

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет

Универсиада «Ломоносов»

Заключительный этап

2023-2024 учебный год

«ХИМИЯ»

Решения и критерии оценивания

7 апреля 2024

Задание №1. «Неизвестный газ» (30 баллов)

Ученый работал с газами, пригодными для создания инертной атмосферы. Надпись на одном из баллонов оказалась испорчена так, что осталась одна первая буква «А», значит, это был или аргон, или азот. Чтобы определить газ, ученый подверг его обратимому адиабатическому расширению от 5 до 6 л, и обнаружил, что температура газа изменилась на 20 градусов (начальная температура составляла 25 °С).

Какой газ содержался в баллоне? Рассчитайте работу расширения 1 моль этого газа в данном процессе.

Вспользуемся уравнением адиабаты:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1},$$

где $\gamma = C_p / C_v$. Значения γ различаются для одноатомных (аргон) и двухатомных (азот) идеальных газов:

$$\gamma(\text{Ar}) = \frac{5}{3} = 1.67, \quad \gamma(\text{N}_2) = \frac{7}{5} = 1.4.$$

Из уравнения адиабаты:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

При расширении газа его температура падает, значит

$$T_1 = 298 \text{ К}, \quad T_2 = 298 - 20 = 278 \text{ К}$$

$$\frac{298}{278} = \left(\frac{6}{5}\right)^{\gamma-1}$$

$$1.072 = 1.2^{\gamma-1}$$

$$\lg 1.072 = (\gamma - 1) \lg 1.2$$

$$\gamma = 1.38 \sim 1.4.$$

Значит, газ – двухатомный, азот. (20 баллов)

Работа расширения газа имеет вид

$$A = - n C_v (T_1 - T_2).$$

Мольная теплоемкость двухатомного газа составляет

$$C_v = \frac{5R}{2} = 2.5 \cdot 8.314 = 20.79 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

$$A = - 20.79 \cdot 20 = - 415.8 \text{ Дж. (10 баллов)}$$

Задание №3. «Комплексы элемента X» (40 баллов)

Простое вещество **X** – 3d-металл, хорошо растворимый в кислотах-неокислителях. Как и многие переходные элементы **X** обладает множеством разнообразных комплексных соединений. Для получения октаэдрического аммиачного комплекса **A1** применяют очень необычный способ: окрашенную безводную соль **B** ($\omega(\mathbf{X}) = 67.26\%$) помещают в жидкий аммиак в присутствии амида натрия. Продукт данного превращения имеет желтую окраску, в отсутствие катализатора образуется темно-красный комплекс **A2** с таким же качественным составом, что и **A1**. При термическом разложении **A1** получается незаряженный зеленый комплекс **A3**. Составу комплекса **A3** соответствует 2 геометрических изомера, а у комплекса **A2** геометрических изомеров нет.

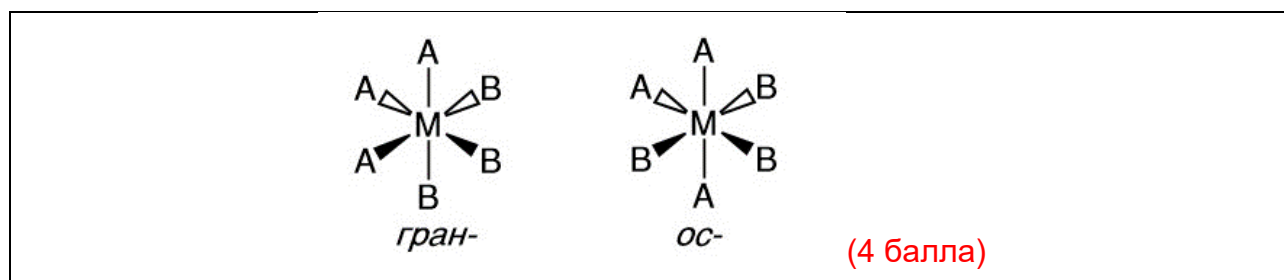
1. Установите состав неизвестных веществ. (по 2 балла за каждое соединение)

X	B	A1	A2	A3
Cr	CrCl ₃	[Cr(NH ₃) ₆]Cl ₃	[CrCl(NH ₃) ₅]Cl ₂	[CrCl ₃ (NH ₃) ₃]

2. Какой тип изомерии характеризует комплексы **A1** и **A2**?

- А) оптическая
- Б) ионизационная (2 балла)**
- В) геометрическая
- Г) полимеризационная
- Д) изомерия связи

3. Изобразите геометрические изомеры, соответствующие составу комплекса **A3**.



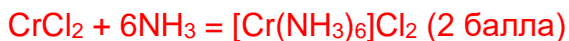
Альтернативный способ получения **A1** заключается в использовании окислительно-восстановительных реакций. Так в реакции между подкисленным раствором соли **B** с металлическим цинком в инертной атмосфере образуется соль **C**. **C** легко образует аммиачный комплекс **D** при добавлении концентрированного раствора аммиака и твердого хлорида аммония. Полученный комплекс **D** оставляют на сутки в аммиачном буфере (NH₃·H₂O + NH₄Cl) и отсутствии доступа воздуха, в результате одноэлектронного окисления образуется **A1**.

4. Запишите уравнения упомянутых химических превращений.

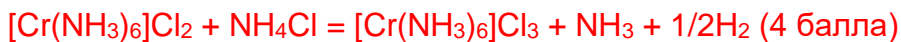
Получение **C**



Получение **D**

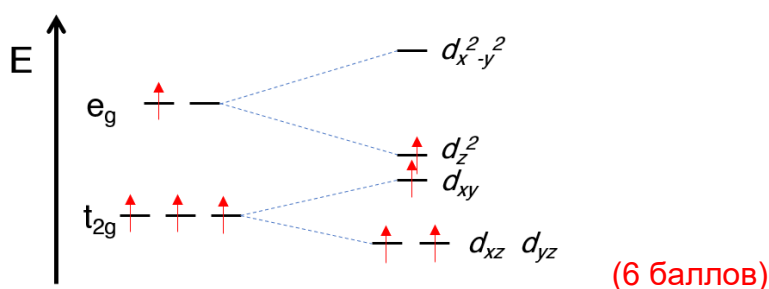


Получение **A1** из **D**



Реакции с кислородом в качестве окислителя или схемы без уравнения оценивались в 0 баллов.

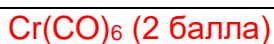
5. Изобразите расщепление d-орбиталей центрального атома в комплексной частице **D**, если известно, что в структуре два расстояния X–лиганд составляют 2.76 Å, а четыре других – 2.07 Å. Подпишите каждую орбиталь и распределите электроны.



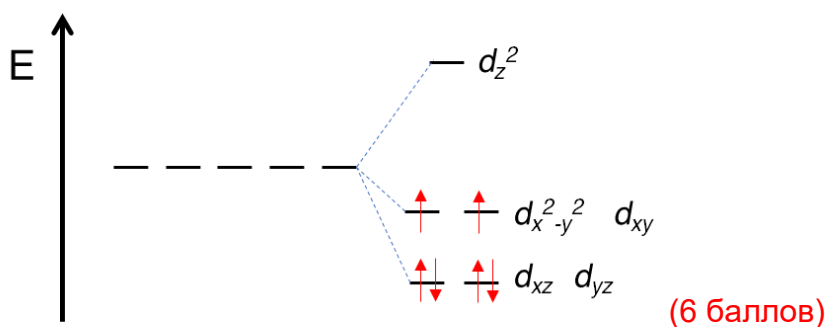
Схемы без учета искажения по Яна-Теллеру оценивались в 2 балла.

При низких температурах (4.2 – 10 K) было обнаружено существование необычного карбонила состава **X(CO)₅**, имеющего тригонально-бипирамидальное строение.

6. Приведите состав карбонила металла **X**, предсказываемый правилом Сиджвика.



7. Изобразите расщепление d-орбиталей **X** в *пентакарбониле*, подпишите каждую орбиталь и распределите электроны центрального атома на них.



Важно, что схема должна быть для тригонально-бипирамидального окружения. Другие схемы оценивались в 0 баллов.

8. Возможен ли эффект Яна-Теллера 1 рода для приведенной Вами схемы в п. 7?

А) Да, возможен

Б) Нет, невозможен (2 балла)