

Универсиада «Ломоносов» - 2023
Отборочный тур

1. При 195 К и парциальном давлении аргона 24 мм рт. ст. на одном грамме коксового угля адсорбируется некоторое количество аргона. При увеличении давления в 9 раз количество сорбирующегося газа возрастает в 5 раз. Определите степень заполнения поверхности адсорбента при 195 К и давлении аргона 100 мм рт. ст.

(10 баллов)

Решение. Рассчитаем константу адсорбционного равновесия. Для этого запишем

$$\begin{aligned}a_1 &= a_m K_L p_1 / (1 + K_L p_1), \\a_2 &= a_m K_L p_2 / (1 + K_L p_2), \\a_1 / a_2 &= p_1(1 + K_L p_2) / (p_2(1 + K_L p_1)), \\K_L &= (a_1 p_2 - a_2 p_1) / (p_1 p_2 (a_2 - a_1)).\end{aligned}$$

По условию, $p_2 = 9p_1$ и $a_2 = 5a_1$, тогда

$$K_L = (9a_1 p_1 - 5a_1 p_1) / (9p_1^2 4a_1) = 1 / (9p_1) = 1 / (9 \cdot 24) = 0.0046. \text{ (6 баллов)}$$

При давлении аргона $p_3 = 100$ мм рт. ст. степень заполнения поверхности составит

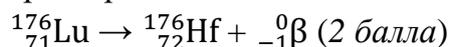
$$\Theta = K_L p_3 / (1 + K_L p_3) = 0.0046 \cdot 100 / (1 + 0.0046 \cdot 100) = 0.315. \text{ (4 балла)}$$

Ответ: 0.315.

2. Один из двух природных изотопов лютетия – долгоживущий радиоактивный ^{176}Lu , содержание (мольная доля) которого в природной смеси изотопов составляет 2.59%. Изотоп ^{176}Lu подвергается β -распаду. Рассчитайте период полураспада ^{176}Lu , если установлено, что 101 мг металлического лютетия испускает за 1 час 18940 β -частиц. Запишите уравнение ядерного превращения.

(10 баллов)

Решение. Уравнение ядерной реакции:



Число ядер ^{176}Lu , распавшихся в течение 1 года, равно

$$A = 18940 \cdot 24 \cdot 365 = 165914400. \text{ (2 балла)}$$

Число ядер ^{176}Lu в 101 мг лютетия составляет

$$N = (0.101 / 174.97) \cdot 0.0259 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 9.0 \cdot 10^{18}. \text{ (2 балла)}$$

Тогда период полураспада лютетия равен

$$t_{1/2} = N \cdot \ln 2 / A = 3.76 \cdot 10^{10} \text{ (лет)}. \text{ (4 балла)}$$

Ответ: $3.76 \cdot 10^{10}$ лет.

3. Стандартная энтропия золота при 25°C равна 47.4 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. При нагревании до 484°C энтропия золота увеличивается в 1.5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его стандартная энтропия была в два раза меньше, чем при 298 К? Теплоёмкость золота считайте не зависящей от температуры.

(10 баллов)

Решение. По условию, значение энтропии 1 моль золота при 757 К:

$$S_{757}^o = 1.5 \cdot 47.4 = 71.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$S_{757}^o = S_{298}^o + \int_{298}^{757} \frac{C_p}{T} dT$$

$$71.1 = 47.4 + C_p \ln \frac{757}{298}$$

Рассчитаем значение теплоемкости золота:

$$C_p = 25.42 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \text{ (5 баллов)}$$

При неизвестной температуре x значение энтропии в 2 раза меньше, чем S_{298}^o :

$$S_x^o = 0.5 \cdot 47.4 = 23.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$S_x^o = S_{298}^o + \int_{298}^x \frac{C_p}{T} dT$$

$$23.7 = 47.4 + \int_{298}^x \frac{25.42}{T} dT$$

$$-23.7 = 25.42 \ln \frac{x}{298}$$

$$x = 117.3 \text{ К}. \text{ (5 баллов)}$$

Ответ: 117.3 К.

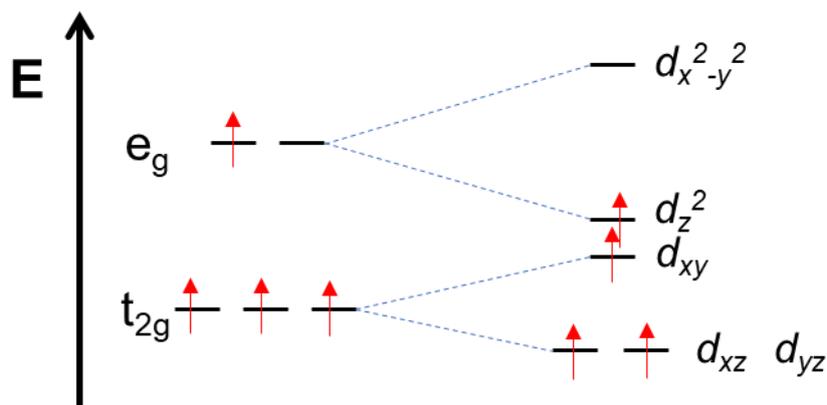
4. В кристаллической структуре Mn_3O_4 часть катионов Mn находятся в октаэдрическом окружении из оксид-ионов, при этом четыре экваториальных расстояния Mn-O составляют 1.930 Å, а оставшиеся два аксиальных – 2.282 Å.

а) Используя эти данные, определите степень окисления катионов Mn, находящихся в этом искаженном октаэдрическом окружении. Ответ поясните.

б) Изобразите расщепление d -орбиталей центрального атома в анионе $[\text{MnO}_6]$ с позиций теории кристаллического поля, а также распределение электронов по этим орбиталям. На рисунке подпишите каждую d -орбиталь. **(12 баллов)**

Решение. а) Из условия ясно, что октаэдрическое окружение одного из катионов марганца в структуре Mn_3O_4 претерпевает искажение по Яну-Теллеру (растяжение вдоль оси 4 порядка). В Mn_3O_4 существует марганец в двух степенях окисления +2 и +3. Рассмотрим Mn^{2+} – его электронная конфигурация $[\text{Ar}]3d^5$ в слабом поле не имеет электронного вырождения, следовательно эффект Яна-Теллера проявляться не будет. Напротив, Mn^{3+} с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^4$ будет подвержен данному эффекту, поскольку в октаэдрическом поле реализуется конфигурация $t_{2g}^3e_g^1$ и наблюдается вырождение на e_g уровне. **(5 баллов)**

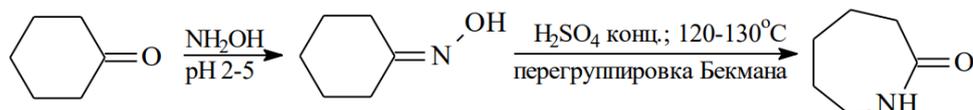
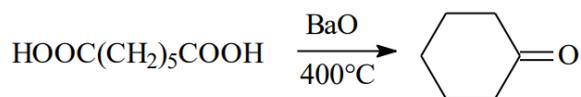
б) Расщепление будет иметь следующий вид (кислород анион – лиганд слабого поля):



(5 баллов за схему и подписи орбиталей, 2 балла за распределение электронов)

5. Предложите способ получения капролактама из гептандиовой кислоты. Какое применение в промышленности находит капролактама? Приведите уравнения реакций, укажите условия их протекания. (15 баллов)

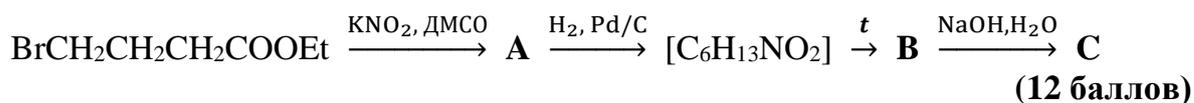
Решение. Синтез капролактама в лабораторных условиях:

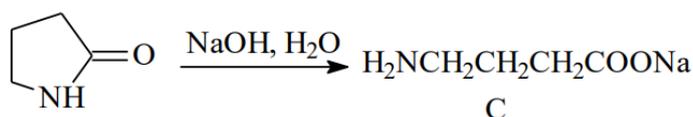
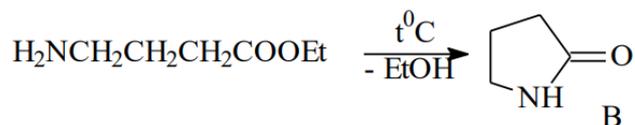
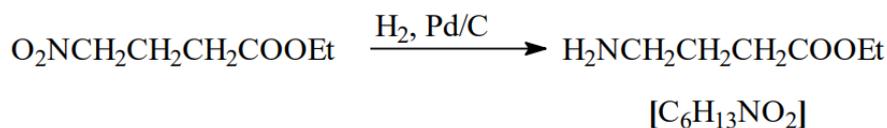
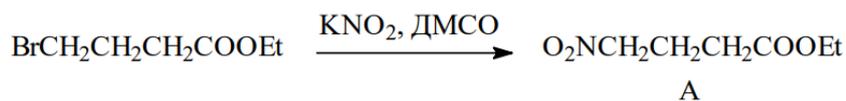


(10 баллов)

Основное промышленное применение капролактама – получение полиамидных пластмасс и волокон. (5 баллов)

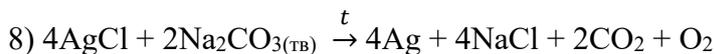
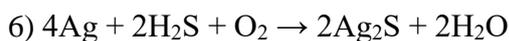
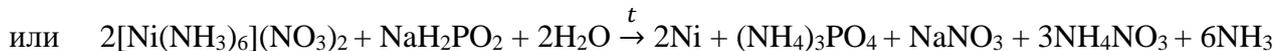
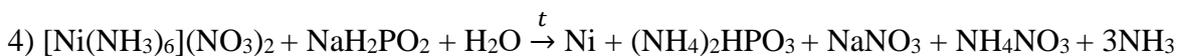
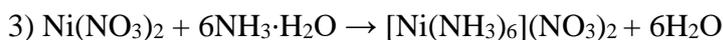
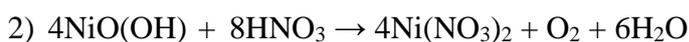
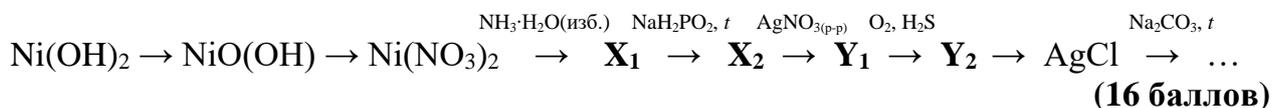
6. Какое строение имеют соединения А – С, являющиеся основными продуктами следующих превращений? Запишите уравнения реакций.





(каждая реакция по 3 балла)

7. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения. Все вещества X содержат никель, вещества Y – серебро.



Ответ: X₁ – [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂, X₂ – Ni, Y₁ – Ag, Y₂ – Ag₂S. (каждая реакция по 2 балла)

8. Некоторая реакция протекает в газовой фазе при постоянных температуре и объеме в соответствии с уравнением $2A + 2B \rightarrow L + M$. Скорость реакции описывается уравнением

$$-\frac{1}{2} \frac{dp(A)}{dt} = kp(A)^a p(B)^b$$

На основании следующих экспериментальных данных определите порядок реакции и константу скорости. Сделайте предположение о механизме реакции.

(15 баллов)

а) Исходные давления веществ А и В одинаковы: $p(A)_0 = p(B)_0$

Суммарное начальное давление в системе p_0 , кПа	Время полупревращения $t_{1/2}$, с
46.9	84
32.4	176

б) Исходные давления веществ А и В различны: $p(A)_0 \ll p(B)_0$

$p(A)_0$, кПа	Начальная скорость реакции v_0 , кПа/с
40.0	0.137
20.3	0.034

Решение. Для случая а) $p(A)_0 = p(B)_0 = p_0 / 2$

$$v = kp(A)^a p(B)^b = kp(A)^n$$

Зная времена полупревращения при разных начальных концентрациях, можно определить порядок реакции (для случая $n \neq 1$):

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2,1}}{t_{1/2,2}}\right)}{\ln\left(\frac{p(A)_2}{p(A)_1}\right)} = 1 + \frac{\ln\left(\frac{84}{176}\right)}{\ln\left(\frac{16.2}{23.45}\right)} = 1 + \frac{-0.74}{-0.37} = 3 \text{ (6 баллов)}$$

Для случая б), когда концентрация вещества В много больше, чем концентрация А и может считаться неизменной в ходе реакции:

$$v = kp(A)^a p(B)^b = (kp(B)^b) p(A)^a = k' p(A)^a$$

Тогда отношение начальных скоростей равно отношению начальных давлений, возведенному в степень a :

$$\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} = \left(\frac{p(A)_{0,1}}{p(A)_{0,2}}\right)^a$$

$$\frac{0.137}{0.034} = \left(\frac{40.0}{20.3}\right)^a$$

$$a = 2$$

Значит, $b = 3 - 2 = 1$. Итак, реакция второго порядка по А, первого порядка по В, общий порядок – третий. (6 баллов)

Расчеты дают следующее значение константы скорости:

$$k' = 1.62 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-2}/\text{с. (1 балл)}$$

Можно предложить следующий механизм:

