

## Универсиада «Ломоносов» по химии 2024-2025 учебного года Решения и критерии оценивания заданий отборочного тура

1. а) Определите координаты тройной точки на фазовой диаграмме  $\text{NOCl}$ , если известно, что давление  $p$  (мм рт. ст.) насыщенного пара над твердым  $\text{NOCl}$  описывается уравнением  $\lg p = 7.92 - 1347/T$ , а над жидкостью – уравнением  $\lg p = 9.37 - 1660/T$ .

б) Схематично изобразите соответствующую фазовую диаграмму и обозначьте на ней фазовые поля и особые точки. Сколькими степенями свободы обладает система в тройной точке? Ответ подтвердите с помощью правила фаз.

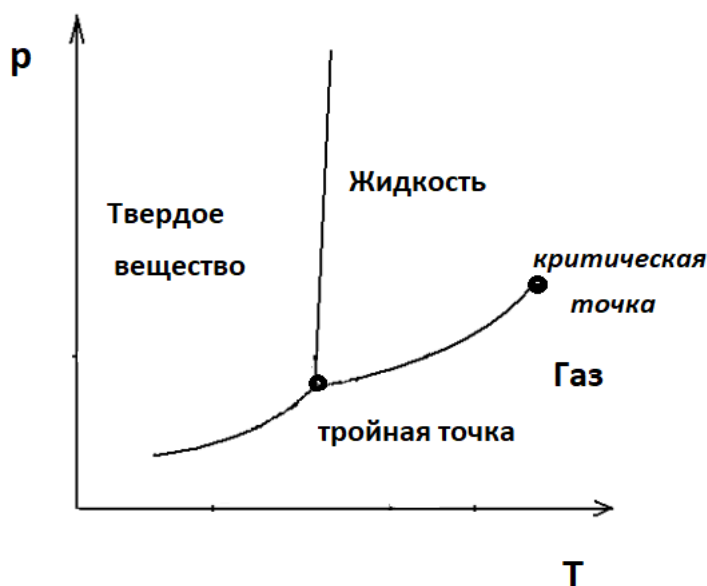
в) Сколько тройных точек может существовать на фазовой диаграмме однокомпонентной системы? **(10 баллов)**

*Решение.* а) Определим координаты тройной точки на фазовой диаграмме. В этой точке сосуществуют 3 фазы – твердое вещество, жидкость и газ. Значит, давление насыщенного пара над жидкостью и над твердой фазой одинаковое:

$$\begin{aligned} \lg p(\text{жидк.}) &= \lg p(\text{тв.}), \\ 7.92 - 1347/T_{\text{т.т.}} &= 9.37 - 1660/T_{\text{т.т.}}, \\ 1.45T_{\text{т.т.}} &= 313, \\ T_{\text{т.т.}} &= 215.9 \text{ К.} \end{aligned}$$

Тогда  $\lg p = 7.92 - 1347/215.9 = 1.68$ ,  
 $p_{\text{т.т.}} = 47.98 \text{ мм рт. ст.}$  (4 балла)

б) Диаграмма состояния однокомпонентной системы:



(2 балла)

В тройной точке однокомпонентной системы ( $k = 1$ ) находятся в равновесии сразу три фазы ( $n = 3$ ). Правило фаз Гиббса позволяет определить число степеней свободы системы  $f$ :

$$\begin{aligned} f &= k + 2 - n, \\ f &= 1 + 2 - 3 = 0. \end{aligned}$$

Значит, в тройной точке число степеней свободы равно нулю. (2 балла)

в) На число тройных точек на фазовой диаграмме нет ограничений. Если вещество может существовать в виде нескольких аллотропных модификаций, то возможно существование нескольких тройных точек. (2 балла)

*Ответ:* а) 215 К, 35.97 мм рт. ст.; б) 0 степеней свободы; в) может быть несколько тройных точек.

2. 0.02%-ный раствор красителя (мол. масса 214) в кювете с толщиной поглощающего слоя  $l_1 = 5.0$  мм поглощает 29.6% падающего света. Найдите молярный коэффициент поглощения красителя при длине волны измерения. Рассчитайте пропускание этого раствора в кювете с  $l_2 = 1.0$  см. Рассчитайте концентрацию красителя (мг/л), при которой пропускание в кювете с толщиной слоя  $l_2$  достигает 30%. **(10 баллов)**

*Решение.* Рассчитаем пропускание  $T_1$  исходного раствора:

$$T_1 = 1 - 0.296 = 0.704.$$

Оптическая плотность  $A_1$  этого раствора составляет

$$A_1 = -\lg T_1 = -\lg 0.704 = 0.152.$$

Рассчитаем молярную концентрацию красителя

$$c = m / M = 0.002 \cdot 10 / 214 = 9.3 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Молярный коэффициент поглощения красителя равен

$$\varepsilon = A_1 / (l_1 \cdot c) = 0.152 / (0.5 \cdot 9.3 \cdot 10^{-5}) = 327 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \text{ (4 балла)}$$

Рассчитаем пропускание раствора в кювете с  $l_2$ :

$$A_2 = 2A_1 = 2 \cdot 0.152 = 0.304, \\ T_2 = 10^{-A_2} = 10^{-0.304} = 0.4966 \text{ или } 49.66 \%. \text{ (3 балла)}$$

Рассчитаем концентрацию красителя (мг/л) при  $T_3 = 30\%$ :

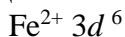
$$T_3 = 0.30, \\ A_3 = -\lg T_3 = -\lg 0.30 = 0.523, \\ c = A_3 / (\varepsilon \cdot l_2) = 0.523 / (327 \cdot 1.0) = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ М,} \\ 1.6 \cdot 10^{-3} \cdot 214 = 342.4 \text{ мг/л. (3 балла)}$$

что составляет

*Ответ:*  $327 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; 49.66 %; 342.4 мг/л.

3. Используя теорию кристаллического поля, определите, к какому типу шпинелей относится сложный оксид  $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$ . Для каждого из катионов рассчитайте значение энергии предпочтения октаэдрическому окружению и сделайте обоснованный вывод. **(10 баллов)**

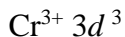
*Решение.* Для решения задачи необходимо рассчитать энергию предпочтения октаэдрическому окружению (ЭПО) для каждого иона –  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . ЭПО – в данном случае – есть разница между ЭСКП в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении из оксид-ионов в структуре шпинели. Следует учесть, что все состояния будут высокоспиновыми, поскольку оксид-ион – лиганд слабого поля.



Октаэдрическое окружение: конфигурация  $t_{2g}^4 e_g^2$ , ЭСКП =  $2/5 \Delta_o$

Тетраэдрическое окружение: конфигурация  $e^3 t^3$ , ЭСКП =  $3/5 \Delta_t$

$$\text{ЭПО}(\text{Fe}^{2+}) = (2/5 - 3/5 \cdot 4/9) \Delta_o = 6/45 \Delta_o. \text{ (4 балла)}$$



Октаэдрическое окружение: конфигурация  $t_{2g}^3 e_g^0$ , ЭСКП =  $6/5 \Delta'_o$ .

Тетраэдрическое окружение: конфигурация  $e^2 t^1$ , ЭСКП =  $4/5 \Delta'_t$ .

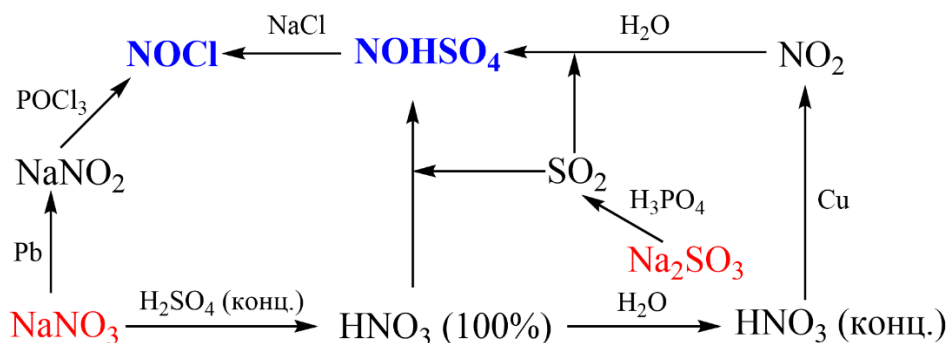
$$\text{ЭПО}(\text{Cr}^{3+}) = (6/5 - 4/5 \cdot 4/9) \Delta'_o = 38/45 \Delta'_o. \text{ (4 балла)}$$

С учетом того, что  $\Delta_o$  для  $\text{Cr}^{3+}$  больше, чем  $\Delta'_o$  для  $\text{Fe}^{2+}$ , ЭПО для иона хрома заметно больше ЭПО иона железа. Таким образом, хрому более выгодно быть в октаэдрическом окружении, чем железу. Следовательно, шпинель будет **нормальной**. (2 балла)

*Ответ:* нормальная шпинель.

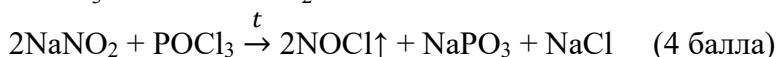
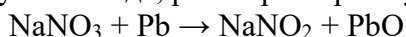
4. Приведите по два лабораторных способа получения нитрозилхлорида NOCl и нитрозилсерной кислоты NOHSO<sub>4</sub> с использованием нитрата натрия и сульфита натрия в качестве единственного источника азота и серы соответственно. Кроме того, один раз можно использовать концентрированную серную кислоту. Запишите уравнения реакций и укажите условия проведения эксперимента. (15 баллов)

Решение. Общая схема приведена на рисунке.

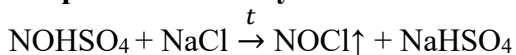


#### Первый способ получения NOCl

$\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t} \text{NaNO}_2 + 0.5\text{O}_2$  – в данной реакции возможны и другие продукты разложения, поэтому для получения чистого нитрита реакцию проводят со свинцом, затем растворяют продукты в воде, раствор нитрита упаривают и высушивают.

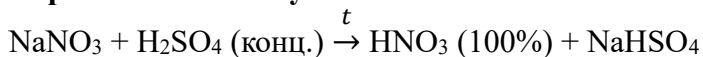


#### Второй способ получения NOCl



Получение нитрозилсерной кислоты описано далее. (3 балла)

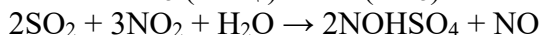
#### Первый способ получения NOHSO<sub>4</sub>



$\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 (100\%) \rightarrow \text{NOHSO}_4$  – в данной реакции после пропускания сернистого газа в дымящую азотную кислоту раствор охлаждают или добавляют ледяную уксусную кислоту для высаливания продукта. (4 балла)

#### Второй способ получения NOHSO<sub>4</sub>

Разбавление дымящей азотной кислоты для дальнейшего получения NO<sub>2</sub>.



В последней реакции важно не использовать избыток воды, чтобы избежать гидролиз продукта. (4 балла)

Приведенная разбалловка примерная поскольку зависит от способов синтеза. Получение NOCl из царской водки оценивалось в 0 баллов – таким способ нельзя выделить продукт.

5. Какими будут продукты сложноэфирной конденсации в присутствии этилата натрия для следующих реагентов:

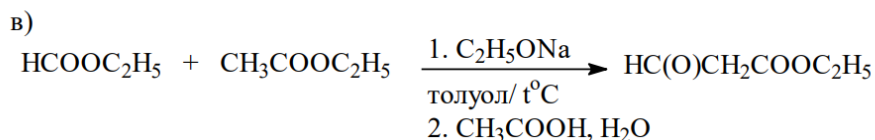
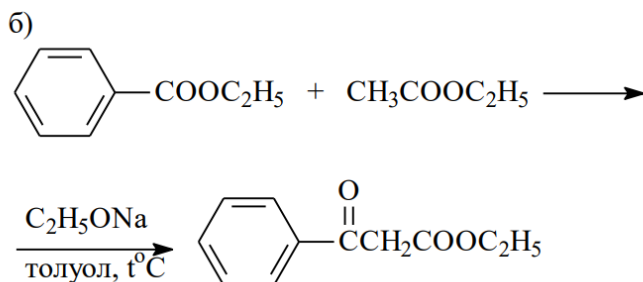
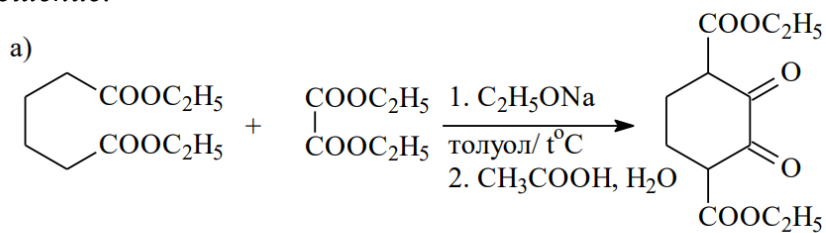
а) диэтилового эфира адипиновой кислоты с диэтилоксалатом (циклический вариант);

б) этилацетата с этилбензоатом;

в) этилацетата с этилформиатом.

(15 баллов)

Решение.



по 5 баллов за каждый пункт. Механизмы и побочные продукты не оценивались.

6. Для некоторой термодинамической системы, состоящей из  $N$  неразличимых частиц, сумма по состояниям имеет вид

$$Z(T, V, N) = \text{const} \cdot T^{3N/2} \cdot V^N.$$

Приведите выражение для внутренней энергии и энтропии этой системы. Найдите уравнение состояния системы. (15 баллов)

Решение. Найдем логарифм суммы по состояниям:

$$\ln Z = \text{const}' + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V$$

и воспользуемся формулами:

$$U - U_0 = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3}{2} NkT; \quad (5 \text{ баллов})$$

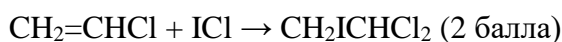
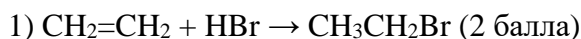
$$S = k \left( \text{const}' + \frac{3}{2} NkT + N \ln V \right) + \frac{3}{2} Nk = S_0 + \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V, \quad (5 \text{ баллов})$$

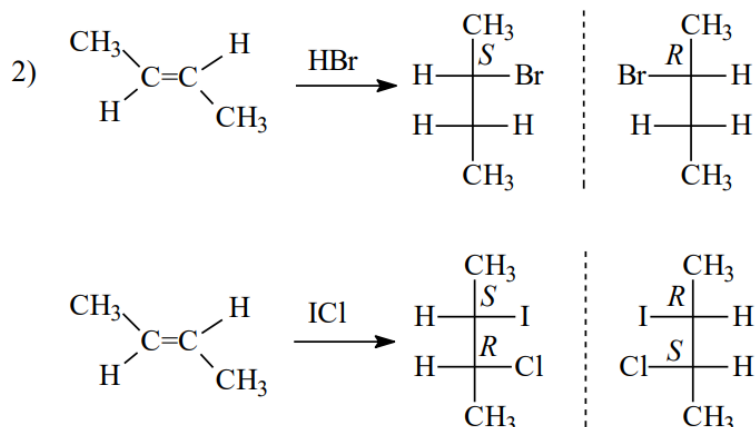
где слагаемое  $S_0$  не зависит от  $T$  и  $V$ .

$$p = kTN \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}. \quad (5 \text{ баллов})$$

Данная система – идеальный газ.

7. Какое строение будут иметь продукты присоединения  $\text{HBr}$  и  $\text{ICl}$  к следующим субстратам: 1)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ; 2) *транс*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ; 3)  $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ ? Предложите механизм и стереохимию для каждого примера реакций. (15 баллов)





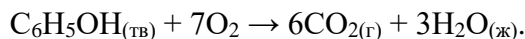
(6 баллов)



8. Энтальпия сгорания твердого фенола  $\Delta_c H^\circ_{298}$  составляет  $-3053.7$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Энтальпии образования  $\text{CO}_2(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  равны  $-393.51$  и  $-285.83$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Найдите стандартную энтальпию образования фенола при  $-50^\circ\text{C}$ , считая теплоемкости веществ постоянными. (10 баллов)

Вещество	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{тв})$	$\text{C}(\text{графит})$	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{O}_2(\text{г})$
$C_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	134.70	8.53	28.82	29.36

*Решение.* Энтальпия сгорания кристаллического фенола по определению есть тепловой эффект реакции:



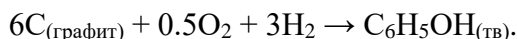
$$\begin{aligned}
 \Delta_c H^\circ_{298} = \Delta_r H_{298} &= 6\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) - 7\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2); \\
 -3053.7 &= -6 \cdot 393.51 - 3 \cdot 285.83 - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) - 0;
 \end{aligned}$$

отсюда  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{тв})}) = -164.85$  кДж·моль<sup>-1</sup>. (4 балла)

Величину стандартной энтальпии образования твердого фенола при температуре  $-50^\circ\text{C}$  (223 К) рассчитаем по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_f H^\circ_{223} = \Delta_f H^\circ_{298} + \int_{298}^{223} \Delta_r C_p dT,$$

где  $\Delta_r C_p$  – изменение теплоемкости продуктов и исходных веществ в реакции образования  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{тв})}$  из простых веществ:



$$\begin{aligned}
 \Delta_r C_p &= C_p(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) - 6C_p(\text{C}) - 0.5 \cdot C_p(\text{O}_2) - 3 \cdot C_p(\text{H}_2) = \\
 &= 134.70 - 6 \cdot 8.53 - 0.5 \cdot 29.36 - 3 \cdot 28.82 = -17.62 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ_{223} &= -164850 + \int_{298}^{223} -17.62 dT = -164850 - 17.62 \cdot (223 - 298) = \\
 &= -164850 + 17.62 \cdot 75 = -163529 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = -163.53 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.
 \end{aligned}$$

*Ответ:*  $\Delta_f H^\circ_{223}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{тв})}) = -163.53$  кДж·моль<sup>-1</sup>. (6 баллов) расчет с использованием только теплоемкости фенола оценивался в 0 баллов.