редактор: Курамшин Б.К.

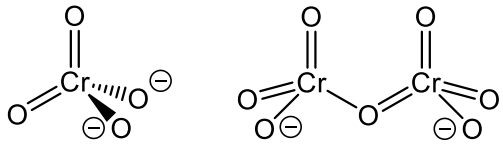
Теоретический тур
Решения и система оценивания
10 класс

Задача 1. Хроматы и не только (Курамшин Б.К.)

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Всего	% от общего
4	4	6	8	4	6	6	4	6	**48**	**10**

Хромат-ионы в силу заряда и геометрии образуют много нерастворимых в воде солей. Так, например, при взаимодействии раствора дихромата калия с нитратом бария выпадает осадок хромата (а не дихромата) бария, причем раствор над осадком даже в присутствии избытка нитрата бария остается желтым (***реакция 1***). Та же реакция при добавлении ацетата калия идет с образованием большего количества осадка хромата бария, а остаточной желтой окраски раствора не оказывается (***реакция 2***).

1.1. Изобразите структурную формулу хромат- и дихромат-ионов. Опишите словесно их геометрию.



Хромат-ион – тетраэдр.
Дихромат-ион – два тетраэдра с общей вершиной.

Структуры – по 1 баллу
Геометрия – по 1 баллу
Всего 4 балла

1.2. Запишите уравнения ***реакций 1*** и ***2***.

Уравнения реакций:
1) $Ba(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow BaCrO_4\downarrow + 2KNO_3 + H_2CrO_4$ (или с образованием $KHCrO_4$)
2) $2Ba(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + 2CH_3COOK + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 4KNO_3 + 2CH_3COOH$

По 2 балла
Всего 4 балла

Известны произведения растворимости хромата серебра ($1.1\cdot10^{-12}$) и хромата бария ($1.1\cdot10^{-10}$).

1.3. Определите, выпадает ли осадок при смешении равных объёмов насыщенных растворов хромата бария и хромата серебра. Если выпадает, то укажите, какой.

Рассчитаем растворимость хромата бария: $BaCrO_4 \rightleftarrows Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$
$K_s = [Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] = s^2$
$s = (K_s)^{1/2} = 1.049\cdot10^{-5}$ M
Рассчитаем растворимость хромата серебра: $Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$
$K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2s)^2s = 4s^3$
$s = (K_s/4)^{1/3} = 6.503\cdot10^{-5}$ M
При смешении равных объёмов насыщенных растворов до прохождения всех реакций концентрации ионов бария и серебра будут в 2 раза меньше, чем в насыщенных растворах, а именно:
$[Ag^+] = (2\cdot6.503\cdot10^{-5})/2 = 6.503\cdot10^{-5}$ M, $[Ba^{2+}] = 1.049\cdot10^{-5}/2 = 5.244\cdot10^{-6}$ M
А концентрация хромат-ионов – равной среднему арифметическому из концентраций в смешиваемых растворах:
$[CrO_4^{2-}] = (6.503\cdot10^{-5} + 1.049\cdot10^{-5})/2 = 3.776\cdot10^{-5}$ M

Ионные произведения хромата бария и хромата серебра в полученном растворе:
$[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] = 1.98\cdot10^{-10} > K_s$, осадок $BaCrO_4$ выпадает.
$[Ag^{+}]^2[CrO_4^{2-}] = 1.04\cdot10^{-15} < K_s$, осадок Ag_2CrO_4 не выпадает.

По 1 баллу за расчет растворимостей
По 2 балла за вывод о выпадании каждого осадка
Всего 6 баллов

1.4. В чистую воду поместили твердые хромат серебра и хромат бария. Каковы равновесные концентрации ионов бария, серебра и CrO_4^{2-} в растворе над смесью осадков?

Пусть концентрация хромат-ионов в растворе равна x моль/л. Тогда:

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{s,BaCrO_4}}{x};\quad [Ag^{+}] = \sqrt{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}}{x}}$$

$$2x = 2\frac{K_{s,BaCrO_4}}{x} + \sqrt{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}}{x}}$$

$$2x = \frac{2.2\cdot10^{-10}}{x} + \frac{1.049\cdot10^{-6}}{\sqrt{x}}$$

Решением данного уравнения является x = **$6.615\cdot10^{-5}$ М** (что очень близко к концентрации в насыщенном растворе хромата серебра – верным считается и решение, в котором для расчета концентрации хромат-ионов пренебрегают растворением хромата бария).

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{s,BaCrO_4}}{x} = \mathbf{1.66\cdot10^{-6}\ М}$$

$$[Ag^{+}] = \sqrt{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}}{x}} = \mathbf{1.29\cdot10^{-4}\ М}$$

2 балла за составленное уравнение
По 2 балла за каждую концентрацию
Всего 8 баллов

1.5. Какая масса осадка выпадает при смешении 100 мл 0.0001 М $Ba(NO_3)_2$ с 100 мл 0.0002 М K_2CrO_4?

После смешения растворов до выпадения осадка концентрации бария и хромат-ионов уменьшатся в результате разбавления раствора до 200 мл вдвое:
$[Ba^{2+}]_0 = 5\cdot10^{-5}$ М, $[CrO_4^{2-}] = 1\cdot10^{-4}$ М.
Пусть концентрация каждого из ионов в результате реакции образования осадка уменьшится на a моль/л. Тогда:

$$(5\cdot10^{-5} - a)(1\cdot10^{-4} - a) = 1.1\cdot10^{-10}$$

Решением полученного квадратного уравнения получаем $a = 4.79\cdot10^{-5}$ М.
Значит, масса выпавшего осадка составила:
$m = 4.79\cdot10^{-5}\cdot 0.2\cdot 253.3$ = **$2.43\cdot10^{-3}$ г**.

Составлено уравнение – 2 балла
Масса осадка – 2 балла
Всего 4 балла

В сильнокислой среде из растворов хроматов удается выделить три- и тетрахроматы, имеющие аналогичное хроматам и дихроматам строение.

1.6. Составьте ионные уравнения реакций образования три- и тетрахромат-ионов из дихромат-ионов в кислой среде. Укажите, как лучше получать эти соли – из концентрированных или из разбавленных растворов.

Исходя из аналогичной структуры, можно сделать вывод о том, что каждый следующий полихромат отличается от предыдущего на группу «CrO_3», соответствующую одному новому тетраэдру в цепочке из тетраэдров. Тогда формулы трихромат-иона – $Cr_3O_{10}^{2-}$, тетрахромат-иона – $Cr_4O_{13}^{2-}$.

Уравнения реакций:

$3Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows 2Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O$

$2Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_4O_{13}^{2-} + H_2O$.

В силу обратимости стадий, по принципу Ле-Шателье, равновесие обеих реакций смещается вправо при увеличении общей концентрации хроматов в растворе, поэтому стоит получать эти соли из концентрированных растворов.

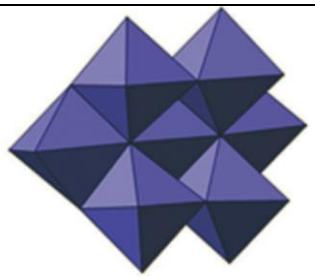
Верные формулы двух ионов – по 1 баллу
Уравнения реакций – по 1 баллу
Вывод – 2 балла
Всего 6 баллов

Молибден, аналог хрома по группе, в высшей степени окисления также образует различные анионы, имеющие, однако, совершенно иное строение.

1.7. Определите формулы (в виде $Mo_xO_y^{n-}$) молибдат-ионов, структуры которых изображены на рисунках ниже. Первая структура имеет ось симметрии 2 порядка и состоит из 8 октаэдров. В центре каждого октаэдра находится атом молибдена, в вершинах – кислород.



$Mo_8O_{26}^{4-}$



$Mo_7O_{24}^{6-}$

По 3 балла
Всего 6 баллов

1.8. Какой из двух указанных анионов образуется в более кислой среде? Ответ обоснуйте.

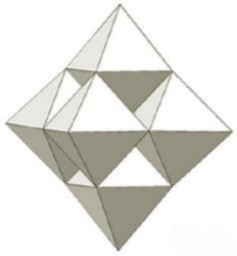
Запишем равновесие образования октомолибдата из гептамолибдата:

$8Mo_7O_{24}^{6-} + 20H^+ \rightleftarrows 7Mo_8O_{26}^{4-} + 10H_2O$.

Видно, что при увеличении кислотности раствора равновесие смещается вправо, значит, октамолибдат-ионы образуются в более кислой среде.

2 балла за объяснение
2 балла за вывод
Всего 4 балла

1.9. Еще один металл в растворах образует оксоанионы $M_xO_y^{8-}$, изображенный на рисунке. Он имеет 3 оси симметрии четвертого порядка. В этом анионе металл имеет электронную конфигурацию [Kr]. Определите металл M. Какое количество атомов кислорода в составе этого аниона являются μ_2-атомами (то есть соединяет 2 атома M)?



В анионе 6 атомов металла и 19 атомов кислорода. С учетом заряда аниона, получается, что степень окисления М равна +5. Электронную конфигурацию криптона в этой степени окисления имеет **ниобий**.

По рисунку видно, что общих для пары октаэдров вершин в структуре – **12**.

3 балла за М

3 балла за число атомов

Всего 6 баллов

Задача 2. Космос не для меня! – Часть 1 (Росляков С.Н.)

2.1	2.2	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Всего	% от общего
1	1	0.5	1.5	1	1	6	3	2	6	**23**	**9**

Адиабатическое расширение газа — это термодинамический процесс, в ходе которого газ расширяется без обмена теплотой с окружающей средой. Адиабатическое расширение газа используют в холодильных системах, которые позволяют осуществлять охлаждения различных тел за счет совершения работы, например, в работе компрессора, где газ подвергается сжатию с высокой скоростью, что приводит к нагреванию его и дальнейшему охлаждению при расширении.

В ходе адиабатического процесса изменения давления и объёма идеального газа связаны соотношением:

$$pV^{\gamma} = p_0 V_0^{\gamma},$$

где $\gamma = c_p/c_V$ – показатель адиабаты (отношение изобарной и изохорной теплоемкости газа, которые для идеального газа отличаются на величину R: $c_p = c_V + R$), p_0 и V_0 – начальные давление и объём газа.

2.1. Получите аналогичное уравнение, связывающее начальные и текущие объём и температуру идеального газа в течение адиабатического процесса. Приведите Ваши выкладки.

Учитывая, что для 1 моль идеального газа $p = \frac{RT}{V}$:

$$\frac{RT}{V} \cdot V^{\gamma} = \frac{RT_0}{V_0} \cdot V_0^{\gamma}$$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = T_0 \cdot V_0^{\gamma-1}$$

$$T \cdot V^{\frac{C_p}{C_V}-1} = T_0 \cdot V_0^{\frac{C_p}{C_V}-1}$$

$$T \cdot V^{\frac{C_p-C_V}{C_V}} = T_0 \cdot V_0^{\frac{C_p-C_V}{C_V}}$$

Откуда $\boldsymbol{V \cdot T^{\frac{C_V}{R}} = V_0 \cdot T_0^{\frac{C_V}{R}}}$

Вывод уравнения – 1 балл

Всего 1 балл

2.2. Во сколько раз отличаются конечные температуры при изобарном и адиабатическом расширении 10.00 л идеального газа с c_V = 13 Дж/(моль·К) до втрое большего объёма?

Для изобарного процесса $\frac{T}{V} = const$. Тогда $\frac{T}{V} = \frac{T_0}{V_0}$, $T_{\text{изобарный}} = \frac{V}{V_0} \cdot T_0 = \boldsymbol{3T_0}$

Для адиабатического процесса: $T_{\text{адиабатический}} = (\frac{V_0}{V})^{\frac{R}{C_V}} \cdot T_0 = \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{8.314}{13}} \cdot T_0 = \boldsymbol{0.5T_0}$

Таким образом $\boldsymbol{T}_{\text{изобарный}} = \boldsymbol{6T}_{\text{адиабатический}}$

Выводы конечных температур для изобарного и адиабатического процесса – по 0.25 балла,
отношение – 0.5 балла.
Всего 1 балл

2.3. 0.15 моль идеального газа при температуре 500 K и 2 атм подвергли адиабатическому расширению до 15 л и 171 K.

2.3.1. Рассчитайте начальный объём и конечное давление газа.

Используя уравнение Менделеева-Клайперона:

$$V_0 = \frac{nRT_0}{p_0} = \frac{0.15 \cdot 0.082 \cdot 500}{2} = \mathbf{3.075}\ \text{л}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.15 \cdot 0.082 \cdot 171}{15} = \mathbf{0.14}\ \text{атм}$$

Объем и давление по 0.25 балла
Всего 0.5 балла

2.3.2. Рассчитайте показатель адиабаты газа и его изохорную и изобарную теплоемкость.

Для адиабатического процесса:

$$T^{\frac{C_V}{R}} = V_0 T_0^{\frac{C_V}{R}}$$

$$15 \cdot 171^{\frac{C_V}{R}} = 3.075 \cdot 500^{\frac{C_V}{R}}$$

Откуда $\frac{C_V}{R} = 1.48, C_V = \mathbf{12.3}$ Дж/моль $\cdot K$

$C_p = C_V + R = \mathbf{20.6}$ Дж/моль $\cdot K$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \approx \frac{\mathbf{5}}{\mathbf{3}} = \mathbf{1.67}$$

Изохорная, изобарная теплоемкости и показатель адиабаты – по 0.5 балла
Всего 1.5 балла

2.3.3. Каково число атомов в молекуле газа?

Так как $\frac{C_V}{R} = 1.48, C_V \approx \frac{3}{2}R$, то газ – **одноатомный.**

Одноатомность газа – 1 балл
Всего 1 балл

Обычный домашний холодильник не подходит для космоса, так как его работа зависит от силы тяжести, используемой в компрессорной системе для распределения хладагента. Как известно, сила тяжести в условиях невесомости отсутствует.

В Центре космических полетов имени Годдарда (NASA) ведется разработка адиабатического размагничивающего холодильника (ADR) для использования в космосе. В начале 1980-х годов доктор Стивен Каслз разработал и построил демонстрационную модель холодильника, пригодную для использования на космических станциях. Адиабатическое размагничивающее охлаждение — это метод достижения сверхнизких температур вплоть до 10^{-4} K, не зависящий от гравитации.

С технической точки зрения, образец парамагнетика погружается в жидкий гелий, играющий роль теплоносителя. На этом этапе неспаренные электроны парамагнетика ориентированы случайным образом и суммарное магнитное поле равно нулю. Далее включают мощное магнитное поле и происходит упорядочение магнитных моментов. При этом энтропия системы снижается от значения энтропии неупорядоченного парамагнетика до значения упорядоченного парамагнетика, а температура поддерживается постоянной, поскольку теплота от образца передается окружению. Затем, откачав гелий, прерывают термический контакт между образцом и холодным резервуаром, и убирают внешнее магнитное поле. Это адиабатическая стадия процесса, в ходе которой понижается

температура образца, а энтропия не изменяется, хотя вещество переходит обратно из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Цикл неупорядоченное → упорядоченное → неупорядоченное в конечном итоге приводит к понижению температуры.

2.4. Кратко объясните, почему энтропия образца на последней стадии остается постоянной.

В соответствии с неравенством Клаузиуса для обратимого процесса:

$$S_2 - S_1 = \int\limits_{1\to2} \frac{\delta Q}{T}$$

Так как последняя стадия – адиабатическая, то $\delta Q = 0$, а значит, что $S_2 - S_1 = 0$

Обоснование – 1 балл

Всего 1 балл

Согласно закону кубов Дебая, теплоемкость твердых веществ вблизи абсолютного нуля пропорциональна кубу температуры $\mathrm{C} = a \cdot T^3$. Для образца парамагнетика мольная изобарная теплоемкость C_p при наложении сильного магнитного поля изменяется от $5{,}49\ \text{Дж} \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ до $4{,}31\ \text{Дж} \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 0,7К. Считайте образец парамагнетика идеальным кристаллом.

2.5. Выведите зависимость энтропии образца вблизи абсолютного нуля от температуры в присутствии и отсутствии сильного магнитного поля.

Известно, что $(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{C_p}{T}$

Тогда: $(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{aT^3}{T} = aT^2$

$$\int dS = \int aT^2 dT$$

$$S = \frac{aT^3}{3} + const$$

Для идеального кристалла $S(0K) = 0$, тогда

$$\boldsymbol{S(T) = \frac{aT^3}{3}}$$

В присутствии магнитного поля: $C_p = 4{,}31 = aT^3$, тогда:

$$a = \frac{4.31}{0.7^3} = 12.57\ \text{Дж} \cdot K^{-4} \cdot \text{моль}$$

Тогда в присутствии магнитного поля:

$$\boldsymbol{S(T) = \frac{12.57T^3}{3} = 4.19T^3}$$

В отсутствии магнитного поля: $\boldsymbol{S(T) = \frac{\frac{5.49}{0.7^3}\cdot T^3}{3} = \frac{16T^3}{3} = 5.33T^3}$

Вывод зависимости энтропии от температуры – 3 балла

Верные выражения зависимости энтропии в присутствии и отсутствии магнитного поля – по 1.5 балла

Всего 6 баллов

2.6. Качественно на одном графике изобразите зависимость энтропии упорядоченного и неупорядоченного состояния вещества от температуры вблизи 0 К. Отметьте на полученном графике линиями 1 цикл неупорядоченное → упорядоченное → неупорядоченное, описанный выше.

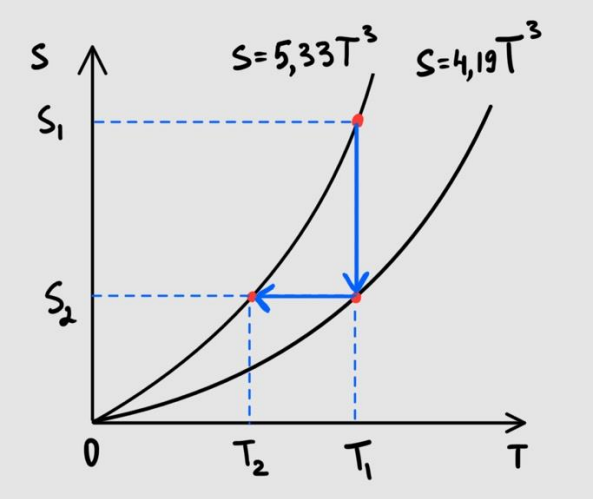


График – 3 балла
Всего 3 балла

2.7. Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в процессе намагничивания 1 моль образца при 0.7 K.

В процессе намагничивания 1 моль образца его энтропия изменяется от S_1 до S_2. Тогда:

$$S_1 = 5.33T^3 = 5.33 \cdot 0.7^3 = 1.83 \text{ Дж/моль}$$
$$S_2 = 4.19T^3 = 4.19 \cdot 0.7^3 = 1.44 \text{ Дж/моль}$$

Тогда выделяющаяся теплота:

$$Q_{1\to2} = (S_1 - S_2) \cdot T = (1.83 - 1.44) \cdot 0.7 = \mathbf{0.273} \text{ Дж/моль}$$

Теплота – 2 балла
Всего 2 балла

2.8. Сколько циклов работы ADR потребуется для охлаждения 1 моля образца от 0.7 K до 0.01 K? А сколько циклов нужно для охлаждения до 10^{-4} K?

В начальном состоянии $S_1 = 5.33T_0^3$. При намагничивании энтропия изменяется до $S_2 = 4.19T_0^3$. При адиабатическом размагничивании энтропия остается постоянной (S_2), но изменяется температура, причем энтропия снова описывается выражением $S = 5.33T^3$:

$$S_2 = S_3$$
$$4.19T_0^3 = 5.33T_1^3$$

Таким образом, мы понизили температуру до $T_1 = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{1}{3}}T_0$ после 1-го цикла адиабатического размагничивания. Нетрудно показать далее, что после 2-го цикла температура составит $T_2 = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{1}{3}}T_1 = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{2}{3}}T_0$.

Таким образом, после n-го цикла температура составит:

$$T_n = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{n}{3}}T_0$$
$$0.01 = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{n}{3}} \cdot 0.7 \quad n = 52.96$$

Таким образом, потребуется **53 цикла** для охлаждения до 0.01K.

$$10^{-4} = (\frac{4.19}{5.33})^{\frac{n}{3}} \cdot 0.7 \quad n = 110.37$$

Таким образом, потребуется **111 циклов** для охлаждения до 10^{-4}K.

Количество циклов работы ADR – по 3 балла
Всего 6 баллов

редактор: Курамшин Б.К.

Задача 3. Космос ~~не~~ для меня! – Часть 2 (Росляков С.Н., Курамшин Б.К.)

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	Всего	% от общего
12	4	10	8	8	**42**	**8**

В качестве источника охлаждения в адиабатическом размагничивающем холодильнике (ADR) NASA используют соли **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**. Все парамагнитные ионы металлов в составе солей разные, однако они имеют между собой много общего:

- Все соли содержат единственный анион, причем один и тот же.
- Все соли являются кристаллогидратами, растворимыми в воде.
- Две соли изоструктурны и относятся к известному типу двойных солей; три другие соли также изоструктурны и относятся к другому известному классу двойных солей;
- Все соли содержат парамагнитный ион металла в его самой устойчивой степени окисления в кислой среде в водном растворе.
- Все соли не радиоактивны.
- Добавление щелочи к растворам солей **A-F** приводит к выпадению осадка, а для солей **A-C** выпадение осадка сопровождается выделением газа (***реакция 1***). В двух случаях осадок хорошо растворим в избытке щелочи (***реакции 2,3***), в одном случае – осадок растворяется в избытке щелочи с трудом (***реакция 4***), еще в одном случае осадок на воздухе темнеет (***реакция 5***). В двух оставшихся случаях осадок нерастворим в 1М щелочи.
- Молярная масса всех солей в расчете на один парамагнитный ион металла лежит в диапазоне от 370 до 500 г/моль.
- Раствор каждой соли при добавлении раствора хлорида бария или нитрата свинца даёт белый осадок.

Добавление раствора **C** к избытку раствора цианида калия приводит к синему раствору, содержащему четырехзарядные октаэдрические анионы (***реакция 6***); на воздухе синий раствор окисляется с образованием красного раствора (***реакция 7***). Обратное смешение реагентов и использование недостатка цианида калия ведет к образованию осадка, который в безводном состоянии содержит 22.72% калия и 20.94% углерода и содержит 2 типа парамагнитных ионов одного и того же элемента (***реакция 8***). Вещество **F** реагирует с раствором иодида калия с образованием смеси осадков (***реакция 9***), а **A** – с образованием одного осадка (***реакция 10***).

Для определения количества неспаренных электронов в металлах были измерены спиновые магнитные моменты для соответствующих солей (в расчете на 1 парамагнитный ион). Также было измерено массовое содержание воды. Данные представлены в таблице:

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
μ, мБ	6.1	3.9	6.0	8.0	4.0	1.7
$w(H_2O)$, %	44.8	27.3	27.6	19.3	43.3	24.5

3.1. Определите вещества **A-F**.

Из магнитных моментов можно рассчитать число неспаренных электронов в каждом парамагнитном ионе, содержащемся в A – F:

A – 5 e^-, B – 3 e^-, C – 5 e^-, D – 7 e^-, E – 3 e^-, F – 1 e^-.

Судя по описанию, все вещества содержат сульфат-ионы. Известные классы двойных сульфатов – квасцы и шениты. Первые содержат 12 молекул воды на

формульную единицу, вторые – только 6, поэтому видно, что A и E – вероятнее всего, квасцы, B, C, F – шениты. Квасцы при этом содержат трехзарядный катион, шениты – двухзарядный.

Итак, A содержит трехзарядный катион, содержащий 5 неспаренных электронов – это Fe^{3+}. Выделение газа при добавлении щелочи говорит о том, что однозарядный катион, содержащийся в данных квасцах – это аммоний. Проверка по массовой доле подтверждает предположение: **A – $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**.

Двухзарядный катион, содержащий 3 неспаренных электрона – либо V^{2+}, либо Co^{2+}. Из двух вариантов аммониевых шенитов с формулой $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ убеждаемся, что **B – $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**.

Двухзарядный катион, содержащий 5 неспаренных электронов – это Mn^{2+}. Проверка подтверждает, что **C – $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**.

7 неспаренных электронов не может содержать ион *d*-элемента. Из *f*-элементов конфигурацией f^7 обладают Gd^{3+} и Eu^{2+}. Для гидрата $EuSO_4$ из массовой доли воды получается дробное (3.3) число молекул воды, тогда как для трехвалентного гадолини получается гидрат **$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ – вещество D**.

Трехзарядный катион, содержащий 3 неспаренных электрона – это Cr^{3+}. Молярная масса квасцов в расчете на 12 молекул воды для вещества E составляет $M = 12 \cdot 18/0.433 = 499.433 = 499$ г/моль, что за вычетом 1 Cr, $12H_2O$, $2SO_4$ дает 39 г/моль. **E – $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**.

1 неспаренный электрон из двухзарядных ионов имеет Cu^{2+}. Аналогичный приведенному выше расчет для медного шенита $X_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ дает результат: **F – $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$**.

Формула каждого вещества – по 2 балла (**12 баллов**)

Всего 12 баллов

3.2. Назовите оба структурных типа двойных солей, к которым относятся две и три из 6 солей, соответственно.

Шениты (соли Туттона) и квасцы.

По 2 балла

Всего 4 балла

3.3. Запишите уравнения ***реакций 1 – 10*** (происходящие в растворе реакции запишите только в ионном виде).

Уравнения реакций:

1) $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$;

2 или 3) $Cr(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-}$;

3 или 2) $Co(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Co(OH)_4]^{2-}$;

4) $Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}$;

5) $2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$;

6) $Mn^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Mn(CN)_6]^{4-}$;

7) $4[Mn(CN)_6]^{4-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Mn(CN)_6]^{3-} + 4OH^-$;

8) $2K^+ + 2Mn^{2+} + 6CN^- \rightarrow K_2Mn[Mn(CN)_6]$;

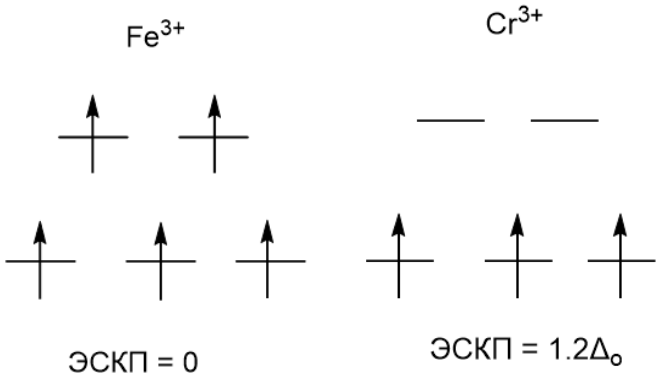
9) $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$;

10) $2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$.

10 уравнений реакций по 1 баллу

Всего 10 баллов

3.4. Изобразите расщепление орбиталей для парамагнитных ионов в составе солей **A** и **E**, заполните орбитали электронами и рассчитайте энергию стабилизации кристаллического поля (ЭСКП).



По 2 балла за схемы заполнения орбиталей
По 2 балла за значения ЭСКП
Всего 8 баллов

Осаждение смеси ацетилацетонатов катионов, содержащихся в **A** и **D**, с последующим обжигом (***реакции 11***, ***12***) дает в зависимости условий вещества **1** (w(O) = 18.38%) или **2** (w(O) = 20.36%). Подобные вещества также изучаются как перспективные магнитные материалы.

3.5. Определите формулы **1** и **2**. Запишите ***реакции 11*** и ***12*** их синтеза.

Судя по способу получения, 1 и 2 – это двойные оксиды. Их общую формулу можно записать как $Gd_2O_3 \cdot xFe_2O_3$. Из массовой доли кислорода для 1 вычисляем $x = 1$, а для 2 – $x = 1.67$. Тогда состав 1: $Gd_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, то есть **1 – $GdFeO_3$**.

2: $3Gd_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, то есть **2 – $Gd_3Fe_5O_{12}$**.

Уравнения реакций:

11) $Gd(C_5H_7O_2)_3 + Fe(C_5H_7O_2)_3 + 42O_2 \rightarrow GdFeO_3 + 30CO_2 + 21H_2O$;

12) $3Gd(C_5H_7O_2)_3 + 5Fe(C_5H_7O_2)_3 + 168O_2 \rightarrow Gd_3Fe_5O_{12} + 120CO_2 + 84H_2O$.

По 2 балла за формулы 1 и 2
По 2 балла за уравнения реакций
Всего 8 баллов

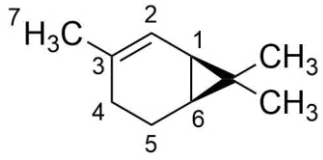
редактор: Курамшин Б.К.

Задача 4. Синтетическая головоломка (Перов Н.В.)

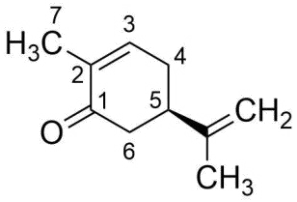
4.1	4.2	4.3	Всего	% от общего
1	12	15	**28**	**9**

Полный синтез сложных терпеноидов во многих случаях начинают с доступных простых представителей данного класса соединений. Правильно подобрать исходное вещество можно по схожести структур с целевым продуктом. Зачастую, удается не только заранее ввести хиральные центры с определенной конфигурацией, но и управлять стереохимией новых центров.

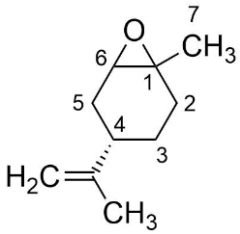
Представленные ниже вещества использовали как исходники для синтеза сложных структур:



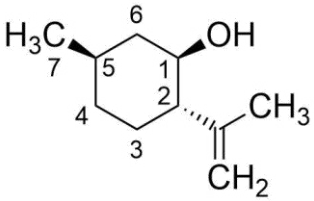
(−)-carene



(−)-carvone



(S)-lemonene oxide



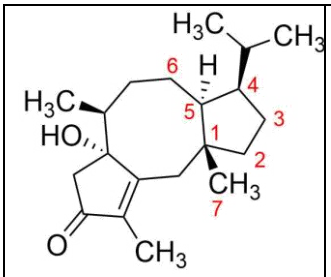
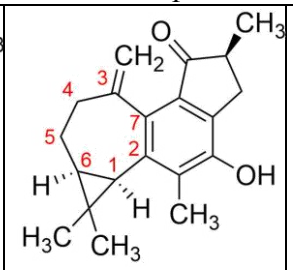
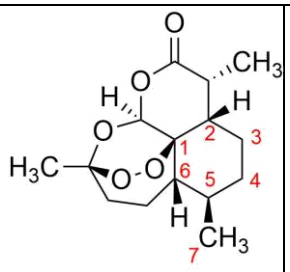
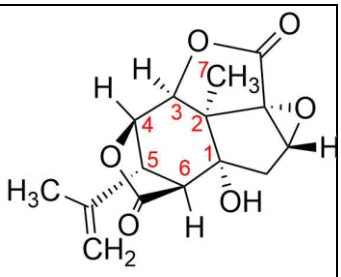
isopulegol

4.1. Что означает приставка «(−)-» в названиях первых двух терпеноидов?

Данные изомеры вращают плоскость поляризации плоско поляризованного света (ПППППРС) против часовой стрелки.

1 балл

4.2. Ниже представлены четыре синтезированных соединения. Соотнесите их с исходными. В поле под соответствующим соединением впишите название исходника (например «(-)-carvone»). Пронумеруйте атомы углерода исходников в составе синтезированных соединений согласно приведенным выше числам. *Все пронумерованные атомы исходников вошли в состав финальных соединений.*

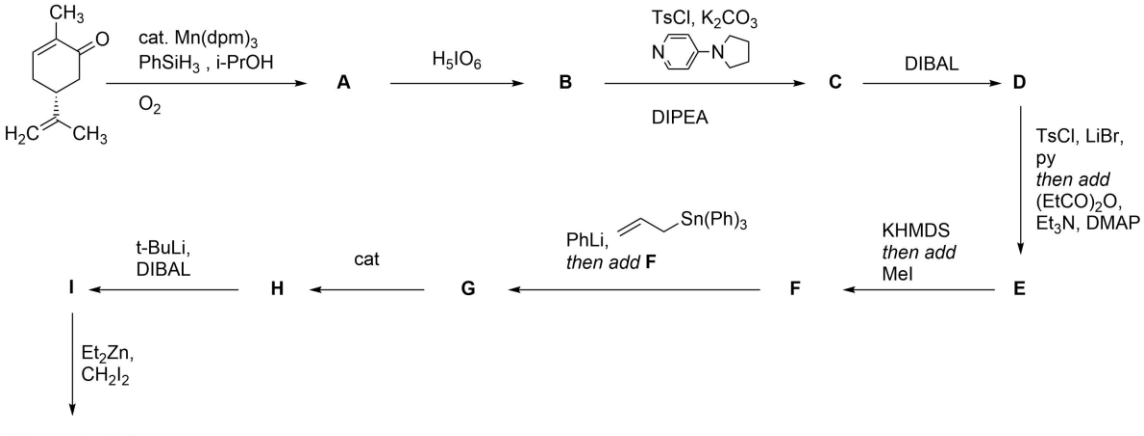
			
(S)-lemonene oxide	**(-)-carene**	**isopulegol**	**(-)-carvone**

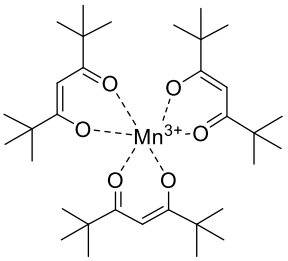
Соотнесение – по 1 баллу

Нумерация – по 2 балла; ошибка в одном-двух атомах – 1 балл; ошибка более чем в двух атомах – 0 баллов

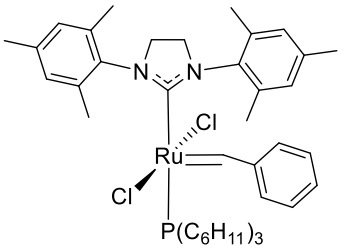
Всего за п. 2 – 12 баллов

В 2011 году был осуществлен первый полный синтез сесквитерпена (+)-омфадиола, выделенного из грибка *Clavicorna pyxidata*. Это вещество обладает биологическим действием и сложной структурой, основой которой является 5,7,3-сопряженная циклическая система. Ниже приведена схема синтеза:

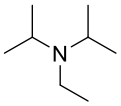




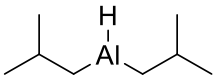
$Mn(dpm)_3$



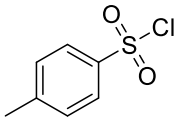
cat



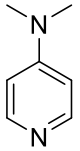
DIPEA



DIBAL



TsCl

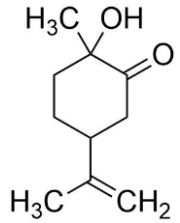
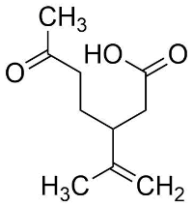
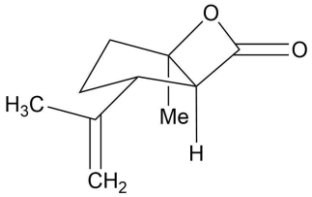
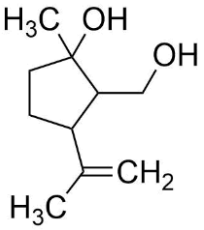
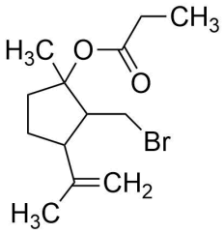
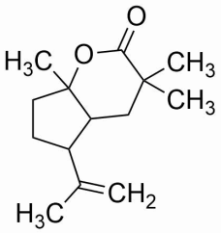


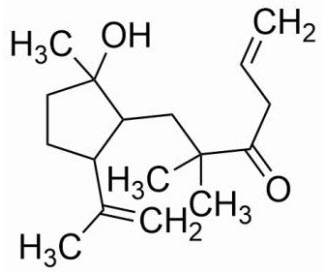
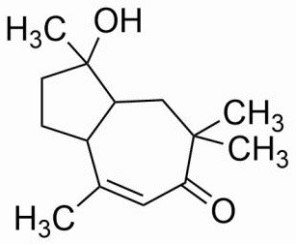
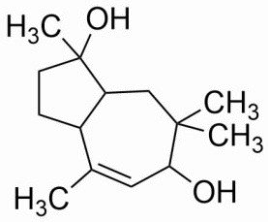
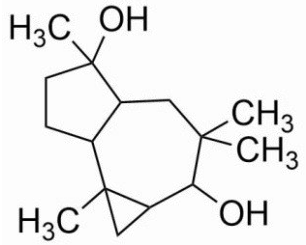
DMAP

Дополнительно известно, что:

- на первой стадии синтеза происходит радикальная гидратация;
- соединение **B** содержит 10 атомов углерода;
- на одной из элементарных стадий получения **C** происходит нуклеофильное присоединение;
- соединение **C** бициклическое.

4.3. Изобразите структурные формулы веществ **A-I, (+)-omphadiol**. Стереохимия оцениваться не будет.

		
A	**B**	**C**
		
D	**E**	**F**

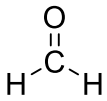
		
G	**H**	**I**
	**Структуры A-I, (+)-omphadiol – по 1.5 балла** **Всего за п. 3 – 15 баллов**	
(+)-omphadiol		

Задача 5. Королевская реакция (Перов Н.В.)

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Всего	% от общего
2	2	15	5	4	6	**34**	**9**

Газ **A** имеет резкий характерный запах и имеет большое значение для химической промышленности. Благодаря своему строению он находит применение в производстве полимеров и органическом синтезе. Само вещество используется в основном как консервант (E240) и для дезинфекции в медицине. Из-за своей высокой реакционной способности **A** полимеризуется в водных растворах. Высокомолекулярная форма полимера- **POM** (англ.), обладает хорошими свойствами, устойчива и легко поддается обработке. В лаборатории доступен в виде водного раствора с добавлением метанола, который предотвращает полимеризацию. Иногда, впрочем, добавление метанола не требуется. Плотность газообразного **A** близка к плотности воздуха.

5.1. Назовите газ **A** и изобразите его структурную формулу. Расшифруйте аббревиатуру в названии полимера- **POM**.

Формальдегид - , **POM**- **P**oly**O**xy**M**ethylene или полиоксиметилен.

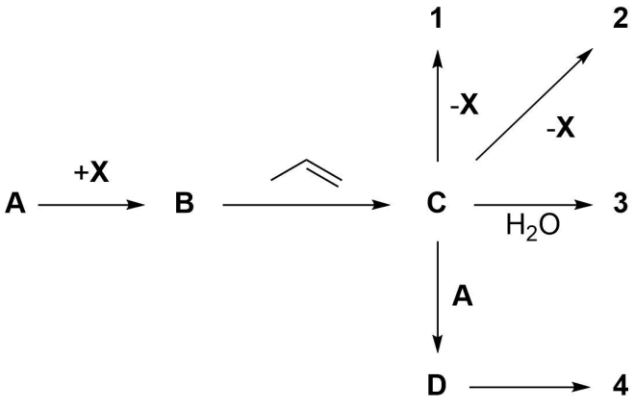
Название A – 0.5 балла
Структура A – 0.5 балла
Расшифровка аббревиатуры – 1 балл
Всего за п. 1 - 2 балла

5.2. В каких случаях при растворении произведенного **A** в воде добавление метанола для стабилизации не требуется?

Формальдегид получают путем окисления метанола кислородом воздуха при атмосферном давлении над серебряным катализатором. Таким образом, непрореагировавший метанол может присутствовать в полученном формальдегиде и стабилизировать раствор.

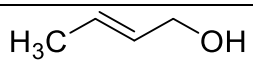
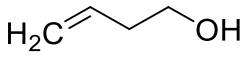
Указание на то, что метанол- исходное вещество в синтезе – 2 балла
Всего за п. 2 – 2 балла

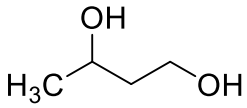
В присутствии катализаторов **A** может взаимодействовать с алкенами, причем в зависимости от условий возможно образование разных продуктов. Ниже приведена схема реакции **A** с пропеном.

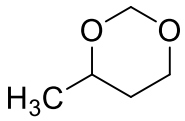


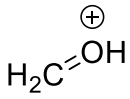
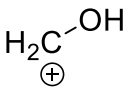
На схеме: **1-4** – продукты реакции; **X, B, B', C, D, D'**- катионы.

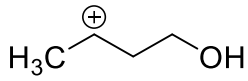
5.3. Изобразите структуры **1-2 (*порядок не важен*), 3-4, B-D**. **X** - частица, фигурирующая в подавляющем большинстве механизмов органических реакций, хотя ее письменное обозначение очень далеко от реальной структуры. Запишите обычное для **X** обозначение.

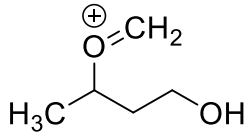
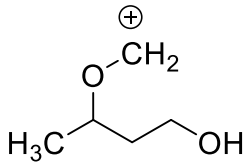
1 и **2** -  и  (порядок не важен)

3 - 

4 - 

B -  или 

C - 

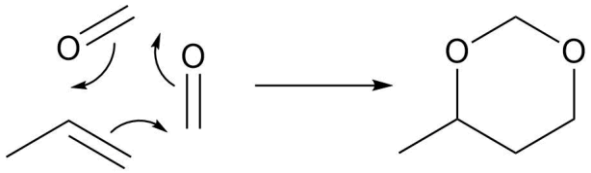
D -  или 

X – H^+

Структуры соединений 1-4, B-D – по 2 балла
Обозначение X – 1 балл
Всего за п. 3 – 15 баллов

Химик-олимпиадник Рашит предложил красивый одностадийный механизм образования 4 из двух молекул **A** и пропена.

5.4. Изобразите предложенный механизм. Почему протекание реакции по такому механизму маловероятно?



Сближение трех молекул в пространстве, а также их определенная ориентация- крайне маловероятное событие. Поэтому такая реакция будет идти медленнее.

Механизм реакции – 3 балла

Объяснение низкой скорости такой реакции – 2 балла

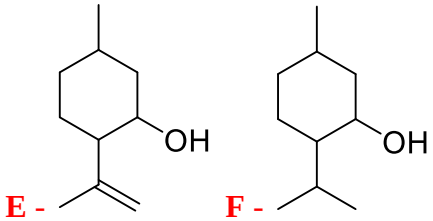
Всего за п. 4 – 5 баллов

Внутримолекулярный вариант превращения аналогичного образованию 1 или 2 можно использовать для получения ментола из цитронеллаля по схеме ниже.



F – ментол.

5.5. Изобразите структуры **E** и **F**.

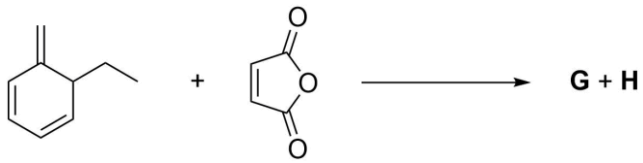


E - **F -**

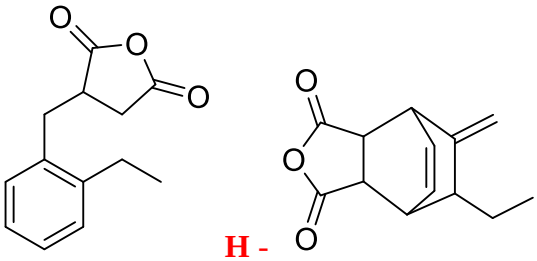
Структуры соединений E и F – по 2 балла

Всего за п. 5 – 4 балла

Образование **E** можно считать вариантом еновой реакции. Триен, изображенный ниже, может при взаимодействии с малеиновым ангидридом при нагревании давать два продукта- **G** и **H**. **G** образуется в результате еновой реакции и присутствует в смеси продуктов в большем количестве.



5.6. Изобразите структуры **G** и **H**. Как можно объяснить преимущественное образование **G**?



G - **H -**

В **G** присутствует ароматический фрагмент, что объясняет его относительную стабильность.

Структуры соединений G и H – по 2 балла

Объяснение большей стабильности G – 2 балла

Всего за п. 6 – 6 баллов

редактор: Курамшин Б.К.

Задача 6. Растворимость хлора (Болматенков Д.Н.)

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Всего	% от общего
4	2	4	4	4	8	4	6	**36**	**10**

Газообразный хлор незначительно растворим в воде. В кислых и нейтральных средах основным равновесием, описывающим растворимость хлора, является реакция 1:

(1) $H_2O + Cl_{2(г)} \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO$

Для этой реакции при 298 K известно значение $\Delta_r G° = +24.12$ кДж/моль.

6.1. Рассчитайте константу равновесия реакции 1, общую растворимость хлора в воде (в г/л) при равновесном давлении газообразного хлора 1 бар, а также pH раствора в этих условиях. Считайте, что других равновесий в системе нет.

$$K_1 = \exp(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}) = \exp(-\frac{24120}{8.314 \cdot 298}) = 5.92 \cdot 10^{-5}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][Cl^-][HClO]}{P(Cl_2)} = \frac{s^3}{1}$$

$$s = \sqrt[3]{K_1} = \sqrt[3]{5.92 \cdot 10^{-5}} = 0.0390 \text{ моль л}^{-1} = 2.77 \text{ г л}^{-1}$$

$$pH = -\lg[0.0390] = 1.41$$

Константа равновесия – 1 балл
Растворимость хлора – 2 балла
pH – 1 балл
Всего 4 балла

Побочным равновесием является диссоциация хлорноватистой кислоты:

(2) $HClO \rightleftarrows H^+ + ClO^-$

Известно, что $K_a(HClO) = 3.16 \cdot 10^{-8}$. Покажем, что в кислой среде диссоциацией хлорноватистой кислоты можно пренебречь.

6.2. Рассчитайте, какая доля HClO диссоциирует на ClO^- при pH = 3.00.

$$\alpha(HClO) = \frac{[ClO^-]}{[ClO^-]+[HClO]} = \frac{K_2}{K_2+[H^+]} = \frac{3.16 \cdot 10^{-8}}{3.16 \cdot 10^{-8}+10^{-3}} = 3.16 \cdot 10^{-5}$$

2 балла

6.3. При каком давлении хлора над раствором хлора в воде достигается pH, при котором доля ClO^- достигает 0.1%?

$$\alpha(HClO) = 10^{-3} = \frac{K_2}{K_2+[H^+]} = \frac{3.16 \cdot 10^{-8}}{3.16 \cdot 10^{-8}+[H^+]}$$

$$[H^+] = 3.16 \cdot 10^{-5}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][Cl^-][HClO]}{P(Cl_2)} = \frac{[H^+]^3}{P(Cl_2)}$$

$$P(Cl_2) = \frac{[H^+]^3}{K_1} = \frac{(3.16 \cdot 10^{-5})^3}{5.92 \cdot 10^{-5}} = 5.33 \cdot 10^{-10} \text{ бар}$$

4 балла

В действительности, хотя равновесием (**2**) можно пренебречь, расчёт сильно недооценивает растворимость хлора, поскольку в растворе существует и молекулярная форма хлора, то есть реализуется ещё одно равновесие 3:

(3) $Cl_{2(г)} \rightleftarrows Cl_{2(р\text{-}р)}$

Известно, что при парциальном давлении хлора 1 бар его фактическая растворимость равна 6.50 г/л.

6.4. Рассчитайте константу равновесия реакции 3.

$$s(Cl_{2(общ)}) = s(Cl_{2(мол)}) + s(Cl_{2(дисс)}) = \frac{6.50}{71} = 0.0916\,\text{M}$$

$$s(Cl_{2(мол)}) = s(Cl_{2(общ)}) - s(Cl_{2(дисс)}) = 0.0916 - 0.0390 = 0.0526\,\text{M}$$

$$K_3 = \frac{[Cl_{2(р-р)}]}{P(Cl_2)} = \frac{0.0526}{1} = 0.0526$$

4 балла

Растворимость хлора в чистой воде исследовалась при другой температуре 10 °C как функция давления. Были получены следующие экспериментальные данные:

$P(Cl_2)$ / бар	0.05	0.1	0.2	?	0.8
$s(Cl_2)$ / г/л	1.13	?	2.77	5.64	8.35

Оказалось, что данные из таблицы могут быть линеаризованы, причём свободный член полученной линейной зависимости будет соответствовать константе равновесия реакции 3.

6.5. Укажите, в каких координатах зависимость между указанными величинами будет линейной.

Для растворимости s в М (моль $л^{-1}$), которая может быть получена делением растворимости из таблицы на молярную массу хлора, имеем:

$$s(Cl_{2(общ)}) = s(Cl_{2(мол)}) + s(Cl_{2(дисс)}) = [Cl_{2(р-р)}] + [Cl^-]$$

$$s(Cl_{2(общ)}) = K_3 \cdot P(Cl_2) + \sqrt[3]{K_1 \cdot P(Cl_2)}$$

$$\frac{s(Cl_{2(общ)})}{P(Cl_2)} = K_3 + \sqrt[3]{K_1} \cdot (P(Cl_2))^{-2/3}$$

4 балла за координаты

6.6. Определите константы равновесия реакций 1 и 3 при 10 °C и заполните в таблице места, отмеченные знаком вопроса.

Расчёт по любой паре точек или по трём точкам методом МНК в указанных линейных координатах даёт линию $y = 0.0276x + 0.1147$, откуда $K_3 = 0.1147$, $K_1 = (0.0276)^3 = 2.03 \cdot 10^{-5}$.

Расчёт с использованием полученной зависимости даёт для $p = 0.1$ бар растворимость 1.72 г/л, а растворимости 5.64 г/л будет соответствовать давление 0.5 бар.

По 2 балла за константы равновесия

По 2 балла за заполненные пропуски

Всего 8 баллов

6.7. Вычислите энтальпию растворения хлора в воде по реакции 3.

$$\Delta_r H^\circ(3) = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{K_3(T_1)}{K_3(T_2)}\right) = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 283}{298 - 283} \ln\left(\frac{0.0526}{0.1147}\right) = -36.4\ \text{кДж моль}^{-1}$$

4 балла

редактор: Курамшин Б.К.

В щелочных средах основной реакцией, отражающей равновесие между газом и раствором, является реакция 4:

(4) $3Cl_{2(г)} + 6OH^- \rightleftarrows 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$

Известно, что константа равновесия этой реакции при 298 K равна $1.136 \cdot 10^{75}$.

6.8. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуреакции превращения ClO_3^- в Cl^- при pH = 14.00, если $E°(Cl_2/Cl^-) = 1.36$ В.

$$\Delta_r G^\circ(4) = -RT\ln K_4 = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln(1.136 \cdot 10^{75}) = -428.2\ \text{кДж моль}^{-1}$$

$$E^\circ(4) = -\frac{\Delta_r G^\circ(4)}{5F} = \frac{484200}{5 \cdot 96485} = 0.89\ \text{В}$$

$$E^\circ(4) = E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} - E^\circ_{ClO_3^-/Cl_2}$$

$$E^\circ_{ClO_3^-/Cl_2} = E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} - E^\circ(4) = 1.36 - 0.89 = 0.47\ \text{В}$$

$$E^\circ_{ClO_3^-/Cl^-} = \frac{5E^\circ_{ClO_3^-/Cl_2} + E^\circ_{Cl_2/2Cl^-}}{6} = \frac{0.47 \cdot 5 + 1.36}{6} = 0.62\ \text{В}$$

6 баллов

Задача 7. Сложные формы простых элементов (Болматенков Д.Н.)

7.1	7.2	7.3	7.4	Всего	% от общего
7	3	2	4	**16**	**7**

Несмотря на то, что простые вещества большинства *p*-элементов уже подробно исследованы, поиск их новых модификаций представляет большой интерес. Однако перед попытками синтеза потенциальных модификаций необходимо проводить оценку их стабильности, в чём могут помочь термодинамические циклы.

Потенциальной аллотропной модификацией элемента *X* является простое вещество X_8 ионного строения, содержащее катион Y^+ и анион Z^-, которые встречаются в составе других ионных соединений.

Натриевая соль аниона Z^- может быть получена пропусканием газа **A** через раствор соли **B** в растворителе **C** (*реакция 1)*. Теоретически в этом процессе из 3.09 г **A** и 5.47 г **B** можно получить 4.56 г NaZ.

Получаемую из NaZ кислоту HZ затем можно использовать для синтеза катиона Y^+. Для этого HZ при -78 °C вводят во взаимодействие с солью **D** (*реакция 2)*, получаемой из пентафторида сурьмы и газа **E**, плотность которого примерно в полтора раза превышает плотность HZ. В результате образуется вещество **F**, содержащее Y^+.

Из 3.91 г NaZ и 18.37 г **F** теоретически может быть получено 6.75 г X_8, однако провести такой синтез до сих пор не удалось (*реакция 3)*.

7.1. Установите элемент *X* и формулы соединений **A**-**F**.

Последняя гипотетическая реакция относится к реакциям обмена. Более того, исходя из условий синтеза, резонно предположить, что соль F содержит в составе катион SbF_6^- и может быть записана как $YSbF_6$. Тогда гипотетическая реакция синтеза X_8 должна протекать следующим образом:

$$YSbF_6 + NaZ = YZ\ (X_8) + NaSbF_6$$

Масса получаемого $NaSbF_6$ для описанных условий составит 3.91 + 18.37 – 6.75 = 15.53 г, а количество вещества $n(NaSbF_6) = 15.53/259 = 0.06$ моль.

При условии, что все стехиометрические коэффициенты равны 1 (простейший случай), получим M ($YSbF_6$) = 18.37/0.06 = 306.2 г/моль; M (NaZ) = 3.91/0.06 = 65.2 г/моль; M (X_8) = 6.75/0.06 = 112.5 г/моль. Делением последнего значения на 8 можно получить 14.06 г/моль, что соответствует азоту. Итак, X – N.

Из молярных масс $YSbF_6$ и NaZ получаем M (Y^+) = 70.3 г/моль, что соответствует формуле N_5^+, а для M (Z^-) = 42.2, что соответствует N_3^-.

Теперь рассмотрим синтез NaN_3. В описанной процедуре было получено 4.56/65 = 0.07 моль вещества. Если все коэффициенты в реакции синтеза NaN_3 равны 1, то получаем M (A) = 44 г/моль и M (B) = 78 г/моль. Первая молярная масса должна соответствовать азотсодержащему газу, и самый логичный вариант – N_2O. Соль B должна содержать натрий и азот. Под вычисленную молярную массу не подбирается достаточно подходящих вариантов. Изменение коэффициентов в два раза может привести к молярным массам 156 и 39 г/моль. Последняя может соответствовать амиду натрия $NaNH_2$.

Дополнительной подсказкой к дальнейшим рассуждениям может стать вопрос о растворителе C. Синтез многих соединений азот проводится в жидком аммиаке. Следовательно, логично предположить, что искомая соль является амидом.

Итак, B – $NaNH_2$, C – NH_3.

Рассмотрим синтез F. Молярная масса HN_3 – 43 г/моль, поэтому молярная масса E составит около 64.5 г/моль. Данный газ, вероятно, содержит 2 атома азота, поскольку в составе N_5SbF_6 пять атомов N. Кроме того, в E может содержаться фтор. Перебор возможных вариантов приводит к формуле N_2F_2 (M = 66 г/моль).

X – N, A – N_2O, B – $NaNH_2$, C – NH_3, D – $N_2F^+SbF_6^-$, E - N_2F_2, F - N_5SbF_6.

Формулы X и A-F – по 1 баллу

Всего 7 баллов

7.2. Запишите уравнения *реакций 1-3*.

$N_2O + 2NaNH_2 = NaN_3 + NH_3 + NaOH$

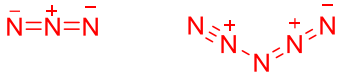
$N_2F^+SbF_6^- + HN_3 = N_5SbF_6 + HF$

$N_5SbF_6 + NaN_3 = N_8 + NaSbF_6$

Уравнения реакций – по 1 баллу

Всего 3 балла

7.3. Изобразите структуры Льюиса для катиона Y^+ и аниона Z^- с указанием геометрии, учитывая, что данные частицы не содержат цикла в составе.



Структуры Льюиса – по 1 баллу

Всего 2 балла

Для оценки устойчивости формы X_8 можно рассчитать энтальпию превращения X_8 в термодинамически наиболее стабильную модификацию элемента X, X_n.

$$X_8 \rightarrow 8/nX_n \qquad (\textit{реакция 4})$$

Теоретически рассчитанная энергия кристаллической решётки X_8 равна 600 кДж/моль.

Для оценки энтальпий образования Y^+ и Z^- исследователи использовали следующие процедуры. Во-первых, было измерено сродство к протону (энтальпия реакции $HZ = H^+ + Z^-$ в газовой фазе) кислоты HZ, которое оказалось равным 1430 кДж/моль. С учётом

известных энтальпий образования газообразного протона (1530 кДж/моль) и газа HZ (300 кДж/моль) исследователи установили энтальпию образования Z^- в газовой фазе.

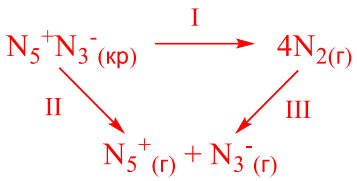
Энтальпия образования Y^+ была оценена методами квантовой химии и составила 1480 кДж/моль.

7.4. Вычислите энтальпию образования Z^- и рассчитайте энтальпию реакции (4).

X_n соответствует N_2. Тогда реакция 4 может быть записана как:

$$N_{8(кр.)} = 4N_{2(г)}$$

Исходя из условия задачи, можно понять, что для расчёта энтальпии этой реакции предлагается использовать следующий термодинамический цикл:



Где I – искомая величина, II – энергия кристаллической решётки N_8, III – сумма энтальпий образования газообразных ионов.

Чтобы найти энтальпию образования азид-иона, воспользуемся информацией о реакции

$$HZ = H^+ + Z^-$$

Согласно закону Гесса

$\Delta_r H° = 1430$ кДж/моль $= \Delta_f H°(H^+) + \Delta_f H°(Z^-) - \Delta_f H°(HZ) = 1530 + \Delta_f H°(Z^-) - 300$

Откуда $\Delta_f H°(Z^-) =$ **200 кДж/моль.**

Далее $\Delta_r H°(I) = \Delta_r H°(II) - \Delta_r H°(III) = \Delta_r H°(II) - \Delta_f H°(Z^-) - \Delta_f H°(Y^+) = 600 - 1480 - 200 =$ **-1080 кДж/моль.**

Расчёт двух энтальпий – по 2 балла

Всего 4 балла

Задача 8. Стальная (Болматенков Д.Н.)

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	Всего	% от общего
12	8	12	4	15	10	2	**51**	**8**

Первое место среди по производству и потреблению уверенно занимает железо. Человечество освоило получение железа, чугуна и стали около 4000-6000 лет назад, однако принцип производства этих материалов дошёл с древнейших времён до наших дней практически без изменений: он по-прежнему основан на восстановлении Fe_2O_3 углеродом. Процесс протекает постадийно с образованием промежуточных оксидов железа:

$6Fe_2O_3 + C = 4Fe_3O_4 + CO_2$ $\quad Q_1 = -70.1$ кДж моль$^{-1}$

$2Fe_3O_4 + C = 6FeO + CO_2$ $\quad Q_2 = -250.7$ кДж моль$^{-1}$

$2FeO + C = 2Fe_{тв} + CO_2$ $\quad Q_3 = -136.5$ кДж моль$^{-1}$

А избыточный углерод и углекислый газ в условиях реакционной системы обратимо сопропорционируют:

$CO_2 + C = 2CO$ $\quad Q_4 = -172.5$ кДж моль$^{-1}$

8.1. Запишите уравнения реакций полного восстановления Fe_2O_3 углеродом с образованием углекислого и угарного газа (реакции 5 и 6), а также уравнение реакции

полного восстановления Fe_2O_3 угарным газом (реакция 7) и рассчитайте тепловой эффект каждой реакции.

(5) $2Fe_2O_3 + 3C = 4Fe + 3CO_2$

(6) $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$

(7) $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

$Q_5 = (Q_1 + 2Q_2 + 6Q_3)/3 = -463.5$ кДж моль$^{-1}$

$Q_6 = (Q_5 + 3Q_4)/2 = -490.5$ кДж моль$^{-1}$

$Q_7 = (Q_5 - 3Q_4)/2 = 27.0$ кДж моль$^{-1}$

Уравнения реакций – по 2 балла

Расчёт теплот реакций – по 2 балла

Итого 12 баллов

Восстановление Fe_2O_3 ведут при повышенных температурах. Известны стандартные энтропии участников процесса:

Вещество	C	CO	CO_2	Fe_2O_3	$Fe_{тв}$	$Fe_{ж}$
$S°$ / Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	5.6	197.5	213.7	87.0	27.2	34.8

8.2. Определите, выше какой температуры реакции 5 и 6 становятся самопроизвольными при стандартных давлениях участников реакции.

Критерий самопроизвольного протекания процесса – отрицательная величина стандартной энергии Гиббса процесса, $\Delta G° < 0$. Энтальпии реакций 5 и 6 равны теплотам, взятым с обратным знаком: $\Delta H_5 = 463.5$ кДж моль$^{-1}$, $\Delta H_6 = 490.5$ кДж моль$^{-1}$. Изменение энтропии в процессах рассчитаем, используя табличные данные:

$\Delta S_5 = 3\cdot213.7 + 4\cdot27.2 - 3\cdot5.6 - 2\cdot87.0 = 559.1$ Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$

$\Delta S_6 = 3\cdot197.5 + 2\cdot27.2 - 3\cdot5.6 - 87.0 = 543.1$ Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$

Приравнивая $\Delta G°$ к нулю, получим $T_5 = 463500/559.1 = 829$ K (556 °C), $T_6 = 490500/543.1 = 903$ K (630 °C).

Расчёт изменения энтропии двух процессов – по 2 балла

Расчёт двух температур – по 2 балла

Итого 8 баллов

На практике остаточные давления CO_2 и CO отличны от стандартного.

8.3. Рассчитайте температуру, выше которой реакция 5 становится самопроизвольной при давлении CO_2 10 кПа. Чему равно равновесное давление CO в системе в этих условиях?

В равновесии $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln p_{CO_2}^3 = \Delta H - T\Delta S + RT\ln p_{CO_2}^3 = 0$, то есть:

$463500 - 559.1T + 8.314T\ln(0.1^3) = 0$

откуда $T = 752$ K.

При этой температуре реакции 6 также находится в равновесии:

$490500 - 543.1\cdot752 + 8.314\cdot752\ln(p_{CO}^3) = 0$

Откуда искомое давление CO равно 1.26 кПа.

Расчёт температуры – 6 баллов

Расчёт давления угарного газа – 6 баллов

Итого 12 баллов

8.4. Является ли железо жидким при температурах, рассчитанных в вопросе 2? Для ответа на вопрос рассчитайте температуру плавления железа. Известно, что энтальпия плавления железа равна 12.4 кДж моль$^{-1}$.

При температуре плавления $\Delta G°$ плавления равна нулю. Изменение энтальпии плавления известно; изменение энтропии плавления равно $\Delta S_{пл.} = 34.0 - 27.2 = 6.8$ Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$.

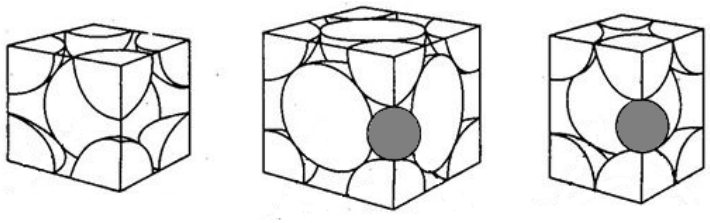
Тогда $T_{пл}$ = 12400/6.8 = 1824 K (1551 °C, незначительное отличие от справочной величины вызвано округлением в исходных данных). Тогда при температурах проведения реакций 5 и 6 железо твёрдое.

Расчёт энтропии плавления – 2 балла

Расчёт температуры плавления – 2 балла

Итого 4 балла

Фазовое состояние чугунов и сталей достаточно сложное. В них образуются как соединения железа с углеродом, и так и растворы внедрения. Так, помимо чистого α-железа (1, ОЦК-упаковка, ρ = 7.874 г/см^3), в стали могут быть найдены аустенит (2) и мартенсит (3), образующиеся в ходе внедрения атомов углерода в пустоты γ-железа и α-железа. Стехиометрический состав таких фаз не фиксирован, так как атомы углерода могут занимать лишь часть соответствующих пустот.



1 **2** **3**

8.5. Рассчитайте атомный радиус железа и радиусы атомов, способных поместиться в соответствующие пустоты фаз аустенита и мартенсита. Докажите, что внедрение углерода (радиус атома углерода r_C = 0.77 Å) происходит с нарушением параметра ячейки. Считайте, что радиус атома железа одинаков во всех фазах.

Используя соотношение между плотностью и параметром элементарной ячейки, рассчитаем параметр a для ОЦК упаковки железа:

$$\rho = \frac{M \cdot z}{a^3 \cdot N_a}$$

Откуда a = 2.867 Å. В ОЦК-упаковке атомный радиус связан с параметром ячейки соотношением:

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

Откуда r = 1.241 Å.

Для мартенсита радиус пустоты составит (a – 2r)/2 = 0.192 Å, что меньше радиуса атома углерода.

Рассчитаем параметр ячейки аустенита. В случае ГЦК его связь с радиусом задаётся соотношением:

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$$

Откуда a = 3.511 Å. Радиус пустоты составит (a – 2r)/2 = 0.514 Å, что также меньше радиуса атома углерода.

Расчёт атомного радиуса железа – 5 баллов

Расчёт радиуса пустоты в мартенсите – 5 баллов

Расчёт радиуса пустоты в аустените – 5 баллов

Итого 15 баллов

редактор: Курамшин Б.К.

Ещё одной фазой, образующейся в сплавах железа с углеродом, является **X**, имеющий строгий стехиометрический состав. Его элементарная ячейка содержит 16 атомов и имеет параметры 5.084, 6.748 и 4.517 Å (ромбическая сингония), а плотность **X** незначительно отличается от плотности чистого железа.

8.6. Определите простейшую формулу **X** и рассчитайте его плотность.

Выразим молярную массу цементита как 55.845n + 12.011(16-n), где n – количество атомов железа в ячейке. Тогда плотность вещества будет равна:

$$\rho = \frac{55.845n + 12.011(16 - n)}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 5.084 \cdot 6.748 \cdot 4.517 \cdot 10^{-24}}$$

Приравняв это к плотности железа, получим n = 12.4. Дробное значение получается из-за того, что плотность цементита несколько отличается от плотности железа. В этом случае 12.4 можно округлить либо до 12, либо до 13. Проверка показывает, что наименьшее отличие от плотности железа достигается при n = 12, что даёт плотность 7.70 г/см^3. Тогда ячейка содержит 12 атомов железа и 4 атома углерода, что даёт простейшую формулу Fe_3C.

Формула X – 5 баллов

Плотность X – 5 баллов

Итого 10 баллов

8.7. Какое тривиальное название имеет **X**?

Цементит

Верное название – 2 балла