

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 и 2 КУРСОВ**

**24 апреля 2019 г.**

**Задача №1**

Для реакции  $\text{PuF}_4(\text{тв.}) + \text{F}_2(\text{г}) = \text{PuF}_6(\text{г})$   $K_p = 26,6 \cdot 10^{-4}$  при  $300^\circ\text{C}$ . Газообразный фтор при давлении 1 атм. пропускается через трубку, содержащую  $^{239}\text{PuF}_4(\text{тв})$  при  $300^\circ\text{C}$ . Примите, что равновесие достигнуто.

А) Каков состав газа (мол. %), выходящего из трубки?

Б) Сколько молей свободного  $\text{F}_2(\text{г})$  необходимо ввести в трубку для получения 1 г  $\text{PuF}_6(\text{г})$  в этих условиях? (15 баллов)

**РЕШЕНИЕ**

А) Пусть равновесные парциальные давления реагентов составляют:  $P(\text{PuF}_6) = P$  атм;  $P(\text{F}_2) = (1 - P)$  атм, где  $P$  – общее давление.

$$K_p = \frac{P(\text{PuF}_6)}{P(\text{F}_2)} = \frac{P}{1 - P} = 26,6 \cdot 10^{-4};$$

$$P = 26,5 \cdot 10^{-5};$$

$$P_{\text{общ}} = P(\text{PuF}_6) + P(\text{F}_2) = 1 - P + P = 1 \text{ атм};$$

$$\frac{P(\text{PuF}_6)}{P_{\text{общ}}} \cdot 100 = \frac{26,5 \cdot 10^{-4}}{1} \cdot 100 = 0,265 \text{ мол. \% PuF}_6;$$

$$\frac{P(\text{F}_2)}{P_{\text{общ}}} \cdot 100 = \frac{1 - 26,5 \cdot 10^{-4}}{1} \cdot 100 = 99,7 \text{ мол. \% F}_2;$$

Б)  $M(\text{PuF}_6) = 353$  г/моль;  $n(\text{PuF}_6) = 1/353 = 0,00283$  моль. Пусть  $n(\text{F}_2)$  – необходимое количество фтора, тогда  $0,00265 \cdot n(\text{F}_2) = 0,00283$ ;  $n(\text{F}_2) = 1,07$ .

## Задача №2

Известно, что осмотическое давление 1,1-процентного раствора сульфата некоторого металла в изопропиловом спирте ( $\rho = 0,806 \text{ г/см}^3$ ,  $\alpha = 0,005$ ) при  $25^\circ\text{C}$  равно 201,80 кПа, а осмотическое давление водного раствора этой соли с такой же массовой долей ( $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$ ,  $\alpha = 0,9$ ) при той же температуре составляет 693,72 кПа. Определите, какой это металл. (15 баллов)

РЕШЕНИЕ:

Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление изопропанольного и водного растворов можно выразить уравнениями

$$\Pi_1 = i_1 \cdot c_1 \cdot RT = (1 + \alpha_1 x) \cdot \frac{n}{V_1} \cdot RT \quad \text{и} \quad \Pi_2 = i_2 \cdot c_2 \cdot RT = (1 + \alpha_2 x) \cdot \frac{n}{V_2} \cdot RT,$$

где  $x = n - 1$ , а  $n$  – число ионов, на которые диссоциирует сульфат металла. С учётом того, что процентная концентрация сульфата металла как в изопропанольном ( $\rho = 0,806 \text{ г/см}^3$ ), так и в водном растворе ( $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$ ) составляет 1,1%, можно определить объёмы соответствующих растворов:

$$V_1 = \frac{1,1}{0,011 \cdot 0,806} = 124 \text{ см}^3 \text{ или } V_1 = 0,124 \text{ л}$$

$$V_2 = \frac{1,1}{0,011 \cdot 1,000} = 100 \text{ см}^3 \text{ или } V_2 = 0,1 \text{ л}$$

Разделив одно уравнение на другое ( $\Pi_2/\Pi_1$ ), получаем уравнение, решая которое находим, что  $x = 2$ :

$$\frac{\Pi_2}{\Pi_1} = \frac{V_1 \cdot (1 + \alpha_2 x)}{V_2 \cdot (1 + \alpha_1 x)} = \frac{0,124 \cdot (1 + 0,9x)}{0,1 \cdot (1 + 0,005x)} = \frac{693,72}{201,80},$$

Следовательно  $n = 3$ , т.е. соль распадается на 3 иона и имеет формулу  $\text{Э}_2\text{SO}_4$

Из уравнения находим молярную массу сульфата:

$$\Pi_2 = i_2 \cdot c_2 \cdot RT = (1 + \alpha_2 x) \cdot \frac{n}{V_2} \cdot RT = (1 + \alpha_2 x) \cdot \frac{m}{M \cdot V_2} \cdot RT$$
$$M = (1 + \alpha_2 x) \cdot \frac{m}{\Pi_2 \cdot V_2} \cdot RT = (1 + 0,9 \cdot 2) \cdot \frac{1,1}{693,72 \cdot 0,1} \cdot 8,314 \cdot 298 = 110 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, молярная масса катиона равна  $(110 - 96) / 2 = 7 \text{ г/моль}$ , что соответствует катиону лития. Формула сульфата –  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Искомый металл – литий.

### Задача №3

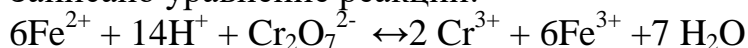
Вычислить равновесные концентрации ионов железа (II), железа (III), ионов хрома (III) и бихромат – ионов в растворе, полученном смешением равных объемов 0,12 М сульфата железа (II) и 0,02 М бихромата калия при pH = 1;  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$ . (15 баллов)

РЕШЕНИЕ:

1. Определены концентрации растворов после смешения:

$C(\text{FeSO}_4) = 0,06 \text{ моль/л}$ ;  $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01 \text{ моль/л}$

Записано уравнение реакции:



Записано выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6 \cdot [\text{H}^+]^{14} \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

2. Вычислено значение константы равновесия по уравнению:

$$\lg K = \frac{E^0\left(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}\right) - E^0\left(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\right)}{0,059} \cdot n = \frac{(1,33 - 0,771) \cdot 6}{0,059} = 56,85$$

$$K = 7,1 \cdot 10^{56} \gg 1$$

3. Обозначены равновесные концентрации участников реакции:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6x; [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = x; [\text{Cr}^{3+}] = 2(0,01 - x); [\text{Fe}^{3+}] = 0,06 - 6x$$

Составлено уравнение:

$$\frac{(2(0,01-x))^2 \cdot (0,06-6x)^6}{(6x)^6 \cdot x \cdot 0,1^{14}} = 7,1 \cdot 10^{56}$$

$$\text{Т.К. } 0,01x \gg x, \text{ то } (0,01 - x) \approx 0,01$$

$$0,06x \gg 6x, \text{ то } (0,06 - 6x) \approx 0,06$$

4. Решено уравнение:

$$x = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

Найдены равновесные концентрации:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,06 \text{ моль/л}$$

#### Задача №4

Оцените температуру разложения оксида меди(II) в атмосфере кислорода ( $p_{O_2} = 1$  бар,  $1\text{ бар} = 10^5$  Па), пользуясь следующими данными:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CuO (кр)}) = -162,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Cu}_2\text{O (кр)}) = -173,3 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{298}^\circ(\text{CuO (кр)}) = 42,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$S_{298}^\circ(\text{Cu}_2\text{O (кр)}) = 93,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$S_{298}^\circ(\text{Cu (кр)}) = 33,2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$S_{298}^\circ(\text{O}_2 (\text{г})) = 205,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$t_{\text{пл}}(\text{Cu}) = 1083 \text{ }^\circ\text{C} \quad (t_{\text{пл}}(\text{CuO}) > t_{\text{пл}}(\text{Cu}_2\text{O}) > t_{\text{пл}}(\text{Cu})),$$

$$\Delta H_{\text{пл}}^\circ(\text{Cu}) = 13,0 \text{ кДж/моль}.$$

(20 баллов)

РЕШЕНИЕ:

Термическое разложение оксида меди(II) описывается уравнением



При отсутствии такой информации можно просчитать альтернативное направление реакции:



Вычислим температуры по этим двум вариантам, пользуясь первым приближением Улиха (считая  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  процессов не зависящими от температуры)

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ;$$

$$\Delta G_T^\circ < 0, \text{ значит, } T > \Delta H_{298}^\circ / \Delta S_{298}^\circ;$$

$$\Delta H_{298(1)}^\circ = 2(-173,3) - 4(-162,1) = 301,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298(1)}^\circ = 205,0 + 2(93,0) - 4(42,7) = 220,2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$T_{(1)} > \Delta H_{298(1)}^\circ / \Delta S_{298(1)}^\circ = 301,8 \cdot 10^3 / 220,2 = 1371 \text{ К},$$

$$\text{т. е. } t = 1371 - 273 = 1097 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$\Delta H_{298(2)}^\circ = -2(-162,1) = 324,2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_{298(2)}^\circ = 205,0 + 2(33,2) - 2(42,7) = 186,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$T_{(2)} > \Delta H_{298(2)}^\circ / \Delta S_{298(2)}^\circ = 324,2 \cdot 10^3 / 186,0 = 1743 \text{ К},$$

т. е.  $t = 1743 - 273 = 1470$  °С. Значит, по крайней мере, медь при этих условиях окажется жидкой. Это можно учесть для более точной оценки температуры  $T_{(2)}$  (см. ниже), но учитывая относительно небольшие значения теплот фазовых переходов участников реакций, очевидно, что температура  $T_{(2)}$  при этом значительно не изменится. Т. о. оксид меди(II) начинает разлагаться при  $t > 1097$  °С с образованием кислорода и оксида меди(I).

Оценка температуры разложения  $\text{CuO}$   $T_{(2)}$  с образованием жидкой меди. При температуре плавления меди  $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} = T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ , откуда  $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} / T_{\text{пл}} = 13000 / (273 + 1083) = 9,6$  Дж/(моль·К).

Тогда  $\Delta H_{298(2)}^{\circ} = 2(13) - 2(-162,1) = 350,2$  кДж/моль,

$\Delta S_{298(2)}^{\circ} = 205,0 + 2(33,2 + 9,6) - 2(42,7) = 205,2$  Дж/(моль·К);

$T_{(2)} > \Delta H_{298(2)}^{\circ} / \Delta S_{298(2)}^{\circ} = 350,2 \cdot 10^3 / 205,2 = 1707$  К.

Итак, действительно, температура меняется не сильно.

### Задача №5

Сосуд, в котором находится источник ультрафиолетового излучения с длиной волны  $\lambda = 300$  нм, заполнили смесью хлора и метана. Мощность источника 100 Вт, причем на полезное излучение, поглощаемое газовой смесью, приходится 2% мощности. Через 3 секунды после начала реакции в сосуде было 0,1 моль монохлорметана.

Вычислите:

а) соотношение между числом образовавшихся за 3 с молекул монохлорметана и числом, поглощенных за это время фотонов (квантовый выход);

б) предельную длину волны светового излучения (укажите, какой это предел: максимальный или минимальный), способного инициировать хлорирование метана, если известно, что диссоциация молекул хлора – эндотермический процесс, для которого  $\Delta H^{\circ} = 244$  кДж/моль. (15 баллов)

РЕШЕНИЕ:

А) Полезная мощность источника света  $P_{\text{п}} = 100 \cdot \frac{2}{100} = 2$  (Вт).

Энергия, которая может быть использована для реакции, равна

$E_{\text{п}} = P_{\text{п}} \cdot \tau = 2 \cdot 3 = 6$  (Дж).

Эта энергия соответствует числу поглощенных фотонов  $N_{\text{ф}}$ , причем энергия

одного фотона составляет  $E_{\text{ф}}^{\circ} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ , тогда

$$N_{\text{ф}} = \frac{E_{\text{п}}}{E_{\text{ф}}^{\circ}} = \frac{E_{\text{п}}}{h \cdot c / \lambda} = \frac{E_{\text{п}} \cdot \lambda}{h \cdot c} = \frac{6 \cdot 3 \cdot 10^{-7}}{6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} = 0,91 \cdot 10^{19} \text{ (фотонов)}$$

Через 3 с в сосуде находится  $N_1$  молекул  $\text{CH}_3\text{Cl}$ :

$$N_1 = 0,1 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 6 \cdot 10^{22} \text{ (молекул)}.$$

Квантовый выход, т.е. отношение числа образовавшихся частиц к числу поглощенных фотонов, равен

$$\eta = \frac{N_1}{N_{\text{ф}}} = \frac{6 \cdot 10^{22}}{0,91 \cdot 10^{19}} = 6,6 \cdot 10^3.$$

Б) Изменение энтальпии указано для 1 моль  $\text{Cl}_2$ . В расчете на одно молекулу оно равно:

$$\Delta H' = \frac{244 \cdot 10^3}{6 \cdot 10^{23}} \text{ (Дж/ молекула)} \approx 40,7 \cdot 10^{-20} \text{ (Дж/ молекула)}.$$

Изменение энтальпии  $\Delta H'$  соответствует минимальной энергии фотона, вызывающего диссоциацию молекулы, и связано с длиной волны светового излучения:

$$\Delta H' = h \frac{c}{\lambda_{\max}}, \text{ откуда } \lambda_{\max} = \frac{h \cdot c}{\Delta H'} = 0,486 \cdot 10^{-6} (\text{м}), \text{ т.е. } 486 \text{ нм, или } 4860 \text{ \AA}.$$

### Задача №6

Нейтральное устойчивое комплексное соединение марганца содержит:  
Mn – 28,2 ; C – 30,8 и O – 41(масс. %) соответственно.

- 1) Установите состав, молекулярную формулу и структуру комплекса методом валентных связей;
- 2) определите класс комплексного соединения и приведите его название по международной номенклатуре;
- 3) опишите строение лиганда методом молекулярных орбиталей;
- 4) укажите типы химической связи в комплексе;
- 5) покажите, из каких 2-х устойчивых ионов в разных степенях окисления комплексообразователя может быть образован такой комплекс;
- 6) определите типы гибридизации, степень окисления и координационное число комплексообразователя во всех структурах;
- 7) изобразите структурную формулу катиона или аниона комплекса.

(20 баллов)

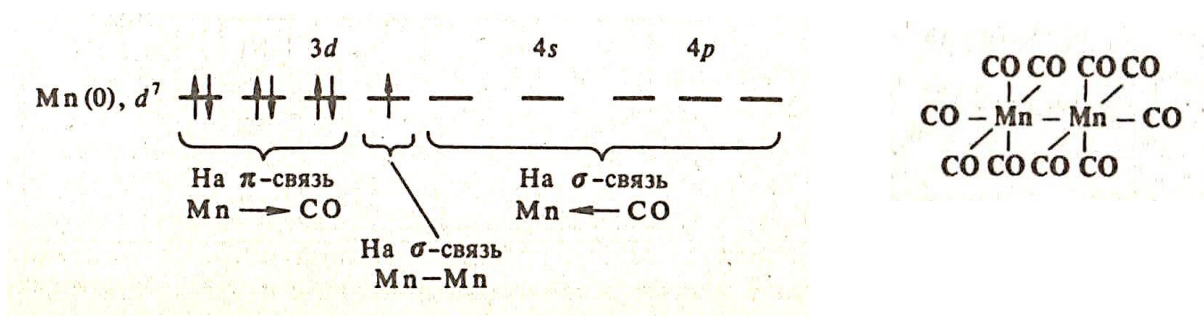
РЕШЕНИЕ:

1) Вывод молекулярной формулы  $Mn_xC_yO_z$ :  
 $X:Y:Z = 28,2/55: 30,8/12:41/1 = 1:5:5$ , простейшая формула  $Mn(CO)_5$ . Зная электронную конфигурацию атома марганца  $3d^54s^2$  и учитывая силу поля лиганда CO, следует, что данная простейшая формула не отвечает устойчивой структуре, т.к. частица является радикалом. Для повышения устойчивости радикал подвергается димеризации, может выступать в качестве восстановителя и окислителя. Молекулярной формулой является  $Mn_2(CO)_{10}$ .

Строение  $Mn_2(CO)_{10}$  по МВС:

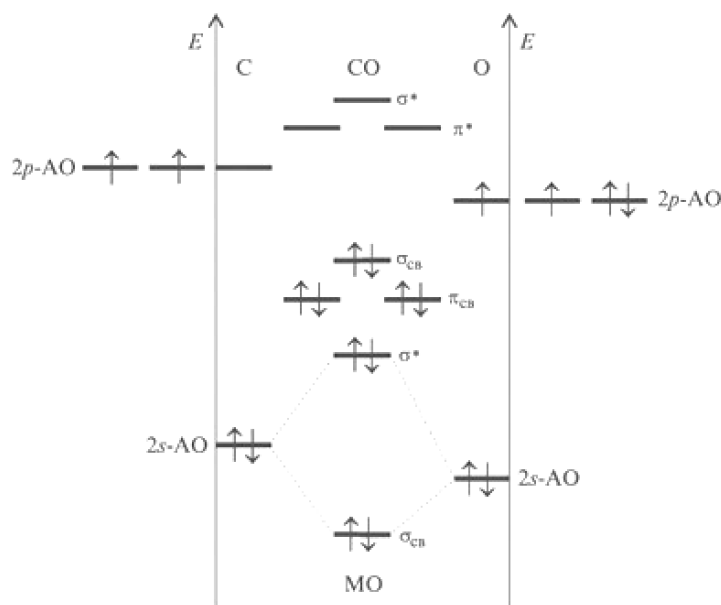
Степень окисления Mn в  $Mn_2(CO)_{10}$  равна 0, значит электронная конфигурация Mn  $[Ar]3d^54s^2$ , однако в присутствии лигандов сильного поля (в данном случае CO), конфигурация будет следующая:  $Mn [Ar]3d^7$   
Атом  $Mn^0$  за счёт пяти свободных 3d, 4s, 4p- орбиталей присоединяет пять молекул CO по донорно-акцепторному механизму. При этом образуется радикал  $Mn(CO)_5$ . Устойчивость связи Mn-CO повышается за счёт дативного  $\pi$ -взаимодействия  $Mn \rightarrow CO$ , в котором принимают участие 3d-электронные

пары атома марганца и  $\pi^*$ -орбитали молекул CO. Комплексные частицы  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  неустойчивы и димеризуются с образованием  $\sigma$ -связи Mn-Mn за счёт объединения неспаренных электронов атомов марганца в общую пару, образуя тем самым молекулу  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .



2) Соединение относится к классу карбониллов и является кластером. Название по международной номенклатуре;  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  – бис(пентакарбонилмарганец) (Mn-Mn).

3) Особенностью молекулы лиганда является наличие тройной связи и донорной электронной пары, принадлежащей углероду. Электронная формула:  $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{xy})^4 (\sigma_z)^2$ .



4) В комплексе  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  реализуются 10 ковалентно-полярных  $\sigma$ -связей лиганд  $\rightarrow$  металл, 1 ковалентно-неполярная  $\sigma$ -связь металл-металл.

5) Устойчивым катионом является  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ , устойчивым анионом -  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , содержащие ион-комплексобразователь в степенях окисления +1 ( $3d^6$ ) и -1 ( $3d^8$ ).

6) Комплексные ионы  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$  и  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  имеют геометрию тригональной бипирамиды. Тип гибридизации Mn как

комплексообразователя в данных структурах –  $dsp^3$ .  $Mn_2(CO)_{10}$  имеет геометрию незеркального диоктаэдра. Тип гибридизации Mn как комплексообразователя в данной структуре –  $sp^3d^2$

7) Комплексные ионы  $[Mn(CO)_5]^+$  и  $[Mn(CO)_5]^-$  имеют геометрию тригональной бипирамиды:

