

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет

Универсиада «Ломоносов»

Заключительный этап

2024-2025 учебный год

«ХИМИЯ»

Решения и критерии оценивания

13 апреля 2025

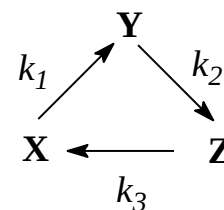
Задание №1. Сложные реакции. (30 баллов)

При температуре 60 °С в газовой фазе протекает сложная реакция (см. рисунок).

Известны величины констант скорости ее элементарных стадий:

$$k_1 = 11.0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}, k_2 = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}, k_3 = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Начальные давления веществ X, Y и Z составляют $4.00 \cdot 10^4$, $1.33 \cdot 10^4$ и $0.64 \cdot 10^4$ Па соответственно.



1. Рассчитайте начальную концентрацию вещества X (в моль/л).

$$c_0 = \frac{p_0}{RT} = \frac{40}{8.314 \cdot 333} = 1.45 \cdot 10^{-2} = 0.0145 \text{ моль/л.}$$

4 балла

2. Запишите кинетическое уравнение, выражающее закон действующих масс для промежуточного вещества Y.

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_1[X] - k_2[Y]$$

4 балла

3. Определите общее давление (в Па) в системе после того, как концентрации веществ перестанут изменяться.

Все три реакции протекают без изменения числа молекул, поэтому общее давление в процессе реакции не меняется. Конечное давление равно начальному:

$$P_{\infty} = P_0(X) + P_0(Y) + P_0(Z) = (4.00 + 1.33 + 0.64) \cdot 10^4 = 5.97 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

4 балла

4. Во сколько раз уменьшится давление вещества X после окончания реакций?

После установления в системе равновесия скорость образования каждого вещества будет равна скорости его расходования, а общее давление постоянно:

$$k_1 P_{\infty}(X) = k_2 P_{\infty}(Y) = k_3 P_{\infty}(Z), \quad P_{\infty}(X) + P_{\infty}(Y) + P_{\infty}(Z) = P_0.$$

Отсюда

$$P_{\infty}(X) = \frac{P_0}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3}} = 6.82 \cdot 10^3 \text{ Па};$$

$$\frac{P_0(X)}{P_{\infty}(X)} = \frac{4.00 \cdot 10^4}{6.82 \cdot 10^3} = 5.87.$$

8 баллов

5. Исходную смесь нагрели до 100 °С. Во сколько раз в конечной смеси вещества Z будет больше, чем вещества Y, если энергия активации второй реакции на 20 кДж/моль больше, чем энергия активации третьей реакции?

Каждая из равновесных концентраций зависит от исходного давления (прямо пропорциональна давлению) и, следовательно, от исходного состава смеси. Отношение равновесных концентраций определяется только константами скорости и не зависит от исходного состава смеси:

$$\frac{[Z]_{\infty}}{[Y]_{\infty}} = \frac{k_2}{k_3}$$

Отношение констант скорости реакций 2 и 3 при температуре 100°C (373 К) можно определить по уравнению Аррениуса:

$$\frac{k_2(373)}{k_2(333)} = \frac{A \cdot \exp(-E_2/(373R))}{A \cdot \exp(-E_2/333R)}$$

$$k_2(373) = k_2(333) \cdot \exp\left(\frac{E_2}{R} \left[\frac{1}{333} - \frac{1}{373}\right]\right)$$

$$k_3(373) = k_3(333) \cdot \exp\left(\frac{E_3}{R} \left[\frac{1}{333} - \frac{1}{373}\right]\right)$$

$$\frac{k_2(373)}{k_3(373)} = \frac{k_2(333)}{k_3(333)} \cdot \exp\left(\frac{E_2 - E_3}{R} \left[\frac{1}{333} - \frac{1}{373}\right]\right) = \frac{4}{2,2} \exp\left(\frac{20000}{8,314} \left[\frac{1}{333} - \frac{1}{373}\right]\right) = 3.95.$$

Таким образом при температуре 100 °С отношение концентраций $\frac{[Z]_{\infty}}{[Y]_{\infty}} = 3.95$.

10 баллов

Задание №3. Превращения элемента Фрейи (40 баллов)

Продуктом взаимодействия переходного металла **X** с N_2O_4 в CH_3CN является соль **X1**, при термическом разложении которой образуется оранжевый порошок **X2**. Кипячение **X2** в $SOCl_2$ приводит к формированию прозрачной желто-оранжевой жидкости **X3** ($\omega(X) = 29.4 \%$). При кипячении смеси металлического **X** и **X2** в концентрированном растворе соляной кислоты образуется яркоокрашенный раствор соединения **X4**. Дальнейшее восстановление **X4** амальгамой натрия приводит к получению другого окрашенного раствора соли **X5**, в которой катион металл имеет магнитный момент $\mu_{эфф} = 3.87$ мБ.

1. Определите неизвестные вещества и запишите химические превращения.

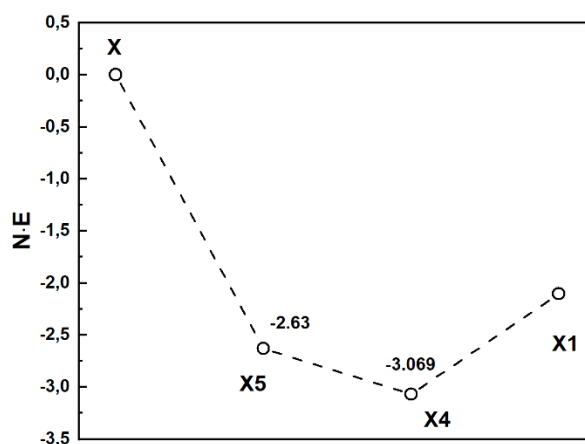
X	V (2 балла)	X3	$VOCl_3$ (2 балла)
X1	VO_2NO_3 (2 балла)	X4	VCl_3 (2 балла)
X2	V_2O_5 (2 балла)	X5	VCl_2 (2 балла)

Образование X1 $V + 2N_2O_4 = VO_2NO_3 + 3NO$ (1 балл)
Образование X2 $4VO_2NO_3 = 2V_2O_5 + 4NO_2 + O_2$ (1 балл)
Образование X3 $V_2O_5 + 3SOCl_2 = 2VOCl_3 + 3SO_2$ (1 балл)
Образование X4 $4V + 3V_2O_5 + 30HCl = 10VCl_3 + 15H_2O$ (1 балл)
Образование X5 $VCl_3 + Na/Hg = VCl_2 + NaCl + Hg$ (1 балл)

2. Опишите молекулу $SOCl_2$, используя модель Гиллеспи. Там, где это возможно, качественно укажите значения валентных углов ($> / < / \approx 45^\circ, 90^\circ, 109^\circ 28', 120^\circ$)

$SOCl_2$: $6 + 2 + 2 \cdot 1 = 10 e^-$, 4 пары. АВ₃Е. Исходная геометрия – тетраэдр, конечная геометрия – тригональная пирамида. Угол Cl-S-Cl $< 109^\circ 28'$ Однозначно нельзя сказать о значении угла O-S-Cl по отношению к правильному тетраэдрическому углу. (5 баллов)

На рисунке ниже приведен фрагмент диаграммы Фроста для элемента X ($pH = 0$) относительно хлоридсеребряного электрода. Причем в этом электроде использовали насыщенный раствор хлорида калия вместо стандартного. На диаграмме приведены соединения X_i соответственно степеням окисления металла X в них. *Обратите внимание, что расстояние между соединениями может не соответствовать разности в степенях окисления!*



3. Используя данные таблицы, приведенной ниже, рассчитайте значение потенциала хлоридсеребряного электрода, используемого для построения диаграммы Фроста.

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, В	+0.799	$s(\text{KCl})$, г/100 мл воды	36.0
ПР (AgCl)	$1.78 \cdot 10^{-10}$	ρ (нас. р-ра KCl), г/мл	1.162

$$C(\text{KCl нас. р-р}) = (36/74.5)/(136/1.162/1000) = 4.13 \text{ М (2 балла)}$$

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg(\text{ПР}) = 0.222 \text{ В (2 балла)}$$

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) - 0.0592 \lg(a(\text{Cl}^-)) = 0.185 \text{ В (2 балла)}$$

$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.185 \text{ В.}$$

4. Рассчитайте значение $E^\circ(X4/X5)$.

С диаграммы Фроста $E(X4/X5) = -0.439 \text{ В (2 балл)}$, тогда с учетом $E(\text{AgCl}/\text{Ag})$ получаем, что $E^\circ(X4/X5) = -0.439 + 0.185 = -0.254 \text{ В (1 балл)}$.

$$E^\circ(X4/X5) = -0.254 \text{ В.}$$

5. Выберите соединения, которые смогут восстановить **X4** до **X5**, если известны следующие потенциалы (pH = 0):

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ В}, E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ В}, E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0.23 \text{ В},$$

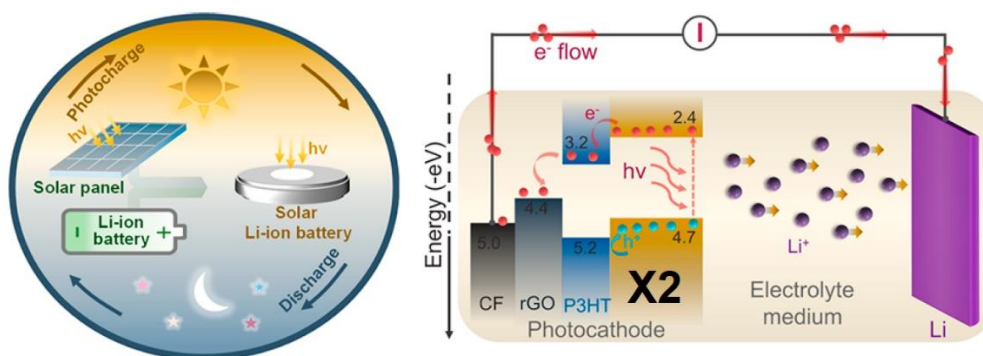
$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ В}, E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.535 \text{ В}, E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_2) = -0.388 \text{ В}.$$

Если Вам не удалось рассчитать значение $E^\circ(\text{X4/X5})$, то примите его равным -0.35 В .

- А) H_3PO_2 Б) $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ В) Zn Г) $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$
Д) KI Е) ZnCl_2 Ж) Fe З) $\text{I}_2 (\text{aq.})$

По 1 баллу за каждый верный, всего не более 3 баллов, 0 при выборе всех.

Соединение **X2** является широкозонным полупроводником и исследуется как перспективный фотокатодный материал в фотоперезаряжаемых литий-ионных батареях. Благодаря наличию сквозных каналов в структуре **X2** литий может образовывать соединения включения. На рисунке показана иллюстрация концепции работы такого аккумулятора (слева) и схема, представляющая механизм фотозарядки.



6. Определите состав соединения включения (состав катода), если при полной зарядке аккумулятора масса фотокатода уменьшилась на 7.14 %. Запишите реакцию зарядки аккумулятора.

Состав фотокатода в разряженном состоянии $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

При зарядке протекает реакция $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 = x\text{Li}^+ + xe^- + \text{V}_2\text{O}_5$ (3 балла)

С учетом потери массы имеем выражение:

$$x \cdot M(\text{Li}) / M(\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5) = 0.0714$$

$$\text{или } (7x + 182) \cdot 0.9286 = 182, \text{ откуда } x = 2. \text{ (3 балла)}$$

Состав фотокатода $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$.