



Образовательный центр «Сириус»

# **XIV Химическая образовательная программа**

Тема номера:

# Термодинамика

Образовательный центр «Сириус»

# **XIV Химическая образовательная программа**

6 - 26 апреля 2024

# Издание подготовлено при поддержке образовательного центра «Сириус»

## Научные редакторы:

Андрей Дроздов  
Вадим Ерёмин

## Редактор:

Георгий Жомин

## Дизайн-макет и вёрстка:

Денис Ратников

## Иллюстрации:

Вероника Ратникова  
Денис Ратников

## Фотографии:

Вадим Ерёмин  
Варвара Слива  
Денис Ратников  
Диляра Хайбрахманова  
Ярослав Яровой

## Авторы статей:

Андрей Дроздов  
Вадим Ерёмин  
Георгий Жомин  
Диляра Хайбрахманова  
Ирина Успенская  
Максим Андреев  
Тимур Тихонов



# A0 Содержание

## 6 Химики в Сириусе

7 A1 Вступительное слово

11 A2 Конкурс фотографий

## 12 Олимпиады

15 B1 Финальный этап Всероссийской олимпиады по химии 2024 года.  
Результаты и задачи по термодинамике

21 B2 Задачный практикум по термодинамике

31 B3 Задачи преподавателей

35 B4 Задачи учителей

39 B5 Задачи победителей конкурса

## 40 Теория

45 C1 Современная химическая термодинамика

51 C2 Насыщенные гетероциклы. Свойства и синтез

## 54 Практикум

59 D1 Практикум по термодинамике

## 73 Не только о химии

69 E1 Термодинамика в филателии – основные понятия, законы и основатели

## 75 Ответы и решения



# Вступительное слово

Дорогие друзья!

Уже подходит к концу апрель, а вместе с ним и наша химическая программа. Этот месяц оказался необычайно насыщенным событиями – с 4 по 10 апреля в Саранске проходил заключительный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии, и некоторые наши педагоги приняли в нем активное участие. Это позволило всем нам быть в курсе всего, что происходило в Саранске. А еще в Сириусе прошел музыкальный конкурс «Созвездие», который надолго запомнится всем, особенно нашим педагогам. Им представилась редчайшая возможность пообщаться с музыкантами в самом тесном контакте. А с 21 по 27 апреля в школе Сириуса проходит Всероссийская олимпиада по биологии, а это опять новые знакомства и впечатления. А еще в самом тесном контакте с нами проходила уникальная научная программа, посвященная химической термодинамике. Наше соседство оказалось настолько тесным, что мы приняли решение рассказать об этой программе в журнале, посвятив его именно термодинамике – этому ключевому разделу физической химии. Обе наши программы – олимпиадная программа по химии и научная по термодинамике – были организованы Химическим факультетом МГУ имени М.В. Ломоносова. Традиционно в них приняли участие ученые и преподаватели из Татарстана, которые активно занимаются подготовкой региональной олимпийской

сборной. Наш сплоченный коллектив включал в себя и тех, кто занимается подготовкой к олимпиадам в Петербурге, а также на Интернет-площадках. Занятия проходили в традиционных формах семинаров, тренингов, конференций и, конечно, практикума, в часы которого некоторые из вас приняли участие в выполнении практико-ориентированных задач по спектрофотометрии неорганических веществ и природных соединений, а также по изучению кристаллизации виллемита в высоковязких силикатных расплавах. Наверняка всем запомнилась конференция, на которой вы представляли задачи, составленные вами. Огромное спасибо всем, кто предложил свои задачи в сборник, традиционно издаваемый раз в год по результатам двух химических образовательных программ – апрельской и августовской. Некоторые, наиболее интересные из присланных сразу после конференции задач, успели попасть в наш журнал. Здесь же представлены и задачи наших педагогов, а еще – задачи учителей, слушателей курсов повышения квалификации, которые проходили в связке с нашей программой. Помимо педагогов, на программе проходили стажировку преподаватели региональных центров, слушатели курсов повышения квалификации прошлых лет. Всем им огромное спасибо!

Журнал, который вы держите в руках, станет не только воспоминанием о химической программе, но и прекрасным пособием для подготовки к олимпиадам. О современном состоянии термодинамики, ее возможностях и векторах развития рассказывает статья руководителя научной программы по термодинамике, доктора химических наук, профессора Химического факультета МГУ И.А. Успенской. Задачный практикум по термодинамике с ответами и рекомендациями представлен профессором Химического факультета, членом ЦПМК ВСОШ по химии В.В. Ереминым. В рубрике «практикум» вы найдете статью Д.Р. Хайбрахмановой, которая знакомит с одним из химических экспериментов по термодинамике, проводимом под ее руководством на апрельской научной программе. Ну и разумеется, мы не смогли обойти стороной Всероссийскую олимпиаду по химии. Краткий анализ результатов этой олимпиады и заданий различных туров представил В.В. Еремин. О химии гетероциклических соединений Вам

расскажет материал, написанный преподавателем Химической программы Т.П. Тихоновым.

На последних страницах журнала мы традиционно помещаем краткое эссе, посвященное истории науки, которое преподнесено через призму филателии. В этом номере журнала оно получилось необычайно насыщенным и увлекательным. Вы узнаете много интересного о развитии термодинамики и о выдающихся ученых, внесших основополагающий вклад в развитие этой дисциплины.

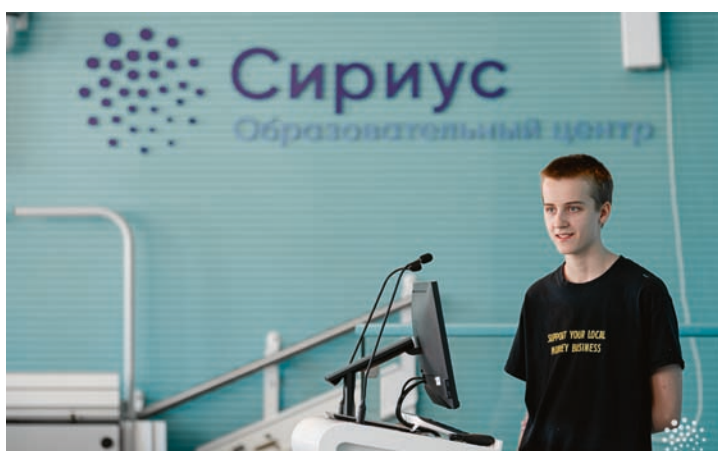
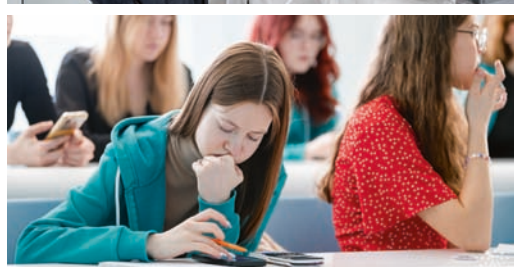
Желаем Вам приятного и полезного чтения журнала, новых олимпиадных побед и успехов в химии!

Руководители апрельской Химической программы,

А.А. Дроздов  
В.В. Еремин



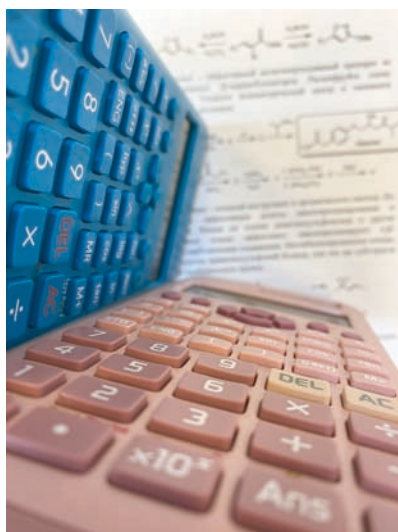








# Конкурс фотографий



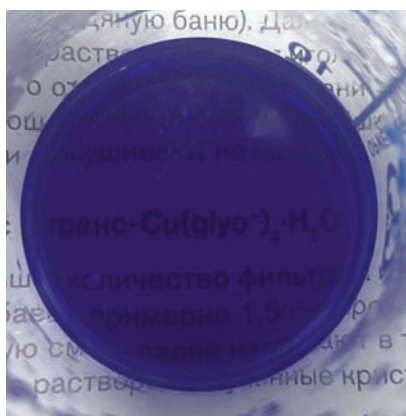
Панюшкина Виола, Москва



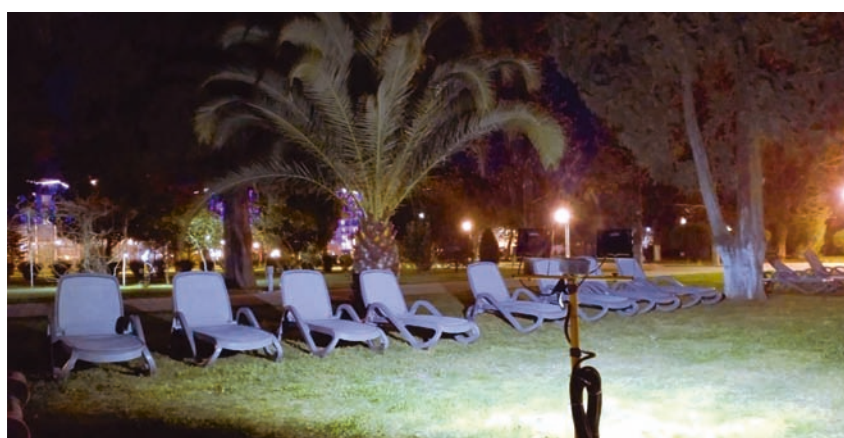
Малахова Мария, Москва



Алексей Яковенко,  
п. Володарского



Цыганов Василий, Москва



Зубарева Варвара, Казань



Давшиц Мария, Москва



Пасечник Аэлита, Краснодар



Астрелина Арина, Самара

**Сириус - это место, где можно найти  
классных друзей и отдохнуть от школы**

Алёна Царёва, Владивосток

**Сириус - это место, где можно без страха  
выражать эмоции и обретать новый опыт  
и навыки**

Елизавета Сорокина, Санкт-Петербург



$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i$$



# Финальный этап Всероссийской олимпиады по химии 2024 года. Результаты и задачи по термодинамике

## Ерёмин Вадим Владимирович

руководитель XIV химической образовательной программы,  
профессор МГУ им. М.В. Ломоносова,  
доктор физико-математических наук, член жюри финального этапа ВсОШ-2024

### Результаты финала



Апрельская химическая программа 2024 года оказалась уникальной в том смысле, что по времени она охватывает (в старину говорили – "обнимает") две крупнейшие олимпиады – финальный этап юбилейной, 60-й Всероссийской олимпиады школьников по химии и 58-ю Международную Менделеевскую олимпиаду. Результаты последней станут известны уже после выхода журнала из печати, а вот про Всероссийскую олимпиаду мы рассказать успеем.

Финальный этап-2024 проходил в столице Мордовии – Саранске (<https://vsoshchem2024.edurm.ru/>), на базе МГУ – Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева. Для Саранска заключительный этап по химии стал вторым в истории (первый – в 2017), а всего, с учетом других

Таблица 1.1. Результаты финального этапа ВсОШ-2024

Класс	Число участников	Число победителей	Число призеров
9	85	7	35
10	100	9	35
11	113	9	46
<b>Всего</b>	<b>298</b>	<b>25</b>	<b>116</b>

Таблица 1.2. Результаты финального этапа ВсОШ-2024

Класс	Средний балл			
	1 теор. тур (100)	2 теор. тур (100)	Эксперимент (80)	Сумма (280)
9	43.40	38.98	74.92	157.30
10	43.05	49.84	68.73	171.62
11	38.25	41.12	63.18	142.54

предметов, Мордовский университет провел уже 7 финальных этапов ВсОШ. Такой большой опыт помог провести и нынешнюю олимпиаду на самом высоком уровне с точки зрения организации. Понравилось всем – и участникам, и руководителям команд, и членам жюри.

Масштаб олимпиады в точности повторил прошлогодний – 298 участников. Статистические данные по числу участников, победителей и призеров, а также средние баллы по турам и по классам приведены в таблице 1. Общее число победителей и призеров почти совпало с 2023 годом, а вот результаты изменились – в целом, в лучшую сторону. Средний балл в 9-м классе вырос на 20, в 10-м – на 25, а вот в 11 классе понизился почти на 15 баллов. Интересно, что результаты первого, обязательного тура остались почти такими же, как год назад, а различие обусловлено туром по выбору и экспериментальным туром. 9 и 10 класс

сильно прибавили и там, и там, а 11 класс написал тур по выбору значительно хуже, чем в прошлом году.

В таблице 2 приведены граничные баллы между победителями и призерами, а также между призерами и участниками. Самые лучшие результаты у 10-го класса, а в 11-м худшие, опять-таки из-за тура по выбору. Граница победитель/призер в 9-м классе выросла почти на 30 баллов, а в 10-м и 11-м почти не изменилась.

Научное содержание Олимпиады было традиционным. В первом, обязательном туре участникам было предложено 5 задач (по 20 баллов), в туре по выбору надо было решить 4 задачи (по 25 баллов) – 9-классникам из двух разделов химии, 10-классникам из трех, а 11-классникам засчитывалось по одной задаче из четырех разделов – неорганической, органической, физической химии, химии и жизни.

Таблица 2. Граничные баллы победителей и призеров (максимум – 280)

Класс	Победитель. Высший балл	Победитель. Низший балл	Призер. Высший балл	Призер. Низший балл
9	248.0	226.0	223.0	159.0
10	254.15	221.5	218.75	176.25
11	250.75	198.5	198.0	151.25

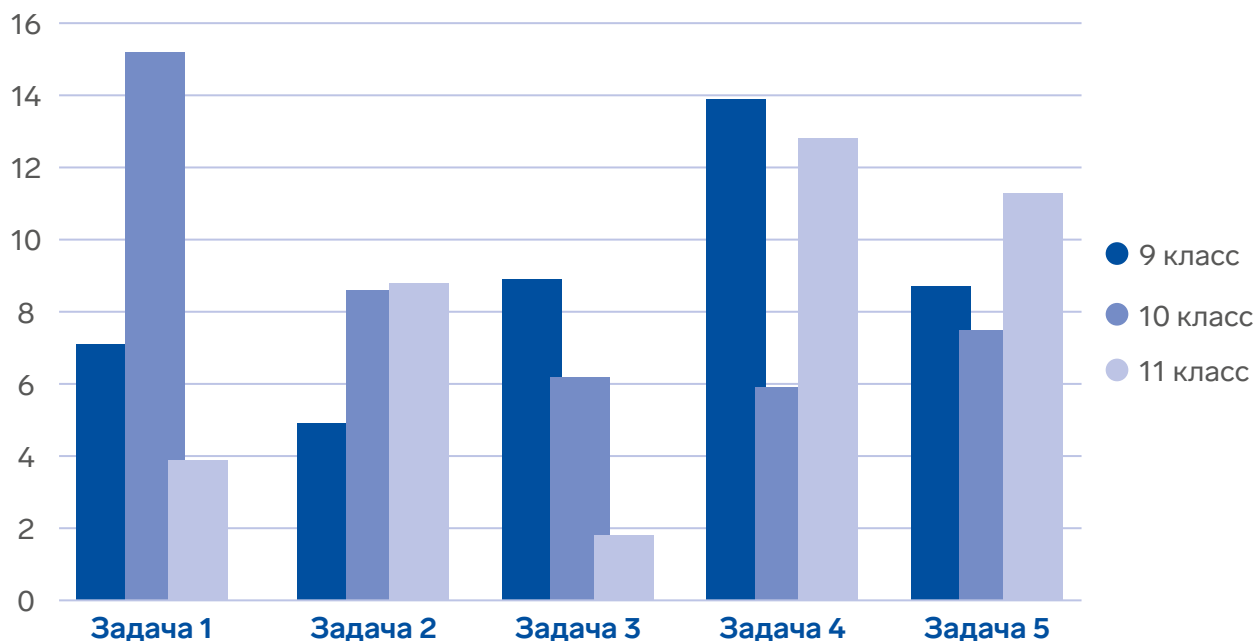


Рисунок 1. Средние баллы за задания обязательного тура (максимум – 20)

О сложности заданий обязательного тура можно судить по средним баллам (рис. 1). Рекордсменом по легкости (средний балл 15.2) стала задача 10-1, посвященная свойствам сульфидных минералов, а анти-рекордсменом (средний балл 1.8) – задача 11-3, в которой надо было определить состав трех крайне реакционноспособных солей, которые, как правило, образуются в качестве интермедиатов в различных органических реакциях.

Экспериментальный тур также был традиционным. В 9-м классе было дано 10 растворов (бесцветных, желтых и голубых) индивидуальных веществ. Не используя дополнительных реактивов, надо было идентифицировать эти вещества. 10-й и 11-й классы решали задачи по аналитической химии: 10-й класс определял концентрацию борной кислоты в растворе титрованием щелочью в присутствии глицерина. А 11-й класс исследовал влияние температуры на растворимость хлорида свинца, которая определялась методом

комплексометрического титрования. Во всех экспериментальных заданиях, как обычно, значительную роль играли теоретические вопросы. Судя по баллам (табл. 1.2), качественный анализ намного проще количественного.

Тексты всех заданий теоретических туров с решениями уже выложены на официальной странице финального этапа: <https://vsoshchem2024.edurm.ru/> Мы коротко расскажем о тех из них, которые имеют непосредственное отношение к теме номера – термодинамике.



## Задачи по термодинамике

В обязательном туре из трех задач по физхимии термодинамике было посвящено две. В 9-м классе рассматривалось простое гетерогенное равновесие образования монооксида углерода (автор – С.И. Каргов). Это – хорошая классическая задача на расчет равновесного состава в различных условиях. Наибольший интерес представляют качественные вопросы 3 и 4 о влиянии инертного газа на равновесие при постоянном давлении и при постоянном объеме. В силу простоты задачи и важности данной темы мы приведем текст задачи полностью, без решения, но с ответами.

1. В замкнутый сосуд объёмом 1.10 л, содержащий некоторое количество графита, поместили 17.6 г  $\text{CO}_2$ . Сосуд нагрели до 1000 °С, в результате установилось равновесие



Средняя молярная масса газовой смеси в сосуде в состоянии равновесия оказалась равна 32 г/моль.

Рассчитайте общее равновесное давление в сосуде (в бар), равновесные парциальные давления  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (в бар) и константу равновесия  $K_p$  протекающей в сосуде реакции.

2. Сколько граммов  $\text{CO}_2$  нужно поместить в сосуд при условиях из пункта 1, чтобы средняя молярная масса газовой смеси в состоянии равновесия оказалась равна 36 г/моль?

3. Если в равновесную смесь добавить  $\text{He}$  при постоянном объёме до увеличения общего давления в 2 раза, как это повлияет на равновесное количество  $\text{CO}$ ? Дайте качественный (без расчёта) ответ:

- а) увеличится,
- б) уменьшится,
- в) не изменится,
- г) недостаточно данных для ответа.

Объясните свой ответ (ответ без объяснения не засчитывается).

4. Если в равновесную смесь добавить He при постоянном давлении до увеличения общего объема в 2 раза, как это повлияет на равновесное количество CO? Дайте качественный (без расчёта) ответ:

- а) увеличится,
- б) уменьшится,
- в) не изменится,
- г) недостаточно данных для ответа.

Объясните свой ответ (ответ без объяснения не засчитывается).

5. Пусть в сосуде изначально находилось 7.2 г графита. Сколько граммов CO<sub>2</sub> нужно поместить в сосуд при условиях из пункта 1, чтобы при установлении равновесия осталось следовое (близкое к нулю) количество графита?

В задаче для 10-го класса (автор – Б.К. Курамшин) рассматривалась термодинамика гидролиза иона магния в водном растворе. Исследовалось влияние энтальпийного и энтропийного факторов. Изюминкой задачи стал анализ дополнительного процесса – образования олигомера гидроксокациона MgOH<sup>+</sup>.

В туре по выбору было две задачи по термодинамике, из них одна – самая легкая (автор – Д. Н. Болматенков) – была доступна только 9 классу. В ней анализировались зависимости термодинамических параметров плавления и полиморфных переходов алканов от числа атомов углерода. А с помощью уравнения Клапейрона, которое дано в условии, надо было оценить влияние давления на полиморфный переход в одном из алканов.

В другой задаче (автор – Б.К. Курамшин), которая оказалась невероятно популярной среди всех классов, исследовалась термодинамика диссоциации многоосновных кислот и была сделана попытка оценить энтропийный вклад на различных ступенях диссоциации с помощью статистического подхода в приближении полной независимости разных кислотных групп. Задача с интересной идеей и хорошей математикой, но немного умозрительная. Достаточно сказать, что ответом на последний пункт служила 15-я ступень диссоциации 26-основной кислоты.

В целом, прошедшая олимпиада подтвердила, что термодинамика – это наиболее популярный раздел физхимии в олимпиадах, ведь одни и те же универсальные законы управляют огромным разнообразием химических явлений во всех агрегатных состояниях.





# Задачный практикум по термодинамике

## Ерёмин Вадим Владимирович

руководитель XIV химической образовательной программы,  
профессор МГУ, доктор физико-математических наук

*"–Как это Вы ловко ..., Виктор Викторович!  
– Достигается упражнением!"  
М.А. Булгаков. "Дни Турбиных"*

### Важнейшие формулы

$$S = k \ln W$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{const}$$

Задачный практикум – относительно новое понятие. Оно появилось в "Сириусе" во время образовательных программ для учителей и впоследствии успешно применялось в работе с одаренными школьниками – главной целевой аудиторией "Сириуса".

Главная идея задачного практикума – известная и очевидная: лучший способ глубоко понять ту или иную тему – это решение задач. Но форма практикума новая: решение заведомо избыточного числа задач, разбитых на уровни сложности, за ограниченное время. Это позволяет применять один и тот же набор задач к очень "гетерогенной" аудитории, состоящей одновременно из очень сильных, менее сильных и даже откровенно слабых учеников (или учителей). При этом ученик сам выбирает, какие задачи и сколько их он будет решать. Разбиение на уровни гарантирует доступность практикума для любой аудитории, а свобода выбора обеспечивает индивидуальность обучения.

Задачный практикум можно применять как на уроке для всего класса, так и для индивидуальной работы. В последнем случае можно решать задачи на время и на выбор, что особенно важно для олимпиадной подготовки, или по порядку не торопясь – для того, чтобы хорошо разобраться в данной теме.

Задачный практикум – это не краткий задачник. В нем нет однотипных задач, которые позволяют хорошо освоить технологии решения. Зато приведены важнейшие типы задач по каждой теме.

Представленный ниже задачный практикум посвящен теме номера, химической термодинамике. В нем представлены три раздела термодинамики, которые наиболее часто встречаются в олимпиадах и в курсе химии углубленного уровня: 1) термохимия, 2) Второй закон термодинамики, 3) химическое равновесие. Приложения термодинамики к растворам, фазовым превращениям и электрохимическим процессам не рассматриваются.

Даже в самом кратком виде практикум содержит 45 задач. Уровень задач варьируется от тренинга к вступительным экзаменам в МГУ до международных олимпиад. Подробное решение всех задач занимает довольно много места, поэтому мы приведем лишь ответы вместе с подсказками и указаниями на типичные ошибки. Последние надо использовать, только если ответ не сходится.

Обратите внимание на краткость списка формул! Приведены только важнейшие из них, которые, безусловно, надо хорошо знать.

## Часть 1. Термохимия

### Уровень 1

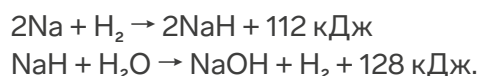
**1.** Теплота сгорания сульфида меди(II) равна 405 кДж/моль. Продукты сгорания – оксид меди(II) и оксид серы(IV). Составьте термохимическое уравнение реакции. При сгорании образца сульфида меди(II) выделилось 162 кДж теплоты. Сколько граммов оксида меди(II) образовалось?

**2.** При взаимодействии 12 л водорода и 8 л кислорода в определенных условиях выделилось 100 кДж теплоты. Сколько теплоты выделится при взаимодействии 12 л водорода с 3 л кислорода в этих же условиях?

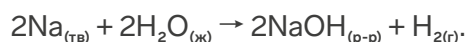
**3.** Теплота сгорания метана равна 800 кДж/моль, а этана – 1500 кДж/моль. Сколько выделится теплоты при сгорании 1000 л (25 °С, 1 атм) природного газа, содержащего 90 об.% метана и 10 об.% этана?

**4.** При растворении в воде 1 моль  $\text{CuSO}_4$  выделяется 66.5 кДж теплоты, а при растворении 1 моль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  поглощается 11.93 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из безводной соли (в кДж/моль).

**5.** Даны теплоты реакций:



Рассчитайте теплоту реакции



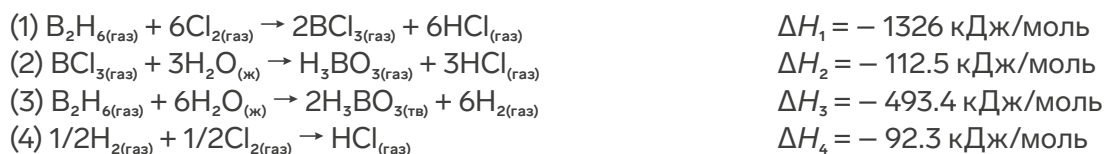
Сколько выделится теплоты при растворении 0.69 г натрия в воде?

## Уровень 2

- 6.** Теплоты сгорания метана  $\text{CH}_4$  и ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  равны, соответственно, 800 и 1300 кДж/моль. При сжигании 200 л (н.у.) смеси этих газов выделилось 8482 кДж теплоты. Рассчитайте объемы газов в смеси и относительную плотность этой смеси по водороду.
- 7.** Для зимнего отопления квартиры площадью 50 м<sup>2</sup> требуется один миллиард калорий в месяц (1 кал = 4.184 Дж). Эта теплота производится путём сжигания природного газа или угля. Считая, что природный газ – это чистый метан, а уголь – чистый углерод, рассчитайте, сколько кубометров углекислого газа (в пересчете на н. у.) ежемесячно выделяется в атмосферу при отоплении одной квартиры газом или углём. Теплоты сгорания метана и углерода равны 802 кДж/моль и 393.5 кДж/моль, соответственно.
- 8.** Теплота растворения натрия в воде равна 184 кДж/моль, а теплота растворения оксида натрия в воде равна 238 кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования оксида натрия, если теплота образования жидкой воды равна 286 кДж/моль.
- 9.** Энтальпия испарения графита равна 717 кДж/моль, а энергия связи между всеми слоями графита составляет 18 кДж/моль. Оцените энергию связи между атомами углерода в графеновом слое.
- 10.** При растворении 10.0 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в избытке воды выделяется 2.368 кДж теплоты, а при растворении 10.0 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  поглощается 2.339 кДж теплоты. Рассчитайте мольную энтальпию образования кристаллической соды из безводной соли (в кДж/моль).
- 11.** Энергией сопряжения ароматической системы называют разность между энергией гипотетической системы с тем же углеродным скелетом, содержащей изолированные двойные связи, и энергией ароматической системы. При полном гидрировании 1 моль нафталина выделяется 355 кДж теплоты, а при гидрировании 1 моль циклогексена выделяется 121 кДж теплоты. Рассчитайте энергию сопряжения в нафталине.

## Уровень 3

- 12.** (Межнар) Даны энтальпии реакций при 300 К:



Рассчитайте энтальпию сублимации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при 300 К.

- 13.** Энтальпия образования диоксида кремния равна –911 кДж/моль, а энергия связи  $\text{O}=\text{O}$  составляет 497 кДж/моль. Рассчитайте энергию связи  $\text{Si}-\text{Si}$  и оцените энтальпию испарения кремния, если энергия связи  $\text{Si}-\text{O}$  равна 466 кДж/моль.

14. (Вступительный экзамен, МГУ) При сгорании 4.48 л (н. у.) смеси циклопропана и пропана образовались углекислый газ и жидкая вода, и выделилось 431.1 кДж теплоты. Используя данные таблицы, определите объемные доли углеводородов в смеси и рассчитайте объем кислорода, затраченного на сжигание (н. у.). Рассчитайте теплоту образования  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ .

Вещество	Теплота образования $Q_{\text{обр}}$ кДж/моль	Теплота сгорания $Q_{\text{сгор}}$ кДж/моль
$\text{C}_3\text{H}_{6(\text{газ})}$	-53.3	2091.2
$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{газ})}$	103.9	2219.8

15. ("Ломоносов", 9 класс) Известно, что энергии связей S=O в оксидах серы различаются: в  $\text{SO}_2$  энергия связи на 13% больше, чем в  $\text{SO}_3$ . Справочные данные: теплоты образования оксидов серы:

$$Q_{\text{обр}}(\text{SO}_{2(\text{г})}) = 297 \text{ кДж/моль,}$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{SO}_{3(\text{г})}) = 396 \text{ кДж/моль;}$$

энергия связи в молекуле кислорода:

$$E(\text{O}=\text{O}) = 498 \text{ кДж/моль.}$$

Найдите энергию связи S=O в  $\text{SO}_2$  и в  $\text{SO}_3$ .

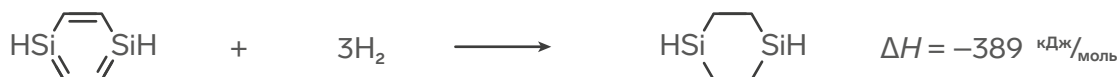
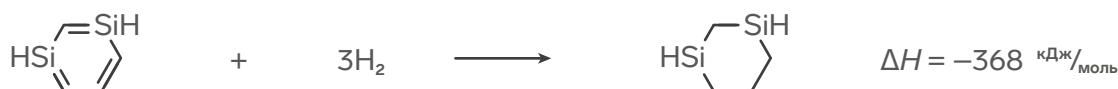
16. В таблице приведены значения энтальпий образования и растворения в воде некоторых соединений:

Вещество	$\text{NaOH}_{(\text{тв})}$	$\text{HCl}_{(\text{г})}$	$\text{HNO}_{3(\text{ж})}$	$\text{NaCl}_{(\text{тв})}$	$\text{NaNO}_{3(\text{тв})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta H_{\text{обр}}$ кДж/моль	-425.6	-92.3	-174.1	-411.1	-466.7	-285.8
$\Delta H_{\text{раств}}$ кДж/моль	-44.5	-74.8	-33.3	3.9	?	-

Используя эти данные, рассчитайте:

- энтальпию реакции нейтрализации;
- энтальпию растворения  $\text{NaNO}_3$ .

17. Оцените энергию сопряжения в бензоле и в 1,4-дисилабензоле, используя следующие данные:

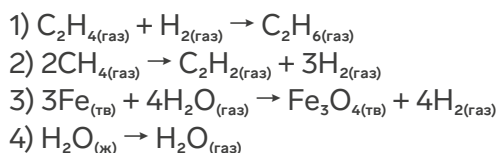


## Часть 2. Энтродия и энергия Гиббса

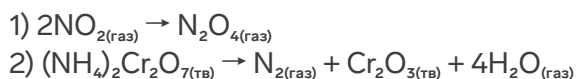
### Уровень 1

1. В какой из перечисленных ниже реакций изменение энтропии:

- а) наибольшее,  
б) наименьшее?  
Кратко объясните.



2. Ниже приведены примеры двух самопроизвольных при определенных условиях реакций. Для каждой из этих реакций определите знаки  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  при этих условиях. Кратко объясните.



### Уровень 2

5. В реакции  $Ag_2O(тв) \rightarrow 2Ag(тв) + 1/2O_2(г)$  изменение энергии Гиббса  $\Delta G = 19$  кДж/моль при 400 К и  $\Delta G = 6$  кДж/моль при 600 К. Найдите  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции, считая, что они не зависят от температуры. При какой температуре  $\Delta G = 0$ ?

6. В таблице приведены данные о двух аллотропных модификациях  $SiO_2$  при комнатной температуре. При какой температуре (в К) эти две фазы могут сосуществовать? Примите, что энтальпия и энтропия не зависят от температуры.

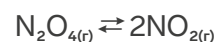
	$\Delta_f H$ , кДж/моль	$S$ , Дж/(моль·К)
кварц	-910.7	41.84
кристаллит	-908.0	42.93

3. Рассчитайте энтропию образования твердого  $XeF_4$  из простых веществ, если известны следующие величины:

Вещество	$Xe(газ)$	$F_2(газ)$	$XeF_4(газ)$
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	169.7	202.8	324.0

Энтропия сублимации  $XeF_4$  равна 105.6 Дж/(моль·К).

4. Предскажите, какой фактор – энтальпийный или энтропийный – будет определять направление реакции



при высокой температуре?

7. В данном наборе содержится 45 задач в трех разделах, в каждом из которых по три уровня. Представьте, что вы должны выбрать по одной (любой) задаче из каждого уровня каждого раздела. Насколько уменьшится энтропия после того, как выбор сделан?

8. Вещество **A** обратимо изомеризуется в вещество **B** (оба – идеальные газы). При 25°C в равновесной смеси содержится 25% **A**, а при 35°C – 35% **A**. Определите знаки  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  для реакции.

### Уровень 3

9. Пользуясь статистическим определением энтропии, оцените  $\Delta S$  реакции изотопного обмена (в Дж/(моль·К)):



10. Восемь одинаковых молекул распределены по 2 ячейкам. Какова вероятность того, что:

- все 8 молекул окажутся в одной ячейке (все равно, какой);
- в двух ячейках будет одинаковое число молекул? Обобщите результат на  $N$  молекул.

11. Пользуясь данными, приведёнными в таблице, оцените, при каком минимальном давлении (в атм) графит может превратиться в алмаз при температуре 500 К.

	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , кДж/(моль·К)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
графит		5.69	2250
алмаз	1.828	2.36	3510

Подсказка. Мольная энергия Гиббса твердого вещества зависит от давления следующим образом:  $G_m(P) = G_m(P^\circ) + V_m(P - P^\circ)$ .

## Часть 3. Химическое равновесие

В этом разделе принимается, что энтальпия и энтропия реакций не зависит от температуры.

### Уровень 1

1. Приведите пример обратимой реакции, в которой при добавлении водорода равновесие смещается вправо, а давление на положение равновесия не влияет. Объясните свой выбор.

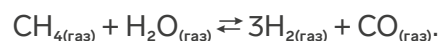
2. В обратимой реакции  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  константа равновесия при некоторой температуре равна 5. Смешали 4 моль вещества **A**, 2 моль вещества **B** и дождались установления равновесия. Найдите состав равновесной смеси (в молях).

3. Константа равновесия реакции



при некоторой температуре равна  $K_p = 0.11$ . Чему равны равновесные давления газов при этой температуре и общем давлении 10 бар?

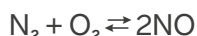
4. Метан при сильном нагревании реагирует с водяным паром по обратимой реакции:



В равновесной смеси при общем давлении 2 бар содержится 6 моль водорода, 1 моль воды, 1 моль метана и 2 моль угарного газа. Рассчитайте константу равновесия, выраженную через давления,  $K_p$ , для данной реакции.

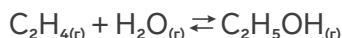
## Уровень 2

5. В обратимой реакции



константа равновесия при некоторой температуре равна 16. Вещества  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  смешали в мольном соотношении 1:1 и дождалась установления равновесия. Чему равен выход  $\text{NO}$ ?

6. Константа равновесия синтеза этанола



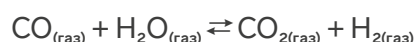
при определенной температуре равна  $K_p = 0.004$ . Этилен и пары воды смешали в соотношении 1:1. Запишите выражение для константы равновесия  $K_p$  и рассчитайте парциальные давления всех газов в равновесной смеси при этой температуре и общем давлении 70 бар.

7. (ВсОШ, 2023). Константа диспропорционирования  $\text{Ti}^{3+}$  на  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{TiO}^{2+}$  при 298 К равна  $1.12 \cdot 10^{-8}$ . Найдите степень диспропорционирования при  $\text{pH} = 2$ .

8. Термическое разложение метана – важный промышленный процесс, который, в зависимости от условий, может приводить к различным ценным веществам. При нагревании метана в замкнутом реакторе до  $1000^\circ\text{C}$  образуются сажа и смесь двух газов, имеющая плотность 0.652 г/л при общем давлении 10 бар. Определите состав смеси (в мольных %), рассчитайте давления газов и константу равновесия  $K_p$ .

9. При нагревании ксилольного раствора соединения **A** оно претерпевает изомеризацию с образованием равновесной смеси соединений **D** и **E**. Установлены следующие молярные соотношения: **D** : **E** = 1 : 40 при  $50^\circ\text{C}$  и **D** : **E** = 1 : 20 при  $120^\circ\text{C}$ . Рассчитайте энтальпию превращения **D** в **E**.

10. Важной стадией промышленного получения водорода является реакция сдвига:



Используя приведенные ниже данные, рассчитайте константу равновесия и равновесный выход водорода из стехиометрической смеси  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $600^\circ\text{C}$ .

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , кДж/(моль·К)
$\text{CO}_{(\text{газ})}$	-110.5	197.7
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$	-241.8	188.8
$\text{CO}_{2(\text{газ})}$	-393.5	213.7
$\text{H}_{2(\text{газ})}$		130.7

11. В реакции

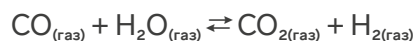


равновесная газовая смесь содержит 50% метана по молям при температуре 1273 К. Используя справочные данные, найдите общее давление (в бар).

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , кДж/(моль·К)
$\text{C}_{(\text{тв})}$		5.7
$\text{H}_{2(\text{газ})}$		130.7
$\text{CH}_{4(\text{газ})}$	-74.8	186.3

### Уровень 3

12. Важной стадией промышленного получения водорода является реакция сдвига:



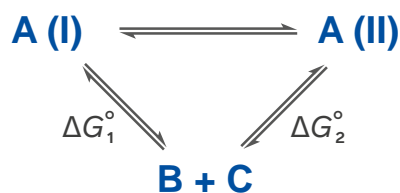
Если смешать CO и H<sub>2</sub>O в мольном соотношении 1 : 3, то в равновесной смеси эти вещества окажутся в мольном соотношении 1 : 5. Если же смешать CO и H<sub>2</sub>O в мольном соотношении 1 : 5, то в равновесной смеси эти вещества окажутся в мольном соотношении 1 : x. Рассчитайте константу равновесия и найдите x.

13. Определите стандартную энтропию гидроксид-иона при 25°C. Ионное произведение воды при этой температуре равно  $1.0 \cdot 10^{-14}$ .

Частица	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , кДж/(моль·К)
H <sup>+</sup> (водн)	0	0
OH <sup>-</sup> (водн)	-229.9	?
H <sub>2</sub> O(ж)	-285.8	69.95

14. При нагревании CaCO<sub>3</sub> разлагается на CaO и CO<sub>2</sub>. При 840°C равновесное давление углекислого газа над карбонатом равно 0.4 бар, а при 900°C – 1.0 бар. Каково равновесное давление CO<sub>2</sub> (в бар) при 973°C?

15. (Межнар) Вещество **A** может находиться в двух близких по энергии формах, **A(I)** и **A(II)**. Каждая из форм способна разлагаться с образованием одних и тех же продуктов, **B** и **C**:



Известно, что  $\Delta G_1^\circ = 18.7$  кДж/моль,  $\Delta G_2^\circ = 17.3$  кДж/моль. (Энергии Гиббса приведены для реакций разложения.)

- 1) Рассчитайте равновесные мольные доли форм **A(I)** и **A(II)** в веществе **A** при 25°C.
- 2) Рассчитайте кажущуюся константу равновесия разложения **A** (из обеих форм) на **B** и **C** при 25°C.



**16.** Разложение муравьиной кислоты.

Используем приближение Эллингема – энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

	$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , кДж/(моль·К)
CO <sub>(г)</sub>	-110.5	197.66
CO <sub>2(г)</sub>	-393.5	213.79
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285.8	69.95
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241.8	188.84
H <sub>2(г)</sub>		130.68
HCOOH <sub>(ж)</sub>	-425	131.8
HCOOH <sub>(г)</sub>	-379	248.7

- а) Рассчитайте нормальную температуру кипения муравьиной кислоты. Объясните отклонение полученного результата от экспериментального значения 101°C.
- б) Чему равно равновесное давление пара (в Торр) муравьиной кислоты при 25°C?
- в) Жидкая муравьиная кислота может разлагаться с образованием устойчивых продуктов по двум направлениям. Напишите уравнения двух реакций и определите с помощью расчета или оценки, какой из путей преобладает при термодинамическом контроле.

**17.** (ВсОШ) **Физхимия без цифр.** Рассмотрим обратимую реакцию изомеризации  $A \rightleftharpoons B$ , протекающую при постоянной температуре, с поглощением теплоты и увеличением энтропии. Известно, что  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  реакции не зависят от температуры, а вначале в системе присутствовал только изомер **A**. Константу равновесия обозначим  $K$ , а температуру, при которой в равновесии количества изомеров равны,  $T_\pm$ .

- а) Как связана  $T_\pm$  с термодинамическими функциями реакции?
- б) Найдите равновесную долю продукта,  $\chi_B$ .
- в) Как зависит равновесная доля  $\chi_B$  от температуры? Изобразите качественно график функции  $\chi_B(T)$  в диапазоне температур от  $T \ll T_\pm$  до  $T \gg T_\pm$ . Объясните особенности графика.



# Задачи преподавателей

Подбор и  
редактирование  
задач:

## Дроздов Андрей Анатольевич

руководитель XIV химической образовательной программы,  
доцент МГУ, кандидат химических наук

### Задача 1. Необычная соль

Еремин Вадим Владимирович

Соль **X**, состоящая из трех элементов, – интересный пример изомерии в мире неорганических соединений. Один из двух изомеров этой соли, **X<sub>1</sub>**, образуется из оксида натрия при нагревании до 350 °С в атмосфере газа **Y**, который примерно в 1.5 раза тяжелее воздуха (*реакция 1*). Этот же изомер образуется при пропускании газа **Z** (чуть-чуть тяжелее воздуха) через раствор металлического натрия в жидком аммиаке (*реакция 2*). Анион соли **X<sub>1</sub>** – плоский, имеет форму равнобедренной трапеции.

Более устойчивый изомер, **X<sub>2</sub>**, получают путем восстановления соли **D** (33.3% Na по массе) в водном растворе амальгамой натрия (*реакция 3*). **X<sub>2</sub>** растворим в воде, раствор имеет щелочную среду. Из растворов можно получить кристаллогидраты, гексагидрат содержит около 50% воды по массе. Под действием соляной кислоты и углекислого газа из раствора **X<sub>2</sub>** выделяется газ **Y** (*реакции 4 и 5*).

Установите формулы веществ **X**, **Y**, **Z**, **D** (с расчетом) и напишите уравнения *реакций (1-5)*. Приведите структурную формулу аниона соли **X**. Предположите, чем отличаются анионы солей **X<sub>1</sub>** и **X<sub>2</sub>**.

## Задача 2. Синтез и реакционная способность комплексов

Дроздов Андрей Анатольевич

Нагреванием желтых кристаллов вещества **X** (массовая доля металла **M** 43,92%) получают один из самых известных катализаторов. Известно, что при нагревании **X** с раствором гидроксида калия выделяется бесцветный газ **Y**, выпадает коричневый осадок **Z**, а фильтрат **L** дает белый осадок при действии нитрата серебра. При действии на насыщенный раствор **X** избытка твердого хлорида калия выпадает желтый осадок **X<sub>1</sub>** с массовой долей металла **M** 46,70 %.

При действии на **X<sub>1</sub>** сернистого газа образуется красный раствор, из которого выделяют кристаллы **X<sub>2</sub>**. Действием на **X<sub>2</sub>** раствора 2,2'-дипиридила в диметилсульфоксиде и последующим длительном кипячении получают желтые кристаллы вещества **X<sub>3</sub>**, водный раствор которого проводит электрический ток. Известно, что при нагревании **X<sub>3</sub>** выделяет пары летучей жидкости, превращаясь в дидерный комплекс **X<sub>4</sub>**.

При длительном (12 ч!!!) кипячении раствора **X<sub>3</sub>** в ацетоне с ацетилацетонатом натрия образуется желтый кристаллический продукт **X<sub>5</sub>**, раствор которого проводит электрический ток. При действии на кристаллы **X<sub>5</sub>** раствором иода в ацетоне образуется продукт **X<sub>6</sub>**.

1. Предложите способ получения **X** из простого вещества **M**. Запишите уравнения реакций (без коэффициентов) 1 балл

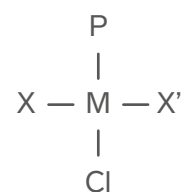
2. Запишите химические формулы веществ 1 балл

3. Изобразите строение веществ (обязательно показать донорные атомы лигандов!) 5 балл

4. Дайте краткое (не более 2-х слов) объяснение необходимости длительного кипячения при проведении реакций, упомянутых в тексте задачи 1 балл

5. На раствор **X<sub>2</sub>** последовательно действовали (а) водным раствором нитрита натрия (эквимольным количеством по отношению к **X<sub>2</sub>**), (б) метиламином, (в) бромной водой? Изобразите структурную формулу конечного продукта. 1 балл

6. Расположите комплексы **M** с трифенилфосфином (**P**) и другими лигандами в порядке уменьшения длины связи Pt-X. 1 балл



<b>X</b>	<b>X'</b>
Cl <sup>-</sup>	CO
Cl <sup>-</sup>	PMe <sub>3</sub>
Cl <sup>-</sup>	Carbene

### Задача 3. Эксперимент по физической химии

Жомин Георгий Михайлович

Для закрепления материала, пройденного на занятиях по физической химии, преподаватель дал ученице Диане задание – изучить термодинамические свойства некоторой соли **A** двухвалентного металла **X**.

Желая получить прекурсор к соли **A** – соль **B** количеством 50 ммоль, Диана поместила брусочек металла **X** массой 10 г, покрытого инертной **X**-проводящей мембраной, в ёмкость с 200 мл воды, которую затем при помощи солевого мостика, содержащего KBr, соединила с 100 мл 2 Н раствора HCl, над которым поддерживалось давление водорода 1 атм. Опустив в раствор HCl графитовый электрод, Диана подключила полученную систему к амперметру. Амперметр показал протекание тока силы 2 А. Обрадовавшись, Диана завела таймер на момент окончания эксперимента и ушла пить чай.

1. Какой объём чая выпьет Диана, если каждые 10 минут в среднем она выпивает одну кружку объёмом 200 мл? Считайте, что в ходе эксперимента сила тока остаётся постоянной.

По окончании эксперимента, Диана заменила амперметр на вольтметр.

2. Какое значение покажет вольтметр?  $E^\circ(X^{2+}/X) = -2.89$  В. Считайте, что мембрана не вносит вклад в значение потенциала

Далее Диане потребовался раствор **I**. Для его приготовления она взяла упаковку распространённой в быту соли **C**, на стёртой грани которой виднелась надпись «...три... .. кислый кислый». Соль **C** Диана прокалила, получив соль **D**, при этом реакция прошла на 80%. К смеси солей **C** и **D** Диана добавила 9 массовых частей воды, получив 100 г раствора **I**. К раствору **I** она добавила раствор соли **B**, при этом в осадок выпала соль **A**.

3. Какие проблемы могут возникнуть при получении соли **A** при помощи только соли **C**? Можно было использовать только соль **D**?

4. Рассчитайте рН раствора **I**. Раствора над осадком соли **A**. рК для кислоты, образующей анион соли **D**, составляют 6.37 и 10.33.

Получив соль **A**, Диана смогла приступить к главному эксперименту. Она поместила 5 г соли в вакуумированный реактор объёмом 1 л и начала нагревать. Зависимость давления от температуры Диана записала в таблицу:

5. Какой процесс происходил с **A** в ходе эксперимента? Рассчитайте его энтальпию и энтропию. Для этого укажите, в каких координатах линеаризуется зависимость и нанесите экспериментальные точки на график в этих координатах.

6. Расшифруйте элемент **X**, а также соединения **A-D**.



# Задачи учителей

Подбор и  
редактирование  
задач:

Учитель  
**Бенета Алёнка Егоровна**

Калининградская область

## Андреев Максим Николаевич

член ЦПМК ВСОШ по химии,  
инженер химического факультета МГУ,  
учитель химии АНО ОШ ЦПМ, кандидат химических наук

### Задача 1. Малыш и Карлсон

Малыш очень любил химию и мечтал о собаке. Ему было грустно, пока он не встретился с проказником Карлсоном. Милый человечек, порыскав по кладовой комнате, притащил бутылку с кислотой, которая, как он утверждал, находясь в желудке человека, способна растворить за неделю целое бритвенное лезвие! И тут началось химическое хулиганство! Первым делом Карлсон бросил в банку кусок мела, который бурно начал растворяться в добавленной кислоте, в результате взаимодействия образовался 11 % раствор соли, а массовая доля кислоты в конечном растворе составила так же 11 %. Он затем перелил остаток кислоты в алюминиевую кастрюлю, а оттуда добавил ее к пищевой соде.

1. О какой кислоте идет речь?
2. Вычислите массовую долю кислоты в исходном растворе.
3. Какой объем кислоты с исходной концентрацией и плотностью 1.05 г/мл потребуется для следующего опыта - полного растворения пачки пищевой соды массой 500 г.
4. Почему ругалась мама Малыша (и за что можно сделать замечание самой маме), когда, вернувшись с работы, увидела кислоту в алюминиевой кастрюле
5. Записать уравнения реакций.

Учитель

Бобунова Светлана Павловна

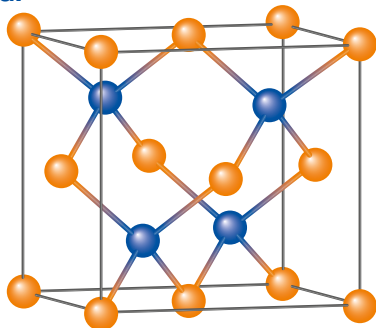
Красноярский край

## Задача 2. Немного о полиморфизме

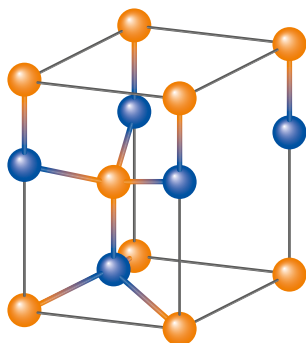
Соединение **A** состоит из атомов химических элементов **X** и **Y**. Известно, что **A** встречается в природе в виде двух кристаллических форм **B** (рис. а) и **B'** (рис. б). Более стабилен полиморф **B**. Полиморф **B'** можно получить при нагревании **B** до 1020°C.

На соединение **A** подействовали соляной кислотой, выделился газ **Г** (реакция 1). Газ **Г** пропустили через раствор йода, при этом выпал осадок **Д**, образованный атомами химического элемента **Y** (реакция 2). Осадок отделили и растворили в концентрированном растворе гидроксида натрия (реакция 3). В раствор, оставшийся после реакции 1, добавили избыток раствора гидроксида натрия, при этом образовалась комплексная соль **Е** (реакция 4).

а.



б.



1. Определите координационные числа катионов и анионов в структурных типах **B** и **B'**, число формульных единиц в элементарной ячейке, молярную массу соединения **A**.
2. Определите тип структуры элементарной ячейки **B**, **B'**.
3. Рассчитайте плотность полиморфа **B**.
4. Определите формулы всех соединений, ответ обоснуйте.
5. Запишите уравнения, описанных реакций.
6. Напишите тривиальные названия минералов **B** и **B'**.

Дополнительная информация:

1. Плотность **B** – 4.090 г/см<sup>3</sup>, а параметр элементарной ячейки – 0.54109 нм (рис. а)
2. Параметры элементарной ячейки **B'**:  $a = b = 0.3820$  нм,  $c = 0.6260$  нм, угол в основании 60° (рис. б)



### Задача 3. Загадочная тройка

Учитель  
Зуева Елена Анатольевна

Липецкая область

Имеются три вещества А, Б, В, в состав которых входит один и тот же одинаковый катион. Вещества А и Б реагируют с раствором серной кислоты с выделением бесцветных газов, соответственно Г и Д, которые могут реагировать между собой с образованием твердого вещества Е. При горении вещества Е вновь образуется газ Г. Пропуская газы Г и Д через раствор щелочи, можно получить соответственно вещества А и Б. Вещество В с раствором серной кислоты не реагирует, но вступает во взаимодействие с растворимыми солями бария, например, хлоридом, образуя при этом нерастворимый в воде и кислотах осадок. Известно, что массовая доля кислорода в веществе В составляет 17,68%.

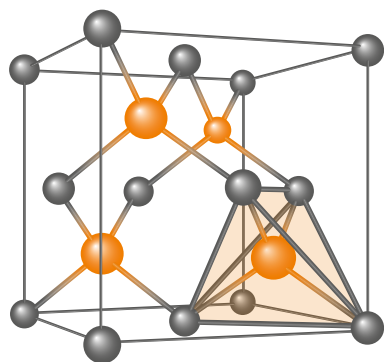
1. Определите, что из себя представляют вещества А, Б, В, назовите их.
2. Составьте уравнения соответствующих реакций.

### Задача 4. Изумрудная задача

Учитель  
Рагозина Анжелика  
Сергеевна

Белгородская область

В XVIII-XIX веке насыщенного изумрудного цвета ткани добывались с помощью соединений неметалла А. При контакте с кожей изделий, содержащих в своем составе этот элемент, у людей появлялись сыпь, нарывы и язвы.



На рисунке представлена элементарная ячейка вещества С. Параметр ячейки составляет  $a = 5,66 \text{ \AA}$ .

При нагревании на воздухе простое вещество А легко загорается, образуя при этом кислотный оксид В. В случае продолжительного нагревания порошка алюминия с веществом А в инертной атмосфере происходит образование бинарного соединения С. Под действием азотной кислоты (конц.) и воды на вещество В образуется кислота Д. При добавлении к веществу Д гидроксида натрия происходит образование раствора Е, который в реакции с цинком и соляной кислотой образует вещество F, способное быстро разлагаться при температуре 300-400 °С с образованием черного блестящего налета. При действии на раствор F нитрата серебра образуется раствор содержащий В.

Задание:

1. Определите вещества А- G, описанные в тексте. Запишите формулы этих веществ и назовите их.
2. Напишите уравнения химических реакций для превращений А - F.
3. Рассчитайте плотность  $\rho$  вещества С, представленного на рисунке.



# Задачи победителей конкурса задач

Подбор и  
редактирование  
задач:

## Жомин Георгий Михайлович

студент ФНМ МГУ, учитель химии АНО ОШ ЦПМ,  
преподаватель XIV химической образовательной программы

## Мелихова Арина

Калининградская область

Соединение	Массовая доля X, %	Массовая доля N, %
Б	87.08	–
Г	67	5.8
Д	60.8	...
Е	54.2	14.1

## Задача 1.

Металл **X** белого цвета, является самым тепло- и электропроводным, а также не реагирует с кислотами-неокислителями. Металл **X** растворили в концентрированной азотной кислоте (*реакция 1*). При этом образовалась соль **A**. Далее, к получившемуся раствору соли **A** добавили пероксодисульфат калия и гидроксид калия. В результате реакции образовался черный осадок смешанного оксида **B** (массовая доля **X** – 87,08%). (*реакция 2*) К оксиду **B** добавили раствор соляной кислоты, при этом выделился желто-зеленый газ и образовался белый творожистый осадок вещества **B**. (*реакция 3*)

Часть полученного осадка **B** растворили в концентрированном растворе вещества **A** с образованием комплексного соединения **Г**. (*реакция 4*) Другую часть соединения **B** растворили в избытке 10% раствора аммиака, получив соединение **Д**. (*реакция 5*) К третьей порции **B** добавили раствор цианида калия и получили соединение **Е**, которое в твердом виде представляет собой белые кристаллы. (*реакция 6*)

Соединение **Е** также используется при очистке металла **X**, являясь продуктом одной из стадий. Для очистки металла **X**, последний растворяют в цианиде калия с пропуском кислорода. (*реакция 7*) В ходе этой реакции образуется раствор соединения **Е**, к которому затем добавляют цинк для получения чистого **X**. (*реакция 8*)

В таблице приведены массовые доли элемента **X** в некоторых из выше представленных соединений.

## Задача 2. Дискредитированный полианит

Лейсан Шакирова

Татарстан

Минерал **A** с формулой  $XU_n$  кристаллизуется в структурном типе рутила, образуя кристаллическую решетку с тетрагональной сингонией. Элементарная ячейка (см. рисунок) данного минерала имеет плотность  $5.026 \text{ г/см}^3$  и параметры  $a = b = 4.471 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8745 \text{ \AA}$ .

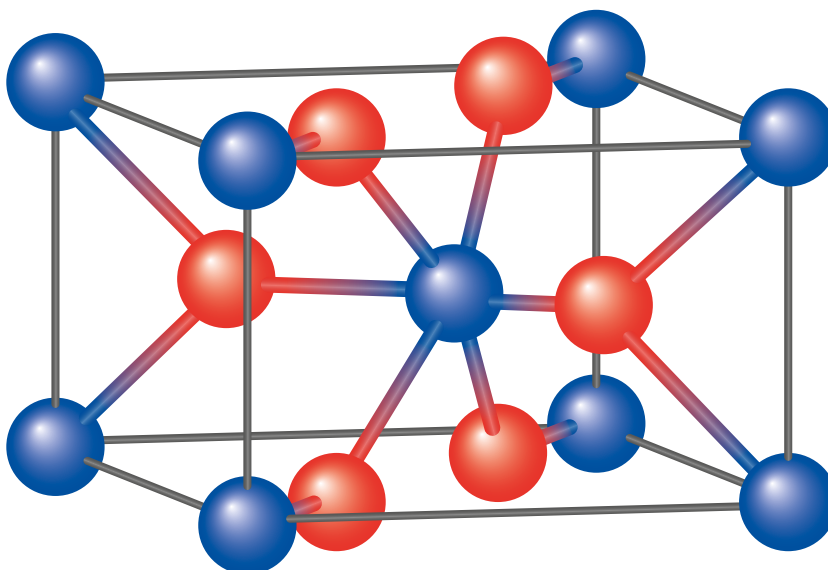
1. Определите  $n$  в формуле минерала и рассчитайте его молярную массу.

Известно, что массовая доля одного из элементов, образующих минерал, в 1.717 раз больше массовой доли другого.

2. Установите состав минерала **A** и приведите его тривиальное название. Ответ подтвердите расчётом.

В 1774 году шведский химик Карл Шееле проводил реакцию между веществом **A** и соляной кислотой, результатом которой было выделение газа **B** (*реакция 1*). Также данный минерал нашел своё применение в качестве катализатора: например, в разложении пероксида водорода (*реакция 2*) и хлората калия (*реакция 3*). При прокаливании минерала **A** при температуре  $530\text{--}585 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит его разложение (*реакция 4*) на бесцветный газ **C** и твердое вещество **D** с плотностью  $5.03 \text{ г/м}^3$  и элементарной ячейкой кубического типа (параметр  $a = 9,41 \text{ \AA}$ , число формульных единиц  $z = 16$ ).

3. Напишите уравнения *реакций 1-4*, установите формулы веществ **B**, **C** и **D**. Состав вещества **D** подтвердите расчетом.



### Задача 3. В недрах тундры

Зубарева Варвара

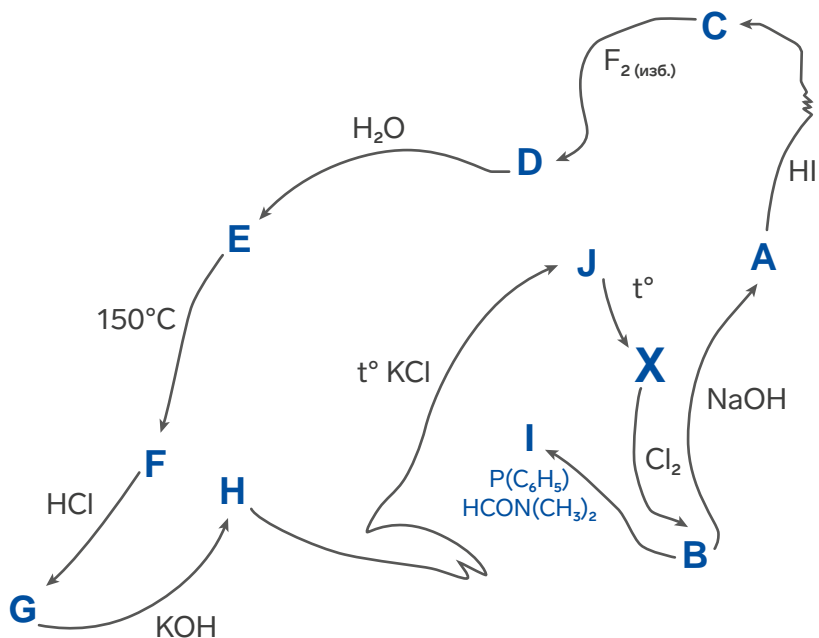
Татарстан

Элемент **X**, образующий простое вещество **A**, обладает рядом интересных свойств. Соли этого элемента обладают разнообразной окраской от ярко-жёлтой до насыщенно тёмно-красной, что и подчёркивается в его названии. Кроме того, вещество **A**, как и его соседи в таблице Менделеева, показывает высокую инертность по отношению к кислотам и обладает высокой плотностью.

Для элемента **X** получено множество комплексов, и одним из самых известных является соединение **I** ( $\omega(\text{X}) = 24.63\%$ ,  $\omega(\text{O}) = 2.05\%$ ), имеющее интересную способность к обратимому связыванию кислорода. Соединения **B** и **F**, как и **H** и **J**, имеют одинаковый качественный состав, а массовая доля кислорода в **E** равна 28.75%. В реакции **C** → **D** есть промежуточный продукт с той же с.о., что и в **B**.

1. Запишите формулы веществ **A-I**. Расшифруйте цепочку превращений и запишите уравнения реакций. В реакции получения **I** в качестве продукта запишите только загаданное соединение. Какое тривиальное название имеет **I**?

2. Комплекс **I** способен реагировать с  $\text{S}_4\text{N}_4$ , при этом в реакции образуется только вещество **K** и трифенилфосфин. Изобразите структуру **K**, учитывая что  $\text{S}_4\text{N}_4$  выступает как тридентатный лиганд. При действии на раствор **F** нитрата серебра образуется осадок **G**.



**А еще Сириус - это мотивация работать**

Ульяна Попова, Санкт-Петербург

**Мне больше нравится решать задачи, так  
как правильный ответ всегда есть**

Анастасия Мирзакулова, Ярославль







# Современная химическая термодинамика

## Успенская Ирина Александровна

Профессор, зав. лабораторией химической термодинамики химического факультета МГУ  
доктор химических наук

*«Никакой ученый не думает формулами. Прежде чем физик начнет вычислять, он должен иметь в своем уме ход рассуждений. Они же, в большинстве случаев, могут быть изложены в простых словах. Вычисления и формулы — следующий шаг»*

*А. Эйнштейн*

Химическая термодинамика — наука о движущих силах процессов и результатах превращения веществ, помещенных в определенные условия. Термодинамика строится на основе фундаментальных принципов, которые справедливы для любой термодинамической системы, независимо от конкретной природы образующих ее составляющих. Если сформулировать одну из основных задач химии как предсказание возможности получения интересующих веществ и материалов из доступных реагентов при реализуемых на практике температурах и давлениях, становится очевидной роль термодинамики в химии. В настоящее время разработка любой новой химической технологии начинается с моделирования фазовых и химических равновесий, тепло- и массообменных процессов, для чего и используется аппарат термодинамики.

Если кратко сформулировать основные особенности современной химической термодинамики, то можно выделить три тезиса:

- 1.** это весьма «немолодая», но очень востребованная фундаментальная наука; ее теоретический аппарат был разработан около 100 лет назад, сейчас развиваются, в основном, экспериментальные и расчетные методы термодинамики, ориентированные на решение прикладных задач;
- 2.** термодинамика — междисциплинарная наука, ее основа — физика с мощным математическим аппаратом, но самые актуальные приложения термодинамики сегодня — химия, химическая технология и материаловедение;
- 3.** термодинамика — командная наука; успешны те коллективы, которые объединяют экспериментаторов и вычислителей; такое объединение позволяет сократить объем длительных и дорогостоящих экспериментов, получая желаемый результат в разумные временные сроки, что чрезвычайно важно в условиях быстро меняющегося мира.

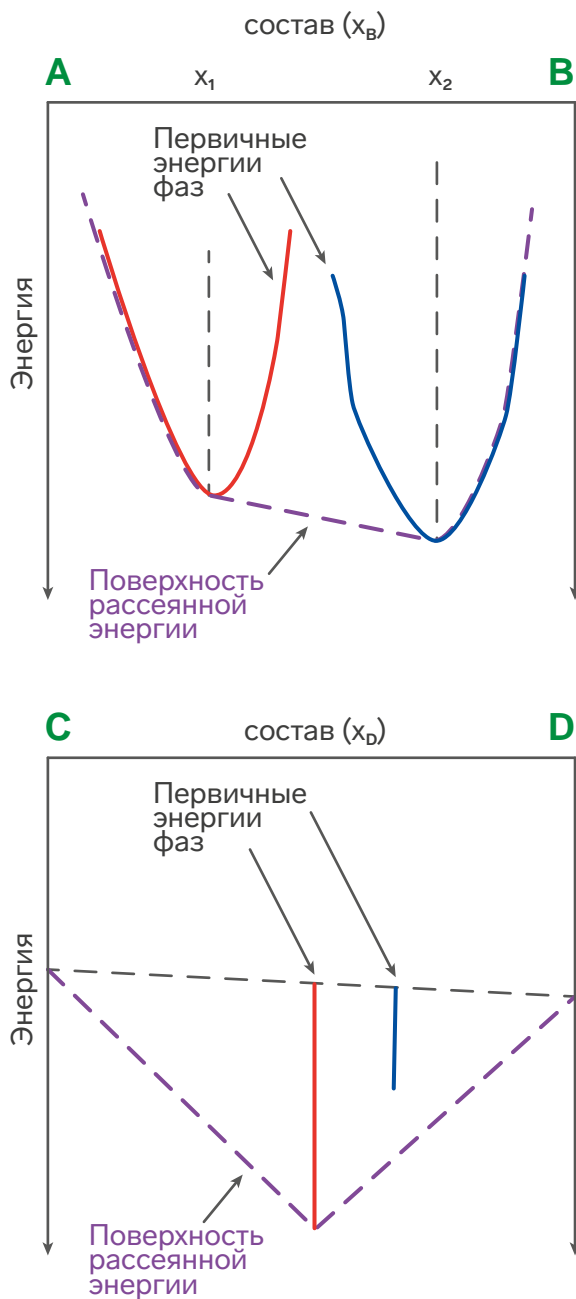
Теоретические основы термодинамики были сформулированы в конце XIX-начале XX века благодаря работам таких всемирно известных физиков, как Уильям Томсон (лорд Кельвин), Джеймс Джоуль, Юлиус фон Майер, Людвиг Больцман, Рудольф Клаузиус, Никола Сади Карно, Макс Планк и ряда других. Этот перечень был бы неполным без упоминания двух выдающихся ученых, имена которых вписаны золотыми буквами в историю именно химической термодинамики — Джозайя Вилларда Гиббса и Якоба Вант-Гоффа.

Многие десятилетия в химической термодинамике главенствовали теоретические воззрения Я. Вант-Гоффа, которые в самом общем виде он сформулировал в далеком 1903 г.: «Закон Карно-Клаузиуса можно применять на деле, или выполняя так называемые круговые процессы, или же вводя отвлеченные физические понятия, математические функции, энтропию и т.д., как это делает большинство физиков: Гиббс, Планк, Дюгем. Я уверен, что для химиков первый способ, то есть применение обратимого кругового процесса, заслуживает предпочтения». Но уже спустя три года его соотечественник и не менее известный физико-химик Я. Ван-Лаар говорил: «Мои слушатели еще возможно доживут до того момента, когда о термодинамическом потенциале будут говорить, как о совершенно простой величине, очень хорошо определяющей внутреннее термодинамическое состояние тел, со всеми отсюда вытекающими последствиями. Истина грядет, и ничто ее не задержит». Время решило спор в пользу Я. Ван-Лаара; вся современная химическая термодинамика опирается на представления Дж.В. Гиббса, имя которого носят многие ключевые термодинамические функции и соотношения — функция (энергия) Гиббса, фундаментальное уравнение Гиббса, уравнение Гиббса-Дюгема, правило фаз Гиббса, правила Гиббса-Коновалова и др.

Многие идеи Дж.В. Гиббса определили свое время; их практическая реализация стала возможна гораздо позже с развитием вычислительных методов и компьютерных технологий. Так, теоретические основы термодинамического анализа сложных химически реагирующих систем были заложены Дж. В. Гиббсом в его работе [1]. Первый алгоритм, основанный на минимизации энергии Гиббса, был предложен через 82 года американскими учеными из RAND Corporation [2] и уже спустя 4 года появилась первая программа для проведения серийных расчетов равновесного состава с базой данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ [3]. В начале XXI века российским ученым Г.Ф. Ворониным [4,5] была высказана идея и предложен алгоритм использования метода «выпуклых оболочек» (активно применяемый в астрофизике) для расчета фазовых равновесий, благодаря чему получила вторую жизнь идея Дж.В.Гиббса о поверхности «рассеянной энергии».

Эти представления и их реализация настолько просто проиллюстрировать графически, что они могут быть понятны и людям, не имеющим специального образования. На рис. 1а синим и красным цветом изображены кривые, представляющие собой изотермические ( $T = \text{const}$ ) сечения поверхностей первичных энергий двух фаз переменного состава (то, что мы сейчас называем энергиями Гиббса смешения растворов), а на рис. 1б вертикальные линии синего и красного цвета отвечают стандартным энергиям Гиббса образования двух стехиометрических фаз состава  $CD$  и  $CD_2$ . Пунктирная линия фиолетового цвета на обоих графиках — выпуклая оболочка семейства первичных энергий. Согласно Гиббсу, при заданных условиях устойчивы те фазы, поверхности первичных энергий которых совпадают с поверхностью рассеянной энергии. Учитывая это заключение, можно

сказать, что для системы А-В в области составов  $0 - x_1$  будет устойчив раствор, энергия Гиббса смешения изображена красной кривой, а в области составов от  $x_2$  до 1 – раствор, энергия Гиббса которого изображена синим цветом. Составы, находящиеся внутри интервала  $x_1 \div x_2$ , отвечают гетерогенной смеси двух растворов. С системой С-Д ситуация интереснее: выпуклая оболочка касается функций Гиббса чистых компонентов



С и D, а также соединения CD, в то время как линия, соответствующая функции Гиббса фазы CD<sub>2</sub>, расположена ниже отрезка, соединяющего фигуративные точки CD и D. Это означает, что при заданных условиях (а такие диаграммы строятся при  $T, p = \text{const}$ ) соединение CD<sub>2</sub> неустойчиво и должно распадаться на соседние фазы. Но достаточно изменить температуру так, чтобы реализовалась ситуация, изображенная на рис. 1в, как поверхность рассеянной энергии коснется отрезка, соответствующего функции Гиббса фазы CD<sub>2</sub>, в результате чего она стабилизируется.

Для того, чтобы можно было проводить расчеты любых равновесий (фазовых, в частности), представляющих практическую значимость, необходимо, прежде всего, построить термодинамическую модель изучаемой системы. Термодинамическая модель – аналитическая зависимость характеристической функции (в химии – чаще всего энергии Гиббса) от ее

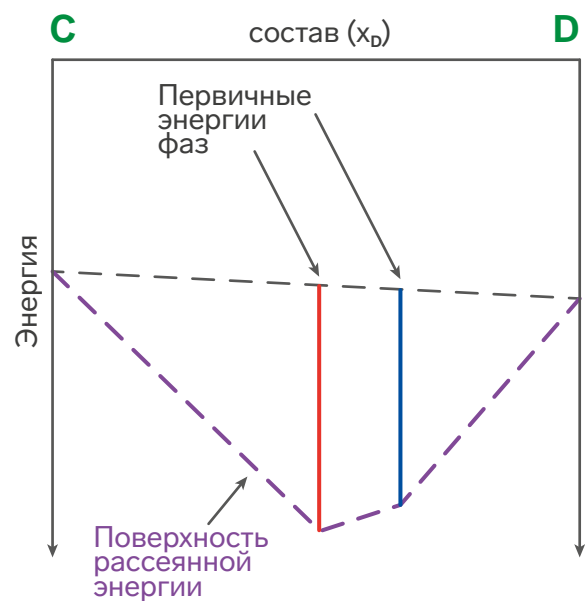


Рис.1. Энергетические диаграммы систем (а) А-В (с двумя растворами), (б,в) С-Д с двумя стехиометрическими фазами при  $p = 1$  бар,  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно.

естественных переменных (для функции  $G$  – это температура, давление и компонентный состав системы), которая должна описывать имеющиеся свойства фазы физически корректно (без физически необоснованных аномалий и с корректным предельным поведением) и математически адекватно (в пределах погрешностей их определения). Если модель построена, все остальное как говорится, дело техники (вычислительной), которая в последние десятилетия развивается очень быстро.

Однако сама задача параметризации модели является отнюдь не тривиальной. Для ее реализации необходимо располагать определенным минимумом экспериментальных данных, причем желательно, достаточно высокоточных. Согласно рекомендациям ИЮПАК, термодинамические свойства, полученные одним методом в одном научном коллективе, считаются предварительными, какого бы высокого качества не были эти данные. Очень часто экспериментальные методы позволяют измерять величины с требуемой точностью в недостаточно широком интервале температур и составов, поэтому только на их основе нельзя получить устойчивое решение задачи и определить параметры модели. Здесь на помощь приходит замечательное свойство, которым обладают термодинамические величины – их взаимосвязанность в состоянии равновесия. Экспериментально стараются измерить то, что доступно, привлекая при этом различные методы, далее используют термодинамические уравнения связи между измеренными величинами и получают высококачественные оценки параметров модели. Так, например, если необходимо построить термодинамическую модель раствора хлорида натрия в широком диапазоне температур и составов, можно измерить растворимость соли, давления насыщенного пара воды в области концентрированных растворов, тепловые

эффекты смешения компонентов и теплоемкость растворов различного состава. Такого представительного набора данных при условии хорошей воспроизводимости результатов измерений с помощью каждого метода оказывается достаточно для построения модели, которая обладает не только хорошими интерполяционными характеристиками, но и позволяет экстраполировать полученные функциональные зависимости на более широкий интервал температур, составов и давлений. Совершенствование экспериментальных методов термодинамики, повышение их точности и надежности является одним из актуально развивающихся направлений химической термодинамики.

Получение высокоточных и разнообразных экспериментальных данных – не самоцель, это средство, гарантирующее высокое качество термодинамических моделей, необходимых для практических расчетов. Если раньше химики работали с весьма объемными термодинамическими справочниками (содержащими свойства отдельных веществ), то сейчас им на смену приходят базы данных с параметрами термодинамических моделей фаз постоянного и переменного состава. Эти базы данных постоянно пополняются и актуализируются, их инкорпорируют в программные комплексы для расчетов фазовых и химических равновесий. Несмотря на явную коммерческую рентабельность таких программных продуктов, одной из тенденций последних десятилетий стала разработка открытых проблемно-ориентированных баз данных. В качестве примера можно привести Gibbs [6], GEMS [7], MELTS [8], OpenCalphad [9]. Такая открытость – тоже одна из особенностей современной химической термодинамики. Связано это с тем, что разработка баз данных – весьма трудоемкая задача, требующая привлечения квалифицированных экспертов. Законы и постулаты термодинамики едины для систем

любой природы, но термодинамические модели, которые используются, например, в металлургии и нефтехимии, сильно отличаются. Поэтому создавая программные комплексы для практических расчетов, целесообразно максимально использовать опыт и квалификацию людей, работающих в разных научных коллективах. Такой подход позволяет существенно ускорить процесс наполнения баз данных фактическим материалом и делает их востребованным продуктом для химиков и технологов, работающих в самых разных отраслях. Задача создания отечественного программного комплекса для моделирования фазовых и химических равновесий объединила в 2022 году многие российские научные школы и коллективы, специализирующиеся в области химической термодинамики. Под эгидой РАН (ОХНМ) создан консорциум по разработке отечественного программного комплекса (ПК) по расчетам фазовых и химических равновесий. Идея разработки такого ПК получила поддержку РСХ, госкорпораций Росатом, Роскосмос, крупнейших российских производителей удобрений УРАЛХИМ, Уралкалий, Еврохим, компаний нефтегазового сектора.

Стремление довести результаты термодинамических расчетов до уровня моделирования реальных процессов – также одна из тенденций развития современной химической термодинамики. Термодинамика – яркий пример того, как фундаментальная наука с более чем столетней историей очень востребована в настоящее время благодаря возможности непосредственного выхода на решение практических задач. Но для того, чтобы реализовать эту возможность, надо знать и химию, и физику, и математику, иметь навыки работы с современными программными продуктами. При необходимости суть термодинамического подхода можно объяснить «на пальцах», но для его реализации надо многое знать

и уметь. Главное для термодинамиков сегодня – не бояться учиться и осваивать новые области, чтобы находить новые сферы применения этой замечательной науки.

#### Список литературы

1. Gibbs J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances // *Trans. Connect. Acad.*, 1876, 3, pp. 108-248; 1878, 3, p. 343-524
2. White W.B., Johnson S.M., and Dantzig G.B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures // *J. Chem. Phys.* 1958, v. 28, No 5, p.751-755
3. Zeleznik F.J., Gordon S. A General IBM 704 or 7090 Computer Program for Computation of Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, and Chapman-Jouget Detonations. NASA TN D-1454, 1962
4. Воронин Г.Ф. Новые возможности термодинамического расчета и построения диаграмм состояний гетерогенных систем // *ЖФХ*. 2003, т.77(10), с. 1874-1883
5. Воронин Г.Ф. Выпуклые функции в термодинамике гетерогенных веществ // *ЖФХ*. 2005, т.79(12), с. 2126-2139
6. Cool T., Bartol A., Kasenga M., Modi K., Garcia R.E., Gibbs: Phase equilibria and symbolic computation of thermodynamic properties // *Calphad*. 2010, Vol. 34(4), pp. 393–404,
7. <http://gems.web.psi.ch>
8. <http://melts.ofm-research.org/>
9. <http://www.opencalphad.org/>, <https://github.com/sundmanbo/opencalphad>





# Насыщенные гетероциклы. Свойства и синтез

## Тихонов Тимур Павлович

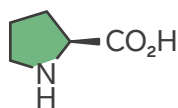
Студент химического факультета МГУ, учитель химии АНО ОШ ЦПМ,  
преподаватель XIV химической образовательной программы

Органическая химия славится разнообразием изучаемых веществ. Среди них особе место занимают **гетероциклические соединения**. В составе их молекул обязательно присутствует цикл, содержащий помимо атомов углерода атомы других элементов, которые называют **гетероатомами**. Чаще всего таковыми являются атомы азота, кислорода или серы, другие же элементы встречаются значительно реже. На первый взгляд, может показаться что это довольно узкий класс специфичных веществ, которые не представляют большого интереса. Однако это вовсе не так! Постараемся разобраться в чем же тут дело.

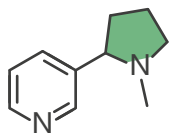
Начнем с того, что все гетероциклы можно разделить на две большие группы: насыщенные и ненасыщенные. И те, и другие представляют огромный интерес для изучения,

однако эта статья будет посвящена первым.

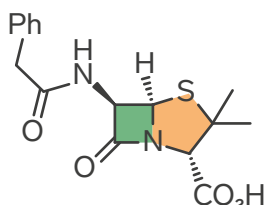
Насыщенные гетероциклы широко распространены в природе, они встречаются во всех живых организмах без исключения. Например, все гексозы в растворе представляют собой производные тетрагидропирана, шестичленного гетероцикла с одним атомом кислорода. Пирролидин – пятичленный гетероцикл содержащий один атом азота, является структурным мотивом, входящим в состав одной из 20 протеиногенных (образующих все белки живых организмов) аминокислот. Также он входит в состав множества алкалоидов – природных веществ продуктов метаболизма растений. Как правило такие соединения проявляют высокую биологическую активность, среди них встречаются как опасные яды, так и лекарственные вещества.



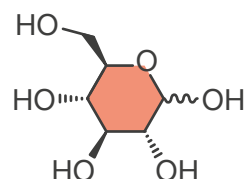
Пролин – природная  
аминокислота



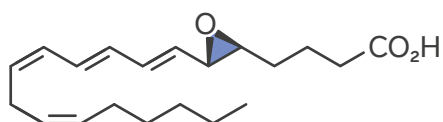
Никотин – алкалоид  
табака



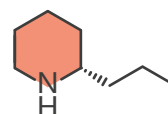
Бензилпеницилин  
– важный антибиотик



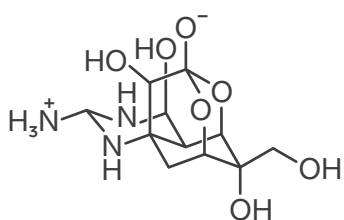
Глюкоза – важнейший  
углевод



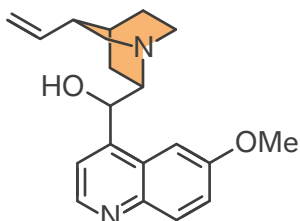
Лейкотриен А – вещество отвечающее  
за возникновение спазмов  
при бронхиальной астме



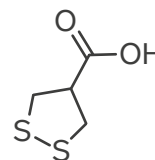
Кониин – алкалоид Болиголова,  
которым был убит Сократ



Тетродотоксин – смертельно смертельно опасный яд рыбы



Хинин – первое эффективное противомаларийное средство



Аспарагусовая кислота – входит в состав спаржи

Большая часть лекарственных молекул содержит в своем составе насыщенные гетероциклы. Пенициллины – первые открытые антибиотики содержат два гетероцикла, в один из которых входит сразу два различных гетероатома: азот и сера.

Это лишь малая часть интересных веществ, уникальные свойства которых обусловлены наличием в их структуре насыщенного гетероциклического фрагмента. Думаю, что теперь становится понятно, почему данный вид соединений вызывает такой интерес в современной органической химии.

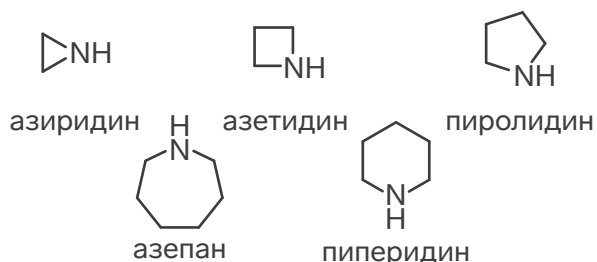
Для строго названия гетероциклических соединений используется номенклатура Ганча-Видемана, сложный набор правил,

который бывает не очень удобен в обращении, поэтому зачастую используют тривиальные названия и различные аббревиатуры. Самые распространенные из них представлены на схеме ниже.

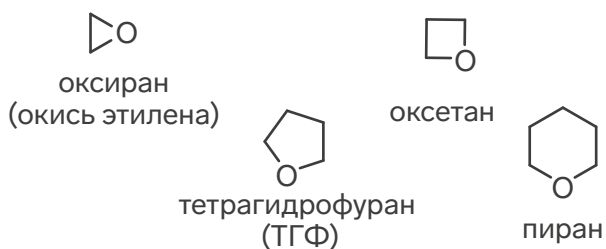
Все способы создания синтеза гетероциклических систем можно разделить на два вида: реакции замыкания цикла и реакции циклоприсоединения. В реакциях замыкания цикла (циклизациях) происходит образование одной новой связи на одной стадии механизма, а в реакциях циклоприсоединения происходит образование двух новых связей одновременно.

Образование одной новой связи при реакциях замыкания цикла может протекать по раз-

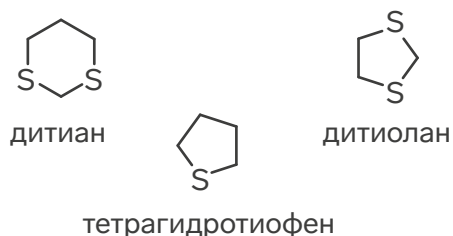
### Азотсодержащие гетероциклы:



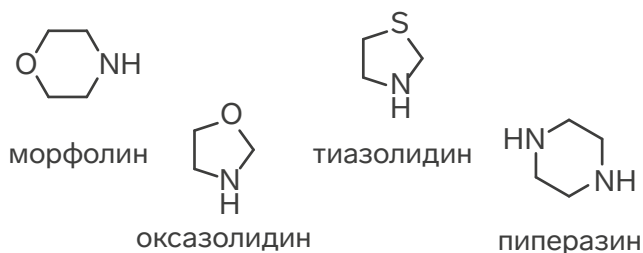
### Кислородсодержащие гетероциклы:



### Серосодержащие гетероциклы:



### Гетероциклы содержащие несколько гетероатомов:

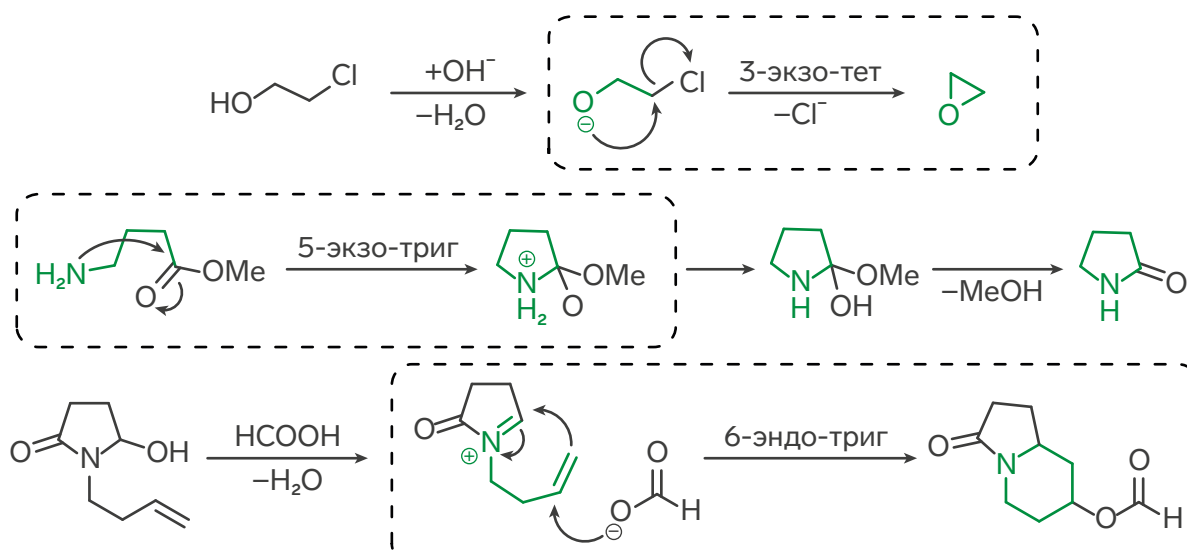
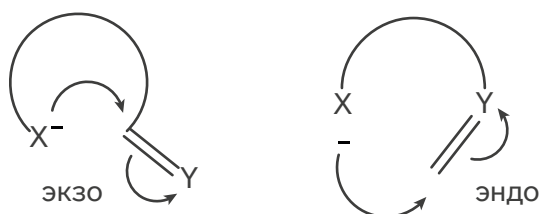




нообразным механизмам. Самыми распространенными среди них являются процессы, в которых нуклеофил атакует электрофил. Перечислим некоторые из них: нуклеофильное замещение при насыщенном атоме углерода, нуклеофильное присоединение к ненасыщенному атому углерода, нуклеофильное присоединение-элиминирование. Огромное число подобных реакций можно классифицировать по трем признакам:

1. Число атомов в образующемся цикле;
2. Положение разрывающейся при циклизации связи;
3. Тип атома углерода, атакуемый нуклеофилом.

Первый пункт в списке выше кажется достаточно очевидным, а вот два других требуют определенных пояснений. Начнем со второго. Связь, которая разрывается в процессе реакции может находиться вне образующегося цикла, то есть экзоциклически (экзо), либо внутри, то есть эндоциклически (эндо). Чтобы лучше это понять рассмотрите рисунок ниже:



Под типом атома углерода в третьем пункте подразумевается его геометрия. Для  $sp^3$  гибридного атома углерода тетраэдрическая (тет), для  $sp^2$  гибридного тригональная (триг), для  $sp$  гибридного дигональная (диг).

Рассмотрим конкретные примеры, чтобы лучше понять, как это работает. Вам наверняка хорошо известно, что при действии щелочи на 2-хлорэтанол протекает замыкание эпоксида. Классифицируем данную реакцию. Образуется трехчленный цикл, разрывающаяся связь расположена экзоциклически (экзо), атаке подвергается тетраэдрический атом углерода (тет). Тогда кратко можно это обозначить так: 3-экзо-тет циклизация.

Другой пример, это внутримолекулярное образование амида. Если нагревать 4-аминобутановую кислоту в присутствии кислоты, то протекает постепенное образование циклического амида – лактама. В этой реакции формируется пятичленный цикл, разрывающаяся связь находится вне образующегося цикла, а атаке подвергается тригональный (триг) атом углерода. Кратко это обозначается так 5-экзо-триг циклизация.

Эндоциклизации встречаются несколько реже. Например, при действии кислоты на производное пирролидона, протекает отщепление воды

и образуется иминиевая соль, которая вступает во внутримолекулярную реакцию Манниха представляющую 6-эндо-триг циклизацию.

Описанная система правил для названия реакций циклизации была предложена Джеком Болдуином в 1976 году. Он же предложил набор из трех правил, позволяющий понять, какие реакции будут протекать, а какие нет.

**Первое правило:** Для тетраэдрического атома углерода

- a.** Все экзо-тет циклизации выгодны
- b.** 5 и 6-эндо-тет циклизации невыгодны

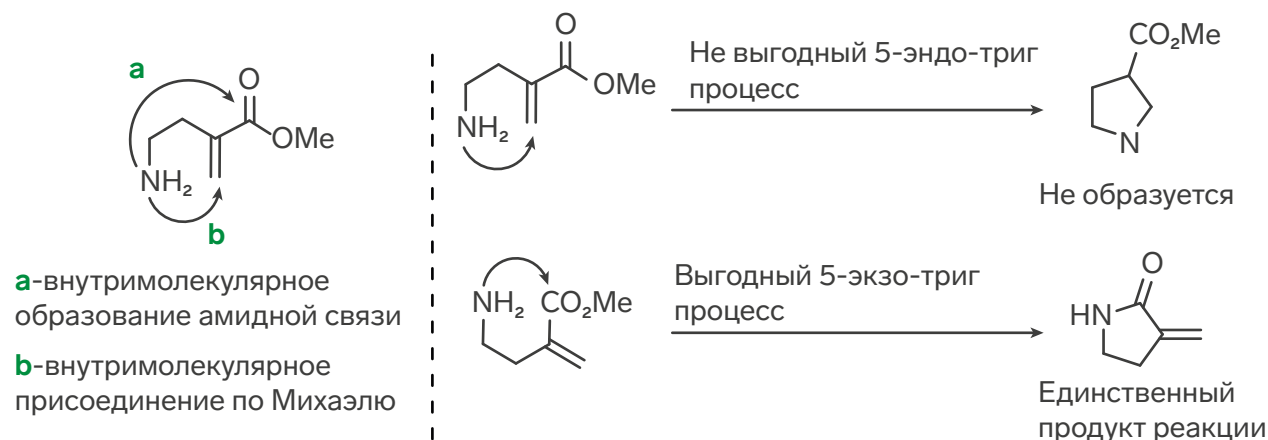
**Второе правило:** Для тригонального атома углерода

- a.** Все экзо-триг циклизации выгодны
- b.** 3, 4, и 5-эндо-тет циклизации невыгодны

**Третье правило:** Для дигонального атома углерода

- a.** Все эндо-диг циклизации выгодны
- b.** 3 и 4-эндо-диг циклизации невыгодны; 5, 6, и 7 эндо-диг циклизации выгодны

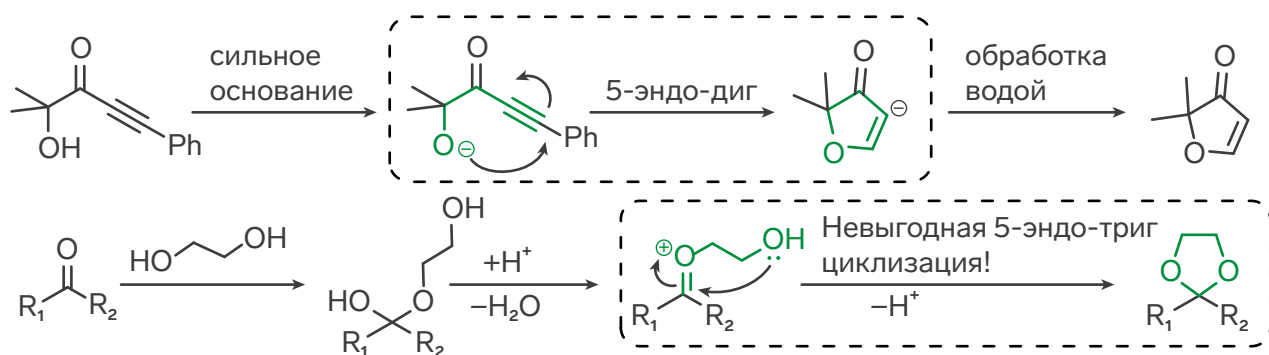
Попробуем применить эти правила на практике. Рассмотрим молекулу-производное акриловой кислоты, содержащую аминогруппу. Она имеет два возможных пути для протекания циклизации: реакция со сложноэфирной группой (a) или присоединение по Михаэлю



элю (b). На первый взгляд может показаться, что оба пути равновероятны и мы получим смесь веществ, но это не так! Два этих процесса с точки зрения правил Болдуина имеют существенные различия. Реакция аминогруппы со сложноэфирной группой является выгодным 5-экзо-триг процессом, в то время как присоединение представляет невыгодный 5-эндо-триг процесс, поэтому в данной реакции будет наблюдаться единственный продукт! Таким образом, важным следствием правил Болдуина является возможность предсказать направление протекания реакции.

Правила Болдуина имеют и другое интересное следствие. Приведённая ниже реакция кажется не вполне реалистичной. Атом кислорода атакует тройную связь, которая кажется весьма отдаленной, а гибридизация атомов углерода при тройной связи не позволяет молекуле изогнуться. Но эта реакция легко протекает! С точки зрения правил Болдуина это выгодная 5-эндо-диг циклизация, которая может быть успешно осуществлена.

Однако следует подчеркнуть, что правила Болдуина это именно правила, а не строгие законы. То есть могут быть найдены (и вы их хорошо знаете!) исключения. Одним из таких исключений является образование диоксоланов, которые обычно называют циклическими ацетальями. На ключевой стадии в механизме данной реакции протекает невыгодная 5-эндо-триг циклизация. Как же это возможно?



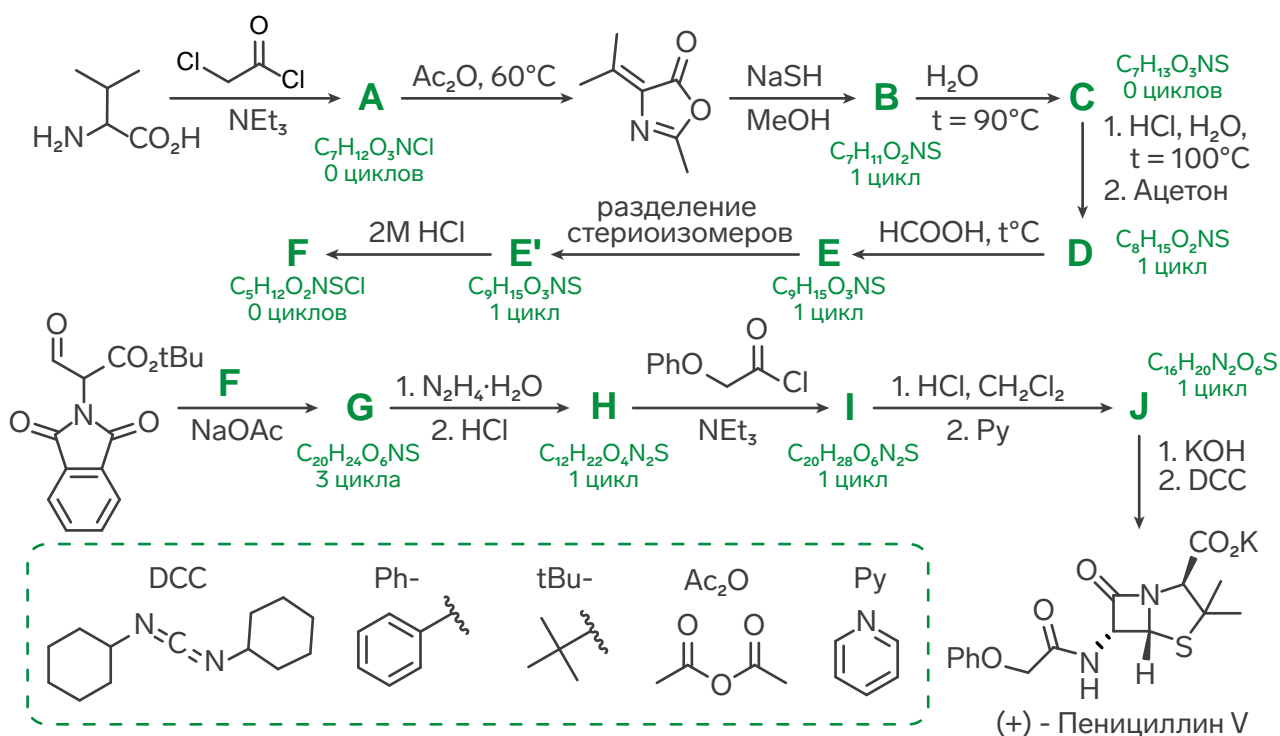
Причина нарушений правил Болдуина состоит в том, что они описывают кинетическую предпочтительность той или иной циклизации, но не термодинамическую. Если реакция является энергетически выгодной, то она может обходить эти правила, что и реализуется в данном случае.

### Задача 1.

Уже упомянутые пенициллины, впервые были выделены из плесневых грибов британским ученым Александром Флемменгом. За изучение этих веществ он в последствии получил Нобелевскую премию по физиологии и медицине. После установления структуры этих соединений перед химиками-органиками сразу встала задача разработать их способ

синтеза в лаборатории. С этой не простой задачей удалось справиться группе Джона Шихана. Для этого им пришлось разработать новый способ создания пептидной связи, который они успешно использовали на последней стадии синтеза.

1. Расшифруйте цепочку синтеза, которую ученые использовали для первого полного синтеза калиевой соли пенициллина V.
2. Определите конфигурацию асимметрического атома углерода в **E'**.



**Химия для меня - это больше  
практикумов, чем теории**

Кирилл Сосновский, Вологда

**Сириус для меня - это место знакомства  
с олимпиадным обществом, новые  
ресурсы для изучения предмета**

Илья Гришечкин, Новосибирск

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$



# Практикум по термодинамике

## Хайбрахманова Диляра Раисовна

кандидат химических наук, младший научный сотрудник КФУ, член жюри регионального этапа ВсОШ

### Предисловие

Практические работы по физической химии редко выполняются школьниками в рамках школьной программы или подготовки к олимпиадам. Отчасти это связано с тем, что изучение физической химии ограничено и полноценно в этот раздел химии погружаются только в университетах. Одной из первых студентам и школьникам встречается термодинамика, которая, возможно, знакома вам, прежде всего, по разделу «термохимия». Однако это лишь крупица в море того, что «подвластно» термодинамике. Предлагаем сейчас читателям нашего журнала приоткрыть завесу и познакомиться с термодинамикой с точки зрения практики: порешать экспериментальные задачи, познакомиться с некоторым оборудованием, которое может быть использовано как в студенческих и школьных практикумах, так и в большой науке. В тексте статьи вас будут ожидать вопросы, над которыми мы бы очень хотели, чтобы вы поразмышляли до того, как читать дальше. Надеемся, что этот материал окажется полезным для ваших будущих открытий.

### Немного об источниках информации

Основы физической химии в целом помогут заложить вам учебники по физической

химии под авторством Еремина В.В., Эткинса П., Герасимова Я.И., Даниэльса Ф. Ознакомиться с методиками выполнения лабораторных работ можно в методических указаниях по выполнению практических работ различных вузов, которые легко можно найти в сети Интернет.

Тем, у кого хороший уровень иностранного языка, можно посоветовать искать учебные эксперименты в специальных журналах, посвященных образованию и педагогике, например, *Journal of Chemical Education*.

### Калориметрия

Метод калориметрии позволяет изучать физические или химические явления, в которых поглощается или выделяется тепло. С экспериментальной точки зрения для того, чтобы определить теплоту процесса, используют калориметры, конструкция которых зависит от поставленных задач. В ходе эксперимента наблюдают изменение какого-либо параметра в ячейке калориметра, чаще всего температуры (в редких случаях объема или давления). По характеру теплообмена с окружающей средой калориметры можно разделить на две большие группы: адиабатические

и изотермические. В идеальном адиабатическом калориметре предполагается, что обмена теплотой с окружающей средой нет, в то время как в изотермическом наоборот – теплота должна свободно распространяться в окружающую среду с постоянной температурой.

Дорогие читатели, в каком случае, не будет наблюдаться обмен теплом с оболочкой калориметра (окружающей средой)? Тогда, когда она имеет ту же температуру, что и ячейка с образцом. Отсюда вытекает также принцип измерения выделившейся или поглотившейся теплоты: у адиабатических калориметров оболочка «подстраивается» под температуру образца и мы считываем

то, сколько требуется на нагрев/охлаждение оболочки. У изотермических всё проще – мы можем сразу же фиксировать изменение температуры реакционной среды с помощью оболочки (тепло же распространяется свободно). Еще один вопрос к читателям: а возможны ли идеальные калориметры? К сожалению, нет. В настоящее время мы не имеем материалов с абсолютно нулевой или же бесконечно большой теплопроводностью. Ввиду этого на практике применяются калориметры, которые могут лишь с некоторым приближением считаться адиабатическими и изотермическими. Обычно это большие и дорогостоящие приборы, используемые исследователями, которые имеют хорошо изолированные



**Рис. 1** Схематическое изображения 'coffee-cup'-калориметра, приведенное в работе Фибрианти и соавторов [10.1088/1742-6596/1157/4/042042].



калориметрические ячейки, а в некоторых случаях для прецизионных измерений создают целые комнаты для калориметров с постоянной температурой.

Для учебных целей иногда используют так называемые 'coffee-cup' («кофейная чашка») калориметры, которые представляют из себя чашку из пенопласта с опущенным в неё термометром и мешалкой (рис.1).

Конечно, это одна из самых конструктивно простых моделей, которую при желании может собрать любой из наших читателей. Похожие по конструкции калориметры применяются и на практикумах в университетах. Так, существуют готовые учебно-лабораторные комплексы (УЛК, производят их в г. Томск), которые позволяют проводить целый ряд лабораторных работ с применением разных методов, в том числе и методом калориметрии. Модуль представляет собой термостат, который оснащен пенопластовой прокладкой и термодатчиком. Чем-то он напоминает предыдущий тип калориметра, однако благодаря возможности соединить его с компьютером, можно в режиме реального времени наблюдать за изменениями температуры внутри ячейки, которая представляет собой обычный химический стакан. Ячейка сверху закрыта крышкой с отверстиями, в которые вставляются датчики. Остальные отверстия закрыты крышками. Такое устройство является полуадиабатическим калориметром.

Одной из учебных задач является определение теплоты растворения неорганических солей в воде. В эксперименте происходит изменение температуры в ячейке и датчик это фиксирует. В результате получается зависимость температуры от времени – калориметрическая кривая. У неё различают три периода: начальный, главный и конечный. Начальный период характеризует изменение температуры

системы во времени до растворения. Помните что такое адиабатический калориметр? В этом случае, то есть когда нет обмена теплом окружающей средой, начальный период (как и конечный) представлял бы из себя прямую, которая параллельна оси абсцисс. Однако из-за неизолированности системы начальный период представляет собой прямую под небольшим наклоном. Когда мы получили достаточное число точек в начале для того, чтобы наверняка провести прямую начального периода (обычно около 20), можем начинать растворять. Наступает главный период, который представляет собой набор точек (как правило через которые можно провести прямую) лежащих заметно выше или ниже (экзо- или эндотермический процесс) начального периода. Когда вещество полностью растворено, температура в ячейке опять изменяется по прямой с небольшим наклоном относительно оси абсцисс (конечный период). Для обработки применяют метод упрощенный метод Дикинсона (рис. 2) с помощью которого определяют изменение температуры. Голубыми линиями показаны линейные участки экспериментальной кривой. Через прямые начального и конечного конечного периодов проводят отрезок

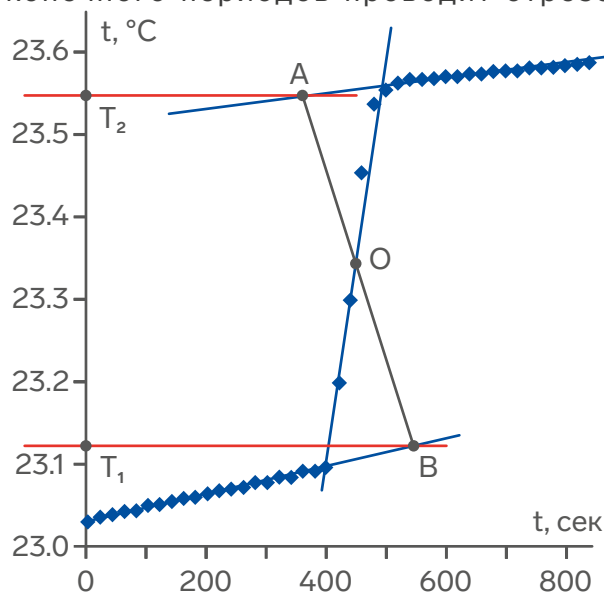


Рис. 2 – Схема упрощенного метода Дикинсона.

АВ так, что отрезки АО и ОВ равны (точка О – точка пересечения с главным периодом). По перпендикулярам на ось ординат определяют  $T_2$  и  $T_1$ . Их разница и есть скачок температуры в результате эксперимента.

С точки зрения экспериментальной установки на научных приборах, как правило, твердые соли загружаются в стеклянные ячейки, которые в нужный момент разбиваются и происходит растворение. На практикумах этот механизм реализуется с помощью шприца: у него отрезают носик, внутрь помещается навеска вещества и система закрывается заглушкой. Система термостатируется вместе с закрытым шприцом (рис. 3) и в момент, когда получен начальный период, поршнем шприца выдавливают заглушку и навеску вещества в воду.

В этот момент начинается главный период, происходит скачок температуры. После этого фиксируют конечный период и обрабатывают полученные кривые. В разделе «Практические задачи» предлагаем читателям обработать такие кривые.



**Рис.3 – Модуль «Термостат», готовый для определения теплоты растворения.**

Конечно, калориметрия позволяет получать не только теплоту растворения. Некоторые модификации калориметров, а именно изотермический титрационный калориметр, позволяют получать такие сложные величины как константы комплексообразования металлов с лигандами, а также связывания веществ с белками. Дифференциальная сканирующая калориметрия позволит вам получить теплоемкости веществ, изучить фазовые переходы, определить термостабильность образцов лекарств, биологических объектов. Одним из самых молодых методов калориметрии – сверхбыстрой калориметрией возможно изучение тех процессов, которые скрыты от глаз исследователей в обычной жизни. Весь калориметр представляет собой чип, куда помещает нанограммовый образец и нагревается вплоть до миллиона градусов секунду. Например, благодаря сверхбыстрому нагреву исследователям удастся «поймать» момент плавления до разложения для тех веществ, которые плавятся с разложением.

### **Равновесия жидкость-пар**

Не секрет, что жидкости имеют свойство испаряться, причем все жидкости имеют различные температуры кипения. На основании этих явлений строится ряд экспериментальных методов, которые, например, позволяют разделять неограниченно смешивающиеся между собой жидкости. Конечно, речь идет о перегонке. Нефтяная промышленность, слив органики в учебных лабораториях, пищевая промышленность, получение дистиллированной воды – везде нужна перегонка. Поговорим немного о перегонке бинарных смесей и равновесиях между жидкостью и паром.

На практике для описания возможных состояний смесей (в нашем случае бинарных)

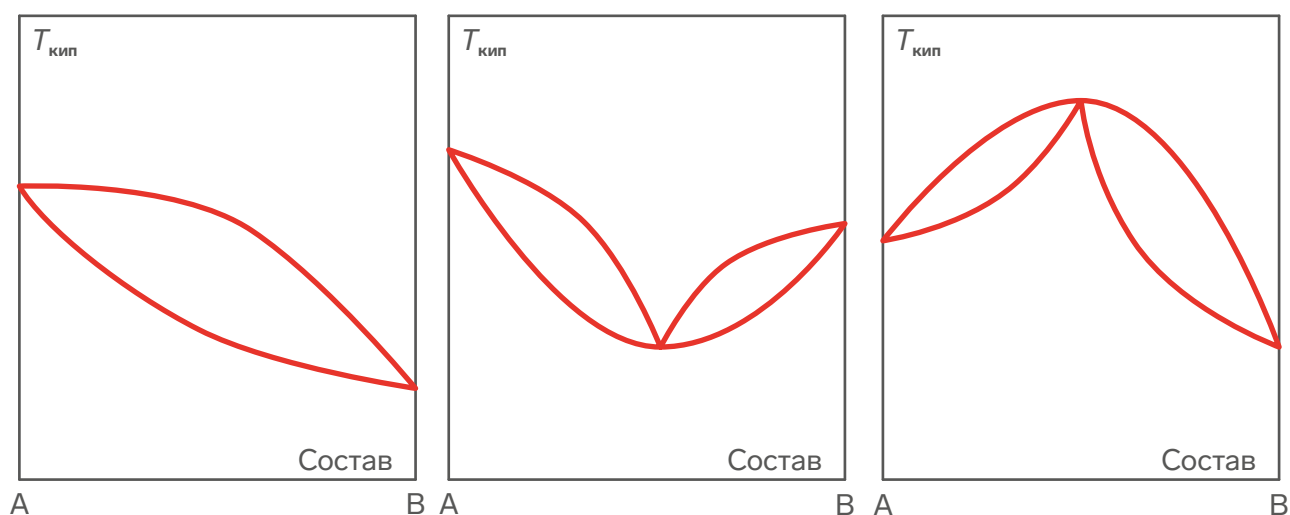


Рис.4 – Примеры диаграмм кипения.

строят диаграммы состояния – графическое представление областей стабильности разных фаз системы. Для каждой точки на изображении (фигуративной точки) можно определить состав и температуру. Диаграммы кипения – частный случай диаграмм состояния. Они имеют две линии: жидкости – ниже неё все компоненты системы находятся в жидком состоянии, и пара – выше неё все компоненты в газообразном состоянии. Между этими линиями система представляет собой равновесную систему жидкость-пар. На рисунке 4 представлены примеры получаемых диаграмм. Как вы думаете, где лежит линия пара и линия жидкости? Как называется смесь, в которой эти линии как бы «склеиваются»?

А верные ответы такие: линия жидкости лежит ниже, чем линия пара. Точка – азеотроп. Такую смесь мы не можем разделить с помощью обычной перегонки. Примером азеотропа является смесь 40% азотной кислоты и 60% воды.

В целом растворы можно разделить на неидеальные и идеальные. Для идеальных растворов справедлив закон Рауля:

парциальное давление компонента в насыщенном паре над раствором равно произведению давления насыщенного пара этого вещества в чистом виде при той же температуре, умноженному на его мольную долю в растворе. Согласно же закону Дальтона, парциальное давление некоторого компонента смеси равно произведению общего давления пара на мольную долю компонента. Исходя из этих законов можно получить уравнения, которые связывают общее давление пара с мольными долями компонентов и построить диаграммы зависимости давления пара от состава смеси (при  $T = \text{const}$ ).

Состав пара определяется, прежде всего, летучестью компонентов при одной и той же температуре. Низкокипящие компоненты имеют большее давление паров и в большей степени содержатся в составе пара.

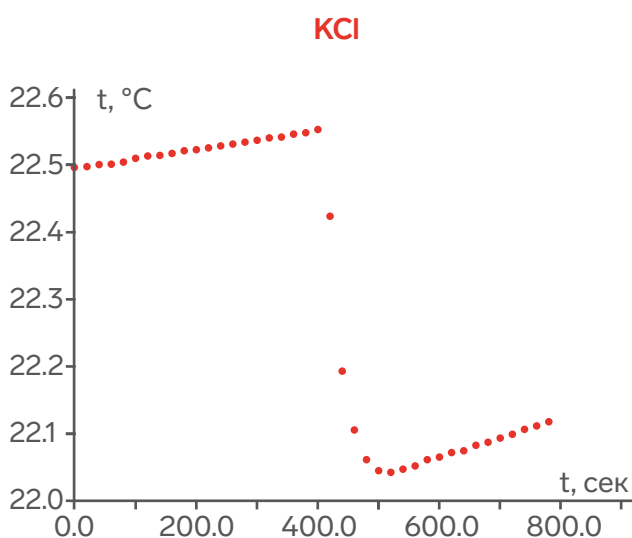
Для экспериментального построения диаграмм кипения могут быть использованы различные приборы. Один из самых конструктивно простых является прибор, собранный из колбы, термометра и холодильника (рис. 5).



**Рис. 5 – Установка для анализа равновесий жидкость-пар.**

Смесь жидкостей доводится до кипения, определяется температура кипения (каким образом?). Конденсирующиеся пары собираются путем поворота холодильника на шлифе и исследуются на предмет точного состава, который можно, например, установить измерив показатель преломления с помощью рефрактометра (рис. 6).

Предлагаем нашим читателям построить одну из таких диаграмм, описанных в разделе «Практические задачи».

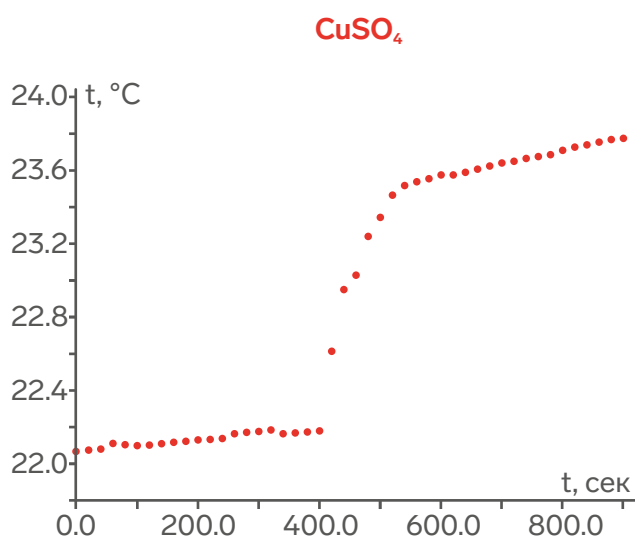


## Практические задачи

**Задача 1.** Определение теплоты гидратации сульфата меди.

Перед вами три калориметрические кривые, полученные студентами. На первой кривой представлено растворение навески хлорида калия в 80 мл воды (в соотношении 1 моль соли на 400 моль воды). В этом эксперименте студенты определяют постоянную калориметра ( $W$ ) – величину, которая фактически отображает теплоемкость всей системы. Предположим, что в остальных экспериментах она остается постоянной. Тогда для любой калориметрической кривой будет справедливо:  $Q = W \cdot \Delta T$ , где  $\Delta T$  – скачок на калориметрической кривой. По имеющимся данным рассчитайте:

- постоянную калориметра, если известно, что мольная теплота растворения KCl при температуре эксперимента равна  $17.64 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;
- теплоту растворения безводного сульфата меди (навеска 1.28 г);
- теплоту растворения медного купороса (2 г);



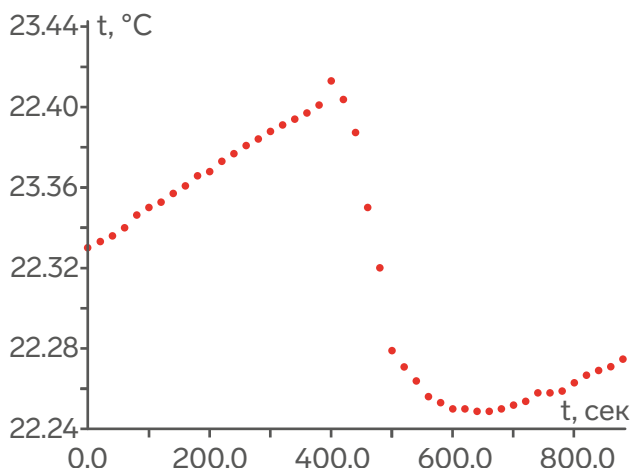
**д.** по закону Гесса теплоту гидратации (образование из безводного сульфата меди его пентагидрата) соли на 1 моль.

Студенты 3 курса изучали смесь хлороформа с бензолом. Были приготовлены 5 смесей, в таблице указаны использованные объемы:

Вещество	Смесь 1, мл	Смесь 2, мл
Хлороформ	1	2
Бензол	4	3

Смесь 3, мл	Смесь 4, мл	Смесь 5, мл
2.5	3	4
2.5	2	1

У каждой из этих смесей был измерен показатель преломления ( $n$ ), который является аддитивной величиной, значит, для смеси можно записать:  $n_{\Sigma} = \sum x_i \times n_i$ , где  $x$  – мольная доля компонента  $i$ , а  $n$  – показатель преломления чистого вещества  $i$ . После этого каждую из смесей нагрели и измеряли показатель преломления образующихся сконденсированных паров. По результатам, занесенным в таблицу, постройте диаграмму



**Рис.6 – Рефрактометр.**

зависимости температуры от мольной доли одного из компонентов:


	Смесь 1	Смесь 2
$n$ (жидк.)	1.4543	1.465
$n$ (газ.)	1.4464	1.4531
$T_{\text{кип}}$ , °C	66	69

Смесь 3	Смесь 4	Смесь 5
1.4697	1.4755	1.4871
1.457	1.4638	1.4781
70.6	73.2	76.2

Для чистых веществ: хлороформ показатель преломления 1.4455,  $T_{\text{кип}} = 61.15^\circ\text{C}$ ; бензол 1.5011 и  $80.1^\circ\text{C}$ .

Химия - это не просто море, а целый океан. Я не могла себе представить, что химия настолько разнообразна

Елизавета Чичерова, Сириус

 Без химии жить так же плохо, как без Аленок в Созвездии,

Ульяна Попова, Санкт-Петербург







# Термодинамика в филателии – основные понятия, законы и основатели

## Ерёмин Вадим Владимирович

руководитель XIV химической образовательной программы,  
профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор физико-математических наук

Физическая химия – фундаментальный раздел химии. В отличие от других крупных разделов химии, её год рождения известен точно – 1887. Именно тогда Вильгельм Оствальд (1-3) основал ежемесячный научный журнал "Zeitschrift für Physikalische Chemie" ("Журнал физической химии") и в том же году – первую в истории кафедру физической химии в университете Лейпцига. Заслуги Оствальда как Нобелевского лауреата отметили Швеция (1), Гвинея-Бисау (2) и Антигуа-и-Барбуда (3). На последней марке Оствальд представлен немецким ученым, хотя родился он в Российской империи, в Риге и некоторое время преподавал в Рижском политехническом училище, а уже потом переехал в Германию. Поэтому его можно назвать не только немецким, но и российским ученым. А современная Латвия считает его одним из крупнейших латышских химиков и изобразила его в компании других химиков на марке в честь 100-летия провозглашения независимости (4).



Рис. 2. Гвинея-Бисау, 2009. Нобелевские лауреаты 1909 года



Рис. 1. Швеция, 1969. Нобелевские лауреаты 1909 года



Рис. 3. Антигуа-и-Барбуда, 2009. Вильгельм Оствальд (Германия).



Рис. 4. Латвия, 2017. Химики – из серии "100 лет Латвии"



Рис. 5. Швеция, 1961. Лауреаты Нобелевской премии 1901 года



Рис. 6. Гренада, 2002. Вант-Гофф. Из серии "Голландские Нобелевские лауреаты"



Рис. 7. Голландия, 1991. Вант-Гофф. Из серии "Голландские Нобелевские лауреаты"



Рис. 8. Швеция, 1959. Сванте Аррениус



Рис. 9. Швеция, 1963. Лауреаты Нобелевской премии 1903 года

Наряду с Оствальдом, другими "отцами-основателями" физхимии считают Якоба Вант-Гоффа (5-7) и Сванте Аррениуса (8, 9), также лауреатов Нобелевской премии по химии.

Термодинамика вообще считается частью теоретической физики, но химическая термодинамика – это крупный раздел физической химии. Масштаб описываемых ей явлений так велик, а приложения термодинамики настолько разнообразны, что с термодинамикой можно связать практически всех великих ученых, работавших в области физики, химии и даже математики, от Ньютона и Ломоносова до Эйнштейна и Менделеева. Но мы ограничимся только теми, кто имел непосредственное отношение к основным понятиям и законам термодинамики.

Главный параметр термодинамики – температура. Это – единственный параметр, которому посвящен отдельный постулат (исходное положение) термодинамики. Температура – интенсивный термодинамический параметр, который характеризует состояние теплового равновесия и обладает свойством транзитивности. Температура бывает абсолютная и эмпирическая. Любая эмпирическая шкала температур привязана к свойствам конкретного вещества, например, воды. Таковы две самые известные температурные шкалы – Цельсия (10) и Фаренгейта (11). Обе основаны на фазовых переходах воды – плавлении и кипении. Температура плавления воды  $t_{пл} = 0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}$ , температура кипения  $t_{кип} = 100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F}$ . Обе шкалы названы в честь ученых, работавших в первой половине XVIII века. В отличие от эмпирической, абсолютная (или термодинамическая) температура имеет универсальный характер, она не связана с конкретными веществами, а является особым термодинамическим параметром. Абсолютная температурная шкала названа в честь Уильяма Томсона, лорда Кельвина (12), который внес большой вклад



в создание основ термодинамики и, в частности, предложил эту шкалу. Абсолютную температуру измеряют в кельвинах, слово "градус" при этом не произносят.

Основное исходное положение термодинамики – постулат о равновесии. Из него следует, что в любой равновесной термодинамической системе внутренние параметры, например, внутренняя энергия или давление, являются однозначными функциями внешних параметров и температуры. Такую зависимость называют уравнением состояния. Простейшее уравнение состояния описывает идеальные газы – это всем известное уравнение Клапейрона-Менделеева

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Уравнения состояния такого типа называют термическими, в них внутренним параметром является давление. Уравнения, в которых внутренним параметром выбрана внутренняя энергия, называют *калорическими*. Они описывают зависимость  $U(T, V, n)$ . В опытах по расширению газов при постоянной температуре было показано, что внутренняя энергия идеального газа от объема не зависит, а определяется только температурой и количеством вещества.

Термическое уравнение идеального газа с неплохой точностью описывает газы при обычных условиях, однако неспособно предсказать конденсацию вещества в жидкую фазу при охлаждении. Первое уравнение реального газа предложил голландский физик Йоханнес ван дер Ваальс (13) в 1873 году:



Рис. 10. Швеция, Андерс Цельсий (1701-1744)



Рис. 11. Германия, 2014. 300 лет температурной шкале Фаренгейта

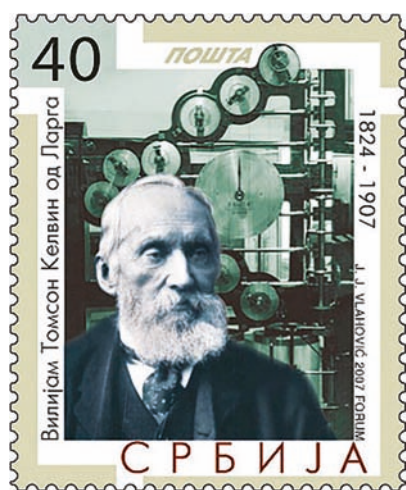


Рис. 12. Сербия, 2007. Уильям Томсон (1824-1907). Из серии "Великие ученые"

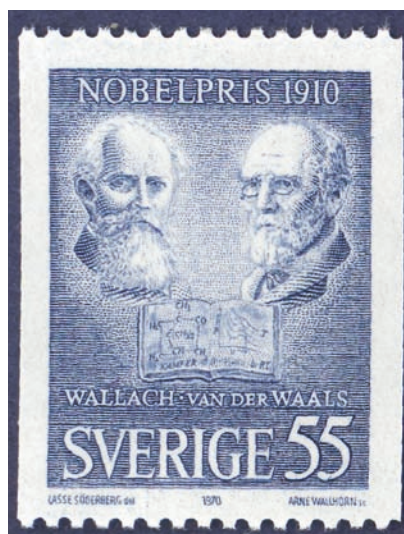


Рис. 13. Швеция, 1970. Лауреаты Нобелевской премии 1910 года



Рис. 14. Голландия, 1993. Йоханнес ван дер Ваальс

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Само уравнение (при  $n = 1$ ) и его автор изображены на голландской марке 1993 года (14). Другое достижение этого ученого в термодинамике – теорема о соответственных состояниях, которая утверждает, что для газов, характеризующихся одинаковым уравнением состояния с 2 параметрами, соответственные состояния тождественны.

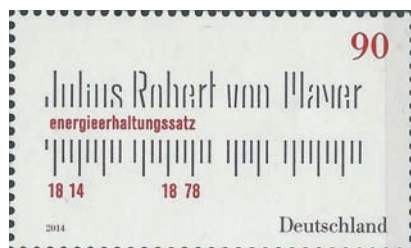


Рис. 15. Германия, 2014. 200 лет со дня рождения Юлиуса фон Майера (1814-1878)

В основе термодинамики – постулат о равновесии, постулат о температуре и три закона, или три Начала. Первый закон термодинамики, по сути, выражает закон сохранения энергии. Он говорит о сохранении внутренней энергии в изолированной системе и о двух способах ее изменения в замкнутой системе – теплоте и работе. Основной вклад в понимание природы энергии, а также эквивалентности теплоты и работы внесли три физика первой половины XIX века – Ю. фон Майер (15), Дж.Джоуль (16) и Г. фон Гельмгольц (17).



Рис. 16. Северная Македония, 2018. 200 лет со дня рождения Джеймса Джоуля (1818-1889)

Второй закон термодинамики – один из основных законов природы. Он позволяет определить направление любых необратимых процессов. Для этого вводится специальная функция состояния – энтропия, изменение которой показывает, обратимым или нет является процесс в заданных условиях. Предпосылки к формулировке Второго закона появились даже раньше, чем Первого – все началось с работы 1824 года,



Рис. 17. Западный Берлин, 1971. 150 лет со дня рождения Германа фон Гельмгольца (1821-1894)



Рис. 18. Австрия, 1981. 75 лет со дня смерти Людвиг-виги Больцмана (1844-1906)



Рис. 19. Никарагуа, 1971. Уравнение Больцмана

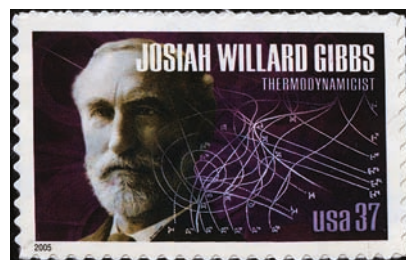


Рис. 20. США, 2005. Дж.В. Гиббс, термодинамик. Из серии "Американские ученые"



автор которой – французский инженер Сади Карно. В этой работе утверждалось, что в обратимых процессах совершается максимально возможная работа. Именно этот результат, а также связь теплоты и работы с энергией позволили впоследствии Рудольфу Клаузиусу дать термодинамическое определение энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обп}}}{T}$$

и заявить, что в необратимых процессах

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

Другое определение энтропии – статистическое – дал великий немецкий физик Людвиг Больцман (18). Уравнение Больцмана (19), связывающее энтропию системы и число её микроскопических реализаций, вошло в список 10 самых важных математических формул в истории человечества.

В химической термодинамике пользуются следствиями Второго закона, которые дают критерии необратимости и равновесия при некоторых фиксированных условиях – постоянных  $V, T$  или  $P, T$ . В последнем случае все определяется энергией Гиббса системы

$$G = U + PV - TS$$

эта величина убывает в необратимых процессах и минимальна при равновесии. Подробнее об этом – см. статью проф. Успенской в этом номере. Термодинамическая функция  $G(T, P, n)$  названа в честь американского ученого Дж.В.Гиббса (20), который заложил основы современной термодинамики.



Рис. 22. Коста-Рика, 2005. Макс Планк. Из серии "Международный год физики"



Рис. 21. Швеция, 1980. Нернст. Из серии "Лауреаты Нобелевской премии 1920 года"

Гиббс также является одним из создателей статистической термодинамики, связывающей термодинамику со строением вещества. Интересно, что к моменту избрания в американскую Академию наук у Гиббса было опубликовано всего три научных работы, но эти работы оказали огромное влияние на физическую химию.

Наконец, Третий закон термодинамики связывают с именами двух немецких ученых – Вальтера Нернста (21) и Макса Планка (22). Первый обнаружил, что в обратимых изотермических процессах вблизи абсолютного нуля энтропия не меняется, это утверждение известно как тепловая теорема Нернста. А Макс Планк постулировал, что энтропия идеального кристалла стремится к 0 при  $T \rightarrow 0$ . Отсюда вытекает, что у энтропии есть единая точка отсчета для разных веществ, что позволяет ввести понятие "абсолютной энтропии".

Как видим, в создание фундаментальных основ термодинамики внесли вклад многие выдающиеся физики и химики прошлого. Их заслуги увековечены не только в формулах,

уравнениях и законах, но и на марках многих стран мира.

А в заключение отметим, что Образовательный центр "Сириус", в котором мы с вами сейчас учимся, недавно также стал объектом филателии – он изображен на виньетке (23) в сувенирном наборе, посвященном Всемирному фестивалю молодежи, который прошел в Сириусе в марте 2024 года.

### Вопросы.

1. Какие термодинамические соотношения носят имя Вант-Гоффа?
2. При каких условиях уравнение ван дер Ваальса сводится к уравнению Клапейрона-Менделеева?
3. При какой температуре ее значения в шкалах Цельсия и Фаренгейта совпадают?
4. Как выглядит калорическое уравнение идеального газа?
5. Что такое  $W$  в формуле на марке (19)?
6. Какие термодинамические уравнения носят имя Гиббса?
7. Что изображено на марке (20), кроме портрета Гиббса?



Рис. 23. Образовательный центр "Сириус"

# Ответы и решения

## Финальный этап Всероссийской олимпиады по химии 2024 года. Результаты и задачи

Еремин Вадим  
Владимирович

### Задачи по термодинамике

1.  $P(\text{CO}_2) = 15.4$  бар,  $P(\text{CO}) = 46.2$  бар,  $K_p = 138.6$ .
2.  $m(\text{CO}_2) = 95.0$  г.
3. Не изменится (потому что парциальные давления участников реакции не изменятся).
4. Увеличится (потому что парциальные давления участников реакции уменьшаются).
5.  $m(\text{CO}_2) = 70.4$  г.

### Задачный практикум по термодинамике

Еремин Вадим  
Владимирович

#### Часть 1. Термохимия

1.  $\text{CuS} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2 + 405$  кДж/моль.  $m(\text{CuO}) = 32$  г. Обратите внимание, что теплота сгорания соответствует единичному коэффициенту в термохимическом уравнении. Теплота пропорциональна количеству вещества:  $Q = nQ_m$ , где  $Q_m$  – теплота в расчете на моль реакции.
2. 50 кДж. В первой реакции водород в недостатке, а кислород в избытке, а во второй наоборот. Количество вещества посчитать нельзя, так как неизвестны условия, вместо этого надо использовать закон Авогадро, из которого следует, что теплота пропорциональна объему реагента.
3. 35600 кДж. Обратите внимание на то, что условия отличаются от нормальных.
4. 78.43 кДж/моль. Надо построить термохимический цикл из трех состояний:  $\text{CuSO}_{4(\text{тв})}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ ,  $\text{CuSO}_{4(\text{р-р})}$ .
5. 368 кДж/моль. 5.52 кДж. Из закона Гесса следует, что с термохимическими уравнениями можно обращаться, как с алгебраическими: складывать, вычитать, умножать. Здесь надо вторую реакцию умножить на 2 и сложить с первой.

- 6.** 140 л  $\text{CH}_4$ , 60 л  $\text{C}_2\text{H}_2$ .  $D_{\text{H}_2} = 9.5$ . Стандартная задача на смесь: количества вещества – переменные, одно уравнение – общий объем смеси, второе – суммарная теплота сгорания. Реакции сгорания не зависят друг от друга, поэтому теплоты реакций складываются.
- 7.** 117 м<sup>3</sup>, 238 м<sup>3</sup>. Основная трудность – правильный пересчет литров в кубометры. Типичные ответы отличаются от правильного в 10<sup>3</sup> или в 10<sup>6</sup> раз.
- 8.** 416 кДж/моль. Теплота растворения натрия соответствует реакции:  $\text{Na}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{NaOH}_{(\text{р-р})} + 1/2\text{H}_{2(\text{г})}$ . Аналогично – для остальных реакций: вещество, к которому относится теплота, должно иметь единичный коэффициент в уравнении.
- 9.** 466 кДж/моль. Испарение означает полный разрыв всех связей. Их два типа: между слоями и внутри слоя. 717 – 18 (кДж/моль) – это общая энергия всех связей внутри слоя. Осталось правильно посчитать число связей в слое, содержащем моль атомов С.
- 10.** –92.0 кДж/моль. Аналогично № 4, только все энтальпии надо пересчитать на моль вещества.
- 11.** 250 кДж/моль. Если бы не ароматическая система, то в нафталине было бы 5 двойных связей. Теплота (по сути, энергия) гидрирования каждой из них совпадает с теплотой гидрирования циклогексена. Получается довольно грубая, но верная по порядку величины оценка энергии сопряжения.
- 12.** 25.0 кДж/моль. Реакция  $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{тв})} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_{3(\text{газ})}$  составляется так:  $1/2(1) + (2) + (-1/2)(3) + (-6)(4)$ . Хороший пример на арифметические действия с термохимическими уравнениями.
- 13.** 228 кДж/моль, 456 кДж/моль. Интересно применить следствие из закона Гесса об энергиях связи к твердым веществам. Для этого надо правильно посчитать число связей в твердых веществах: в моле  $\text{Si}_{(\text{тв})}$  – 2 моля связей Si–Si, а в моле  $\text{SiO}_{2(\text{тв})}$  – 4 моля связей Si–O.
- 14.** По 50%, 21,28 л, 285,8 кДж/моль. В первой части задачи решается система уравнений на количества газов в смеси и находится состав. Во второй части составляется система уравнений для  $Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2)$  и  $Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})$  путем применения следствия из закона Гесса к теплотам сгорания двух углеводородов.



**15.** 470 и 531 кДж/моль. Идея задачи: энергия связи, в данном случае S=O, может быть различной в зависимости от ее окружения. Для решения нет необходимости рассматривать реакции образования SO<sub>2(г)</sub> и SO<sub>3(г)</sub> из простых веществ. Вместо этого достаточно использовать любую реакцию их взаимного превращения, например: 2SO<sub>2(г)</sub> + O<sub>2(г)</sub> → 2SO<sub>3(г)</sub>. И аккуратно посчитать число образующихся и разрываемых связей.

**16.** –55.8 кДж/моль, 19.2 кДж/моль. Хороший пример про то, что закон Гесса можно применять не только к химическим реакциям, но и к физико-химическим явлениям. Из него следует, что энтальпия образования вещества в растворе равна сумме энтальпии его образования в твердой фазе и энтальпии растворения, например:  $\Delta H_{\text{обр}}(\text{Na}^+_{(\text{р-р})} + \text{OH}^-_{(\text{р-р})}) = \Delta H_{\text{обр}}(\text{NaOH}_{(\text{тв})}) + \Delta H_{\text{раств}}(\text{NaOH}_{(\text{тв})})$ , аналогично – для остальных веществ. Реакция нейтрализации записывается в сокращенном ионном виде:  $\text{H}^+_{(\text{р-р})} + \text{OH}^-_{(\text{р-р})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ .

**17.** 232 кДж/моль, 172 кДж/моль. Бензол – аналогично № 11. В 1,4-дисилабензоле – две связи Si=C и одна связь C=C.

Еремин Вадим  
Владимирович

## Часть 2. Энтропия и энергия Гиббса

**1.** а) 2, б) 1. Чем больше газа в правой части, тем больше увеличение энтропии в реакции.

**2.** 1)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0, \Delta G < 0$ .  
2)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$ .

Самопроизвольность означает, что  $G < 0$ . Обе реакции – экзотермические: в первой связь образуется, а вторая протекает с саморазогревом (опыт "Химический вулкан"). Об изменении энтропии судим по количеству газа.

**3.** –356.9 Дж/(моль·К). Снова закон Гесса, но уже для энтропии. Сначала находим энтропию реакции образования ХеF<sub>4(газ)</sub>, а потом вычитаем (так как нужна обратная реакция) энтропию сублимации.

**4.** Энтропийный, так как энтальпия невыгодная:  $\Delta H > 0$  из-за разрыва связи.

**5.** 45 кДж/моль, 65 Дж/(моль·К). 692 К. Уравнение  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  записывается для двух температур, решением системы служат неизвестные  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Обращайте внимание на размерность!

6. 2477 К. Для реакции кварц → кристобалит или обратной ей надо найти  $\Delta H$  и  $\Delta S$  по табличным данным. При равновесии между фазами  $\Delta G = 0$ , откуда  $T = \Delta H / \Delta S$ .

7. На  $1.96 \cdot 10^{-22}$  Дж/К. Всего в практикуме – 9 уровней: термохимия 5 + 6 + 6 задач, энтропия и энергия Гиббса 4 + 4 + 3 задачи, химическое равновесие 4 + 7 + 6. В первом разделе существует  $5 \cdot 6 \cdot 6 = 180$  способов выбора трех задач, аналогично во втором и в третьем разделах. Полная термодинамическая вероятность (число способов) выбора 9 задач (по одной из каждого раздела):  $W = 5 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 7 \cdot 6 = 1451520$ . Дальше применяем формулу Больцмана.

8.  $\Delta H^\circ < 0$ ,  $\Delta S^\circ < 0$ ,  $\Delta G^\circ < 0$ . Константа равновесия больше 1, следовательно,  $\Delta G^\circ < 0$ . Константа равновесия убывает с ростом температуры, поэтому  $\Delta H^\circ < 0$ . Энтропия рассчитывается аналогично № 5, для этого из констант равновесия при двух температурах надо найти  $\Delta G^\circ$  и решить систему из двух уравнений относительно  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ .

9.  $\Delta S = R \ln(4) = 11.5$  Дж/(моль · К). В каждой молекуле HD возможны (без учета вращения) два варианта расположения атомов: HD и DH, на две молекулы –  $2^2 = 4$  возможности. В расчете  $\Delta S$  на моль реакции учитываем, что  $kN_A = R$ .

10. а)  $1/128$ ;                      а)  $1/2^{N-1}$ ;  
 б)  $35/128$ .                      б)  $N!/(N!/2)^2/2^N$ .

Комбинаторику можно повторить, например, в: "Теор.мат. химия", гл. 1, § 6, "Элементы комбинаторики".

11. 18 тыс. атм. Хорошая задача про то, как с помощью давления можно менять направление процесса. При равновесии между графитом и алмазом  $\Delta G_m(P) = 0$ .

$0 = \Delta G_m(P^\circ) + V_m(P - P^\circ)$ .  $\Delta G(P^\circ)$  находится по табличным данным, а молярные объёмы веществ – по плотности и молярной массе:  $V_m = M / \rho$ .

Еремин Вадим  
 Владимирович

### Часть 3. Химическое равновесие

1.  $C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$ .

2. 5 моль В, 1 моль А. Отношение равновесных молей равно 5 (константа равновесия), а их сумма равна 6, т.е. сумме начальных молей, так как реакция протекает без изменения количества вещества.

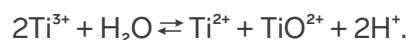
3.  $P(\text{H}_2) = 6.0$  бар,  $P(\text{CH}_4) = 4.0$  бар. Система уравнений для равновесных давлений: 1) выражение для константы равновесия  $K_p$ , 2) общее давление.

4. 17.28. Парциальные давления находятся по закону Дальтона через мольные доли.

5. 67%. Константу равновесия для данной реакции можно выразить через моли:  $K_p = n(\text{NO})^2 / (n(\text{N}_2)n(\text{O}_2))$ . Взяли по 1 моль, по  $x$  моль прореагировало.  $K_p = (2x)^2 / (1-x)^2$ .

6.  $P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4.3$  бар,  $P(\text{C}_2\text{H}_4) = P(\text{H}_2\text{O}) = 32.85$  бар. В равновесной смеси:  
 $P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = x$ ,  $P(\text{C}_2\text{H}_4) = P(\text{H}_2\text{O}) = (70 - x) / 2$ .  
 Все это подставляется в  $K_p$ .

7. 2.08%. Равновесие:



В константу равновесия подставляем  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$  М.  
 $K_c = [\text{Ti}^{2+}] \cdot [\text{TiO}^{2+}] \cdot (10^{-2})^2 / [\text{Ti}^{3+}]^2$ .

8.  $\chi(\text{H}_2) = 0.65$ ,  $\chi(\text{CH}_4) = 0.35$ .  $P(\text{H}_2) = 6.5$  бар,  $P(\text{CH}_4) = 3.5$  бар. Реакция:  $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ .  
 Газы – непрореагировавший  $\text{CH}_4$  и образовавшийся  $\text{H}_2$ . По плотности находим среднюю молярную массу, по ней – мольные доли, затем – парциальные давления (закон Дальтона).

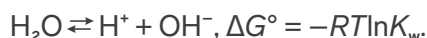
9.  $-10.5$  кДж/моль. Стандартная задача про температурную зависимость константы равновесия. В реакции  $\text{D} \rightleftharpoons \text{E}$  константа равновесия равна 40 при первой температуре и 20 при второй.

10.  $K = 1.85$ , выход – 58%. По табличным данным находим  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G_{873}^\circ$ ,  $K_p(873 \text{ K})$ . Стехиометрическая смесь – 1:1,  $K_p = x^2 / (1-x)^2$ .

11. 28.3 бар. По табличным данным находим  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G_{1273}^\circ$ ,  $K_p(1273 \text{ K})$ . По условию,  $P(\text{CH}_4) = P(\text{H}_2)$ , следовательно  $K_p = P(\text{CH}_4) / P(\text{H}_2)^2 = 1 / P(\text{H}_2)$ .

12.  $K = 0.2$ ,  $x = 10.9$ . В первой реакции:  $(1-x) / (3-x) = 1/5$ , отсюда находится выход, затем константа равновесия. Во второй реакции константа равновесия – такая же. Хороший пример зависимости выхода реакции от начального состава при одной и той же температуре.

13.  $-10.5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Для реакции



По таблице находим  $\Delta H^\circ$  для этой реакции и затем  $\Delta S^\circ$ . Оказывается, стандартная энтропия иона может быть отрицательной, так как она определяется относительно энтропии иона  $\text{H}^+$  в воде.

14. 2.71 бар. В реакции



По первым двум значениям давления при двух температурах находим  $\Delta H^\circ$ , а затем, с этой  $\Delta S^\circ$  рассчитываем  $P(\text{CO}_2)$  при 1246 К.

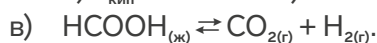
15. 1) 63.8% A(I), 36.2% A(II). 2)  $3.36 \cdot 10^{-4}$ . Интересная задача про конкурирующие равновесия.

1) Из термохимического цикла находим  $\Delta G^\circ$  для реакции  $\text{A(I)} \rightleftharpoons \text{A(II)}$ , далее – константу равновесия и равновесный состав.

2) Кажущуюся константу разложения  $K = [\text{B}][\text{C}] / ([\text{A(I)}] + [\text{A(II)}])$

можно выразить через любую из констант разложения индивидуальных форм, например,  $K_1 = [\text{B}][\text{C}] / [\text{A(I)}]$ , и соотношение между формами, полученное в п. 1).

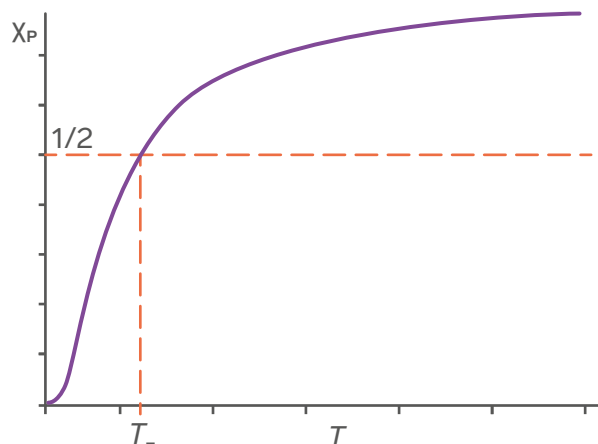
16. а)  $T_{\text{кин}} = 393.5 \text{ К}$ . б)  $P = 8.3 \text{ Торр}$ .



а) Из табличных данных находим  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для реакции  $\text{HCOOH}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_{(\text{г})}$ . При температуре кипения  $\Delta G_T^\circ = 0$ . Отклонение – из-за приближения Эллингема. б) Равновесное давление в барах при  $25^\circ\text{C}$  находим по зависимости  $\ln P = -\Delta H^\circ/RT + \text{const}$  с уже известной  $\Delta H^\circ$ . Затем бары переводим в Торры: 1 бар = 750 Торр. в) Энтальпии конкурирующих реакций близки, поэтому ключевым оказывается энтропийный фактор: преобладает путь с наибольшим увеличением энтропии, т.е. с образованием двух газов.

17. а)  $T = \Delta H / \Delta S$ .

$$\text{б) } \chi_P = \frac{K}{K+1} \quad \chi_P(T) = \frac{e^{\Delta S^\circ/R}}{e^{\Delta S^\circ/R} + e^{\Delta H^\circ/(RT)}}$$



Интересная задача про то, что не всегда физхимия – это число. В данной задаче рассматриваются только зависимости от термодинамических параметров, в первую очередь, температуры. а) При  $T_-$  константа равновесия  $K = 1$ , отсюда  $\Delta G^\circ(T_-) = 0$ . б) Система уравнений для мольных долей при равновесии:

$$1) K = \chi_P / \chi_A, \quad 2) \chi_P + \chi_A = 1.$$

Интересный результат: равновесный состав в мольных долях совершенно не зависит от исходного состава. Таким свойством обладают только реакции изомеризации. в) Используем ответ из п. б) и выражение

$$K = e^{-\Delta H^\circ/(RT)} e^{\Delta S^\circ/R}$$

$\chi_P(T)$  – монотонно возрастающая функция,

$$\chi_P(0) = 0 \quad \chi_P(\infty) = \frac{e^{\Delta S^\circ/R}}{e^{\Delta S^\circ/R} + 1}$$

так как  $\Delta H^\circ > 0$ .  $\chi_P(T_-) = 1/2$  (по условию).

## Задачи преподавателей

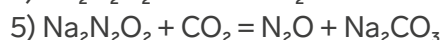
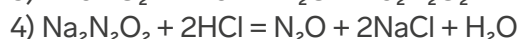
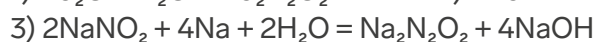
### Задача 1: Необычная соль

Еремин Вадим  
Владимирович

Ключ к решению – газ **Y** ( $M \approx 1.5 \cdot 29 \approx 44$  г/моль). Это не может быть  $\text{CO}_2$ , следовательно, это –  $\text{N}_2\text{O}$ . При взаимодействии с  $\text{Na}_2\text{O}$  образуется  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (цис-изомер **X**<sub>1</sub>). Формула **X** подтверждается составом кристаллогидрата: в гексагидрате  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массовая доля воды:  $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 618 / 214 = 0.505 \approx 0.5$ . Газ **Z**, очевидно,  $\text{NO}$  ( $D_{\text{возд}}(\text{NO}) = 30/29 = 1.03$ ).

Соль **D** –  $\text{NaNO}_2$  ( $\omega(\text{Na}) = 23/69 = 0.333$ ).

Уравнения реакций:



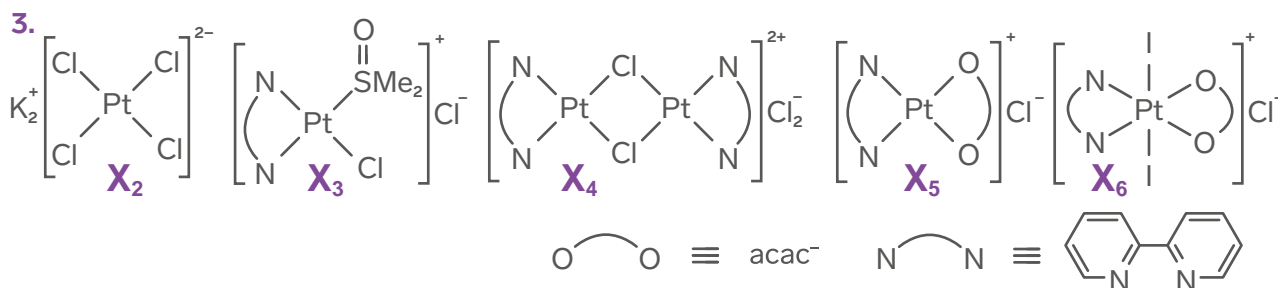
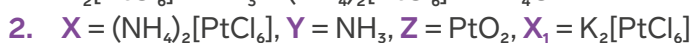
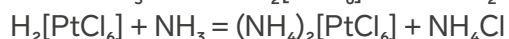
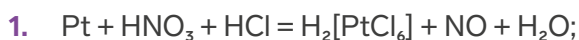
Изомеры **X**<sub>1</sub> и **X**<sub>2</sub> – геометрические, цис-транс:



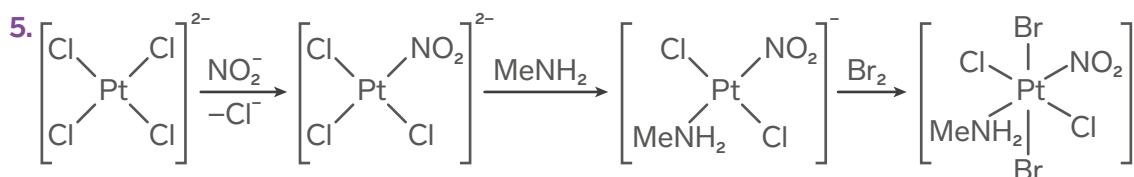
Ответ. **X** –  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , **Y** –  $\text{N}_2\text{O}$ , **Z** –  $\text{NO}$ , **D** –  $\text{NaNO}_2$ .

### Задача 2: Синтез и реакционная способность комплексов

Дроздов Андрей  
Анатольевич



### 4. инертность комплексов



6. Carbene >  $\text{PMe}_3$  >  $\text{CO}$  (увеличение пи-акцепторных свойств)

**Жомин Георгий Михайлович    Задача 3.** Эксперимент по физической химии

1. Согласно закону Фарадея  $t = \frac{50_{\text{ммоль}} \cdot 2F}{2 A} = 4824_{\text{с}} = 80.40_{\text{мин}}$ , тогда  $V = \frac{80.40_{\text{мин}}}{10_{\text{мин}}} \cdot 0.200_{\text{л}} = 1.61_{\text{л}}$

2. Запишем уравнение Нернста  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}[\text{H}^{2+}]}$

При этом по окончании эксперимента  $[\text{H}^+] = \frac{0.1_{\text{л}} \cdot 2 \text{ M} - 2 \cdot 50_{\text{ммоль}}}{0.1_{\text{л}}} = 1 \text{ M}$      $[\text{X}^{2+}] = \frac{50_{\text{ммоль}}}{0.2_{\text{л}}} = 0.25$ , тогда

$$E = 0 - (-2.89\text{В}) + \frac{R \cdot 298.15}{2F} \ln \frac{1^2}{1.01325 \cdot 0.25} = 2.91 \text{ В}$$

3. Соль **C** – натрий углекислый кислый, то есть  $\text{NaHCO}_3$ . Тогда соль **D** –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Вероятно, соль **A** – карбонат металла **X**. Для получения **A** вряд ли удастся использовать только  $\text{NaHCO}_3$ , поскольку в её растворе недостаточно карбонат-ионов, необходимых для осаждения **A**. Если гидроксид **X** растворим в воде, то для осаждения **A** можно использовать только  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В противном случае возможно осаждение гидроксосоли.

4. Если реакция прошла на 80%, то мольный состав смеси:

$$X_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0.2}{0.2 + 0.5 \cdot 0.8} = 33.33\% \quad X_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0.5 \cdot 0.8}{0.2 + 0.5 \cdot 0.8} = 66.67\%$$

Тогда pH раствора **I** можно рассчитать по уравнению Гендерсона-Хассельбаха (Масса 10 г)

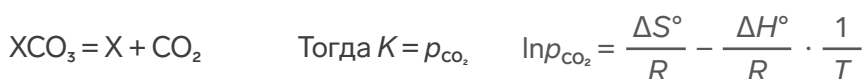
$$\text{pH} = 10.33 + \lg \frac{0.6667}{0.3333} = 10.63 \quad n = \frac{10_{\text{г}}}{0.3333_{\text{моль}} \cdot 84.06_{\text{г/моль}} + 0.6667 \cdot 105.99_{\text{г/моль}}} = 0.1014_{\text{г}}$$

$$n_{\text{NaHCO}_3} = 0.3333 \cdot n = 0.03378_{\text{моль}}, \quad n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.6667 \cdot n = 0.06757_{\text{моль}}$$

$$\text{pH} = 10.33 + \lg \frac{0.01757}{0.03378} = 10.05$$

После добавления **A** останется  $0.06757 - 0.050 = 0.01757$  моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Тогда pH раствора над **A**

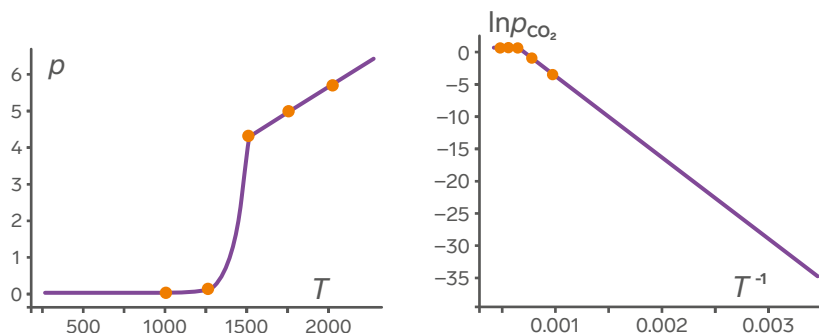
5. При нагревании **A** будет разлагаться



Зависимость должна линеаризовываться в координатах  $T^{-1}$ ,  $\ln p_{\text{CO}_2}$ . Но при нанесении точек на график видно, что они не ложатся на одну прямую. Значит, в ходе эксперимента **A** разлагается полностью, а дальнейшее повышение давления может быть учтено при помощи уравнения Клапейрона-Менделеева

$$p = \frac{nR}{V} T$$

Строя график в координатах  $T$ ,  $p$ , можно убедиться, что предположение верно.



Регрессия даёт уравнения  $p = 2.82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{бар}}{\text{К}} \cdot T$   $\ln \frac{p}{1 \text{ бар}} = 20.67 - \frac{29.04 \text{ кК}}{T}$

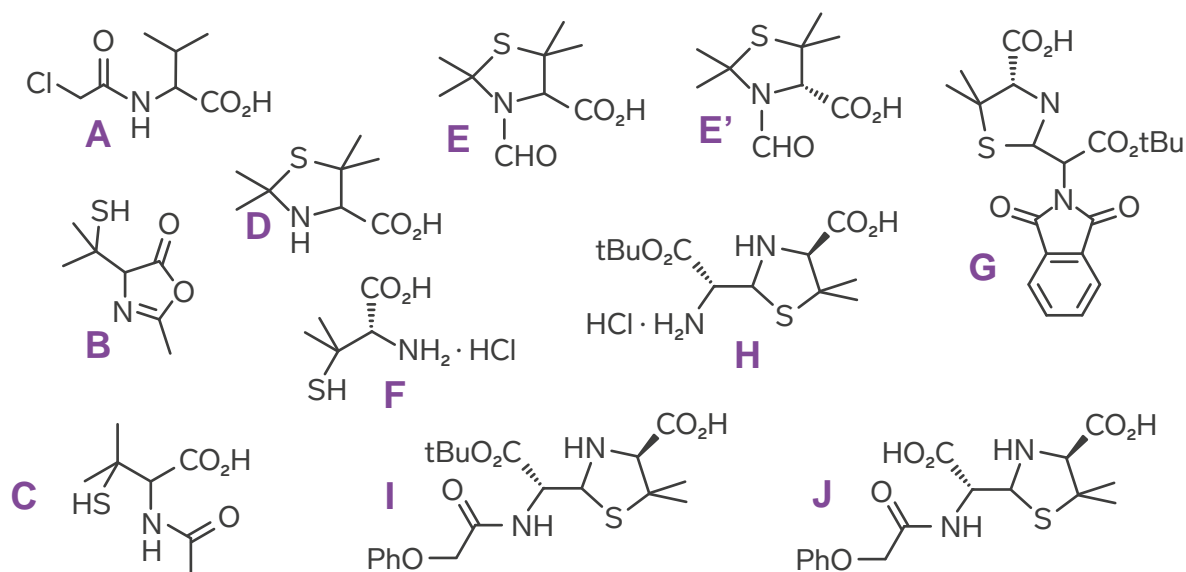
Таким образом  $n = 0.03387 \text{ моль}$ ,  $\Delta H^\circ = 241.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ,  $\Delta S^\circ = 171.8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

$$M = \frac{5 \text{ г}}{0.03387 \text{ моль}} = 147.6 \Rightarrow M_x = 87.6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

6. Таким образом, **X** – Sr, **A** – SrCO<sub>3</sub>, **B** – SrBr<sub>2</sub>, **C** – NaHCO<sub>3</sub>, **D** – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Тихонов Тимур Павлович

Насыщенные гетероциклы.



## Задачи учителей

Бенета Алёнка Егоровна

Задача 1.

1. HCl – соляная кислота
2. 19.31%
3. 1072 мл

Бобунова Светлана Павловна

Задача 2.

1. **B** КЧ (оранж) = 4, КЧ (син) = 4, Z = 4, **B** КЧ (оранж) = 4, КЧ (син) = 4, Z = 2, M(A) = 97,514 г/моль
2. **B** - кубическая, **B** - гексагональная
3.  $\rho = M \cdot Z / N_A \cdot a^2 \cdot c \cdot \sin \alpha = 4,095 \text{ г/см}^3$
4. **A** - ZnS, **Г** - H<sub>2</sub>S, **Д** - S, **Е** - Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>]
6. **B** - цинковая обманка, или сфалерит; **B** - вюрцит

### Задача 3.

Зуева Елена Анатольевна

1. **А** – сульфит цезия –  $\text{Cs}_2\text{SO}_3$  или тиосульфат цезия –  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , **Б** – сульфид цезия -  $\text{Cs}_2\text{S}$ , **В** – сульфат цезия -  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

### Задача 4. Изумрудная задача

Рагозина Анжелика  
Сергеевна

	Формула	Название
<b>А</b>	As	мышьяк
<b>В</b>	$\text{As}_2\text{O}_3$	оксид мышьяка (III)
<b>С</b>	AlAs	арсенид алюминия
<b>Д</b>	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	ортомышьяковая кислота
<b>Е</b>	$\text{Na}_3\text{AsO}_4$	арсенат натрия
<b>Ф</b>	$\text{AsH}_3$	арсин

- $4\text{As} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{As}_2\text{O}_3$
  - $\text{As} + \text{Al} \rightarrow \text{AlAs}$
  - $3\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{NO}_2$
  - $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
  - $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 4\text{Zn} + 11\text{HCl} \rightarrow 4\text{ZnCl}_2 + 3\text{NaCl} + \text{AsH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
  - $12\text{AgNO}_3 + 2\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{Ag}\downarrow + \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{HNO}_3$
- $Z(\text{Al}) = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$       $Z(\text{As}) = 4$   
 $Z(\text{Al}) : Z(\text{As}) = 1 : 1$   
 $\rho = Z \cdot M / N_A / V_{\text{яч}} = 4 \cdot 101.9 / (6.02 \cdot 10^{23}) / (5.66 \cdot 10^{-8})^3 = 3.73 \text{ г/см}^3$

### Задачи победителей конкурса задач

Мелихова Арина

#### Задача 1.

Х	А	Б	В	Г	Д	Е
Ag	$\text{AgNO}_3$	$\text{Ag}_2\text{O}_2$	$\text{AgCl}$	$[\text{Ag}_3\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

Реакции:

- $\text{Ag} + 2\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{KOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}_2\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag}_2\text{O}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{AgCl}\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{AgCl} + 2\text{AgNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow [\text{Ag}_3\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$
- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{AgCl} + 2\text{KCN} \rightarrow \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KCl}$
- $4\text{Ag} + 8\text{KCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$
- $2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Ag}\downarrow$

3.  $\text{AgNO}_3$  – ляпис



## Лейсан Шакирова

## Задача 2. Дискредитированный полианит

Чтобы определить значение  $n$  в формуле минерала **A**, рассмотрим рисунок. Так, атомов серого цвета – 2, а атомов красного цвета – 4. Следовательно, химическая формула – это  $XY_2$  (т. е.  $n = 2$ ) и число формульных единиц  $z = 2$ .

$$V(\mathbf{A}) = a^2 \cdot c = (4.471 \text{ \AA})^2 \cdot 2.8745 \text{ \AA} = 57.46 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

$$M(\mathbf{A}) = \rho(\mathbf{A}) \cdot V(\mathbf{A}) \cdot N_A / z(\mathbf{A}) = 5.026 \cdot 57.46 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / 2 = 86.92 \text{ г/моль}$$

1. Предположим, что молярная масса химического элемента **X** больше молярной массы **Y**:  $\omega(\mathbf{X}) = \omega(\mathbf{Y}) \cdot 1.717$

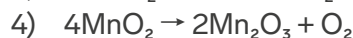
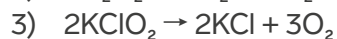
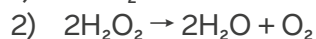
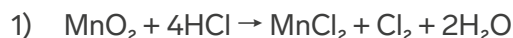
$$M(\mathbf{X}) / 86.92 = 1.717 \cdot (86.92 - M(\mathbf{X})) / 86.92$$

$$M(\mathbf{X}) = 54.92 \text{ г/моль, значит } \mathbf{X} - \text{марганец.}$$

$2 \cdot M(\mathbf{Y}) = 54.92 / 1.717 = 32 \text{ г/моль}$ , следовательно **Y** – кислород.

Минерал **A** –  $MnO_2$ . Тривиальное название минерала – пиролюзит.

2. Уравнения реакций:



Из вышенаписанных реакций можно сделать вывод, что вещество **B** – это  $Cl_2$ , а вещество **C** –  $O_2$ .

Чтобы определить вещество **D**, вычислим его молярную массу:

$$V(\mathbf{D}) = a^3 = (9.41 \text{ \AA})^3 = 9.413 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

$$M(\mathbf{D}) = \rho(\mathbf{D}) \cdot V(\mathbf{D}) \cdot N_A / z(\mathbf{D}) =$$

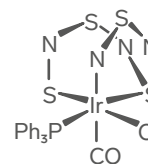
$$= 5.03 \cdot 9.413 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / 16 = 157.7 \text{ г/моль}$$

Вещество **D** состоит из таких химических элементов, как кислород и марганец, следовательно  $157.7 = 16k + 54.94m$ , где  $k$  и  $m$  – это индексы при соответствующих элементах ( $Mn_mO_k$ ). Так, нетрудным перебором, мы выясняем, что при  $m = 2$  значение  $k$  будет равно 3, то есть **D** –  $Mn_2O_3$ .

## Зубарева Варвара

## Задача 3. В недрах тундры

Пусть в соединении **I** один атом кислорода. **I** – комплекс Васка. Тогда его молярная масса равна 780.3 г/моль. При условии, что в комплексе один атом **X**, получается, что **X** – иридий.



X	A	B	C	D	E	F	G	H	I	H
Ir	Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IrCl <sub>3</sub>	IrI <sub>3</sub>	IrF <sub>5</sub>	IrO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	IrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	IrCl(CO)[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>

## Термодинамика в филателии

1. Уравнения изотермы и изобары химической реакции, уравнение для осмотического давления.

2. При  $P \rightarrow 0$  или  $V \rightarrow \infty$ .

3. – 40 градусов.

$$4. U(T) = U_0 + \int_0^T C_V(T) dT$$

5. Число микросостояний.

6. Фундаментальное урав-

нение термодинамики, правило фаз, уравнение для зависимости  $G(T)$ .

7. Поверхность рассеянной энергии – зависимость  $G(T, P)$ .

# CHemistry EN

## Using Thermodynamic Degradation Approach to Quantify Human Stress Response

### Nerds' jokes

Don't panic too much, because it could be not easy to recover from it!

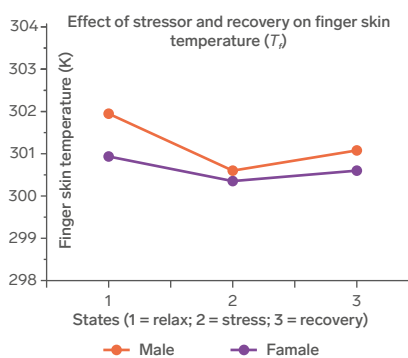


Figure 1: Finger skin temperature variation in male and female subjects.

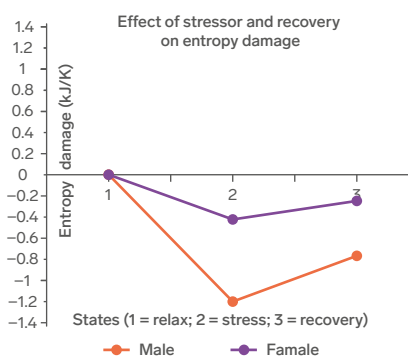


Figure 2: Entropy damage variation in male and female subject

The present study provides a thermodynamic degradation approach to model human stress response. Finger skin temperature was used as an indicator of stress response to a stressor (or stressful event) followed by a recovery. The entropy change ( $\Delta S$ ) is calculated using heat transfer ( $\delta Q$ ) from the peripheral skin and finger skin temperature ( $T_f$ ). It was hypothesized that the human stress response, as evidenced by finger skin temperature change, is a quasi-static process. The finger skin temperature was measured under three conditions (relaxation, stressor task, and recovery) during the physiological test profile. The entropy change ( $\Delta S$ ) is postulated as entropy damage ( $\Delta S_D$ ), which is a metric for measuring the aging or system degradation.

Example: let us consider one of the subjects with following data points:  $m = 75.3$  kg;  $C_p = 3.5$  kJ/kg·K;  $T_{f1}$  = finger skin temperature at the end of relaxation period = 305.75 K;  $T_{f2}$  = finger skin temperature at the end of stressor period = 305.39 K;  $T_{f3}$  = finger skin temperature at the end of recovery period = 305.07 K;  $\Delta S_{DS}$  = entropy damage at stressor State 2;  $\Delta S_{DR}$  = entropy damage at recovery State 3. For the process from State 1 (relaxation) to State 2 (stressor task), the entropy damage is given by

$$\Delta S_{DS} = mC_p \ln(T_{f2} / T_{f1}) = (75.3 \text{ kg}) \cdot (3.5 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}) \cdot \ln(305.39 \text{ K} / 305.75 \text{ K}) = -0.31.$$

The negative sign indicates the entropy damage takes place with heat loss occurring from the body to the environment with the decrease of finger skin temperature reflecting stress response.

Reference: Hindawi Journal of Thermodynamics, Volume 2017, Article ID 7546823, 5 pages <https://doi.org/10.1155/2017/7546823>

### Vocabulary:

**Human stress response** – отклик (реакция) человеческого организма на стресс

**As evidenced by finger skin temperature change** – о чём свидетельствует изменение температуры кожи пальцев

**Stressful event** – стрессовое событие

**Followed by a recovery** – за которым последовало восстановление

**Heat transfer** – перенос тепла

**Variation** – изменение, вариация

**State** – состояние

# В шутку и всерьез

## Как вывести демона Максвелла?

- Попробовать ацетон, если не получится, то хозяйственным мылом.
- Не заводить его
- Через дискриминант
- Поместить его в микроволновку
- Написать всеросс по обж;
- Обработать демономаксвелловыводителем и прополоскать в горячей воде
- Нужна всего лишь одна чайная ложка простого советского... [читать в источнике](#)
- Демона Максвелла выводят втроем: двое держат Максвелла, третий выводит из него демона под уздцы
- Из себя? Всем и каждому рассказывать, что магнитные заряды существуют



## Какое давление заходит в один бар

- Идеологическое давление Запада
- Русское, немецкое и американское
- Заходит как то улиточное давление в бар
- Которое бросила девушка
- Заходит P, выходит b

## Анекдоты

- Мы вошли в нейтральные воды
- Капитан, как вы это поняли?
- Лакмус окрасился в фиолетовый.

Как-то в бар пыталась зайти одна атмосфера, но, к сожалению, 1325 Паскалей остались снаружи.

- Какого цвета Метиленовый синий?
- Это тёмно-зеленые кристаллы с бронзовым блеском

- Я бы вам рассказал анекдот о химии, но не знаю какая будет реакция...

