

XXXVIII Менделеевская Международная Олимпиада школьников по химии

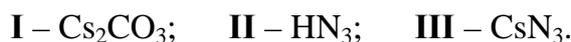
Решения II теоретического тура

РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Жиров А.И.)

1. Соль I – карбонат, гидрокарбонат (сульфит, сульфид). Масса образовавшегося газа составила 1,100 г, для CO_2 – 0,025 моль. Молярная масса карбоната (гидрокарбоната) равна 325,8 (г/моль). Атомная масса металла в случае карбоната составляет $(325,8 - 60)/2 = 132,9$ (что соответствует цезию). Для гидрокарбоната $A(M) = 325,8 - 61 = 264,8$ (такого металла нет).

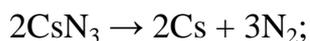
Тогда молярная масса аниона равна $(8,745 / 0,025) - 2 \times 132,9 = 84$ (для двухзарядного аниона) и $84 / 2 = 42$ (для однозарядного аниона), что соответствует азид-иону. Тогда кислота – азидоводородная (взята в небольшом избытке).



Количество азиды цезия, взятого для синтеза, составляет $1,355/174,9 = 0,007747$ (моль). При нагревании азиды цезия образуется металлический цезий массой $132,9 \times 0,007747 = 1,0296$ (г). Так как $2,555 - 1,0296 = 1,525$ (г), следовательно, IV – простое вещество, взятое в эквимольном соотношении с азидом цезия для синтеза V. Тогда атомная масса IV будет равна $1,526 / 0,007747 = 196,9$, что соответствует золоту.



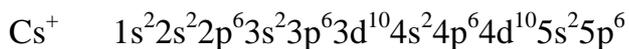
2. Уравнения реакций:



3. В примитивной кубической решетке атомы одного сорта занимают вершины куба (общее их число составляет $8 \times 1/8 = 1$), а атом другого вида находится в центре куба (на пересечении диагоналей куба). Таким образом, $Z = 1$ (1 балл).

4. Центральный атом окружен 8 атомами, находящимися в вершинах куба, координационное число равно 8 (1 балл).

5. Соединение CsAu – ионное – Cs⁺Au⁻ (это соответствует приведенным в условии свойствам), тогда электронная конфигурация ионов будет иметь вид:



Au⁻ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ (аналогичную электронную конфигурацию будет иметь ион Pt²⁻, входящий в состав соединения VI) (2 балла).

6. При составе AB₂ один из ионов должен иметь заряд ±2, т.е. это либо Cs₂Pt, либо BaAu₂ (варианты изоэлектронных частиц). Радиус иона бария существенно меньше радиуса иона цезия, радиусы Au⁻ и Pt²⁻ – достаточно близки. Соединение Cs₂Pt было получено и его структура исследована призером Менделеевской олимпиады 1996 года Андреем Карповым (Karpov A., Nuss J., Wedig U., and Jansen M. Cs₂Pt: A Platinide(II) Exhibiting Complete Charge Separation. Angew. Chem., 2003, v. 42, p.4818 – 4821). Тогда для получения 5 г Cs₂Pt потребуется 2,1164 г платины и 2,8836 г цезия, хотя в работе Карпова для получения монокристаллов Cs₂Pt использовался значительный избыток цезия (2 балла).

Задача 2 (авторы Швед Е.Н., Розанцев Г.М.)

1. ЭО_n → K₂ЭО_n·mH₂O (где Э – А или Б, m – 1 или 2).

Так как ν(А) = ν(Б), массы оксидов и солей относятся как их молярные массы:

$$\frac{A_B + 16n}{A_A + 16n} = 1,5398 \quad \text{и} \quad \frac{111,24 + A_B + 16n}{96,22 + A_A + 16n} = 1,4100.$$

Решая систему уравнений, получаем $A_A = 165,10 - 16n$.

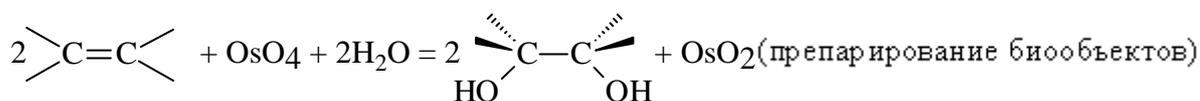
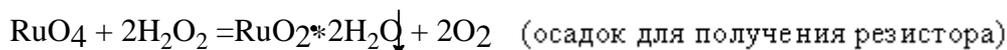
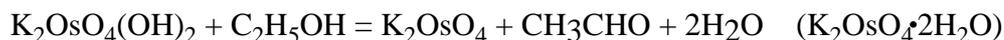
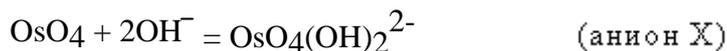
При n = 4 $A_A = 101,1$ г/моль, а значит А – Ru; $A_B = 190,2$ г/моль, следовательно Б – Os.

Оксиды OsO₄ и RuO₄, а после прокаливании OsO₂ и RuO₂.

Продукт перед прокаливанием RuO₂·aH₂O: $\frac{18,02 \cdot a}{133,1 + 18,02 \cdot a} = 0,213 \quad a = 2 \quad \text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

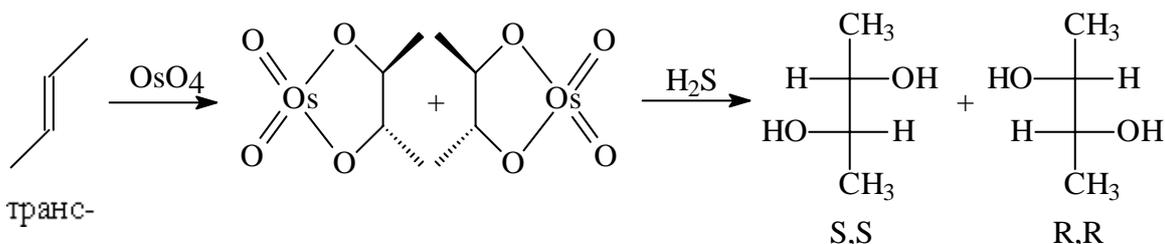
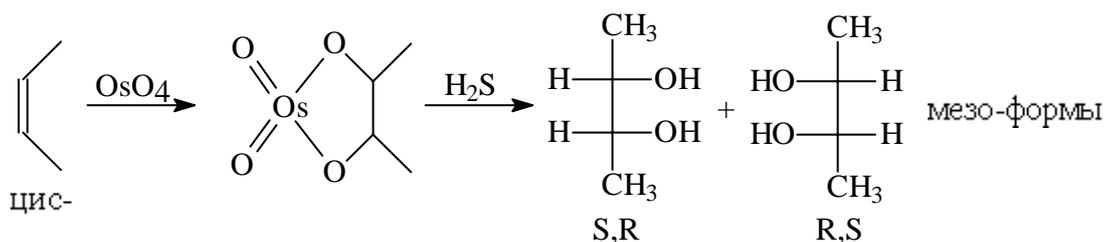
(5 баллов).

2. Близость ИК-спектров указывает на молекулярное растворение, поэтому среда нейтральная (рН около 7) (1 балл).



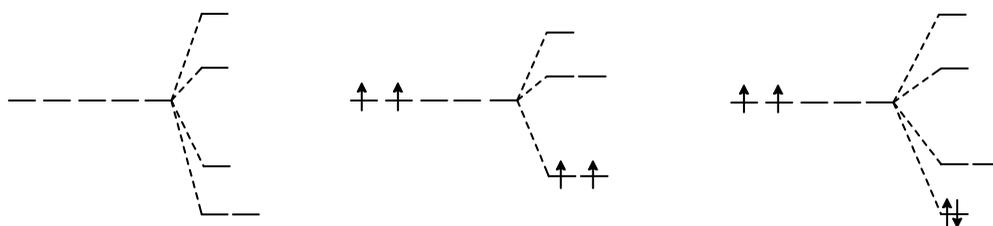
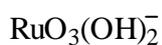
(за каждое уравнение по 0,5 балла)

4.



Продукты окисления цис-бутена-2 S,R- и R,S-диоли имеют по два хиральных атома, но оптически неактивны. Продукты окисления транс-бутена-2 S,S- и R,R-диоли имеют по два хиральных атома и оптически активны (3.5 балла).

5. Если в ПМР-спектре нет сигналов H_2O , то в анионах есть OH-группы.



Пять d -орбиталей (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2y^2}$, d_{z^2}) расщепляются в искаженном октаэдрическом поле лигандов (всего 3 балла).

Задача 3 (автор Сычев Ю.Н.)

1. $m(^{238}\text{U})/m(^{235}\text{U}) = 99,3 / 0,7 = 141,9$; $n(^{238}\text{U}) = 99,3 / 238 = 0,42$;

$n(^{235}\text{U}) = 0,7 / 235 = 0,003$; $n(^{238}\text{U}) / n(^{235}\text{U}) = 0,42 / 0,003 = 140$ (1 балл).

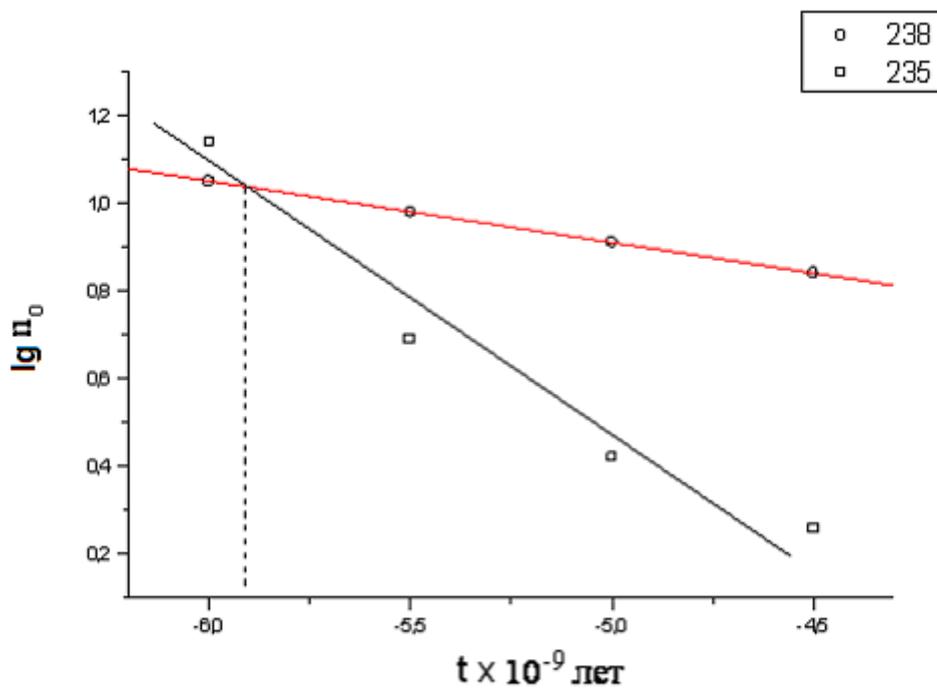
2. $t < 7 \cdot 10^9$ лет, иначе ^{235}U уже полностью распался бы (1 балл).

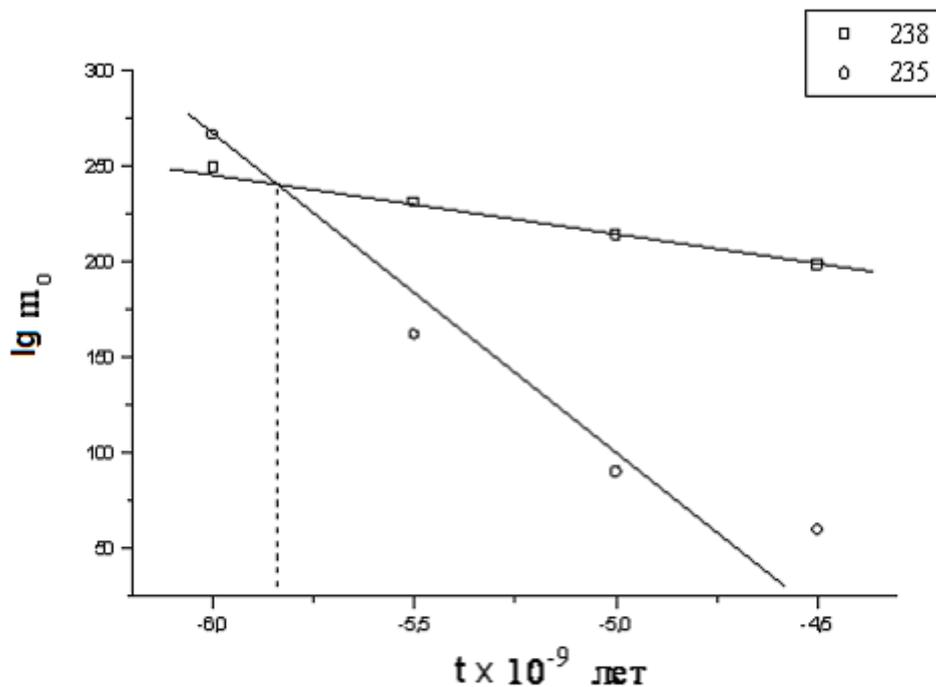
3. Запишем закон распада: $N = N_0 e^{-\lambda t} = e^{-0,693 \cdot t/T_{1/2}}$, где $0,693 = \ln 2$, отсюда:

$N = N_0 / 2^n$, где $n = t/T_{1/2}$, тогда $N_0 = N \cdot 2^n$ (2 балла).

4. Занесем результаты в таблицу:

время	$n_0(^{238}\text{U})$	$n_0(^{235}\text{U})$	$m_0(^{238}\text{U})$	$m_0(^{235}\text{U})$
$-4,5 \cdot 10^9$	0,84	0,26	199	60
$-5 \cdot 10^9$	0,91	0,42	214	90
$-5,5 \cdot 10^9$	0,98	0,69	231	162
$-6 \cdot 10^9$	1,05	1,14	249	266





Из рисунков следует, что возраст Солнечной системы равен $5,9 \cdot 10^9$ лет. Келлер приводит значение $5,85 \cdot 10^9$ лет. В качестве правильного ответа будет принято значение $t \approx 6 \cdot 10^9$ лет, если это подтверждено расчетами и графиками.

5. U_3O_8 , $U_2^{5+}U^{6+}O_8^{2-}$. (1 балл).

6. $U^0 - [Rn]5f^35d^16s^2$; $U^{5+} - [Rn]5f^1$; $U^{6+} - [Rn]$ (2 балла).

7. UF_6 ; октаэдр (1 балл).

8. Cd (1 балл).

9. H_2O ; C (графит) (1 балл).

10. $U_3O_8 + 8Mg \rightarrow 3U + 8MgO$,
 $U + 3F_2 \xrightarrow{Cl_2, следы} UF_6$. (2 балла)

11. UO_2^{2+} – уранил-ион (1 балл).

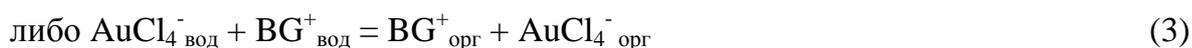
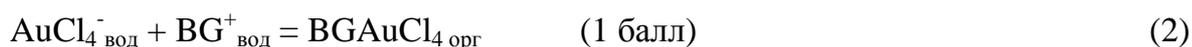
РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор – Беклемишев М.К.)

Запишем систему уравнений, описывающую нашу экстракционную систему. В органическую фазу должен переходить ионный ассоциат, состав которого (с учетом того, что каждый из ионов однозарядный) $BG^+AuCl_4^-$. Запишем константу диссоциации этого соединения в органической фазе и учтем, что в ней нет иных ионов, кроме ионов рассматриваемого ассоциата, т.е. $[BG^+] = [AuCl_4^-]$:

$$K_d = [BG^+]_{орг} [AuCl_4^-]_{орг} / [BG AuCl_4]_{орг} = [AuCl_4^-]_{орг}^2 / [BG AuCl_4]_{орг} \quad (1)$$

Как можно оценить, зная K_d (формула (9), полученная ниже), при концентрации золота в дихлорэтановом экстракте порядка $C_{10} = 1 \times 10^{-6}$ М степень диссоциации ионного ассоциата составляет ~70%. Из этого вытекает, что в таком полярном растворителе, как вода, ассоциацией тем более можно пренебречь. Тогда уравнение экстракции запишется следующим образом:



Можно показать, что форма записи уравнения экстракции скажется на значении рассчитываемой константы экстракции, но не на ответе на поставленные в задаче вопросы.

Константа экстракции по уравнению (3):

$$K_{ex}' = [BG^+]_{орг} [AuCl_4^-]_{орг} / [AuCl_4^-]_{вод} [BG^+]_{вод}$$

Поскольку краситель присутствует в избытке, его концентрацию в воде можно включить в константу:

$$K_{ex} = [BG^+]_{орг} [AuCl_4^-]_{орг} / [AuCl_4^-]_{вод} \quad (4)$$

Запишем уравнения: материального баланса по золоту – общей концентрации золота в системе C_0 (C_{10} , C_{20} и т.д.)

$$C_0 = C_{орг} + [AuCl_4^-]_{вод} \quad (5)$$

и концентрации золота в органической фазе $C_{орг}$, обозначив $[AuCl_4^-]_{орг}$ через z :

$$C_{орг} = [AuCl_4^-]_{орг} + [BG AuCl_4]_{орг} = z + [BG AuCl_4]_{орг} \quad (6)$$

Далее следует формальное решение полученной системы. Подставим $[BG AuCl_4]_{орг}$ из (6) в (1):

$$K_d = z^2 / (C_{\text{орг}} - z) \quad (7)$$

и найдем z из получившегося квадратного уравнения

$$K_d C_{\text{орг}} - K_d z - z^2 = 0 \quad (8)$$

$$z = \frac{1}{2} (-K_d + \sqrt{K_d^2 + 4K_d C_{\text{орг}}}) \quad (9)$$

Поскольку степень извлечения золота определяется как $R_{10} = C_{\text{орг } 1} / C_{10}$,

то можно найти $C_{\text{орг } 1}$, зная, что 1×10^{-6} М золота извлекается на 90%:

$C_{\text{орг } 1} = C_{10} \times 0.9 = 9 \times 10^{-7}$ М. Тогда по формуле (9) $z \equiv z_1 = 6.73 \cdot 10^{-7}$ М. Теперь можем найти константу экстракции. Из (4):

$$K_{\text{ex}} = z^2 / [\text{AuCl}_4^-]_{\text{вод}} = z^2 / (C_{10} - C_{\text{орг } 1}) \quad (10)$$

Подставим сюда $C_{\text{орг}}$ из (6): $K_{\text{ex}} = z^2 / (C_{10} - z - z^2/K_d) = 4.51 \cdot 10^{-6}$ М.

1. Чтобы рассчитать R_{20} для $C_{20} = 1 \cdot 10^{-5}$ М золота, надо найти $C_{\text{орг } 2}$ для C_{20} .

Подставляя (1) в (6), получим:

$$C_{\text{орг}} = z^2/K_d + z \quad (11)$$

Отсюда получим квадратное уравнение относительно z ($z = [\text{AuCl}_4^-]_{\text{орг}}$):

$$z^2(1 + K_{\text{ex}}/K_d) + z K_{\text{ex}} - C_{20} K_{\text{ex}} = 0, \quad (12)$$

решение которого:

$$z \equiv z_2 = \frac{1}{2} \left\{ -K_{\text{ex}} + \sqrt{K_{\text{ex}}^2 + 4C_{20}K_{\text{ex}} \left(1 + \frac{K_{\text{ex}}}{K_d}\right)} \right\} / \left(1 + \frac{K_{\text{ex}}}{K_d}\right) = 3.09 \times 10^{-6} \text{ М} \quad (13)$$

Подставляем $C_{\text{орг}}$ из (11) в выражение $R_{20} = C_{\text{орг } 2} / C_{20} = (z_2^2/K_d + z_2) / C_{20} = 0.31$, т.е.

степень извлечения золота при его исходной концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ М составит только 31% (4 балла).

2. Используя закон Бэра $A = \varepsilon C_{\text{орг}}$ (длина оптического пути кюветы включена в

константу), найдем молярный коэффициент поглощения: $\varepsilon = A_1 / C_{\text{орг } 1} = 0.11 / 9 \cdot 10^{-7} = 1.22 \cdot 10^5$ л/моль \times l см (l – оптический путь использованной кюветы). Найдем

концентрацию золота в экстракте для A_3 : $C_{\text{орг } 3} = A_3 / \varepsilon = 1.557 \cdot 10^{-6}$ М. Найдем z_3 из

(9), подставив туда $C_{\text{орг } 3}$: $z_3 = 2.057 \cdot 10^{-6}$ М. Из (4) найдем концентрацию золота,

оставшуюся в водной фазе:

$[\text{AuCl}_4^-]_{\text{вод}} = [\text{AuCl}_4^-]_{\text{орг}}^2 / K_{\text{ex}} = z_3^2 / K_{\text{ex}} = 9.38 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ и затем общую концентрацию золота: $C_{30} = [\text{AuCl}_4^-]_{\text{вод}} + C_{\text{орг } 3} = 2.50 \cdot 10^{-6} \text{ М} \approx 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ (3 балла).

3. В случае платины должно экстрагироваться соединение состава $(\text{BG})_2\text{PtCl}_6$, которое может диссоциировать в экстракте на три иона. Поскольку для платины значение константы диссоциации этого ассоциата в экстракте не определено, рассмотрим предельные случаи: полной диссоциации (1) и отсутствия диссоциации (2):



или то же в диссоциированном виде: $\text{PtCl}_6^{2-}{}_{\text{aq}} + 2\text{BG}^+_{\text{aq}} = 2\text{BG}^+_{\text{орг}} + \text{PtCl}_6^{2-}{}_{\text{орг}}$

Для гипотезы (1):

$$K_{\text{ex}} = [\text{BG}^+]_{\text{орг}}^2 [\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{орг}} / [\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{aq}} \quad (20)$$

$$\text{Из условия электронейтральности экстракта: } [\text{BG}^+]_{\text{орг}} = 2[\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{орг}} \quad (21)$$

$$\text{Из предположения о полноте диссоциации: } [\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{орг}} = C_{\text{орг}} \quad (22)$$

$$\text{Из материального баланса по металлу: } [\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{aq}} = C_{40} - C_{\text{орг}} \quad (23)$$

Тогда (20) с учетом (21-23) запишется в виде:

$$K_{\text{ex}} = 4 C_{\text{орг}}^3 / (C_{40} - C_{\text{орг}}) \quad (24)$$

$$\text{Оптическая плотность } A = \varepsilon[\text{BG}^+]_{\text{орг}} = \varepsilon \times 2C_{\text{орг}}, \text{ откуда } C_{\text{орг}} = A/2\varepsilon \quad (25)$$

(значение ε уже найдено при решении задания № 2).

Для двух разных концентраций платины, приведенных в условии (таблица), из (25) находим $C_{\text{орг } 4} = 0.05/2 \times 1.22 \cdot 10^5 = 2.05 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ и $C_{\text{орг } 5} = 6.15 \cdot 10^{-7} \text{ М}$. Находим константу экстракции для обоих полученных значений, используя соотношение (24):

$K_{\text{ex } 4} = 4.33 \cdot 10^{-14} \text{ М}^2$, $K_{\text{ex } 5} = 4.36 \cdot 10^{-14} \text{ М}^2$, т.е. в пределах погрешностей исходных данных получаем одно и то же значение константы экстракции для двух разных концентраций платины. Таким образом, гипотеза (1) о полной диссоциации комплекса в органической фазе подтверждается.

Аналогичным образом можно проверить предположение об отсутствии диссоциации комплекса в экстракте (гипотеза 2). В этом случае

$$K_{\text{ex}} = [(\text{BG})_2\text{PtCl}_6]_{\text{орг}} / [\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{aq}} = C_{\text{орг}} / (C_{40} - C_{\text{орг}})$$

Поскольку $[\text{BG}^+]_{\text{орг}} = A/\varepsilon = 2[(\text{BG})_2\text{PtCl}_6]_{\text{орг}} = 2C_{\text{орг}}$, то $C_{\text{орг}} = A/2\varepsilon$, что совпадает с (25).

Тогда для уже полученных выше по формуле (25) значений $C_{\text{орг } 4}$ и $C_{\text{орг } 5}$ рассчитаем

K_{ex} для гипотезы (2): $K_{ex 4} = 0.258$ и $K_{ex 5} = 0.029$. Эти значения согласуются между собой гораздо хуже, чем в случае (1), т.е. следует принять гипотезу (1).

Полученную в случае (1) константу экстракции нужно использовать для ответа на вопрос задания № 3. Для этого найдем, при каком исходном C_{60} выполняется условие $R_{60} = C_{org}/C_{60} = 0.99$, для чего преобразуем (24) к виду

$$K_{ex} = 4 C_{org}^2 (C_{org}/C_{60}) / (1 - C_{org}/C_{60}) = 4 C_{org}^2 R_{60} / (1 - R_{60}) \quad (26)$$

и выразим отсюда C_{org} :

$$C_{org} = \sqrt{\frac{K_{ex}(1-R_{60})}{4R_{60}}} = \sqrt{\frac{4.3 \times 10^{-14} \times 0.01}{4 \times 0.99}} = 1.04 \cdot 10^{-8} \text{ М}, \quad (27)$$

$$C_{60} = C_{org}/0.99 = 1.05 \cdot 10^{-8} \text{ М}.$$

Таким образом, полное извлечение платины возможно при ее концентрации не выше $1.1 \cdot 10^{-8}$ М (5 баллов).

Задача 2. (автор Кебец П.А.).



Конечную точку при редокс-титровании можно найти по индикатору – KI + крахмал:

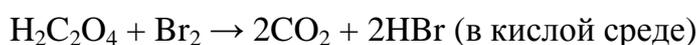
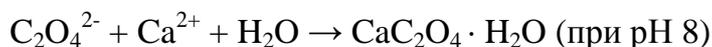


(0,5 балла правильно предложенный индикатор редокс-титрования)

Таким образом, **A** – восстановитель. Кроме того, **A** – кислота, а **B** – соль, на что указывает вопрос о поиске константы протонирования аниона, входящего в состав **A**. Изменение массы в интервале температур 100 - 228 может свидетельствовать об отщеплении химически или физически связанной воды от соли **B**. Дальнейшее уменьшение массы свидетельствует об отщеплении молекулярных фрагментов – для солей органических кислот это может быть CO и CO₂.

Все вышеописанные свойства характерны для щавелевой кислоты и ее солей.

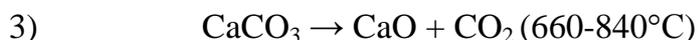
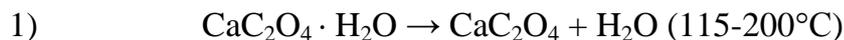
A – HOOC–COOH. Тривиальное название – щавелевая кислота, систематическое – этандиовая кислота. (1,5 балла определение щавелевой кислоты (**A**); по 0,25 балла тривиальное и систематические названия)



(1 балл реакции титрования **A** и осаждения **B**)

2. $\mathbf{B} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(1 балл за определение **B**)



(1 балл реакции термического разложения **B**)

3. При нагревании MgC_2O_4 (**C**) идут следующие процессы (1 балл определение **C**):

100-230°C – отщепление физически связанной воды;

397-478°C – отщепление CO и CO_2 , соответствующее одному скачку на термогравиметрической кривой.



(1 балл реакции термического разложения **C**)

Таким образом, при 500°C остаток содержит CaCO_3 и MgO , а при 900 °C – CaO и MgO .

Пусть x – кол-во моль MgC_2O_4 , тогда y – кол-во моль $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и соответственно $n(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaO})$, $n(\text{MgC}_2\text{O}_4) = n(\text{MgO})$.

Получаем систему уравнений $100x + 40y = 14$ и $56x + 40y = 9,6$.

Решая, получаем, что $x = 0,1$ моль, $y = 0,1$ моль.

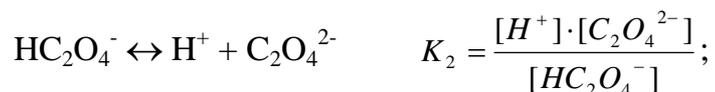
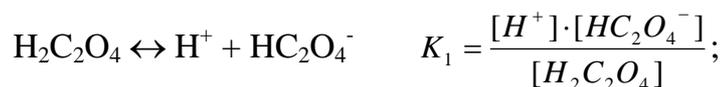
$m_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ моль} \cdot 146 \text{ г/моль} = 14,6 \text{ г}$, $m_{\text{MgC}_2\text{O}_4} = 0,1 \text{ моль} \cdot 112 \text{ г/моль} = 11,2 \text{ г}$;
 $m_{\text{смеси}} = 14,6 + 11,2 = 25,8 \text{ г}$.

$m_{\text{CaO}} = 0,1 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 5,6 \text{ г}$

$\omega_{\text{CaO}} = m_{\text{CaO}}/m_{\text{смеси}} = 5,6/25,8 \approx 0,22$ (или 22 %).

(1,5 балла расчет состава смеси оксалатов)

4. Расчет зависимости растворимости $S(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ от pH раствора:



$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} \rightarrow [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2};$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H^+] \cdot [HC_2O_4^-]}{K_1} \rightarrow [H_2C_2O_4] = \frac{[H^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]}{K_1 K_2};$$

$$C(H_2C_2O_4) = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}];$$

$$C(H_2C_2O_4) = [C_2O_4^{2-}] + \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_2} + \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_1 K_2} = [C_2O_4^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right);$$

Обозначим долю оксалат-иона в растворе $\alpha(C_2O_4^{2-}) = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}}$

Растворимость $S = [Ca^{2+}] = C(H_2C_2O_4)$,

произведение растворимости

$K_S = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}]C(H_2C_2O_4)\alpha(C_2O_4^{2-}) = S^2\alpha(C_2O_4^{2-})$, откуда

$$S(CaC_2O_4 \cdot H_2O) = \sqrt{\frac{K_S}{\alpha(C_2O_4^{2-})}} = \sqrt{K_S \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right)};$$

$[H^+] = 10^{-pH}$, тогда $S(CaC_2O_4 \cdot H_2O, pH) = \sqrt{K_S \cdot \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_2} + \frac{10^{-2pH}}{K_1 K_2} \right)}$.

(3 балла вывод формулы растворимости от pH)

Расчет константы протонирования аниона:

При pH 4 первая карбоксильная группа щавелевой кислоты ($K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$) диссоциирована полностью, т.е. побочной реакцией при растворении будет только протонирование аниона $C_2O_4^{2-}$ до аниона $HC_2O_4^-$.

$$C_A = [A] + [HA^-]; K_2 = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}; \alpha = \frac{[A^{2-}]}{C(A^{2-})} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_2}};$$

$$S(CaC_2O_4 \cdot H_2O, pH = 4) = \sqrt{\frac{PP}{\alpha}} = \sqrt{PP \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} \right)}, \text{ и отсюда } K_2 = \frac{[H^+]}{\frac{S^2}{PP} - 1}.$$

$S(CaC_2O_4 \cdot H_2O, pH4) = 0,00105 \text{ г/л} : 146 \text{ г/моль} = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; [H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4};$

$K_2 \approx 6,3 \cdot 10^{-5}. K_{\text{прот}} = 1/K_2 = 1/6,3 \cdot 10^{-5} \approx 1,6 \cdot 10^4.$

(2 балла определение константы протонирования)

Расчет растворимости $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ в чистой воде:

При расчете по формуле $S(CaC_2O_4 \cdot H_2O, pH) = \sqrt{K_S \cdot \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_2} + \frac{10^{-2pH}}{K_1 K_2} \right)}$ выясняется,

что даже первый (после единицы) член суммы слишком мал (0.0016), чтобы повлиять

на величину S (с учетом того, что все исходные данные задачи содержат только 2-3 значащие цифры). Таким образом, при $pH = 7,0 \gg pK_2$ можно пренебречь гидролизом и считать, что растворимость $S = \sqrt{K_s} = \sqrt{[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]} = (2 \cdot 10^{-9})^{0,5} = 4,47 \cdot 10^{-5}$ моль/л, или $4,47 \cdot 10^{-5}$ моль/л $\cdot 146$ г/моль = 0,0065 г/л (0,00065 г/100 мл).

(1 балла определение растворимости **B**).

Задача 3 (автор Семенов С.Е.)

1. Соотношение интенсивностей изотопных пиков в масс-спектре пропорционально вероятности (W) обнаружения ионов соответствующей массы. Полагая, что изотопы распределены случайным образом, имеем:

1а) вероятность обнаружения молекулярного иона с минимальной массой ($M(R^{35}Cl)_2 = M$) согласно данным таблицы 1 составит:

$$W(M) = W(^{35}Cl) \cdot W(^{35}Cl) = [W(^{35}Cl)]^2 = (0,758)^2 = 0,574,$$

соответственно для $W(M+2)$ и $W(M+4)$:

$$W(M+2) = W(^{35}Cl) \cdot W(^{37}Cl) + W(^{37}Cl) \cdot W(^{35}Cl) = 2 \cdot W(^{35}Cl) \cdot W(^{37}Cl) = 0,367,$$

$$W(M+4) = [W(^{37}Cl)]^2 = 0,059;$$

1б) по аналогии с решением для 1а) рассчитываем:

$$W(M) = [W(^{35}Cl)]^3 = 0,435,$$

$$W(M+2) = W(^{35}Cl) \cdot W(^{35}Cl) \cdot W(^{37}Cl) + W(^{35}Cl) \cdot W(^{37}Cl) \cdot W(^{35}Cl) + W(^{37}Cl) \cdot W(^{35}Cl) \cdot W(^{35}Cl) = 3 \cdot [W(^{35}Cl)]^2 \cdot W(^{37}Cl) = 0,417,$$

$$W(M+4) = 3 [W(^{37}Cl)]^2 \cdot W(^{35}Cl) = 0,134,$$

$$W(M+6) = [W(^{37}Cl)]^3 = 0,014.$$

Задание	Относительная интенсивность			
	M	M+2	M+4	M+6
1а	1,00	0,64	0,10	0,00
1б	1,00	0,96	0,31	0,03

(3 балла).

2. Обозначим за x мольную долю дейтерия, тогда доля 1H составит $(1 - x)$.

По условию $I(19) = I(20)$, т.е. $W(19) = W(20)$.

$$W(19) = 3 \cdot (1-x) \cdot x^2.$$

$$W(20) = x^3 \text{ (по аналогии с решением задания 1б)} \Rightarrow 3 \cdot (1-x) \cdot x^2 = x^3$$

$$x = 0,75$$

Степень обогащения водорода дейтерием (мольн.% D)	75
---	----

(3 балла)

3. Обозначим за x число атомов углерода в молекуле перфторалкана.

Тогда, по условию, $I(M+1) = 0,045 \cdot I(M) \Rightarrow W(M+1) = 0,045 \cdot W(M)$

в соответствии с данными Таблицы 1 $W(M) = 0,989^x$

$$W(M+1) = x \cdot 0,989^{x-1} \cdot 0,011, \text{ отсюда } x = 4.$$

Молекулярный состав перфторалкана	C_4F_{10}
-----------------------------------	-------------

(3 балла)

4 и 5. В спектре отчетливо видны группы пиков, различающихся на две единицы массы, что указывает на наличие в составе соответствующих ионов атомов хлора и/или брома. Можно заметить, что (с учетом решения задания 1) триплет пиков 118, 120, 122 обусловлен наличием двух атомов хлора, а квартеты пиков 141, 143, 145, 147 и 153, 155, 157, 159 – трех атомов хлора. В то же время массы первых ионов более тяжелых мультиплетов 188, 223 и 258 отличаются на 35 единиц массы. С учетом мультиплетности это отвечает содержанию в них четырех, пяти и шести атомов хлора соответственно. Полагая, что ион с $m/z = 258$ соответствует молекулярному, находим недостающий фрагмент (48 единиц массы; с учетом относительной интенсивности пика $M+1$) – четыре атома углерода.

Молекулярный состав вещества X	C_4Cl_6
--------------------------------	-----------

m/z	225	190	155	141	118	130
Состав иона	C_4Cl_5	C_4Cl_4	C_4Cl_3	C_3Cl_3	C_4Cl_2	C_4Cl_6 ($z = 2!$)

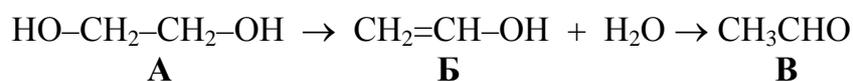
(6 баллов)

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы Устынюк Ю.А., Катаев Е.А.).

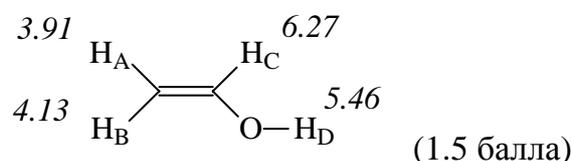
1. **А** – этиленгликоль, в ИК-спектре которого отчетливо видна широкая полоса валентных колебаний ОН-групп (ν_{OH} при 3500 см^{-1}), связанных водородными связями, и полосы валентных колебаний ν_{CH} (антисимметричного и симметричного) в области около 3000 см^{-1} . Сигнал при 3,68 м.д. в спектре ЯМР- ^1H принадлежит протонам CH_2 -групп, а сигнал при 4,35 м.д – протонам групп ОН. Единственный сигнал в спектре ЯМР- ^{13}C принадлежит углероду CH_2 -групп (3 балла).

2. Высокотемпературный пиролиз этиленгликоля приводит к виниловому спирту **Б** – енольной форме ацетальдегида **В**.



Б при температурах выше -40°C быстро изомеризуется в **В**, и эта изомеризация катализируется кислотами и основаниями. Именно поэтому пары **Б** конденсировали в кварцевый приемник, измеряли спектр в кварцевой ампуле (обычное стекло имеет отчетливую щелочную реакцию) и все операции проводили при низкой температуре (0.5 балла).

3. В спектре ЯМР- ^1H **Б** синглет **Д** при 5,46 м.д. принадлежит протону группы ОН. Сигналы **А** и **В** принадлежат геминальной паре протнов группы CH_2 , поскольку они имеют самую маленькую $^2J_{\text{HH}}$ 1,8 Гц. В транс-положении к ОН-группе находится протон **А**, поскольку его КССВ $^3J_{\text{HH}}$ с протоном **С** меньше (это $^3J_{\text{HH}}$ – цис), чем у протона **В**. В результате отнесение сигналов таково:



4. В спектре **В** дублет при 2,12 м.д. принадлежит CH_3 -группе, а квадруплет при 9,70 м.д. ($J = 2,8 \text{ Гц}$) – альдегидному протону СНО.

5. Соединение **Г** – ацетон (0.5 балла).

6. Конденсация ацетона с этилацетатом протекает по следующей схеме:

также и расщепление за счет КССВ ${}^4J_{\text{HH}}$ между протонами метильных групп и группы CH_2 в **Д(к)**.

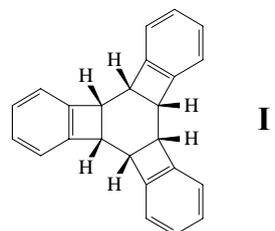
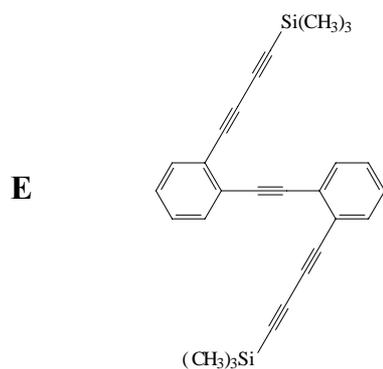
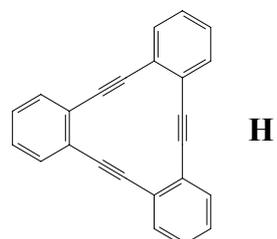
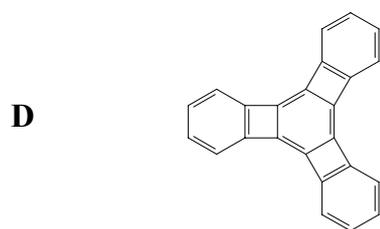
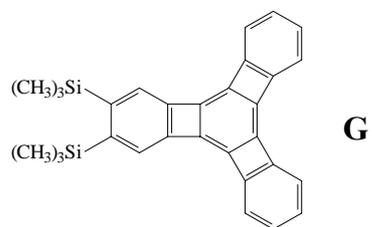
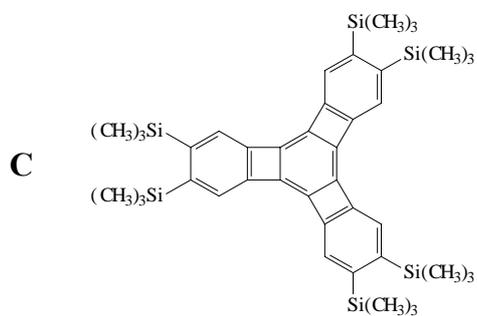
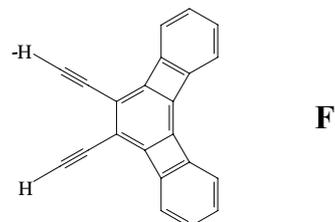
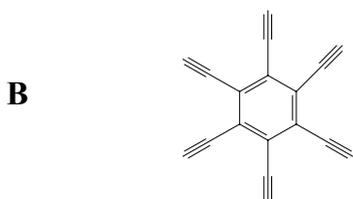
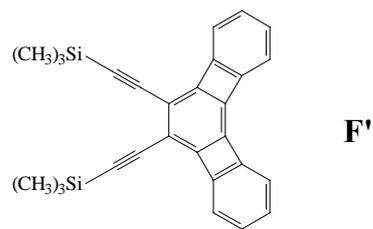
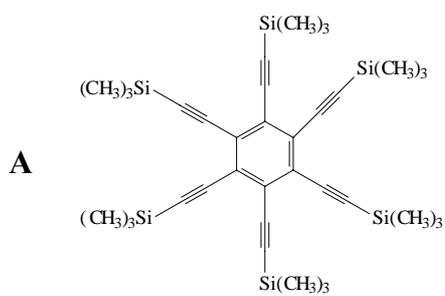
Положение таутомерного равновесия зависит от полярности растворителя. Вода как более полярный растворитель стабилизирует более полярную кетонную форму, поэтому содержание **Д(к)** в ней резко возрастает, что и приводит к изменению соотношения интегральных интенсивностей сигналов в спектре (3 балла)

Задача 2 (автор Решетова М.Д.)

Получение **А** и **Е** – реакция кросс-сочетания, катализируемая комплексами переходных металлов, приводящая к образованию новых С–С связей.

Превращения **А** → **В**, **С** → **Д**, **Г** → **Д**, **Ф'** → **Ф** – снятие силильной защиты.

Превращения **В** → **С**, **Е** → **Ф'**, **Ф** → **Г** – реакции ароматизации – циклизация алкинов под действием металлокомплексного катализатора, приводящая к образованию бензольных колец. Соединение трис(бензоциклобутadiено)бензол (дibenzo[3,4:3',4']бициклобута[1,2-а:1',2'-с]бифенилен) **Д** представляет теоретический интерес как система, доказывающая возможность существования, с одной стороны, антиароматического четырехчленного цикла, а с другой стороны – до сих пор считавшегося гипотетическим бензола Кекуле циклогексатриена – шестичленного цикла с локализованными простыми и двойными углерод-углеродными связями. По данным рентгеноструктурного анализа, выполненного для соединения **С**, центральное кольцо содержит три С=С связи с длинами 1.333, 1.335, 1.338 Å и три С–С связи с длинами 1.502, 1.486, 1.495 Å. При этом оба соединения термически стабильны: **С** имеет температуру плавления более 315⁰С, а **Д** достаточно стабилен до 400⁰С (выдерживание при этой температуре в течение 10 минут приводит к 50% возврату исходного соединения). Однако из-за отсутствия ароматической стабилизации и сильного углового напряжения в условиях флэш-пиролиза легко протекает изомеризация (ретроциклизация бензольного кольца) соединения **Д** с образованием соединения **Н**, стабильного к пиролизу. Гидрирование **Д** протекает в очень мягких условиях и только по центральному кольцу с образованием **І**, структура которого имеет форму чаши с шестичленным циклогексановым фрагментом, в котором все атомы водорода находятся в цис-положениях.



Структуры **A**, **C**, **D** и **E** – по 1,5 балла; структуры **B**, **F**, **F'** – по 1 баллу; структуры **G** и **I** – по 2 балла; структура **H** – 2 балла.

Задача 3 (автор Ненайденко В.Г.)

Аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерены.

0.75 балла (по 0.25 за каждую модификацию, кроме алмаза).

Углеводороды **A** и **B** – адамантан и диамантан (конгрессан). Конгрессан впервые получил П. Шлеер в 1957 г. и дал этому веществу название в честь XIX Международного конгресса по теоретической и прикладной химии (Лондон, 1963 г.). Формула конгрессана была принята в качестве эмблемы конгресса.

Название и структура **A** 1 балл (0.5+0.5).

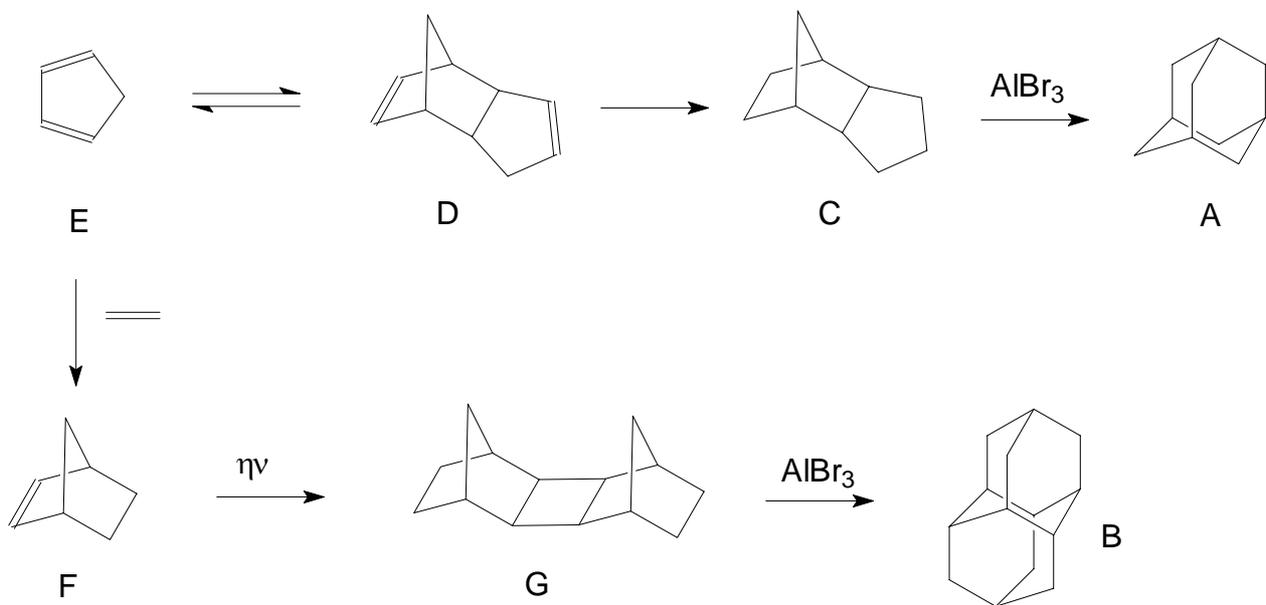
Название и структура **B** 2.75 балла (1.75 структура+0.5+0.5 за два названия).

Их скелет состоит из ненапряженных циклогексановых колец и в ряду изомерных углеводородов состава ($C_{10}H_{16}$) и ($C_{14}H_{20}$) данные вещества обладают наибольшей термодинамической стабильностью из-за минимизации напряжений в циклах. Это ведет к тому, что при обработке любого изомерного трициклического углеводорода состава $C_{10}H_{16}$ реакция с бромидом алюминия приводит к изомеризации в адамантан. Изомеризация протекает по карбокатионному механизму и образующийся в конечном итоге 1-адамантильный карбокатион также наиболее устойчив по сравнению с изомерными карбокатионами (термодинамический контроль). Аналогично происходит изомеризация с образованием конгрессана.

1.5 балла (по 0.5 балла за каждый правильный ответ)

Карбокатионный механизм	√
Карбанионный механизм	
Радикальный механизм	
Под действием бромида алюминия образуется карбокатион, изомеризующийся в наиболее устойчивый карбокатион	√
Под действием бромида алюминия образуется карбанион, изомеризующийся в наиболее устойчивый карбанион	
Под действием бромида алюминия образуется радикал, изомеризующийся в наиболее устойчивый радикал	
Термодинамический контроль	√
Кинетический контроль	

Предшественниками в синтезе адамантана является гидрированный димер циклопентадиена **C** и продукт фотодимеризации норборнена **G**. Получаемых по следующим схемам из циклопентадиена **E**, который самопроизвольно димеризуется в **D**, обратная реакция (ретрореакция Дильса-Альдера) происходит при термолизе димера циклопентадиена **D**.



Структура **C** – 1 балл

Структура **D** – 1 балл

Название и структура **E** – 1 балл (0.5+0.5)

Название и структура **F** – 1 балл (0.5+0.5)

Структура **G** – 1 балл.

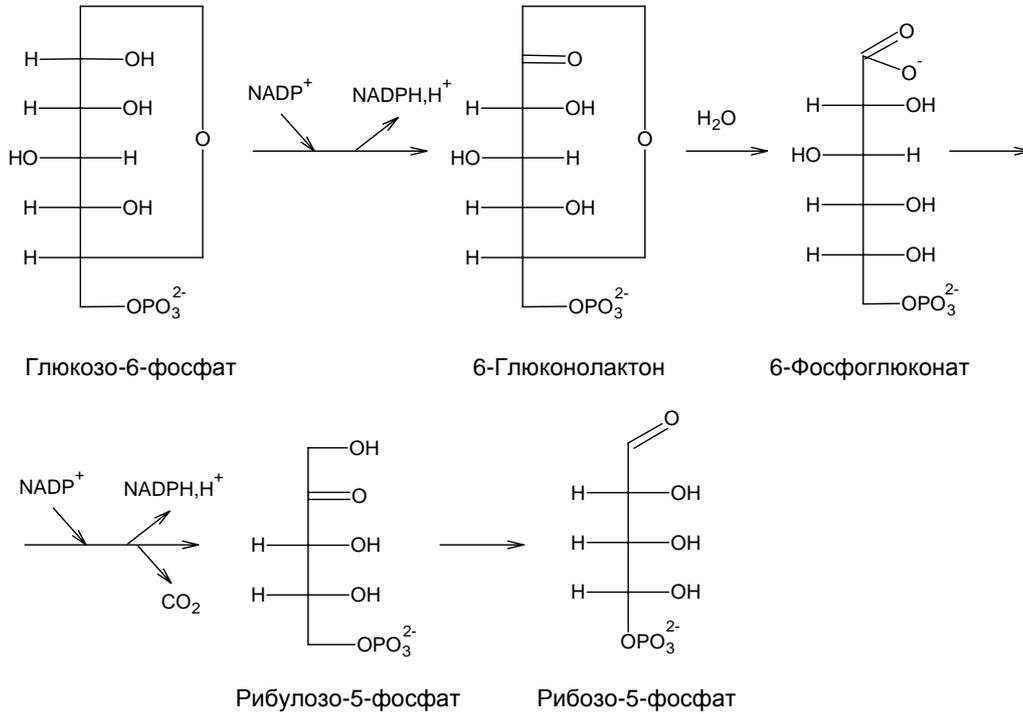
Димеризация циклопентадиена и реакция образования **F** – классические примеры реакции Дильса-Альдера синхронного процесса 2+4 циклоприсоединения, компонентами этой реакции являются диен (в данном случае циклопентадиен) и диенофил (циклопентадиен или этилен), реакция Дильса-Альдера приводит к образованию 6-членного цикла. Реакция фотодимеризации также синхронный процесс 2+2 циклоприсоединения, в данном случае реакция ведет к образованию циклобутанового кольца. 2+4 циклоприсоединение разрешено термически и в свою очередь 2+2 циклоприсоединение запрещено термически.

(По 0.5 балла за правильный ответ, всего 4 балла).

	Закономерности димеризации E в D	Закономерности димеризации F в G
Образование 4-членного цикла		√
Образование 5-членного цикла		
Образование 6-членного цикла	√	
Реакция Дильса-Альдера	√	
Реакция Мейервейна-Понндорфа-Верлея		
Ретрореакция Дильса-Альдера		
Реакция Вудварда-Гоффмана		
2+2 циклоприсоединение		√
2+3 циклоприсоединение		
2+4 циклоприсоединение	√	
Сигматропная перегруппировка		
Разрешена термически	√	
Запрещена термически		√
Превращение E в F подчиняется тем же закономерностям, что и	√	

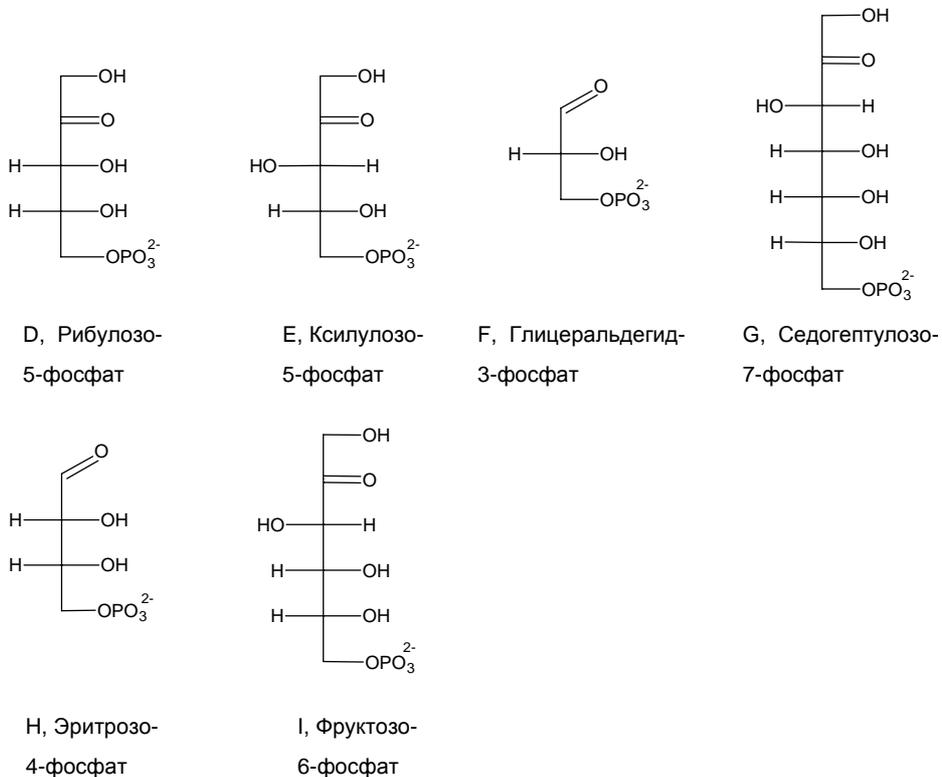
РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ

Задача 1 (автор А.К. Гладилин)

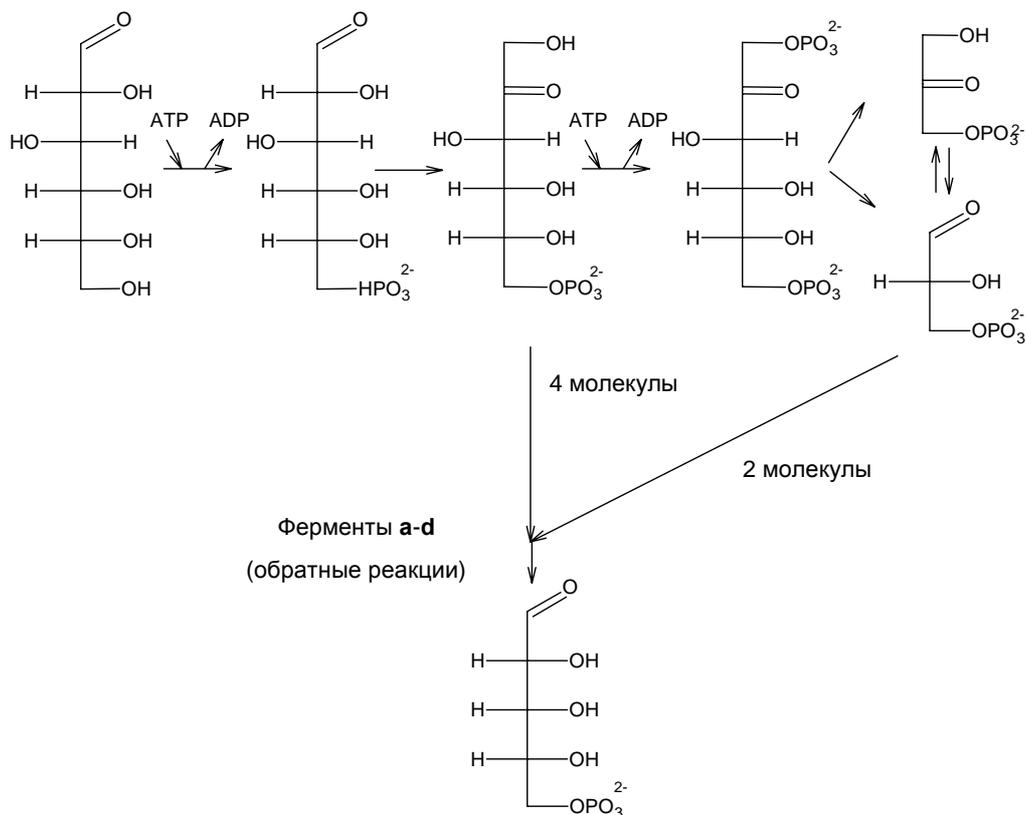


1. 4 балла, по 0,5 балла за формулы глюкозо-6-фосфата и рибозо-5-фосфата, по 1 баллу за каждую формулу соединений А-С.

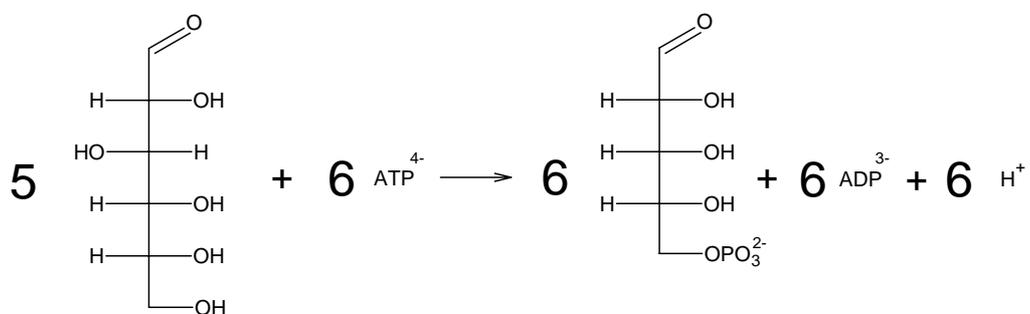
2. 6 баллов, по 1 баллу за каждую формулу.



фосфат, а далее протекают реакции, катализируемые ферментами **a-d** в обратном направлении.



Суммарное уравнение для альтернативного пути (1 балл):



Задача 2 (автор Н.С. Мелик-Нубаров)

1а. В случае мембран, построенных из фосфатидилхолина (1 балл, по 0,25 балла за каждый правильный ответ):

Вещество \ Влияние На мембрану	Хлорид натрия	Сахароза	Хлорид кальция	Мочевина
Упрочняет	√		√	
Упорядочивает				
Дестабилизирует				√
Практически не влияет		√		

1б. В случае мембран, построенных из смеси фосфатидилхолин/фосфатидилсерин (1:1) (1 балл, по 0,2 балла за каждый правильный ответ):

Вещество \ Влияние на мембрану	Хлорид натрия	Сахароза	Хлорид кальция	Мочевина
Упрочняет	√		√	
Упорядочивает			√	
Дестабилизирует				√
Практически не влияет		√		

Хлорид натрия упрочняет структуру бислоя за счет высаливающего действия и экранирования зарядов липидных молекул (отталкивание между этими зарядами дестабилизирует бислой).

Сахароза в высокой концентрации несколько дегидратирует бислой, однако её эффект на структуру бислоя незначителен.

Ионы кальция способны образовывать комплексы с молекулами липидов за счет взаимодействия с отрицательно заряженными группами. В случае мембраны, построенной только из фосфатидилхолина, влияние хлорида кальция сходно с влиянием хлорида натрия. В случае мембраны, содержащей фосфатидилсерин, картина будет иной. Поскольку суммарный заряд головок фосфатидилсерина -1 , а фосфатидилхолина -0 , ионы кальция будут преимущественно образовывать комплексы с молекулами фосфатидилсерина, способствуя образованию доменов,

состоящих только из этого липида. Следовательно, хлорид кальция будет не только упрочнять, но и упорядочивать структуру.

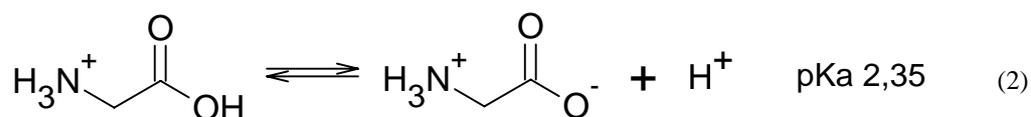
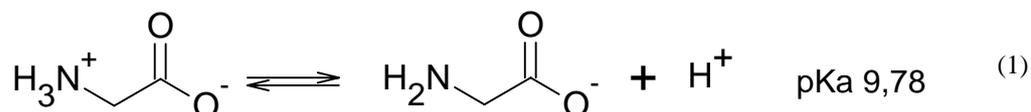
Мочевина изменяет структуру воды так, что гидрофобные взаимодействия ослабляются. Это, в свою очередь, приводит к дестабилизации бислоя.

2. (1,5 балла, по 0,3 балла за каждый правильный ответ)

Вещество \ Проницаемость	Мочевина	Хлорид гуанидиния	Хлорид Натрия	Хлорид тетраэтил-аммония	Дигидро-хлорид этилен-диамина	Глицин
Легко проникает	√					
Не проникает		√	√			√
Медленно проникает				√		
Проницаемость зависит от рН					√	

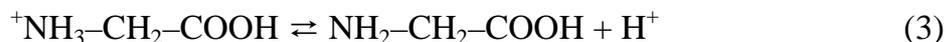
Мочевина, будучи незаряженной, легко проникает через мембрану. Хлорид гуанидиния практически не способен проникать через бислой, поскольку в указанном интервале значений рН несет заряд. Хлорид тетраэтиламмония, благодаря гидрофобности катиона, может медленно проникать через мембрану. Хлористый натрий и глицин не проникают через бислой, поскольку эти вещества при любом рН находятся в ионизованной форме, а их гидрофобность очень низка. Дигидрохлорид этилендиамина не может проникать при низких значениях рН, но при нейтральных и слабощелочных значениях рН он может переходить в нейтральную форму, которая проникает через мембрану.

3. 1 балл, по 0,5 балла за каждую реакцию.



4. Поскольку значение рН внутреннего раствора до добавления кислоты равно 9,0, то карбоксильная группа глицина диссоциирована полностью, т.е вторым равновесием (из ответа на вопрос 3) можно пренебречь. Тогда, обозначая константу кислотности

аминогруппы K_1 , общую концентрацию глицина G_0 , концентрацию цвиттерионной формы глицина GH , концентрацию катионной формы глицина GH_2 , а концентрацию свободных ионов гидроксония H_{in}^+ , можно записать следующие кислотно-основные равновесия во внутреннем растворе (1,5 балла, по 0,5 балла за каждое уравнение):



$$K_2 = 10^{-9.78} = \frac{GH \cdot H_{in}^+}{GH_2} \quad (4)$$



Уравнение материального баланса по протонам будет иметь вид (1 балл):

$$H_0 = H_{in}^+ + GH_2 + [NaOH] = H_{in}^+ + \frac{GH \cdot H_{in}^+}{K_1} + [NaOH] \quad (6)$$

где $[NaOH]$ – концентрация добавленной щелочи.

5. Количество щелочи можно считать эквивалентным количеству протонов, превратившихся в воду в результате нейтрализации. Поскольку глицин – единственная диссоциирующая кислота в системе и диссоциацией воды можно пренебрегать, то $H_0 = G_0 = 0,3$ М.

Для того, чтобы выразить величину GH через общую концентрацию глицина G_0 , запишем уравнение материального баланса по глицину:

$$G_0 = GH + GH_2 = GH + \frac{GH \cdot H_{in}^+}{K_1}$$

$$GH = \frac{G_0}{1 + \frac{H_{in}^+}{K_1}}$$

Тогда уравнение для протонов можно записать в следующем виде:

$$H_0 = H_{in}^+ + \frac{G_0 \frac{H_{in}^+}{K_1}}{1 + \frac{H_{in}^+}{K_1}} + [NaOH]$$

$$[NaOH] = H_0 - H_{in}^+ - \frac{G_0 \frac{H_{in}^+}{K_1}}{1 + \frac{H_{in}^+}{K_1}} = 0.3 - 10^{-9} - \frac{0.3 \cdot 10^{0.78}}{1 + 10^{0.78}} \approx 0.043 \text{ М.}$$

Таким образом, для доведения рН 0,3 М глицина до рН 9 надо добавить 0,043 М щелочи (1 балл).

6. Зависимость осмотического давления от концентрации раствора описывается законом Вант-Гоффа $\pi = cRT$ (1 балл). Концентрация в этом уравнении должна измеряться в М, показывая, что осмотическое давление зависит от общего количества частиц в растворе (0,5 балла).

7. Суммарная концентрация частиц (цвиттер-ионных и анионных молекул глицина и катионов натрия) во внутреннем растворе при рН 9,0 приблизительно равна 0,343 и складывается из концентрации глицина и концентрации щелочи. Поскольку концентрация трис(гидрокси метиламинометана) во внешнем растворе составляет 10 мМ, а рН равно 7 ($pK = 8,3$), то концентрация ионов хлора во внешнем растворе составит около 7 мМ. Т.е. концентрация сахарозы во внешнем растворе должна составить

$$0,343 - 0,01 - 0,07 = 0,263 \text{ М} \quad (1,5 \text{ балла}).$$

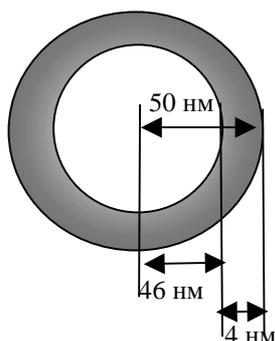
Концентрация хлорида натрия, соответствующая по осмотическому давлению этой концентрации сахарозы, будет в 2 раза меньше 0.1315 М (0,5 балла).

Хлористый магний диссоциирует на 3 частицы, причем степень его диссоциации близка к 100%. Поэтому для поддержания равенства осмотических давлений его концентрация во внешней среде должна составить треть от концентрации сахарозы: 0,088 М (0,5 балла).

8. Объем водной полости каждой липосомы составляет

$$V_1 = 4/3\pi R^3 = 4/3 \cdot 3/14 \cdot 46^3 \text{ нм}^3 = 407513 \text{ нм}^3,$$

или, переводя в литры и учитывая, что 1 нм = 10^{-9} м, а 1 л = 1 дм³ = 10^{24} м³, имеем $4,07 \cdot 10^{-19}$ л. Далее нужно рассчитать количество липосом в системе. Для этого учитываем размер липосом (100 нм), их концентрацию (1 мг/мл) и площадь,



занимаемую одной молекулой липида в бислое

$$(s_0 = 75 \text{ \AA}^2 = 0,75 \text{ нм}^2).$$

Концентрация липида составляет 1 мг/мл, а молекулярная масса липида равна 678, что соответствует молярной концентрации 1,47 мМ. Поскольку внешний радиус липосомы составляет 50 нм, то площадь поверхности липосомы составляет $S_1 = 4\pi R^2 = 4 \cdot 3,14 \cdot 50^2 = 31400 \text{ нм}^2$.

Внешний монослой такой липосомы содержит $S_1/s_0 = 31400/0,75 = 41866$ молекул липида. Внутренний монослой, имеющий радиус 46 нм, содержит $4 \cdot 3,14 \cdot 46^2 / 0,75 = 35436$ молекул, т.е. каждая моноламеллярная липосома диаметром 100 нм содержит $35436 + 41866 = 77302$ молекул липида, т.е. $1,27 \cdot 10^{-19}$ моль липида. При концентрации липида 1 мг/мл в 1 мл суспензии будет содержаться

$$0,00147 \text{ моль/л} \cdot 10^{-3} \text{ л} / 1,27 \cdot 10^{-19} \text{ моль} = 1,14 \cdot 10^{13} \text{ липосом},$$

объем водной полости каждой из которой составляет $4,07 \cdot 10^{-19}$ л. Объем воды, захваченной внутрь всех липосом, составит произведение этих двух величин:

$$4,07 \cdot 10^{-19} \text{ л} \cdot 1,14 \cdot 10^{13} \text{ липосом} = 4,64 \cdot 10^{-6} \text{ л},$$

т.е. захваченный объем составляет около 4 микролитров на миллилитр суспензии, или 0,00464 (3 балла, по 1 баллу за каждую правильно рассчитанную величину).

Задача 3 (автор В.Б. Скобелева)

1. Разрушить ИПК можно, сместив равновесие ИПР в сторону исходных реагентов (влево). Это можно сделать, удаляя один из исходных реагентов из реакционной смеси. Так как в ходе ИПР выделяются низкомолекулярные ионы (в том числе и протоны), это можно сделать, добавив в систему низкомолекулярную соль (увеличив ионную силу среды) и добавив кислоту. Таким образом, правильные ответы : А); В); С); Е) (1,8 балла, по 0,3 балла за правильный выбор по каждому варианту).

2. А) Концентрация раствора ПЭВПБ в смеси сразу после смешения реагентов

$$C_1(\text{ПЭВПБ}) = 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)} \cdot 0.005 \text{ л} / (0.005 \text{ л} + 0.010 \text{ л}) = \\ = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)}$$

Концентрация раствора ПАК в смеси сразу после смешения реагентов

$$C_1(\text{ПАК}) = 9.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)} \cdot 0.010 \text{ л} / (0.005 \text{ л} + 0.010 \text{ л}) = \\ = 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)} .$$

Так как $C_1(\text{ПЭВПБ}) < C_1(\text{ПАК})$, в осадок уйдет весь ПЭВПБ, и количество солевых связей в стехиометричном ИПК будет определяться количеством звеньев ПЭВПБ:

$Q = C_1(\text{ПЭВПБ}) \cdot V_1(\text{смеси}) \cdot N_A$, где $V_1(\text{смеси})$ – общий объем смеси (л), N_A – число Авогадро, $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$.

$$Q = 2.0 \cdot 10^{-4} \cdot 0.015 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \sim 1.81 \cdot 10^{18} .$$

Ответ: $1.81 \cdot 10^{18}$ (2,6 балла).

В) Концентрация раствора ПАК в смеси сразу после смешения реагентов

$$C_1(\text{ПАК}) = 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)}.$$

Концентрация раствора ПЭВПБ в смеси сразу после смешения реагентов

$$C_1(\text{ПЭВПБ}) = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)}.$$

Концентрация раствора ПАК после первого выпадения осадка

$$C_2(\text{ПАК}) = C_1(\text{ПАК}) - C_1(\text{ПЭВПБ}) = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)}.$$

Концентрация раствора ПАК после второго выпадения осадка

$$C_3(\text{ПАК}) = C_2(\text{ПАК})/4 = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)}.$$

Обозначим за x объем исходного раствора ПЭВПБ (с концентрацией $C_0(\text{ПЭВПБ}) = 6.0 \cdot 10^{-4}$ (осново-моль/л)), который необходимо добавить для выпадения дополнительного количества осадка ИПК.

Тогда количество ПАК, перешедшей в осадок при дополнительном добавлении ПЭВПБ, будет определяться следующим выражением:

$$C_2(\text{ПАК}) \cdot V_1(\text{смеси}) - C_0(\text{ПЭВПБ}) \cdot x = C_3(\text{ПАК}) \cdot V_2(\text{смеси}),$$

где $V_2(\text{смеси})$ – окончательный объем смеси, $V_2(\text{смеси}) = V_1(\text{смеси}) + x$.

Подставляя в уравнение известные величины и решая его относительно x , получаем:

$$x = 0,00643 \text{ л (или 6,43 мл)}.$$

Ответ: 0,00643 л (или 6,43 мл) (2,6 балла).

3. А) Для определения молярного коэффициента экстинкции пересчитываем концентрации, выраженные в г/л (C_1), в концентрации, выраженные в осново-моль/л (C_2). $C_2 = C_1/M(\text{звена ЭВПБ})$, где $M(\text{звена ЭВПБ})$ – молекулярная масса мономерного звена ПЭВПБ. $M(\text{звена ЭВПБ}) = 214$. Получаем следующую таблицу:

№	Концентрация ПЭВПБ, осново-моль/л	Оптическая плотность растворов при $\lambda=257$ нм
1	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.279
2	$2.0 \cdot 10^{-4}$	0.560
3	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.695
4	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.849

Из закона Бугера-Ламберта-Берра вычисляем коэффициенты для каждого измерения:

$$\varepsilon(1) = 0.279 / (1.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)} \cdot 1 \text{ см}) = 2790 \text{ л/ (осново-моль/л} \cdot \text{см)},$$

$$\varepsilon(2) = 0.560 / (2.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)} \cdot 1 \text{ см}) = 2800 \text{ л/ (осново-моль/л} \cdot \text{см)},$$

$$\varepsilon(3) = 0.695 / (2.5 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)} \cdot 1 \text{ см}) = 2780 \text{ л/ (осново-моль/л} \cdot \text{ см)},$$

$$\varepsilon(4) = 0.849 / (3.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)} \cdot 1 \text{ см}) = 2830 \text{ л/ (осново-моль/л} \cdot \text{ см)}.$$

Находим средний молярный коэффициент экстинкции:

$$\varepsilon(\text{ср}) = (\varepsilon(1) + \varepsilon(2) + \varepsilon(3) + \varepsilon(4)) / 4 = 2800 \text{ л/ (осново-моль/л} \cdot \text{ см)}.$$

Ответ: 2800 л/ (осново-моль/л · см) (3 балла).

В) Концентрация раствора ПЭВПБ в смеси сразу после смешения реагентов:

$$C(A) = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)} \cdot 0.005 \text{ л} / (0.005 \text{ л} + 0.003 \text{ л}) = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)}$$

Концентрация раствора ПЭВПБ после выпадения осадка (из закона Бугера-Ламберта-Берра с использованием молярного коэффициента экстинкции, найденного в пункте **3А**):

$$C(B) = 0.070 / (2800 \text{ л/ (осново-моль/л} \cdot \text{ см)} \cdot 1 \text{ см}) = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ (осново-моль/л)}$$

Изменение концентрации ПЭВПБ при выпадении осадка ИПК

$$\Delta C(A - B) = C(A) - C(B) = (2.5 \cdot 10^{-4} - 2.5 \cdot 10^{-5}) \text{ (осново-моль/л)} = 2.25 \cdot 10^{-4} \text{ (осново-моль/л)}.$$

Количество выделившихся протонов, также как и количество солевых связей в стехиометричном ИПК, выпавшем в осадок, равно количеству звеньев ПЭВПБ, вступивших в ИПР. Поэтому изменение концентрации протонов равно изменению концентрации звеньев ПЭВПБ при выпадении осадка ИПК.

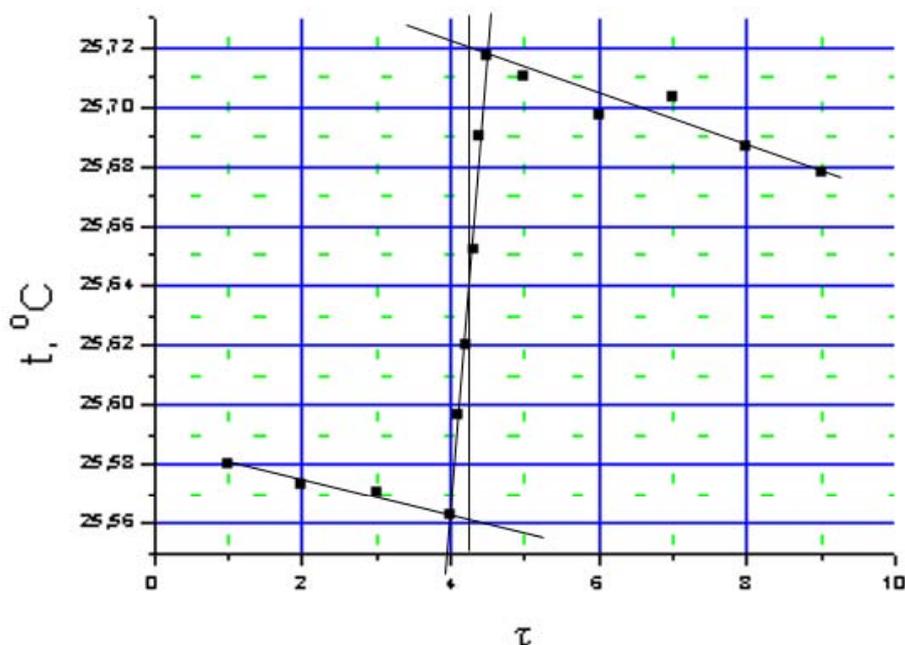
$$\Delta \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\{\Delta C(A-B)\} = -\lg(2.25 \cdot 10^{-4}) \approx 3.65$$

Ответ: рН понизился на 3.65 единицы (5 баллов).

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Задача 1 (автор Смурный Е.Д.)

1. а) – (большой катион вызывает большие стерические затруднения при комплексообразовании); б) – (комплексообразование – процесс, протекающий с понижением энтропии); в) + (Na^+ сольватируется лучше, чем $\text{Na}(\text{Crypt})^+$, поэтому в более полярном растворителе сольватная оболочка Na^+ препятствует комплексообразованию); г) 0 (пренебрегаем эффектом Зеемана, т.к. Na^+ синглетен) (по 0,5 балла за каждый пункт, в сумме 2 балла).

2. $\text{Na}^+ + \text{Crypt} \rightarrow \text{Na}(\text{Crypt})^+$ (0,5 балла).



3.

Для учёта остывания и др. факторов, обработку графика следует проводить так, как показано на рисунке: необходимо провести 3 аппроксимирующие прямые, найти точки их пересечения и использовать для вычислений значения температуры в этих точках.

$$\Delta t = 25.72 - 25.56 = 0.16 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

$$Q = w \cdot \Delta t = 250 \text{ кал.}$$

$$Q_{\text{мол}} = Q/n = 250 / (0.01 \cdot 0.5) = 50 \text{ ккал/моль.}$$

$\Delta_r H^\circ = -Q_{\text{мол}} = -50 \text{ ккал/моль}$ (1 балл – построение графика, 1 балл – численные значения, 1 балл – правильная обработка графика).

4. б). Бензин не используется по соображениям безопасности, а также из-за неприятного запаха и летучести; 10 мл воды недостаточно для заполнения калориметра, при использовании 15 л воды температура изменится очень незначительно, что приведёт к значительным погрешностям в измерении (0,5 балла).

5. б) (1 балл за правильный ответ, 0,5 – за ответ а). Калориметрическая бомба, по условию, – система с постоянным объёмом.

$$6. \quad \frac{dt}{t-t_{\infty}} = -k \cdot d\tau \Rightarrow \int \frac{dt}{t-t_{\infty}} = \int -k \cdot d\tau \Rightarrow \ln(t-t_{\infty}) + C = -k \cdot \tau,$$

$$\text{При } \tau=0 \quad \ln(t_0-t_{\infty}) + C = 0 \Rightarrow C = -\ln(t_0-t_{\infty}) \Rightarrow \ln \frac{t-t_{\infty}}{t_0-t_{\infty}} = -k \cdot \tau.$$

$$\text{Т.о. } t(\tau) = (t_0-t_{\infty}) \cdot \exp(-k \cdot \tau) + t_{\infty} \quad (2,5 \text{ балла}).$$

7. Выбирая $t_0=25.710 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_1=25.678 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ мин, получим:

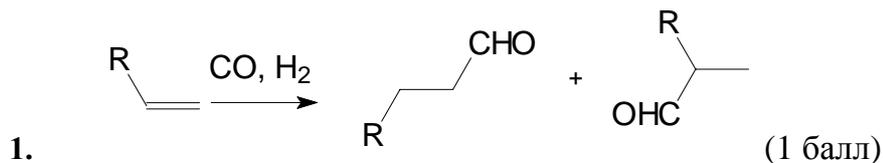
$$\ln \frac{25.678-t_{\infty}}{25.710-t_{\infty}} = -0.11 \cdot (9.00-5.00) \Rightarrow t_{\infty} = 25.620 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (1,5 \text{ балла}).$$

8. $W = 2^{N_A}$ – каждая из N_A молекул может быть ориентирована двумя способами, получим всего $W=2^{N_A}$ возможных микросостояний.

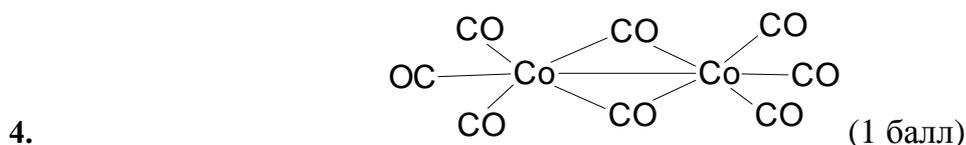
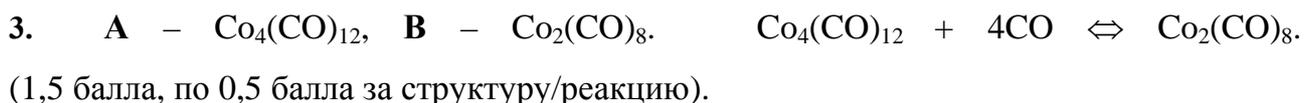
$$S = k \cdot \ln 2^{N_A} = N_A k \ln 2 = R \ln 2 \approx 5,76 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (2 \text{ балла}).$$

9. Лиганд 1 наиболее конформационно гибкий, поэтому при образовании комплекса он утрачивает наибольшее число степеней свободы, т.о. значительно уменьшая энтропию системы. Т.о., наибольшее изменение энтропии наблюдается в реакции с лигандом 1. Для лиганда 2, наиболее конформационно жёсткого, а также не имеющего дополнительных донорных атомов, происходит наименьшее изменение энтропии – с лигандом 2. В обоих случаях энтропия уменьшается (2 балла).

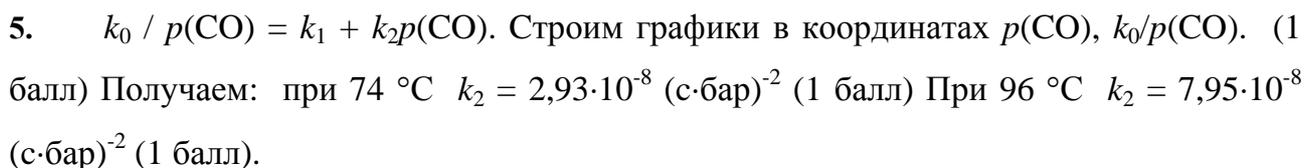
Задача 2. (авторы Смурный Е.Д., Еремин В.В.)



Донор электронов – углерод.



Наличие связи Co-Co в комплексе обусловлено необходимостью выполнения правила 18 электронов.



6. При высоких парциальных давлениях CO общий порядок примерно равен 3, т.к. в сумме преобладает слагаемое, содержащее $p(CO)^2$. По аналогичным соображениям, при низких $p(CO)$ общий порядок реакции примерно равен 2. (1 балл)

7. Используем уравнение Аррениуса в интегральной форме: $\ln[k_2(T_2)/k_2(T_1)] = (-\Delta E^\ddagger/R)(1/T_1 - 1/T_2)$. $\Delta E^\ddagger = 11,51 \text{ ккал/моль}$ (1,5 балла).

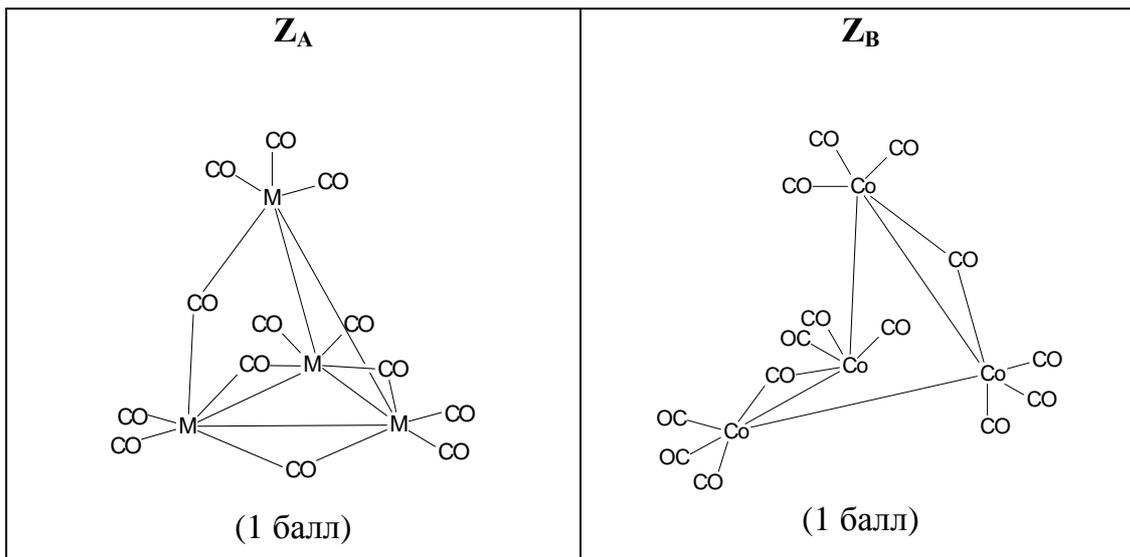
8. Используем приближение квазистационарности. Найдем концентрацию интермедиата Z_A :

$$[Z_A] = (k_a/k_{-a}) \cdot p(CO) \cdot [A] \text{ (из первых 2х уравнений схемы)}$$

$$\text{Далее, } V_{\text{общ}} = k_d[Z_C]p(CO) = 2k_c[Z_B] = 2k_b[Z_A]p(CO) = 2(k_a k_b/k_{-a})[A]p^2(CO). \text{ (1 балл).}$$

Таким образом, $k_2 = 2(k_a k_b/k_{-a})$ (0,5 балла). Механизм отвечает экспериментальным данным при высоких давлениях CO (0,5 балла).

9. При образовании Z_A к исходной молекуле присоединяется одна молекула CO. Логично требовать при этом сохранения правила 18-ти электронов и разрыва только одной связи Co-Co. При присоединении 2-ой молекулы CO (образование Z_B) должны выполняться те же условия.



Задача 3 (автор Серяков С.А.)

1. В соответствии с правилом (1) постоянная решетки первой структуры составит: $a(I) = R_+ + R_-$. Для второй ячейки кратчайшее расстояние катион-анион пролегает по объемной диагонали куба, т. е. справедливо равенство:

$$a(II)\sqrt{3} = 2R_+ + 2R_- \Rightarrow a(II) = 2\sqrt{3}(R_+ + R_-)/3 \quad (0.5 \text{ балла})$$

Объемы, занимаемые одной ячейкой, составят:

$$V_I = (R_+ + R_-)^3$$

$$V_{II} = 8\sqrt{3}(R_+ + R_-)^3 / 9.$$

Рассмотрим структуру II: катион целиком лежит внутри ячейки, поэтому $Z_{AB} = 1$, т. к. ячейка не несет заряда. В силу правила (2) заряд катиона (равный +1) должен компенсироваться анионами из ближайшего координационного окружения, т.е. восемью ионами, имеющими заряд (-1), значит каждый из анионов, находящихся в вершинах куба, принадлежит данному КП (ячейке II) ровно на 1/8 часть. В структуре I 4 катиона и 4 аниона располагаются в вершинах куба, $Z_{AB} = 1/8 \cdot 4 = 1/2$ (0.5 балла).

Плотности ячеек вычисляется обыкновенным образом: ($i = I, II$)

$$d_i = Z_i \times M_{AB} / (N_A \times V_i) \quad (0.25 \text{ балла})$$

и составляют: $4,67 \cdot 10^3$ и $6,07 \cdot 10^3$ кг/м³ соответственно для I и II (0.25 балла).

2. Преобразуя уравнение фазового равновесия к виду:

$$P = - \frac{U_{II} - U_I - T(S_{II} - S_I)}{M_{AB}(d_{II}^{-1} - d_I^{-1})}$$

Находим: $P_{\text{перех.}} = 7,71 \cdot 10^8 \text{ Па}$ (1 балл).

3. Отсутствие разных по конструкции КП в данном случае объясняется первым принципом термодинамики – существование разных по энергии КП неограниченно долго (равновесие в кристалле) – невозможно: **а** и **в** (2 балла).

4. Касание одноименных ионов в структуре **I** – по диагонали грани:

необходимое условие устойчивости - $a(I)\sqrt{2} > 2R_{\text{max}}$,

используя $a(I) = R_{\text{max}} + R_{\text{min}}$, откуда для **I**:

$$R_{\text{max}} + R_{\text{min}} > \sqrt{2}R_{\text{max}} \Rightarrow R_{\text{min}} / R_{\text{max}} > \sqrt{2} - 1 \approx 0,414 \quad (1 \text{ балл}).$$

Касание в случае **II** происходит по ребру:

$$(R_{\text{max}} + R_{\text{min}})2\sqrt{3}/3 > 2R_{\text{max}} \Rightarrow R_{\text{max}} / R_{\text{min}} > \sqrt{3} - 1 \approx 0,732 \quad (1 \text{ балл}).$$

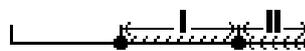


Рисунок области устойчивости структур **I** и **II**: **0 0,414 0,732 1** (1 балл)

Минимальное число участников взаимодействия – 3: отталкивание между двумя частицами и их взаимное притяжение к третьей, значит $KЧ_{\text{min}} = 2$. (Нетрудно себе представить точку ($R_{\text{min}} = 0$), лежащую на двух совпадающих плоскостях – сферах ($R_{\text{max}} = \infty$) (0.5 балла).

Максимальное КЧ – случай равенства радиусов частиц, составляющих кристалл, это соответствует, например, ПШУ металлов: $KЧ = 12$ (укладка бильярдных шаров).

Точный аналитический расчет показывает $KЧ_{\text{max}} = 14$, это значение не совместимо с симметрией кристалла, поэтому $KЧ > 12$ для ионных кристаллов возможно лишь в исключительных случаях (1 балл).

5. Дестабилизация вызвана: **(3)** – отталкиванием катионов (КП обычно связан с геометрией окружения катиона, анионы, составляющие грани и ребра не мешают друг другу, в отличие от катионов); **(4)** – отталкиванием анионов: отталкивания мелких катионов не происходит (всего 1 балл: по 0.5 за пункт).

6. **(1)** – катионы Fe^{III} располагается в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, т.е. КЧ определяется отношением радиусов ионов неоднозначно.

(2) – Катионное окружение O^{2-} - несимметрично, заряд одного из O^{2-} ($i=1,2$):

$Q_i = -2(O^{2-}, KЧ=4) + i \cdot 2/6(Fe^{II}, KЧ=6) + (3-i)3/6(Fe^{III}, KЧ=6) + 3/4(Fe^{III}, KЧ=4) \neq 0$, значит, локальный баланс зарядов не соблюдается. ($Q_1 = +1/12$, $Q_2 = -1/12$).

(3) – Поскольку для заполнения оболочки Fe^{II} и Fe^{III} необходимы КЧ, превосходящие валентность: погасить избыточный заряд анионов (O^{2-}) можно лишь обобществляя элементы КП.

(4) – Дополнительная стабилизация системы происходит благодаря общим атомам О октаэдрических КП Fe^{II} и Fe^{III} . Ионы железа обмениваются электроном, делокализуя заряд. Этим объясняется в частности высокая электропроводность Fe_3O_4 и сравнительно короткое расстояние О–О.

(5) – структура шпинели предполагает постоянство числа позиций: 1/3 КП-тетраэдры, 2/3-октаэдры. $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{d}^6)$ стабилизирован в октаэдрическом поле, поэтому выгоден переход части ($\approx 1/2$) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{d}^5)$ в тетраэдрическое окружение (по 1 баллу за пункт, всего 5 баллов).