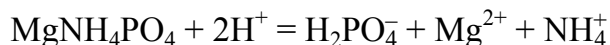


РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор М.К. Беклемишев)

1. Полное растворение MgNH_4PO_4 означает, что добавленной HCl хватило для перевода всего фосфата по крайней мере в дигидрофосфат (иначе образовался бы нерастворимый MgHPO_4) или в фосфорную кислоту:

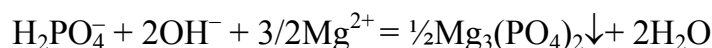
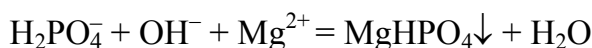


Полному переходу окраски метилоранжа в желтую отвечает титрование до H_2PO_4^- , имеющего pH 4.4 (как можно показать, это значение $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$), т.е. при этом оттитровывается избыток HCl ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$) и свободная H_3PO_4 ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$). Следовательно, количество HCl в аликвоте V_{Mg} равно:

$$V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{Mg}} / V_0) = 2n_{\text{PO}_4} + n_{\text{exc}},$$

где n_{exc} – избыток кислоты, находящейся в виде H^+ и H_3PO_4 и титруемой щелочью в присутствии метилоранжа. Тогда: $0.01 \text{ л} \cdot 1 \text{ М} / 5 = 2n_{\text{PO}_4} + 1.63 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot 0.0500 \text{ М}$, откуда $n_{\text{PO}_4} = 5.93 \cdot 10^{-4}$ моль; это соответствует $(0.4486 / 5)$ г соли, т.е. массовая доля PO_4 в MgNH_4PO_4 равна 0.628. (Заметим, что в $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массовая доля фосфата ниже: она равна 0.39; осадок мог не отвечать теоретическому составу, например, из-за несоблюдения режима высушивания.) В аликвоте $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ объемом $V_1 = 10.00$ мл содержалось 0.4360 г препарата, а в аликвоте V_{Mg} – $0.4360 / 5 = 0.0872$ г. Тогда молярная масса $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ равна: $0.0872 / 5.93 \cdot 10^{-4} = 147$ г/моль, из них 120 г/моль приходится на NaH_2PO_4 , т.е. на воду – 27 г/моль (1.5 молекулы).

2. Поскольку в растворе **В** весь фосфат был переведен в дигидрофосфат, реакции осаждения при добавлении щелочи будут выглядеть следующим образом:



Доля $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ возрастает при повышении pH и снижении концентрации NH_3). MgHPO_4 – кислая соль, однако она может выпадать и в сильнощелочной среде: пренебрегая $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ и $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ при $\text{pH} \sim 9$, получим: $c_{\text{PO}_4} = [\text{HPO}_4^-] + [\text{PO}_4^{3-}] = [\text{HPO}_4^-] (1 + K_3 / [\text{H}^+])$; условие осаждения – $[\text{Mg}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}] > K_S(\text{MgHPO}_4)$; отсюда (для $c_{\text{PO}_4} = 0.1 \text{ М}$ и $[\text{Mg}^{2+}] = 0.01 \text{ М}$): $[\text{H}^+] > K_3 / (([\text{Mg}^{2+}] \cdot c_{\text{PO}_4} / K_S) - 1) = 1.2 \cdot 10^{-15}$, т.е. $\text{pH} \leq 15$.

При осаждении разных солей затрачивается разное количество щелочи, поэтому определить фосфат на основании данных только этого титрования невозможно. Количество дигидрофосфата в аликвоте: $0.4486 \text{ г} \cdot (20 \text{ мл} / 100 \text{ мл}) \cdot 0.628 / 95 \text{ г/моль} = 5.9 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, а щелочи пошло на титрование: $0.050 \text{ М} \cdot 0.0124 \text{ л} = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, т.е. почти эквивалентное количество. Значит, в данных условиях образовался почти исключительно MgHPO_4 (он аморфный или очень мелкокристаллический, в отличие от MgNH_4PO_4 , хотя последний и менее растворим).

3. Поскольку растворение в кислоте по условию проходило до pH 4, т.е. до дигидрофосфата, реакции компонентов осадка с кислотой фактически обратны вышеприведенным, поэтому количество затраченной кислоты равно количеству щелочи, затраченной на образование осадков: $V_{2\text{HCl}} = 12.4 \text{ мл} \cdot 0.0500 \text{ М} / 0.0200 \text{ М} = 31.0 \text{ мл}$.

Задача 2 (автор К.В. Яблоцкий)

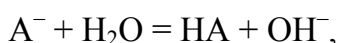
1. Кислотными свойствами в наибольшей степени обладает атом водорода гидроксила, находящегося в β -положении к карбонильной группе.

2. Одну, так как на кривой титрования **АК** наблюдается один скачок.

Оценку константы кислотности можно провести следующими способами:

А) До начала титрования $\text{pH}_0 \approx 2.5$, $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$; $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, тогда $K_a = \frac{10^{-2\text{pH}}}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-5}}{0.1} = 1 \cdot 10^{-4}$ (табличное значение $9 \cdot 10^{-5}$).

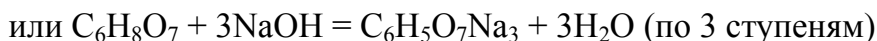
Б) Состояние системы в точке эквивалентности описывается равновесием:



для которого константа равновесия равна $K = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$; так как $[\text{HA}] \approx [\text{OH}^-]$ (оба образуются при гидролизе A^-), то $K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$, откуда $\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$; следовательно, $K_a = \frac{K_w[\text{A}^-]}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{A}^-]}{K_w} = \frac{10^{-2\text{pH}}[\text{A}^-]}{K_w} = \frac{10^{-16.8} \cdot 0.1 \cdot 0.5}{10^{-14}} = 8 \cdot 10^{-5}$.

В) Значение K_a можно оценить из приближенной формулы для расчета pH буфера: $[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \approx K_a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}}} = K_a \frac{1-n}{n}$; тогда $K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot n}{1-n}$; например, при $n = 0.5$ по графику $\text{pH} \approx 4.0$, т.е. $K_a = 1 \cdot 10^{-4}$.

3. Лимонную кислоту можно отличить от аскорбиновой с помощью кислотно-основного титрования по числу затрачиваемых эквивалентов щелочи (задача упрощается близостью молярных масс кислот):



Рассчитаем pH двузамещенного цитрата (оно же – значение pH в точке эквивалентности при титровании **ЛК** по двум ступеням). Обозначим $[\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]$ как $[\text{HA}^{2-}]$ и выразим $[\text{HA}^{2-}]$ из констант K_{a2} и K_{a3} :

$$[\text{HA}^{2-}] = K_{a2}[\text{H}_2\text{A}^-] / [\text{H}^+] = [\text{H}^+][\text{A}^{3-}] / K_{a3}$$

Отсюда $[\text{H}^+]^2 = K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot [\text{H}_2\text{A}^-] / [\text{A}^{3-}]$. Но из приведенного в условии (пункт 2) равновесия $\text{HA}^{2-} = \text{H}_2\text{A}^- + \text{A}^{3-}$ следует $[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{A}^{3-}]$, поэтому $[\text{H}^+]^2 = K_{a2} \cdot K_{a3}$ и $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}) = 5.6$.

Индикатор при титровании по 2 ступени – бромфеноловый красный.

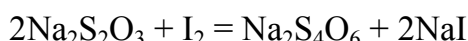
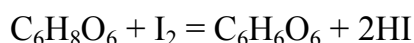
Для различения **АК** и **ЛК** можно воспользоваться также титрованием до трехзамещенного цитрата; при 0.1 М концентрациях **ЛК** и щелочи имеем в точке эквивалентности: $[\text{A}^{3-}] + \text{H}_2\text{O} = [\text{HA}^{2-}] + [\text{OH}^-]$; рассуждая аналогично пункту 1Б, получаем (изменение объема при титровании не учитываем):

$$E_t = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^{3-}]}; [\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{A}^{3-}] \cdot \frac{K_w}{K_{a3}}}; [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_{a3} \cdot K_w}{[\text{A}^{3-}]}} = \sqrt{\frac{3 \cdot K_{a3} \cdot K_w}{c_{\text{OH}}}};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\left(\sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-6.4} \cdot 10^{-14}}{0.1}}\right) = 9.5$$

В таком случае индикатор – тимолфталейн ($\text{p}T_{\text{инд}} = 10.2$ выше $\text{pH}_{\text{т.э.АК}} = 8.4$ и $\text{pH}_{\text{т.э.ЛК}} = 9.5$).

4.



Количество вступившего в реакцию с **АК** иода составляет:

$$C_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2} - C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 0.5 = (1.50 \cdot 0.0752 - 2.63 \cdot 0.00984 \cdot 0.5) \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Масса **АК** в аликвоте составляет: $m = M \cdot \nu = 176 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 0.0176 \text{ г} = 17.6 \text{ мг}$; масса

АК в навеске составляет: $17.6 \cdot 2.5 = 44 \text{ мг}$

Перманганатом в названных условиях **АК** и **ЛК** окисляются до CO_2 :



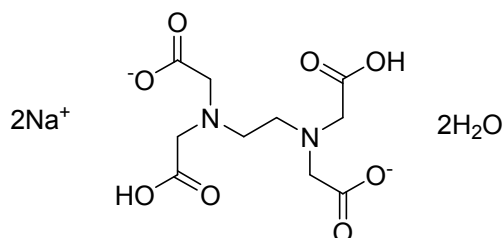
Количество перманганата, вступившего в реакцию окисления с аскорбиновой и лимонной кислотами, составляет $C_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} - C_{\text{FeSO}_4} V_{\text{FeSO}_4} = (0.015 \cdot 0.1053 - 0.01088 \cdot 0.1011 \cdot 0.2) =$

$= 1.36 \cdot 10^{-3}$ моль. Количество перманганата, израсходованного на окисление лимонной кислоты: $1.36 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{KMnO}_4 - 4 \cdot 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль **АК** $= 3.6 \cdot 10^{-4}$ моль. Масса лимонной кислоты в навеске: $\frac{3.6 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 192}{18} = 0.0192$ г.

Задача 3 (автор Маринчук А.И.)

1. Общая жесткость – это суммарное содержание солей кальция и магния в воде. Она состоит из карбонатной (временной) жесткости, которая устраняется длительным кипячением (гидрокарбонаты переходят в плохо растворимые карбонаты и выпадают в осадок) и некарбонатной (постоянной). Обычно жесткость измеряется в мг-экв/л (соответствует удвоенной суммарной концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+}).

2. Как нетрудно догадаться по брутто-формуле и применению для титрования Ca^{2+} и Mg^{2+} , вещество **А** – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Судя по этикетке, фиксанал MgSO_4 рассчитан на разведение в 1 л воды. При растворении его в 200 мл получится раствор с концентрацией $0.025 \text{ M} \pm 1.0\%$.

$$\bar{V} = \frac{10.1 + 2 \cdot 10.2}{3} \approx 10.17 \text{ (мл)} \quad s_2 = \sqrt{\frac{(10.1 - 10.17)^2 + 2 \cdot (10.2 - 10.17)^2}{2}} \approx 0.0579 \text{ (мл)}$$

$$\Delta V = 2 \cdot 0.058 / \sqrt{3} \approx 0.0668 \text{ (мл)} \quad V = 10.17 \pm 0.0668 \text{ мл} \approx 10.17 \text{ мл} \pm 0.65\%$$

Таким образом, концентрация ЭДТА составляет $10 \cdot 0.025 / 10.17 \approx 0.0246 \text{ M}$. Поскольку $M(\text{ЭДТА}) \approx 9.2 / 0.0246 \approx 374$ г/моль, то $n \approx (374 - 336) / 18 \approx 2.1$, а учитывая то, что n – целое, $n = 2$.

Поскольку в расчетах используются только операции умножения и деления, для учета ошибок измерений удобнее использовать относительные погрешности, максимальные значения которых соответствуют доверительному интервалу. Относительная погрешность произведения и частного равна сумме относительных погрешностей исходных величин (иногда ее считают равной корню из суммы квадратов относительных погрешностей). Если доверительный интервал не указан, можно считать, что он равен единице последнего указанного разряда или ее половине.

Относительная погрешность определения концентрации ЭДТА равна сумме погрешностей концентрации фиксана и измерений объёмов. Таким образом, она составляет $1.0\% + 0.6 \cdot 100\% / 200 + 0.65\% + 0.1\% \approx 2.0\%$.

3. Точная масса ЭДТА составляет $372.24 \text{ г/моль} \cdot 0.0246 \text{ моль} \approx 9.16 \text{ г} \pm 0.27 \text{ г}$ (3%: 2% – погрешность концентрации, 1% – объёма), а абсолютная погрешность взвешивания составляет $9.2 - 9.16 = 0.04 \text{ г}$, что гораздо меньше 0.27 г . ЭДТА взвесили правильно.

4. $\text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{M}^{2+} \rightarrow [\text{MY}]^{2-} + 2\text{H}^+$; $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; Y^{4-} – остаток ЭДТА.

5. Вместо сравнения жесткости воды будем сравнивать объёмы раствора ЭДТА, потраченные на титрование. Но прежде всего следует проанализировать, является ли первое титрование воды из *Bett* промахом, в связи с тем, что результат сильно отличается от остальных. В приведённых ниже расчетах для упрощения опущены единицы измерения – миллилитры.

Рассчитаем среднее и s_2 по остальным результатам:

$$\bar{V}_{Bett} = \frac{6.1 \cdot 2 + 6.2 + 6.3}{4} \approx 6.18 \quad s_{Bett} = \sqrt{\frac{(6.1 - 6.18)^2 \cdot 2 + (6.2 - 6.18)^2 + (6.3 - 6.18)^2}{3}} \approx 0.096$$

$$|6.8 - \bar{V}_{Bett}| = 0.62 > 3s_{Bett} \approx 0.29$$

Таким образом, 6.8 мл – это промах, что отразится на результатах расчетов.

Рассчитаем также среднее значение объёма и s для *Alph*:

$$\bar{V}_{Alph} = \frac{6.3 \cdot 2 + 6.2 + 6.4}{4} = 6.3 \quad s_{Alph} = \sqrt{\frac{(6.2 - 6.3)^2 + (6.4 - 6.3)^2}{3}} = 0.082$$

Для сравнения значений объёмов остаётся рассчитать s для всей совокупности титрований, и соответственно – средний объём по ним:

$$\bar{V} = \frac{\bar{V}_{Alph} + \bar{V}_{Bett}}{2} = \frac{6.3 + 6.18}{2} \approx 6.24 \quad s \approx 0.106$$

$$|6.3 - 6.18| = 0.12 \leq 2 \cdot 0.106 \sqrt{(4+4) / (4 \cdot 4)} \approx 0.15$$

Таким образом, отклонения в результатах нельзя считать существенными, и это означает, что у воды из обоих родников одинаковая жесткость (что не удивительно в том случае, если они находятся в одной местности). Учитывая это, мы можем объединить результаты.

Доверительный интервал для объёма, пошедшего на титрование, составляет $2 \cdot 0.106 / \sqrt{8} \approx 0.075 \text{ мл}$, соответственно $V(\text{ЭДТА}) = 6.24 \text{ мл} \pm 1.2\%$. Теперь можно рассчитать жесткость воды и относительную погрешность определения.

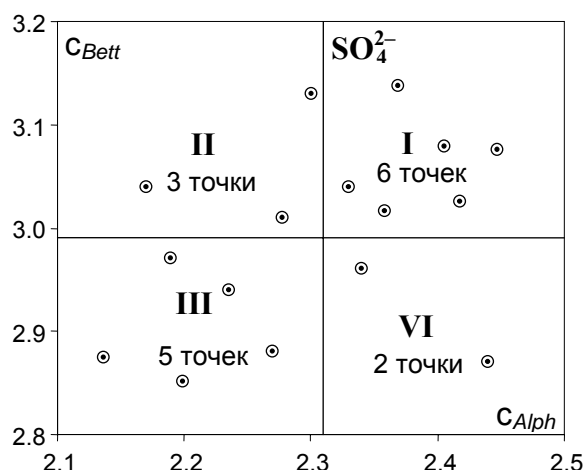
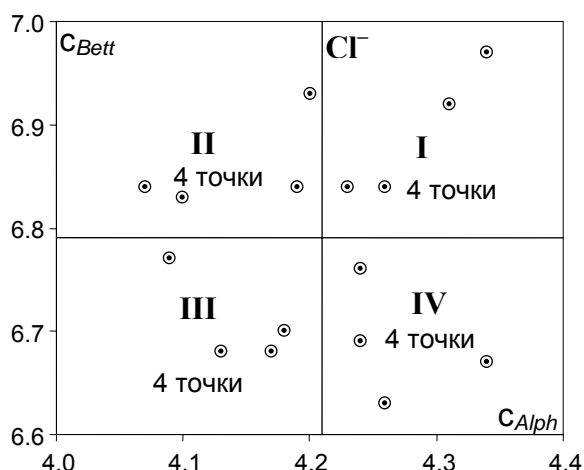
$$Ж = 2M(\text{ЭДТА}) \frac{V(\text{ЭДТА})}{V(\text{вода})} \cdot 1000 = 2 \cdot 0.0246 \cdot \frac{6.24}{100} \cdot 1000 \approx 3.07 \text{ (мг-экв/л)}$$

Погрешность определения жесткости состоит из погрешностей определения объема аликвоты, объема и концентрации ЭДТА и составляет $0.1\% + 1.2\% + 2.0\% = 3.3\%$.

Учитывая погрешность, результат следует сократить до второй значащей цифры:

$$Ж = 3.1 \text{ мг-экв/л} \pm 3\%$$

6. Линии, параллельные координатным осям и проходящие через точку средних значений объединённых выборок по всем измерениям, разделяют диаграмму на четыре части. Если в одной лаборатории результаты будут систематически отклоняться, то точки будут чаще попадать в левую нижнюю часть (заниженные результаты) и правую верхнюю (завышенные результаты). Таким образом, мы получаем простой критерий, позволяющий определить наличие систематической погрешности: если число точек в I и III квадрантах заметно больше, чем в II и IV, то хотя бы в одной из лабораторий измерения проводятся с систематической погрешностью.



Таким образом, систематическая погрешность наблюдается при определении SO_4^{2-} .

Сформулированный выше критерий можно переформулировать следующим образом: если $\alpha = (N_I + N_{III}) / N_{\Sigma} \approx 0.5$, то систематическая погрешность отсутствует.

В таком виде он был впервые сформулирован Юденом.

РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор В.Н. Хвалюк)

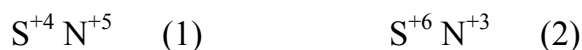
1. После насыщения раствора SO_2 и последующей нейтрализации образовался щелочной раствор K_2SO_3 . Поскольку **A** – единственный продукт реакции, то его формулу можно записать как $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{NO})_x$. Тогда молярная масса **A** равна $2 \cdot 39.1 / 0.3582 = 218.3$ г/моль. Молярная масса K_2SO_3 – 158.3 г/моль и разница $(218.3 - 158.3) = 60.0$ г/моль точно равна массе 2 моль NO (молярная масса которого – 30.00 г/моль). Тогда брутто-формула **A** – $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO}$ (или $\text{K}_2\text{SO}_3(\text{NO})_2$).

2. Разумно проверить, что в состав **B** кроме O и H входят S или N , поскольку атомы этих элементов присутствуют в реакционной смеси. В случае N получаем:

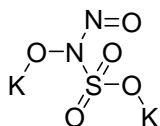
$$\text{N} : \text{O} : \text{H} = (100 - 48.44 - 9.155) / 14.01 : 48.44 / 16.00 : 9.155 / 1.008 = 3.027 : 3.027 : 8.082 = 1 : 1 : 3.$$

Простейшая формула **B** – NOH_3 , это гидросиламин (NH_2OH). Именно его сернокислая соль $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ используется для перевода циклогексанона в его оксим при производстве капролактама. Структурная формула: $\text{HO}-\text{NH}_2$.

3. Запишем формулу **A** как $\text{K}_2\text{S}^{+n}\text{N}^{+m}\text{N}^{-1}\text{O}_5$ и, поскольку **A** есть производное гидросиламина, то хотя бы один из атомов азота должен сохранить степень окисления равную -1 , характерную для атома азота в гидросиламине. Для оставшихся атома серы и второго атома азота, исходя из электронейтральности молекулы и разумных вариантов степени окисления серы ($+4$ и $+6$), можно предложить два следующих набора степеней окисления искомых атомов:



В первом наборе непонятно, за счет какого окислителя азот в степени окисления $+2$ в NO окислен до нитратного азота, в то время как сера в степени окисления $+4$ (восстановитель) осталась неокисленной. Второй набор, напротив, выглядит логично: сера окислена до наиболее устойчивой степени окисления, а степень окисления азота повышена незначительно (с $+2$ до $+3$). Таким образом, в **A** должны присутствовать сульфогруппа $-\text{SO}_3-$ и нитрозильная группа $-\text{NO}$. Вещество **A** является N-нитрозогидросиламин-N-сульфонатом калия. Его структурная формула:



а) При подкислении раствора **A** происходит его распад на сернокислую соль гидроксилamina (сульфат гидроксилamмония), азотистую кислоту и сульфат (гидросульфат) калия. Соль гидроксилamina и азотистая кислота сопропорционируют с образованием закиси азота N_2O (поскольку именно его свойства описаны для вещества **X**) по схеме $N^{-1} + N^{+3} \rightarrow 2N^{+1}$. Вещество **X** – оксид азота(I) N_2O . При температуре выше $300^\circ C$ он разлагается по реакции:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 \quad (1)$$

Его структурная формула (одна из возможных, построенных на основе правила

октета Льюиса): $N \equiv N^{\oplus} - O^{\ominus}$

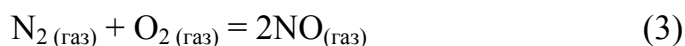
Буквами **Y** и **Z** обозначены простые вещества кислород и азот. Какой буквой зашифрован каждый из указанных газов? Обратим внимание на стандартные энтропии, указанные в части в): $S^0(\mathbf{Y}) > S^0(\mathbf{Z})$. Энтропия есть мера беспорядка (числа возможных движений молекулы и ее частей). Двухатомные молекулы азота и кислорода отличаются с этой точки зрения лишь числом электронов, поэтому более тяжелая молекула обладает большей энтропией. Следовательно, $\mathbf{Y} = O_2$ и $\mathbf{Z} = N_2$.

б) Ни при каких условиях. Запишем предполагаемую реакцию образования оксида азота (I):

$$2N_{2(\text{газ})} + O_{2(\text{газ})} = 2N_2O_{(\text{газ})} \quad (2)$$

Для этой реакции $\Delta_r S_{298}^0 < 0$, т.к. реакция (2) идет с уменьшением числа молей газов; $\Delta_r H_{298}^0 > 0$, поскольку образование молекулы закиси азота связано с разрывом достаточно прочной двойной ковалентной связи в молекуле кислорода и (в соответствии со структурными формулами N_2O) образованием более слабой донорно-акцепторной связи между атомом азота молекулы N_2 и атомом кислорода. Для указанного соотношения знаков энтальпии и энтропии следует, что *при любой температуре* свободная энергия образования оксида азота (I) $\Delta_r G^0 > 0$.

с) В данном случае $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ (характерно для реакции образования *любого* оксида азота и связано со значительными затратами энергии на разрыв тройной ковалентной связи в молекуле азота), и если реакция идет, то это может быть только, если $\Delta_r S_{298}^0 > 0$. Это возможно лишь для реакции (3) образования NO, в которой не происходит уменьшения числа молей газов. Таким образом, **C** – это NO.



Оценим выход NO при 1273 К.

$$\Delta_r G_{1273}^0 = 2 \cdot 91300 - 1273 \cdot (2 \cdot 210.6 - 205.0 - 191.5) = 151157 \text{ Дж.}$$

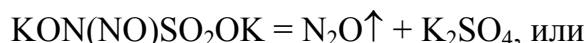
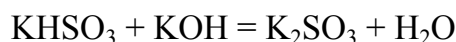
Определим константу равновесия реакции образования оксида азота (II):

$$\Delta_f G_{1273}^0 = -RT \ln K_p, \text{ откуда } K_p = e^{-\frac{151157}{8.31 \cdot 1273}} = 6.27 \cdot 10^{-7}.$$

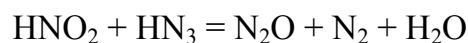
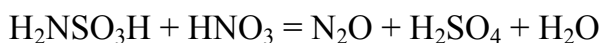
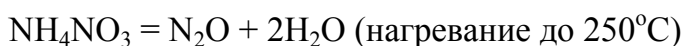
Выразим константу равновесия через долю образующегося NO – α :

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(0.5 - 0.5\alpha)(0.5 - 0.5\alpha)}, \text{ откуда } \alpha = 3.96 \cdot 10^{-4} (0.0396\%).$$

4. Протекали реакции:



5. Другие способы получения N_2O :



Задача 2 (авторы Г.М. Розанцев, В.Е. Шварцман)

1. В растворе I: $C_{\text{Me}} = \frac{m(\text{MeCl}_n)}{M(\text{MeCl}_n) \cdot V}$, тогда $M(\text{MeCl}_n) = \frac{52.00}{1.335 \cdot 0.3} = 129.83 \text{ г/моль}$. С

другой стороны: $129.83 = M(\text{Me}) + 35.45 \cdot n$.

При $n = 2$, $M(\text{Me}) = 58.94 \text{ г/моль}$, значит хлорид CoCl_2 .

2. Водный раствор: L – H_2O ; катион – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; раствор I: L – NH_3 ; катион – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

3. $\text{Co}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$

$$K = \frac{PP}{K_H} = \frac{1.1 \cdot 10^{-15}}{7.8 \cdot 10^{-6}} = 2.1 \cdot 10^{-10}. \text{ Реакция не возможна.}$$

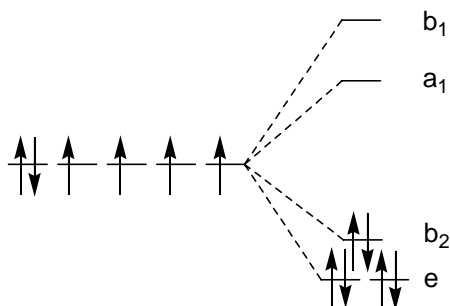
В присутствии NH_4^+ связывается OH^- ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), равновесие смещается влево и реакция становится возможной.

В растворе I: NH_3 и NH_4Cl образуют буферный раствор:

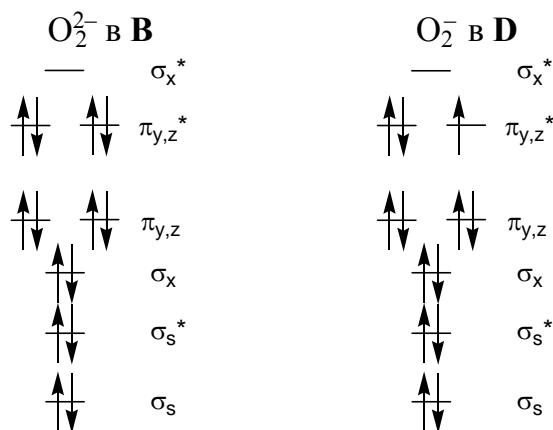
$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - \lg \frac{\nu(\text{NH}_4^+)}{\nu(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 14 + \lg(1.8 \cdot 10^{-5}) - \lg \frac{100.0 \cdot 17.03}{53.49 \cdot 300 \cdot 0.906 \cdot 0.25} = 9.58$$

4. При диссоциации $\text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ образуется три иона. Так как электропроводности одинаковы, то и в случае комплексов образуется три иона, значит, заряды по +2.

5. Так как центральные атомы в **A**, **B**, **D** и **E** одинаковы (ЭПР) и, кроме **D**, они диамагнитны, то речь идёт о Co^{3+} . На это указывают (косвенно) и цвета растворов после продувания воздуха. Число электронов на d -подуровне – 6.



6. У **D** – 1 неспаренный электрон ($1.71 = \sqrt{n \cdot (n+1)}$; $n = 0.98$), $l(\text{O}-\text{O}) = 1.30 \text{ \AA}$ меньше, чем у O_2 , но больше, чем у O_2^- в H_2O_2 . Значит, это O_2^- . У **B**: $l = 1.47 \text{ \AA}$, как у O_2^- .



7. Для **A**: $v_{\text{Co}} : v_{\text{N}} : v_{\text{Cl}} : v_{\text{H}} = \frac{23.53}{58.93} : \frac{27.97}{14.01} : \frac{42.46}{35.45} : \frac{6.04}{1.00} = 1 : 5 : 3 : 15$;

A – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Для **B** и **D**: $v_{\text{Co}} : v_{\text{N}} : v_{\text{O}} : v_{\text{H}} = \frac{36.81}{58.93} : \frac{43.76}{14.01} : \frac{10.00}{16.00} : \frac{9.43}{1.00} = 1 : 5 : 1 : 15 = 2 : 10 : 2 : 30$;

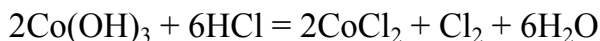
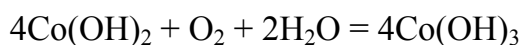
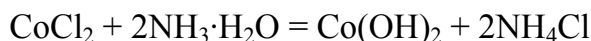
B – $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2]^{4+}$ и **D** – $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2]^{5+}$.

Для **E**: $v_{\text{Co}} : v_{\text{Cl}} : v_{\text{O}} = \frac{22.87}{58.93} : \frac{27.06}{35.45} : \frac{12.21}{16.00} = 1 : 2 : 2$. Значит 1 Cl^- в **A** заместится

на NO_2^- , тогда **E** – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$.

8. Синтез **A**: $4\text{CoCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 16\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Без NH_4Cl :



Задача 3 (автор Р.В. Панин)

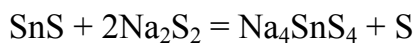
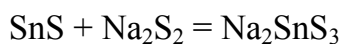
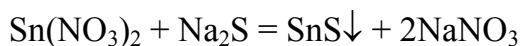
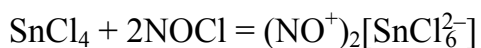
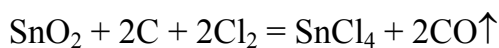
1. В этом случае 1 моль электронов приобретает энергию, равную $N_A \cdot q \cdot U$, где N_A – число Авогадро, q – заряд электрона, U – разность потенциалов. Тогда $1 \text{ эВ} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1 \text{ В} = 96472 \text{ Дж/моль} \approx 96.5 \text{ кДж/моль}$.

Примечание. 1 эВ, выраженный в Дж/моль, в точности равен числу Фарадея F (которое обычно округляют до 96500 Кл/моль). Это неудивительно, ведь $F = N_A \cdot q$, соответствует заряду, переносимому 1 моль электронов. Поскольку числа Авогадро и Фарадея обычно хорошо запоминаются, указанные выше взаимоотношения между константами могут быть полезны для перевода эВ в Дж, или для запоминания такой важной постоянной, как заряд электрона.

2. Анализ таблицы показывает, что наибольшее увеличение энергии ионизации происходит при переходе от I_1 к I_2 , а также от I_4 к I_5 . Очевидно, что указанные элементы не могут быть щелочными металлами, так как по условию задачи не взаимодействуют с водой. Следовательно, зашифрованы элементы 4 группы. При увеличении атомного номера увеличивается количество электронов в атоме, и внешние электроны становятся все более экранированными от ядра, отчего энергия ионизации уменьшается. Поэтому можно сделать вывод, что наиболее легкий из элементов обозначен буквой **R**, а наиболее тяжелый – **Q**. Очевидно, что **R** не может быть углеродом, так как в атоме углерода всего 6 электронов, а в таблице для **R** приведены значения энергии ионизации до I_{10} . **Q** не может быть свинцом, так как соединения свинца, особенно в степени окисления +4, являются сильными окислителями (так называемый «эффект инертной $6s^2$ пары»), поэтому для свинца значения энергии ионизации должны быть несколько больше, чем у олова. Поэтому, единственный разумный вариант **P** = Ge, **Q** = Sn, **R** = Si.

3.

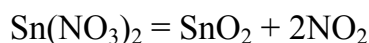




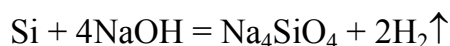
SnS_2 – желтый осадок, «сусальное (облицовочное) золото», или *aurum mosaicum*.

4. Хлорированием олова при слабом нагревании можно сразу получить тетрахлорид: $\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$

Диоксид олова напрямую получается при термическом разложении $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$:



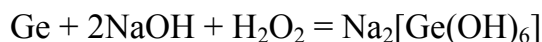
5. Кремний действительно лучше всего растворять в щелочи:



или в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот:



Германий в щелочи не растворяется, но его можно растворить в смеси «щелочь+окислитель» (например, пероксид водорода):



или в «царской водке»:



РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1 (авторы Ю.С. Головки, Б.Н. Гарифуллин)

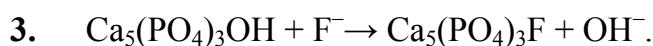
1. Для **A** сумма массовых долей приведенных элементов не равна единице, причем на остаток приходится 0.20%. Столь низкое массовое содержание обусловлено присутствием Н, тогда $Ca : P : O : H = \frac{39.89}{40.08} : \frac{18.51}{30.97} : \frac{41.40}{16.00} : \frac{0.20}{1.01} = 5 : 3 : 13 : 1$. С учетом ограничения по формульной массе истинный состав **A** – $Ca_5P_3O_{13}H$ или $Ca_5(PO_4)_3OH$ (гидроксиапатит).

Соотношение числа атомов Ca и P в формульной единице **C** то же, что и для **A**. С учетом указания, что это родственная смешанная соль, ее состав можно представить в виде $(Ca_5(PO_4)_3)_aAn$, где An – анион с зарядом a . $M(An) = (\frac{40.08 \cdot 5}{0.3889} - 40.08 \cdot 5 - 94.97 \cdot 3) \cdot a = 30.0 \cdot a$ (г/моль), что соответствует карбонату. **C** – $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ (карбонатапатит).

Применяя аналогичные рассуждения к веществу **B**, получаем, что в данном случае эквивалент нефосфатного аниона равен 19 г/моль. Тогда **B** – фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$.



Пусть растворимость гидроксиапатита составляет x моль/л, тогда $[5x]^5 [3x]^3 [x] = 10^{-36}$, откуда $x = 2.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.



4. Для одинаковых заряженных частиц, концентрация которых по разные стороны

мембраны различна: $\Delta\varphi_{Ca} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{вне}}{c_{внутри}} = \frac{8.31 \cdot 310}{2 \cdot 9.65 \cdot 10^4} \cdot \ln \frac{1.5 \cdot 10^{-3}}{1.0 \cdot 10^{-6}} = 0.098$ В.

5. Мольное соотношение натрия и кислорода: (**X**) $Na : O = \frac{12.36}{22.99} : \frac{34.41}{16.00} = 1 : 4$;

(**Y**) $Na : O = \frac{34.58}{22.99} : \frac{42.12}{16.00} = 4 : 7$; (**Z**) $Na : O = \frac{13.73}{22.99} : \frac{38.22}{16.00} = 1 : 4$.

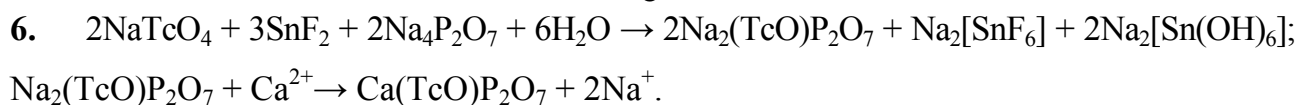
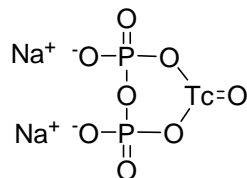
Для **X** возможна только одна общая формула $(Na\text{Э}O_4)_n$. Атомная масса третьего элемента: $M(\text{Э}) = n \cdot \frac{100 - 12.36 - 34.41}{0.5376} = 99.01n$. При $n = 1$ это технеций (^{99}Tc), а **X** – пертехнат натрия $Na^{99}\text{TcO}_4$ (радиофармпрепарат!).

Для **Y** возможна только одна общая формула $Na_4\text{Э}_2O_7$. Атомная масса третьего элемента: $M(\text{Э}) = \frac{100 - 34.58 - 42.12}{0.7521} = 30.98$. Неизвестный элемент – P, а **Y** – $Na_4P_2O_7$.

Представим **Z** как $(\text{NaO}_4)_n\text{R}$, R должен содержать технеций (радиофармпрепарат!).

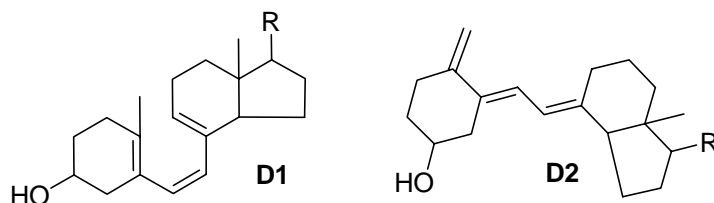
Молекулярная масса R: $M(\text{R}) = n \cdot \frac{(100 - 38.22 - 13.73) \cdot 22.99}{13.73} = 80.46n$. Решение есть

только при $n = 2$ (при $n = 1$ **Z** не может содержать ^{99}Tc ; значение $n > 2$ невозможно согласно ограничению молекулярной массы): в этом случае R представлен атомом ^{99}Tc и двумя атомами P. Отсюда **Z** – это $\text{Na}_2^{99}\text{TcP}_2\text{O}_8$.



$\text{Ca}(\text{TcO})\text{P}_2\text{O}_7$ накапливается преимущественно в области гибели клеток миокарда, где повышено содержание ионов кальция, что может быть зафиксировано по интенсивности γ -распада ^{99}Tc .

7. Изомеризация на свету, ведущая к образованию системы трех сопряженных связей, свидетельствует о протекании электроциклической реакции, приводящей к **D1**. Продукт **D2** образуется в результате гидридного сдвига, о направлении которого можно судить по появлению экзоциклической метиленовой группы.



8. Установим мольное соотношение кальция, кислорода и водорода для соединения

$$\mathbf{W} - \text{Ca} : \text{O} : \text{H} = \frac{13.00}{40.08} : \frac{57.08}{16.00} : \frac{6.55}{1.01} = 1 : 11 : 20.$$

Поскольку кислота органическая, она содержит углерод. Предположим, что оставшиеся 23.37% массы приходится на C. Тогда формула **W** – $\text{CaC}_6\text{O}_{11}\text{H}_{20}$. Столь большое содержание O и H в **W** может быть объяснено только наличием кристаллизационной воды. Если **W** – гидрат кальциевой соли предельной монокарбоновой кислоты получаем следующую цепочку рассуждений: число атомов углерода в кислоте – $6 / 2 = 3$, число

атомов водорода – 6, число атомов кислорода: $11 - \frac{20 - 5 \cdot 2}{2} = 3$. То есть формула органической кислоты, образующей **W**, – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Условию удовлетворяют два

варианта: пентагидраты кальциевых солей α -гидроксипропановой (молочной) и β -гидроксипропановой кислот. Однако только молочная кислота имеет асимметрический атом углерода. Итак, **W** – пентагидрат лактата кальция.

Задача 2 (авторы Б.Н. Гарифуллин, Ю.С. Головки)

1. Для определения размерностей констант необходимо вывести уравнение, приведенное в условии. Запишем скорость ферментативной реакции как скорость накопления ее продукта: $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$.

Реакция быстро приходит к стационарному режиму (концентрация ES постоянна): $\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_{-1}[ES]$, откуда $[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_{-1}}$.

С учетом уравнений материального баланса: $[E]_0 = [E] + [ES]$ и $[S]_0 = [S] + [ES] + [P]$,

$$[E]_0 = [E] \left(1 + \frac{k_1[S]}{k_2 + k_{-1}} \right), \text{ тогда } v_0 = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]_0}{k_2 + k_{-1} + k_1 [S]_0} = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} + [S]_0}$$

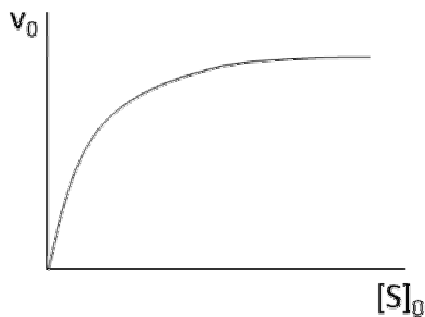
При фиксированной концентрации **E** в начальный период времени имеем:

$$v_0 = \frac{C_1 [S]_0}{C_2 + [S]_0}, \text{ где } C_1 = k_2 [E]_0, C_2 = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$

C_1 имеет размерность скорости химической реакции (М/с), а C_2 – концентрации (М).

2. При малых концентрациях **S** скорость прямо пропорциональна его содержанию ($[S]_0 \ll C_2 \Rightarrow v_0 = \frac{C_1 [S]_0}{C_2}$). При большом избытке **S** практически весь фермент связан в

ES, и скорость равна предельному значению ($C_2 \ll [S]_0 \Rightarrow v_0 = \frac{C_1 [S]_0}{[S]_0} = C_1$).



3. $\frac{1}{v_0} = \frac{1}{C_1} + \frac{C_2}{C_1 [S]_0}$

4. В присутствии **I** скорость реакции при любой концентрации **S** падает вдвое:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{C_1} + \frac{C_2}{C_1 [S]_0} \text{ и } \frac{1}{v_{0i}} = \frac{1}{C_{1i}} + \frac{C_{2i}}{C_{1i} [S]_0} = \frac{2}{v_0}, \text{ откуда } \frac{2}{C_1} \left(1 + \frac{C_2}{[S]_0} \right) = \frac{1}{C_{1i}} \left(1 + \frac{C_{2i}}{[S]_0} \right).$$

Поскольку в зависимости от типа ингибирования меняется только одна константа, то равенство при любой концентрации субстрата выполняется только при изменении C_1 (в 2 раза). Отсюда $C_{1i} = 3.5$ М/мин, $C_{2i} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ М.

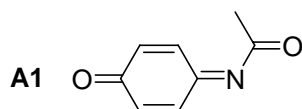
5. После приема препарат начинает всасываться в кровь и одновременно метаболизироваться и выводиться: $\frac{dC}{dt} = k_{in} - k_{out} C$. (*)

После завершения всасывания концентрация препарата будет уменьшаться по кинетике первого порядка: $\frac{dC}{dt} = -k_{out} C$. Всасывание происходит много быстрее, чем выведение, что позволяет моделировать ситуацию «мгновенным» попаданием препарата в кровь с последующим медленным удалением. Системного кровотока достигает $0.5 \cdot 0.9 = 0.45$ г парацетамола, что соответствует начальной концентрации препарата 100 мг/л. Из кинетического уравнения первого порядка $15 = 100 \cdot (\frac{1}{2})^{\frac{1}{2}}$ следует, что концентрация вещества упадет ниже терапевтического порога за 5.5 ч. В реальной практике это означает, что парацетамол необходимо назначать по 0.5 г каждые 6 ч, то есть 4 раза в сутки.

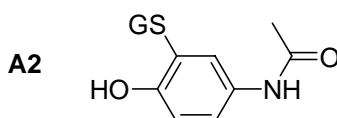
Чтобы убедиться в правомерности предложенного подхода, сопоставим полученные результаты с точным решением задачи. Трудности связаны с дифференциальным уравнением (*), его решение: $C = \frac{k_{in}}{k_{out}} (1 - \exp(-k_{out} t))$. Подстановка численных значений к моменту завершения всасывания ($t = 10$ мин) дает $C = 97.2$ мг/л, а значит, концентрация упадет ниже терапевтического порога через 5.4 часа. Это подтверждает правомерность сделанных выше приближений.

6. Для оценки пороговой токсической дозы можно ограничиться рассмотрением всасывания (выведение протекает много медленнее). Пусть искомая доза – m г, тогда $0.9m/4.5 = 0.3$, откуда $m = 1.5$ г. С учетом выведения одновременно с всасыванием реальная доза чуть выше – прием более 3 таблеток ведет к отравлению.

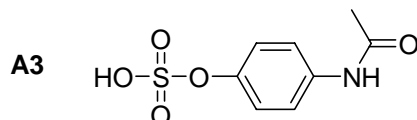
7. Молярная масса **A1** $\frac{100 \cdot 14.01 \cdot n}{9.40} = 149.0 \cdot n$ г/моль, где n – число атомов N. При $n = 1$ данное значение на 2 г/моль меньше, чем для **I**, что свидетельствует о потере двух атомов водорода при окислении парацетамола молекулярным кислородом. **A1** не содержит ароматического кольца и является электрофильным соединением. Тогда:



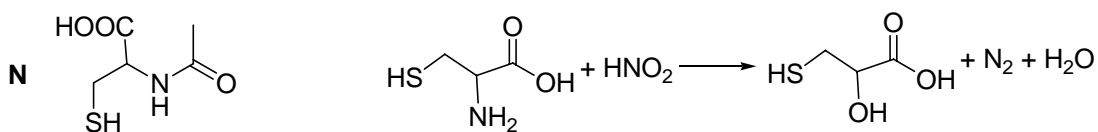
Для определения структуры **A2** определим молекулярную массу глутатиона. Так как этот пептид ациклический, то $M(\text{G-SH}) = M(\text{Glu}) + M(\text{Cys}) + M(\text{Gly}) - 2M(\text{H}_2\text{O}) = 147.1 + 121.1 + 75.1 - 2 \cdot 18 = 307.3$ г/моль. Молекулярная масса **A2** равна $100 \cdot 32.07 / 7.03 = 456.3$ г/моль. Молекулярные массы соединения **A1** и разности $456.3 - 307.3 = 149.0$ г/моль совпадают. Отсюда **A2** – продукт нуклеофильного присоединения глутатиона к **A1** (с учетом стерического фактора):



Молекулярная масса **A3** составляет $100 \cdot 32.07 / 13.88 = 231.2$ г/моль, а разность между массами **I** и **A3** равна 80 г/моль. **A3** – сильная одноосновная кислота, образующаяся из **I** в одну стадию. С учетом наличия серы и сохранения двух дублетов в спектре:

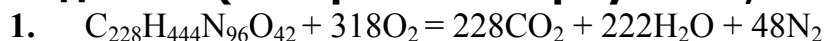


8. Молекулярная масса **N** $100 \cdot 14.01 / 8.59 = 163$ г/моль, что позволяет рассчитать массу ацильного остатка в **N** для всех трех возможных аминокислот: 17 г/моль (Glu), 43 г/моль (Cys) и 89 г/моль (Gly). Glu отпадает, так как масса формила равна 29 г/моль; в случае Gly ацильный остаток должен иметь формулу C_5HCO , что невозможно. Остается Cys, которому соответствует ацетильный остаток. Положение ацетильной группы определяется, исходя из анализа реакций Cys и **N** с HNO_2 :



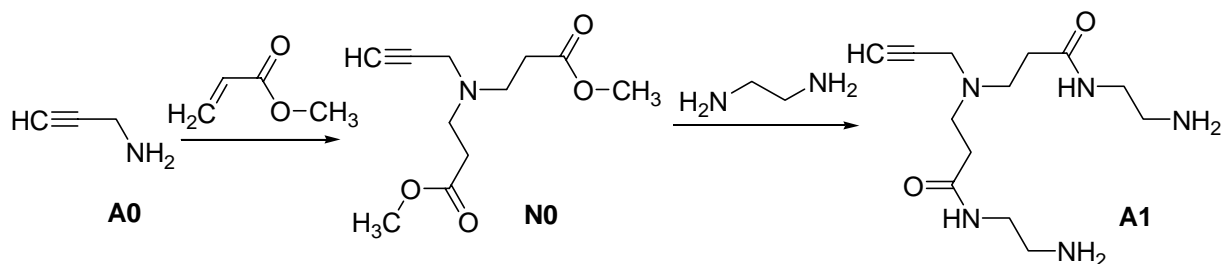
При отравлении парацетамолом запасы глутатиона как эндогенного противоядия быстро заканчиваются, что диктует необходимость биосинтеза этого трипептида из аминокислот. Чтобы восполнить пул цистеина в печени используется *N*-ацетилцистеин, образующий необходимую аминокислоту по рассмотренной в условии реакции (сам цистеин плохо всасывается в желудочно-кишечном тракте, что делает его использование в качестве лекарственного средства нерациональным).

Задача 3 (авторы Е.А. Карпушкин, А.К. Беркович)

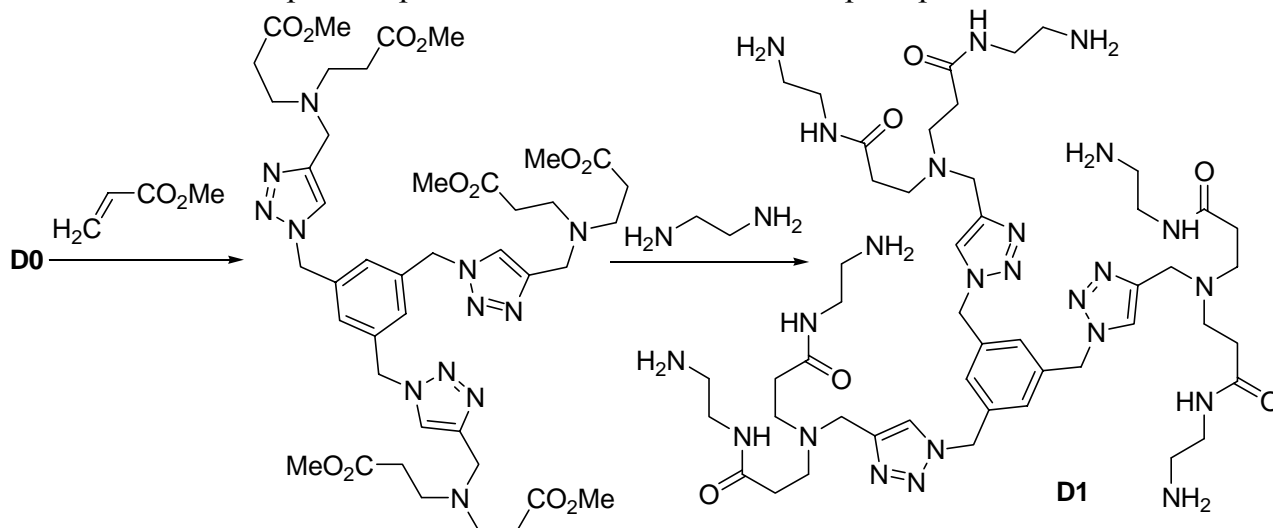


2. Трифункциональный азид **D0** – ядро будущего дендримера. Значит, путь **D0–D1–D2–D3** стартует от ядра **D0** к периферии – это дивергентный способ. Путь **A0–A1–A2–A3–D3** состоит в синтезе дендрона (ветви дендримера) **A3** и последующей пришивки его к триазиду с формированием ядра того же строения, что и **D0**. Значит, это – комбинированная схема синтеза. Этот вывод дополнительно подтверждается тем, что на пути **A0–A1–A2–A3** используются те же стадии, что и на пути **D0–D1–D2–D3**, то есть дендрон синтезируется дивергентно.

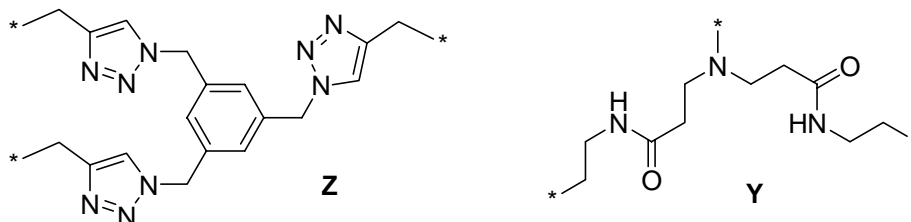
3. В комбинированной схеме на первой стадии две молекулы **i** присоединяются по аминогруппе соединения **A0**. Затем после реакции с диамином **ii** сложноэфирная группа превращается в амидную, при этом регенерируется аминогруппа:



Аналогично при дивергентном синтезе целого дендримера:

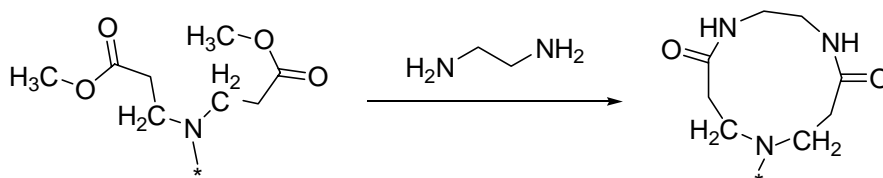


Ядро **Z** и звено **Y**:



4. а) При дивергентном синтезе дендрона на последней стадии (образование **A3**) в структуру вводятся периферийные звенья. При замене диамина на 2-аминоэтанол

вместо периферийных первичных аминогрупп в дендримере появляются гидроксильные группы. Замена каждой аминогруппы на гидроксильную приводит к увеличению массы дендримера на 0.985, а всего аминогрупп в его структуре 24, поэтому финальный продукт модифицированной схемы будет иметь массу $5202.7 + 0.98 \cdot 24 = 5226.3$. б) В данном случае по модифицированной схеме образуется дендример с двумя ветвями. Так как в реакции между пропаргильной группой и азидным фрагментом выделения низкомолекулярных веществ не происходит, то молекулярная масса продукта равна сумме масс диазида и двух дендронов **A3**: $M = 188.19 + 2 \cdot 1653.2 = 3494.6$. с) Аминогрупп диамина (12 моль) в смеси вдвое меньше, чем сложноэфирных фрагментов ($3 \cdot 2^3 = 24$ моль). Поэтому в конечном продукте останется 12 сложноэфирных групп, а с остальными диамином прореагирует с образованием циклических фрагментов:



При сохранении метилового сложного эфира вместо замещения на этилендиамин потеря массы продукта по сравнению с **D3** составит 28.06 г/моль на каждую непрореагировавшую группу. Каждая реакция циклизации приводит к потере 60.1 г/моль. Итак, $M = 5202.7 - 12 \cdot 28.06 - 6 \cdot 60.1 = 4505.4$.

5. Величина m/z для рассматриваемого пика больше молекулярной массы **D3**. Наиболее вероятно, что она соответствует однозарядной частице. Тогда массу фрагмента матрицы можно рассчитать как разность m/z пика и молекулярной массы **D3**: $M = 5310.6 - 5202.7 = 107.9$ (г/моль), что в точности совпадает с атомной массой серебра. Таким образом, материал матрицы – трифтороацетат серебра.

6. Согласно механизмам, рассмотренным в вопросе 4, при неполном амидировании потеря массы составит 28.06 г/моль на каждую непрореагировавшую группу, а каждая реакция циклизации приводит к потере 60.1 г/моль по сравнению с **D3**. Так как m/z пиков 5250.5 и 5282.5 отличаются от m/z молекулярного пика **D3** на 60.1 и 28.1 соответственно, то появление этих пиков связано с неполным протеканием реакции аминирования сложноэфирных групп и протеканием побочной реакции циклизации.

Кроме этого, возможно неполное протекание реакции присоединения дендрона **A3** к ядру-триазиду на стадии **A3** – **D3**. Тогда в реакционной смеси могут

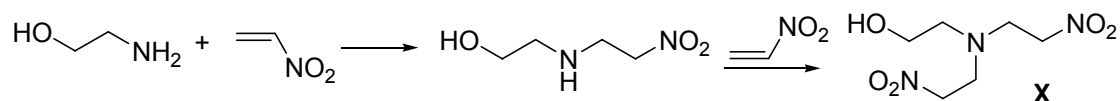
присутствовать «дендримеры» с двумя, одной ветвями, а также непрореагировавшие дендроны и триазид **D0**. Молекулярная масса **D3** с x отсутствующими дендронами составит $5310.6 - 1653.2x$. В случае отсутствия только одного дендрона ($x = 1$) имеем $M = 3657.4$, что соответствует последнему из приведенных в условии сигналов. Ему соответствует структура $Z'(Y(Y(Y(NH_2)_2)_2)_2)(NH_2)$.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы О.А. Иванова, И.В. Трушков)

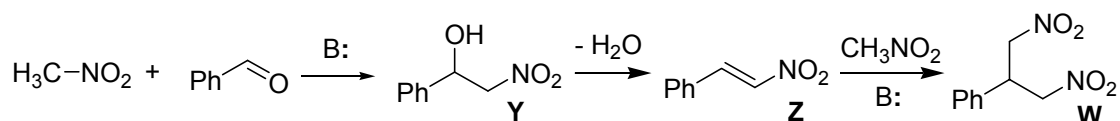
1. Нитробензол восстанавливают в анилин H_2 в присутствии Pt и Zn в кислой среде. Нитробензол восстанавливается до азобензола алюмогидридом лития, до фенилгидроксиламина цинком в нейтральной среде, до дифенилгидразина цинком в щелочной среде, под действием метилата натрия в метаноле образуется азоксибензол.

2. Судя по условию задачи, взаимодействие нитроэтилена с 2-аминоэтанолом – это реакция присоединения. Оба реагента имели по два атома С. Следовательно, число атомов С в продукте **X** тоже должно быть четным. Из данных по составу получаем, что отношение С : Н равно 2.9 : 6.3 или 1 : 2.17. Тогда **X** содержит 6 атомов С и 13 атомов Н. Это возможно, если **X** образован одной молекулой 2-аминоэтанола и двумя молекулами нитроэтилена. Тогда состав **X** $C_6H_{13}N_3O_5$. Поскольку атом N более нуклеофилен, чем атом O, то 2-аминоэтанол присоединяется последовательно к двум молекулам нитроэтилена атомом азота:

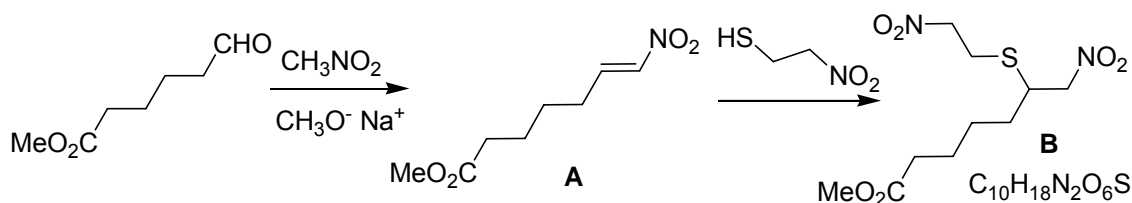


3. Из данных по элементному составу получаем, что отношение С : Н равно 1 : 1.127 в **Y**, 1.142 : 1 в **Z** и 1 : 1.121 в **W**. Логично предположить, что хотя бы одно из этих соединений образуется в результате взаимодействия бензальдегида с нитрометаном в соотношении 1 : 1. Следовательно, оно содержит 8 атомов С. Проверим это предположение для всех трех продуктов **Y**, **Z** и **W**. Тогда **Y** содержит 9 атомов Н, а $M_Y = 167$, причем на N и O приходится $(167 - 12 \cdot 8 - 1 \cdot 9) = 62$. Следовательно, молекулярная формула **Y**: $C_8H_9NO_3$. **Z** имеет 7 атомов Н, а $M_Z = 149$, при этом на N и O приходится $(149 - 12 \cdot 8 - 1 \cdot 7) = 46$. Следовательно, молекулярная формула **Z**: $C_8H_7NO_2$. Наконец, если **W** содержит 9 атомов Н, то $M_W = 187$, причем на N и O приходится $(187 - 12 \cdot 8 - 1 \cdot 9) = 82$. Однако в этом случае решения уравнения $14n + 16m = 82$, где n и m – целые числа, нет. Значит, **W** содержит больше 8 атомов С. Иначе говоря, **W** – продукт взаимодействия реагентов в соотношении 2 : 1 (или более). Ответ можно найти двумя способами: рассмотреть структуры **Y** и **Z** и определить возможные химические превращения, либо формально проверить различные варианты соотношений реагентов. Отношение $PhCHO : CH_3NO_2 = 2 : 1$ не удовлетворяет условиям задачи по соотношению С : Н. А вот отношение 1:2 вполне

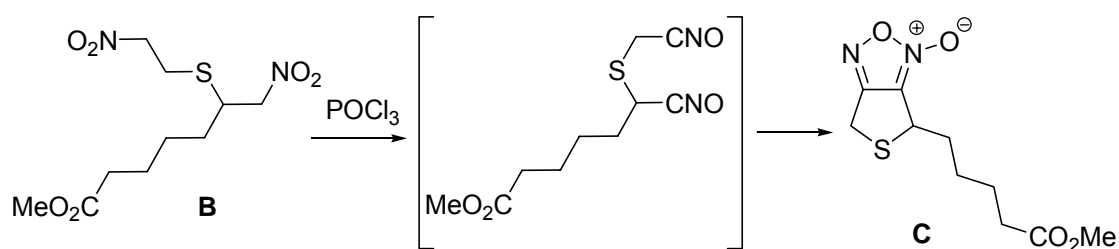
подходит. Тогда **W** содержит 9 атомов С и 10 атомов Н. $M_w = (12 \cdot 9) / 0.514 = 210$. Из этой массы на N и O приходится $(210 - 12 \cdot 9 - 10 \cdot 1) = 92$. Тогда молекулярная формула **W**: $C_9H_{10}N_2O_4$.)



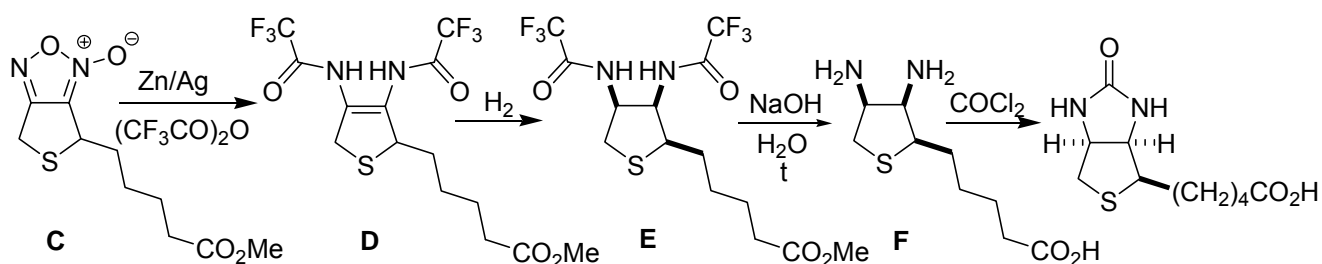
4. Теперь мы можем приступить к разбору цепочки получения биотина. Молекулярная формула **B** $C_{10}H_{18}N_2O_6S$ равна сумме атомов С, N и S в исходном альдегидоэфире, нитрометане и нитротиоле, за вычетом молекулы воды. Можно предположить, что первая стадия – взаимодействие альдегида с нитрометаном – сопровождается дегидратацией (см. п.3, соединение **Z**), а вторая стадия представляет собой присоединение по Михаэлю нитротиола к полученному нитроалкену **A**.



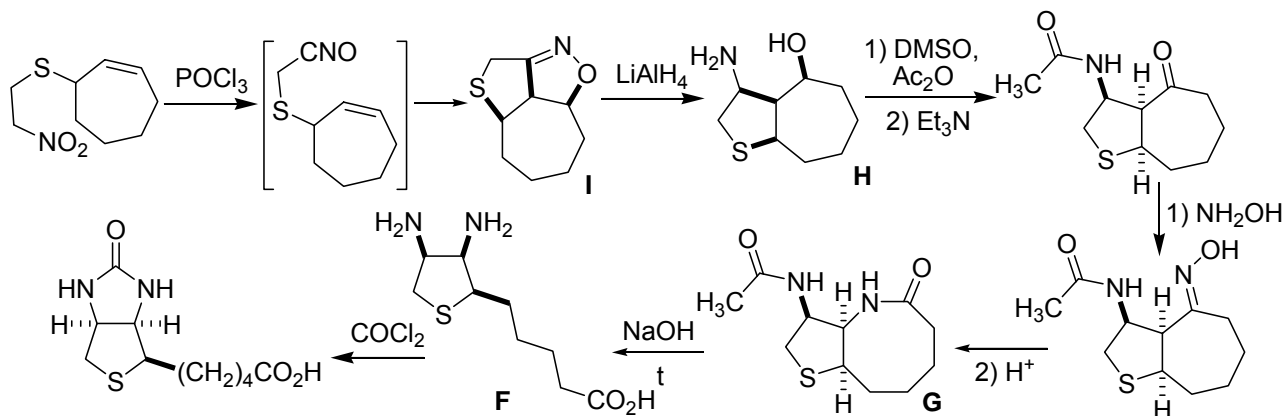
Соединение **B** обрабатывали $POCl_3$ – типичным водоотнимающим реагентом, который, согласно условию, превращает первичные нитроалканы в нитрилоксиды. Поскольку в реакционной среде нет соединений, содержащих подходящие двойные связи, то две образующиеся нитрилоксидные группы реагируют между собой с образованием фуроксана **C**. Это подтверждается тем, что биотин содержит пятичленный цикл с атомом S и алкильным заместителем, присутствующим в **B**.



Следующая стадия – восстановление **C** в присутствии трифторуксусного ангидрида, поэтому образующийся интермедиат в условиях реакции ацилируется. Судя по молекулярной формуле, **D** содержит две CF_3CO -группы. Оставшийся фрагмент имеет состав $C_{10}H_{16}N_2O_2S$, т.е. на 2 атома Н больше и на 2 атома О меньше, чем **C**. Гидрирование **D** с последующим гидролизом ведет к соединению **F**, которое при взаимодействии с фосгеном образует биотин. Атомы О удаляются в процессе восстановления. Каждый атом N ацилируется трифторуксусным ангидридом. При этом каждый атом N должен быть также связан с атомом Н. Отсюда находим **D**.

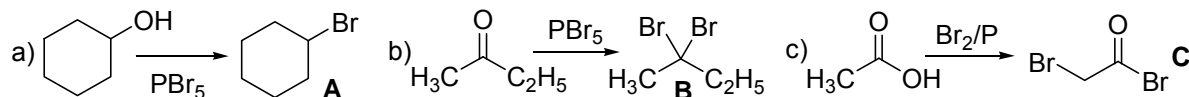


Проанализируем теперь нижнюю ветвь схемы. На первой стадии при действии POCl_3 происходит генерация нитрилоксида. В исходной молекуле присутствует двойная связь $\text{C}=\text{C}$, которая может внутримолекулярно прореагировать с фрагментом нитрилоксида. Протекание этой реакции подтверждается структурой соединения, образующегося из **H**. LiAlH_4 восстанавливает **I**. Поскольку далее происходит окисление **H** действием DMSO и Ac_2O , можно сделать вывод, что **H** – это аминспирт. На этой стадии, с одной стороны, **H** ацилировался Ac_2O по более нуклеофильному атому N , а с другой стороны, окислялся до кетона. Далее кетон превращали в оксим и подвергали перегруппировке Бекмана, приводящей к **G**. Поскольку в биотине два атома N связаны с соседними атомами C , а следующий атом C содержит заместитель $-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, можно сделать вывод о направлении перегруппировки. Последующий гидролиз диамида **G** дает диаминокислоту **F**.



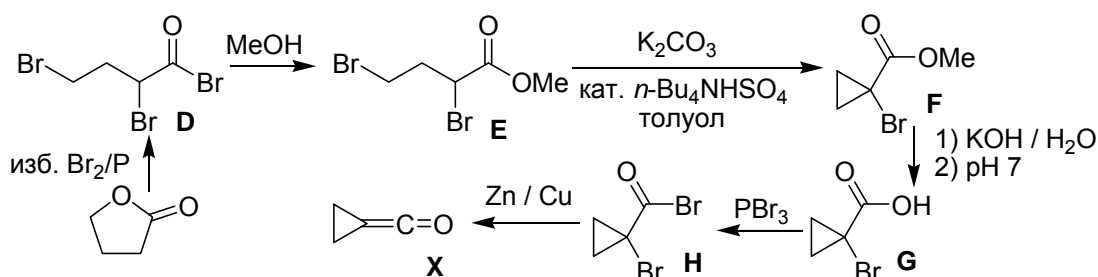
Задача 2 (автор Е.М. Будынина)

1. Реакция а) приводит к бромциклогексану **A** и представляет собой замещение OH -группы на Br . Продуктом реакции б) является 2,2-дибромбутан **B**, в реакции с) образуется бромангидрид бромуксусной кислоты **C** (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского).

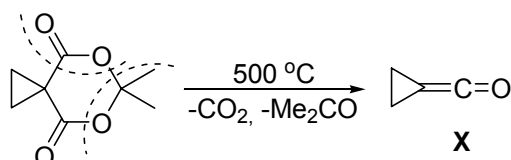


2. Исходя из изотопного состава брома, находим, что в масс-спектре **A** ($C_6H_{11}Br$) молекулярному иону (M^+) соответствуют две линии (дублет) со значениями m/z (m – масса, z – заряд) 162 и 164 и относительными интенсивностями 1 : 1. Молекула продукта реакции **b**) – 2,2-дибромбутан **B** ($C_4H_8Br_2$) может содержать следующие сочетания изотопов брома: $C_4H_8^{79}Br_2$, $C_4H_8^{79}Br^{81}Br$, $C_4H_8^{81}Br^{79}Br$, $C_4H_8^{81}Br_2$. Тогда в масс-спектре $C_4H_8Br_2$ будет наблюдаться молекулярный ион в виде триплета (3 линии) со значениями m/z 214, 216, 218 и относительными интенсивностями 1 : 2 : 1.

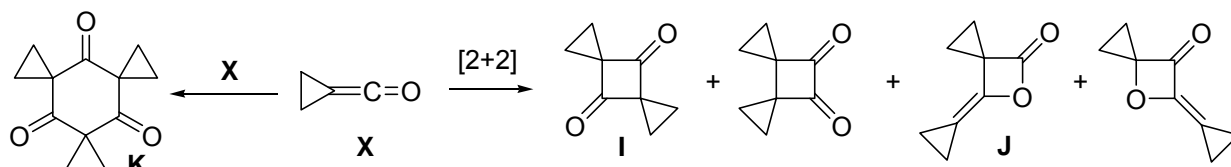
3. На первой стадии при обработке γ -бутиролактона (внутреннего эфира 4-гидроксипропановой кислоты) избытком Br_2 в присутствии каталитических количеств красного фосфора образуется вещество **D**, содержащее 77.7% брома по массе. В масс-спектре **D** молекулярному иону отвечает квадруплет. Следовательно, молекула **D** содержит 3 атома Br. Отсюда: $M_D = 3 \cdot 80 \cdot 100 / 77.7 = 309$. Предполагая, что число атомов C при трансформации γ -бутиролактона в **D** не изменилось и равно 4, получаем брутто-формулу для **D** $C_4H_mBr_3O_n$. Тогда: $M_D = 12 \cdot 4 + 1 \cdot m + 80 \cdot 3 + 16 \cdot n = 309$ или $m + 16 \cdot n = 21$. При $n = 1$ получаем молекулярную формулу для **D** $C_4H_5Br_3O$. Этой формуле отвечает бромангидрид 2,4-дибромпропановой кислоты, который образуется в результате раскрытия цикла и реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского. Последующий метанолиз **D** приводит к соединению, содержащему 2 атома Br (пик молекулярного иона наблюдается в виде триплета). Так как бромангидрид более сильный электрофил, чем алкилбромид, именно эта функция и вступает в реакцию. **E** – метиловый эфир 2,4-дибромпропановой кислоты. Обработка эфира **E** K_2CO_3 как основанием в толуоле в присутствии $n-Bu_4NHSO_4$, выступающего в качестве катализатора межфазного переноса, дает продукт 1,3-дегидрогалогенирования – метиловый эфир 1-бромциклопропанкарбоновой кислоты **F**. Образование **F** начинается с отщепления основанием протона в α -положении к сложноэфирной группе. Затем следует внутримолекулярное нуклеофильное замещение бромидом. Молекулярному иону **F** соответствует дублет, подтверждающий наличие одного Br. Продуктом щелочного гидролиза **F** является 1-бромциклопропанкарбоновая кислота **G**. В результате реакции **G** с PBr_3 образуется бромангидрид 1-бромциклопропанкарбоновой кислоты **H**, дегалогенирование которого под действием цинк-медной пары дает кетен **X**.



Альтернативно структуру **X** можно определить из анализа схемы термоллиза **Y**. Отщепление ацетона и CO_2 возможно единственным способом.



Кетены в отсутствие нуклеофилов могут димеризоваться или тримеризоваться. Действительно, соотношение молекулярных масс $M_X : M_I : M_J : M_K = 1 : 2 : 2 : 3$. Следовательно, **I** и **J** – изомерные димеры **X**, а **K** – его тример. Димеризация кетенов протекает как [2+2]-циклоприсоединение при комбинации двух связей $\text{C}=\text{C}$ или одной связи $\text{C}=\text{C}$ и одной связи $\text{C}=\text{O}$. В принципе, могут получиться 4 продукта:



Первые две структуры имеют только один тип атомов водорода (один синглет в спектре ЯМР ^1H) и три типа атомов углерода (три сигнала в спектре ЯМР ^{13}C). Однако только первая структура имеет 3 плоскости симметрии. Следовательно, это **I**. Только третья структура является лактоном. Это и есть **J**. Для тримера **K** спектры ЯМР ^1H и ^{13}C схожи со спектрами **I**. Значит, веществу **K** удовлетворяет следующая структура.

4. **I** и **J** образуются из кетена **X** в результате [2+2]-циклоприсоединения.

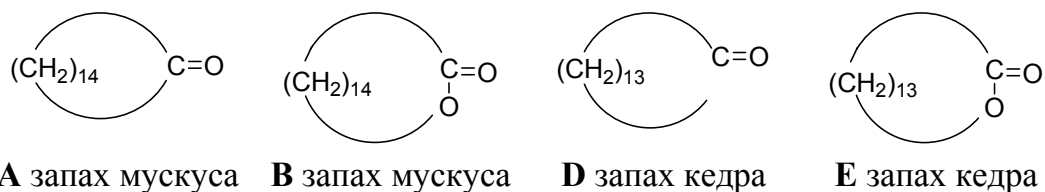
Задача 3 (автор Е.Н. Швед)

1-2. Представим простейшую формулу вещества **A** как $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

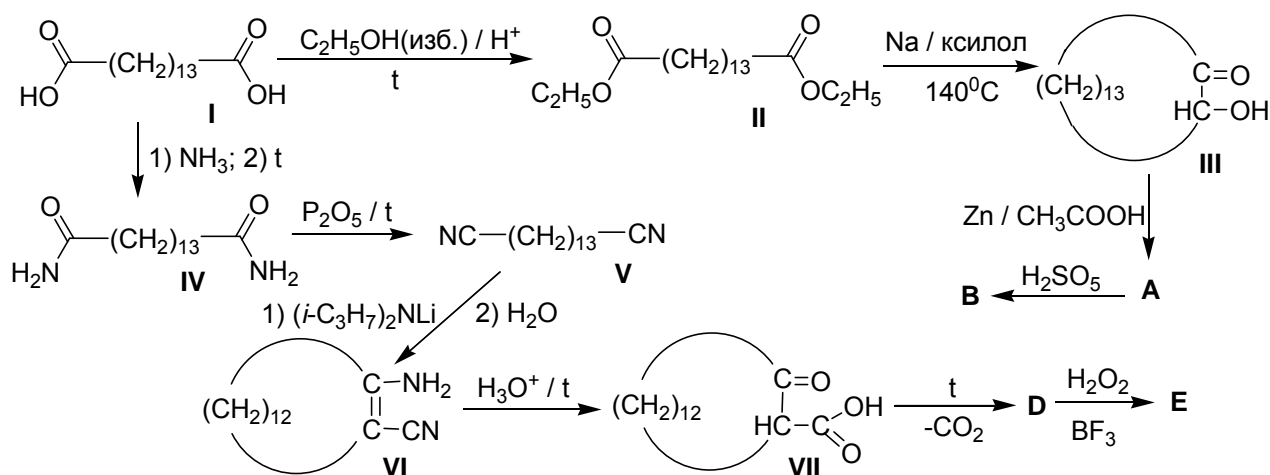
$$x : y : z = (80.36/12) : 12.50 : (7.14/16) = 15 : 28 : 1; \quad \text{формула } \text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$$

Следовательно, **A** – кетон, причем по условию циклический и неразветвленный. Вещество **B** содержит столько же CH_2 -групп и в два раза больше кислорода, т.е. его молекулярная формула $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Оно образуется при действии на **A** надкислоты – это окисление кетонов до эфиров (реакция Байера-Виллигера). **D** – гомолог **A**, его синтез

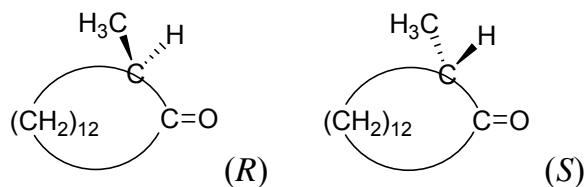
включает стадию декарбосилирования, т.е. он содержит на один атом С меньше. Значит, его формула $C_{14}H_{26}O$. **Е** – соответствующий лактон.



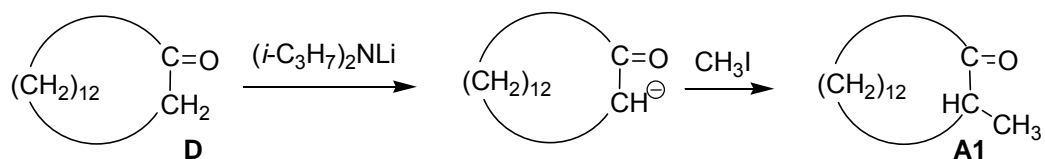
3.



4. Из имеющихся реагентов соединение, в спектре ЯМР 1H которого имеется дублет, могут образовать только CH_3I и Me_3SiCH_2Cl . Поскольку **Д** и **А** – гомологи, то единственно возможен CH_3I , то есть **А1** – метилзамещенный кетон. Он образуется из неразветвленного циклического кетона при депротонировании сильным основанием ($i-C_3H_7$) $_2NLi$ с последующим алкилированием (гидразин и этилат натрия – слишком слабые основания, а бутиллитий атакует кетоны по группе $C=O$). Наибольшую кислотность в кетоне имеют протоны в α -положении к CO -группе, поскольку образуется енолят-ион. Следовательно, **А1** – 2-метилциклотетрадеканон. Он существует в виде двух энантимеров:



5. Схема превращения **Д** → **А1**:



РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы Г.М. Розанцев, Е.Н. Швед)

1. Механизм I: $W = k_e \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{X}^-)$;

$$k_1 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) \cdot C(\text{X}^-) = (k_{-1} + k_e) \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{X}^-);$$

$$C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{X}^-) = \frac{k_1}{k_{-1} + k_e} \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) \cdot C(\text{X}^-)$$

$$W = \frac{k_1 \cdot k_e}{k_{-1} + k_e} \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) \cdot C(\text{X}^-); \quad k = \frac{k_1 \cdot k_e}{k_{-1} + k_e}.$$

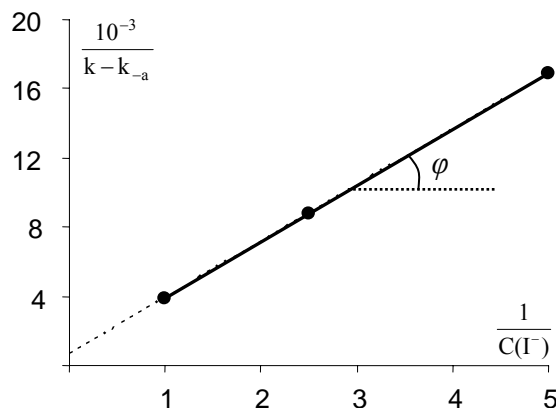
2. Механизм II: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \quad (k_e; k_{-e})$



3. $k = \frac{k_e \cdot C(\text{I}^-) + k_{-e} \cdot k_{-a}/k_a}{k_{-e}/k_a + C(\text{I}^-)}$. При $C(\text{I}^-) = 0$, $k = k_{-a} = 0.740 \cdot 10^{-5} \text{ (с}^{-1}\text{)}$

4.

$\frac{1}{C(\text{I}^-)}$	5	2.5	1
$\frac{10^{-3}}{k - k_{-a}}$	16.9	8.80	3.88



Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{k_e - k_{-a}}$; $\text{tg } \varphi = \frac{k_{-e}/k_a}{k_e - k_{-a}}$.

5. Пусть $\frac{1}{k_e - k_{-a}} = n$; $\frac{k_{-e}/k_a}{k_e - k_{-a}} = m$.

$$\text{Тогда } \begin{cases} 16.9 \cdot 10^3 = n + 5 \cdot m \\ 3.88 \cdot 10^3 = n + m \end{cases} \quad m = 3255, n = 625;$$

$$k_e - k_{-a} = \frac{1}{625} = 1.60 \cdot 10^{-3}; \quad k_e = 1.60 \cdot 10^{-3} - 0.740 \cdot 10^{-5} = 1.59 \cdot 10^{-3}.$$

$$\frac{k_{-e}}{k_a} = m \cdot (k_e - k_{-a}) = 3255 \cdot 1.60 \cdot 10^{-3} = 5.21.$$

6. Так как уравнение аниции можно получить, сложив уравнения механизма II, то:

$$K_C = K_e \cdot K_a = \frac{k_e \cdot k_a}{k_{-e} \cdot k_{-a}} = \frac{1.59 \cdot 10^{-3}}{5.21 \cdot 0.74 \cdot 10^{-5}} = 41.2.$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 41.2 = -9212.7 \text{ (Дж/моль)} \quad (-9.21 \text{ кДж/моль})$$

7.	C, моль/л	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}$	$+$	Γ^-	\rightleftharpoons	$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{3-}$	$+$	H_2O
	Исходная	0.1		0.1		0		
	В реакции	x		x		x		
	Равновесная	$0.1 - x$		$0.1 - x$		x		

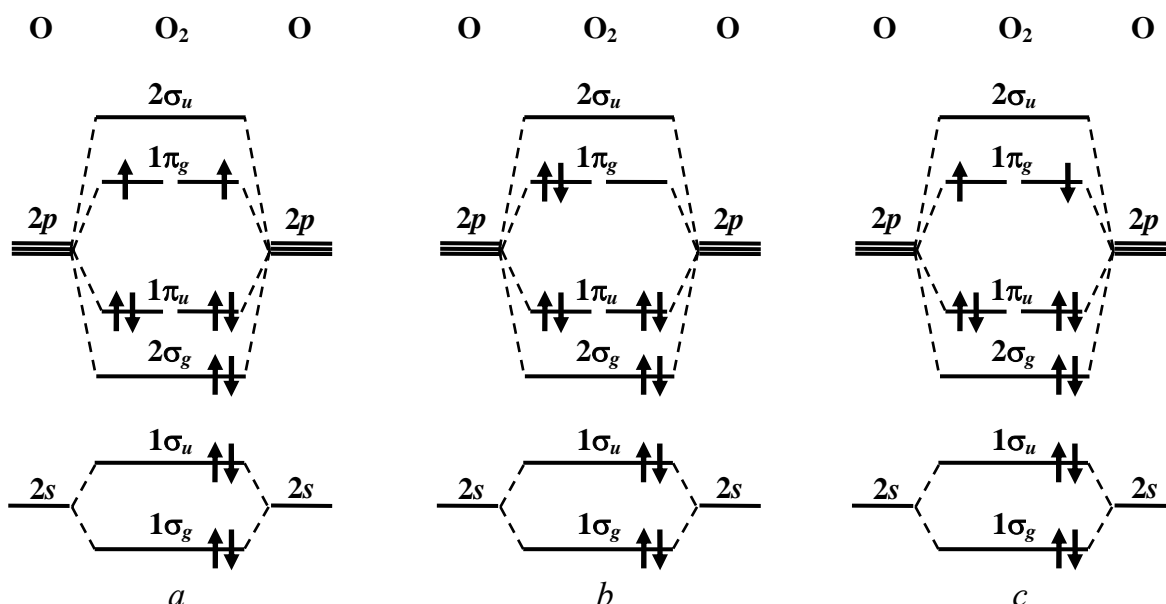
$$K_c = \frac{[[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{3-}]}{[[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}] \cdot [\Gamma^-]}; \quad 41.3 = \frac{x}{(0.1-x)^2}; \quad x = 0.0614$$

Тогда: $[[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{3-}] = 0.0614$ (моль/л);

$$[[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}] = 0.1 - 0.0614 = 0.0386 \text{ (моль/л).}$$

Задача 2 (авторы Т.М. Жиентаев, А.Я. Борщевский)

1. А) a – триплетное основное состояние $^3\Sigma_g^-$, b – синглетное возбуждённое состояние $^1\Delta_g$ с энергией 0.96 эВ, c – синглетное возбуждённое состояние $^1\Sigma_g^+$ с энергией 1.62 эВ.



В) В состояниях a и c наиболее удаленные электроны не спарены и занимают одни и те же разрыхляющие орбитали $1\pi_g$, но в случае c спины антипараллельны, поэтому полный спин $S = 0$ и молекула не обладает собственным магнитным моментом, поэтому она диамагнитна. В основном состоянии a $S = 1$, поэтому обычный кислород парамагнитен. В состоянии b электроны спарены и $S = 0$, так что обе формы синглетного кислорода диамагнитны.

2. А) Уравнение реакции: $*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) = [\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$

В) Поскольку реакция изомолекулярная, то $\Delta_r H = \Delta_r U$, поэтому энергию возбуждения $\Delta E = 0.96$ эВ, надо перевести в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, умножая на число Фарадея

$F = eN_A \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 96320 \text{ Кл моль}^{-1}$ (N_A – постоянная Авогадро). Имеем $\Delta_r H = 96320 \cdot 0.96 = \underline{92.47 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$.

3. А) Предположим, что поглотилось N фотонов ($\lambda = 452 \text{ нм}$), тогда поглощенная световая энергия $E_{\text{свет}} = N \frac{hc}{\lambda}$. При этом образовалось ϕN молекул синглетного кислорода, на что потребовалась энергия $\phi N \Delta E$, где $\Delta E = \Delta_r H / N_A$ – энергия перехода в синглетное состояние $O_2(^1\Delta_g)$, равная 0.96 эВ . Искомая доля равна

$$\alpha = E_{\text{превр.}} / E_{\text{свет}} = \frac{\phi \cdot \Delta_r H \cdot \lambda}{hc N_A} = \frac{0.1 \cdot 92470 \cdot 4.52 \cdot 10^{-7}}{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 3.49 \cdot 10^{-2} \approx \underline{3.5\%}$$

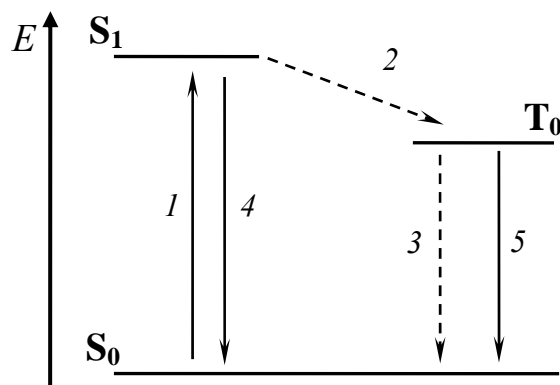
В) Большие квантовые выходы могут иметь цепные реакции, например реакция $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, инициируемая фотодиссоциацией Cl_2 .

4. С помощью формулы $\Delta E = E_\phi = \frac{hc}{\lambda}$, где E_ϕ – энергия фотона, рассчитываем длину волны света, которая соответствует переходу $O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$:

$$\lambda = \frac{hc N_A}{\Delta_r H} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{92470} = 1.295 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 1295 \text{ нм}$$

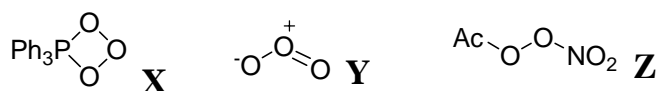
Полученное значение попадает в далекую инфракрасную область, т.е. лежит вне диапазона длин волн видимого света $400\text{--}750 \text{ нм}$. Квант видимого света, обладая большей энергией, чем необходимо, не может вызвать требуемый переход. Видимый свет не способен превратить обычный кислород в синглетный $O_2(^1\Delta_g)$.

5. Переходы $T \rightarrow S$ с испусканием излучения гораздо менее вероятны, чем переходы $S \rightarrow S$. Поэтому переходы 5 из состояния T_0 в S_0 медленные и сопровождаются длительным высвечиванием, то есть соответствуют фосфоресценции. Переходы $S_1 \rightarrow S_0$ (4) быстрые и интенсивные. Они обуславливают флуоресценцию.



6. А) Другая аллотропная модификация кислорода Y – озон. С Ph_3P , он образует озонид X , содержащий связи $P\text{--}O$, который при нагревании разлагается.

В) Из анализа состава продуктов следует, что исходным реагентом Z может быть только пероксиацетилнитрат.



Задача 3 (автор А.Я. Борщевский)

1. Для вычисления массы испарившегося вещества надо поток массы умножить на площадь отверстия S и на время испарения τ , после чего находим формулу

$$g = \sqrt{\frac{M}{2\pi \cdot RT}} PS\tau.$$

2. В стационарных условиях число молекул, поступающих в единицу времени в объем I из объема II через отверстие площадью S_2 должно быть равно числу молекул, покидающих объем I через оба отверстия (S_1 и S_2). Составляя уравнение баланса, после сокращения на общие множители получаем $P_I / P_{II} = 1 / (1 + S_1 / S_2)$. При $S_1 = S_2$ имеем А) $P_I / P_{II} = 0.5$. В) Ионный ток Na_2Cl^+ связан с диссоциативной ионизацией только молекул Na_2Cl_2 , а по условию задачи ток NaCl^+ – с ионизацией только молекул NaCl . Потеря массы образцов (на обоих этапах через отверстие 1) происходит за счет испарения в виде мономера и димера. Записываем систему двух уравнений, связывающих продолжительности последовательного испарения двух порций соли с соответствующими навесками:

$$\begin{cases} B(\kappa_{\text{NaCl}} I_{\text{NaCl}^+} + \sqrt{2}\kappa_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} I_{\text{Na}_2\text{Cl}^+})\tau_1 = g_1 \\ B(\kappa_{\text{NaCl}} I'_{\text{NaCl}^+} + \sqrt{2}\kappa_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} I'_{\text{Na}_2\text{Cl}^+})\tau_2 = g_2 \end{cases} \quad (1)$$

где $B = \sqrt{\frac{\pi M_{\text{NaCl}} T}{2R}} r_1^2 = 2.83855 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{м} \cdot \text{с}$. При этом учтена формула (1), данная в условии, что ионные токи в задаче безразмерны, $S_1 = \pi r_1^2$, и что масса димера равна удвоенной массе мономера. После перевода в необходимых случаях величин, данных в условии, в систему единиц СИ и численного решения системы (1) относительно неизвестных κ , находим

$$\kappa_{\text{NaCl}} = 3.7563562 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}, \quad \kappa_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = 9.3932227 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}$$

С) Подставляя в формулу (1) из условия задачи, получаем для парциальных давлений

$$P_{\text{NaCl}} = 0.33807206 \text{ Па} = 3.3365 \cdot 10^{-6} \text{ атм},$$

$$P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = 0.10323261 \text{ Па} = 1.0188 \cdot 10^{-6} \text{ атм}.$$

Д) Вычисляем константу равновесия реакции димеризации $2\text{NaCl}(\text{г}) = \text{Na}_2\text{Cl}_2(\text{г})$:

$$K_p = \frac{P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}}{P_{\text{NaCl}}^2} = 91520.424 \text{ атм}^{-1}$$

Е) Стандартную энтальпию димеризации находим по формуле

$$\Delta_d H_{900}^0 = -RT \ln K_p + T\Delta_d S_{900}^0 = -8.314 \cdot 0.9 \cdot 11.424317 + 0.9 \cdot (417.391 - 2 \cdot 270.591) = -85.483593 - 0.9 \cdot 123.791 = \underline{-196.89549} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

«Реакция» сублимации записывается в виде $\text{NaCl(тв)} = \text{NaCl(г)}$. При этом $K_p = P_{\text{NaCl}}$. Для энтальпии сублимации имеем

$$\Delta_s H_{900}^0 = -RT \ln P_{\text{NaCl}} + T\Delta_s S_{900}^0 = -8.314 \cdot 0.9 \cdot (-12.610588) + 0.9 \cdot (270.591 - 132.681) = 94.359984 + 0.9 \cdot 137.91 = \underline{218.47897} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

3. При диссоциации каждая молекула NaCl дает либо пару ионов (Na^+ , Cl^-), либо пару атомов (Na, Cl), поэтому $P_{\text{Na}^+} = P_{\text{Cl}^-} = x$ и $P_{\text{Na}} = P_{\text{Cl}} = y$. Данное условие предполагает, что перезарядка частиц на стенках ячейки (столкновения частиц в объеме настолько редки, что ими можно пренебречь) не приводит к смещению равновесия. А) Для расчета давлений ионов исходим из равновесия $\text{NaCl(г)} = \text{Na}^+(\text{г}) + \text{Cl}^-(\text{г})$. Имеем

$$K_p(900\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{900}^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r H_{900}^0 + T\Delta_r S_{900}^0}{RT}\right) =$$

$$= \exp\left[\frac{-(-244.585 + 613.992 + 190.64) + 0.9 \cdot (176.211 + 170.809 - 270.591)}{8.314 \cdot 0.9}\right] = 3.068528 \cdot 10^{-29} \text{ атм}$$

$$\frac{x^2}{P_{\text{NaCl}}} = K_p \rightarrow x = \sqrt{P_{\text{NaCl}} K_p} = \sqrt{3.3365 \cdot 10^{-6} \cdot 3.068528 \cdot 10^{-29}} = \underline{1.011837 \cdot 10^{-17}} \text{ атм}$$

В) Аналогичным образом из равновесия $\text{NaCl(г)} = \text{Na(г)} + \text{Cl(г)}$ вычисляем давления Na и Cl:

$$K_p(900\text{K}) = \exp\left[\frac{-(123.971 + 99/44 + 190.64) + 0.9 \cdot (189.969 + 176.571 - 270.591)}{8.314 \cdot 0.9}\right] =$$

$$= 9.5561046 \cdot 10^{-20} \text{ атм}$$

$$y = \sqrt{3.3365 \cdot 10^{-6} \cdot 9.5561046 \cdot 10^{-20}} = \underline{5.6465867 \cdot 10^{-13}} \text{ атм}$$

С) Для расчета давления электронов можно воспользоваться равновесием $\text{Na(г)} = \text{Na}^+(\text{г}) + \text{e}^-(\text{г})$, имея в виду, что давления P_{Na^+} и P_{Na} уже известны. Сначала находим константу равновесия:

$$K_p(900\text{K}) = \exp\left[\frac{-(0 + 613.992 - 99.44) + 0.9 \cdot (43.834 + 170.809 - 176.571)}{8.314 \cdot 0.9}\right] = 1.3299972 \cdot 10^{-28} \text{ атм}$$

Далее $\frac{xP_{\text{e}^-}}{y} = K_p \rightarrow P_{\text{e}^-} = \frac{5.6465867 \cdot 10^{-13}}{1.011837 \cdot 10^{-17}} \cdot 1.3299972 \cdot 10^{-28} = \underline{7.4220892 \cdot 10^{-24}} \text{ атм}$

Можно также использовать равновесие $\text{Cl}^-(\text{г}) = \text{Cl(г)} + \text{e}^-(\text{г})$, что даст тот же результат.