

Задача 1 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. а) Цинковый электрод растворится в азотной кислоте. б) В связи с отсутствием инертных металлов на острове можно попробовать поискать графит. (0.25 балла за каждый правильный ответ) (всего 0.5 балла)

2. (1) «банку», (2) «трубку», (3) «положительный», (4) «отрицательный». (0.25 балла за каждый правильный ответ) (всего 1 балл)

3. а) Энергия Гиббса конечного перехода $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$ есть сумма этих величин для промежуточных переходов: $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \dots + \Delta G_k$ или $-nEF = -n_1E_1F - n_2E_2F - \dots - n_kE_kF$, где n_i – числа электронов, участвующих в соответствующем переходе. Отсюда $E_x = (n_1E_1 + n_2E_2 + \dots + n_kE_k)/n$. Применяя полученную формулу, находим искомые потенциалы (1 балл):

$$E_x^\circ = (1 \cdot E_1^\circ + 1 \cdot E_2^\circ) / 2 = (0.8 + 1.07) / 2 = 0.935 \approx 0.94 \text{ В,}$$

$$E_y^\circ = (1 \cdot E_1^\circ + 1 \cdot E_2^\circ + 1 \cdot E_3^\circ) / 3 = (0.8 + 1.07 + 1.00) / 3 = 0.957 \approx 0.96 \text{ В.}$$

б) Запишем уравнение Нернста $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$, где n – число электронов, участвующих

в реакции. Учитывая, что при 25°C $RT/F = 0.02569$, а $\ln x = \ln 10 \cdot \lg x$, пишем:

$$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}, \quad E_1 = E_1^\circ + \frac{0.06}{1} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{p(\text{NO}_2)} = 0.80 - 0.12 \cdot \text{pH} + 0.06 \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{p(\text{NO}_2)};$$

$$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}, \quad E_x = E_x^\circ + \frac{0.06}{2} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_2]} = 0.94 - 0.09 \cdot \text{pH} + 0.03 \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]};$$

$$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}, \quad E_y = E_y^\circ + \frac{0.06}{3} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{p(\text{NO})} = 0.96 - 0.08 \cdot \text{pH} + 0.02 \cdot \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{p(\text{NO})}.$$

(0.5 балла за каждый потенциал)

в) При $[\text{NO}_3^-] = [\text{HNO}_2] = 1$ моль/л, $p(\text{NO}_2) = p(\text{NO}) = 1$ бар, получаем три линейные функции от pH. В области положительных значений pH прямые не пересекаются, и последняя прямая целиком лежит под остальными. То есть, в данных условиях термодинамически выгодным является последний процесс. (1 балл, всего 3.5 балла)

4. В банке присутствуют ионы H^+ и NO_3^- , которые могут восстановиться, и вода, которая может окислиться. В трубке находится поташ (K_2CO_3). Ионы калия и карбоната неактивные, так как имеют низкий окислительный потенциал. Таким образом, электрохимическая реакция происходит с водой (окисление или восстановление). Учитывая, что процесс в батарее самопроизвольный, единственный процесс, который может проходить – восстановление нитрат-ионов до оксида азота, а в трубке – окисление воды. Роль поташа – повысить pH раствора, чтобы увеличить ЭДС батареи. Таким образом, анод – пластина в трубке, катод – пластина в банке.

(0.5 балла за катод и анод, 0.25 балла за общую реакцию, всего 0.75 балла)

Катод (+): $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O},$

Анод (-): $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4e + 4\text{H}^+,$

Общая реакция: $4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2.$

5. Снова составляем уравнения Нернста для написанных выше реакций, полагая в них $[\text{NO}_3^-] \equiv [\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л, $p(\text{NO}) = p(\text{O}_2) = 1$ бар (всего 2 балла):

$$E_c = E_y = E_y^\circ + \frac{0.06}{3} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{p(\text{NO})} = 0.96 - 0.08 \cdot \text{pH} + 0.02 \cdot \lg 10^{-2} = 0.96 - 0.08 \cdot 2 - 0.02 \cdot 2 = 0.76 \text{ В,}$$

$$E_a = E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0.06}{4} \lg [\text{H}^+]^4 = 1.23 - 0.06 \cdot \text{pH} = 1.23 - 0.06 \cdot 11 = 0.57 \text{ В,}$$

$$E = \text{ЭДС} = E_c - E_a = 0.76 - 0.57 = 0.19 \text{ В.}$$

6. При последовательном соединении источников тока электродвижущие силы складываются, поэтому $N = 4.5 / 0.19 = 23.68 = 24$ батареи. (всего 0.25 балла)

7. Стандартный потенциал батареи $E^\circ = 0.96 - 1.23 = -0.27 \text{ В}$, поэтому (по 1 баллу за каждый правильный ответ, всего 2 балла):

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F = 12 \cdot 0.27 \cdot 96485 = 312611.4 = 312.6 \text{ кДж/моль},$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{312611.4}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 1.7 \cdot 10^{-55}.$$

Задача 2 (автор Карпушкин Е.А.)

1. Для чистой воды концентрация спирта $c = 0$, а значит, $\sigma = K - L \ln(1) = K$, то есть 72.8 мН/м (1 балл)

2. Если точность определения поверхностного натяжения 2%, то минимальное отклонение от значения для воды, которые можно достоверно обнаружить $72.8 \cdot 0.02 = 1.46$ мН/м. Концентрацию спирта в таком растворе можно определить из уравнения Шишковского: $72.8 - 1.46 = 72.8 - 16.7 \ln(1 + 66c)$, $c = 1.38$ ммоль/л (2 балла)

3. Из сравнения формул очевидно, что $\Gamma_{\max} = \frac{L}{RT}$. Подставляя числовые значения и учитывая, что Дж = Н·м, получим $\Gamma_{\max} = 6.74$ мкмоль/м². Это количество вещества соответствует $6.74 \cdot 10^{-6} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 4.06 \cdot 10^{18}$ молекул, то есть на одну молекулу приходится площадь $1/4.06 \cdot 10^{18} = 2.46 \cdot 10^{-19}$ м² (1 балл)

4. Подставив экспериментальные значения поверхностного натяжения в уравнение Шишковского, определим равновесные концентрации спирта после окончания его адсорбции: $\sigma =$

$$72.8 - 16.7 \ln(1 + 66c) \Rightarrow c = \frac{\exp\left(\frac{72.8 - \sigma}{16.7}\right) - 1}{66}.$$

Так как полученные концентрации выражены в моль/л, объём раствора 0.025 л, а масса навески угля 1 г, то адсорбция в каждом эксперименте численно равна величине $(c_0 - c)/40$ (2 балла)

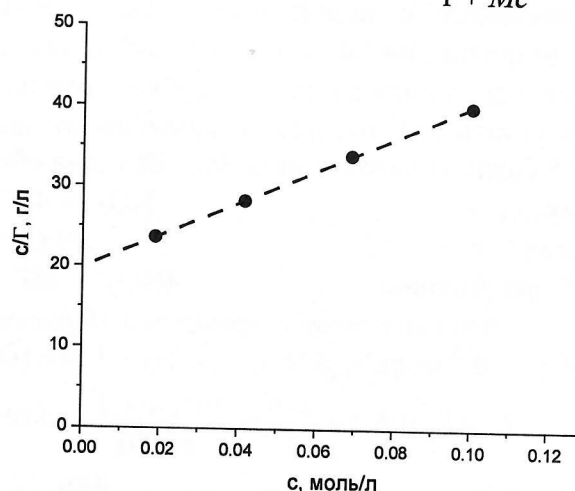
c_0 , моль/л	σ , мН/м	c , моль/л	Γ , моль/г
0.05	59.4	0.0186	$7.85 \cdot 10^{-4}$
0.10	50.8	0.0414	$1.465 \cdot 10^{-3}$
0.15	44.2	0.0688	$2.03 \cdot 10^{-3}$
0.2	38.9	0.1000	$2.5 \cdot 10^{-3}$

5. График искомой зависимости приведен ниже. Видно, что точки ложатся на прямую. Чтобы узнать, чему равны её параметры, преобразуем уравнение Гиббса: $\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} \cdot Mc}{1 + Mc} \Rightarrow$

$$\Gamma(1 + Mc) = \Gamma_{\max} \cdot Mc \Rightarrow \frac{1 + Mc}{\Gamma_{\max} \cdot M} = \frac{c}{\Gamma} \Rightarrow \frac{c}{\Gamma} = \frac{\Gamma_{\max} + 1}{\Gamma_{\max} \cdot M}$$

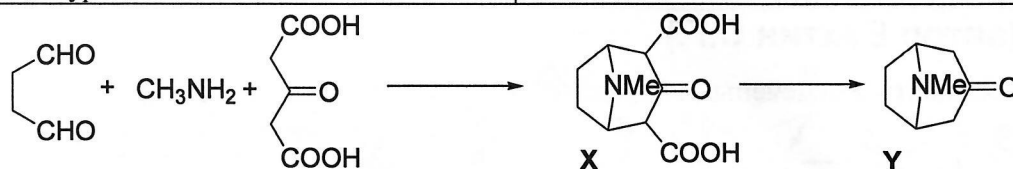
Из последнего уравнения видно, что угловой коэффициент (тангенс угла наклона) этой прямой равен $1/\Gamma_{\max}$. По графику (или из координат любой пары точек) можно определить, что $1/\Gamma_{\max} \approx 200$, следовательно, $\Gamma_{\max} = 0.005$ моль/г (3 балла)

6. Максимальная адсорбция Γ_{\max} определяет, что на 1 г угля может адсорбироваться 5 ммоль ($3.01 \cdot 10^{21}$ молекул) спирта. Так как на каждую молекулу приходится площадь $2.46 \cdot 10^{-19}$ м², то площадь поверхности 1 г угля составляет $2.46 \cdot 10^{-19} \cdot 3.01 \cdot 10^{21} = 740$ м²/г (1 балл)

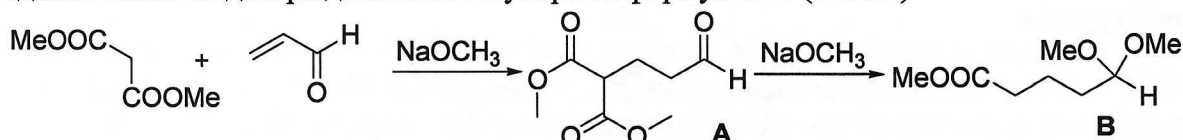


Задача 3 (автор Кандаскалов Д.В.)

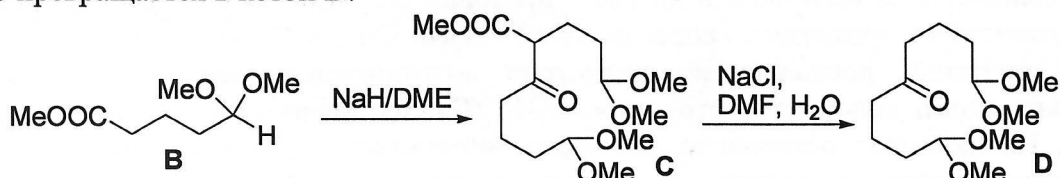
1. Исходя из молекулярных формул веществ X и Y, можно сделать вывод, что на второй стадии проходит отщепление двух молекул CO₂. На первой стадии происходит двойная реакция Манниха. Образование бициклической структуры протекает с помощью метиламина, который «сшивает» цикл. Таким образом мы получаем структуры X и Y (1 балл)



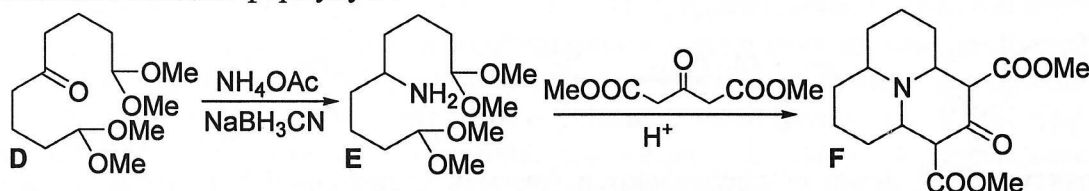
2. Начнем расшифровывать схему с вещества А. При его образовании не проходит выделение побочных продуктов ($C_5H_8O_4 + C_3H_4O = C_8H_{12}O_5$), что указывает на реакцию присоединения. Наличие полосы в ИК спектре при 1720 см^{-1} говорит о наличии карбонильной группы, то есть происходит 1,4-присоединение к акролеину. Затем протекает образование альдоля из альдегида и метанола, при этом сохраняется количество атомов углерода, появляется 4 новых атома водорода и исчезает один атом кислорода в соединении В. Кислород не может уйти в виде воды, тогда вероятно он должен уходить в виде углекислого газа, что ведет за собой удаление COOMe группы. Это предположение подтверждается молекулярной формулой В (1 балл)



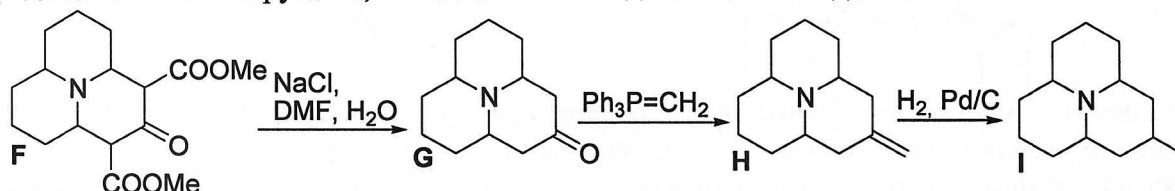
Увеличение почти вдвое атомов углерода на третьей стадии свидетельствует о конденсации двух молекул В. Происходит сложноэфирная конденсация, а затем аналогично превращению А → В кетоэфир С превращается в кетон D.



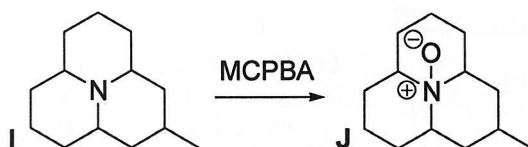
Исходя из ^1H ЯМР спектра и соотношения интегральных интенсивностей D, можно было сделать вывод о том, что D симметричное вещество. Судя по брутто формуле E должно быть амином. Происходит потеря атома кислорода и прибавление NH_3 . Также мы видим, что следующим этапом реакции является реакция Робинсона-Шепфа, при этом E играет двойную роль, предоставляя карбонильную и аминную компоненты. Учитывая последний факт, продукт реакции должен быть трициклическим. Находим формулу F:



Молекула F ($C_{16}H_{23}NO_5$) претерпевает реакцию двойного декарбосилирования превращаясь в кетоамин G ($C_{12}H_{19}NO$). Последующая реакция Виттига приводит замещение карбонильного кислорода метиленовой группой, а восстановление двойной связи дает I.

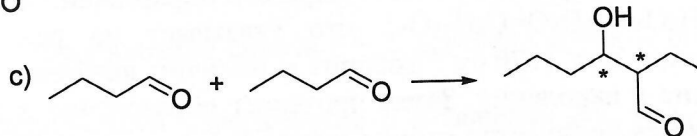
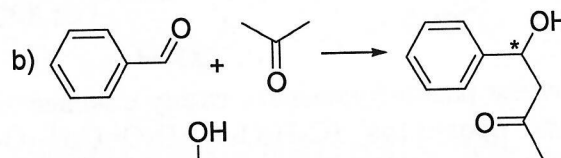
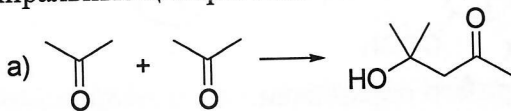


Последним этапом реакции является окисление. Единственным атомом (группой), которая может быть окислена является азот. Таким образом, мы получаем структуру J (по 1 баллу за структуры С – J)



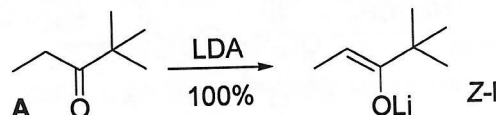
Задача 4 (автор Бахтин С.Г.)

1. Хиральные центры отмечены звездочкой:

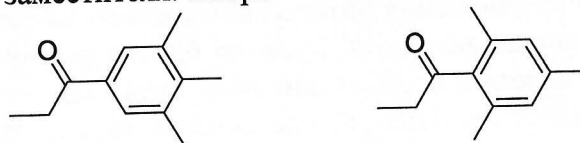


Принимаются и другие удовлетворяющие условию варианты (1.5 балла)

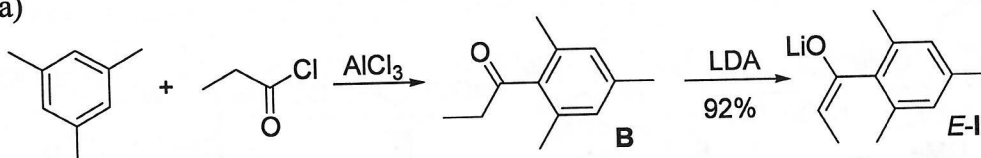
2. Как **A**, так и **B**, содержат этильную группу. В ^1H ЯМР спектре она проявляется в виде квадруплета (2H) и триплета (3H). Оставшийся синглет на 9H соответствует протонам *tert*-бутильной группы.



Следуя точно такой же логике, в кетоне **B** на R_2 приходится *три синглета* по 2H, 3H и 6H. Согласно условию, **B** можно получить по реакции Фриделя-Крафтса. Тогда часть сигналов отвечает ароматическим протонам, а другие – протонам боковых цепей. При этом синглет в 6H вряд ли соответствует ароматике, скорее всего это 2CH_3 . Синглет в 3H также не может быть от бензольных протонов, поскольку по симметрии затруднительно сделать эквивалентными 3 ароматических атома водорода в структуре $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{-Ar}$; значит, этот сигнал дает еще одна группа CH_3 . На ароматику остается только последний синглет от 2 эквивалентных атомов H, т.е. кольцо в кетоне содержит 4 заместителя. Собрать все вместе можно двумя способами:



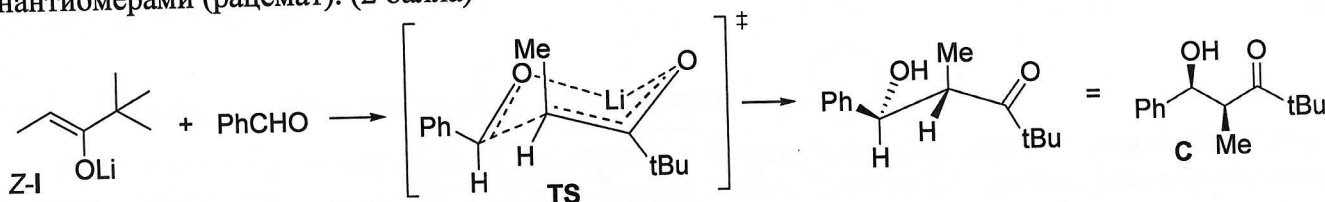
Однако без примесей изомеров по реакции Фриделя-Крафтса можно получить только второй кетон (2 балла)

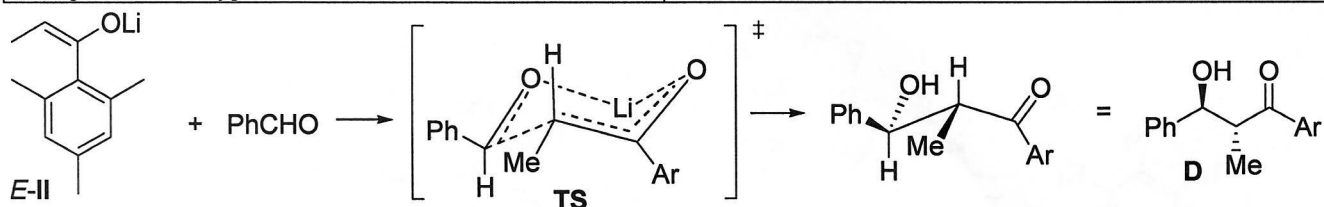


3. В структуре **TS1** легко обнаруживаются фрагменты исходной карбонильной компоненты (бензальдегида) и литиевого енолята:



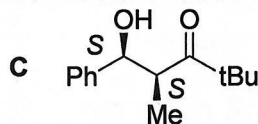
Чтобы дописать заместители нужно учесть то что, согласно условию, фенольный заместитель займет экваториальное положение, а атом водорода – аксиальное. Заместители в еноляте определяются исходя из геометрии енолята – *Z/E*. На основании этого можно установить структуры продуктов конденсации. В обоих случаях продукты образуются на ряду со своими энантиомерами (рацемат). (2 балла)



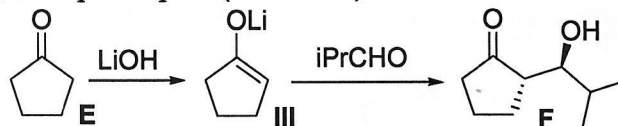


4. Результаты п. 3 позволяют заключить, что из *Z*-енолятов образуется *син*-диастереомер, а из *E*-енолятов – *анти*-диастереомер (1 балл)

5. Конфигурация хиральных центров в представленном выше диастереомере С. Если был изображен его энантиомер, то конфигурационные индексы будут противоположными (1 балл)

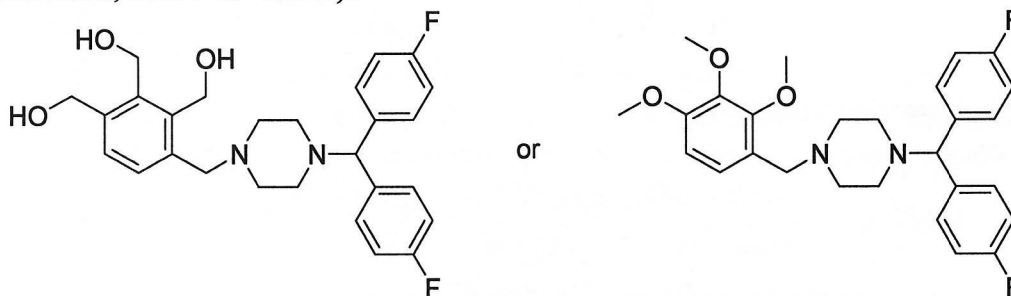


6. Альдольная конденсация Е (C_nH_mO) с изомаляльным альдегидом происходит по уравнению: $C_nH_mO + C_4H_8O = C_{n+4}H_{m+8}O_2$ (F). Поскольку F содержит 2 атома кислорода, то $M_F = 32/0.2051 = 156$. Отсюда $M_E = 156 - M_{C_4H_8O} = 84$. Этому условию удовлетворяет только единственный вариант, когда $n = 5$, $m = 8$, C_5H_8O . Тогда 8 атомов H и два сигнала одинаковой интенсивности в спектр 1H ЯМР говорят о присутствии групп $2CH_2$ и $2CH_2$, что однозначно позволяет заключить, что это циклопентанон. Из циклического кетона образуется *E*-енолят, а значит, с учетом п. 4, продукт конденсации будет *анти*-диастереомером (2.5 балла)

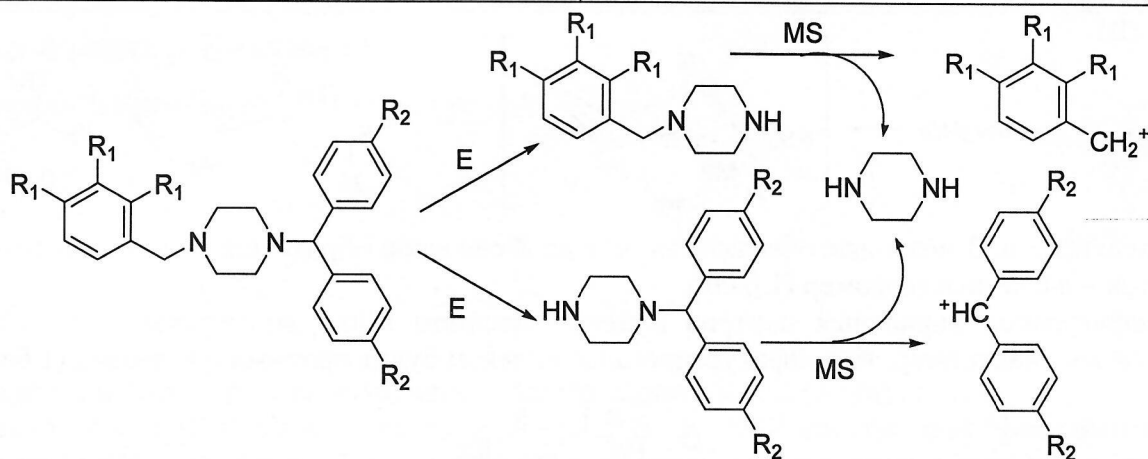


Задача 5 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Молярная масса трех групп R_1 и двух групп R_2 в сумме составляет 131 г/моль (необходимо вычесть из молярной массы Y молярную массу известного фрагмента молекулы). Рассматривать молярные соотношения атомов элементов $e_1:e_2:e_3:e_4$, кратные 2:3:3:9, (например, 4:6:6:18) не имеет смысла, так как для $e_1 - e_3$ (принимая, что $e_4 = H$) среднее значение атомной массы было бы менее 7 г/моль. Состав заместителей можно представить в виде двух вариантов: $R_1=(e_2)(e_3)(e_4)$ и $R_2=(e_1)(e_4)_3$ или $R_1=(e_2)(e_3)(e_4)_3$ и $R_2=e_1$. Для первого варианта разумные комбинации четырех элементов не находятся, второй вариант можно расшифровать, поняв, что $R_2=e_1=Hal$. В случае фтора молярная масса R_1 составляет 31 г/моль, для хлора – 20 г/моль. Единственное разумное решение для суммы атомных масс e_2 и e_3 находится для фтора (28 г/моль), что соответствует сумме атомных масс C и O. Отсюда возможны две структуры Y (по 0.5 балла за каждый верный вариант заместителя, всего 1.5 балла):

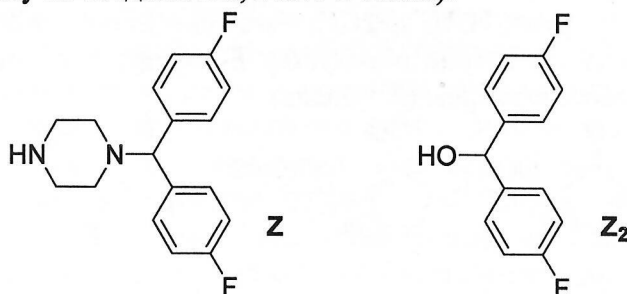


2. Сопоставление информации по спектрам X и Z показывает, что при их деструкции теряется один и тот же фрагмент ломеризина, который с учетом протонирования и ионизации исходных/конечных молекул имеет молярную массу $86 - 2 = 84$ г/моль (заряд любой ионизированной частицы в соответствии с условием равен +1, поэтому m/z трансформируется в m). Такой фрагмент должен располагаться в центре молекулы и иметь две схожие точки действия одного и того же фермента. Единственный вариант – остаток пиперазина ($C_4H_8N_2$). Тогда фермент (E) и источник ионизации масс-спектрометра (MS) последовательно воздействуют на обе связи C–N в молекуле ломеризина, приводя к образованию ионов X_1^+ и Z_1^+ в соответствии со схемой (1.5 балла):

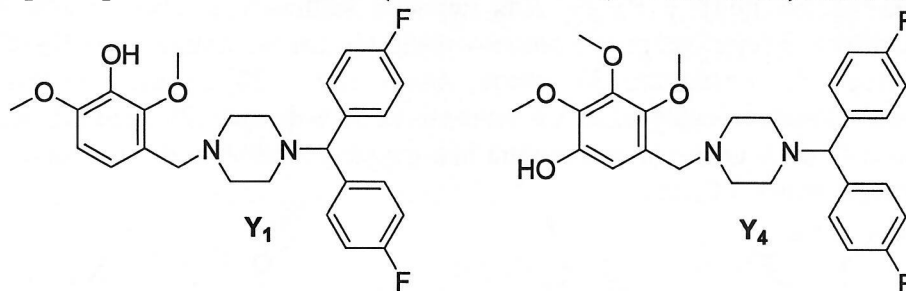


Отсюда сумма молекулярных масс **X** и **Z** равна $468 + 86 = 554$ г/моль. Соотнести структуры на схеме с конкретными соединениями (**X**, **Z**) пока невозможно.

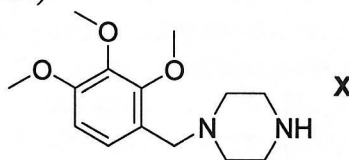
3. Высокой симметрией обладает фторсодержащая часть молекулы ломеризина. Принимая во внимание наличие **O** в **Z**₂ и распространенность гидролаз, можно предложить следующие структуры **Z** и **Z**₂ (по 1 баллу за соединение, всего 2 балла):



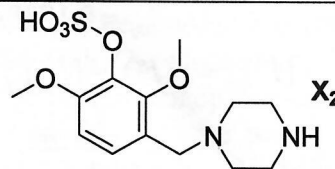
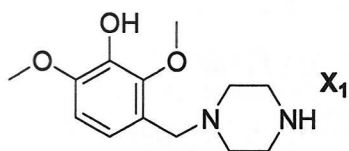
4. Вариант структуры **Y** с тремя гидроксильными группами (см. выше) изначально является гидрофильным соединением, и для него нет модификаций, описанных в условии для **Y**₁-**Y**₄. Для другого варианта структуры **Y** к более гидрофильным метаболитам приводит гидролиз любой из метоксигрупп до гидроксильной (образование **Y**₁ – **Y**₃) и окисление, например, атома **C** бензольного кольца, с формированием дополнительной гидроксильной группы (**Y**₄), при этом сохраненная метоксигруппа и дополнительный атом **O** в сумме дают прибавку молекулярной массы по сравнению с **Y**₁ в размере $14+16=30$ г/моль (0.75 балла за **Y**₁, 1 балл за **Y**₄, всего 1.75 балла).



5. Структура триметазидина (1 балл):



6. Дельта m/z между протонированной молекулой **X**₁ и общим продуктом, образующимся при фрагментации в виде иона, составляет $253 - 167 = 86$ г/моль, то есть пиперазиновый фрагмент не подвергается модификации в процессе метаболизма. Тогда переход от триметазидина ($M=266$ г/моль) к **X**₁ приводит к потере $266 - 252 = 14$ г/моль, что (см. выше) означает гидролиз метоксигруппы при переходе **X** → **X**₁. Разница m/z между **X**₁ и **X**₂ составляет $333 - 253 = 80$ г/моль, что с учетом дальнейшего роста гидрофильности (и легкости отщепления сульфогруппы при ионизации в масс-спектрометре) означает образование десметилтриметазидин-**O**-сульфата (представлен один из трех вариантов для каждого соединения) (0.75 балла за **X**₁, 1.5 балла за **X**₂, всего 2.25 балла):



Задача 6 (автор Швед А.М.)

1. Молярная концентрация иода в насыщенном растворе (1 балл):

$$c(I_2) = \frac{n(I_2)}{V(p-pa)} = \frac{m(I_2)}{M(I_2) \cdot V(p-pa)} = \frac{1.00 \text{ г}}{254 \text{ г/моль} \cdot 3.450 \text{ л}} = 1.14 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

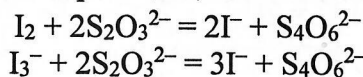
2. Выражение для K_D напрямую связано с отношением массовых долей иода (1 балл):

$$K_D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}} = \frac{n(I_2)_{org} V_{aq}}{n(I_2)_{aq} V_{org}} = \frac{m(I_2)_{org} V_{aq}}{m(I_2)_{aq} V_{org}} = \frac{w(I_2)_{org} m_{org} V_{aq}}{w(I_2)_{aq} m_{aq} V_{org}} = \frac{w(I_2)_{org} \rho_{org}}{w(I_2)_{aq} \rho_{aq}} = \frac{57.2 \cdot 1.59}{1} = 91$$

3. По теории отталкивания электронных пар валентной оболочки (метод Гиллеспи): AX_2E_3 – линейное строение, угол I–I–I составляет 180° (по 0.5 балла за индексы в AX_nE_m и 0.5 балла за угол, всего 1.5 балла).



4. Уравнения реакций (по 0.5 балла за реакцию, всего 1 балл):



5. Из показаний титрований можно определить общие концентрации иода в органической (0.5 балла) и водной фазах (0.5 балла):

$$[I_2]_{org} = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)_{org}}{2V_{aliq}} = \frac{0.2500 \text{ М} \cdot 3.70 \text{ мл}}{2 \cdot 10.00 \text{ мл}} = 0.04625 \text{ М}$$

$$[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq} = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)_{aq}}{2V_{aliq}} = \frac{0.2500 \text{ М} \cdot 13.90 \text{ мл}}{2 \cdot 10.00 \text{ мл}} = 0.17375 \text{ М}$$

Тогда исходное химическое количество иода в растворе Люголя (0.5 балла):

$$n(I_2)_0 = [I_2]_{org} V_{org} + ([I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq}) V_{aq} = 0.0463 \text{ М} \cdot 0.050 \text{ л} + 0.1738 \text{ М} \cdot 0.100 \text{ л} = 0.0197 \text{ моль}$$

И его массовая доля (1 балл):

$$w(I_2) = \frac{m(I_2)}{m_{aq}} = \frac{M(I_2)n(I_2)_0}{\rho_{aq} V_{aq}} = \frac{254 \text{ г/моль} \cdot 0.0197 \text{ моль}}{1 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл}} = 0.050 \text{ (5.0\%)}$$

Зная константу распределения иода и его концентрацию в органической фазе, можно найти равновесную концентрацию I_2 в водной фазе (0.5 балла):

$$[I_2]_{aq} = \frac{[I_2]_{org}}{K_D} = \frac{0.0463 \text{ М}}{91} = 5.09 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Тогда концентрация комплекса (0.5 балла):

$$[I_3^-]_{aq} = 0.1738 \text{ М} - 5.09 \cdot 10^{-4} \text{ М} = 0.1733 \text{ М}$$

Осталось найти концентрацию свободных иодид-ионов в растворе через исходную молярную концентрацию иодида калия (0.5 балла) и концентрацию образовавшегося комплекса (0.5 балла):

$$c(I^-)_0 = \frac{n(KI)}{V_{aq}} = \frac{w(KI) \cdot m_{aq}}{M(KI)V_{aq}} = \frac{w(KI) \cdot \rho_{aq}}{M(KI)} = \frac{0.10 \cdot 1000 \text{ г/л}}{166 \text{ г/моль}} = 0.6024 \text{ М}$$

$$[I^-]_{aq} = c(I^-)_0 - [I_3^-]_{aq} = 0.6024 \text{ М} - 0.1733 \text{ М} = 0.4291 \text{ М}$$

Наконец, константа образования комплекса I_3^- (1 балл):

$$K_I = \frac{[I_3^-]_{aq}}{[I_2]_{aq}[I^-]_{aq}} = \frac{0.1733}{5.09 \cdot 10^{-4} \cdot 0.4291} = 793.$$

В случае использования $K_D = 150$:

$$[I_2]_{aq} = \frac{[I_2]_{org}}{K_D} = \frac{0.0463 \text{ М}}{150} = 3.09 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

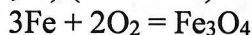
$$[I_3^-]_{aq} = 0.1738M - 3.09 \cdot 10^{-4} M = 0.1735M$$

$$[I^-]_{aq} = c(I^-)_0 - [I_3^-]_{aq} = 0.6024M - 0.1735M = 0.4289M$$

$$K_I = \frac{[I_3^-]_{aq}}{[I_2]_{aq}[I^-]_{aq}} = \frac{0.1735}{3.09 \cdot 10^{-4} \cdot 0.4289} = 1309$$

Задача 7 (автор Хвалюк В.Н.)

1. Образуется черный оксид железа(II,III) (0.5 балла):



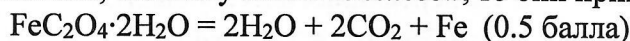
2. В оксалатах железа(II) и (III) массовая доля кислорода меньше приведенной в условии величины. Можно допустить, что в осадок выпадает кристаллогидрат состава $FeC_2O_4 \cdot xH_2O$.

$M_r(O) = 16.00$; $M_r(FeC_2O_4) = 143.9$; $M_r(H_2O) = 18.01$;

$$0.5336 = \frac{16.00 \cdot (4 + x)}{143.9 + x \cdot 18.01}$$

Решая это уравнение, получим $x = 2$. А – $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (1.0 балл)

3. Поскольку авторы полагали, что получается «железо», то они приводили такое уравнение:



4. Если бы состав газовой смеси, соответствовал приведенному выше уравнению (2 моль CO_2 + 2 моль H_2O , молярная масса 31.0 г/моль), то плотность газовой смеси при 280°C и 110.8 кПа была бы равна:

$M(H_2O) = 18.01$ г/моль; $M(CO_2) = 44.01$ г/моль;

$$\frac{110.8 \cdot (2 \cdot 18.01 + 2 \cdot 44.01)}{(2 + 2) \cdot 8.314 \cdot (273 + 280)} = 0.747 \text{ г/дм}^3.$$

Это больше, чем указано в условии задачи. Значит, состав смеси не соответствует стехиометрии приведенной реакции. Из этого следует сделать вывод о присутствии еще одного компонента (или нескольких) с молярной массой меньше 31.0 г/моль. Исходя из элементного состава, такими веществами могли бы быть H_2 и CO , а «лишние» атомы кислорода могли быть связаны с атомами железа. Более вероятным представляется присутствие CO , поскольку способность отнимать кислород от железа выше у водорода. Будем полагать, что смесь состоит из 2 моль H_2O , $(2 - y)$ моль CO_2 и y моль CO . $M(CO) = 28.01$ г/моль. Молярная масса реальной газовой смеси равна:

$$\frac{\rho RT}{p} = \frac{0.6507 \cdot 8.314 \cdot (273 + 280)}{110.8} = 27.00 \text{ г/моль.}$$

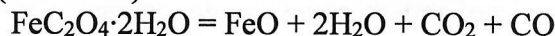
Зная мольный состав смеси, можем составить уравнение:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{2 \cdot 18.01 + (2 - y) \cdot 44.01 + y \cdot 28.01}{2 + (2 - y) + y} = 27.00 \text{ г/моль.}$$

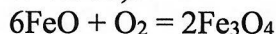
Решая это уравнение, получим $y = 1.00$. В газовой смеси на 2 моль H_2O приходится 1 моль CO_2 и 1 моль CO .

Мольные доли компонентов равны: $H_2O - 50.0\%$, $CO_2 - 25.0\%$ и $CO - 25.0\%$ (4.0 балла)

5. Реакция разложения А (2.0 балла):



6. Горение «пирофорного железа» (1.0 балла):



7. Причиной высокой активности полученного продукта является очень малый размер частиц (образуются наночастицы FeO) (1.0 балл)

Задача 8 (автор Лиханов М.С.)

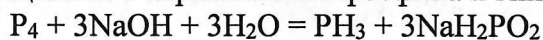
1. Неизвестный элемент X – фосфор, что можно определить из знаний его химических свойств, а также, подтвердив расчетами. Например, из массовой доли воды в A_2 , нетрудно рассчитать ее молярную массу:

$$M(A_2 \cdot 2H_2O) = 2 \cdot 18 / 0.1818 = 198 \text{ г/моль, а } M(A_2) = 162 \text{ г/моль.}$$

Поскольку **A2** и **A3** изомеры, а в ЯМР спектре **A3** есть два неэквивалентных атома **X**, то можно предположить следующий состав кислот **A2** и **A3** как $H_aX_2O_z$. Поскольку атом **X** находится в тетраэдрическом окружении, то максимально в кислоте может содержаться 6 атомов кислорода, тогда на фрагмент H_aX_2 приходится $162 - 6 \cdot 16 = 66$ г/моль. Ближе всего по массе находится фосфор, таким образом состав кислот **A2** и **A3** может быть записан как $H_4P_2O_6$.

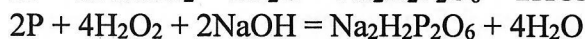
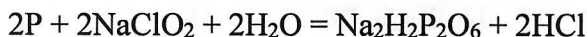
Таким образом, **X** – P, состав **A2** и **A3** – $H_4P_2O_6$.

Белый фосфор растворяется в щелочи с образованием фосфина и гипофосфита:



G – PH_3 , **B1** – NaH_2PO_2 . Тогда кислота **A1** – H_3PO_2 .

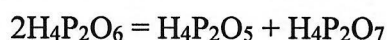
Красный фосфор окисляется хлоритом натрия или перекисью водорода с образованием гипофосфорной кислоты:



(любая из реакция засчитывается за верную, возможна запись соли в виде $Na_4P_2O_6$).

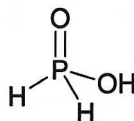
B2 – $Na_2H_2P_2O_6$ или $Na_4P_2O_6$.

При нагревании гипофосфорной кислоты **A2** она изомеризуется в изо-гипофосфорную кислоту **A3**, а также диспропорционирует:

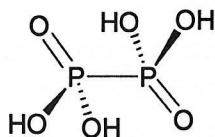


Кислота, содержащая меньшее число атомов кислорода **A4** – $H_4P_2O_5$ – пиррофосфористая, а **A5** – $H_4P_2O_7$ – пиррофосфорная (по 0.4 балла за каждое вещество и уравнение реакции, всего 4.4 балла)

2. H_3PO_2 – имеет искаженное тетраэдрическое строение – в центре с атомом фосфора, причем два атома водорода присоединены непосредственно к фосфору, в следствие чего эта кислота является одноосновной.

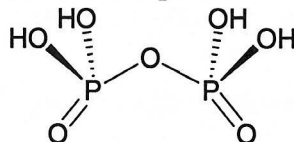


В **A2** два атома фосфора также находятся в тетраэдрическом окружении, причем атомы фосфора непосредственно связаны друг с другом. Тогда с каждым атомом фосфора должна быть двойная связь с кислородом и еще две одинарные связи с –OH группами. Учитывая наличие центра инверсии, поворотной оси второго порядка и перпендикулярной ей плоскости зеркального отражения две группы – $PO(OH)_2$ должны находится друг относительно друг в заторможенной конформации:

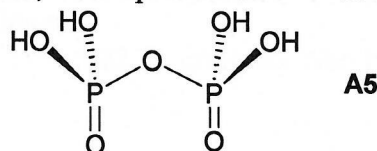
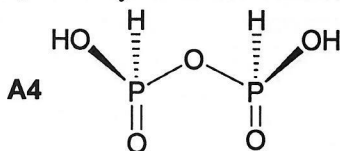


Тогда в этой молекуле центр инверсии лежит на середине связи P–P, поворотная ось второго порядка проходит через центр инверсии перпендикулярно плоскости рисунка, а плоскость зеркального отражения лежит в плоскости рисунка и содержит в себе связь P–P и атомы кислорода.

В кислоте **A3**, имеющей состав аналогичный **A2** отсутствуют элементы симметрии, следовательно можно предположить, что один из атомов кислорода стал мостиковым между атомами фосфора. Из-за наличия одной связи P–H пропадает симметрия:



В составе **A4** и **A5** также есть мостиковый атом кислорода, однако из-за того, что в **A4** есть по две связи P–H и P–OH, молекула менее симметричная, чем **A5**, в которой связи P–H заменена на P–OH:



В **A4** плоскость зеркального отражения проходит перпендикулярно плоскости рисунка через мостиковый атом кислорода. В **A5** появляется дополнительная плоскость, лежащая в плоскости рисунка, и содержащая в себе атомы фосфора (по 0.5 балла за каждую структуру, всего 2.5 балла)

3. Для расчета состава солей обозначим их состав следующими формулами: **B6** – $\text{Na}_x\text{P}_y\text{O}_z$, **B7** – $\text{Na}_x\text{P}_y\text{O}_{z+1}$, **B8** – $\text{Na}_x\text{P}_y\text{O}_{z+2}$.

Тогда можно составить систему из двух уравнений для массовых долей кислорода. M – молярная масса **B6**:

$$16z/M = 0.3810 \text{ и } (16z + 16)/(M + 16) = 0.4091.$$

Откуда $z = 8$, $M = 336$ г/моль.

Таким образом, состав **B6** – $\text{Na}_x\text{P}_y\text{O}_8$, $M(\text{Na}_x\text{P}_y^{16+}) = 208$ г/моль. Единственным разумным решением путем перебора является $x = 5$, $y = 3$.

Таким образом, **B6** – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8$, **B7** – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_9$, **B8** – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

(по 0.2 балла за каждое соединение, 1 балл за расчет, всего 1.6 балла)

4. Легко предположить строение анионного остатка **B6** – все атомы фосфора связаны в цепочку, концевые атомы фосфора содержат по одной связи $\text{P}=\text{O}$ и по две связи $\text{P}-\text{O}^-$, а средний атом фосфор имеет одну двойную связь $\text{P}=\text{O}$ и одну связь $\text{P}-\text{O}^-$. Только так выполняется условие тетраэдрического окружения фосфора и наличия хотя бы одной связи $\text{P}=\text{O}$. Далее при переходе к **B7** и **B8**, основность кислоты не меняется, а добавляется по одному атому кислорода. Логично предположить, что дополнительный атом кислорода последовательно встраивается между атомами фосфора, становясь мостиковым (по 0.5 балла за каждую структуру, всего 1.5 балла)

