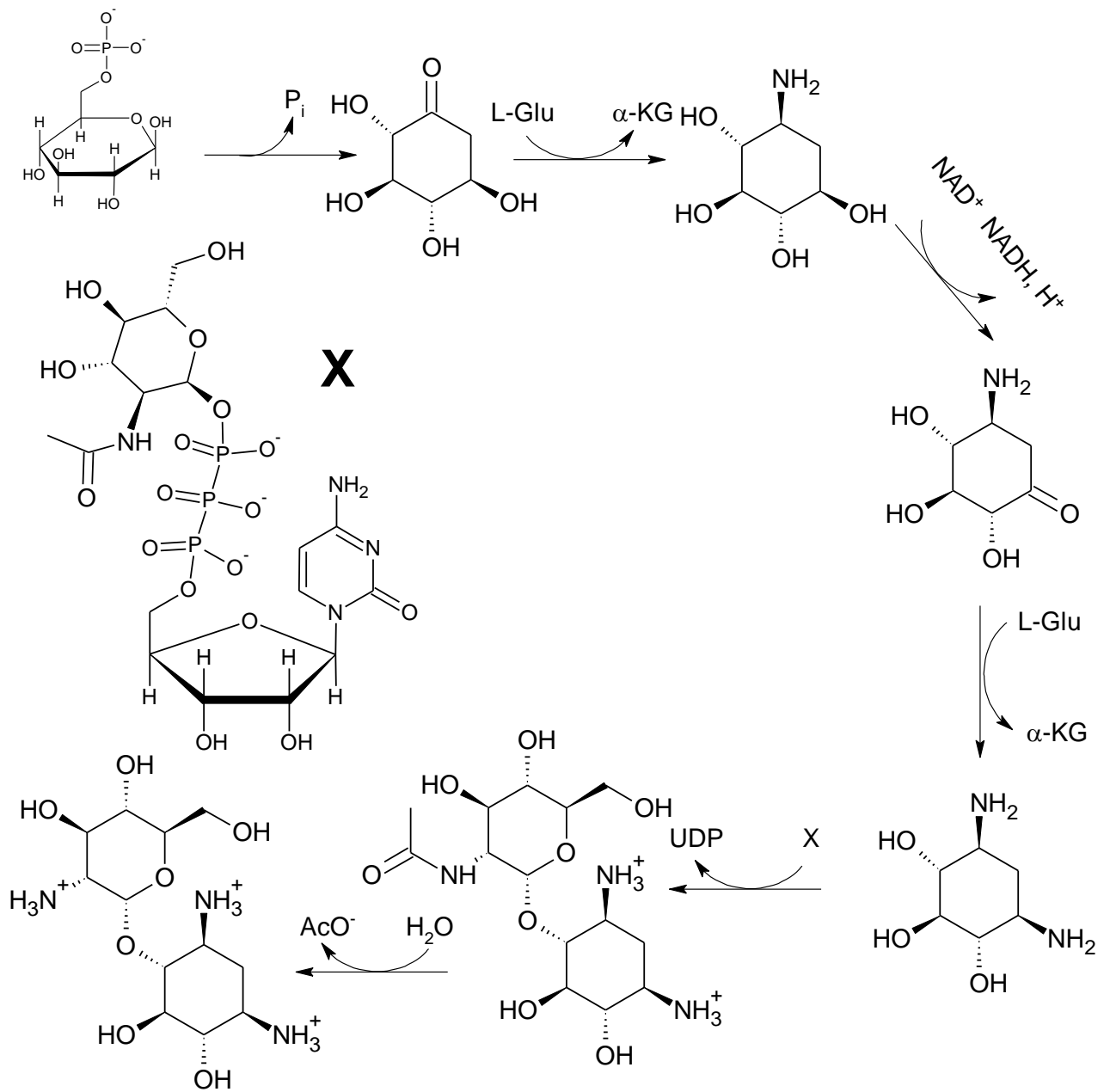


Ответы к задаче по аналитической химии

1. Mn; +7;  $\text{MnO}_4^-$ ; C; -3;  $\text{CH}_3\text{COOH}$
2.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 4e = \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+$  (окисление);  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
3.  $5 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 4 \text{MnO}_4^- + 12 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 4 \text{Mn}^{2+} + 11 \text{H}_2\text{O}$
4.  $n(\text{MnO}_4^-) = 0.05 \times 0.0144 = 7.20 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 5/4 \times 7.20 \times 10^{-4} = 9.00 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \text{ в разб.вине} = 9.00 \times 10^{-4} \text{ M} / 0.02 = 4.50 \times 10^{-2} \text{ M}$
5.  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] \text{ в исх.вине} = 4.50 \times 10^{-2} \text{ M} \times 500/10 = 2.25 \text{ M}$   
В 1 л содержится  $2.25 \times \text{Mw}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 2.25 \times 46.07 = 103.7 \text{ г}$   
 $V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 103.7/0.79 = 131.2 \text{ мл}$   
 $\% \text{ v/v} = 13.1 \%$
6. 1.2 г уксусной кислоты в 1 л  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.2/60.05 = 1.998 \times 10^{-2} \text{ M}$   
20.00 мл разбавляли до 100.00 мл  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3.997 \times 10^{-3} \text{ M}$   
В 10.00 мл  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3.997 \times 10^{-5} \text{ M}$   
При расходе примерно 20.00 мл NaOH,  $[\text{NaOH}] = 3.997 \times 10^{-5} / 0.02 = 1.998 \times 10^{-3} \text{ M}$   
Наиболее подходящий раствор щелочи –  $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$
7. Весь этанол окислился в уксусную кислоту  
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ в дистилляте} = (2.25 + 1.998 \times 10^{-2}) / 5 = 0.45299 \text{ M}$   
Концентрация выше, требуется более концентрированный раствор щелочи
8. Нельзя, т.к. при окислении образуется уксусная кислота в значительно большем количестве, чем содержится в исходном вине.

## Пароамин



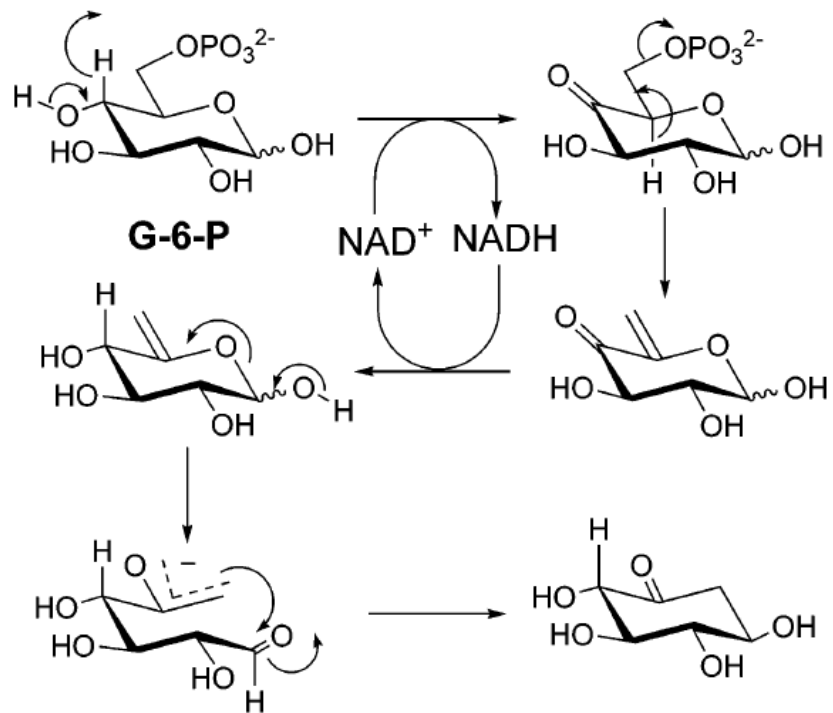
(1) За вещества В – Е, X, по 1 б. А – 2 б.

(2)



За активный центр – 2 б.

(3)



За механизм – 3 б.

## Кинетика

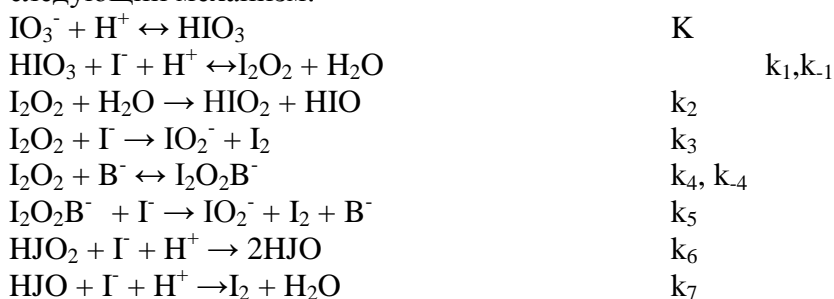
Автор – Д.В.Хохлов

1 (2)	2 (6)	3 (2)	4 (1)	5 (6)	Σ (17)

Реакция Душмана  $5\Gamma + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  играет ключевую роль в механизме колебательной реакции Брэя-Либхафски — первой реакции такого типа. Экспериментальное выражение для реакции Душмана при малых степенях протекания реакции выглядит следующим образом:

$$d[\Gamma]/dt = -k_{\text{eff}}[\text{IO}_3^-][\Gamma]^2[\text{H}^+]^2$$

В одной из работ (G. Schmitz // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1991**, V. 1, P. 1909) был предложен следующий механизм:



$\text{B}^-$  — анион буферного раствора  $\text{B}^-/\text{HB}$ .

1. Предположим, что константа  $k_2$  намного меньше всех остальных, а  $k_6$  и  $k_7$  достаточно велики. Какими реакциями можно пренебречь при расчете скорости расходования  $\Gamma$ ? Ответ аргументируйте выражениями для скоростей реакций. .

Квазистационар по  $\text{HIO}_2$ :

$$d[\text{HIO}_2]/dt = k_2[\text{I}_2\text{O}_2] - k_6[\text{HIO}_2][\text{H}^+][\Gamma] = 0 \Rightarrow [\text{HIO}_2] = k_2[\text{I}_2\text{O}_2]/(k_6[\text{H}^+][\Gamma]) \quad (0.5 \text{ балла})$$

Квазистационар по  $\text{HIO}$ :

$$d[\text{HIO}]/dt = k_2[\text{I}_2\text{O}_2] + k_6[\text{HIO}_2][\text{H}^+][\Gamma] - k_7[\text{HIO}][\text{H}^+][\Gamma] = 0 \\ [\text{HIO}] = 2k_2[\text{I}_2\text{O}_2]/(k_7[\text{H}^+][\Gamma]) \quad (0.5 \text{ балла})$$

Скорости реакций 6 и 7:

$$r_6 = k_6[\text{HIO}_2][\text{H}^+][\Gamma] = k_2[\text{I}_2\text{O}_2]$$

$$r_7 = k_7[\text{HIO}][\text{H}^+][\Gamma] = 2k_2[\text{I}_2\text{O}_2]$$

Скорости обеих реакций пропорциональны самой малой из констант и концентрации интермедиата  $\Rightarrow$  пренебрежем ими. (1 балл)

2. Используя приближения из п.1 и *другие* (если необходимо) для решения системы кинетических уравнений, выразите скорость расходования  $\Gamma$  в следующем виде:

$$d[\Gamma]/dt = -k_{\text{eff}}[\text{IO}_3^-][\Gamma][\text{H}^+]^2 \cdot f([\Gamma], [\text{B}^-])$$

Концентрацию воды везде включаем в константы. Выражение для расходования  $[\Gamma]$ :

$$d[\Gamma]/dt = -k_1[\text{HIO}_3][\Gamma][\text{H}^+] + k_{-1}[\text{I}_2\text{O}_2] - k_3[\text{I}_2\text{O}_2][\Gamma] - k_5[\text{I}_2\text{O}_2\text{B}^-][\Gamma] \quad (1 \text{ балл})$$

Квазистационарность по  $[I_2O_2]$  и  $[I_2O_2B^-]$ :

$$d[I_2O_2]/dt = k_1[IO_3^-][H^+] - k_{-1}[I_2O_2] - k_2[I_2O_2] - k_3[I_2O_2][I^-] - k_4[I_2O_2][B^-] + k_{-4}[I_2O_2B^-] = 0 \quad (1 \text{ балл})$$

$$d[I_2O_2B^-]/dt = k_4[I_2O_2][B^-] - k_{-4}[I_2O_2B^-] - k_5[I_2O_2B^-][I^-] = 0$$

Квазиравновесие по  $[IO_3^-]$ :

$$[IO_3^-] = K[H^+][IO_3^-]$$

Выражаем  $[I_2O_2B^-]$  из КС:

$$[I_2O_2B^-] = k_4[I_2O_2][B^-] / (k_{-4} + k_5[I^-]) \quad (0.5 \text{ балла})$$

Подставляем  $[I_2O_2B^-]$  и  $[IO_3^-]$  и выражаем  $[I_2O_2]$ . После упрощений:

$$[I_2O_2] = [IO_3^-][H^+]^2[I^-]Kk_1(k_{-4} + [I^-]k_5) / ((k_{-1} + k_2 + [I^-]k_3)k_{-4} + [I^-](k_{-1} + k_2 + [I^-]k_3 + [B^-]k_4)k_5) \quad (1 \text{ балл})$$

$$[I_2O_2B^-] = [IO_3^-][B^-][H^+]^2[I^-]Kk_1k_4 / ((k_{-1} + k_2 + [I^-]k_3)k_{-4} + [I^-](k_{-1} + k_2 + [I^-]k_3 + [B^-]k_4)k_5) \quad (0.5 \text{ балла})$$

Подставляем в итоговое выражение для скорости расходования  $[I^-]$  и упрощаем:

$$d[I^-]/dt = -Kk_1[IO_3^-][H^+]^2[I^-] \cdot \{ ((k_2 + 2[I^-]k_3)k_{-4} + [I^-](k_2 + 2[I^-]k_3 + 2[B^-]k_4)k_5) / ((k_{-1} + k_2 + [I^-]k_3)k_{-4} + [I^-](k_{-1} + k_2 + [I^-]k_3 + [B^-]k_4)k_5) \} \quad (2 \text{ балла})$$

3. Какое(ие) дополнительное(ые) предположение(я) необходимо ввести, чтобы полученное кинетическое уравнение соответствовало экспериментальному в *отсутствии* буфера? Получите выражения для  $k_{\text{eff}}$  и  $f([I^-])$

$$k_{-1} \gg k_3[I^-] \quad (1 \text{ балл})$$

После введенных упрощений:

$$f([I^-]) = 2[I^-]k_3/k_{-1} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$k_{\text{eff}} = 2Kk_1k_3/k_{-1} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$d[I^-]/dt = -2Kk_1k_3/k_{-1}[H^+]^2[IO_3^-][I^-]^2$$

4. Получите кинетическое уравнение и  $k_{\text{eff}}$  для очень низких концентраций  $I^-$  в *присутствии* буфера.

Обнуляем все члены выражения, содержащие  $[I^-]$  и не забываем про условие  $k_{-1} \gg k_2$ :

$$d[I^-]/dt = -k_{\text{eff}}[IO_3^-][H^+]^2[I^-] \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$k_{\text{eff}} = Kk_1k_2/k_{-1} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Важно то, что меняется порядок по иодид иону с второго на первый.

5. Для уравнения из п.3 получите интегральное кинетическое уравнение. Начальные концентрации иодида и иодата — произвольные.

Если вы не смогли получить выражение в п. 3, проинтегрируйте кинетическое уравнение  $dA/dt = k[A][B]$  для неэлементарной реакции  $A + 3B \rightarrow P$ .

В буферном растворе  $[H^+]$  - постоянна

(1 балл)

Тогда:

$$d[I]/dt = -k_{\text{eff}}'[IO_3^-][I]$$

Делаем замену переменной:

$$[I] = a - 5x, [IO_3^-] = b - x, a = [I]_0, b = [IO_3^-]_0$$

Новое дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:

$$dx/(a-5x)/(b-x) = k_{\text{eff}}' dt$$

(1 балл)

Разлагаем дробь на простые:

$$1/(a-5x)/(b-x) = 1/(a-5b)/(b-x) + 5/(5b-a)/(a-5x)$$

(2 балла)

Интегрируем:

$$1/(a-5b) \{ \ln(b/(b-x)) + 5/5 \ln((a-5x)/a) \} = 1/(a-5b) \ln \{ b(a-5x)/(b-x)a \} = k_{\text{eff}}' t$$

(1 балл)

Обратная замена переменной:

$$1/(a-5b) \ln \{ [IO_3^-]_0 [I] / [IO_3^-] [I]_0 \} = k_{\text{eff}}' t$$

(1 балл)

Подсказка:  $\int_a^b \frac{dx}{x} = \ln\left(\frac{b}{a}\right)$

## Квантовая механика

Автор – А.С. Белов

### Решение

Разности энергий между возбужденными и основным состояниями таковы:

№ перехода	1	2	3	4	5	6
$\Delta E \cdot 10^{19}$ , Дж	6.898	11.04	13.80	16.56	17.90	20.70

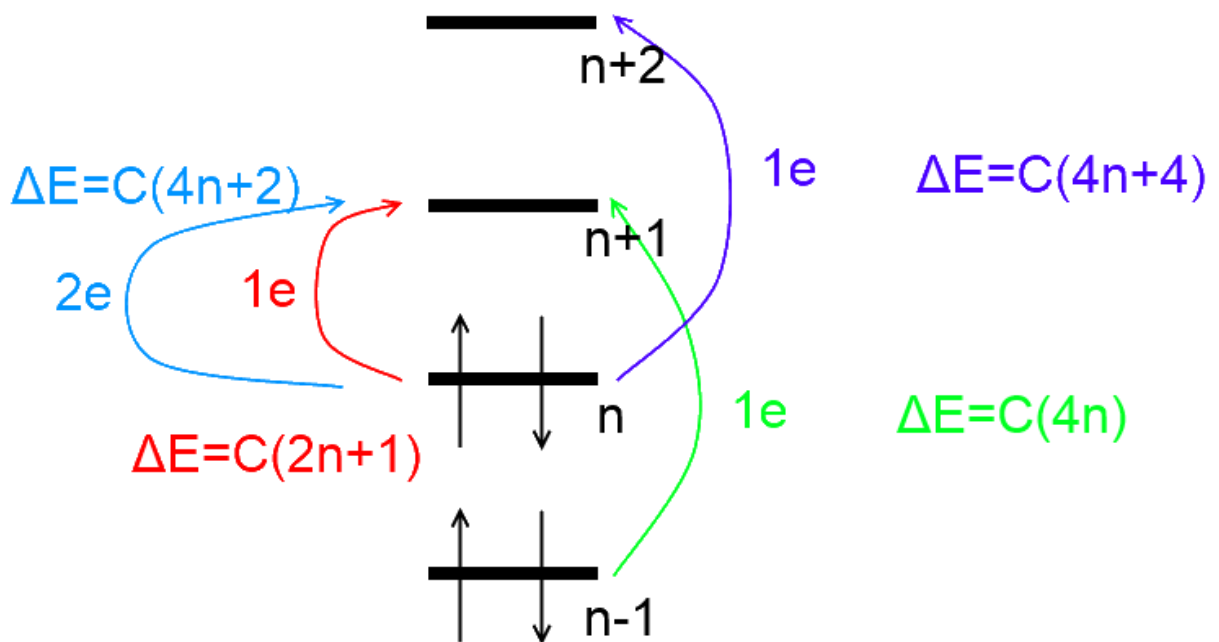
Поскольку уровни энергии частицы в ящике определяются выражением

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2,$$

разности энергий двух состояний кратны величине  $C$ :

$$C = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

Четыре перехода с наименьшей разностью энергий приведены на диаграмме:



Найдем отношение первой и второй разности энергий:

$$\frac{4n}{2n+1} = \frac{11.04}{6.898} = 1.600$$

Отсюда  $n = 2$ .

Длина ящика определяется выражением

$$\Delta E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (2 \cdot 2 + 1) = 6.898 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Отсюда

$$L = \sqrt{\frac{5\hbar^2 \pi^2}{2m\Delta E_1}} = 6.6 \text{ \AA}$$

2. Чтобы волновая функция

$$\psi(\phi) = C_1 \sin\left(\phi \sqrt{\frac{2mER^2}{\hbar^2}}\right) + C_2 \cos\left(\phi \sqrt{\frac{2mER^2}{\hbar^2}}\right)$$

удовлетворяла граничным условиям  $\psi(\phi) = -\psi(\phi + 2\pi)$ , аргумент тригонометрических функций должен удовлетворять условию

$$\sqrt{\frac{2mER^2}{\hbar^2}} = \pi(2k+1), \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Тогда уровни энергии равны

$$E_k = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} (2k+1)^2, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

или

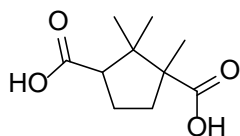
$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} n^2, \quad n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$$

Каждый уровень энергии двукратно вырожден. Для того, чтобы геометрия молекулы не искажалась вследствие эффекта Яна-Теллера, каждый уровень энергии должен быть либо пуст, либо полностью заполнен электронами. То есть, полен будет ароматичным при числе электронов, кратном четырем.



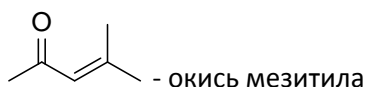
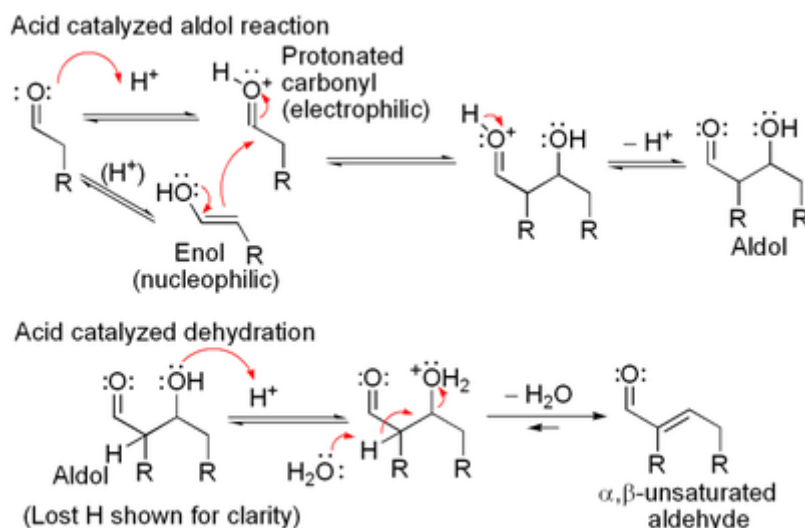
**Решение:**

1. Окислительное расщепление органических соединений, как правило, приводит к образованию карбоновых кислот. Исходя из формулы камфорной кислоты, мы видим, что количество атомов углерода в молекуле не изменилось. Наличие четырех атомов кислорода в молекуле (а также формула кальциевой соли) свидетельствуют о наличии двух карбоксильных групп, следовательно расщепление камфоры происходило со стороны карбонильной группы.

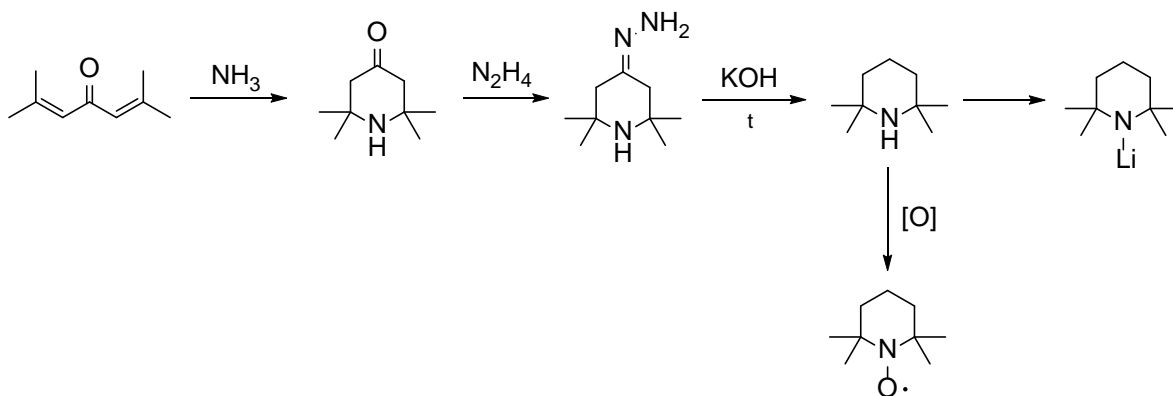


2. Окись мезитила – тривиальное название 4-метилпентен-3-она-2, продукта альдольно-кетоновой конденсации ацетона с самим собой.

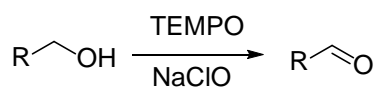
Механизм:



3. Пиролиз кальциевых солей карбоновых кислот проходит с отщеплением карбоната кальция, следовательно формула форона  $C_9H_{14}O$ . Наличие в соединении **Д** девяти атомов углерода, подтверждает наше предположение. Таким образом, форон – продукт альдольно-кетоновой конденсации трех молекул ацетона. Далее следует двойная реакция Михаэля, а затем восстановление по Кижнеру-Вольфу. Полученный тетраметилпиперидин под действием бутиллития превращается в LiTMP – известное основание.



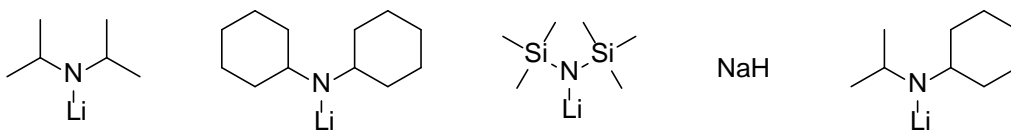
4. Соединение **Д** – TEMPO – распространенный окислитель. Например, он позволяет селективно окислять первичные спирты в присутствии вторичных.



5. Соединение **Д** является свободным радикалом (что следует из его брутто-формулы). Частицы, содержащие неспаренные электроны, как правило, ярко окрашены (кетильный радикал, трифенилметил, оксид азота (IV)).

6. Соединение **Г** – сильное ненуклеофильное основание.

Примеры:

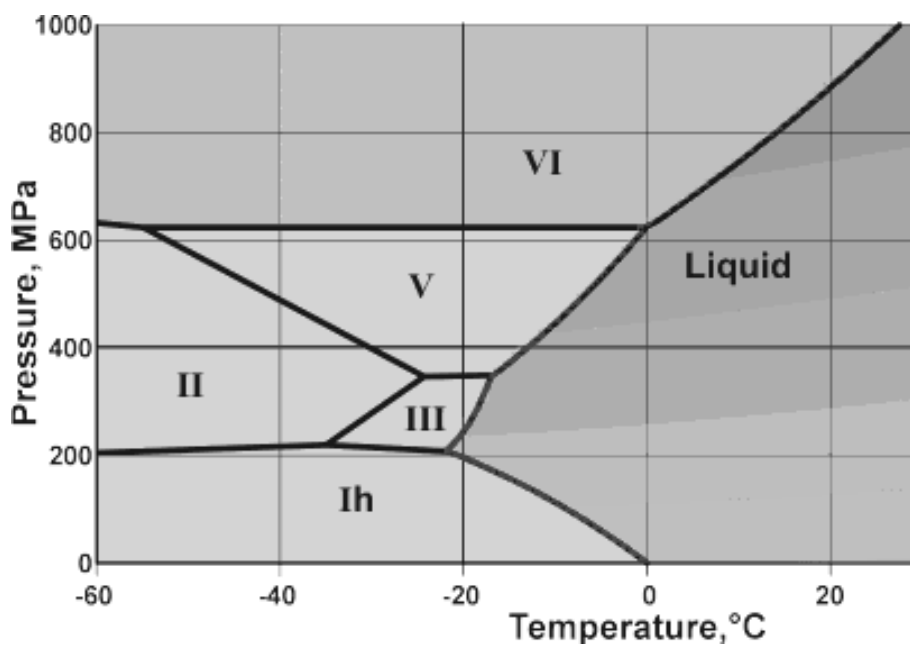
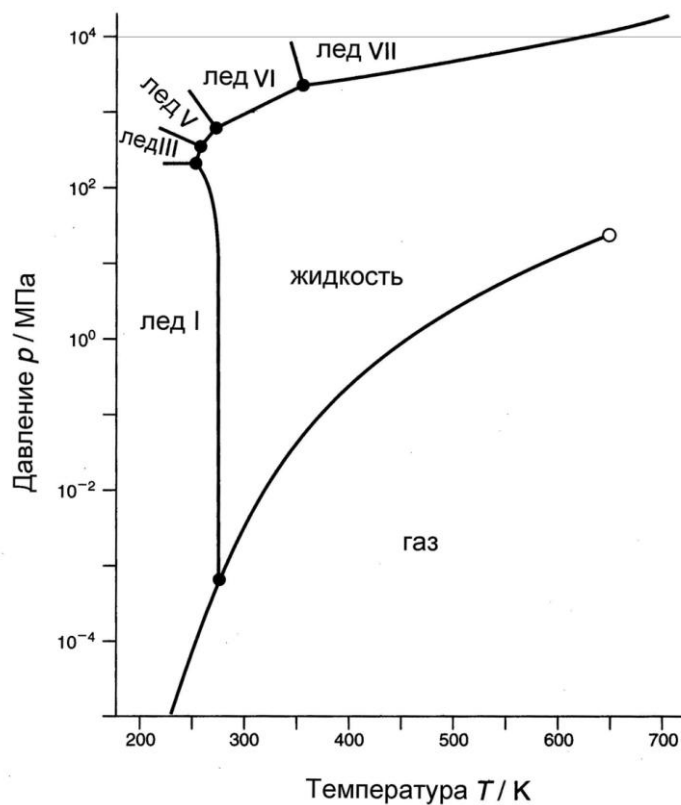


1	2(a)	2(б)	3(a)	3(б)	4	5	Σ
<b>1</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>14</b>

### Фазовые состояния воды

Автор – Еремин В.В.

На рисунках изображены фрагменты фазовой диаграммы воды. Масштаб по оси ординат на верхнем рисунке – логарифмический, на нижнем – линейный.



Известны координаты некоторых тройных точек на диаграмме.

Тройная точка	Температура, °С	Давление, МПа
газ – жидк – лед I	0.01	0.00061
жидк – лед I – лед III	-21.99	209.9
жидк – лед III – лед V	-16.99	350.1
лед II – лед III – лед V	-24.30	344.3
жидк – лед V – лед VI	0.16	632.4

В тройной точке «газ – жидк – лед I» энтальпия плавления равна 6.0 кДж/моль, энтальпия испарения воды 44.9 кДж/моль.

Используя приведенные диаграммы и справочные данные, ответьте на следующие вопросы:

1. Два льда плавятся при одной и той же температуре, но при разных давлениях. Перечислите все возможные пары таких льдов.

Ih – III

Ih – V

По 0.5 балла за каждую пару, по минус 0.5 (но суммарно не меньше 0) за каждую неправильную пару.

2. а) Считая, что энтальпия плавления всех видов льда – примерно одинаковая, а плотность не зависит от температуры и давления, определите, какой из видов льда – самый тяжелый.

Самый тяжелый лед VII

Краткое объяснение:

Наклон кривой плавления  $p$ – $T$  каждого льда определяется производной  $dp/dT$ , которую можно найти по уравнению Клапейрона: 
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

Числитель ( $\Delta H$ ) для всех тройных точек с участием воды, по условию, одинаковый. Температура в каждой тройной точке – одна и та же для обоих типов льда. Поэтому наклон кривой плавления – тем меньше, чем больше  $\Delta V$  плавления и, соответственно, чем больше плотность льда (все льды, кроме Ih, тяжелее воды). По графикам видно, что наименьший наклон кривой плавления и, следовательно, наибольшая плотность – у льда VII.

1 балл за номер льда, 2 балла за объяснение.

б) Используя нижнюю фазовую диаграмму, объясните, почему можно считать, что энтальпии плавления всех видов льда – примерно одинаковые.

Краткое объяснение:

На фазовой диаграмме видно, что все линии переходов между теми льдами, которые могут плавиться, горизонтальны, следовательно  $dp/dT \approx 0$ , т.е. энтальпия переходов между льдами – почти нулевая. Следовательно, по закону Гесса, и теплоты плавления всех льдов – почти одинаковые.

2 балла за объяснение.

3. Рассчитайте давление насыщенного пара (в мм рт. ст.): а) надо льдом при  $-20^\circ\text{C}$ ; б) над водой при  $+20^\circ\text{C}$ .

а) Расчет

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{RT^2} \quad p_2 = p_1 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}} = 50.9 \text{ кДж/моль.} \quad p_1 = 0.00061 \text{ МПа} = 4.6 \text{ мм рт. ст.}$$

$$p_2 = 4.6 \cdot \exp\left(\frac{50900}{8.314} \left(\frac{1}{273.16} - \frac{1}{253.15}\right)\right) = 0.78 \text{ мм рт.ст.}$$

$$p = 0.78 \text{ мм рт. ст.}$$

1 балл за  $\Delta H_{\text{субл}}$ , 1 балл за давление

(Если давление правильно рассчитано с неверным  $\Delta H$ , ставится 1 балл)

б) Расчет

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \quad p_2 = p_1 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$p_2 = 4.6 \cdot \exp\left(\frac{44900}{8.314} \left(\frac{1}{273.16} - \frac{1}{293.15}\right)\right) = 17.7 \text{ мм рт.ст.}$$

$$p = 17.7 \text{ мм рт. ст.}$$

1 балл за давление

4. Лед VII имеет кубическую элементарную ячейку с ребром 0.335 нм. Ячейка содержит две молекулы воды. Рассчитайте плотность льда VII.

Расчет

1 моль льда содержит  $N_A/2$  элементарных ячеек.

$$V_m = \frac{N_A}{2} V_{\text{яч}} = \frac{6.02 \cdot 10^{23}}{2} (0.335 \cdot 10^{-7})^3 = 11.3 \text{ см}^3 / \text{моль.}$$

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{18}{11.3} = 1.59 \text{ г/см}^3$$

$$\rho = 1.59 \text{ г/см}^3$$

2 балла

5. По фазовой диаграмме оцените плотность льда  $V$ , если плотность жидкой воды при соответствующих давлениях равна  $1.15 \text{ г/см}^3$ .

#### Расчет

По тройным точкам находим две температуры плавления льда  $V$  при двух давлениях:  $T_1 = 273.15 - 16.99 = 256.16 \text{ К}$ ,  $T_2 = 273.31 \text{ К}$ ,  $p_1 = 350.1 \text{ МПа}$ ,  $p_2 = 632.4 \text{ МПа}$ . Отсюда можно оценить производную  $dp/dT$  (энтальпию плавления принимаем равно  $6000 \text{ Дж/моль}$ ):

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{(632.4 - 350.1) \cdot 10^6}{273.31 - 256.16} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V} = \frac{6000}{256.16 \cdot \Delta V}$$

откуда  $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{л}} = 1.42 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} = 1.42 \text{ см}^3/\text{моль}$

$$1.42 = 18/1.15 - 18/\rho$$

$$\rho = 1.26 \text{ г/см}^3$$

3 балла

(из них 1 балл – за идею использовать тройные точки и уравнение Клапейрона, 0.5 балла – за энтальпию плавления)

Если в уравнении Клапейрона использовать  $T = 273.31 \text{ К}$  вместо  $256.16 \text{ К}$ , то значение плотности не изменится (в пределах погрешности). В этом вопросе можно использовать и другие значения  $T$  и  $p$ , принимается любая разумная оценка.