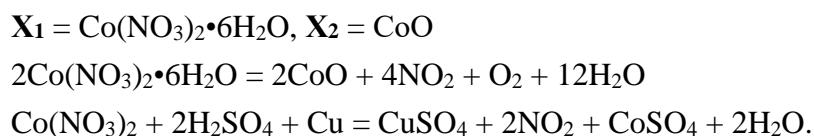


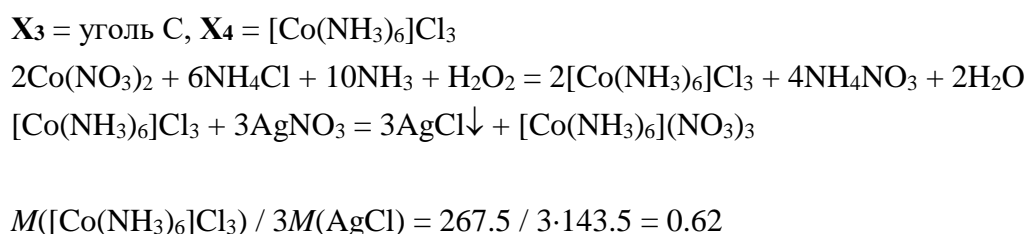
Неорганическая соль X_1 розово-красного цвета представляет собой шестиводный кристаллогидрат. Конечным продуктом ее разложения является темный порошок X_2 . Раствор X_1 в смеси с концентрированной серной кислотой реагирует с медью с выделением бурого газа. При внесении кристалла X_1 в концентрированный раствор гидроксида натрия образуется раствор синего цвета.

1. Запишите формулы твердых веществ X_1 и X_2 . Приведите уравнения всех реакций.



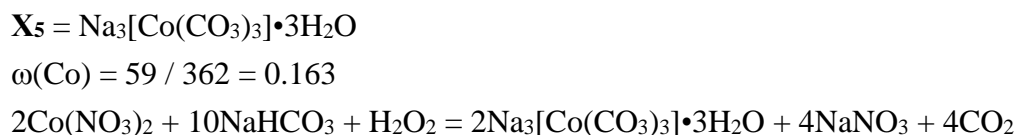
К раствору соли X_1 добавили избыток твердого хлорида аммония, активированный уголь, концентрированный раствор аммиака и пропустили сильный ток воздуха до тех пор, пока раствор не стал желто-коричневым. Выпавший при охлаждении осадок грязного цвета обработали 1%-й соляной кислотой, отделили от осадка X_3 . К фильтрату добавили концентрированную соляную кислоту и охладили. Выделились красно-коричневые кристаллы X_4 . Известно, что 0.62 г X_4 при растворении в воде и обработке избытком раствора нитрата серебра дают 1.00 г белого творожистого осадка.

2. Запишите формулы твердых веществ X_3 и X_4 . Подтвердите расчетом. Приведите уравнения реакций.



К охлажденному раствору соли X_1 добавили избыток насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и 30%-й пероксид водорода. Образовался окрашенный раствор, из которого выделились кристаллы X_5 , содержащие 16.3% по массе самого тяжелого элемента (из числа входящих в их состав).

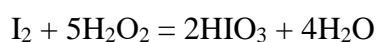
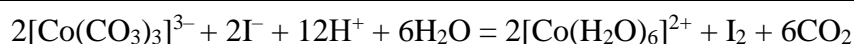
3. Определите формулу X_5 (подтвердите расчетом). Приведите уравнение реакции.



4. Выскажите предположение об окраске X_5 , если известно, что в электронном спектре поглощения присутствуют широкие полосы шириной 100 нм с максимумами при 420 нм и 630 нм.

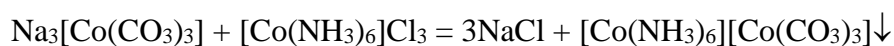
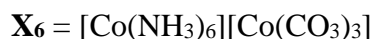
Раствор пропускает зеленый цвет (550 нм). Окраска – зеленая

5. Запишите реакции водного раствора комплексного иона, содержащегося в X_5 , с раствором иодоводородной кислоты. Назовите окраску раствора, полученного при последующем добавлении после завершения реакции 30%-го пероксида водорода, кипячении и разбавлении раствора водой.



Раствор приобретет розовую окраску

6. При смешении растворов X_4 и X_5 выпадает зеленый осадок X_6 и образуется раствор, содержащий неорганическую соль. Запишите формулу X_6 и приведите уравнение реакции.



7. Какие ионы будут присутствовать в растворе вещества X_6 после его подкисления азотной кислотой?



Баллы:

За вещества X_1 , X_4 , X_5 , X_6 – по 2 балла, за X_2 и X_3 – по 1 баллу, итого 10 баллов

За уравнения реакций – по 1 баллу, итого 8 баллов.

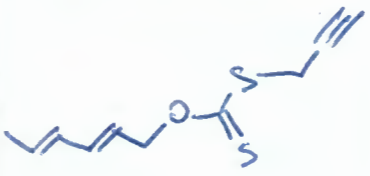
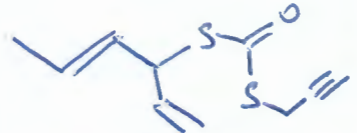
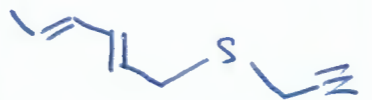
За окраску X_5 – 1 балл

За ионы в растворе – 1 балл

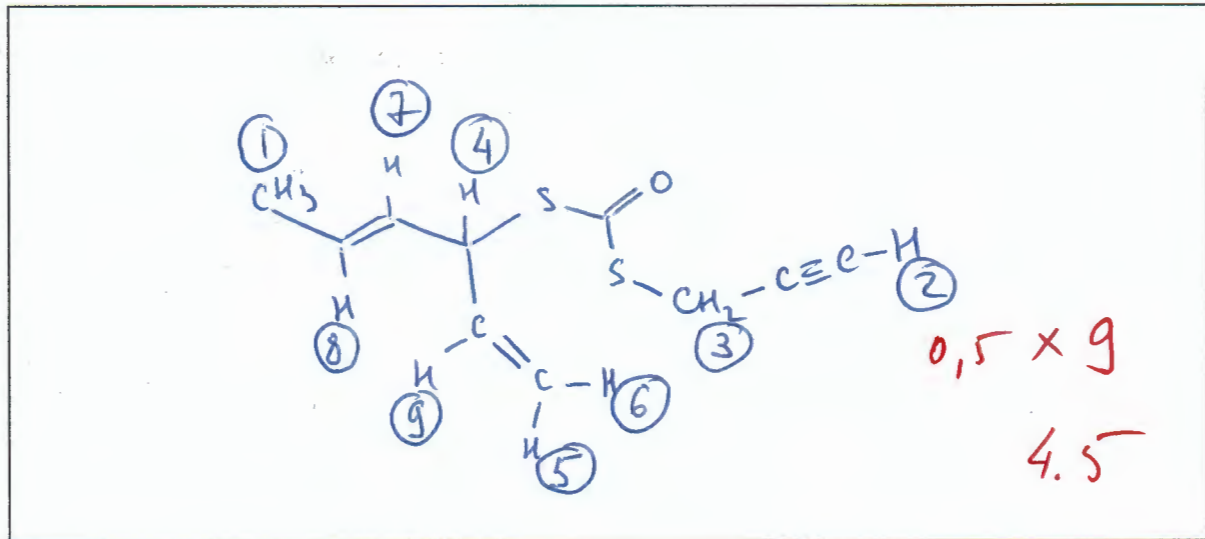
Сумма – 20 баллов

Бланк ответов к задаче 6

1. Структурные формулы веществ А, В, С:

А	В	С
 <p style="text-align: center; color: red;">2</p>	 <p style="text-align: center; color: red;">2</p>	 <p style="text-align: center; color: red;">2</p>

2. Структурная формула вещества В и отнесение сигналов 1-9:



Связь (группа атомов) C=O 0,25

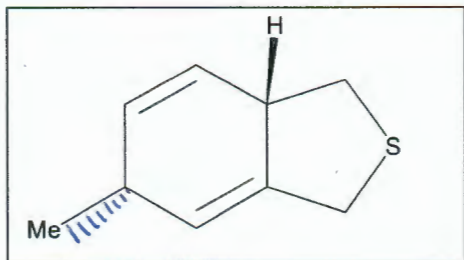
Тип колебания валентное 0,25

3.

Реакция	Тип реакции	Количество электронов
R1	сигматропная перегруппировка	6
R2	реакция переноса группы	6
R3	циклоприсоединение	6

1,5 1,5

4. Stereoхимия вещества D:



1

5. Структурные формулы веществ F, G, H и I:

F	G
<p>Hand-drawn structure of biphenyl, consisting of two benzene rings connected by a single bond.</p>	<p>Hand-drawn structure of a dimer of a substituted cyclopentadiene. Two cyclopentadiene rings are connected at their 1-positions. Each ring has two methyl ester groups (COOCH₃) attached at the 2 and 5 positions.</p>
<p>Hand-drawn structure of a dimer of cyclopentadiene, consisting of two cyclopentadiene rings connected at their 1-positions.</p>	<p>Hand-drawn structure of a benzene ring with two methyl ester groups (COOCH₃) attached at the 1 and 2 positions.</p>

2

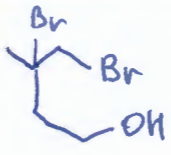
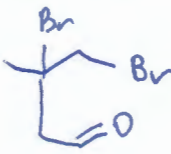
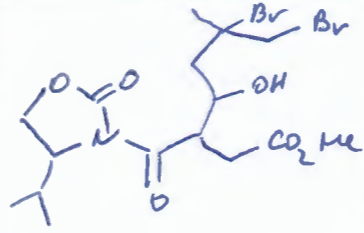
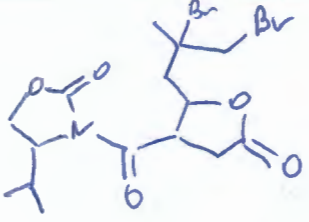
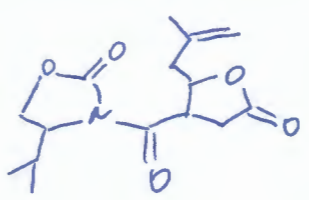
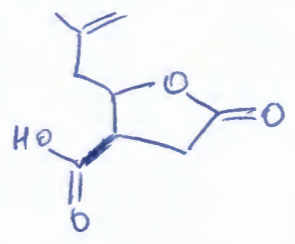
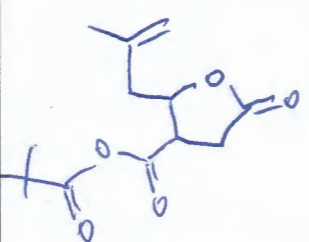
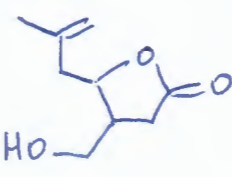
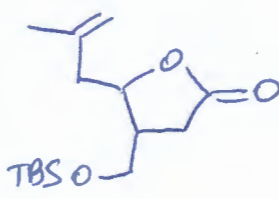
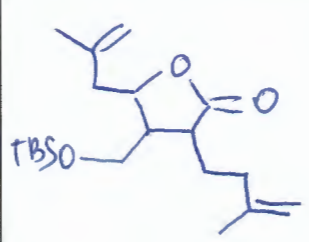
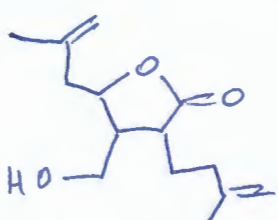
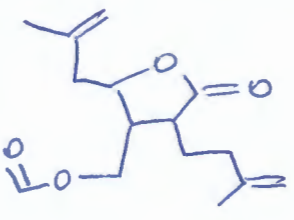
2

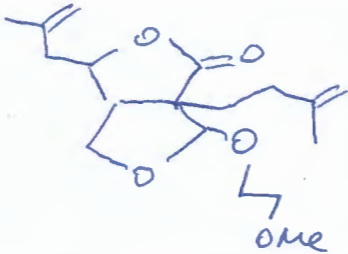
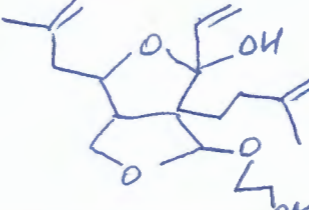
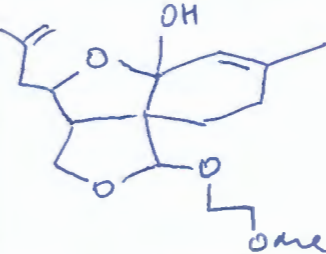
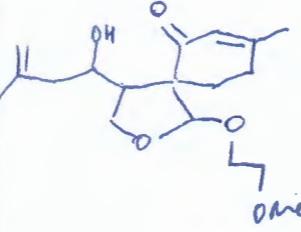
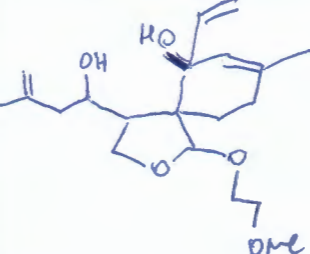
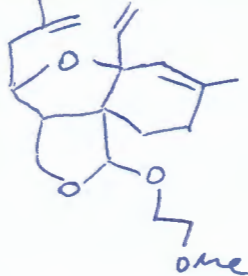
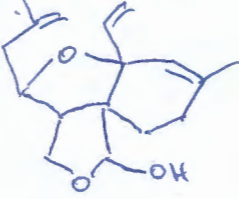
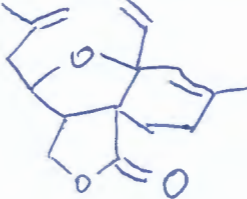
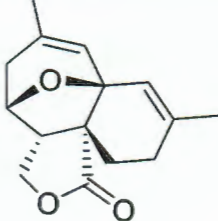
2

2

Бланк ответов к задаче 7

1. Структурные формулы соединений А–Т:

A	B	C
		
D	E	F
		
G	H	I
		
J	K	L
		

M	N	O
		
P	Q	R
		
S	T	X
		 <p style="text-align: center;">X</p>

20

2. Причина использования дейтеробензола:

Чтобы следить за протеканием реакции с помощью ЯМР без специальной пробоподготовки.

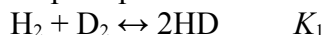
2

Химическая термодинамика

I.1	I.2	I.3	I.4	I.5	II.1	II.2	Σ
4	3	1	3	2	2	5	20

I. Равновесия в космосе

В равновесиях, устанавливающихся при низких температурах, важную роль играет термодинамический изотопный эффект, вызванный различиями в положениях колебательных уровней в изотопно-замещенных молекулах. Наиболее ярко он проявляется в реакциях изотопного обмена протий/дейтрий, например:



1. Оцените изменение энтальпии, изменение энтропии и константу равновесия данной реакции при 20 К. Частота нулевых колебаний в молекуле H_2 $\omega = 4342 \text{ см}^{-1}$. Влиянием ядерных спинов водорода пренебрегите.

Основной вклад в изменение энтальпии вносят разные нулевые колебательные уровни молекул:

$$\Delta_r H = 2E_0(\text{H-D}) - E_0(\text{H-H}) - E_0(\text{D-D}) =$$

$$= (2 \cdot 4342 \cdot (\mu_{\text{HH}}/\mu_{\text{HD}})^{1/2} - 4342 \cdot (\mu_{\text{HH}}/\mu_{\text{DD}})^{1/2} - 4342)/2 = 54 \text{ см}^{-1} \quad (1 \text{ балл})$$

$$V \text{ Дж/моль } \Delta H = 54 \cdot 12 = 648 \text{ Дж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

Изменение энтропии связано со статистическим вкладом двух возможных микросостояний молекулы HD и равновесие

$$\Delta_r S = 2R \ln 2 = 11.5 \text{ Дж/моль/К} \quad (1 \text{ балл})$$

$$K_1 = \exp(-(\Delta_r H - 20\Delta_r S)/R/20) = 0.081 \quad (1 \text{ балл})$$

2. В молекулярных облаках (температура 20 К) нашей галактики соотношение протия к дейтерию во всех формах $n_0(\text{D})/n_0(\text{H}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте мольные доли H_2 , D_2 и HD в межзвездном веществе.

Если в п.1 вы не рассчитали константу равновесия, примите ее равной 0.5.

Имеем систему из 3 уравнений, которую удобнее записать в мольных долях:

$$\alpha(\text{H}_2) + \alpha(\text{HD}) + \alpha(\text{D}_2) = 1 \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$K_1 = \alpha(\text{HD})^2 / (\alpha(\text{D}_2) \cdot \alpha(\text{H}_2)) = 0.081 \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$n_0(\text{D})/n_0(\text{H}) = (2\alpha(\text{D}_2) + \alpha(\text{HD})) / (2\alpha(\text{H}_2) + \alpha(\text{HD})) = 1.5 \cdot 10^{-5} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Решение системы дает следующие величины:

$$\alpha(\text{H}_2) = 0.99997, \alpha(\text{HD}) = 3.00 \cdot 10^{-5}, \alpha(\text{D}_2) = 1.11 \cdot 10^{-8} \quad (K_1 = 0.081) \quad (1.5 \text{ балла})$$

$$\alpha(\text{H}_2) = 0.99997, \alpha(\text{HD}) = 3.00 \cdot 10^{-5}, \alpha(\text{D}_2) = 1.80 \cdot 10^{-9} \quad (K_1 = 0.5)$$

3. Пусть небольшое молекулярное облако имеет диаметр 0.5 световых года. Оцените массу дейтерия в форме D_2 , находящуюся в нем. Плотность облака примите равной 1000 молекул водорода/см³, форму облака — сферической.

$$V(\text{облака}) = 4/3\pi(0.25 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600)^3 \cdot 10^6 = 5.5 \cdot 10^{52} \text{ см}^3 \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$N(\text{D}_2) = 5.5 \cdot 10^{46} \cdot 10^3 \cdot 1.11 \cdot 10^{-8} = 6.2 \cdot 10^{47}$$

$$m(\text{D}_2) = 4.9 \cdot 10^{36} \cdot 2 \cdot 10^{-3} / N_A = 4.1 \cdot 10^{21} \text{ кг (что не так уж и много для такого объекта)} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Другие реакции изотопного обмена можно использовать для оценки содержания дейтерия в других галактиках. Так, изотопный обмен в циановодороде



помог оценить соотношение $n_0(D)/n_0(H)$ в молекулярных облаках Большого Магелланова облака (Chin et al., arXiv: astro-ph/9607053)

4. Оцените константу равновесия K_2 , если температура в молекулярных облаках равна 25 К. Частоты нулевых колебаний в HCN и DCN равны: 3210 и 2630 см^{-1} , 2085 и 1925 см^{-1} , 727 и 569 см^{-1} (дважды вырожденное). Энтропии HCN и DCN примите равными.

Для HCN и DCN нужно включить все колебания с учетом их вырожденности, а также не забыть про D_2 и HD:

$$\Delta_r H = (2630 + 1925 + 2 \cdot 569 + 4342 - 3210 - 2085 - 2 \cdot 727 - 4342 \cdot (\mu_{\text{HNC}}/\mu_{\text{HND}})^{1/2})/2 = -237 \text{ см}^{-1} = -2844 \text{ Дж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

$$\Delta_s S = -R \ln 2 = -5.8 \text{ Дж/моль/К} \quad (1 \text{ балл})$$

$$K_2 = \exp(-(\Delta_r H - 25 \Delta_s S)/R/25) = 4.4 \cdot 10^5 \quad (1 \text{ балл})$$

5. Определите отношение $n_0(D)/n_0(H)$, если температура молекулярных облаков равна 20 К, а отношение DCN/HCN = 20. Учтите, что углерода и азота в молекулярных облаках на порядки меньше, чем водорода.

$$K_2(20) = 1.33 \cdot 10^7$$

Поскольку $\alpha(D_2) \ll \alpha(HD)$ и $\alpha(H_2) \gg \alpha(HD)$ отношение $n_0(D)/n_0(H)$ можно упростить:

$$n_0(D)/n_0(H) = \alpha(HD)/(2\alpha(H_2)) \quad (1 \text{ балл})$$

Тогда

$$n_0(D)/n_0(H) = (DCN/HCN)/(2K_2) = 7.5 \cdot 10^{-7} \quad (1 \text{ балл})$$

II. Фазовые равновесия

1. Известны положения трех точек на фазовой диаграмме воды: 0.01 °С и 4.59 Торр (тройная точка), 10 °С и 9.21 Торр и -10 °С и 1.94 Торр. В двух последних точках в равновесии сосуществуют две фазы. Определите энтальпию плавления льда.

Очевидно, что точка 10 °С и 9.21 Торр соответствует равновесию вода-пар, а точка -10 °С и 1.94 Торр — равновесию лед-пар. (0.5 балла)

Тогда, энтальпия сублимации воды может быть найдена из уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\ln(4.59/1.94) = \Delta_s H/R(1/263 - 1/273) \Rightarrow \Delta_s H = 51.4 \text{ кДж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Аналогично, энтальпия испарения воды

$$\ln(9.21/4.59) = \Delta_v H/R(1/273 - 1/283) \Rightarrow \Delta_v H = 44.7 \text{ кДж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\text{Тогда, энтальпия плавления } \Delta_m H = \Delta_s H - \Delta_v H = 6.7 \text{ кДж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

2. 1 кг переохлажденной воды находится при -20 °С в адиабатически изолированном резервуаре.

а. Определите долю льда, которая будет присутствовать в равновесии после кристаллизации.

Если предположить, что вся вода кристаллизовалась, то можно легко показать, что температура образовавшегося льда будет выше температуры плавления

$$\Delta T = \Delta_m H/C_p(H_2O, \text{тв}) = +177 \text{ К} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Значит, необходимо рассмотреть случай, когда кристаллизовалась только часть воды

$$x(\text{тв}) \cdot \Delta_m H = (1-x(\text{тв})) \cdot C_p(H_2O, \text{ж}) \cdot \Delta T + x(\text{тв}) \cdot C_p(H_2O, \text{тв}) \cdot \Delta T \quad (1 \text{ балл})$$

$$x(\text{тв}) = 0.20 \quad (0.5 \text{ балла})$$

б. Рассчитайте для процесса кристаллизации изменение энтальпии системы, изменение энтропии системы, изменения энтропии окружения и энтропии вселенной. Изменением объема системы пренебрегите.

Из первого закона:

$$dH = \delta Q - p dV, \delta Q = 0 \text{ и } dV = 0 \text{ из условия } \Rightarrow dH = 0 \quad (0.5 \text{ балла})$$

Рассчитаем отдельно изменение энтропии для некристаллизовавшейся воды и льда

$$\Delta S(\text{воды}) = n(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) \ln(273/253) = 254 \text{ Дж/К} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\Delta S(\text{льда}) = n(\text{H}_2\text{O}, \text{тв}) C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{тв}) \ln(273/253) - n(\text{H}_2\text{O}, \text{тв}) \cdot \Delta_m H / 273 = -240 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S(\text{системы}) = \Delta S(\text{воды}) + \Delta S(\text{льда}) = 14 \text{ Дж/К} \quad (1 \text{ балл})$$

Для окружения $\Delta S = 0$ (резервуар, находящийся в нем, адиабатический) (0.5 балла)

$$\text{Для вселенной } \Delta S = \Delta S(\text{системы}) + \Delta S(\text{окружения}) = 14 \text{ Дж/К} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Известны изобарные теплоемкости для воды и льда: $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{тв}) = 37.9 \text{ Дж/моль/К}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = 75.3 \text{ Дж/моль/К}$.

Необходимые формулы и постоянные:

Скорость света $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$.

Энергия гармонического осциллятора: $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, ω — частота нулевых колебаний равная $(k/\mu)^{1/2}$, где μ — приведенная масса молекулы, а k — константа жесткости.

Статистическая энтропия Больцмана $S = R \ln W$, где R — универсальная газовая постоянная, W — количество возможных состояний системы, имеющих одинаковую энергию.

Задача 4. Шпинели (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Очки	1.5	1.2	0.8	2	1	3.5	10
Оценка							

При нагревании индивидуальных карбонатов элементов X и Y (эти вещества также известны и как природные ископаемые элементов X и Y), а также при нагревании смеси этих карбонатов, взятых в мольном соотношении 1 : 2 и 2 : 1, образуются оксиды со структурой шпинели – **A**, **B**, **C** и **D**. Известно, что два оксида, содержащих только атомы элемента X (**A**) или Y (**B**), являются нормальной и обращенной шпинелями, соответственно.

1. Расшифруйте формулы исходных карбонатов, а также шпинелей **A** и **B**, если известно, что число неспаренных электронов в расчете на одну формульную единицу различается на 1. Определите, что это за соединения. Ответ обоснуйте.

Различие на 1 суммарного числа валентных электронов. Формула шпинели $M^{II}(M^{III})_2O_4$ и $M^{III}(M^{II}M^{III})O_4$. Обозначим за x и y число неспаренных электронов у M^{II} . Тогда, если число электронов ≤ 5 , то число неспаренных электронов у M^{III} будет $(x-1)$ или $(y-1)$. Рассматриваются два высокоспиновых состояния. В тетраэдре катионы находятся в высокоспиновом состоянии (за исключением нескольких примеров), для октаэдрического окружения – возможны оба варианта, с преобладанием высокоспинового состояния; рассмотрение можно начать с высокоспинового состояния. Тогда возможны соотношения: $x + 2(x-1) \pm 1 = y + 2(y-1)$. Решая эти уравнения подходящего соотношения между x и y не находится.

Если число электронов ≥ 6 , то число неспаренных электронов у M^{III} будет $(x+1)$ или $(y+1)$. Составляем уравнения $x + 2(x+1) \pm 1 = y + 2(y+1)$. Решая эти уравнения подходящего соотношения между x и y не находится.

Третий вариант – один катион относится к первой группе, а второй – ко второй. Тогда получаются два соотношения: $x + 2(x-1) \pm 1 = y + 2(y+1)$. Решая $x + 2(x-1) + 1 = y + 2(y+1)$, находим, что $x = y+1$, что означает, что такая ситуация может быть для случаев $x = 5$ и $y = 4$ (т.к. для одного катиона M^{II} число электронов от 1 до 5 (x), а у второго от 6 до 10 (y), то это получается вариант элемента 7 и 8 групп), $x = 4$ и $y = 3$ (т.к. для одного катиона M^{II} число электронов от 1 до 5 (x), а у второго от 6 до 10 (y), то это получается вариант элемента 6 и 9 групп); $x = 3$ и $y = 2$ (т.к. для одного катиона M^{II} число электронов от 1 до 5 (x), а у второго от 6 до 10 (y), то это получается вариант элемента 5 и 10 групп); $x = 2$ и $y = 1$ (т.к. для одного катиона M^{II} число электронов от 1 до 5 (x), а у второго от 6 до 10 (y), то это получается вариант элемента 4 и 11 групп). Учитывая информацию о природных ископаемых, устойчивости карбонатов, проявлении степеней окисления +2 и +3 в оксидах, а также сведения о том какая шпинель образуется – нормальная или обращенная, можно сделать предположение, что это соединения марганца и железа (можно вспомнить, что хром, никель, ванадий входят в состав шпинелей, но в качестве одного из двух или более атомов металлов, поэтому вариант с марганцем и железом выглядит более предпочтительно).

$MnCO_3$ родохрозит, $FeCO_3$ сидерит, при нагревании при соблюдении определенного температурного режима образуются соответствующие шпинели **A** = Mn_3O_4 и **B** = Fe_3O_4 .

$Mn_3O_4 = (Mn^{II})_T (Mn^{III} Mn^{III})_O O_4$ нормальная шпинель, т.к. у Mn^{II} электронная конфигурация d^5 и в высокоспиновом состоянии ЭСКП=0 и ЭСОО = 0, в отличие от Mn^{III} , для катиона которого ЭСОО < 0 и энергетически более выгодную октаэдрическую позицию занимают катионы Mn^{III} .

$Fe_3O_4 = (Fe^{III})_T (Fe^{II} Fe^{III})_O O_4$ обращенная шпинель, т.к. у Fe^{III} электронная конфигурация d^5 и в высокоспиновом состоянии ЭСКП=0 и ЭСОО = 0, в отличие от Fe^{II} , для катиона которого ЭСОО < 0 и энергетически более выгодную октаэдрическую позицию занимают Fe^{II} и Fe^{III} .

Биметаллические шпинели

2. Для соотношения исходных реагентов 1 : 2 (**C**) возможно образование как нормальной, обращенной, так и любых промежуточных случаев по совместному замещению позиций. Объясните это явление с точки зрения ТКП и данных по энергии стабилизации октаэдрического окружения.

$MnCO_3$ и $2FeCO_3 \rightarrow C = Mn^{II}Fe^{III}_2O_4$. Для одного и второго присутствующих в структуре катионов ЭСКП=0 и ЭСОО = 0, т.к. конфигурация d^5 .

Рисунок схемы расщепления d орбиталей $t_{2g}^3 e_g^2$ для октаэдра, $e^2 t_2^3$ для тетраэдра.

Расчет ЭСКП(o) = $3 \cdot (-2/5)\Delta_o + 2 \cdot (3/5)\Delta_o = 0$,

ЭСКП(t) = $2 \cdot (-3/5)\Delta_t + 3 \cdot (2/5)\Delta_t = 0$,

ЭСОО = ЭСКП(o) - ЭСКП(t) = 0.

Поэтому, несмотря на более высокий заряд на катионах железа и большую склонность к заселению октаэдрических позиций, при синтезе возможно образование как нормальной $Mn^{II}Fe^{III}_2O_4$, так обращенной $Fe^{III}(Mn^{II}Fe^{III})O_4$ и любых промежуточных случаев совместного заселения позиций $(Mn^{II}_{1-x}Fe^{III}_x)(Mn^{II}_xFe^{III}_{2-x})O_4$.

3. В случае мольного соотношения исходных реагентов 2 : 1 (**D**) возможно также образование всех случаев заполнения пустот от нормальной до обращенной шпинели, причем зарядовое состояние катионов будет определяться занимаемыми позициями в структуре. Предложите варианты возможных распределений катионов по позициям и их зарядовые состояния.

$2MnCO_3$ и $1FeCO_3 \rightarrow D = Mn_2FeO_4$.

Близость окислительно-восстановительных характеристик, повышение устойчивости с.о. в зависимости от занимаемой позиции, наличие конфигурации d^5 , все эти факторы приводят к реализации различного распределения катионов по позициям.

$Mn^{II}(Mn^{III}Fe^{III})O_4$, $Fe^{III}(Mn^{II}Mn^{III})O_4$, $Fe^{II}(Mn^{III}Mn^{III})O_4$, $Mn^{III}(Mn^{III}Fe^{II})O_4$; вариант же $Mn^{III}(Mn^{II}Fe^{III})O_4$ представляется неосуществимым, т.к. в октаэдрической позиции находятся катионы с конфигурацией d^5 и значением ЭСОО = 0, в то время, как катион d^4 , у которого предпочтение к октаэдрическому окружению значительно выше, находится в тетраэдрическом окружении.

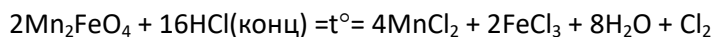
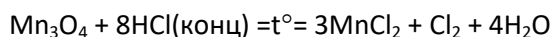
Шпинель **A** кристаллизуется в тетрагональной сингонии ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), в отличие от **B**, **C** и **D**, которые кристаллизуются в кубической сингонии и имеют практически совпадающие параметры элементарной ячейки.

4. Объясните различия в структурах, используя представления ТКП; почему происходит данное тетрагональное искажение?

Схема расщепления для Mn^{III} в октаэдрическом поле лигандов $t_{2g}^3 e_g^1$ и дальнейшее снятие вырождения с образованием тетрагонально искаженного октаэдра ($d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^1 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$). Для Mn^{II} в тетраэдрическом окружении с конфигурацией $e^2 t_2^3$ искажения не происходит. В структуре Mn_3O_4 экваториальные плоскости октаэдра, где расстояния Mn-O не увеличены, расположены параллельно плоскости ab и эти параметры кристаллической решетки практически не меняются и остаются одинаковыми, а аксиальные позиции, для которых будет увеличенное расстояние в октаэдре из-за искажения, расположены в структуре вдоль оси c , что и приводит к увеличению этого параметра и понижению симметрии.

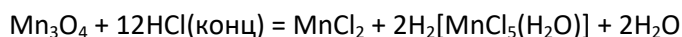
Для шпинелей **B**, **C** и **D**, искажения не наблюдается. Схема ТКП для **B** $Fe^{III} t_{2g}^3 e_g^2$ – симметричный октаэдр, для тетраэдрической позиции $Fe^{II} e^3 t_2^3$ искажение не определяется, что связано с тем, что для тетраэдров искажение приводит к значительно меньшей энергетической выгоде, мы видим усредненную картину, наиболее сильно выраженные искажения могут быть ожидаемы для конфигураций с несимметричным заполнением t_2 орбиталей, например, d^9 . При совместном заселении позиций в случае шпинели **C** все катионы с конфигурацией d^5 , поэтому все полиэдры симметричные; для шпинели **D** наблюдается усредненная картина, что не позволяет выявить искажения полиэдров.

5. Сравните объемы газообразного продукта реакции взаимодействия эквимольных количеств шпинелей **A** и **D** с концентрированной соляной кислотой при нагревании. Объясните, для чего необходимо нагревание при протекании данной реакции? Какие продукты реакции могут быть получены в отсутствие нагревания? Напишите уравнения соответствующих реакций.

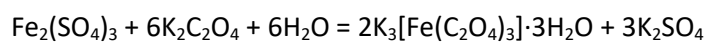
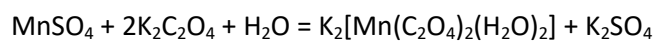
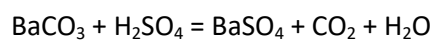
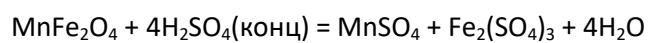


Объем выделяющегося газа для эквимольных количеств шпинелей различается в 2 раза.

Если реакцию проводить без длительного нагревания возможно образование и стабилизация в растворе хлоридного комплекса Mn^{III} .



6. Растворение **C** в концентрированной серной кислоте и последующее добавление к раствору необходимого количества карбоната бария и избытка оксалата калия приводит к образованию в растворе пяти различающихся по строению и/или составу комплексных анионов. При охлаждении раствора образуется хорошо закристаллизованный осадок, являющийся смесью. Приведите их структурные формулы и названия.



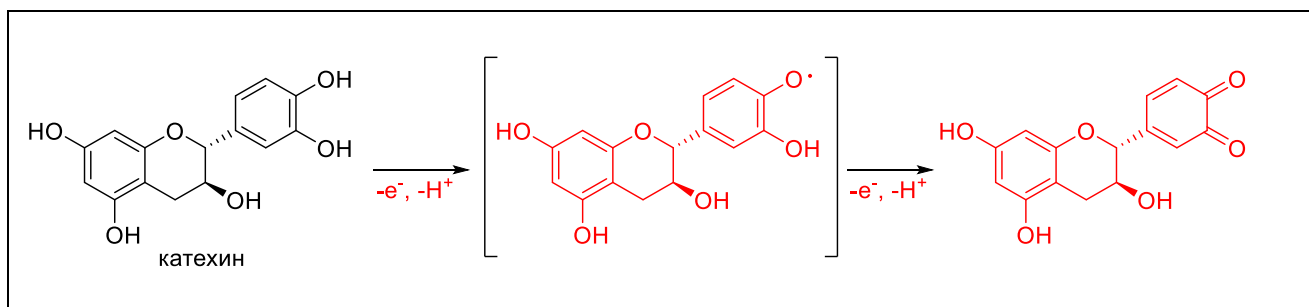
Рисунки 5 возможных изомеров: для $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$: транс-, *l*-цис-, *d*-цис-диаквадиоксалатоманганат(II); для $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ - *l*- и *d*-триоксалатоферрат(III).

Задача. Чайные посиделки (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
Очки	2	2	2	4	1	2	3	1	2	2	4	25
Оценка												

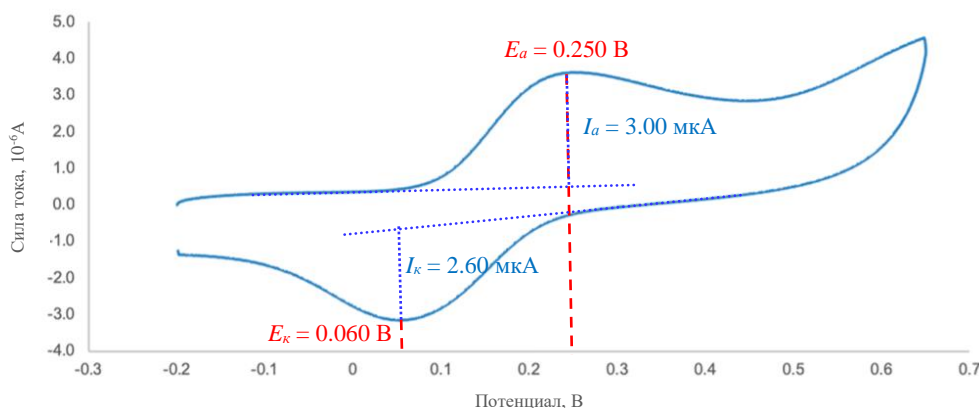
Чай является популярным напитком уже много лет. Его полезные свойства связывают с наличием антиоксидантов – фенольных соединений, называемых флавоноидами. Большинство флавоноидов в чае относятся к ряду катехинов, которые окисляются в хиноны через образование семихинон-радикала.

1. Напишите механизм окисления катехина в хинон:



Циклическая вольтамперометрия – удобный метод анализа веществ, которые могут подвергаться окислительно-восстановительным превращениям, в частности, катехина. Для записи вольтамперограмм используется линейное изменение потенциала, вызывающее появление тока в системе при протекании реакции.

2. Для представленной на рисунке циклической вольтамперограммы (в качестве электрода сравнения был использован насыщенный хлорсеребряный электрод) стандартного раствора катехина в фосфатном буфере (рН 7) обозначьте потенциалы катодного (E_k) и анодного (E_a) пиков, а также покажите, как из графика найти значения катодного (I_k) и анодного (I_a) токов.



3. Рассчитайте значения E_k и анодного E_a относительно стандартного водородного электрода, если потенциал насыщенного ХСЭ составляет +0.222 В. Сколько по времени (t) длился эксперимент, если скорость развёртки потенциала составляла 0.1 В/с?

Расчёты:

$$E_{\text{(отн. ХСЭ)}} = E_{\text{(отн. СВЭ)}} - E_{\text{ХСЭ}} \Rightarrow E_k \text{(отн. СВЭ)} = E_k \text{(отн. ХСЭ)} + E_{\text{ХСЭ}} = 0.060 + 0.222 = 0.282 \text{ (В)}$$

$$E_a \text{(отн. СВЭ)} = E_a \text{(отн. ХСЭ)} + E_{\text{ХСЭ}} = 0.250 + 0.222 = 0.472 \text{ (В)}$$

$$t = \frac{2(E_{\text{max}} - E_{\text{min}})}{v} = \frac{2(0.66 - (-0.2))}{0.1} = 17.2 \text{ (с)}$$

$$E_k \text{(отн. СВЭ)} = 0.282 \text{ В}$$

$$E_a \text{(отн. СВЭ)} = 0.472 \text{ В}$$

$$t = 17.2 \text{ с}$$

4. Как потенциалы катодного и анодного пиков для катехина зависят от pH среды? Приведите соответствующие выражения к линейному виду.

Расчёты:

$$\begin{aligned} Q + 2H^+ + 2e^- &= QH_2 \Rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[QH_2]} + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 = \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[QH_2]} + 2.303 \frac{RT}{F} \lg [H^+] = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[QH_2]} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} = \text{const} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} \end{aligned}$$

$$E_k = \text{const}_1 - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

$$E_a = \text{const}_2 - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Электрохимический процесс является обратимым, если $\Delta E_p = E_a - E_k$ равно $0.059/n$ В (n – число электронов), а $I_a/I_k = 1$. Если не выполняется первое условие, но $I_a/I_k \approx 1$, то процесс называют квазиобратимым.

5. Окисление катехина в хинон является (отметьте правильный ответ):

обратимым квазиобратимым необратимым

Циклическая вольтамперометрия может быть использована и для количественного анализа, что основано на линейной зависимости катодного или анодного тока пика от концентрации. Для построения калибровочной кривой были измерены значения анодного тока (I_a) для ряда стандартных растворов, представленные в таблице.

c , мМ	0.05	0.15	0.25	0.50
I_a , мкА	1.20	2.06	3.94	7.15

6. Запишите выражение для калибровочной прямой.

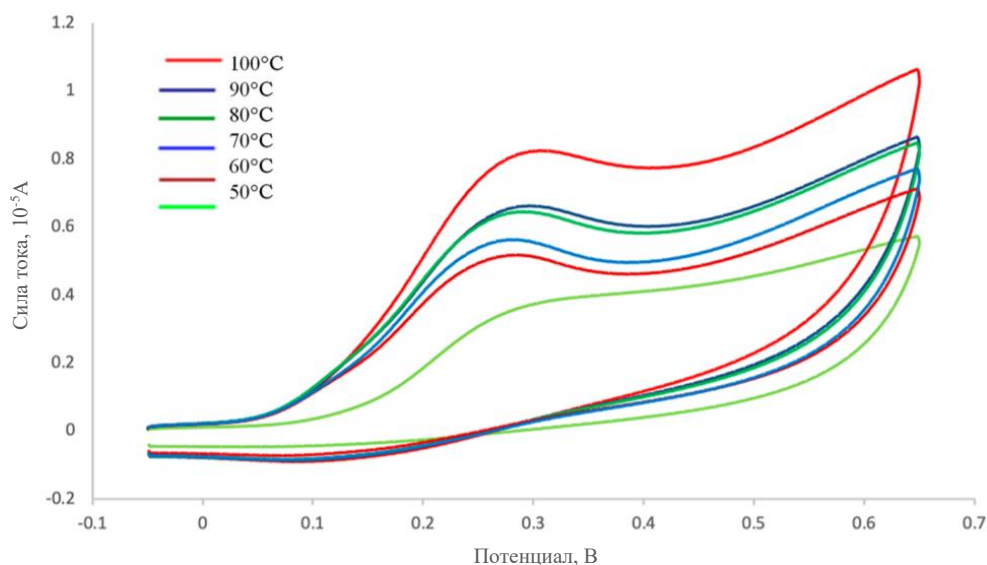
Расчёты:

Принимается расчёт любым корректным способом (построение графика, статистика на калькуляторе, расчёт по парам точек и др.).

$$I(\text{мкА}) = a + b \cdot c(\text{мМ})$$

Выражение для калибровочной прямой: $I(\text{мкА}) = 0.3588 + 13.59 \cdot c(\text{мМ})$

Стоит ожидать, что такие сложные растворы, как чай, содержат очень много редокс-активных веществ, однако считается, что только флавоноиды способны обеспечивать появление тока при потенциалах ниже 400 мВ. Образцы чая *Earl Gray* были приготовлены путём замачивания чайного пакетика в 200 мл деионизованной воды при разных температурах, после чего по 1 мл полученных растворов разбавили до объёма 50 мл с помощью фосфатного буфера (рН 7). Вольтамперограммы образцов представлены на рисунке.



7. Оцените массу катехина (мг), которая переходит из чайного пакетика в раствор, для каждого образца.

Расчёты:

$$m(\text{мг}) = Mn = M \cdot \frac{I - a}{b} \cdot V_{\text{кон.}} \cdot \frac{V_{\text{нач.}}}{V_{\text{аликв.}}} = 290 \cdot \frac{I(\text{мкА}) - 0.3588}{13.59} \cdot 0.050 \cdot \frac{200}{1}$$

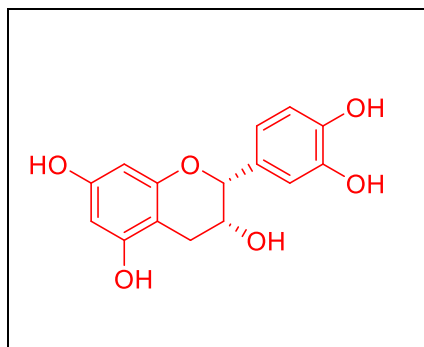
Примерные значения I (мкА) из графика: 3.5; 5.2; 5.7; 6.2; 6.6; 8.3

Массы катехина:

50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
$m = 670$ мг	$m = 1033$ мг	$m = 1139$ мг	$m = 1246$ мг	$m = 1331$ мг	$m = 1694$ мг

Интересной особенностью при заваривании чая является то, что концентрация катехина в растворе возрастает с увеличением температуры не за счёт улучшения экстракции, а за счёт термической эпитеризации эпикатехина, также переходящего в раствор при заваривании, в катехин.

8. Напишите структурную формулу эпикатехина, если эпитеризация происходит при 3-ем положении гетероциклического кольца.

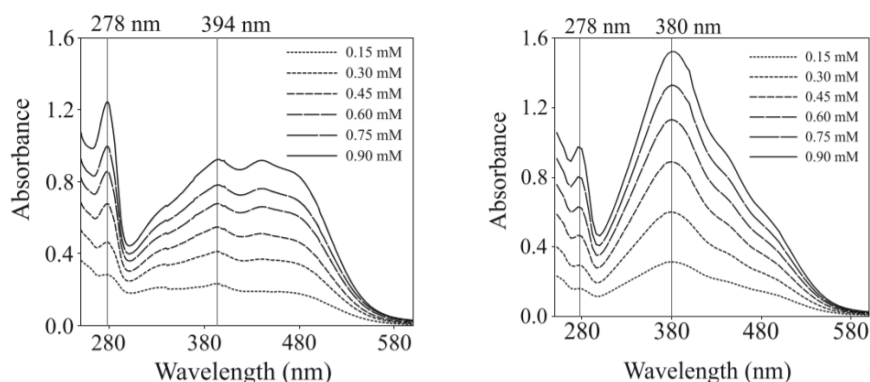


9. Объясните, почему с помощью метода циклической вольтамперометрии удалось различить катехин от его эпитера. Можно ли теоретически определить содержание каждого из них в одном растворе с помощью данного метода анализа?

Ваш ответ:

Катехин и эпикатехин имеют, по-видимому, разные потенциалы, которые будут представлены на циклической вольтамперограмме отдельными пиками. Теоретически определить содержание каждого из изомеров можно, если задать изменение потенциала, при котором будут видны эти два пика. Тогда содержание эпикатехина определяется аналогично катехину – сначала строится калибровочная прямая по стандартным растворам, а затем определяется содержание каждого изомера по силе тока соответствующего пика.

Использование спектрофотометрии для количественного анализа катехина и эпикатехина в сложных смесях затруднено в связи с перекрыванием их сигналов с многими другими органическими веществами (оба вещества имеют максимум поглощения при $\lambda = 278$ нм и практически одинаковый коэффициент экстинции). В то же время, катехин и эпикатехин можно селективно окислить и таким образом отличить от остальных веществ с помощью фермента тирозиназы, окисляющей *o*-дифенолы в *o*-хиноны. При этом спектры поглощения после окисления индивидуальных веществ выглядят следующим образом (слева – продукт окисления катехина, справа – эпикатехина):



10. Предложите, на какой длине волны можно проводить измерения, чтобы оптическая плотность линейно зависела от общей концентрации катехина и эпикатехина в смеси. Как называется данная длина волны?

Ваш ответ:

Для определения общей концентрации веществ в смеси можно проводить измерения при такой длине волны, при которой молярные коэффициенты экстинкции веществ равны. Тогда оптическая плотность будет прямо пропорциональна общей концентрации веществ в растворе. Такую длину волны называют изобестической точкой, в данном случае это может быть, например, 450 нм.

Рассмотрим равновесие эимеризации *эпикатехин* \rightleftharpoons *катехин*, описываемое константой равновесия K . Если в растворе установилось равновесие, то оптическая плотность зависит линейно от общей концентрации эпикатехина и катехина при любых длинах волн.

11. Оптическая плотность равновесной смеси эпикатехина и катехина с общей концентрацией c_0 составила A . Измерения проводили на некоторой длине волны λ , при которой молярные коэффициенты экстинкции катехина и эпикатехина составляют ε_1 и ε_2 , соответственно. Длина оптического пути l . Выведите выражение для нахождения константы равновесия K .

Расчёты:

$$A = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 (c_0 - c_1) = l c_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \varepsilon_2 l c_0 \Rightarrow c_1 = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{c_1}{c_0 - c_1} = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(c_0 - c_1)} = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(c_0 - \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right)} = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{l(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) c_0 - A + \varepsilon_2 l c_0} = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{\varepsilon_1 l c_0 - A}$$

$$K = \frac{A - \varepsilon_2 l c_0}{\varepsilon_1 l c_0 - A}$$

Кинетический изотопный эффект

Часть 1. Взятый в избытке дейтерозамещенный метан, CHD_3 , хлорировали на свету при 42°C . Состав смеси продуктов изучили масс-спектрометрически:

m/z	Интенсивность пика (у.е.)
52	1.55
53	1.81
54	4.64
55	5.43

1. По этим данным рассчитайте величину изотопного эффекта r_H/r_D , если пиков с большим отношением m/z не обнаружено. Примите, что углерод представлен только изотопом ^{12}C .

Проведём соотнесение пиков и веществ

m/z	Интенсивность пика (у.е.)	Вещество
52	1.55	$\text{CHD}_2^{35}\text{Cl}$
53	1.81	$\text{CD}_3^{35}\text{Cl}$
54	4.64	$\text{CHD}_2^{37}\text{Cl}$
55	5.43	$\text{CD}_3^{37}\text{Cl}$

Из этих данных следует, что $\frac{v(\text{CD}_3\text{Cl})}{v(\text{CHD}_2\text{Cl})} = \frac{1.81+5.43}{1.55+4.64} = 1.17 = \frac{r_H}{3r_D} \rightarrow \frac{r_H}{r_D} = 3.51$ (1 балл)

2. Время полупревращения в условиях эксперимента составило 25 с. Рассчитайте время полупревращения при хлорировании CD_4 в тех же условиях.

$$\tau_{1/2} \sim \frac{1}{k_{\text{набл}}} \rightarrow \frac{(\tau_{1/2})_{\text{CD}_4}}{(\tau_{1/2})_{\text{CHD}_3}} = \frac{(k_{\text{набл}})_{\text{CHD}_3}}{(k_{\text{набл}})_{\text{CD}_4}} = \frac{3k_D + k_H}{4k_D} = 0.75 + \frac{3.51}{4} = 1.63 \rightarrow (\tau_{1/2})_{\text{CD}_4} = 41 \text{ с (1 балл)}$$

3. Рассчитайте разницу энергий Гельмгольца активации при отрыве протия и дейтерия, $\Delta F_H^\ddagger - \Delta F_D^\ddagger$. Ответ приведите в см^{-1} .

$$RT \ln \frac{k_D}{k_H} = \Delta F_H^\ddagger - \Delta F_D^\ddagger = -3290 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -274 \text{ см}^{-1} \text{ (1 балл)}$$

4. При какой температуре нужно проводить хлорирование, чтобы в смеси продуктов было одинаковое количество монохлорметанов? Примите, что ΔS^\ddagger не зависит от температуры.

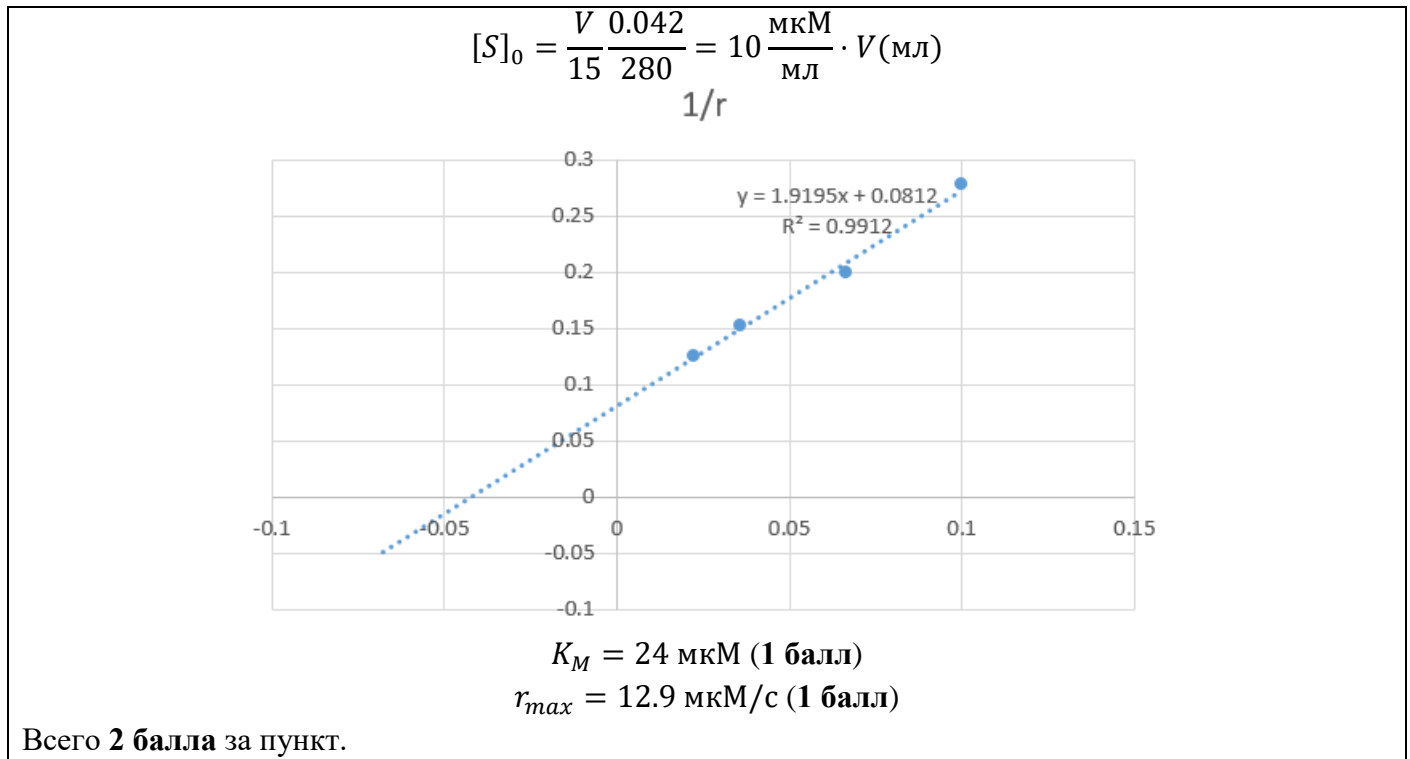
$$\frac{v(\text{CD}_3\text{Cl})}{v(\text{CHD}_2\text{Cl})} = 1 = \frac{r_H}{3r_D} = \frac{k_H}{3k_D} \rightarrow \frac{k_H}{k_D} = 3 = e^{-\frac{\Delta F_H^\ddagger - \Delta F_D^\ddagger}{RT}} = 359 \text{ K (86 }^\circ\text{C)} \text{ (1 балл)}$$

Часть 2. Известно, что в реакциях, катализируемых ферментами, величина изотопного эффекта при замене в субстрате H на D часто достигает аномально высоких значений – несколько десятков и выше. При этом возникает специфический тип ингибирования, ингибирование изотопомером. Рассмотрим данное явление на примере реакции окисления линолевой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$) кислородом воздуха, катализируемой ферментом липоксигеназой ($M = 99 \text{ кДа}$). Учтите, что для данного фермента не наблюдается субстратное ингибирование, а система находится в насыщении по кислороду.

В ячейке были смешаны 1.8 мл раствора липоксигеназы (0.05 г/л) и разные объёмы раствора субстрата (42 мг/л). Общий объём смеси доводился водным буферным раствором до 15 мл.

V(субстрат), мл	r ₀ , нмоль/с
1.0	54
1.5	75
2.8	98
4.5	120

5. Рассчитайте K_M (в мкМ) и r_{max} (в мкМ/с).



Подобный эксперимент в тех же условиях был проведен с эквимольной смесью дейтерированного и недейтерированного субстрата (общая концентрация линолеата 40 мкМ). Начальная скорость реакции составила 210 мкМ/мин.

6. Рассчитайте константу ингибирования K_I и укажите тип ингибирования.

Полностью конкурентное ингибирование

$$r_0 = \frac{r_{max} [S_H]_0}{K_M \left(\frac{[S_D]_0}{K_I} + 1 \right) + [S_H]_0} = \frac{12.9 \cdot 20}{24 \cdot \left(\frac{20}{K_I} + 1 \right) + 20} = \frac{210}{60} = 3.5 \text{ мкМ/с}$$

$K_I = 16 \text{ мкМ (1 балл)}$

7. По полученным данным с учётом различий в превращении дейтерированного и недейтерированного субстрата рассчитайте константы скорости (k₁, k₋₁, k₂) в двустадийной схеме Михаэлиса-Ментен и укажите их размерности.

Основное предположение: константы скорости образования и диссоциации субстрат-ферментного комплекса одинаковы для дейтерированного и недейтерированного линолеата, поэтому константа ингибирования равна константе диссоциации субстрат-ферментного комплекса.

Данное предположение, выраженное в виде формул – **0.5 балла**, расчёт констант по **0.5 балла**. Всего **2 балла** за пункт.

$$[E]_0 = \frac{1.8}{15} \frac{0.05}{99000} = 61 \text{ нМ}$$

$$k_2 = \frac{r_{max}}{[E]_0} = 211 \text{ c}^{-1}$$

$$K_S = K_I = \frac{k_{-1}}{k_1} = 16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

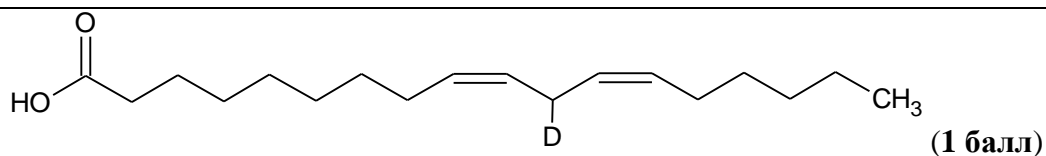
$$K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} = \frac{k_2}{k_1} + K_I = 24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$k_1 = 2.6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$

$$k_{-1} = 416 \text{ c}^{-1}$$

$$k_2 = 211 \text{ c}^{-1}$$

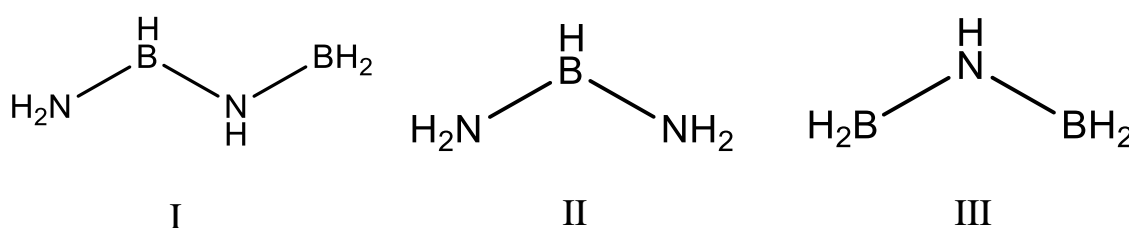
8. Предложите структуру монодейтерированной линолевой кислоты, которая бы соответствовала наблюдаемому высокому КИЭ.



Спектроскопия аминоборанов

Азот и бор известны тем, что могут образовывать донорно-акцепторную связь. Благодаря этому существует множество соединений азота, бора и водорода, аналогичных органическим. В частности, возможно образование сопряженных аминоборанов.

1) Изобразите углеродные аналоги следующих аминоборанов (π -связи и заряды не показывайте):



I	II	III
Бутадиен-1,3	Аллильный анион	Аллильный катион
		(3 балла)

К электронам, находящимся на π -орбиталях молекул I, II и III, можно применить модель частицы в одномерном ящике.

2) Сколько электронов находятся в ящике в случае каждой из молекул?

I	II	III
4 электрона	4 электрона	2 электрона
		(1,5 балла)

3) Известно, что энергия перехода из основного в первое возбужденное состояние составляет 9,236 эВ для молекулы II и 6,730 эВ для молекулы III. Оцените размеры ящика для этих молекул. Ответ приведите в Å.

$$L(II) = \sqrt{\frac{h^2(3^2 - 2^2)}{8m\Delta E(II)}} = 4,512 \text{ \AA}$$

$$L(III) = \sqrt{\frac{h^2(2^2 - 1^2)}{8m\Delta E(III)}} = 4,094 \text{ \AA}$$

(8 баллов)

Длину ящика можно оценить, как линейную функцию от числа атомов азота и бора: $L = l(B) \cdot n(B) + l(N) \cdot n(N)$.

4) Определите параметры $l(B)$ и $l(N)$. Ответ приведите в \AA .

$$L(II) = 2l(N) + l(B) = 4,512 \text{ \AA}$$

$$L(III) = l(N) + 2l(B) = 4,094 \text{ \AA}$$

$$l(B) = 1,226 \text{ \AA}$$

$$l(N) = 1,643 \text{ \AA}$$

(3 балла)

5) Дайте объяснение полученным значениям.

Из-за большой разницы электроотрицательностей π -электроны сосредоточены в основном вокруг азота, а около бора электронная плотность отсутствует. Это приводит к тому, что добавление бора в сопряженную систему увеличивает размеры ящика в меньшей степени, чем добавление азота, несмотря на то, что радиус бора больше, чем радиус азота.

(3 балла)

6) Оцените энергию перехода в первое возбужденное состояние для молекулы I. Ответ приведите в эВ.

$$L(I) = 2l(N) + 2l(B) = 5,738 \text{ \AA}$$

$$\Delta E(I) = \frac{h^2(3^2 - 2^2)}{8mL(I)} = 5,711 \text{ эВ}$$

(5 баллов)

Частоты колебаний в см^{-1} молекулы $\text{NB}=\text{NH}$ приведены в таблице.

3711	2775	1786
677	677	461
461		

7) Какие из приведенных частот соответствуют валентным колебаниям связей в молекуле? Соотнесите связи и соответствующие частоты.

$$\nu(\text{B-H}) = 2775 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu(\text{N-H}) = 3711 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu(\text{B-N}) = 1786 \text{ см}^{-1}$$

(1,5 балла)

8) Частоты каких валентных колебаний значительно изменятся при замещении водородов на дейтерий? Оцените изменение энергии нулевых колебаний (ZPVE) при изотопном замещении. Ответ приведите в кДж/моль.

$$\nu(\text{B-D}) = 2044 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu(\text{N-D}) = 2712 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{ZPVE}(\text{D}) - \text{ZPVE}(\text{H}) = (\nu(\text{B-D}) + \nu(\text{N-D}))/2 - (\nu(\text{B-H}) + \nu(\text{N-H}))/2 =$$

$$= -865 \text{ см}^{-1} = -10,35 \text{ кДж/моль}$$

(5 баллов)