Константы

Число Авогадро, N_A	6.022×10^{23} моль$^{-1}$
Элементарный заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Универсальная газовая постоянная, R	8.314 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	96 485 Кл моль$^{-1}$
Постоянная Планка, h	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_{\text{К}} = T_{\circ\text{C}} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	1 пм $= 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	1 нм $= 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	1 мкм $= 1 \times 10^{-6}$ м

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Содержание

Задача №1. Заряженная термохимия (10%) **3**

Задача №2. Заряженная аналитика (10%) **5**

Задача №3. Кристаллические решетки (10%) **9**

Задача №4. Пожелтевшая угадайка (10%) **11**

Задача №5. Ювенильный Гормон (10%) **12**

Задача №6. Когда-то давно… (10%) **13**

Задача №7. Сильный, но победимый (10%) **15**

Задача №1. Заряженная термохимия

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	Всего	Вес
1	3	3	3	3	3	2	2	20	10

1.1 (1 балл)

Стоит ожидать, что увеличение ионной составляющей будет расти при увеличении разности между электроотрицательностями образующих связь атомов. Известно, что наиболее электроотрицательным элементом является фтор, а наименее - цезий, поэтому молекула - CsF. Принимается также вариант FrF.
Указание на молекулу - 1 балл
Наличие фтора или цезия в частице - 0.5 балла

1.2 (3 балла)

Среднеарифметическое значение одних и тех же чисел всегда больше среднегеометрического, равны они лишь при одинаковых значениях двух чисел. Запишем неравенство их разницы для связи X−H:

$$\frac{E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) + E_{\text{св}}(\text{H}-\text{H})}{2} - \sqrt{E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) \times E_{\text{св}}(\text{H}-\text{H})} < 20$$

$$\frac{E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) + 433}{2} - \sqrt{E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) \times 433} < 20$$

При равенстве уравнение имеет два решения:

$$E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) = 736\ \text{кДж моль}^{-1}$$

$$E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) = 210\ \text{кДж моль}^{-1}$$

Выше 736 и ниже 210 разница оказывается больше 20, тогда диапазон:

$$210 < E_{\text{св}}(\text{X}-\text{X}) < 736$$

Верный диапазон – 3 балла
Отсутствие верхней или нижней границы – 1.5 балла

1.3 (3 балла)

Рассчитаем $E_{\text{ков}}$ для всех приведённых в таблице молекул обоими способами:

Молекула	NaH	HI
$E_{\text{св}}$, кДж моль$^{-1}$	219	299
$E_{\text{ков}}$ (ср. арифм.), кДж моль$^{-1}$	$\frac{77+433}{2} = 255$	$\frac{151+433}{2} = 292$
$E_{\text{ков}}$ (ср. геом.), кДж моль$^{-1}$	$\sqrt{77 \times 433} = 183$	$\sqrt{151 \times 433} = 256$

$E_{\text{ков}}$ NaH, рассчитанное через среднее арифметическое, оказалась больше $E_{\text{св}}$, что противоречит условию о том, что ковалентная составляющая должна быть меньше наблюдаемой энергии связи. Следовательно, искомый вариант - подход на основе среднего арифметического для молекулы NaH.
Указание на подход и молекулу – по 1.5 баллу
Ответ без расчёта – 0 баллов

1.4 (3 балла)

Энтальпия этого процесса рассчитывается из соответствующих значений энергии связи:

$$\Delta H = E_{\text{св}}(\text{H}{-}\text{I}) - E_{\text{ков}}(\text{H}{-}\text{I})$$

Рассчитаем $E_{\text{ков}}$ двумя способами:

Молекула	HI
$E_{\text{св}}$, кДж моль$^{-1}$	299
$E_{\text{ков}}$ (ср. арифм.), кДж моль$^{-1}$	$\frac{151+433}{2} = 292$
$E_{\text{ков}}$ (ср. геом.), кДж моль$^{-1}$	$\sqrt{151 \times 433} = 256$

Тогда изменение энтальпии для каждого подхода следующее:

$$\Delta H(\text{ср. арифм.}) = 299 - 292 = 7 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{ср. геом.}) = 299 - 256 = 43 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Расчёт двух величин энтальпии – по 1.5 балла

1.5 (3 балла)

Запишем энтальпии реакций, необходимые для построения термохимического цикла:

$\text{H} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\Delta H = I(\text{H}) = 1312 \text{ кДж моль}^{-1}$
$\text{H} + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}^-$	$\Delta H = A_e(\text{H}) = -73 \text{ кДж моль}^{-1}$
$\text{I} \longrightarrow \text{I}^+ + \text{e}^-$	$\Delta H = I(\text{I}) = 1008 \text{ кДж моль}^{-1}$
$\text{I} + \text{e}^- \longrightarrow \text{I}^-$	$\Delta H = A_e(\text{I}) = -295 \text{ кДж моль}^{-1}$
$\text{H}^+\text{I}^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$	$\Delta H = E_{\text{ион}}(\text{H}^+\text{I}^-)$
$\text{H}^-\text{I}^+ \longrightarrow \text{H}^- + \text{I}^+$	$\Delta H = E_{\text{ион}}(\text{H}^-\text{I}^+)$

Выражая энтальпию реакции $\text{H}^+\text{I}^- \longrightarrow \text{H}^-\text{I}^+$ из этих значений, получим:

$$\Delta H = E_{\text{ион}}(\text{H}^+\text{I}^-) - E_{\text{ион}}(\text{H}^-\text{I}^+) - I(\text{H}) + A_e(\text{H}) + I(\text{I}) - A_e(\text{I}) =$$
$$= -1312 + (-73) + 1008 - (-295) = -82 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$E_{\text{ион}}$ для обеих форм вычисляются по одной и той же формуле для взаимодействия двух точечных зарядов. Поскольку в расчёте используются одинаковые значения зарядов и расстояния между ними, $E_{\text{ион}}(\text{H}^+\text{I}^-) = E_{\text{ион}}(\text{H}^-\text{I}^+)$, и эти величины сокращаются.

Энтальпия реакции получилась отрицательной, что явно расходится как с устоявшимися представлениями о распределении зарядов в HI, так и с приведёнными в тексте задачи парциальными зарядами $\text{H}^{0.08+}\text{I}^{0.08-}$. Объясняется это тем, что рассматриваемые энергии ионизации и сродства к электрону относятся к превращениям отдельных атомов без учёта их стабилизации за счёт образования связи. Наибольший вклад при этом вносит ионизация водорода, поскольку несвязанный H^+ является исключительно нестабильной частицей.

Расчёт энтальпии – 2 балла
Верное объяснение – 1 балл

1.6 (3 балла)

Для расчёта нам нужны $E_{\text{св}}$(H–I), I(H), A_e(I) и $E_{\text{ион}}$(H–I). Рассчитаем последнее по формуле, не забывая перевести в кДж моль$^{-1}$:

$$E_{\text{ион}} = k \times \frac{|q_1 q_2|}{r} = 8.988 \times 10^9 \times \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2}{161 \times 10^{-12}} \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{1000} = 863\ \text{кДж моль}^{-1}$$

Энтальпия реакции:

$$\Delta H = E_{\text{св}}(\text{H–I}) - E_{\text{ион}}(\text{H–I}) + I(\text{H}) + A_e(\text{I}) = 299 - 863 + 1312 - 295 = 453\ \text{кДж моль}^{-1}$$

Исключительно ионная форма ожидаемо оказалось менее стабильной.
Расчёт $E_{\text{ион}}$ – 1 балл
Расчёт энтальпии – 2 балла

1.7 (2 балла)

Рассчитаем заряд из дипольного момента:

$$q = \frac{\mu}{l} = \frac{8.97 \times 3.34 \times 10^{-30}}{2.36 \times 10^{-10}} = 1.269 \times 10^{-19}\ \text{Кл}$$

Для нахождения парциальных зарядов используем значение элементарного заряда:

$$\frac{q}{e} = \frac{1.269 \times 10^{-19}}{1.602 \times 10^{-19}} = 0.79$$

Значит, парциальные заряды в газообразном хлориде натрия составляют $\text{Na}^{0.79+}\text{Cl}^{0.79-}$.
Расчёт парциальных зарядов – 2 балла

1.8 (2 балла)

Из данных парциальных зарядов получаем, что вклад $\alpha = 0.08$. Из уже рассчитанных $E_{\text{ков}}$ и $E_{\text{ион}}$ находим $E_{\text{св}}$:

$$E_{\text{св}} = 0.08 \times 863 + (1 - 0.08) \times 292 = 338\ \text{кДж моль}^{-1}$$

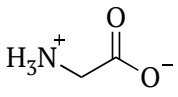
Эта величина отличается от экспериментальной энергии связи, поскольку подходы, рассматриваемые в данной задаче, не являются строгими.
Расчёт $E_{\text{св}}$ – 2 балла

Задача №2. Заряженная аналитика

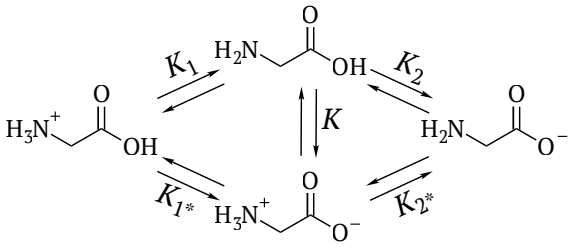
2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего	Вес(%)
1	2	1	5	3	2	6	20	10

2.1 (1 балл)

Структура цвиттер-иона:



Для большей наглядности последующих пунктов запишем схему равновесий на примере глицина:



Структурная формула – 1 балл

2.2 (2 балла)

a) Нейтральная структура в форме цвиттер-иона полярнее незаряженной, поэтому увеличение полярности растворителя будет смещать равновесие в сторону $HA^{\pm}$ (подобное растворяется в подобном), а уменьшение – в сторону HA. Так как вода обладает большей полярностью, чем этанол, то K(в воде) > K(в этаноле).

b) В растворе аминокислота окружена полярными молекулами воды, которые стабилизируют положительно и отрицательно заряженные ионы за счёт образования сольватной оболочки, что не позволяет им «схлопнуться». В газовой фазе подобная оболочка отсутствует, поэтому и образование цвиттер-иона невыгодно, тогда K(в воде) > K(в газовой фазе).

а) Верное неравенство – 1 балл
б) Верное неравенство – 1 балл

2.3 (1 балл)

Запишем выражения для констант:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA]}{[H_2A^+]} \qquad K_{1*} = \frac{[H^+][HA^{\pm}]}{[H_2A^+]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad K_{2*} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA^{\pm}]}$$

$$K = \frac{[HA^{\pm}]}{[HA]} = \frac{K_{1*}}{K_1} = \frac{K_2}{K_{2*}}$$

Два выражения – по 0.5 балла

2.4 (5 баллов)

Выразим через соответствующие константы равновесия:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA]}{[H_2A^+]} \qquad K_{1*} = \frac{[H^+][HA^{\pm}]}{[H_2A^+]}$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+]\left([HA] + [HA^{\pm}]\right)}{[H_2A^+]} = \frac{[H^+][HA]}{[H_2A^+]} + \frac{[H^+][HA^{\pm}]}{[H_2A^+]} = K_1 + K_{1*}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad K_{2*} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA^\pm]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA] + [HA^\pm]} = \frac{1}{\frac{[HA]}{[H^+][A^-]} + \frac{[HA^\pm]}{[H^+][A^-]}} = \frac{1}{\frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_{2*}}}$$

$$\frac{1}{K_{a2}} = \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_{2*}}$$

Константы отдельных форм выразим через K:

$$K = \frac{[HA^\pm]}{[HA]} \implies [HA^\pm] = K[HA]$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HA]}{[H_2A^+]} = \frac{[H^+] \times \frac{[HA^\pm]}{K}}{[H_2A^+]} = \frac{K_{1*}}{K}$$

$$K_{a1} = K_1 + K_{1*} = \frac{K_{1*}}{K} + K_{1*}$$

$$\text{при } K >> 1 \implies K_{a1} \approx K_{1*}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+][A^-]}{\frac{[HA^\pm]}{K}} = KK_{2*}$$

$$K_{a2} = \frac{1}{\frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_{2*}}} = \frac{1}{\frac{1}{KK_{2*}} + \frac{1}{K_{2*}}}$$

$$\text{при } K >> 1 \implies K_{a2} \approx \frac{1}{\frac{1}{K_{2*}}} = K_{2*}$$

Таким образом, измеряемые в водном растворе константы кислотности можно считать равными константам для цвиттер-иона.

Выражения для констант – по 1.5 балла
Упрощения для водного раствора – по 1 баллу

2.5 (3 балла)

Равновесие, соответствующее K_1, можно представить так:

$$R{-}NH_3^+ \rightleftharpoons R{-}NH_2 + H^+$$

С учётом ограничения на количество атомов на роль R–NH_2 подходит только метиламин CH_3NH_2.

Аналогично для K_2:

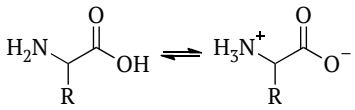
$$R{-}COOH \rightleftharpoons R{-}COO^- + H^+$$

Подходящие по количеству атомов молекулы – уксусная (CH_3COOH) и муравьиная (HCOOH) кислоты. Строение уксусной кислоты ближе к строению рассматриваемых аминокислот, поэтому она является более предпочтительным вариантом.

Указание на метиламин – 1.5 балла
Указание на уксусную кислоту – 1.5 балла
Указание на муравьиную кислоту – 1 балл

2.6 (2 балла)

Равновесие, описываемой константой K, записывается следующим образом:



Если брать в расчёт только функциональные группы, то реакцию можно записать так:

$$R{-}NH_2 + R{-}COOH \rightleftharpoons R{-}NH_3^+ + R{-}COO^-$$

В п. **3** мы выявили, что приведённые константы кислотности K_{a1} и K_{a2} для водного раствора равны константам K_{1*} и K_{2*}, соответственно, для цвиттер-иона.

Равновесие для K_{1*} запишем как:

$$R{-}COOH \rightleftharpoons R{-}COO^- + H^+$$

А для K_{2*}:

$$R{-}NH_3^+ \rightleftharpoons R{-}NH_2 + H^+$$

Тогда выражение для K и его значение:

$$K = \frac{K_{1*}}{K_{2*}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = \frac{10^{-2.20}}{10^{-9.09}} = 7.8 \times 10^6$$

Расчёт константы – 2 балла

2.7 (6 баллов)

В эфире невозможно образование аниона $R{-}COO^-$, следовательно, единственное существующее для него равновесие:

$$R{-}NH_3^+ \rightleftharpoons R{-}NH_2 + H^+$$

Поскольку в нейтральной форме эфира зарядов не содержится, то это равновесие соответствует константе K_1. Константы для цвиттер-иона в водном растворе, как мы выяснили, равны измеряемым константам, поэтому для глицина $K_{1*} = 10^{-pK_{a1}} = 10^{-2.34} = 4.57 \times 10^{-3}$ и $K_{2*} = 10^{-pK_{a2}} = 10^{-9.87} = 1.35 \times 10^{-10}$.

При добавлении HCl к эфиру образуется гидрохлорид $R{-}NH_3^+$. Поскольку количества HCl и эфира равны, то концентрация гидрохлорида с учётом разбавления равна $\frac{50\times0.1}{50+50} = 0.05$ М. Концентрацию $[R{-}NH_2]$ можно считать равной концентрации $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.54} = 2.88 \times 10^{-5}$. Поскольку концентрация мала, то $[R{-}NH_3^+]$ приблизительно равна концентрации эфира. Найдём значение константы кислотности:

$$K_a(\text{эфира}) = \frac{[H^+][RNH_2]}{[RNH_3^+]} = \frac{(2.88 \times 10^{-5})^2}{0.05} = 1.66 \times 10^{-8} = K_1$$

Этих констант достаточно для нахождения K и K_{2*}, исходя из полученного выше выражения:

$$K = \frac{K_{1*}}{K_1} = \frac{4.57 \times 10^{-3}}{1.66 \times 10^{-8}} = 2.75 \times 10^5$$

$$K_2 = K \times K_{2*} = 2.75 \times 10^5 \times 1.35 \times 10^{-10} = 3.71 \times 10^{-5}$$

Указание на константу – 1 балл
Расчёт K_{1*} и K_{2*} – по 1 баллу
Расчёт K_1, K_2 и K – по 1 баллу

Задача №3. Кристаллические решетки

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего	Вес
6	3	17	2	4	6	3	4	45	10

3.1 (6 баллов)

Заполнение пустот следующее:

Соединение	Пустоты	Степень заполнения
Сфалерит	Тетраэдрические	50%
Галит	Октаэдрические	100%
Флюорит	Тетраэдрические	100%

По 1 баллу за каждую ячейку таблицы

3.2 (3 балла)

Количество атомов на элементарную ячейку исходя из структуры: N(синих) = $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$; N(оранжевых) = $12 \times 1/4 + 8 + 1 = 12$. Тогда соотношение элементов равняется 4 : 12 = 1 : 3. При этом происходит полное заполнение пустот как октаэдрических, так и тетраэдрических.

Соотношение элементов – 2 балла
Полное заполнение обоих типов пустот – 1 балл

3.3 (17 баллов)

Исходя из кристаллографических параметров можно рассчитать молярные массы соединений:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{2.01 \times \left(4.62 \times 10^{-8}\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23}}{4} = 29.84\ \text{г моль}^{-1}$$

$$M(\mathbf{B}) = \frac{2.64 \times \left(4.03 \times 10^{-8}\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23}}{4} = 26.01\ \text{г моль}^{-1}$$

A имеет структуру анти-флюорита, следовательно его формула – $\mathbf{L}_2$O. Откуда M(**L**) = (29.84 – 16)/2 = 6.92 г моль$^{-1}$ = M(Li). Тогда **L** – Li, **A** – Li_2O, и исходя из молярной массы **C** – LiF.

Состав **X** может быть либо LiK_3, либо Li_3K, а **Y** – KF_3. Для реакции между ними с образованием **K** и LiF, составу **X** должна соответствовать формула Li_3K. В таком случае реакция следующая: $Li_3K + KF_3 \longrightarrow 2\,K + 3\,LiF$. Из данных в условии масс:

$$m(\mathbf{K}) = \frac{m(\mathbf{X})}{M(\mathbf{X})} \times M(\mathbf{K}) \times 2 = \frac{420}{3 \times 7 + M(\mathbf{K})} \times M(\mathbf{K}) \times 2 = 764$$

В зависимости от точности M(**K**) оказывается в диапазоне 208 – 210 г моль$^{-1}$. Исходя из этого и трёхвалентности элемента **K** – Bi. Тогда все неизвестные соединения:

X	Y	A	B	C	K	L
Li_3Bi	BiF_3	Li_2O	Bi_2O_3	LiF	Bi	Li

Уравнения реакций:

1. $2\,Li_3Bi + 3\,O_2 \longrightarrow 3\,Li_2O + Bi_2O_3$
2. $2\,Li_3Bi + 6\,H_2O \longrightarrow 6\,LiOH + 2\,Bi + 3\,H_2$
3. $Li_3Bi + BiF_3 \longrightarrow 2\,Bi + 3\,LiF$

7 вещество по 2 балла
3 реакции по 1 баллу

3.4 (2 балла)

Атом висмута в структуре связан с 14 атомами лития: восемью с КЧ = 4 и четырьмя с КЧ = 6.

3.5 (4 балла)

Расчёт радиусов:

$$r_\text{т}(Li^+) = \frac{a_{Li_2O}\sqrt{3}}{4} - r(O^{2-}) = \frac{4.62\sqrt{3}}{4} - 1.42 = 0.58\ \text{Å}$$

$$r_\text{о}(Li^+) = \frac{a_{LiF}}{2} - r(F^-) = \frac{4.08}{2} - 1.33 = 0.685\ \text{Å}$$

По 2 балла за расчет

3.6 (6 баллов)

Для определения радиуса висмута, сначала надо вычислить параметр ячейки Li_3Bi:

$$a_{Li_3Bi} = \left(\frac{4 \times (6.94 \times 3 + 209.0)}{6.022 \times 10^{23} \times 5.10 \times 10^6}\right)^{\frac{1}{3}} = 6.69\ \text{Å}$$

Если висмут соприкасается с тетраэдрическим литием, то его радиус:

$$r(Bi^{3-}) = \frac{a_{Li_3Bi}\sqrt{3}}{4} - r_\text{т}(Li^+) = \frac{6.69\sqrt{3}}{4} - 0.58 = 2.32\ \text{Å}$$

Если с октаэдрическим:

$$r(Bi^{3-}) = \frac{a_{Li_3Bi}}{2} - r_\text{о}(Li^+) = \frac{6.69}{2} - 0.685 = 2.66\ \text{Å}$$

Более правдоподобным является результат, полученный при соприкосновении с тетраэдрическим литием (2.32 Å), поскольку во втором случае, на основе радиусов атомов, будет происходить наложение атомов висмута на атомы лития в тетраэдрическом окружении.

Параметр ячейки - 2 балла
Радиус, рассчитанный двумя способами – по 2 балла

3.7 (3 балла)

Для отсутствия соприкосновений, радиус висмута должен быть меньше половине кратчайшего расстояния между ними:

$$\frac{a_{Li_3Bi}\sqrt{2}}{4} = \frac{6.69\sqrt{2}}{4} = 2.37\ Å$$

$$r(Bi^{3-}) < 2.37\ Å$$

3.8 (4 балла)

Всего в элементарной ячейке присутствуют 16 атомов. Из условия, что каждый элемент занимает только один тип позиций в структуре, и при этом из всех позиций только центры октантов имеют тетраэдрическое окружение, то один из элементов обязательно должен занять только эту позицию, при этом на элементарную ячейку будет приходиться 8 атомов данного элемента. Найдём его молярную массу:

Молярная масса элементарной ячейки **Z**:

$$M(\mathbf{Z}) = 6.59 \times \left(5.95 \times 10^{-8}\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23} = 835.94\ \text{г моль}^{-1}$$

Молярная масса элемента:

$$M = \frac{835.94\omega}{8}$$

Массовой доле 60.81% соответствует $M = 63.54\ \text{г моль}^{-1}$, что равняется молярной массе меди. Остальным элементам, в зависимости от занимаемых позиций, на элементарную ячейку может приходится от 1 до 7 атомов. Подбирая различное число атомов, для массовой доли 12.91% адекватными вариантами оказываются Al в случае 4 атомов и Ag в случае 1 атома. Тогда число атомов третьего элемента либо 4, либо 1, и только в случае 4 атомов массовая доля 26.28% даёт адекватный вариант в виде Mn. Тогда состав **Z** – $MnCu_2Al$.

4 балла за формулу Z

Задача №4. Пожелтевшая угадайка

4.1	4.2	4.3	4.4	Всего	Вес(%)
16	16	2	2	36	10

4.1 (16 баллов)

A – AsH_3

A_1 – As_2H_4

B – Ag

C – Ag_3AsO_3

D – As_2S_3

E – Na_3AsS_4

F – As_2S_5

G – Na_3AsO_4

Каждое вещество - 2 балла

4.2 (16 баллов)

(реакция 1): $Na_3AsO_4 + 4\,Zn + 11\,HCl \longrightarrow AsH_3 + 3\,NaCl + 4\,ZnCl_2 + 4\,H_2O$

(реакция 2): $AsH_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 6\,Ag + H_3AsO_3 + 6\,HNO_3$

(реакция 3): $2\,Na_2HAsO_3 + 3\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_3AsO_3 + NaH_2AsO_3 + 3\,NaNO_3$

(реакция 4): $2\,Na_2HAsO_3 + 3\,Na_2S_2O_3 + 4\,HCl \longrightarrow As_2S_3 + 3\,Na_2SO_4 + 4\,NaCl + 3\,H_2O$

(реакция 5): $As_2S_3 + 5\,S + 3\,Na_2CO_3 + 6\,C \longrightarrow 2\,Na_3AsS_4 + 9\,CO$

(реакция 6): $2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl \longrightarrow As_2S_5 + 3\,H_2S + 6\,NaCl$

(реакция 7): $As_2S_5 \longrightarrow As_2S_3 + 2\,S$

(реакция 8): $Na_2HAsO_3 + NaOH \longrightarrow Na_3AsO_4 + H_2$

Каждая реакция – 2 балла (1 балл при ошибках в коэффициентах или нехватке одного продукта)

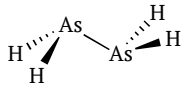
4.3 (2 балла)

AsH_3 имеет тетраэдрическую (пирамидальную) форму.

2 балла

4.4 (2 балла)

Структура диарсина:



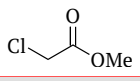
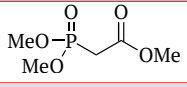
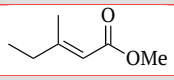
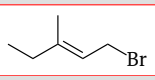
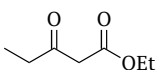
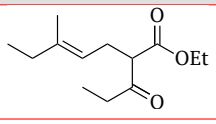
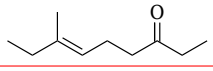
При словесном описании учитывается упоминание пирамидального (тетраэдрического) окружения каждого атома мышьяка.

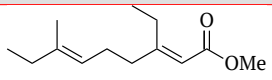
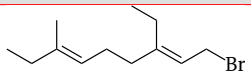
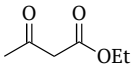
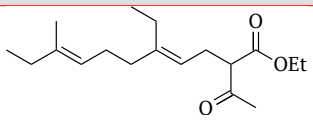
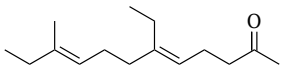
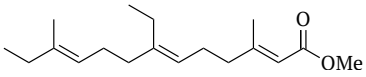
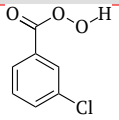
2 балла

Задача №5. Ювенильный Гормон

Всего	Вес(%)
32	10

5.1 (32 балла)

A	B	C
$P(OMe)_3$		
D	**E**	**F**
		
G	**H**	**I**
		

J	K	L
		
M	**N**	**O**
		
P		
		

Правильная структура зашифрованного соединения - по 2 балла

Задача №6. Когда-то давно...

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Всего	Вес
4	4	2	9	9	2	3	12	45	10

6.1 (4 балла)

Согласно условию, вещество состоит только из атомов железа и углерода, следовательно, его можно записать в виде Fe_xC_y. Используя массовую долю углерода, составим уравнение:

$$0.0669 = \frac{12.011 \times y}{55.874 \times x + 12.011 \times y}$$

Решая его подбором коэффициентов, получаем:

$$x = 1 \implies y = 0.333$$
$$x = 2 \implies y = 0.667$$
$$x = 3 \implies y = 1$$

Таким образом, формула вещества – Fe_3C, его тривиальное название – цементит.

Определение формулы – 2 балла
Название вещества – 2 балла

6.2 (4 балла)

Минимальная температура плавления на фазовой диаграмме соответствует эвтектической точке (точка C). Согласно рисунку, в этой точке массовая доля углерода составляет 4.3 % (допускается погрешность в $\pm 0.05\%$), а температура плавления $\approx 1125\,^\circ C$.

Температура – 2 балла
Состав – 2 балла

6.3 (2 балла)

При медленном охлаждении ниже 727 °C аустенит полностью распадается с образованием **перлита и феррита**.

По 1 баллу за каждую фазу

6.4 (9 баллов)

Согласно рисунку, при 727 °C, массовая доля углерода в перлите составляет 0.8 %, а в феррите – примерно 0.2 % (допускается погрешность в ±0.05%). Составим систему уравнений:

$$\omega_{\text{перлит}} + \omega_{\text{феррит}} = 1$$
$$0.8\omega_{\text{перлит}} + 0.2\omega_{\text{феррит}} = 0.76$$

Решая систему, получаем:

$$\omega_{\text{перлит}} = 0.933$$
$$\omega_{\text{феррит}} = 0.067$$

Примечание: Полный балл присуждается при получении правильного ответа независимо от выбранного метода решения (включая правило рычага).

Составление системы уравнений – 4 балла
Оценка массовой доли углерода в феррите – 2 балла
Решение – 3 балла

6.5 (9 баллов)

Согласно условию, исходный сплав содержит 0.4 % углерода. При 750 °C, массовая доля углерода в аустените составляет примерно 0.667 % (допускается погрешность в ±0.05%), а в феррите – около 0.17 % (допускается погрешность в ±0.05%).

Проводя расчеты, аналогичные предыдущему пункту, получаем:

$$\omega = 0.537\ (53.7\%)$$
$$\omega = 0.463\ (46.3\%)$$

Примечание: Полный балл присуждается при получении правильного ответа независимо от выбранного метода решения (включая правило рычага).

Составление системы уравнений – 2 балла
Оценка массовой доли углерода в аустените – 3 балла
Оценка массовой доли углерода в феррите – 3 балла
Решение – 1 балл

6.6 (2 балла)

Доля аустенита, не перешедшего в другую фазу, определяется как:

$$1 - X = 1 - 1 + e^{-0.002t^2} = e^{-0.002t^2}$$

Подставляя значение из условий задачи, получаем:

$$1 - X = 0.818\ (81.8\%)$$

Верный ответ – 2 балла

6.7 (3 балла)

Для решения данного пункта, достаточно составить уравнение:

$$0.9 = 1 - e^{-0.002t^2}$$

Решив уравнение алгебраически, получим:

$$t = 33.93\,\text{с}$$

Верный ответ – 3 балла

6.8 (12 баллов)

Для объяснения необходимо учитывать, что фазовый переход определяется как термодинамикой, так и кинетикой процесса. При температурах выше 550 °C, превращение становится термодинамически менее выгодным. В то же время при температурах ниже 550 °C процесс замедляется из-за ограниченной кинетики. Таким образом, температура около 550 °C является оптимальной, так как обеспечивает баланс между термодинамической движущей силой и скоростью реакции, благодаря чему превращение аустенита протекает наиболее быстро.

Учет двух факторов – 6 баллов
Анализ термодинамического фактора – 2 балла
Анализ кинетического фактора – 2 балла
Вывод об оптимальной температуре– 2 балла

Задача №7. Сильный, но победимый

7.1	7.2	7.3	Всего	Вес(%)
1	2	18	21	10

7.1 (1 балл)

Введенный Гиппократом термин карцинома берёт начало от древнегреческого слова «karkinos» - краб, речной рак поскольку внешне опухоль напоминала членистоногого: в запущенном случае новообразование было твердым и плотным, а вокруг него расходились сильно расширенный и воспаленные вены. Можно предположить, что больные кровеносные сосуды напоминали ему ноги краба, который впиваются в окружающую ткань, а сама опухоль – массивный панцирь.

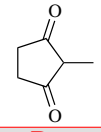
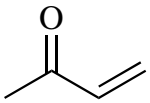
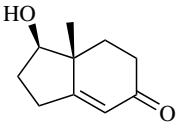
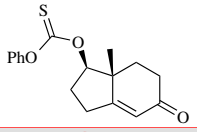
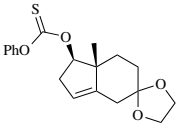
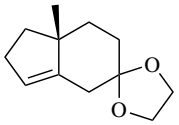
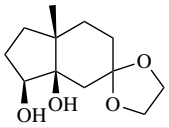
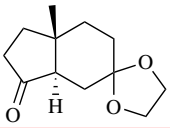
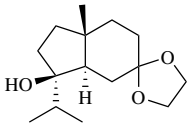
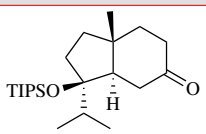
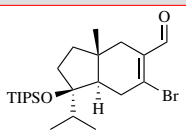
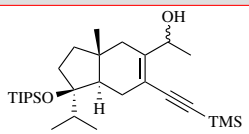
1 балл за близкое предположение

7.2 (2 балла)

В обеих структурах молекул прослеживается общий фрагмент в виде четырехчленного гетероцикла с атомом кислорода в нём, т.е. оксетановая часть. Из-за высокой реакционной способности, вызванной размером цикла и пространственной нагруженностью структур, эти вещества схожи по химическому действию, что приводит к сравнимому биологическому ответу.

2 балла

7.3 (18 баллов)

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

По 1.5 балла за вещества **A**-**L**, с верно указанной стереохимией. Если конфигурации центров приведены неправильно, ставиться половина от максимального балла.