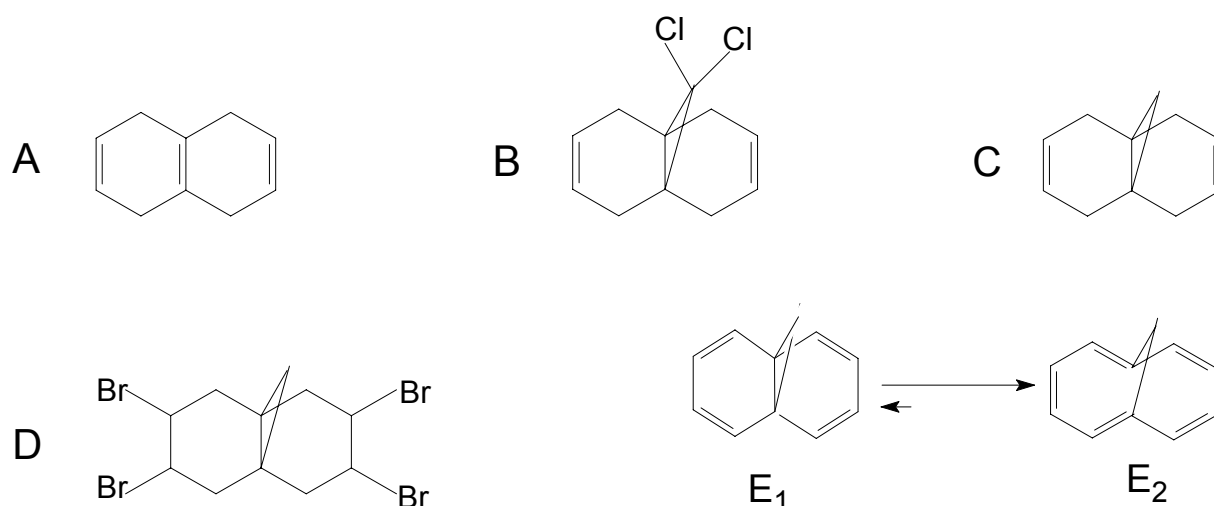
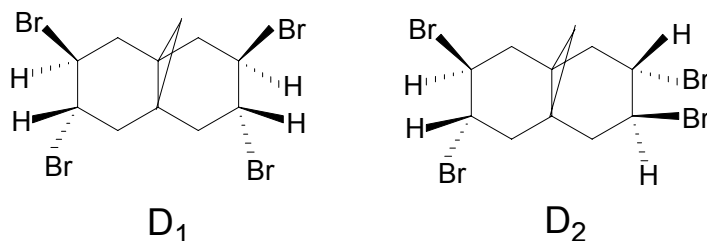


Задача 1 (автор Решетова М.Д.).

1.



2. **D** образуется в виде смеси двух диастереоизомеров **D₁** и **D₂**



3. Бицикло[4.4.1]ундека-1,3,5,7,9-пентаен

Другие названия: бицикло[4.4.1]ундекапентаен, 1,6-метано[10]аннулен

4. Сигнал в сильном поле (-0.45 м.д.) относится к метиленовым протонам мостикового атома углерода. Очень большое смещение этого сигнала в сильное поле указывает на то, что эти атомы водорода находятся над плоскостью ароматической π -системы, в которой под влиянием внешнего магнитного поля возникает «кольцевой ток». В связи с этим два других сигнала, принадлежащие двум типам протонов при ненасыщенных (sp^2) атомах углерода, будут находиться в области 7.0 ± 1 м.д. (точные значения 7.08 м.д. и 7.41 м.д.). Соотношение интенсивностей сигналов 1:2:2.

5. На основании данных спектров ЯМР- ^1H можно сделать вывод о том, что строение **E** более правильно отражает структурная формула **E₂**, в которой 5 двойных связей в сопряжении образуют **ароматическую систему**, содержащую 10 π -электронов, удовлетворяющую правилу Хюккеля $4n+2$ ($n=2$). Правило Хюккеля справедливо для плоских циклов. В случае структуры **E** введение метиленового мостика между положениями 1 и 6 не слишком сильно искажает планарность десятичленного цикла и сопряжение между связями остается эффективным.

Задача 2 (автор Гармаш А.В.).

1. X – бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

2. а) титрование раствором HCl:



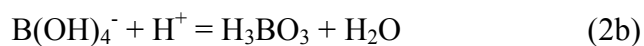
или



и далее



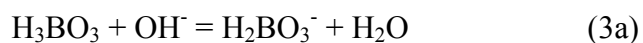
или



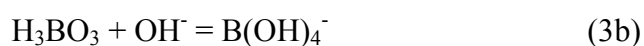
б) титрование раствором NaOH

(1a) или (1b)

и далее



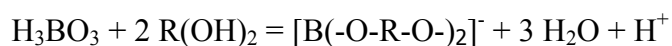
или



в) титрование раствором маннита

(1a) или (1b)

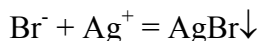
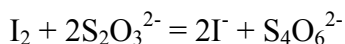
и далее ($\text{R}(\text{OH})_2$ – маннит)



$$3. \quad m = \frac{1}{2} M_r \cdot V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) = 0.5 \cdot 381.4 \cdot 0.01106 \cdot 0.02274 = 0.0480 \text{ г}$$

4. $[\text{H}^+] = K_a [\text{H}_3\text{BO}_3]/[\text{H}_2\text{BO}_3] = K_a$ (поскольку в растворе буры, как следует из уравнения (1), $[\text{H}_3\text{BO}_3] = [\text{H}_2\text{BO}_3]$). Таким образом, величина pH в результате разбавления не изменится и останется равной исходной величине 9.18.

Задача 3 (автор Медведев Ю.Н.).



Оксид А: $\nu(\text{Br}^-) = \nu(\text{Ag}^+) = 6,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)} = n$

$$\nu(\text{I}_2) = 1/2 \nu(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1/2 \cdot 10,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,065 = 3,348 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)} = (2m+n)/2$$

$$m = 2,678 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$m/n = 2 : 1 \text{ — } \text{BrO}_2$$

Оксид В: $\nu(\text{Br}^-) = \nu(\text{Ag}^+) = 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)} = n$

$$\nu(\text{I}_2) = 1/2 \cdot 17,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,065 = 5,752 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)} = (2m+n)/2$$

$$m = 4,312 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$m/n = 3 : 2 \text{ — } \text{Br}_2\text{O}_3$$

Оксид С: $\nu(\text{Br}^-) = \nu(\text{Ag}^+) = 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)} = n$

$$\nu(\text{I}_2) = 1/2 \cdot 8,74 \cdot 10^{-3} \cdot 0,065 = 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)} = (2m+n)/2$$

$$m = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$m/n = 1 : 2 \text{ — } \text{Br}_2\text{O}$$

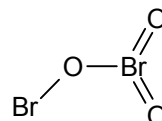
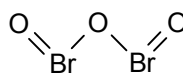
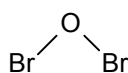
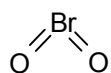
2. Массы навесок составляют:

$$m(\text{BrO}_2) = 80n + 16m = 80 \cdot 1,34 \cdot 10^{-4} + 16 \cdot 2,678 \cdot 10^{-4} = 15 \text{ (мг)}$$

$$m(\text{Br}_2\text{O}_3) = 80 \cdot 2,88 \cdot 10^{-4} + 16 \cdot 4,312 \cdot 10^{-4} = 30 \text{ (мг)}$$

$$m(\text{Br}_2\text{O}) = 80 \cdot 2,84 \cdot 10^{-4} + 16 \cdot 1,42 \cdot 10^{-4} = 25 \text{ (мг)}$$

3.



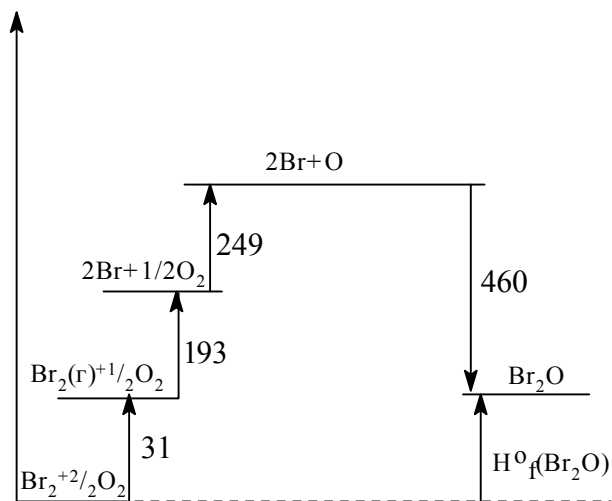
4. Энтальпийная диаграмма для Br_2O :

$$\Delta H_f^\circ (\text{Br}_2\text{O}) = 473 - 460 = +13 \text{ кДж/моль}$$

Из аналогичных диаграмм получаем:

$$\Delta H_f^\circ (\text{BrO}_2) = (1/2 \cdot 31 + 1/2 \cdot 193 + 498) - 2 \cdot 300 = +10 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{Br}_2\text{O}_3) = (31 + 193 + 3/2 \cdot 498) - (600 + 460) = -89 \text{ кДж/моль}$$



Задача 4 (автор Зайцев А.А.).

1. Судя по одинаковому стехиометрическому составу все (или большинство) зашифрованных соединений содержат элементы из одной группы периодической системы.

Бинарными веществами могут быть галогениды (фториды, хлориды), халькогениды (оксиды, сульфиды...), фосфиды, нитриды и т.д.

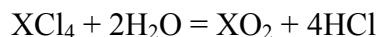
Жидких оксидов очень мало (H_2O , N_2O_3 , Cl_2O_7 и некоторые другие). Жидких сульфидов практически нет (за исключением CS_2). По этим же причинам не подходят фосфиды, нитриды.

Анализируя возможные варианты можно прийти к выводу, что зашифрованные вещества – хлориды элементов IV группы состава XCl_4 , которые все являются жидкостями.

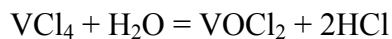
Итак, **I** – CCl_4 , не смешивается с водой, **II** – SiCl_4 , **III** – TiCl_4 . Однако, **IV** – не GeCl_4 , т.к. GeCl_4 не окрашен, а при гидролизе должен давать осадок GeO_2 , а не синий раствор. Скорее всего, GeCl_4 – это **V**, а **IV** – хлорид элемента, расположенного не в IV группе – между **Ti** и **Ge**, состава XCl_4 . Очевидно, этот элемент – ванадий. Итак, **IV** – VCl_4 , **V** – GeCl_4 , **VI** – SnCl_4 , **VII** – PbCl_4 .

2.

Для всех элементов IV группы **условно** можно записать следующее уравнение:



Для VCl_4 :



3. Плотность CCl_4 больше плотности воды. CCl_4 в нижней фазе, H_2O – в верхней.

4. PbCl_4 разлагается до точки кипения.

5. Геометрия всех молекул XCl_4 – тетраэдр. Следовательно, все они не имеют дипольного момента (неполярны), а, значит, межмолекулярные взаимодействия слабы. Это приводит к низким температурам плавления и кипения.

Задача 5 (автор Предеус А.В.)

1.



Теоретические массы PPh_3 и **B**: $m(\text{PPh}_3) = 21/1.6 = 13.13$ г, $m(\text{B}) = 11.18/0.86 = 13.00$ г. Далее рассмотрим вещество **A**: считая, что **B** – это единственный медьсодержащий продукт, имеем: $n(\text{Cu}) = (13.00 \cdot 0.098)/63.5 = 0.02$ моль; обозначая **A** как $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, получаем уравнение $18m + 63.5 + 62 \cdot 2 = 4.83/0.02 = 241.5$, откуда $m = 3$, и формула **A** – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Теоретически на реакцию должно было пойти $n(\text{PPh}_3) = 13.13/262 = 0.05$ моль PPh_3 . Рассмотрим **B**: мольное соотношение

$$\text{Cu} : \text{C} : \text{H} = (9.8/63.5) : (66.45/12) : (4.65/1) = 1 : 36 : 30$$

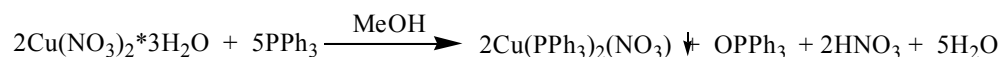
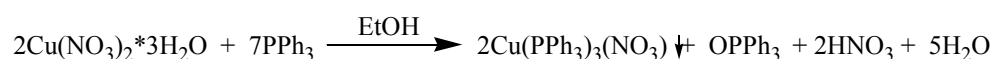
Соотношение $\text{C} : \text{H} = 6 : 5$ наводит на мысль, что:

1) В **B** нет других протонов, кроме H из фенильных групп (т.е. нет координированного метанола, воды, гидроксид – ионов и т.д.);

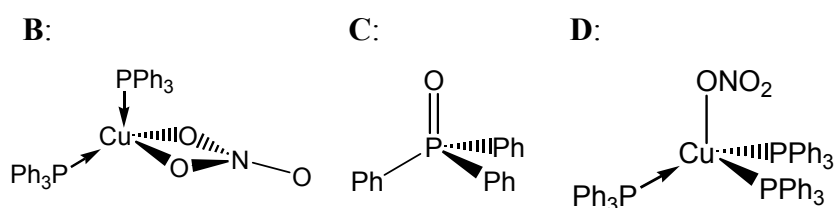
2) C и H в **B** содержатся в виде фосфорсодержащего лиганда типа PPh_3 , OPPh_3 и т.д. Вероятнее всего (исходя из соотношения $\text{Cu} : \text{C} : \text{H}$), **B** имеет формулу $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_x$; тогда $63.5/(63.5 + 262 \cdot 2 + 62x) = 0.098$, откуда получаем, что $x = 1$, и формула **B** – $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)$. Из теоретических 0.05 моль PPh_3 0.04 моля вошло в комплекс **B**, а 0.01 моль – в **C**. Тогда $M(\text{C}) = 2.78/0.01 = 278$, что на 16 единиц больше молярной массы PPh_3 . Вероятней всего, **C** – OPPh_3 (ведь медь восстанавливается, значит, что-то должно окисляться).

Если **D** – $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_x(\text{NO}_3)_y$, то из содержания в нем меди получаем $63.5/(63.5 + 262x + 62y) = 0.070$. Перебором целочисленных значений x и y получаем $x = 3$, $y = 1$. **D** – $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)$.

2.



3.



4. При помощи какого метода можно доказать, что комплекс **В** является моноядерным комплексом? (Отметьте правильные ответы галочкой) (1 балл):

☐
☒
☒
☐

Элементный анализ

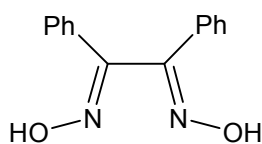
Криоскопия

ЯМР

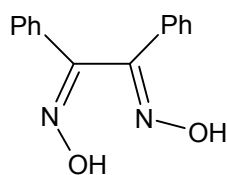
Электронный парамагнитный резонанс.

Задача 6 (автор Гармаш А.В.).

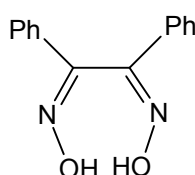
1.



α -форма – анти,

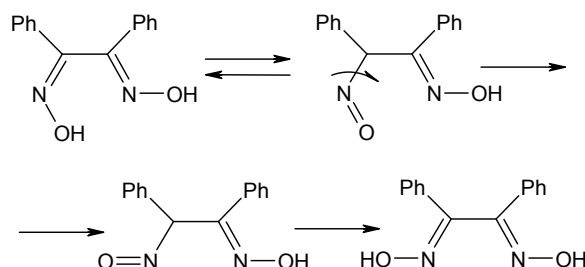


γ -форма - амфи,



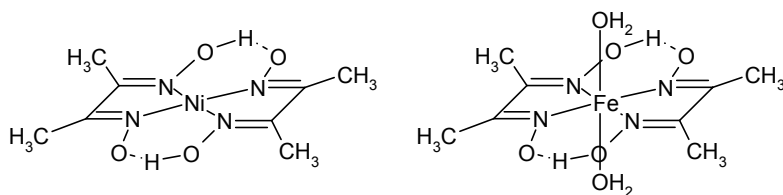
β -форма - син.

2. Для γ -формы механизм имеет вид:



Для β -формы протекает через 2 последовательные стадии.

3.



4. Коэффициент распределения равен отношению общих *концентраций* никеля в органической и водной фазах:

$$D = c_{(o)}/c_{(B)}$$

Степень извлечения никеля равна отношению *количеств*

$$R = n_{(o)}/(n_{(o)}+n_{(B)}) = c_{(o)}V_{(o)}/(c_{(o)}V_{(o)} + c_{(B)}V_{(B)}) = 1 / (1+V_{(B)}/DV_{(o)}) (=0.95)$$

Отсюда

$$D = 190$$

5. Обозначим общие концентрации ДМГ (H_2D) и никеля как $c(R)$ и $c(Ni)$. При этом все концентрации в органической фазе будем помечать индексом (o), а в водной — индексом (B). Будем исходить из допущения, что $c(R) \gg c(Ni)$, поскольку именно при этом условии степень извлечения никеля максимальна. Имеем (все равновесные концентрации без индексов означают концентрации в водной фазе):

$$c(Ni)_{(o)} = [Ni(HD)_2]_{(o)}, \quad (1)$$

$$c(Ni)_{(B)} = [Ni(HD)_2] + [Ni^{2+}] \quad (2)$$

$$c(R)_o = [H_2D]_{(o)} + 2 [Ni(HD)_2]_{(o)} \approx [H_2D]_{(o)} \quad (3)$$

$$c(R)_{(B)} = [H_2D] + [HD^-] + [D^{2-}] + 2 [Ni(HD)_2] \approx [H_2D] + [HD^-] + [D^{2-}] \quad (4)$$

$$c(R) (= 0.1) = c(R)_{(o)} + c(R)_{(в)} \quad (5)$$

(поскольку по условию объемы фаз равны)

Степень извлечения никеля равна

$$R (=0.99) = c(Ni)_{(o)}/c(Ni) = c(Ni)_{(o)}/(c(Ni)_o + c(Ni)_{(в)}) \quad (6)$$

его коэффициент распределения

$$D(Ni) = c(Ni)_{(o)}/c(Ni)_{(в)} = [Ni(HD)_2]_{(o)}/([Ni(HD)_2] + [Ni^{2+}]) = 1: (1/R - 1) = 99 \quad (7)$$

а константа распределения комплекса $Ni(HD)_2$

$$K_D = [Ni(HD)_2]_{(o)}/[Ni(HD)_2] = 200 \quad (8)$$

Отсюда

$$K_D/D = 1 + [Ni^{2+}]/[Ni(HD)_2] \quad (9)$$

и

$$[Ni(HD)_2] = 0.98 [Ni^{2+}] \quad (10)$$

Подставляем это соотношение в выражение константы устойчивости комплекса:

$$\beta_2 = [Ni(HD)_2]/[Ni^{2+}][HD^-]^2 (=5.0 \cdot 10^{17}) \quad (11)$$

и получаем

$$[HD^-] = 2.0 \cdot 10^{-9} \quad (12)$$

Из выражений констант кислотности H_2D

$$[H_2D] = [HD^-] \cdot [H^+]/K_{a1} \quad (13)$$

$$[D^{2-}] = [HD^-] \cdot K_{a2}/[H^+] \quad (14)$$

Константа распределения диметилглиоксима равна

$$K_{DR} = [H_2D]_{(o)}/[H_2D] \quad (15)$$

Подставляем (13) - (15) в (3) – (4) и далее в (5) и выражаем $[HD^-]$:

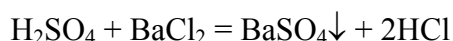
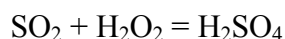
$$[HD^-] = c(R)/\{1 + K_{DR}(1 + [H^+]/K_{a1} + K_{a2}/[H^+])\}$$

Решая это уравнение, находим $[H^+] = 1.3 \cdot 10^{-3}$ и $pH = 2.88$.

Задача 7 (автор Жиров А.И.)

1. Центральный Казахстан.

2. Исходя из состава борнита, можно полагать, что и джезказганит является сульфидным минералом и белый осадок, образующийся при действии хлорида бария - сульфат бария:



Количество сульфат-ионов в поглотительном растворе составляет $0,247:233,3 \times 10 = 0,0106$ (моль), что соответствует 0,339 г серы в навеске минерала.

Количество протонов в растворе составляет $11,9 \times 0,2:100 = 0,238$ моль. Отношение $\nu(\text{H}^+)/\nu(\text{S}) = 0,0238 : 0,0106 = 2,25$ (т.е. на каждые 4 моль серной кислоты присутствует еще 1 моль протонов дополнительно). Таким образом, при окислении минерала образуются еще летучие продукты, помимо оксида серы (IV).

Черный остаток окислительного разложения - оксид. Попробуем оценить атомную массу элемента, его образующего. Количество оксида кратно 4 моль SO_2 (коэффициенты кратности - 1, 2, 3, 4, 5, ..).

Атомные массы элемента составляют при составах оксида:

оксид	$\text{MO}_{0,5}$	MO	$\text{MO}_{1,5}$	MO_2	$\text{MO}_{2,5}$	MO_3	$\text{MO}_{1,33}$
коэффициент							
1	71,7	63,7 (Cu)	55,7(Fe)	47,7(Ti)	39,7	31,7	58,4 (Co)
2	31,9	23,9	15,8	7,8	-	-	-
3	18,6	10,6	2,6	-	-	-	-
4	11,9	3,9	-	-	-	-	-
5	7,9	-	-	-	-	-	-

Тогда исходя из состава MXS_4 определим атомную массу X:

CuXS_4 $A(\text{X})=186$ $\text{X}=\text{Re}$

FeXS_4 $A(\text{X})=183,8$ $\text{X}=\text{W}(?)$ WO_3 — нелетуч

CoXS_4 $A(\text{X})=181$ $\text{X}=\text{Ta}(?)$ Ta_2O_5 — нелетуч

TiXS_4 $A(\text{X})=170$ —

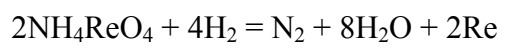
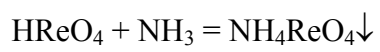
Из полученных значений подходит только рений: Re_2O_7 — легко возгоняющееся соединение, образует в водных растворах сильную кислоту HReO_4 . Тогда состав джезказганита — CuReS_4 .

3. Борнит может служить высококонцентрированной рудой для производства металлической меди (параллельно можно получать серную кислоту, чтобы утилизировать серу).

4. При этом можно выделять рений.

5. На стадии окислительного обжига происходит разделение и рений будет концентрироваться в газообразных продуктах окисления. Его можно извлекать из продуктов очистки оксида серы (IV): остатки в электрофильтрах или растворов, образующихся при осушке оксида серы (IV).

6. При достаточной концентрации рения в растворе его можно осадить в форме перрената аммония и восстановить водородом:



Задача 8 (автор Розанцев Г.М.)

1. Так как газ не выделяется, координационное число Me уменьшается, а α растет, можно предположить, что в растворе образуется соль, диссоциирующая на катион NH_3X^+ и анион MeX_{n-1}^- , или NH_3X^- и MeX_{n-1}^+ .



$$2. \quad \nu_{\text{MeX}_n} = \nu_A = \frac{0.77}{M_{\text{Me}} + nM_X}; \quad C_A = \frac{0.77}{0.4(M_{\text{Me}} + nM_X)} = 0.025$$

Тогда $M_{\text{Me}} + nM_X = 77$ (уравнение 1).

Из рисунка следует, что при $\nu_{\text{Na}} / \nu_{\text{MeX}_n} = 1:1$ ($n=1$) образуется соединение $\text{Na}(\text{MeX}_{n-1})$, из которого можно выделить **Б** — $\text{Na}(\text{MeX}_{n-1}) \cdot a\text{NH}_3$, **В** — $\text{Na}(\text{MeX}_{n-1}) \cdot b\text{NH}_3$ и **Г** — $\text{Na}(\text{MeX}_{n-1}) \cdot c\text{NH}_3$, причем $a > b > c$ (см. таблицу).

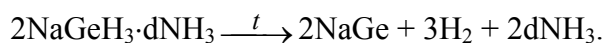
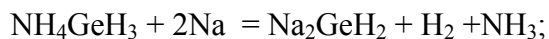
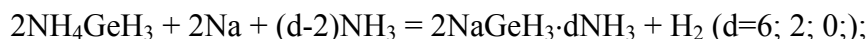
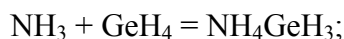
$$\text{Для соли Г потеря массы: } \frac{17c + (n-1)M_X}{23 + M_{\text{Me}} + (n-1)M_X + 17c} = 0.0303 \text{ или}$$

$544c + 32(n-1)M_X - M_{\text{Me}} = 23$ (уравнение 2). Это так потому, что **Д** — наверняка интерметаллическое соединение Na с Me. Решаем (1) и (2) относительно M_X : $M_X = \frac{100 - 544c}{33n - 32}$.

Очевидно, что $c=0$, а $M_X = \frac{3.125}{1.031n - 1}$. При $n=4$ $M_X=1$ г/моль, значит X — водород. Из уравнения (1) $M_{\text{Me}}=77-4 \cdot 1=73$ г/моль, Me — германий.

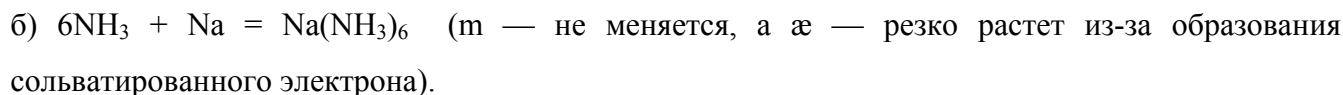
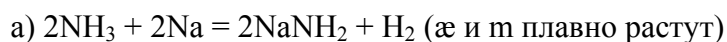
$$\text{Для В: } \frac{17b + 3}{17b + 103} = 0.2782 \quad b=2; \text{ для Б: } \frac{17a + 3}{17a + 103} = 0.5224 \quad a=6.$$

Таким образом: Me — Ge; X — H; MeX_n — GeH_4 ; **А** — NH_4GeH_3 ; **Б** — $\text{NaGeH}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; **В** — $\text{NaGeH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$; **Г** — NaGeH_3 ; **Е** — Na_2GeH_2 (на рисунке $\nu_{\text{Na}} : \nu_{\text{GeX}_4} = 1:1$); **Д** — NaGe.



3. При замене NH_4^+ на Na^+ концентрация ионов в растворе сохраняется и $\rho_{\text{р}}$ меняется мало. При образовании осадка Na_2GeH_2 концентрация ионов уменьшается, а при $n=2$ в растворе только NH_3 и $\rho_{\text{р}}$ растет.

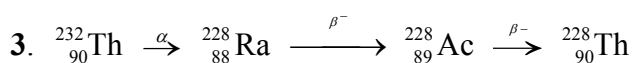
4. Избыток Na реагирует с NH_3 (жидкость):



Задача 9 (автор Сычев Ю.Н.)

1. Начнем с изотопа ^{232}Th . $232 : 4 = 58$. Поскольку изменения (уменьшение) массового числа на 4 единицы связано только с испусканием α -частицы, массовое число каждого члена А ряда ^{232}Th должно отвечать выражению: $A = 4n$, где n — целое число. Естественно, что значение “ n ” зависит от значения “ A ”. В литературе ряд ^{232}Th так и называется ряд $4n$. Для ^{238}U получим: $238 : 4 = 59,5$. Дробное значение число частиц не имеет физического смысла, а 60 частиц в ядре ^{238}U уже не разместится. Тогда $n = 59$; $59 \times 4 = 236$, до 238 не хватает двух единиц. Тогда для ряда ^{238}U получим: $A = 4n + 2$. Для ^{235}U имеем: $235 : 4 = 58,75$. Как было выше в данном случае n будет равно 58 и выражение для ряда ^{235}U будет иметь вид: $A = 4n + 3$.

2. Массовое число — сумма числа нуклонов, т.е. нейтронов и протонов в ядре изотопа.



4. Ответ на вопрос 4 фактически содержится в ответе на вопрос 3. Разделение изотопов тория задача очень сложная. Поэтому целесообразно выделить фракцию, содержащую $^{228}_{89}\text{Ac}$ ($T_{1/2} = 6,13$ часа) и предоставить актинию распадаться. $^{228}_{89}\text{Ac} \xrightarrow{\beta^-} ^{228}_{90}\text{Th}$

5. И $^{232}_{90}\text{Th}$ и $^{228}_{90}\text{Th}$ относятся к ряду $4n$. Поэтому изотоп радона — ^{220}Rn , свинца — ^{208}Pb .

6. Отношение парциальных давлений равно отношению количеств веществ радона и гелия, возникающих в процессе распада.

Рассчитаем количество вещества радона ^{220}Rn , $T_{1/2} = 54,5$ с

$$a = \lambda/V; N = a/\lambda = 0,693 \cdot a/54,5$$

$$n(^{220}\text{Rn}) = \frac{N}{6,02 \cdot 10^{23}} = a \cdot 10^{-22} \text{ (моль)}$$

При расчете количества вещества He можно принять, что в течение 30 дней торий распадается с постоянной скоростью “ a ”. Следует учесть, что при переходе каждого атома тория ^{228}Th в атом свинца ^{208}Pb испускается $(228 - 208) : 4 = 5$ (α частиц). За 30 дней распадется $2,6 \cdot a \cdot 10^6$ атомов тория ^{228}Th и в ампуле накопится $5 \cdot a \cdot 30 \cdot 24 \cdot 3600 = 1,3 \cdot 10^7$ атомов гелия и $v(\text{He}) = a \cdot 1,3 \cdot 10^7 : 6 \cdot 10^{23} = 2,2 a \cdot 10^{-17}$ моль (He). Тогда $P(\text{He}) : P(\text{Rn}) = 2,2 \cdot 10^{-17} : 10^{-22} = 2,2 \cdot 10^5$.

7. Урановая смолка содержит изотопы урана: $^{238}_{92}\text{U}$ и $^{235}_{92}\text{U}$. Таким образом, изотопы радия и полония должны принадлежать либо к ряду $4n + 2$, либо к ряду $4n + 3$. Кроме того, они должны иметь достаточно большие периоды полураспада, чтобы сохраниться в процессе выделения. Этим условиям отвечают прежде всего изотоп радия ^{226}Ra , ряд $4n + 2$ и ^{210}Po , ряд $4n + 2$.

8. К такому выводу можно прийти только в случае, если радиоактивность этих образцов превышала радиоактивность образцов руды.

9. Так как за время существования руды в ней установилось "вековое равновесие" между родоначальником ряда и дочерними изотопами, причем радиоактивность каждого дочернего изотопа равна радиоактивности материнского изотопа, образцы для сравнения не должны по возможности содержать дочерних изотопов. Поэтому в качестве образцов для сравнения использовали металлический уран и искусственно синтезированную руду того же химического состава, что и природная.

10. U_3O_8 .

Задача 10 (автор Еремин В.В.)

1. Начальную концентрацию можно найти по уравнению Клапейрона-Менделеева:

$$C_0 = \frac{P_0}{RT} = \frac{40}{8,314 \cdot 333} = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

2. Вещество В образуется в первой реакции и расходуется во второй. Кинетическое уравнение:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

3. Все реакции протекают без изменения числа молекул, поэтому общее давление в процессе реакции не меняется. Конечное давление равно начальному:

$$P_\infty = P_0(A) + P_0(B) + P_0(C) = (4,00 + 1,33 + 0,64) \cdot 10^4 = 5,97 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

4. После установления равновесия скорость образования каждого вещества будет равна скорости его расходования, а общее давление не изменяется:

$$k_1 P_\infty(A) = k_2 P_\infty(B) = k_3 P_\infty(C), \quad P_\infty(A) + P_\infty(B) + P_\infty(C) = P_0$$

Отсюда

$$P_\infty(A) = \frac{P_0}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3}} = 6,82 \cdot 10^3 \text{ Па.}$$

$$\frac{P_0(A)}{P_\infty(A)} = 5,87$$

5. Каждая из равновесных концентраций зависит от исходного давления (прямо пропорциональна давлению) и, следовательно от исходного состава смеси. Отношение равновесных концентраций определяется только константами скорости и не зависит от исходного состава смеси

$$\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_2}{k_1}$$

Правильный ответ – (б).

6. По закону Гесса,

$$Q(A \rightarrow B) + Q(B \rightarrow C) + Q(C \rightarrow A) = 0,$$

$$Q(C \rightarrow A) = -34 - (-22) = -12 \text{ кДж/моль } (\Delta H = 12 \text{ кДж/моль}).$$

7.

$$\frac{[C]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_2}{k_3}$$

Отношение констант при температуре 100 °С определяется по уравнению Аррениуса:

$$k_2(373) = k_2(333) \cdot \exp\left(\frac{E_2}{R} \left[\frac{1}{333} - \frac{1}{373} \right] \right), \quad k_3(373) = k_3(333) \cdot \exp\left(\frac{E_3}{R} \left[\frac{1}{333} - \frac{1}{373} \right] \right)$$

$$\frac{k_2(373)}{k_3(373)} = \frac{k_2(333)}{k_3(333)} \cdot \exp\left(\frac{E_2 - E_3}{R} \left[\frac{1}{333} - \frac{1}{373}\right]\right) = \frac{4}{2,2} \exp\left(\frac{20000}{8,314} \left[\frac{1}{333} - \frac{1}{373}\right]\right) = 3,95$$

$$\left(\frac{[C]_{\infty}}{[B]_{\infty}}\right)_{T=373} = 3,95$$

Задача 11 (автор Дильмухамбетов Е.Е.)

1. При переходе $J \rightarrow J + 1$ энергия перехода:

$$E_{J+1} - E_J = B_0(J+1)(J+2) - B_0J(J+1) = 2B_0(J+1)$$

Частота поглощения:

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = \frac{2B_0}{h}(J+1)$$

2. $\lambda = 1$ см.

$$E[\text{Дж}] = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \times 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}}{1 \text{ см}} = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ Дж},$$

$$E[\text{Дж/моль}] = E[\text{Дж}]N_A = 12,0 \text{ Дж/моль}.$$

3. Разность между соседними пиками поглощения во вращательном спектре постоянна:

$$(E_{J+2} - E_{J+1}) - (E_{J+1} - E_J) = 2B_0(J+2) - 2B_0(J+1) = 2B_0$$

Среднее значение B_0 по трем пикам:

$$B_0 = \frac{\left(\frac{164,00 - 123,15}{2} + \frac{123,15 - 82,19}{2} \right)}{2} = 20,45 \text{ см}^{-1} = 4,065 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}.$$

Приведенная масса:

$$\mu_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{F}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{F}}} = \frac{0,001 \cdot 0,019}{0,020} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ кг/моль} = 1,58 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$r_0 = \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2 \mu B_0}} = \sqrt{\frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8\pi^2 \times 1,58 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \times 4,065 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}}} = 9,30 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,93 \text{ \AA}.$$

4. Энергия переходов обратно пропорциональна приведенной массе:

$$\frac{E_{\text{DF}}}{E_{\text{HF}}} = \frac{\mu_{\text{HF}}}{\mu_{\text{DF}}} = \frac{19/20}{19 \cdot 2/21} = 0,525$$

$$\text{а) } 82,19 \cdot 0,525 = 43,15 \text{ см}^{-1}, \quad \text{изотопный сдвиг } E_{\text{HF}} - E_{\text{DF}} = 39,04 \text{ см}^{-1};$$

$$\text{б) } 123,15 \cdot 0,525 = 64,65 \text{ см}^{-1}, \quad \text{изотопный сдвиг } E_{\text{HF}} - E_{\text{DF}} = 58,50 \text{ см}^{-1};$$

$$\text{в) } 164,0 \cdot 0,525 = 86,1 \text{ см}^{-1}, \quad \text{изотопный сдвиг } E_{\text{HF}} - E_{\text{DF}} = 77,90 \text{ см}^{-1}.$$

5. Тепловая энергия меньше энергии первого перехода:

$$kT \leq E_1 - E_0 = 2B_0$$

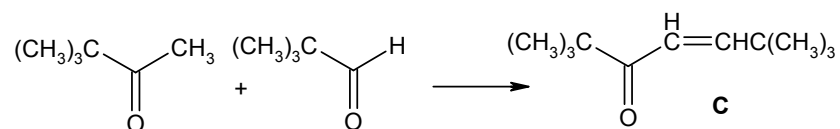
$$T \leq \frac{2B_0}{k} = \frac{2 \cdot 4,065 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}} = 58,9 \text{ К}.$$

Задача 12 (автор Устынюк Ю.А.)

Оба вещества **A** и **B** являются карбонильными соединениями (альдегидами или кетонами), поскольку в их ИК-спектрах присутствуют типичные полосы поглощения C=O-групп и они дают производные (2,4-динитрофенилгидразоны) с 2,4-динитрофенилгидразином. В спектре ЯМР- ^1H соединения **B** присутствует синглет с очень характерным химическим сдвигом 9,50 м.д., что говорит о наличии в нем альдегидной группы. Второй сигнал в высоком поле при 1,10 м.д. несомненно принадлежит протонам метильных групп, связанных с атомом углерода. Из соотношения интегральных интенсивностей следует, что это сигнал трет-бутильной группы. Таким образом мы приходим к выводу, что соединение **B** является триметилуксусным (пивалевым) альдегидом $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$. Этот вывод подтверждается также данными спектра ЯМР- ^{13}C , в котором присутствуют три сигнала. При этом сигнал при 23,4 м.д. относится к углероду групп CH_3 , сигнал при 44,2 м.д. принадлежит центральному углеродному атому, не несущему протонов (четвертичный углерод), а сигнал в очень слабом поле при 205,6 м.д. — карбонильному углероду.

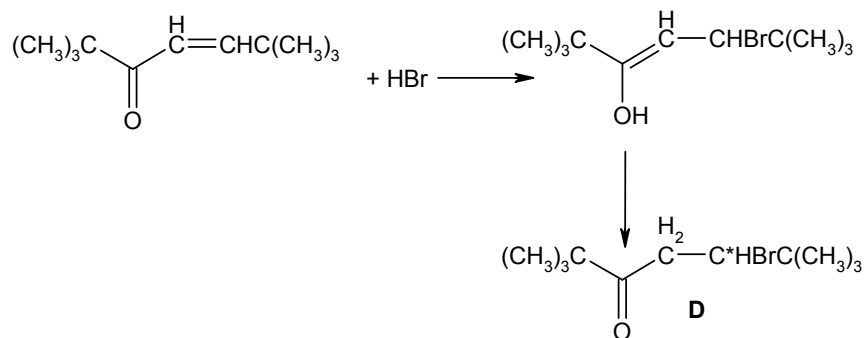
Определение строения **A** также не составляет большого труда. Это карбонильное соединение не имеет в спектре ЯМР- ^1H сигнала альдегидного протона, т.е. это кетон. Два синглета в области сильного поля в спектре ЯМР- ^1H при 1,10 м.д. и при 1,95 м.д. могут принадлежать только метильным группам. При этом сигнал при 1,10 м.д., как и в спектре **B** говорит о присутствии трет-бутильной группы, а синглет при 1,95 м.д. может принадлежать только метильной группе, соседней с карбонилем. Соотношение интегральных интенсивностей 3:1 подтверждает этот факт. Масса двух фрагментов $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (57) и CH_3 (15) позволяет определить, что разность 28 соответствует группе CO. Приходим к однозначному выводу о том, что **A** — это метил(трет-бутил)кетон или пинаколон $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$.

Взаимодействие **A** и **B** в присутствии оснований может протекать по схеме альдольной или кротоновой конденсации. В спектре ЯМР- ^1H альдоля должно присутствовать не менее 5 сигналов. В спектре продукта реакции **C** присутствуют их только 4: два дублета в слабом поле при 6,40 и 7,00 м.д., несомненно принадлежат протонам при двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, а два очень интенсивных синглета — трет-бутильным группам. Таким образом, реакция прошла как кротоновая конденсация:



Значение константы спин-спинового взаимодействия между протонами при двойной связи (15 Гц) показывает, что заместители при ней находятся в транс-положении.

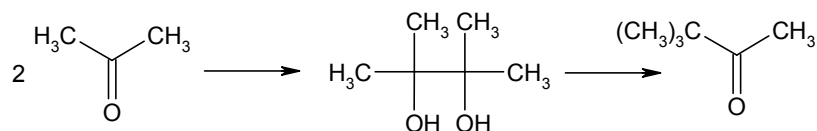
Присоединение бромистого водорода к α,β -непредельным кетонам протекает в положения 1 и 4 с последующей изомеризацией енола:



Поскольку в **D** появился хиральный центр (этот атом углерода помечен звездочкой), атомы водорода в группе CH_2 , соседней с ним, диастереотопны и дают разные сигналы в спектре ЯМР. Отнесение резонансных сигналов таково: δ 1,08 м.д. и 1,13 м.д. — трет-бутильные группы, δ 4,38 м.д. — протон группы $\text{CHBrC}(\text{CH}_3)_3$, 2,71 м.д. и 3,25 м.д. — сигналы протонов группы CH_2 .

Расщепление 17,7 Гц в спектре соответствует геминальной константе спин-спинового взаимодействия $^2J_{\text{HH}}$ между протонами группы CH_2 , а расщепления 10 Гц и 1,9 гц — вицинальным константам спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ этих двух протонов с протоном группы CHBr . Величины $^3J_{\text{HH}}$ определяются значениями двугранного угла $\theta(\text{CH}-\text{CH})$. Они достигают максимальных значений для $\theta(\text{CH}-\text{CH})$, равных 180° и 0° , значение $^3J_{\text{HH}}$ минимально при $\theta(\text{CH}-\text{CH})$, равном 90° (зависимость Карплуса).

Простой путь синтеза **A** — восстановление ацетона до пинакона и последующая пинаколиновая перегруппировка:



Задача 13 (автор А.И.Жиров)

1. Кубические оксиды (ГЦК) могут иметь состав ЭО (тип NaCl), ЭО₂ (тип CaF₂), Э₃О₄ (тип шпинели MgAl₂O₄). ЭО₃ (тип ReO₃) — примитивная кубическая решетка.

Для ГЦК число формульных единиц, приходящихся на ячейку (n) равно 4. Тогда плотность оксида будет равна: $d = 4M/V \cdot N_A = 4M/(5,4223 \cdot 10^{-8})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 11,21 \text{ (г/см}^3\text{)}$. $M = 268,98 \text{ (г/моль)}$

Оксид	А	Э
ЭО	253	?
ЭО ₂	237	Np
Э ₃ О ₄	51,2	(V—Cr не образуют оксидных фаз со структурой шпинели)
(Э ₂ О ₃	110,5	?)

Таким образом, оксид I — NpO₂. (Для этого элемента навески 0,25 г вполне реальны.)

2.

Состав шихты		$v, 10^4 \text{ моль}$	$v_I:v_{II}:v_{III}$	$\Delta m, \%$	состав продукта	$d, \text{ г/см}^3$
В-ВО	m, мг					
Li ₂ O	65	21,8			Li ₅ NpO ₆	
I	232	8,62	1:2,5	6,8	II	5,33
Li ₂ O ₂	21	4,58			Ba ₂ LiNpO ₆	
BaO ₂	306	18,07	1:0,5:2	2,6	III	6,98
I	243	9,03				
Na ₂ O ₂	36	4,62			Ba ₂ NaNpO ₆	
BaO ₂	312	18,4	1:0,5:2	2,5	IV	6,61
I	248	9,22				

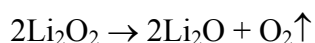
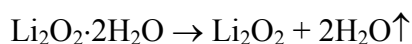
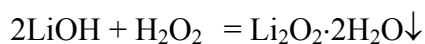
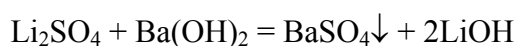
3. Ba₂NaNpO₆

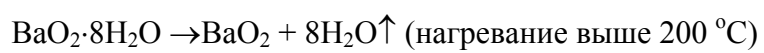
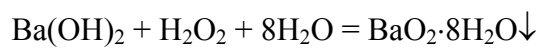
По правилам Кемпбела степени окисления для Na — +1; Ba — +2; O — -2. Тогда степень окисления для Np — $(6 \times 2 - 1 - 2 \times 2 = 7)$ равна +7.

4. Соединения Np(VII) были впервые получены Николаем Николаевичем Кротом в соавторстве с Анной Дмитриевной Гельман и Виктором Ивановичем Спицыным. А.Д.Гельман и В.И.Спицыну в этом году исполнилось 100 лет со дня рождения. Это открытие было официально зарегистрировано в реестре открытий в СССР.

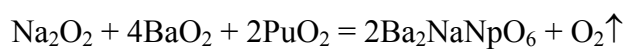
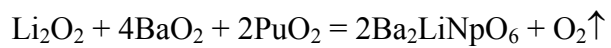
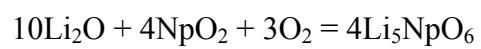
5. Первая работа была опубликована в 1967 году. (Нептуний был открыт в начале 40-х годов XX-го века. Весовые количества стали доступны только в 60-х годах.)

6.



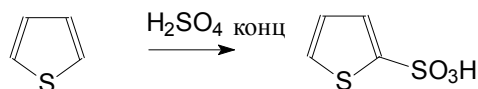


7.

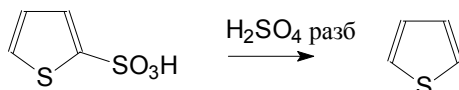


Задача 14 (автор Ненайденко В.Г.)

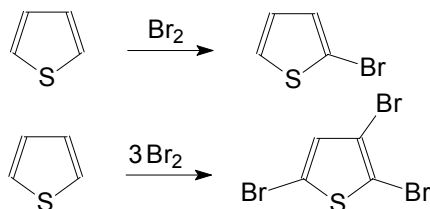
Вещество **X** представляет собой тиофен, для удаления примеси тиофена в бензоле его встряхивают с конц. серной кислотой, что приводит к сульфированию тиофена и образованию 2-тиофенилсульфоновой кислоты.



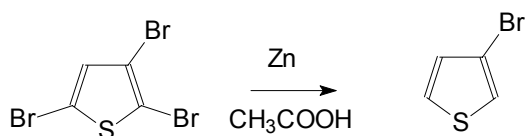
Обратное превращение происходит при обработке сульфокислоты разбавленной кислотой



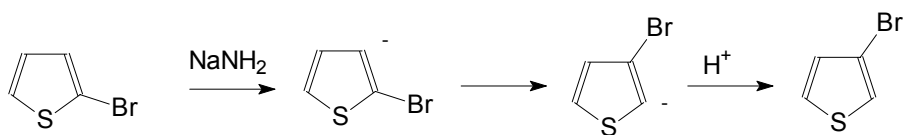
Бромирование тиофена 1 эквивалентом брома приводит к 2-бромтиофену. При бромировании 3 эквивалентами брома имеет место образование 2,3,5-трибромтиофена.



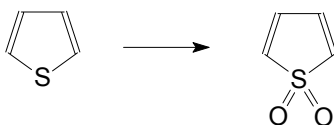
Поскольку атомы брома во 2 и 5 положении обладают повышенной подвижностью, они могут быть восстановлены действием цинка в уксусной кислоте с образованием 3-бромтиофена.



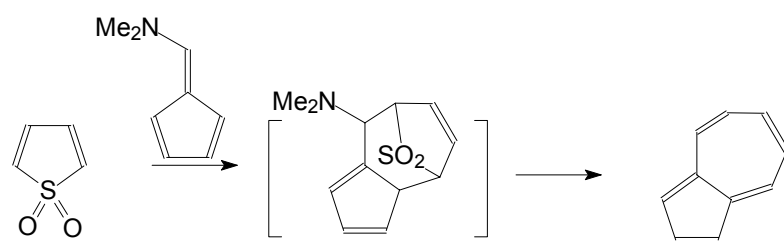
Другой лабораторный способ получения данного соединения состоит в обработке 2-бромтиофена сильным основанием, например амидом натрия, что приводит к генерации аниона в 3-м положении и перегруппировке аниона с переносом брома в 3-положение и образованием наиболее устойчивого аниона, протонирование которого приводит к 3-бромтиофену.



Соединение **D** – 1,1-тиофендиоксид. За счет окисления серы происходит нарушение ароматичности и поэтому соединение **D** обладает высокой реакционной способностью.

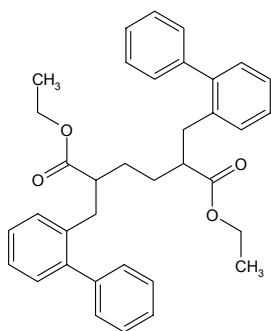


Соединение **E** представляет собой азулен, его образование по реакции 1,1-тиофендиоксида с диметиламинофульвеном представляет собой редкий пример процесса [6+4] циклоприсоединения, с последующим элиминированием диметиламина и диоксида серы.

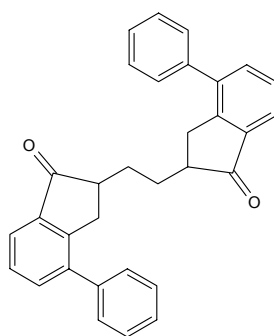


Задача 15 (автор Асаченко А.)

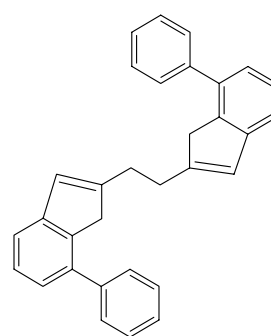
Структура соединений X, X1, X2:



X



X1



X2

Механизм образования вещества X:

