

Задача 1 (автор Кулаго А.)

1. Для двухкомпонентной смеси, содержащей сопряженные формы кислоты и основания, оптическая плотность равна:

$$A = \varepsilon_{\text{HIn}} l c^0 \alpha_{\text{HIn}} + \varepsilon_{\text{In}^-} l c^0 \alpha_{\text{In}^-}$$

(1)

Из выражения для константы равновесия $K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ и уравнения материального баланса $c^0 = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ выразим мольные доли компонентов:

$$\alpha_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})} ;$$

(2)

$$\alpha_{\text{In}^-} = \frac{K_{\text{HIn}}}{([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})} .$$

(3)

Очевидно, что в сильноокислой среде будет присутствовать только форма HIn и оптическая плотность раствора будет равна:

$$A_{\text{HIn}} = \varepsilon_{\text{HIn}} l c_{\text{HIn}}^0 .$$

(4)

В сильнощелочной среде будет присутствовать только форма In⁻ и оптическая плотность раствора будет равна:

$$A_{\text{In}^-} = \varepsilon_{\text{In}^-} l c_{\text{In}^-}^0 .$$

(5)

Теперь, подставляя (2)–(5) в (1), получаем выражение для оптической плотности раствора, содержащего HIn и In⁻:

$$A = \left\{ \frac{(A_{\text{HIn}} [\text{H}^+])}{([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})} + \frac{(A_{\text{In}^-} K_{\text{HIn}})}{([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})} \right\}$$

(6)

Выразив K_{HIn} из (6), приходим к окончательной формуле.

$$K_{\text{HIn}} = \left(\frac{A_{\text{HIn}} - A}{A - A_{\text{In}^-}} \right) [\text{H}^+] = \left(\frac{A_{\text{HIn}} - A}{A - A_{\text{In}^-}} \right) 10^{-\text{pH}}$$

(7)

Решая (7), находим три экспериментальных значения, в ответе указываем среднее:

pH	1.09	2.89	3.38	3.86	12.77
pK _{HIn}	—	3.37	3.35	3.39	—

pK_{HIn} = 3.37 (2 балла за расчет + 1 балл за правильный численный ответ, всего 3 балла).

2. Из (4) находим ε_{HIn} :

$$\varepsilon_{\text{HIn}} = \frac{A_{\text{HIn}}}{l c_{\text{HIn}}^0} = \frac{0.683}{1.25 \times 1.80 \times 10^{-5}} = 3.0 \times 10^4 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{)}.$$

Из (5) находим $\varepsilon_{\text{In}^-}$: $\varepsilon_{\text{In}^-} = \frac{A_{\text{In}^-}}{lc_{\text{In}^-}^0} = \frac{0.318}{1.25 \times 1.80 \times 10^{-5}} = 1.4 \times 10^4 \text{ (л·моль}^{-1}\text{·см}^{-1}\text{)}.$

(1 балл за расчет + 0.5 балла за каждый правильный численный ответ, всего 2 балла).

$$3. \quad \text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

(8)

Интервал перехода окраски: $\left(\text{pK}_{\text{HIn}} - \lg \frac{10}{1} \right) < \text{pH} < \left(\text{pK}_{\text{HIn}} + \lg \frac{10}{1} \right),$

подставляя найденное значение $\text{pK}_{\text{HIn}} = 3.37$, получаем ответ: $2.37 < \text{pH} < 4.37.$

(2 балла за расчет + 1 балл за правильный численный ответ, всего 3 балла)

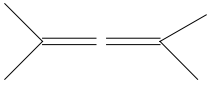
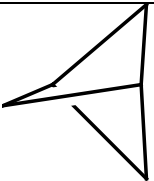
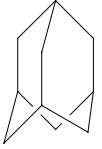
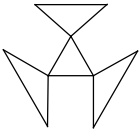
4. При $\lambda_{\text{тр}}$: $A_{\text{HIn}} = A_{\text{In}^-}$ при $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ (из спектра) и соответственно $\varepsilon_{\text{HIn}} = \varepsilon_{\text{In}^-} = \varepsilon,$ тогда

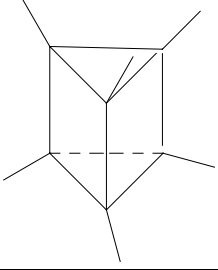
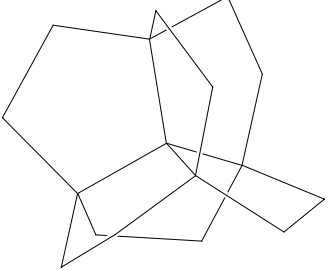
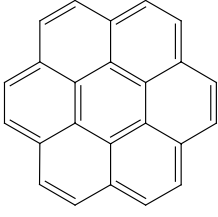
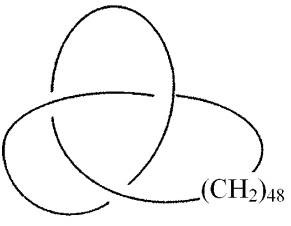
$$C_x = \frac{A}{l\varepsilon} = \frac{2.213}{2.08 \times 2.2 \times 10^4} = 4.84 \times 10^{-5} \text{ (моль·л}^{-1}\text{)}.$$

(1 балл за расчет + 1 балл за правильный численный ответ, всего 2 балла)

Задача 2. (автор Семенов С.Е.)

Структурные формулы углеводородов I – X (по 1 баллу каждая):

№	Структурная формула
I	неопентан 
II	 2,4-диметилпента-2,3-диен
III	 [1.1.1]бициклопентан
IV	 адамантан
V	

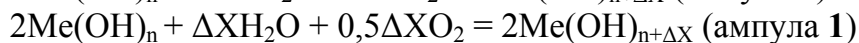
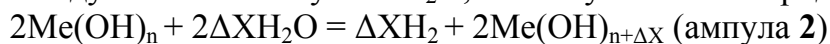
№	Структурная формула
VI	гексаметилпризма 
VII	
VIII	коронен 
IX	бис-циклопентакозан (катенан) 
X	 циклопентаконтан (молекулярный узел)

Задача 3. (автор Шварцман В.Е.)

1. Исходное давление в ампулах при 31°C равно:

$$P = \frac{P_0 T}{T_0} = \frac{0,980 \cdot 304}{298} = 1,00 \text{ (атм)}.$$

При образовании осадка $\text{Me}(\text{OH})_{n+\Delta x}$ давление изменялось по-разному. Это возможно, если в ампуле **2** как окислитель по отношению к гидроксиду металла выступает H_2O , а в ампуле **1** – кислород воздуха:



Тогда $P_2 = P + P_{\text{H}_2} = 1 + P_{\text{H}_2}$; $P_1 = P - 0,5P_{\text{H}_2} = 1 - 0,5P_{\text{H}_2}$;

$$1 + P_{\text{H}_2} = 1,20(1 - 0,5P_{\text{H}_2}) \quad P_{\text{H}_2} = 0,125 \text{ (атм)};$$

$$P_2 = 1,125 \text{ (атм)} \quad (2 \text{ балла});$$

$$P_1 = 0,9375 \text{ (атм)} \quad (2 \text{ балла}).$$

$$2. E = E^0 - \frac{RT}{2 \cdot \Delta x \cdot F} \ln P_{\text{H}_2}; \quad E - E^0 = 0,0272 = -\frac{8,314 \cdot 304}{96500 \cdot 2 \cdot \Delta x} \ln 0,125;$$

$\Delta x = 1$ – степень окисления Me меняется от n до $n+1$ (1,5 балла).

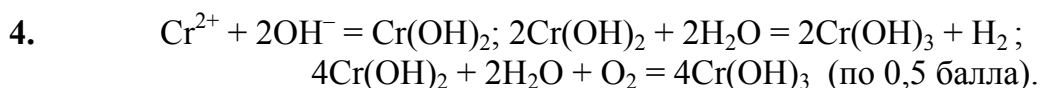
$$3. v_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot V}{RT} = \frac{0,125 \cdot (0,25 - 0,05)}{0,082 \cdot 304} = 0,00100 \text{ (моль)}$$

$$v_{\text{Me}(\text{OH})_n} = v_{\text{MeCl}_n} = \frac{0,001 \cdot 2}{\Delta x} = 0,002 \text{ (моль)}$$

$$M_{\text{MeCl}_n} = \frac{0,246}{0,002} = A_{\text{Me}} + 35,5n \quad (2 \text{ балла});$$

$$A_{\text{Me}} = 123 - 35,5n \quad \text{при } n = 2$$

$A_{\text{Me}} = 52$ (г/моль), следовательно, Me – Cr (0,5 балла); MeCl_n – CrCl_2 ; A – $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (0,5 балла).



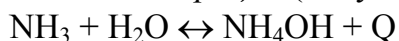
Задача 4. (автор Белых З.Д.)

1. Сырье: NaCl (рассол), известняк, аммиак, отсутствие в рассоле ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , т.к. наличие солей этих ионов в ходе процесса может привести к образованию CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и т.д., способствующих забивке аппаратуры (1 балл).

2. Принципиальная схема производства приведена на рисунке (1.5 балла за принципиальную схему; 1,25 балла за стадии; 0,25 за топологию; итого – 3 балла):

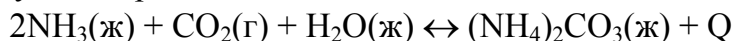
3. Уравнения реакций, протекающих при различных стадиях (0.3 балла за каждое уравнение в стадии процесса, итого – 3,9 балла, условия – 0,1 балла, итого – 4 балла).

1. *Абсорбция* (получение аммонизированного рассола):

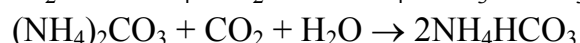
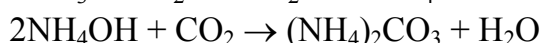
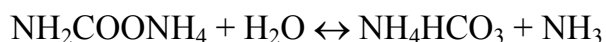
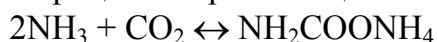


Аммиак в содовом производстве служит для накопления в рассоле бикарбонат ионов, необходимых для осаждения бикарбоната натрия.

2. *Карбонизация*. Растворимость диоксида углерода в воде и в рассоле очень мала, наличие аммиака в рассоле повышает его растворимость, т.к. при взаимодействии с аммиаком образуется карбонат аммония:



в процессе карбонизации:



Суммарный процесс – основной на содовом производстве:

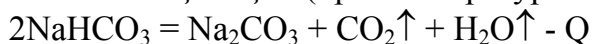


Ионы хлора доставляются поваренной солью, а бикарбонат-ионы – бикарбонатом аммония, образующимся в вышеприведенных процессах.

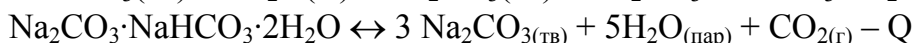
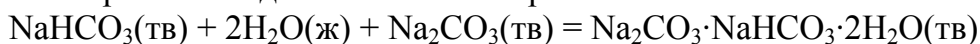
При температуре 40-50°C в средней части колонны карбонизации формируются крупные хорошо фильтрующиеся кристаллы NaHCO_3 .

3. *Фильтрация* – отделение кристаллов NaHCO_3 от раствора NH_4Cl .

4. *Кальцинация* (при температуре 160-180°C):

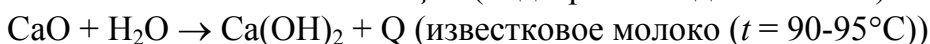


возможно образование двойной соли – «троны»:

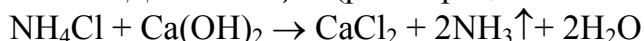


5. *Обжиг известняка* ($t \approx 900^\circ\text{C}$). $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow - \text{Q}$

6. *Гашение оксида кальция* (подогретой водой 60-65°C).

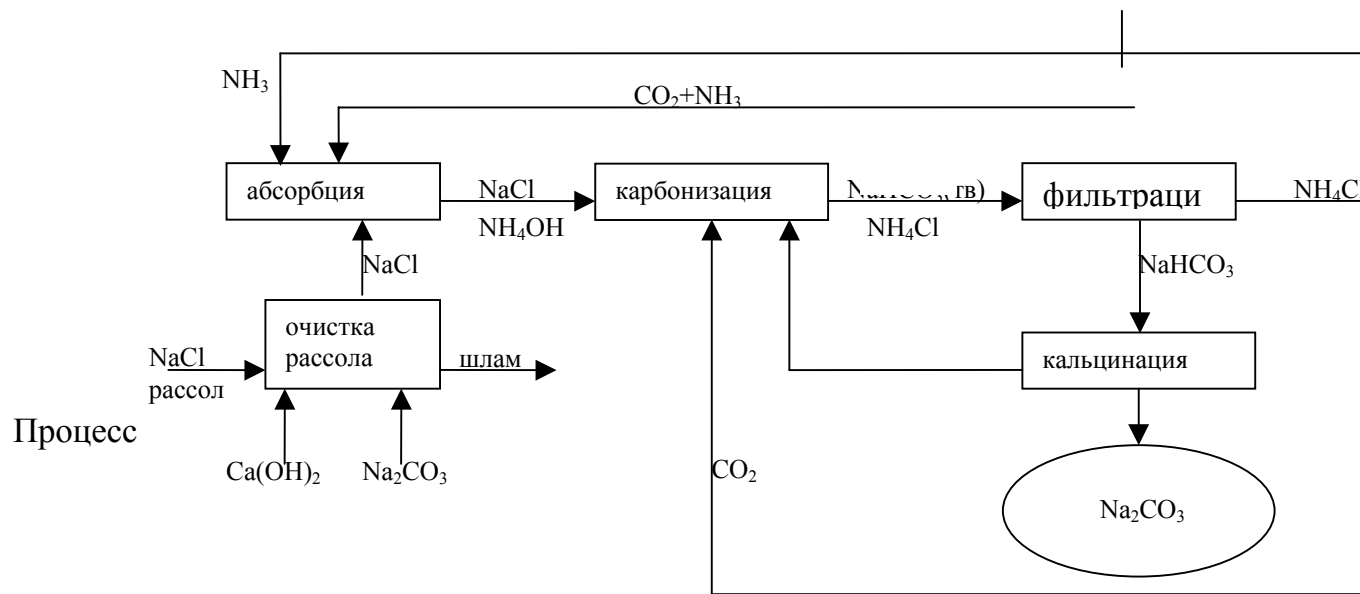


7. *Дистилляция* (регенерация аммиака).



4. Наличие вблизи завода по производству соды завода по получению синтетического аммиака решает ряд проблем:

- 1) отпадает необходимость в доставке, добыче известняка, т.к. углекислый газ может быть использован из отходов конвертирования природного газа с целью получения водорода для синтеза аммиака;
- 2) отпадает необходимость в цехе обжига;
- 3) отпадает необходимость стадии гашения;
- 4) нет необходимости в стадии регенерации аммиака;
- 5) нет отходов CaCl_2 , NH_4Cl – можно использовать как азотное удобрение, хотя качество его хуже, чем NH_4NO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. (2 балла)



Задача 5 (автор Сычев Ю.Н.)

1-а. ${}_0^1n \rightarrow {}_1^1p + \beta^- + \bar{\nu}$ (0.5 балла)

1-б. ${}_1^1p \rightarrow {}_0^1n + \beta^+ + \nu$ (0.5 балла)

2. ${}_{92}^{238}U + n \rightarrow {}_{92}^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}_{93}^{239}Np \xrightarrow{\beta^-} {}_{94}^{239}Pu$ (1 балл)

3-1. ${}_{83}^{214}Bi \xrightarrow{\alpha} {}_{81}^{210}Tl$ (0.5 балла)

3-2. ${}_{15}^{32}P \xrightarrow{\beta^-} {}_{16}^{32}S + \bar{\nu}$ (0.5 балла)

3-3. ${}_{27}^{60}Co \xrightarrow{\gamma} {}_{27}^{60}Co$ (0.5 балла)

3-4. ${}_4^7Be \xrightarrow{\text{К-захват}} {}_3^7Li$ (0.5 балла)

3-5. ${}_{19}^{40}K \xrightarrow{\beta^+} {}_{18}^{40}Ar + \nu$ (0.5 балла)

4. ${}_{92}^{235}U + {}_0^1n \rightarrow {}_{Z_1}^{A_1}X_1 + {}_{Z_2}^{A_2}X_2 + kn$. Здесь k – среднее число нейтронов на один акт деления. (0.5 балла). Уравнение баланса по зарядам: $Z_1 + Z_2 = 92$ (0.5 балла).

Уравнение баланса по массам: $235 + 1 - kn = A_1 + A_2$. (1 балл)

5. Да, К-захват. (0.5 балла)

6. После К-захвата на L-оболочке возникает "дырка" и электрон с L-оболочки переходит на К-оболочку, с М на L и т.д. (1 балл)

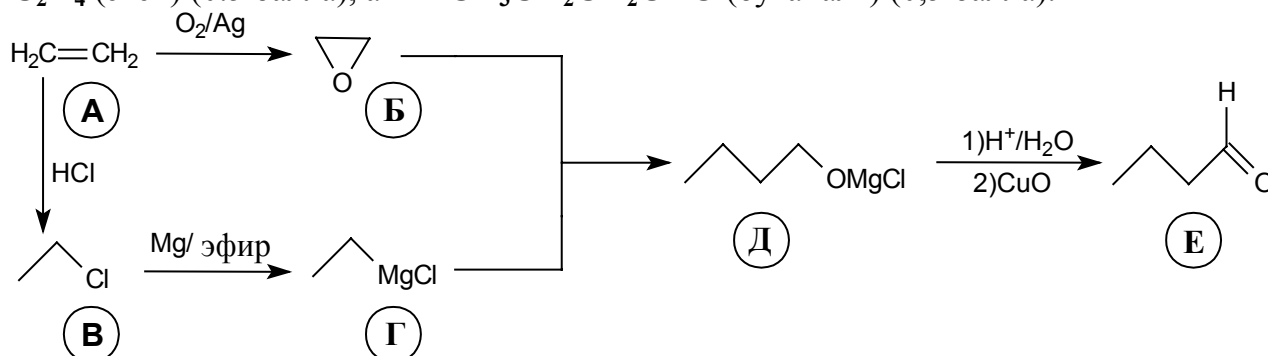
7. Процессы перехода электронов сопровождаются испусканием характеристических рентгеновских квантов, X-лучей. Кроме того, рентгеновские лучи взаимодействуют с электронами оболочки, что приводит к испусканию электронов (е), Оже - электроны. (1 балл)

8. В задании приведен только один пример К-захвата: $T_{1/2} (Be^0)$ меньше $T_{1/2}(Be^{2+})$. (1 балл)

Задача 6 (автор Швед Е.Н.).

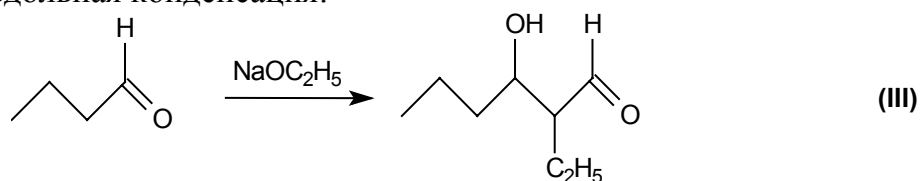
1. **A** – C_xH_y с эквивалентными водородами (ПМР спектр) и ненасыщенной связью, поэтому это C_2H_4 или C_2H_2 .

E имеет удвоенное количество атомов C в сравнении с **A** (см. схему) и количество атомов H: $3H + 2H + 2H + 1H = 8H$ (ПМР спектр). Поэтому **A** – C_2H_4 (этен) (0,5 балла), а **E** – $CH_3CH_2CH_2CHO$ (бутаналь) (0,5 балла).



B – окись этилена; **B** – хлорэтан; **Г** – этилмагний хлорид; **Д** – бутоксихлорид магния. (по 0,5 балла)

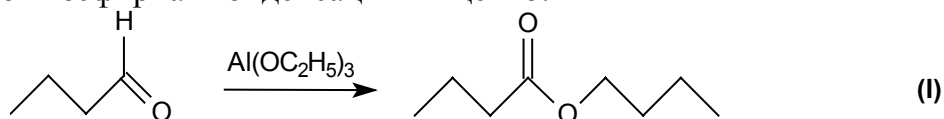
2. Альдольная конденсация:



(0,5 балла структура; 0,25 балла реакция)

водородная связь для OH – группы; $M_{III} = 2M_E$.

Сложноэфирная конденсация Тищенко:

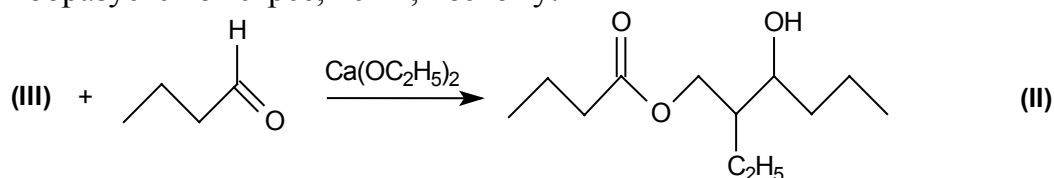


(0,5 балла структура; 0,25 балла реакция)

$M_I = 2M_E$. С учетом, что $M_{II} = 3M_E$, то в **II** соединились 3 молекулы

E.

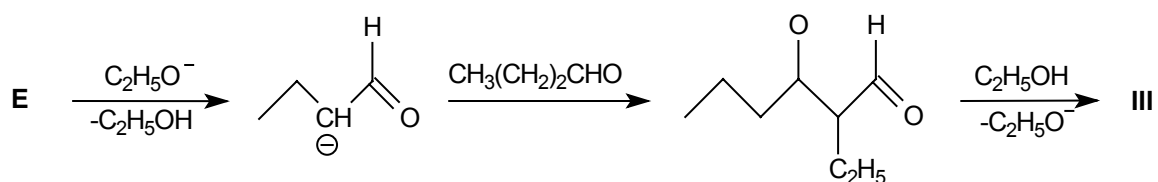
III образуется быстрее, чем **I**, поэтому:



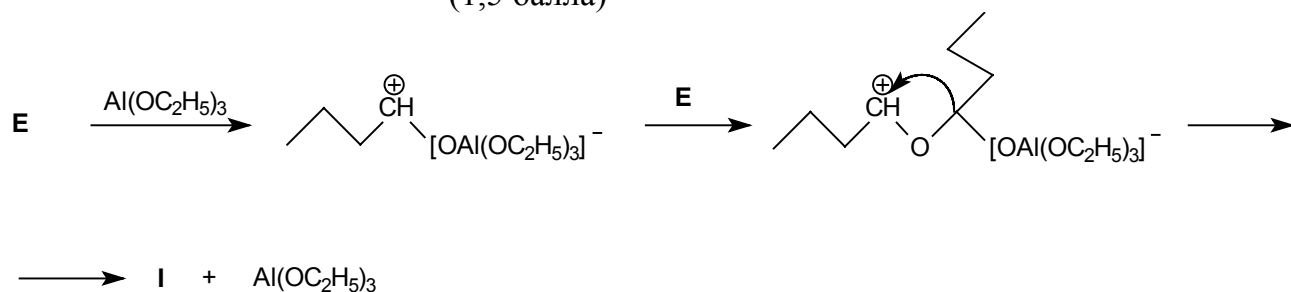
(0,5 балла структура; 0,25 балла реакция)

учитывая механизм реакции Тищенко (п. 3).

3.

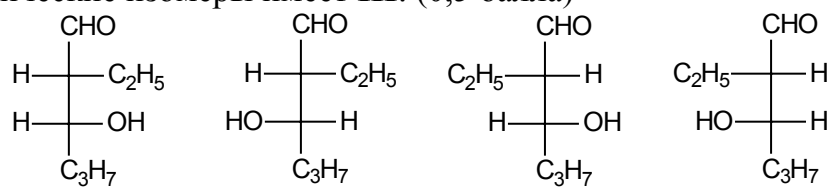


(1,5 балла)



(1,5 балла)

4. Оптические изомеры имеет **III**: (0,5 балла)



R-,R-

R-,S-

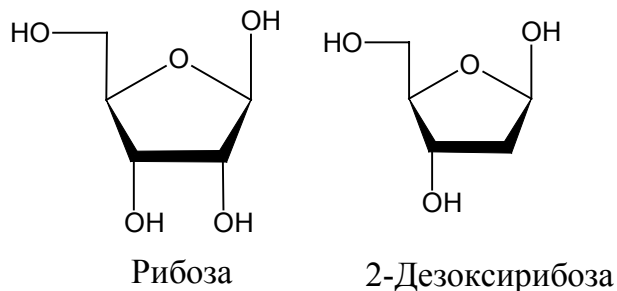
S-,R-

S-,S-

(по 0,25 балла)

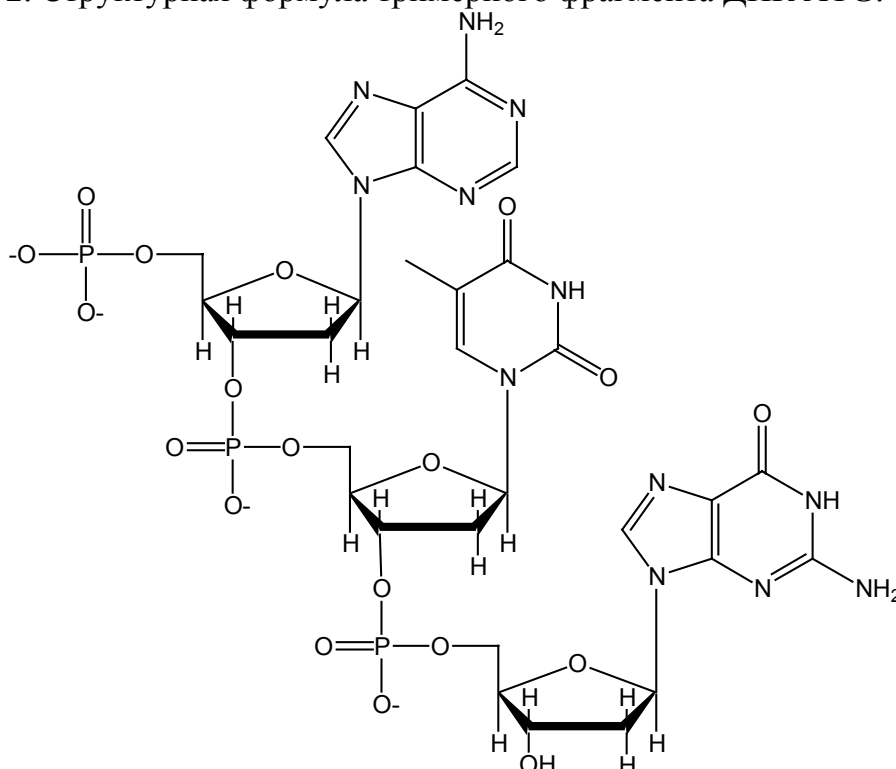
Задача 7. (автор Гладилин А.К.)

1.



(1 балл: по 0,5 балла за каждую формулу.)

2. Структурная формула тримерного фрагмента ДНК ATG:



(1,5 балла: 0,5 балла за правильное расположение концов, 0,5 балла за правильное соединение азотистых оснований и пентозы, 0,5 балла за правильные фосфодиэфирные связи).

3. Крестиками отмечены правильные соотношения:

X
X
X

$$A + T = G + C$$

$$A + G = T + C$$

$$A + C = G + T$$

$$A/T = G/C$$

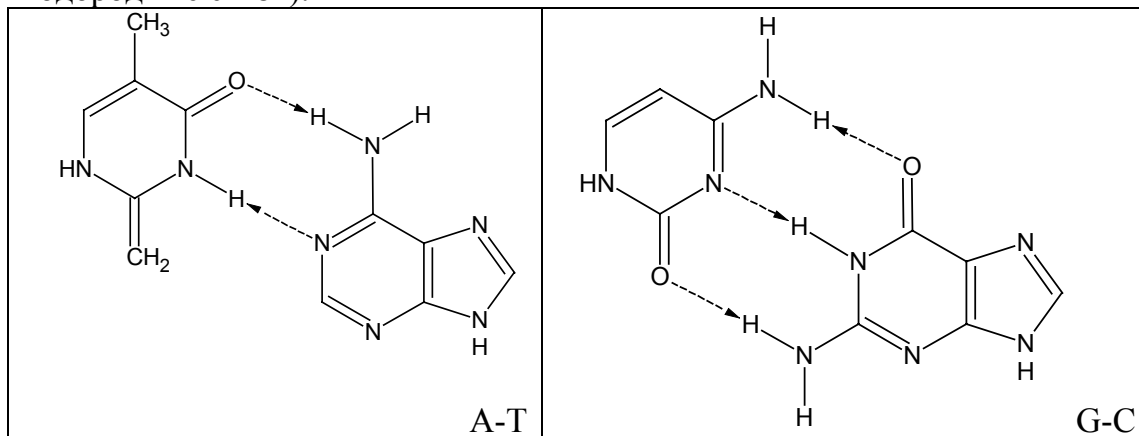
$$A/G = T/C$$

Количества пуриновых и пиримидиновых оснований равны, следовательно, справедливо выражение № 2. Соотношение № 4 верно, поскольку А и Т образуют пары одного типа и не входят в состав никаких других пар. То же самое можно сказать и о G и C. Соотношение № 5

получается из соотношения № 4 простым математическим преобразованием.

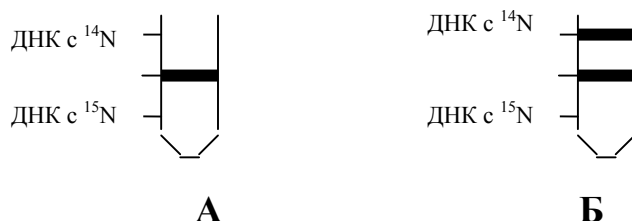
(1,5 балла: по 0,5 балла за каждый верный ответ).

4. Структурные формулы пар А–Т и G–C (пунктирными линиями указаны водородные связи):



(4 балла: по 2 балла за каждую пару: в каждой паре по 1 баллу за правильную ориентацию оснований и по 1 баллу за правильное соединение атомов водородными связями).

5. Эксперименты по равновесному центрифугированию позволили сделать вывод о полуконсервативном механизме репликации, поскольку при исследовании экстрактов ДНК первого поколения бактерий, выращенных в присутствии ^{14}N , в пробирке была обнаружена только одна полоса. Эта полоса располагалась между линиями, полученными для дуплексов, содержавших ДНК только с ^{15}N и только с ^{14}N . Следовательно, каждый дуплекс ДНК первого поколения состоял из одной родительской и одной дочерней молекулы ДНК. Соответственно, для второго поколения было получено две полосы, как показано на рисунке:



(**А** – 1 балла: 0,5 балла за единственную полосу, 0,5 балла за верное положение полосы); (**Б** – 1 балла: 0,5 балла за две полосы, 0,5 балла за их верное положение)

Задача 8. (авторы Еремин В.В., Смурный Е.Д.)

1. Кривая 1 соответствует ионному состоянию, 2 – ковалентному (0.5 балла)
2. $2.7 \text{ \AA}$ (0.5 балла)
3. Ковалентное состояние: (1 балл)



Ионное состояние:



(1 балл)

4. Энергия перехода – 3.2 эВ. Частота поглощаемой волны – 25600 см^{-1} , длина – $1/25600 \text{ см} = 390 \text{ нм}$. Максимум поглощения – ближний УФ, пары бесцветные. (1.5 балла)
5. $1.9 - (-3.1) = 5.0 \text{ эВ}$ (1 балл)
6. Энергия ионизации атома Na $I_1(\text{Na}) = 0 - (-13.6 \cdot 1.84^2/9) = 5.11 \text{ эВ}$. (1.5 балла)
7. Ковалентное состояние распадается на $\text{Na} + \text{I}$, ионное – на $\text{Na}^+ + \Gamma^-$.
 $E_{\text{ков}}(\infty) = 0$, $E_{\text{ион}}(\infty) = 2.0$. Разность энергий ковалентного и ионного состояний молекулы (при больших межядерных расстояниях) равна разности энергии ионизации атома Na и сродства к электрону атома I: $\Delta E = I_1(\text{Na}) - A(\text{I}) = 2.0 \text{ эВ}$,
откуда $A(\text{I}) = I_1(\text{Na}) - \Delta E = 5.11 - 2.00 = 3.11 \text{ эВ}$. (3 балла)
8. Абсолютная ЭО(I) = $(I_1(\text{I}) + A(\text{I}))/2 = 6.8 \text{ эВ}$. (1 балл)