



Решений и критерии оценивания заданий **полуфинала заключительного** этапа
 Всероссийской олимпиады студентов «Я – профессионал»
 по направлению «Химия»

Категория участия «Магистратура/Специалитет»

Время выполнения заданий – 180 минут

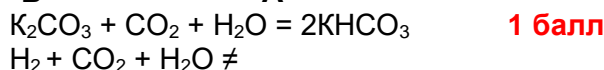
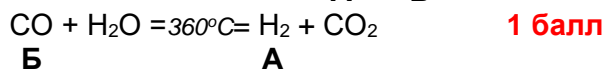
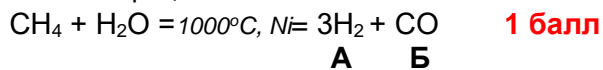
Задание №1 (20 баллов)



Задание подготовлено совместно с партнерами по методической части

В результате парогазовой конверсии метана был получен газ **А**: сначала при нагревании метана с парами воды при 1000° С была получена смесь газов **А** и **Б**, затем дополнительное количество газа **А** образовалось при 360° С при взаимодействии **Б** с парами воды. Для отделения газа **А** образовавшаяся газовая смесь была пропущена через раствор поташа.

1. Определите вещества **А** и **Б**, напишите уравнения реакций, протекающих при этих промышленных процессах.

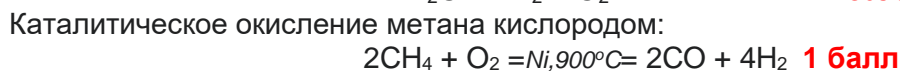
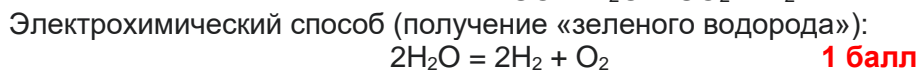
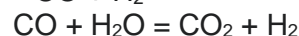
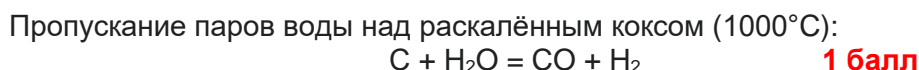


2. Кто и как впервые получил газ **А** в лаборатории? Приведите уравнение соответствующей реакции. Какие еще промышленные способы получения газа **А** (кроме приведенного выше) Вы знаете? Приведите не менее 3 способов.

Водород впервые был получен в XVI веке Парацельсом при растворении железных опилок в серной кислоте:

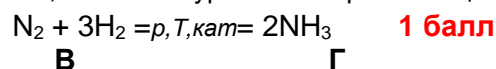


Другие промышленные способы получения водорода:

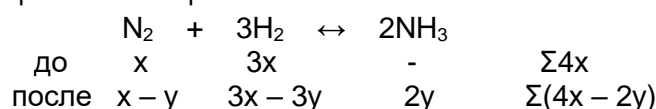


Смесь газа **А** и атмосферного газа **В**, взятых в стехиометрическом соотношении, при повышенном давлении и нагревании пропустили в колонне синтеза над катализатором (Fe), а образовавшееся при этом газообразное вещество **Г** было отделено охлаждением.

3. Определите вещества **В** и **Г**, напишите уравнение протекающей реакции.



4. Рассчитайте выход (в %) вещества **Г** при однократном прохождении исходной газовой смеси через колонну синтеза, если известно, что суммарное количество газов в реакционной смеси (до охлаждения) уменьшилось при этом в 1.1 раза.





$4x/(4x - 2y) = 1.1$, $x = 5.5y$, выход аммиака $(2y/2x) \cdot 100\% \approx 18\%$.

2 балла

5. Приведите общепринятое название описанного промышленного процесса получения газа Г.

Общепринятое название процесса промышленного получения аммиака - процесс Габера (или Габера-Боша), разработчиками которого являются немецкие химики Фриц Габер и Карл Бош.

1 балл

Минерал сильвинит, содержащий 20 мас.% сильвина, галит и 5 мас.% нерастворимых примесей, на обогатительной фабрике ПАО «Уралкалий» был переработан галургическим методом, при этом был получен хлористый калий высокой чистоты и галитовые отходы.

6. Каковы основные принципы галургического метода разделения сильвинита?

Галургический метод — выщелачивание и селективная кристаллизация, основанная на различной растворимости солевых составляющих руды в зависимости от температуры.

1 балл

Галитовые отходы и водный раствор Г используются для получения средней соли Д, необходимой, в частности, для производства стекла.

7. Напишите уравнения реакций, протекающих при промышленном получении Д, укажите условия их проведения.

Получение соды по Сольве: $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ **1 балл**

Раствор NaCl – насыщенный (~300 г/л)

Раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ~8-10%

Давление CO_2 - ~ 2,5 атм

Температура - ~ 30°C

Получение CO_2 : $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{900-1000^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2$

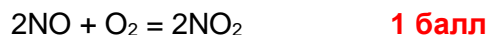
Кальцинация: $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

1 балл

Д

При окислении газа Г кислородом воздуха на платиновом катализаторе была получена смесь оксидов, которую пропустили в концентрированный раствор соли Д. Образовавшаяся при этом в растворе соль Е была частично отделена упариванием и кристаллизацией. Оставшаяся в маточном растворе соль Е была окислена азотной кислотой, а образовавшаяся при этом соль Ж была также отделена кристаллизацией.

8. Определите вещества Е и Ж, напишите уравнения реакций, протекающих при этих промышленных процессах. Укажите название минерала – природной формы соли Ж.



Е



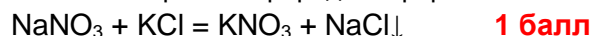
Ж

Минерал соли Ж – чилийская селитра.

0.5 балла

Для получения важного промышленного продукта 3 смесь растворов хлорида калия и соли Ж была помещена в выпарной аппарат. При обменной реакции (конверсии) вещество 3 осталось в растворе, раствор был отделен от осадка, а при упаривании его было получено вещество 3 в кристаллическом виде.

9. Определите вещество 3, напишите уравнение реакции. Назовите основную область применения 3. Укажите название минерала – природной формы соли 3.



3

KNO_3 – азотное удобрение, применяется в сельском хозяйстве. **1 балл**

Минерал соли 3 – индийская селитра.

0.5 балла



Задание №2 (20 баллов)

Общие комментарии к системе оценивания

1. Каждая численная ошибка в расчетах, превышающая точность расчетов, но не приводящая к потере физического смысла результата, влечет за собой снижение оценки за соответствующий пункт на 0.3 балла. Решение с ответом, лишенным смысла, оценивается нулем баллов.

2. В вопросах, требующих использования ранее рассчитанных величин, правильный расчет при использовании неправильного ранее рассчитанного значения соответствующей величины не влечет за собой снижения оценки.

3. Вопросы качественного характера (2, 5) рассматриваются и оцениваются только при наличии объяснений.

4. Численный ответ в случае невозможности установления источника его происхождения (отсутствие символьной и/или числовой расчетной формулы, невозможность ее однозначного истолкования и т.д.) не рассматривается и не оценивается.

Атомно-абсорбционная спектроскопия – один из основных методов определения металлов. Предлагаемая задача посвящена оценке некоторых его важных параметров. В основу задачи положены экспериментальные данные, полученные при исследовании метрологических характеристик атомно-абсорбционного спектрометра "Квант-2А" ("Кортэк", Россия) на кафедре аналитической химии МГУ.

Все приведенные данные получены в одних и тех же условиях. *Ответы на вопросы качественного характера (№ 2 и 5) оцениваются только при наличии пояснений.*

1. Зависимость константы ионизации атомов в газовой фазе от температуры T описывается уравнением Саха, которое можно приближенно представить как

$$\lg K_i (\text{атм}) = -\frac{5041E_i}{T} + \frac{5}{2} \lg T - 6.49,$$

где E_i - потенциал ионизации, эВ (для Cu составляет 7.72 эВ).

Приняв, что для раствора с концентрацией меди $1.0 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ парциальное давление атомов меди p в атомизаторе при 1500 К составляет $1\cdot 10^{-7}$ атм, при помощи уравнения Саха оцените долю ионизированных атомов в атомизаторе при этих условиях.

Сначала рассчитаем константу ионизации по уравнению Саха:

$$\lg K_i (\text{атм}) = -\frac{5041 \cdot 7.72}{1500} + \frac{5}{2} \lg 1500 - 6.49 = -24.5; \quad K_i = 3.5 \cdot 10^{-25}$$

1 балл

Равновесие ионизации атомов меди в газовой фазе имеет вид

$$K_i = \frac{p(\text{Cu}^+)p(e^-)}{p(\text{Cu}^0)}$$

$\text{Cu}^0 = \text{Cu}^+ + e^-$, его константа

Ввиду отсутствия каких-либо данных о концентрации свободных электронов в атомизаторе можно принять $p(e^-) = p(\text{Cu}^+) = x$. В этом случае парциальное давление неионизированных атомов меди составит $p(\text{Cu}^0) = p - x$, где $p = 1\cdot 10^{-7}$ атм – указанное в условии общее давление атомов меди (неионизированных+ионизированных). Тогда

$$K_i = \frac{x^2}{p-x} \quad \alpha = \frac{x}{p}$$

и степень ионизации

Ввиду крайне малого значения K_i по сравнению с p величина $x \ll p$, и можно принять

$$K_i \sim \frac{x^2}{p}, \quad \alpha = \frac{\sqrt{K_i p}}{p} = \sqrt{\frac{K_i}{p}} = \sqrt{\frac{3.5 \cdot 10^{-25}}{1 \cdot 10^{-7}}} \sim 2 \cdot 10^{-9}$$

2 балла

В случае неправильной записи или использования формулы константы равновесия ионизации эта часть решения не оценивается.

2. Является ли полученная оценка верхней или нижней? Объясните свой ответ.

Полученная оценка является верхней, поскольку в расчете неявно предполагается, что единственным источником электронов в пламени являются атомы меди. При наличии других



источников электронов (что вполне возможно) концентрация электронов будет выше, а степень ионизации, в соответствии с принципом Ле Шателье, – ниже. **1 балл**

3. Для раствора меди с концентрацией $1.0 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$, находящейся в области линейности градуировочной зависимости, оптическая плотность атомного пара составляет 0.213 при длине щели горелки 5 см. Оцените коэффициент поглощения k ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) атомов меди в газовой фазе при 324.8 нм.

Коэффициент поглощения k можно оценить из основного закона светопоглощения

$$A = klc$$

2 балла

Следует помнить, что в данном случае c – это концентрация свободных атомов меди в **атомизаторе**. Ее можно оценить из приведенного в вопросе 2 парциального давления меди по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$c = \frac{p}{RT} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1,01 \cdot 10^5}{8,31 \cdot 1500} = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{м}^3 = 8,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль} / \text{л}$$

Отсюда $k = A / lc = 0,213 / (5 \cdot 8,1 \cdot 10^{-10}) \sim 5 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

2 балла

Максимальная оценка (4 балла) за этот вопрос – только при правильном использовании как основного закона светопоглощения, так и закона Менделеева-Клапейрона (а также правильном численном ответе).

4. Какую оптическую плотность регистрирует прибор для раствора с концентрацией меди $10.0 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$, если принять, что для оптической схемы уровень рассеянного света составляет 0.5 %? Влиянием немонохроматичности излучения и эффектами физико-химической природы пренебрегите.

Поскольку значение $A=0,213$ находится в области линейности градуировочной зависимости, то коэффициент поглощения k (теперь уже в пересчете на концентрацию меди в **растворе пробы!**) составит

$$k = A / lc = 0,213 / (5 \cdot 1,0) = 4,26 \cdot 10^{-2} \text{ мл} \cdot \text{мкг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Обозначим интенсивность источника излучения (за вычетом рассеянного света) как I_0 . Тогда за вычетом рассеянного излучения интенсивность прошедшего света для концентрации $10,0 \text{ мкг}/\text{мл}$ составит

$$I = I_0 \cdot 10^{-klc} = I_0 \cdot 10^{-0,0426 \cdot 5 \cdot 10,0} = 7,41 \cdot 10^{-3} I_0$$

По условию интенсивность рассеянного света $I_{\text{расс}}$ составляет $5 \cdot 10^{-3} I_0$. Поэтому регистрируемая оптическая плотность составит

$$A_{\text{рег}} = \lg \frac{I_0 + I_{\text{расс}}}{I + I_{\text{расс}}} = \lg \frac{1 + 0,005}{0,00741 + 0,005} = 1,91$$

(вместо 2,13 в отсутствие рассеянного света!)

2 балла

5. Прибор "Квант-2А" снабжен системой дейтериевой коррекции фонового поглощения и в процессе работы одновременно выдает значения атомной ($A_{\text{ат}}$) и неатомной ($A_{\text{неат}}$) составляющих оптической плотности. Общая оптическая плотность ($A_{\text{общ}}$) представляет собой их сумму.

Какой знак имеет коэффициент корреляции:

- а) между $A_{\text{ат}}$ и $A_{\text{общ}}$,
- б) между $A_{\text{ат}}$ и $A_{\text{неат}}$? Объясните свой ответ.

Дейтериевая коррекция основана на **независимом** измерении $A_{\text{общ}}$ и $A_{\text{неат}}$. Поэтому в первом приближении можно считать величины $A_{\text{общ}}$ и $A_{\text{неат}}$ некоррелированными. Величина $A_{\text{ат}}$ рассчитывается по разности как $A_{\text{ат}} = A_{\text{общ}} - A_{\text{неат}}$. Поэтому коэффициент корреляции будет иметь знак:

- а) между $A_{\text{ат}}$ и $A_{\text{общ}}$ – положительный,
- б) между $A_{\text{ат}}$ и $A_{\text{неат}}$ – отрицательный.

2 балла

2 балла

Правильный ответ на этот вопрос и, соответственно, оценка полным баллом требует ссылки на принцип дейтериевой коррекции и способ измерения отдельных составляющих оптической плотности. Ответы типа "чем выше $A_{\text{ат}}$, тем выше $A_{\text{общ}}$ " не являются



достаточными: предположим, что прибор позволяет измерять эти величины независимо. В этом случае коэффициент корреляции между ними будет близок к нулю.

6. Для раствора контрольного опыта стандартные отклонения величин $A_{общ}$ и $A_{неат}$ составили $1.25 \cdot 10^{-4}$ и $1.88 \cdot 10^{-4}$, соответственно. Оцените:

- а) стандартное отклонение $A_{ат}$;
- б) коэффициент корреляции между $A_{ат}$ и $A_{неат}$;
- в) предел обнаружения меди ($\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$).

а) $s(ат) = \sqrt{s^2(общ) + s^2(неат)} = \sqrt{(1,25 \cdot 10^{-4})^2 + (1,88 \cdot 10^{-4})^2} = 2,26 \cdot 10^{-4}$ (реальное значение составило $2,52 \cdot 10^{-4}$ ввиду незначительной отрицательной корреляции между $A_{общ}$ и $A_{неат}$, наблюдавшейся в эксперименте и не учтенной в расчете). **2 балла**

При использовании ошибочной расчетной формулы оценка снижается в зависимости от степени серьезности ошибки.

- б) Рассмотрим величину $A_{общ} = A_{ат} + A_{неат}$ и ее дисперсию $s^2(общ)$. С одной стороны,

$$s^2(общ) = s^2(ат) - s^2(неат)$$

С другой стороны, по общей формуле расчета дисперсии для суммы **коррелированных** величин,

$$s^2(общ) = s^2(ат) + s^2(неат) + 2rs(ат)s(неат)$$

Отсюда коэффициент корреляции между $A_{ат}$ и $A_{неат}$ равен

$$r = -\frac{s(неат)}{s(ат)} = -\frac{1,88 \cdot 10^{-4}}{2,26 \cdot 10^{-4}} = -0,83$$

расхождения см. выше).

(в эксперименте он составил -0,89; о причинах **2 балла**)

- в) Предел обнаружения равен

$$c_{\min} = \frac{3s_0}{S}$$

где s_0 – стандартное отклонение аналитического сигнала контрольного опыта, т.е. $s(ат)$, а S – коэффициент чувствительности, т.е. kI (величину k следует взять в расчете на концентрацию меди **в растворе пробы!**). Отсюда

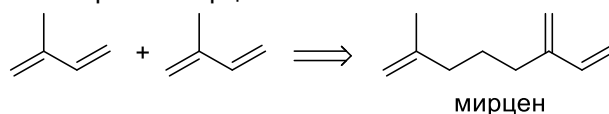
$$c_{\min} = \frac{3 \cdot 2,26 \cdot 10^{-4}}{4,26 \cdot 10^{-2} \cdot 5} \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ мкг / мл}$$

(в реальных экспериментах получены значения в диапазоне $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл). **2 балла**

Снижение оценки – при использовании ошибочной расчетной формулы или ошибочного (по смыслу) значения стандартного отклонения (например, $s_{общ}$ вместо $s_{ат}$).

Задание №3 (15 баллов)

Терпены – это природные соединения, главным образом, углеводороды и их кислородсодержащие производные, углеродный скелет которых построен из фрагментов изопрена (2-метилбутадиена-1,3). В большинстве терпенов соблюдается *изопреновое правило* (Л. Ружичка), согласно которому изопреновые фрагменты соединены между собой по принципу «голова к хвосту», как показано на примере монотерпена мирцена:



Терпены делятся на ациклические и циклические.

1. Сколько максимально циклов может содержаться в структуре терпенов, состоящих из n фрагментов изопрена?

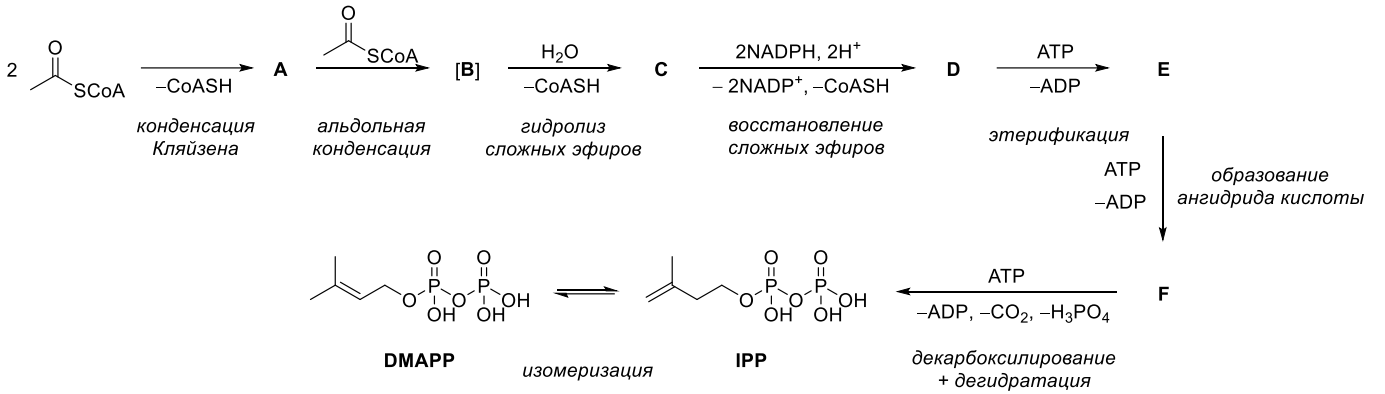
Степень ненасыщенности в $(C_5H_8)_n$ соответствует максимальному количеству циклов (или двойных связей):



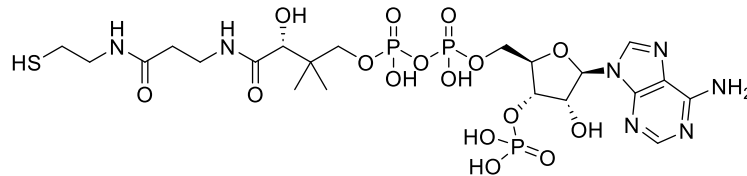
$$\frac{2 \cdot N(C) + 2 - N(H)}{2} = \frac{2 \cdot 5n + 2 - 8n}{2} = n + 1$$

(0.5 балла)

Источниками изопреновых фрагментов в синтезе терпенов в живых организмах служат структурные изомеры: диметилаллилпирофосфат (**DMAPP**) и изопentenилпирофосфат (**IPP**). Ниже представлен мевалонатный путь синтеза **DMAPP** и **IPP**, где каждой ферментативной стадии сопоставлен аналог классической реакции органического синтеза. Путь назван в честь мевалоновой кислоты **D**. Биологически активен только *R*-энантиомер мевалоновой кислоты.

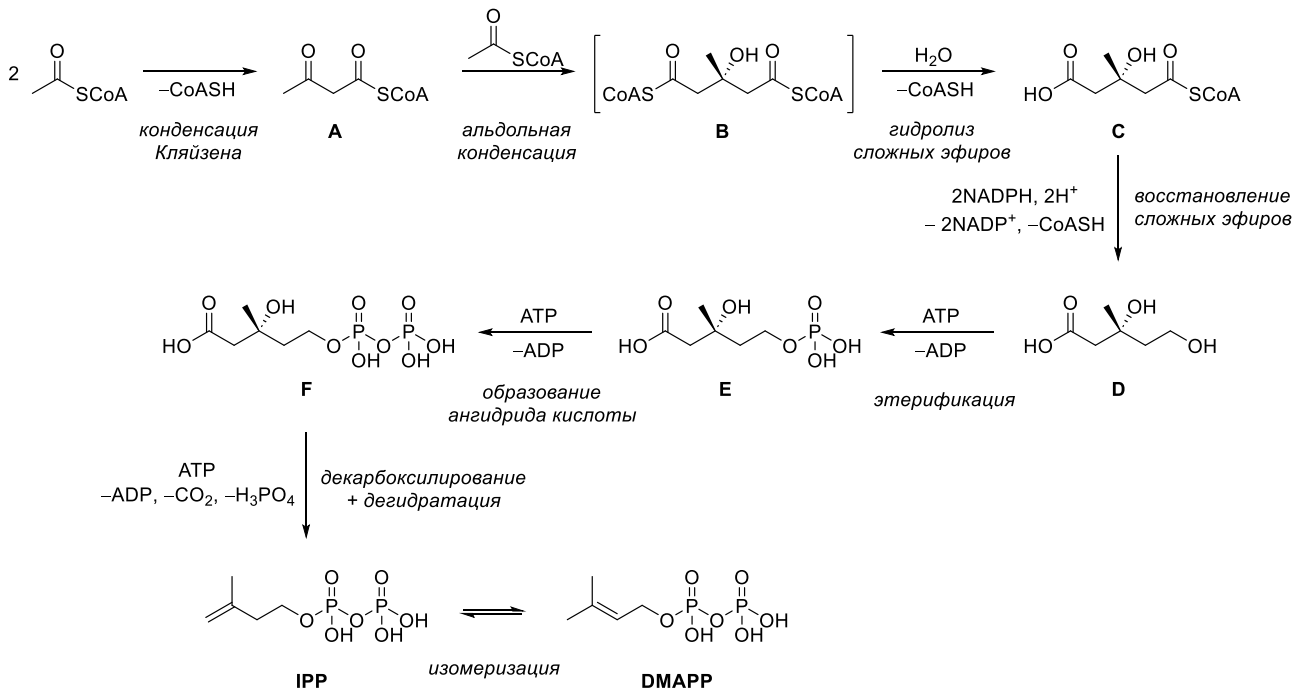


CoASH – кофермент А, имеющий следующую структуру:



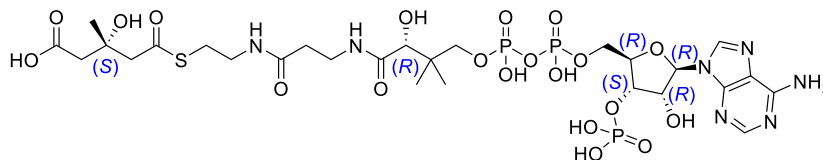
2. Приведите структурные формулы интермеdiатов **A – F** с учётом стереохимии (можете использовать сокращение CoAS- для остатка кофермента А).

Мевалонатный путь:



(по 0.5 балла за структуры **A–F**, 0.5 балла за верную стереохимию **D**, всего 3.5 баллов)

3. Образование какого из интермеdiатов **A – C** определяет конфигурацию мевалоновой кислоты? Укажите абсолютную конфигурацию всех хиральных центров в этом интермедиате. Стереохимия определяется на стадии образования **C**. Его полная структура и абсолютная конфигурация всех хиральных центров:

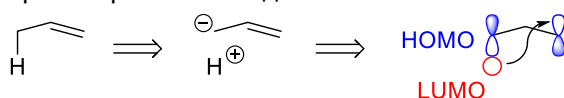


(по 0.25 балла за конфигурацию, всего 1.5 балла).

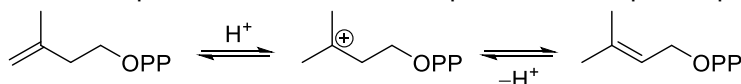
Изомеризацию **IPP** в **DMAPP** можно сравнить либо с [1,3]-гидридным сдвигом (одностадийная реакция, *механизм I*), либо с последовательностью двух стадий с участием кислоты (*механизм II*) или основания (*механизм III*).

4. Какой из *механизмов I–III* наиболее подходит для сопоставления с изомеризацией **IPP** в **DMAPP**? Ответ аргументируйте, используя теорию граничных молекулярных орбиталей для анализа *механизма I* и стабильность интермедиатов для анализа *механизмов II и III*.

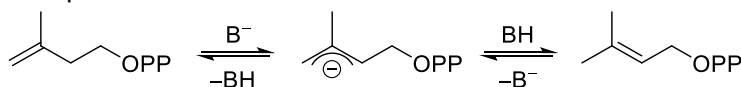
Механизм I – [1,3]-гидридный сдвиг, не протекает в термических условиях из-за геометрических затруднений, т.к. согласно теории граничных молекулярных орбиталей, должен пройти антароповерхностный сдвиг:



Механизм II – при протонировании **IPP** возможно образование относительно стабильного третичного карбокатиона, после чего происходит депротонирование с образованием **DMAPP**:



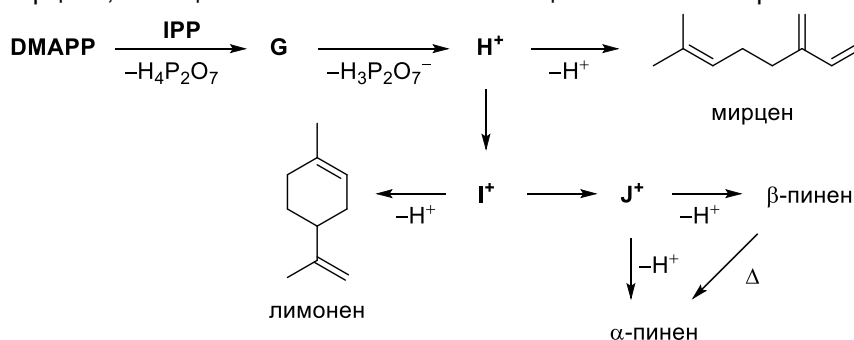
Механизм III – первоначальное депротонирование с образованием аллил-аниона, затем протонирование:



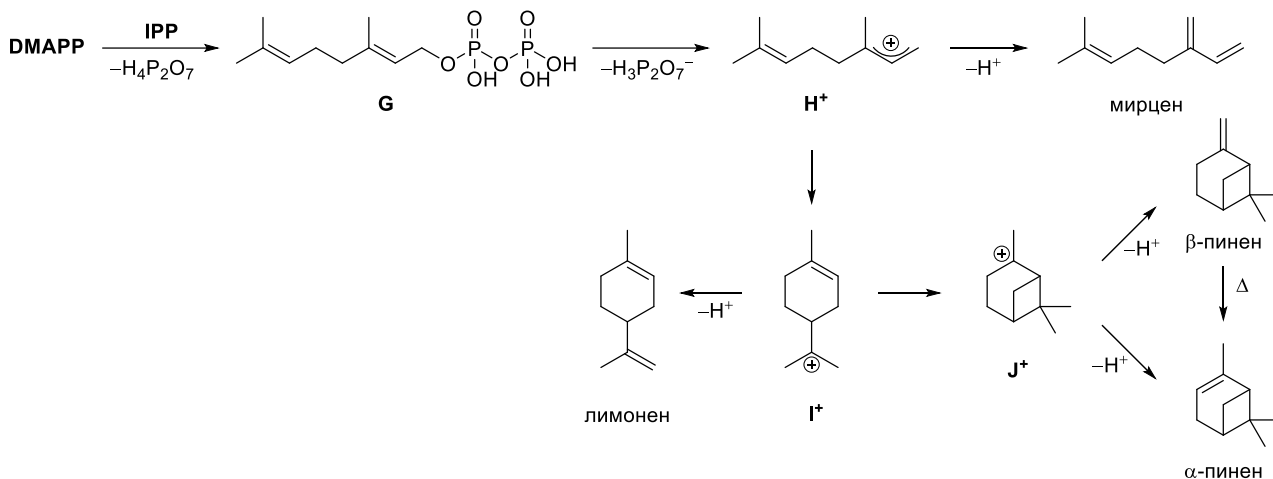
Так как [1,3]-гидридный сдвиг геометрически затруднён, а депротонирование маловероятно в связи с отсутствием стабилизирующих электроноакцепторных групп, наиболее подходит *механизм II*, в котором образуется относительно устойчивый третичный карбокатион.

(1 балл за анализ *механизма I*, по 0.5 балла за анализ *механизмов II и III*, 0.5 балла за выбор, всего 2.5 балла)

DMAPP служит электрофилом в биосинтезе терпенов, последовательно реагируя с одним или несколькими молекулами **IPP**. Так, при реакции **DMAPP** с одним эквивалентом **IPP** образуется геранилпирофосфат **G**, являющийся предшественником всех монотерпенов, например, ациклического мирцена, моноциклического лимонена и бициклических α- и β-пинена.

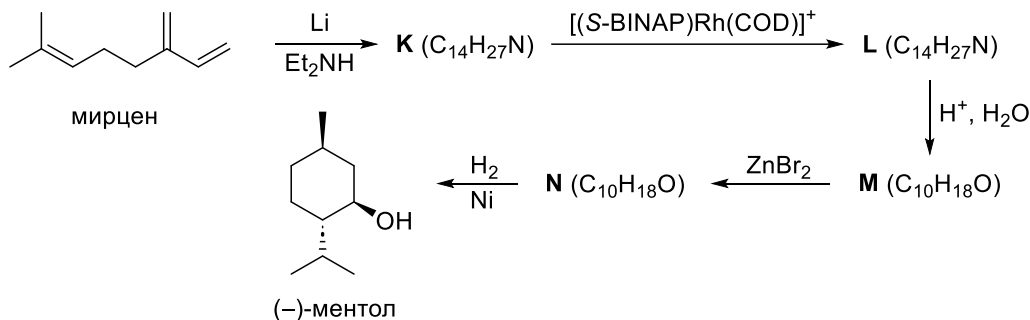


5. Расшифруйте структуры **G**, промежуточных катионов **H⁺** – **J⁺** и терпенов α- и β-пинена. Биосинтез монотерпенов:



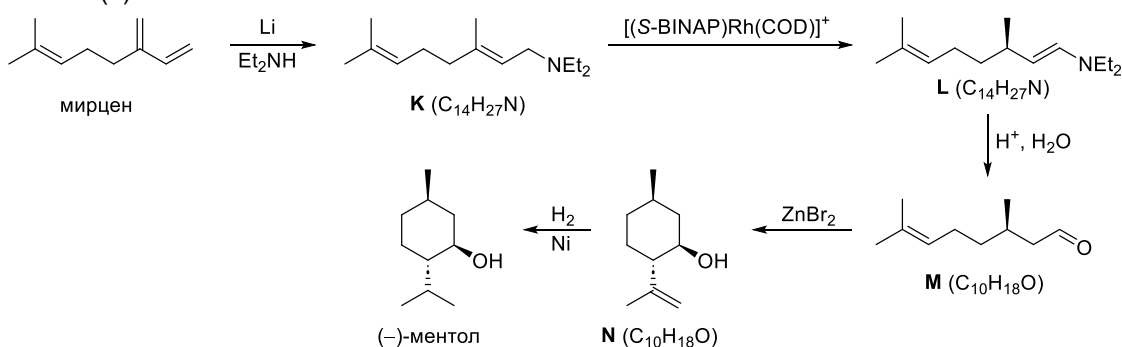
(по 0.5 балла за структуры веществ, всего 3 балла)

Кислородсодержащий терпеноид (–)-ментол широко используется в пищевой и фармацевтической промышленности. Однако его выделение из эфирного масла мяты не покрывает потребности промышленности. Поэтому были разработаны методы синтеза природного стереоизомера с использованием асимметрического катализа. Например, синтез из мирцена включает в себя стадию асимметрической изомеризации **K** → **L** и еновую реакцию **M** → **N**:



6. Приведите структурные формулы **K** – **N** с учётом стереохимии.

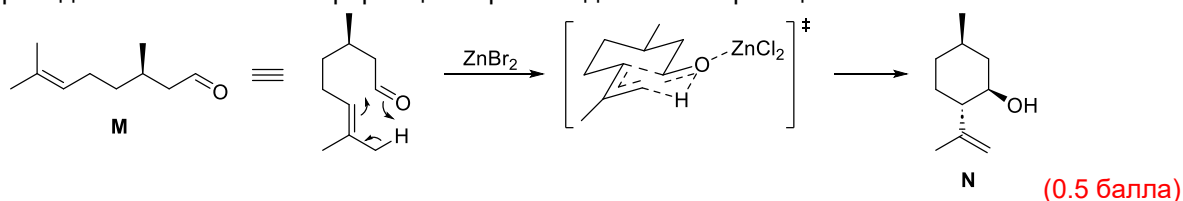
Синтез (–)-ментола:



(по 0.5 балла за структуры **K–N**, 0.5 балла за верную стереохимию **L**, всего 2.5 балла)

7. Изобразите структуру переходного состояния для стадии **M** → **N**, которая объясняет конфигурацию заместителей в (–)-ментоле.

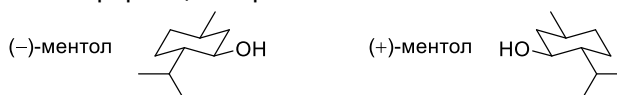
Переходное состояние в конформации «кресло» для еновой реакции:



8. Сколько всего существует стереоизомеров ментола? Объясните, почему (–)-ментол и (+)-ментол являются наиболее стабильными из всех возможных стереоизомеров ментола.



Всего существует $2^3 = 8$ стереоизомеров. В (-)- и (+)-ментоле все заместители занимают экваториальное положение в конформации «кресло»:



(0.5 балла за количество стереоизомеров, 0.5 балла за объяснение, всего 1 балл)

Задание №4 (15 баллов)

Две линейные макромолекулы состоят из звеньев типа **A**, **B** и **C** и содержат указанное ниже количество различных триад.

макромолекула I:

AAA	AAB	AAC	ABA	ABB	ABC	ACA	ACB	ACC	BAA	BAB	BAC	BBA	BBB	BBC	BCA	BCB	BCC	CAA	CAB	CAC	CBA	CBB	CBC	CCA	CCB	CCC
3	12	6	15	38	29	12	18	17	10	42	24	39	133	90	23	86	64	8	28	17	22	90	54	19	62	37

макромолекула II:

AAA	AAB	AAC	ABA	ABB	ABC	ACA	ACB	ACC	BAA	BAB	BAC	BBA	BBB	BBC	BCA	BCB	BCC	CAA	CAB	CAC	CBA	CBB	CBC	CCA	CCB	CCC
43	48	32	28	25	123	43	30	22	35	49	28	34	35	25	71	54	62	45	79	35	50	34	39	45	39	45

Являются ли эти сополимеры **случайными**? Определите степень полимеризации и массу (Да) макромолекулы I, а также мольные доли сомономеров в ней (с точностью до 0.5 мол.%). Молярные массы мономерных звеньев **A**, **B**, **C** равны 105, 121 и 200 г·моль⁻¹. Ответы обоснуйте расчетами.

Изобразите возможную химическую структуру мономерных звеньев **A**, **B**, **C**. Назовите соответствующие мономеры.

Решение

Количество триад в макромолекуле на 2 меньше степени полимеризации, то есть степень полимеризации макромолекулы I равна $998 + 2 = 1000$ (998 – сумма количеств триад каждого типа).

Вероятность получения каждой из триад для случайного тернарного сополимера выводится исходя из того, какие мономерные звенья включены в триаду. Например, вероятность найти триаду ABB на произвольной позиции в цепи равна $x_A x_B^2$. Таким образом, оценить мольную долю каждого сомономера можно исходя из доли триад AAA, BBB и CCC. Например, для макромолекулы I, в которую включено 3 триады AAA из 998, $x_A^3 = 3/998$ и $x_A = 14.4\%$. Аналогичный расчет для BBB дает $x_B = 51.1\%$, а для CCC – $x_C = 33.3\%$. Однако можно заметить, что в сумме мольные доли каждого из звеньев дают 98.8%, поэтому посчитать состав и массу макромолекулы по этим данным можно лишь со значительной погрешностью, даже если сополимер – случайный (а в противном случае такой расчет и вовсе неправилен).

Попробуем посчитать звенья по-другому. Заметим, что каждое звено макромолекулы входит в три различные триады, за исключением концевых звеньев (входят в единственную триаду) и предконцевых (входят лишь в две триады). Поэтому с требуемой в условии точностью 0.5% доли сомономеров можно получить, посчитав все звенья, перечисленные в триадах в таблице – максимум мы при этом ошибемся на недосчитанные 6 раз концевые/предконцевые звенья, что при общем количестве сосчитанных звеньев около 3000 даст нужную точность мольной доли, даже если эти 6 раз не посчитанные звенья будут одинакового типа ($\approx 6/3000 = 0.2\%$).

Итак, для макромолекулы I в таблице перечислены 451 звеньев A, 1530 звеньев B и 1013 звеньев C (проверка – в сумме $2994 = 998 \cdot 3$). Тогда их доли равны 15.1, 51.1 и 33.8% - в сумме 100%, и эти значения можно использовать для расчета массы макромолекулы с учетом степени полимеризации (1000):

$$M = 1000 \cdot 0.151 \cdot 105 + 1000 \cdot 0.511 \cdot 121 + 1000 \cdot 0.338 \cdot 200 = 145286 \approx 145300.$$

Случайность распределения звеньев можно проверить, рассчитав, сколько триад каждого вида должно было быть в макромолекуле с учетом определенных мольных долей. Например, триад AAA должно быть $998 \cdot (0.151)^3 = 3.4$, а на самом деле в макромолекуле I их 3, триад AAB должно быть $998 \cdot (0.151)^2 \cdot 0.511 = 11.6$, а на самом деле их 12, триад ACC должно быть 17.2, а на самом деле их 17, ABC – 29 вместо 26.0, BBC – 90 вместо 88.1 и т.д.

Количество требуемых расчетов можно сократить, если вспомнить, что при случайном расположении звеньев количество триад, идентичных с точностью до перестановки, должно быть одинаковым. В случае макромолекулы I, например, триад AAC, ACA и САА – 6, 12 и 8, триад ABC, ACB, BAC, BCA, CAB и CBA – 29, 18, 24, 23, 28 и 22 – примерно одинаково.



Аналогичное рассмотрение макромолекулы II показывает (можно повторить расчеты, а можно воспользоваться соображением симметрии), что распределение звеньев по ее цепи гораздо менее случайное (например, для тех же триад ABC, ACB, BAC, BCA, CAB и CBA количества равны 123, 30, 28, 71, 79 и 50). Таким образом, макромолекула II – менее случайная, хотя распределение по триадам в общей таблице и кажется более равномерным, чем в случае I: для I минимальное и максимальное количества триад различаются в 133/3 – около 45 раз, а для II – в 123/22, то есть примерно в 5.5 раз.

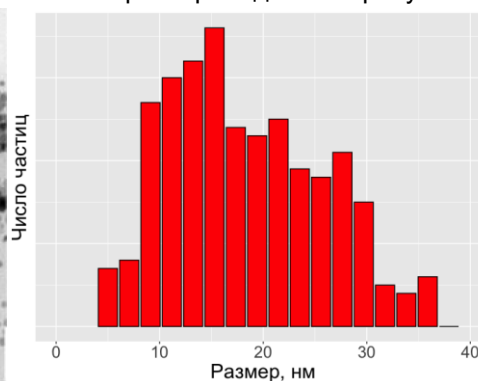
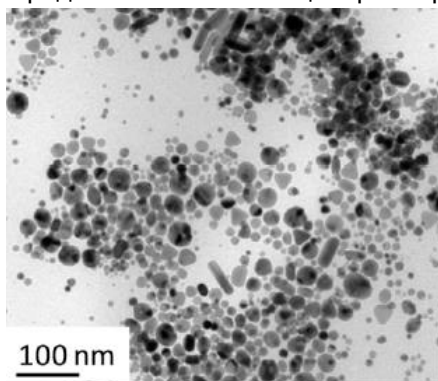
При этом обе макромолекулы можно описать как статистические, просто с разной статистикой. Справочно: обе последовательности были сгенерированы программно, но в случае макромолекулы I были заданы разные мольные доли мономеров (15, 50 и 35 мол% – обратите внимание на отклонение реально полученной макромолекулы от теоретически заданных условий даже при длине цепи 1000!) и их случайное распределение, а макромолекула II была сгенерирована с одинаковой долей звеньев А, В и С (получилось: 396, 393 и 411 штук, соответственно), но искусственно завышенной долей триад ABC, что и нашло отражение в распределении.

Формулы мономерных звеньев – любые разумные и подходящие. В качестве примеров соответствующих мономеров – А – винилпиридин, В – гидроксivinилпиридин, С – моноакрилат тригидроксibenзола.

Оценка: степень полимеризации – 1,5 балла, масса – 3 балла, мольные доли – по 1,5 балла за каждый мономер, вывод о случайности I и неслучайности II – 3 балла (принимаются ответы «строго – оба не случайные», «первая молекула более случайная» и синонимичные – при наличии соответствующих обоснований и расчетов. За каждую формулу и название – по 0,5 балла. Всего до 15 баллов.

Задание №5 (15 баллов)

Восстановление HAuCl_4 под действием боргидрида натрия в 4-*tert*-бутилтолуоле в присутствии бромид дидодецилдиметиламмония привело к образованию золя, изображение и числовое распределение наночастиц по размерам в котором приведены на рисунках ниже.



1. Объясните явление остальдовского созревания наночастиц золя исходя из анализа уравнения Гиббса–Фрейндлиха–Оствальда. Кратко опишите эволюцию распределения по размерам частиц в полидисперсной системе по механизму остальдовского созревания. Как изменится средний размер наночастиц золота в описанной системе в результате остальдовского созревания?

Для описанных наночастиц золота был изучен альтернативный механизм созревания: нагревание в присутствии тиольных лигандов L1–L3 (20-кратный мольный избыток относительно золота) в течение часа. Ниже приведены распределения наночастиц золота по размерам после обработки в зависимости от структуры лиганда и температуры обработки.

Решение

Уравнение Гиббса–Фрейндлиха–Оствальда связывает размер частиц с равновесной концентрацией растворенного вещества:

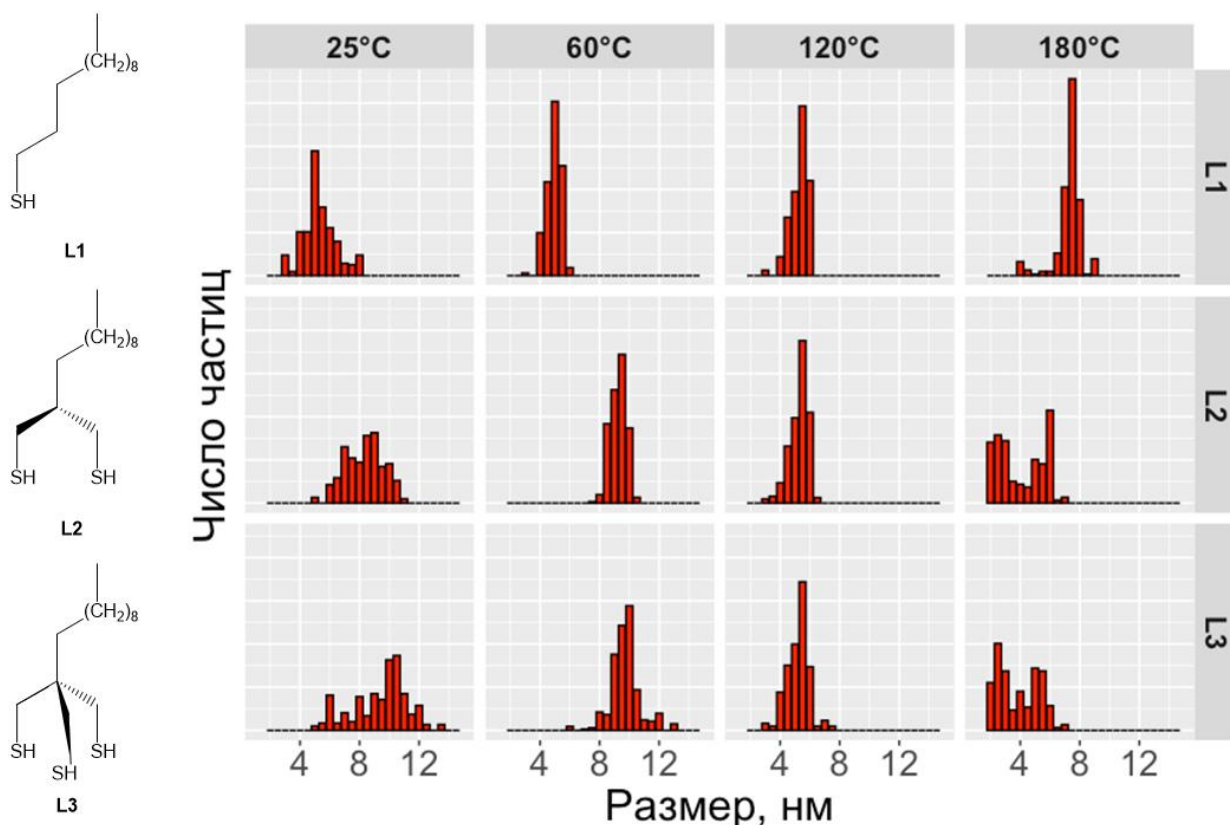
$$RT \ln \left(\frac{C}{C^*} \right) = \frac{2\sigma V_m}{r}$$

где C – концентрация вещества, составляющего наночастицы, в равновесии с наночастицами, C^* – равновесная концентрация этого вещества в контакте с макрофазой (растворимость вещества в

термодинамическом смысле), σ – удельная избыточная поверхностная энергия наночастиц, V_m – молярный объем вещества, составляющего наночастицы, и r – размер наночастиц; R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Анализ этого уравнения показывает, что концентрация насыщенного раствора в контакте с частицами меньшего размера повышена по сравнению с таковой для более крупных наночастиц, поэтому раствор, насыщенный относительно более крупных частиц будет ненасыщенным относительно меньших частиц. Эквивалентно: раствор, насыщенный относительно более мелких частиц, является пересыщенным относительно более крупных частиц. Это приводит к переносу вещества от более мелких частиц к более крупным через дисперсионную среду, то есть к постепенному росту более крупных частиц за счет растворяющихся более мелких частиц.

2. Проанализируйте приведенные данные о распределении наночастиц золота по размерам после обработки: укажите, какие закономерности Вам удалось выявить, опишите возможный механизм процесса и объясните обнаруженные закономерности в рамках этого механизма.



Решение

Перечислим основные факты, которые должны быть объяснены предложенным механизмом созревания. Во-первых, независимо от температуры и природы тиольного лиганда средний размер наночастиц после обработки (5–11 нм) уменьшается по сравнению с исходным образцом (около 20 нм). Во-вторых, для всех трех лигандов наиболее узкое распределение частиц по размерам достигается при промежуточной температуре обработки, а при температуре 25 и 180°C распределение по размерам частиц более широкое. В-третьих, влияние лигандов L2 и L3 на средний размер частиц схоже, а L1 ведет себя иначе. В случае L2 и L3 повышение температуры закономерно снижает средний размер частиц, а в случае L1 средний размер частиц остается неизменным при температуре обработки 25–120°C, а при температуре 180°C увеличивается.

Для объяснения уменьшения размера частиц необходимо предположить, что наночастицы под действием введенного тиольного лиганда разрушаются. Это может происходить, например, по механизму травления поверхности, хорошо известного для подобных систем. При травлении образуются стабилизированные лигандом нанокластеры, затем объединяющиеся в более крупные частицы. Кроме того, внедрение лигандов по дефектам поверхности наночастиц может приводить и к их механическому разрушению.



Уменьшение ширины распределения по размерам наночастиц при увеличении температуры с 25 до 60–120°C можно объяснить по аналогии с термодинамическим и кинетическим контролем продуктов химической реакции: при комнатной температуре 1 часа травления оказывается недостаточно для образования кластеров и их перераспределения с образованием частиц равновесного размера, и распределение частиц по размерам при комнатной температуре примерно соответствует первичному измельчению частиц по поверхностным дефектам.

Уширение распределения частиц по размерам при проведении процесса при 180°C связано с частичной десорбцией лигандов с поверхности нанокластеров, что повышает их склонность к агрегации.

Влияние структуры лиганда на обнаруженные закономерности объясняется различной силой связывания лигандов с поверхностью наночастиц и нанокластеров золота. Лиганды L2 и L3 (хелатирующие агенты) связываются с атомами золота гораздо прочнее, чем моноиольный лиганд L1. При температуре 25–60°C слишком прочное связывание L2 и L3 препятствует их динамическому перераспределению между эволюционирующими частицами (в частности, переносу с наночастиц на нанокластеры), что снижает эффективность стабилизации, усиливает агрегацию и увеличивает средний размер образующихся частиц. Наоборот, при температуре 180°C менее прочное связывание L1 приводит к более выраженной его десорбции, что также усиливает агрегацию и приводит к более заметному увеличению среднего размера наночастиц.

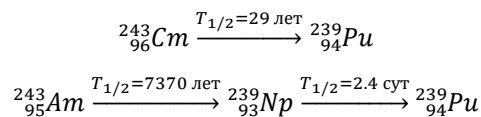
Оценивание:

1. Уравнение (допустимо привести линейную форму) и его анализ (вывод об увеличении растворимости при уменьшении размера частиц) – 1 балл, объяснение созревания по Оствальду – 2 балла, вывод об увеличении среднего размера частиц – 1 балл, **всего до 4 баллов.**
2. Анализ данных: уменьшение среднего размера частиц – 1 балл, немонотонное изменение ширины распределения от температуры – 2 балла, разная зависимость среднего размера от природы лиганда при 60 и 180°C – по 1 баллу. Предположения о механизме: механизм разрушения наночастиц – 2 балла, немонотонное влияние температуры – 2 балла, влияние природы лиганда при разных температурах – 2 балла. Принимаются альтернативные объяснения, согласующиеся со **всеми** приведенными в условии фактами. **Всего до 11 баллов.**

Задание №6 (15 баллов)

^{239}Pu (испытывает α -распад, период полураспада $2.4 \cdot 10^4$ лет) – один из изотопов плутония, впервые был получен в 1941 году. В настоящее время мировые запасы полученного плутония, которые превышают 10^6 кг, состоят в значительной части из ^{239}Pu .

Известно, что ^{239}Pu образуется при распаде ^{243}Cm и ^{243}Am :



При решении задач потребуется следующая справочная информация:

Нуклид	масса, а.е.м
^{239}Pu	239.05216
^{235}U	235.04393
^4He	4.00260

Энергетический эквивалент 1 а.е.м. равен 931.5 МэВ, 1 эВ = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Плотность плутония $19.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

1. Для каких целей можно использовать ^{239}Pu ?

ЯТЦ, оружейный (1 балл за 2 ответа)

2. Из какого изотопа урана можно получить ^{239}Pu ? Напишите ядерную реакцию и цепочку дальнейших превращений.

U-238 (1 балл). $^{238}\text{U} \xrightarrow{(n, \gamma)} ^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Np} \rightarrow ^{239}\text{Pu}$ (ядерная реакция и цепочка бета-распадов) (2 балла)



3. Определите время, за которое в 10 мг ^{243}Cm накопится 0.1 мг ^{239}Pu , а также отношение радиоактивностей $A(^{243}\text{Cm})/A(^{239}\text{Pu})$ в этот момент.

Cm-243 (период полураспада 29 лет; постоянная распада $7,58 \times 10^{-10} \text{ c}^{-1}$) 10 мг – это $4,11 \times 10^{-5}$ моль или $2,48 \times 10^{19}$ ядер = $1,88 \cdot 10^{10}$ Бк

Pu-239 (период полураспада $2,40 \times 10^4$ года; постоянная распада $9,16 \times 10^{-13} \text{ c}^{-1}$)

0,1 мг – это $4,18 \times 10^{-7}$ моль или $2,52 \times 10^{17}$ ядер = $2,31 \times 10^5$ Бк

$A(\text{Pu})/A(\text{Cm}) = 1,23 \times 10^{-5}$; $\ln(1 - A(\text{Pu})/A(\text{Cm})) = 1,23 \times 10^{-5}$; $t = -\lambda(\text{Pu})/\ln(1 - A(\text{Pu})/A(\text{Cm})) = 0,43$ года (2 балла)

$A(^{243}\text{Cm})/A(^{239}\text{Pu}) = 8,14 \times 10^4$ (1 балл)

Многие участники решали дифференциальные уравнения; если приходили к правильному ответу, он засчитывался.

4. Сделайте оценку времени (с точностью ± 2 года), за которое в 10.5 мг ^{243}Am накопится 0.1 мг ^{239}Pu .

Am-241 (период полураспада 7370 лет; постоянная распада $2,98 \times 10^{-12} \text{ c}^{-1}$)

10,5 мг – это $4,36 \times 10^{-5}$ моль или $7,82 \times 10^7$ Бк

$A(\text{Pu})/A(\text{Am}) = 2,95 \times 10^{-3}$; $\ln(1 - A(\text{Pu})/A(\text{Am})) = 2,95 \times 10^{-3}$; $t = -\lambda(\text{Pu})/\ln(1 - A(\text{Pu})/A(\text{Am})) = 102,70$ года (3 балла)

Многие участники решали дифференциальные уравнения; если приходили к правильному ответу, он засчитывался.

5. Рассчитайте энергию, выделяющуюся при α -распаде ^{239}Pu , и энергию отдачи ядра ^{235}U .

$\Delta m = (m(\text{Pu}) - m(\text{U}) - m(\text{He})) = 0,00563$; $\Delta E = 931,5 \cdot 0,00563 = 5,24$ МэВ; $\Delta E \cdot 1,6 \cdot 10^{13} = 8,39 \cdot 10^{13}$

Дж/распад

E (отдачи) = $\Delta E \cdot (m(\text{He})/m(\text{Pu})) = 0,088$ МэВ (5 баллов)



Периодическая Таблица химических элементов Д. И. Менделеева

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 24.30	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 -