

Решение инвариантного задания

Заметим, что за две минуты Лиса может сделать бесконечно много шагов, так как $\sum_{n=1}^{\infty} 2^{-n+1} = 2$.

На первом шаге Лиса съела от первого куска $M_1 - M_2 = 1$ и откусила b_1 кг. На втором она съела от второго куска b_1 и откусила b_2 кг. И так далее... То есть, от первого куска Лисе достанется $1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n$, а от второго $\sum_{n=1}^{\infty} b_n$ кг.

Сумма $\sum_{n=1}^{\infty} b_n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n(n+2)} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+2} \right) = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, значит, Лисе достанется $1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} b_n = 4$ кг.

Так как $M_1 - 1 - \sum_{n=1}^{\infty} b_n = \frac{3}{2}$ и $M_2 - \sum_{n=1}^{\infty} b_n = \frac{3}{2}$, то ни на каком конечном шаге сыр не закончится (куски будут иметь массу больше $\frac{3}{2}$), и на каждом шаге куски будут получаться разными. Так как ни на каком конечном шаге сыр не

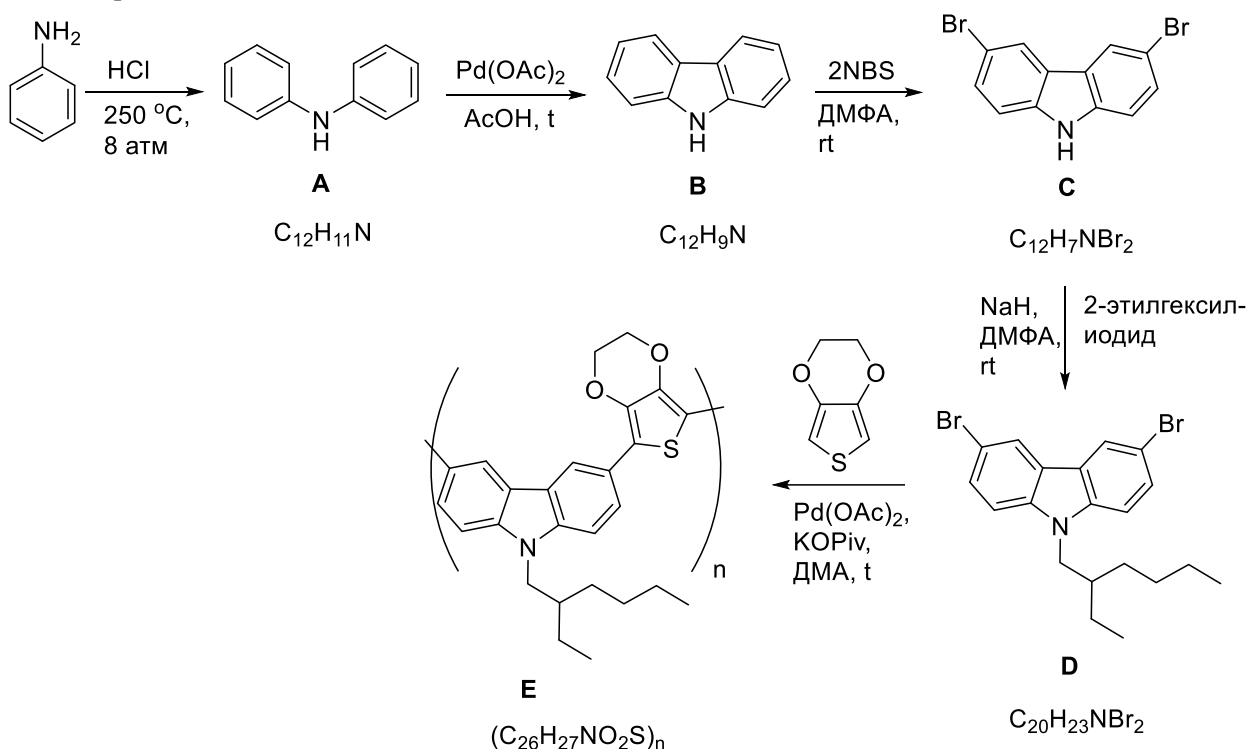
закончится, то Лиса сделает бесконечно много шагов. Каждому медвежонку достанется по $\frac{3}{2}$ кг. Невозможно

подобрать числа b_n так, чтобы медвежатам досталось разное количество сыра, ведь последовательность масс кусков монотонно убывает и массы первого (а также второго) являются подпоследовательностями этой последовательности.

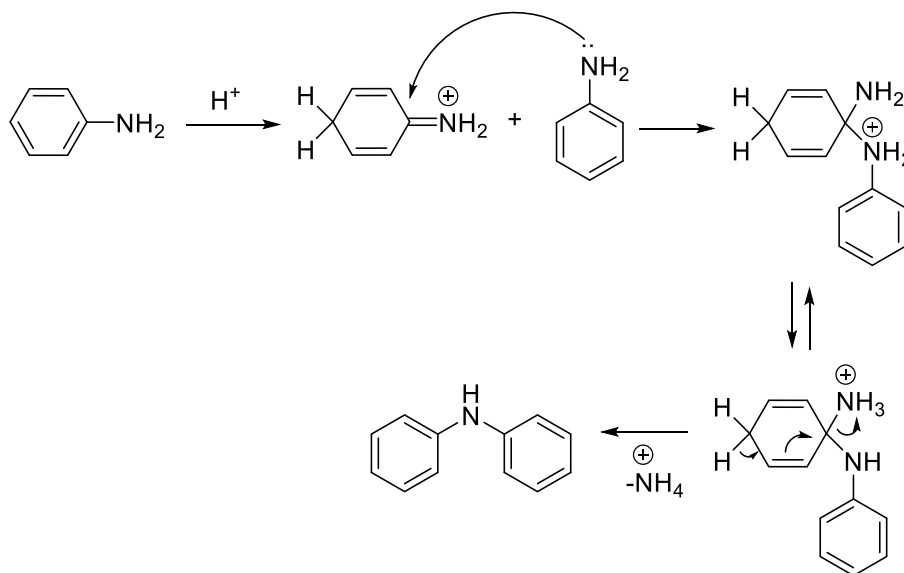
Критерии оценивания. Доказано, что за 2 минуты Лиса может бесконечно много раз откусить сыр + 8 баллов. Записано выражение: сколько сыра достанется Лисе +12 баллов. Найдена сумма ряда b_n +20 баллов. Если сумма ряда b_n не найдена, но верно записана формула сколько сыра досталось каждому медвежонку, то +4 балла. Обосновано, что при любом выборе b_n (таком, что Лиса сделает бесконечно много ходов) медвежатам останутся одинаковые куски сыра +10 баллов. За каждую арифметическую ошибку минус 1, 2, 3 или 4 четыре балла (на усмотрение проверяющего).

БЛОК 2. Химия

1. Последовательность реакций приведена на схеме. Конечным продуктом является полимерный материал.



Механизм получения дифениламина из анилина показан на схеме. Важно отметить, что протон является электрофилом в данной реакции, который атакует по атому углерода ароматического кольца и способствует дальнейшему замещению амино-группы в циклогексадиеновом интермедиате.

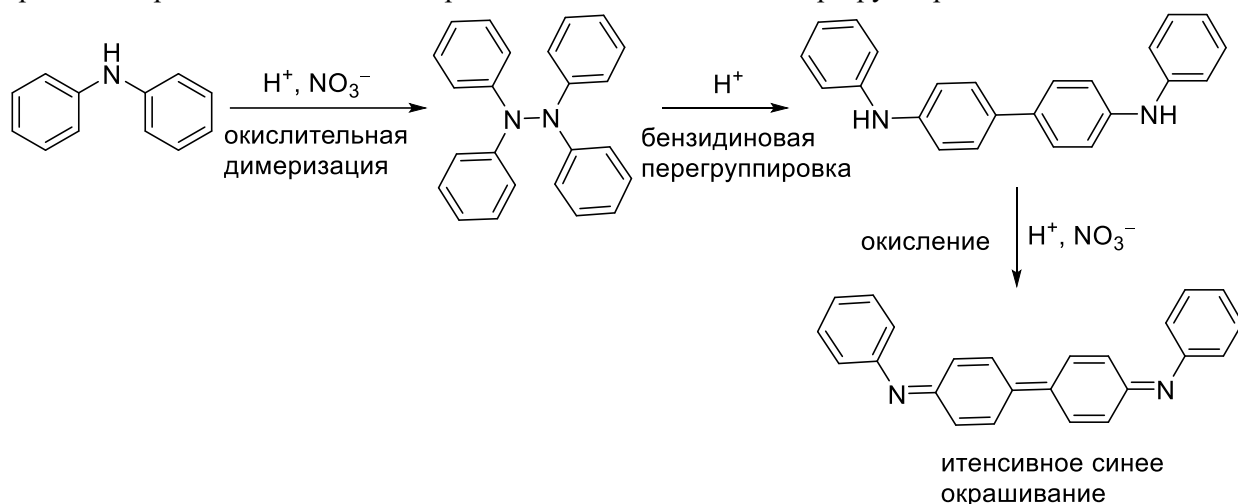


Система оценивания

1.	Структурная формула веществ A, D, E	По 1 баллу
2.	Структурная формула веществ B, C	По 1.5 балла
3.	Механизм реакции синтеза вещества A	2
4.	ИТОГО	8

2. Трансформация дифениламина в присутствии нитрат-ионов в кислой среде включает в себя окислительную димеризацию, бензидиновую перегруппировку и окисление образующего диамина

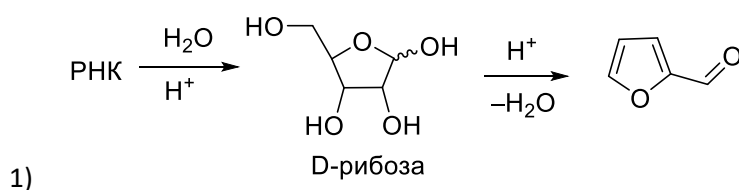
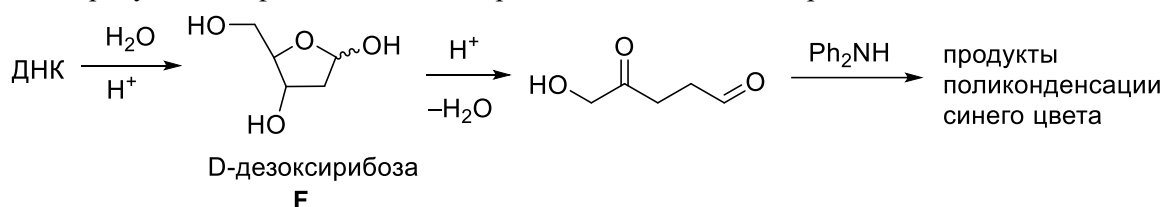
в хинон. Последнее соединение и обуславливает интенсивное синее окрашивание. Кислота нужна для протекания реакций окисления нитрат-ионом и бензидиновой перегруппировки.



Система оценивания

1.	Приведение механизма или причин влияния кислоты с указанием превращений	2
2.	Изображение структуры хинона в свободном виде или протонированном	2
3.	ИТОГО	4

3. При гидролизе ДНК образуется D-дезоксирибоза, которая и дает в кислой среде 5-гидроксилевулиновый альдегид. При этом до сих структура окрашенных продуктов последнего с дифениламиноом является неизвестной. В случае РНК образуется другой углевод – D-рибоза. Последующая дегидратация данного соединения приводит к фурфуролу, который может давать окрашенные продукты с дифениламиноом, но при более длительном нагревании.



Система оценивания

1.	Структура D-дезоксирибозы (без учета стереохимии – 1 балл)	2
2.	Указание на то, что образуется D-рибоза	1
3.	ИТОГО	3

4. Для решения задачи используется уравнение Шредера:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^0}{RT^2}$$

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^0 (T - T_0)}{RTT_0}$$

$$\Delta_{\text{пл}} H^0 = \frac{RTT_0 \ln x_i}{(T - T_0)}$$

Рассчитаем значение мольной доли, используя массовую долю:

$$x_A = \frac{\omega_A / M_A}{\omega_A / M_A + \omega_{\text{нафт}} / M_{\text{нафт}}} = \frac{70 / 169}{70 / 169 + 30 / 128} = 0.64$$

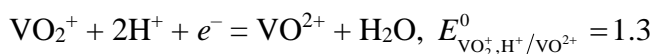
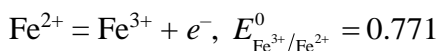
Рассчитаем мольную энтальпию плавления вещества А

$$\Delta_{\text{пл}} H^0 = \frac{RTT_0 \ln x_i}{(T - T_0)} = \frac{8.314 \cdot (273 + 53) \cdot (273 + 32.5) \cdot \ln 0.64}{(32.5 - 53)} = 18.026 \text{ кДж/моль}$$

Система оценивания

1.	Расчет мольной энтальпии плавления вещества А.	12
	ИТОГО	12

5. В расчетах используем значения E^0 следующих полуреакций:



Находим значение окислительно-восстановительного потенциала в системе в точке эквивалентности:

$$E = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0}{2} + 0.059 \lg [\text{H}^+] = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0}{2} + 0.059 \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4} =$$

$$= \frac{0.771 + 1.3}{2} + 0.059 \lg 3 = 1.064$$

Значение потенциала изменения окраски индикатора (0.76 В) меньше, чем значение потенциала в точке эквивалентности. Титруемый раствор, содержащий ионы Fe^{2+} , недотитрован. Подставляем значение $E_{\text{инд}}^0$ в уравнение Нернста для пары $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, получаем:

$$0.76 = 0.771 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{Отсюда } [\text{Fe}^{3+}] = 0.651 [\text{Fe}^{2+}].$$

$$\delta = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]} \cdot 100\% = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + 0.651 [\text{Fe}^{2+}]} \cdot 100\% = -60.57\%$$

Система оценивания

1.	Расчет потенциала в точке эквивалентности	3
2.	Расчет погрешности	5
3.	Определение знака погрешности	2
	ИТОГО	10

6. Таблица с указанием состава соединений **G – H**:

G	H	I	J	K	L	M
PdO	Pd	(CH ₃ COO) ₆ Pd ₃	H ₂ [PdCl ₆]	H ₂ [PdCl ₄]	Na ₂ [PdCl ₆]	Na ₂ [PdCl ₄]

N	O	P	Q
<i>цис</i> -[Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂]	[Pd(NH ₃) ₄][PdCl ₄]	[Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂]	<i>транс</i> -[Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂]
<i>M_r</i> = 211.37	<i>M_r</i> = 425.52	<i>M_r</i> = 245.43	<i>M_r</i> = 211.37

Уравнения химических реакций:

- По литературным данным, промежуточным соединением при разложении ацетата палладия является оксид палладия (II). Получение соединения **G** (PdO):
 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd} + \text{H}_2\text{O} = \text{PdO} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$
или
 $(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Pd}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{PdO} + 6\text{CH}_3\text{COOH}$
- Термогравиметрические исследования разложения ацетата палладия (II) позволяют точно говорить об отсутствии в выделяющихся газах органических компонентах. Получение соединения **H** (Pd)
 $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd} + 7\text{O}_2 = 2\text{Pd} + 8\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
или
 $2(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Pd}_3 + 21\text{O}_2 = 6\text{Pd} + 24\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$
При условии последовательного превращения дальнейшее нагревание (до 800°C) оксида палладия (II) приводит к его разложению: $2\text{PdO} = 2\text{Pd} + \text{O}_2$.
- Установление молекулярной формулы **I** ((CH₃COO)₆Pd₂)
При условии количественного выхода соотношение молекулярных масс (CH₃COO)₂Pd и Pd: 165.445 : 87.02407, что соответствует массовому соотношению 100 : (100 – 47.4) = 100 : 52.6. Это отвечает соотношению ацетат-анионов и катионов палладия 2:1. При этом многочисленными исследованиями подтверждена форма существования ацетата палладия (II) в виде трехъядерного комплекса - (CH₃COO)₆Pd₂.
- Получение соединения **I** ((CH₃COO)₆Pd₃)
 $3\text{Pd} + 6\text{CH}_3\text{COOH} + 6\text{HNO}_3 = (\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Pd}_3 + 6\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- Получение соединений **J** (H₂[PdCl₆]) и **K** (H₂[PdCl₄])
 $3\text{Pd} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2[\text{PdCl}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{Pd} + 12\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- Получение соединений **L** (Na₂[PdCl₆]) и **M** (Na₂[PdCl₄])
 $\text{H}_2[\text{PdCl}_6] + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2[\text{PdCl}_6] + 2\text{HCl}$
 $\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2[\text{PdCl}_4] + 2\text{HCl}$
- Получение соединения **N** (*цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂])
 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_6] + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + \text{N}_2 + 6\text{NaCl} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$
 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] + 2\text{NH}_3 = [\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 2\text{NaCl}$
- Получение соединения **P** ([Pd(NH₃)₄]Cl₂)
 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] + 4\text{NH}_3 = [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl}$
- Получение соединения **O** ([Pd(NH₃)₄][PdCl₄])
 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] + [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 = [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4] + 2\text{NaCl}$
- Получение соединения **Q** (*транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂])
 $\text{цис-}[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] = \text{транс-}[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

11) Широкое использование палладия обусловлено рядом его свойств: 1) его лабильность; 2) высокая каталитическая активность; 3) способность к образованию комплексных соединений.

Критерии оценивания

1.	Реакции получения соединений G–Q, в том числе:	12.5
	А) реакции получения соединений G–Q (1 б. × 12 реакций);	12
	Б) расчеты и установление формы соединения I.	0.5
2.	Свойства палладия, позволяющие его использовать в органическом синтезе	0.5
	ИТОГО	13

1. Общее определение понятия температуры плавления, от чего она зависит

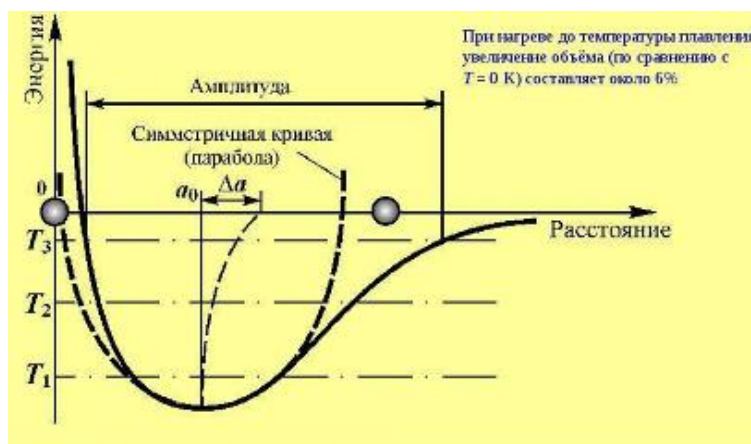
Температура твёрдого кристаллического тела (вещества), при которой оно совершает переход в жидкое состояние. При температуре плавления вещество может находиться как в жидком, так и в твёрдом состоянии. При подведении дополнительного тепла вещество перейдёт в жидкое состояние, а температура не будет изменяться, пока всё вещество в рассматриваемой системе не расплавится. Средняя амплитуда тепловых колебаний увеличивается с увеличением температуры. Плавление начинается тогда, когда амплитуда колебаний становится достаточно большой для того, чтобы соседние атомы начали частично занимать одно и то же пространство.

Смеси веществ не имеют температуры плавления/отвердевания вовсе и совершают переход в некотором диапазоне температур. Но некоторые смеси (эвтектического состава) обладают определённой температурой плавления, как чистые вещества.

Аморфные (некристаллические) вещества, как правило, не обладают чёткой температурой плавления. С ростом температуры вязкость таких веществ снижается, и материал становится более жидким.

2. Общее определение понятия эффекта теплового расширения, от чего он зависит

Изменение линейных размеров и формы твёрдого тела при изменении его температуры. Характеристика теплового расширения — коэффициент линейного теплового расширения. В твёрдом теле основным механизмом является увеличение амплитуды колебаний кристаллической решётки при несимметричной



потенциальной яме, описывающей положение иона, так называемые ангармонические эффекты.

3. Связь температуры плавления с характеристиками химической связи в кристаллах

Температура плавления зависит от типа химической связи – ионная, металлическая, ковалентная. Чем выше температура плавления, тем больше энергии потребуются для разрыва связей, следовательно, связь будет более прочной. Этот фактор является основным при определении порядка (уровня) температуры плавления различных веществ и соединений.

Общая тенденция повышения температуры плавления с усилением химических связей в следующем порядке: молекулярные кристаллы < кристаллы с металлической связью < ионные кристаллы < кристаллы с ковалентной связью. Металлы с кубической решеткой, такие как алюминий, обладают высокой прочностью и высокой температурой плавления. Наоборот, металлы с гексагональной решеткой, такие как цинк, имеют более низкую прочность и низкую температуру плавления.

4. Связь температурного коэффициента теплового расширения с характеристиками химической связи в кристаллах

Тепловое расширение зависит от химических связей, типа структуры кристаллической решетки, ее анизотропии и пористости твердого тела. Материалы с очень прочными химическими связями, такие, как алмаз, карбид кремния и другие соединения с

ковалентной связью, имеют низкие коэффициенты термического расширения — КТР, их равновесное межатомное расстояние изменяется незначительно. В соединениях с ионной связью, например, MgO, NaCl и др., при повышении температуры увеличение межатомного расстояния, т.е. расширение, становится значительным. Как правило, в веществах с ионным характером связи происходит существенный рост средних межатомных расстояний при их нагревании, или значительное тепловое расширение ионных соединений. Наоборот, в веществах с преимущественно ковалентным характером связи (бориды, нитриды, карбиды) увеличение расстояния между атомами при нагреве сравнительно невелико, что соответствует их относительно небольшому тепловому расширению. Металлы обладают, как правило, повышенным тепловым расширением, т. к. металлическая связь, в общем, является более слабой, чем ионная и ковалентная. Органические полимеры характеризуются очень большим расширением при нагреве, обусловленным слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, действующими между молекулами, в то время как внутри молекул действуют мощные ковалентные силы.

5. Варианты объяснения связи указанной константы с типом кристаллической структуры

Одним из факторов, определяющих влияние кристаллической структуры на эмпирическое соотношение $\alpha_{\text{Тпл}} \approx \text{const}$, может быть количество ближайших соседей (координационное число КЧ) в той или иной структуре. Для простой кубической решетки КЧ равно 6 (коэффициент компактности КП=0,52; это доля объема ячейки, занятая атомами), для объемно-центрированной кубической решетки КЧ равно 8 (КП=0,68), для гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной КЧ равно 12 (КП=0,74). Учитывая, что веществ с простой кубической решеткой нет (кроме альфа-полония), объемно-центрированная решетка имеет наименьшее из возможных ближайших соседей и максимально возможное значение указанной константы. Число соседей коррелирует с плотностью упаковки, то есть при наименьшей плотности упаковки у ионов больше пространства для совершения тепловых колебаний.

6. Ответ на вопрос о материалах, относящихся к нижней кривой на графике

Вероятнее всего нижняя кривая на приведенном рисунке соответствует материалам с ковалентным типом химической связи. Эти вещества имеют относительно низкие температуры плавления, однако в силу высокой энергии и направленности химической связи достаточно низкое значение коэффициента теплового расширения