

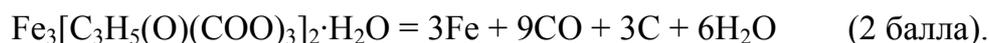
РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Л.И. Малинина)

1. Растворение железных кнопок: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ (1 балл).

Растворение ржавчины: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ (1 балл).

Разложение цитрата железа(II): судя по возникающим искрам, образуется пиррофорное железо. Известно, что образуются свободный углерод и CO; пусть весь водород удаляется в виде воды. Тогда простейший вариант уравнения реакции:



Горение пиррофорного железа: $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ или любая реакция образования оксидов железа (1 балл).

После разложения цитрата железа(II) в пробирке остается железо и сажа (углерод), которые по массе соотносятся как 56 : 12. Следовательно, из 1 г содержимого пробирки на железо приходится $56 / (56 + 12) = 0.82$ г. Расчет массы растворенной ржавчины: $1.5 - 0.82 - 0.1 = 0.58$ г (1 балл, всего 6 баллов).

2. а) Если было растворено 0.4 г ржавчины, то общая концентрация железа(III) в растворе объемом 100 мл составила $0.4 / 107 / 0.1 = 0.037$ М. Из выражения для произведения растворимости $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ в отсутствие конкурирующих реакций комплексообразования (сульфат-ион не образует с железом устойчивых комплексов) можно найти минимальную кислотность раствора после растворения: $[\text{H}^+] = K_w([\text{Fe}^{3+}] / K_s)^{1/3} = 0.0097$ М, что соответствует 0.49 ммоль серной кислоты в 100 мл раствора. Кроме того, $0.037 \cdot 3 \cdot 0.1 \cdot 1000 / 2 = 5.6$ ммоль серной кислоты было затрачено на реакцию с гидроксидом железа, следовательно, общее количество серной кислоты, необходимое для полного растворения, равно 6.1 ммоль (2 балла).

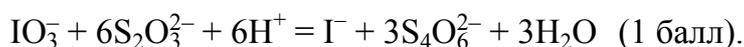
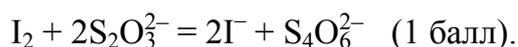
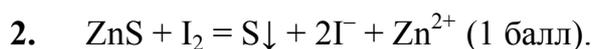
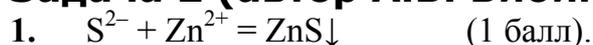
б) Концентрация лимонной кислоты 67 г/л ($M_w = 192$ г/моль) соответствует 0.349 М, а если предположить, что весь гидроксид железа растворяется по реакции $\text{H}_3\text{Cit} + \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeCit} + 3\text{H}_2\text{O}$, то после его растворения концентрация лимонной кислоты в соке составит $0.349 - 0.037 = 0.312$ М. Значение рН такого лимонного сока при учете диссоциации только по первой ступени составляет около 1.8, что можно оценить по формуле $[\text{H}^+] = (K_{ac})^{1/2}$ (1 балл за значение рН).

В присутствии лимонной кислоты образуется комплекс железа, поэтому понижается концентрация свободного железа(III). Выражение $\beta = \frac{[\text{FeCit}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cit}^{3-}]}$ можно

переписать с учетом мольной доли цитрат-иона в растворе: $\beta = \frac{[\text{FeCit}]}{[\text{Fe}^{3+}]c(\text{H}_3\text{Cit})\alpha(\text{Cit}^{3-})}$. При pH 1.8, согласно таблице в условии, мольная доля цитрат-иона $\alpha(\text{Cit}^{3-})$ составит $1.4 \cdot 10^{-9}$, следовательно, при общей концентрации цитрата 0.349 М концентрация свободного железа составит $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{c(\text{Fe})}{1 + \beta c(\text{H}_3\text{Cit})\alpha(\text{Cit}^{3-})} = 4.7 \cdot 10^{-4}$ М (2 балла), а произведение концентраций $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ составит $1.1 \cdot 10^{-40}$, что ниже произведения растворимости $4 \cdot 10^{-38}$, то есть "ржавчина" полностью перейдет в раствор (1 балл, всего 6 баллов).

3. Как указано выше, pH лимонного сока при учете диссоциации только по первой ступени составляет около 1.8, а pH 0.005 М раствора серной кислоты равен 2. В соответствии с уравнениями реакций, скорость растворения в кислотах гидроксида железа пропорциональна кубу концентрации протонов ($v_1 = k_1[\text{H}^+]^3$), а металлического железа – квадрату ($v_2 = k_2[\text{H}^+]^2$) (2 балла). Следовательно, при рассчитанных pH серной кислоты и лимонного сока получаем отношение скоростей для ржавчины $v(\text{H}_3\text{Cit}) / v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^{-1.8 \cdot 3} / 10^{-2 \cdot 3} = 4$, т.е. ржавчина растворяется в лимонном соке в 4 раза быстрее, чем серной кислоте, а железо – в $10^{-1.8 \cdot 2} / 10^{-2 \cdot 2} = 2.5$ раза (по 0.5 балла за каждое значение, всего 3 балла).

Задача 2 (автор А.В. Бибин)



Концентрация раствора тиосульфата натрия (по результатам стандартизации):

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0125 \text{ М} \cdot 3.42 \text{ мл} \cdot 6 / 10.0 \text{ мл} = 0.02565 \text{ М} \quad (1 \text{ балл}).$$

Отсюда концентрация раствора иода $c(\text{I}_2) = 0.02565 \cdot 19.75 / (2 \cdot 10) = 0.02533$ М (1 балл).

Расчет количества иода (I_2), оставшегося в избытке после реакции с ZnS и оттитрованного тиосульфатом: $n(\text{ост. I}_2) = 0.02565 \cdot 15.77 / 2 = 0.2023$ ммоль.

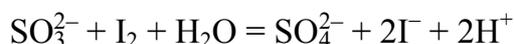
Количество сульфида цинка эквивалентно количеству иода, израсходованного на реакцию с ним: $n(\text{S}^{2-}) = n(\text{ZnS}) = n(\text{изр. I}_2) = 0.02533 \text{ М} \cdot 10 \text{ мл} - 0.2023 \text{ ммоль} = 0.0510 \text{ ммоль}$ (2 балла).

Содержание сульфид-иона в исходном образце составит, таким образом $0.051 \text{ ммоль} \cdot 32 \text{ г/моль} \cdot 1000 \text{ мл/л} / 20 \text{ мл} = 81.6 \text{ мг/л}$ (1 балл, всего 6 баллов).

5. При титровании в кислой среде образуется иод по приведенной выше реакции:



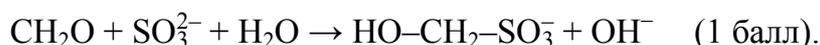
который сразу реагирует с сульфит-ионом:



В сумме имеем (1 балл): $3\text{SO}_3^{2-} + \text{IO}_3^- = 3\text{SO}_4^{2-} + \text{I}^-$

Количество иодата составило $2.05 \text{ мл} \cdot 0.1250 \text{ М} = 0.2563 \text{ ммоль}$; следовательно, количество сульфит-иона было $0.2563 \text{ ммоль} \cdot 3 = 0.7689 \text{ ммоль}$, а его концентрация равна $0.7689 \text{ ммоль} \cdot 80 \text{ г/моль} / 20 \text{ мл} = 3.08 \text{ г/л}$ (1.5 балла, всего 2.5 балла).

6. При добавлении к фильтрату формальдегида последний связывает сульфит-ионы:



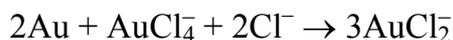
Это позволяет определять тиосульфат в присутствии сульфита титрованием иодом.

Количество тиосульфата в 20 мл образца, таким образом, составит: $0.0104 \text{ М} \cdot 2.54 \text{ мл} \cdot 2 = 0.0528 \text{ ммоль-экв}$. В предыдущем титровании на сульфит было затрачено $0.2563 \text{ ммоль} \cdot 6 = 1.5378 \text{ ммоль-экв}$ иодата. Следовательно, истинное содержание сульфита равно: $1.5378 - 0.0528 = 1.4850 \text{ ммоль-экв}$, или $0.7425 \text{ ммоль} / 20 \text{ мл} = 0.0371 \text{ М}$, или 2.97 г/л (1.5 балла, всего 2.5 балла).

Задача 3 (автор М.К. Беклемишев)

1. $2\text{AuCl}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au} \downarrow + 8\text{Cl}^- + 3\text{O}_2 + 6\text{H}^+$ (2 балла)

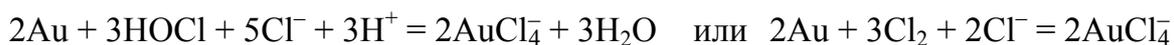
2. Падение светорассеяния может означать уменьшение среднего размера НЧЗ, например, их растворение за счет сопропорционирования (2 балла):



3. Восстановится часть золота, соответствующая 10% концентрации ЭГ, т.е. $1 \cdot 10^{-8} \text{ М}$. Таким образом, концентрация НЧЗ (по золоту) станет равной $3.5 \cdot 10^{-8} \text{ М}$, увеличившись в $3.5 \cdot 10^{-8} / 2.5 \cdot 10^{-8} = 1.4$ раза. Интенсивность Рэлеевского рассеяния пропорциональна квадрату объема, поэтому она вырастет в $1.4^2 = 1.96$ раза (2 балла).

4. Увеличению интенсивности Рэлеевского рассеяния в 1.05 раза соответствует увеличение объема НЧЗ в $\sqrt{1.05} = 1.025$ раза, т.е. дополнительно восстановится $0.025 \cdot 0.74 \cdot 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ М} = 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ М Au(III)}$, или (деля на 0.1) $4.6 \cdot 10^{-9} \text{ М ЭГ}$ (2 балла).

5. Хлор или хлорноватистая кислота будут окислять наночастицы золота, например (2 балла за любое из уравнений):



6. Интенсивность рассеяния резко упадет вдвое вследствие смешения с равным объемом образца (0.5 балла), а далее будет постепенно падать вследствие окисления НЧЗ хлором и уменьшения их размера (1.5 балла, всего 2 балла).

7. Пусть число наночастиц на единицу объема в растворе **1** составляло n частиц/мл, а объем наночастицы в исходном растворе **1** был равен V_1 . Изменения этих величин после образования агрегатов, содержащих α наночастиц каждый, и интенсивность рассеянного света по Рэлею можно записать следующим образом:

Раствор	Частиц в единице объема	Объем частицы	Интенсивность рассеянного света
Исходный р-р 1	n	V_1 (наночастица)	$I_1 \sim nV^2$
После агрегации	n/α (агрегаты)	$\alpha V_1/\rho$ (агрегат)	$I_2 \sim n/\alpha \cdot (\alpha V/\rho)^2 = n\alpha V^2/\rho^2$

Тогда $I_2 : I_1 = \alpha/\rho^2$ (заметим, что при *агрегации* наночастиц увеличение рассеяния пропорционально *числу* НЧЗ в агрегате, в отличие от ситуации с *увеличением объема* индивидуальных наночастиц). По условию, интенсивность рассеяния I выросла в 10^2 раз, значит, $\alpha = 10^2 \rho^2 = 36$ (2 балла).

Объем агрегата диаметром D : $V_{\text{агр}} = \frac{4}{3}\pi(D/2)^3$; с другой стороны, $V_{\text{агр}} = \alpha V_1/\rho = \alpha/\rho \cdot \frac{4}{3}\pi(d/2)^3$, где d – диаметр наночастицы, отсюда $D^3 = d^3 \alpha/\rho$ и $D = d\sqrt[3]{\alpha/\rho} = 10\sqrt[3]{36/0.6} = 39$ нм (1 балл, всего 3 балла).

РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы Г.М. Розанцев, В.Е. Шварцман)

1. $\text{Me} \rightarrow \text{MeCl}_n$ с учетом 65% выхода A , $\frac{9.75 \cdot 0.65}{A_{\text{Me}}} = \frac{10.95}{A_{\text{Me}} + 35.5n}$, получаем уравнение $A_{\text{Me}} = 48.78n$. При $n = 4$, $A_{\text{Me}} = 195.1$ г/моль, значит **Me** – Pt (2 балла), хлорид MeCl_n – PtCl_4 (1 балл).

Если **A** – H_2PtCl_6 (к.ч. Pt равно шести), то ее масса должна составлять $m = \frac{9.75 \cdot 0.65 \cdot 410}{195} = 13.33$ г, а не 16.83 г (условие). Такое отличие указывает на то, что состав **A** – $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot aZ$, где Z либо H_2O , либо NO, либо HNO_3 . В пересчете на моль Pt молярная масса **A** больше, чем у H_2PtCl_6 на $\Delta M = \frac{(16.83 - 13.33) \cdot 195}{9.75 \cdot 0.65} = 108$ г/моль, что соответствует $a = \frac{108}{18} = 6$ моль H_2O (в случае NO и HNO_3 , a – дробное). Кислота **A** – $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 балл).

R – радикал $\text{C}_b\text{H}_{2b+1}$ $\text{PtCl}_4 \rightarrow \text{Pt}(\text{C}_b\text{H}_{2b+1})_3\text{X}$ с учетом 85% выхода $\text{Pt}(\text{C}_b\text{H}_{2b+1})_3\text{X}$, $\frac{10.95 \cdot 0.85}{337} = \frac{10.14}{198 + 42b + M_X}$. Тогда $169 = 42b + M_X$ и $b = \frac{169 - M_X}{42}$. Только для **X** – I ($M_X = 127$ г/моль) величина b не дробная ($b = 1$). Значит, **R** – CH_3 (1 балл) и галоген **X** – I (1 балл), а **MeR₃X** – $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ (простейшая формула) (всего 6 баллов).

2. $\Delta t = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot K_{\text{к}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}$. Если $m_{\text{р-ля}} = 1$ кг, а m_b – одинаковы для **B**, **D** и $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_m$, то Δt относятся как $2.165 : 1.428 : 1 = 1/M(\text{D}) : 1/M(\text{B}) : 1/M([\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_m)$, а молярные массы, как $M(\text{D}) : M(\text{B}) : M([\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_m) = 1 : 1.516 : 2.165$. Так как **B** и $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]$ изоструктурны и при образовании **B** осаждается AgI , то I замещается на анион Y^- , **B** – $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Y}$ с $M_{\text{B}} = \frac{1.516 \cdot 367}{2.165} = 257$ г/моль. Тогда $M_{\text{Y}} = 257 - (367 - 127) = 17$ г/моль и Y^- – OH^- , а **B** – $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ (речь идет о простейшей формуле). С учетом 12 связей Pt–C **B** – тетрамер $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]_4$ (1 балл); а $m = 4$, $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_4$ (1 балл). Простейшая формула **D** – $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ с $M = 339$ г/моль, а молекулярная формула $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]_l$ $M = \frac{367 \cdot 4}{2.165} = 678$ г/моль. Тогда $l = \frac{678}{339} = 2$ и **D** – $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]_2$. Т.к. координационное число Pt равно 6 и выделяется LiI, то **E** – $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CH}_3)_6$ (1 балл, всего 3 балла).

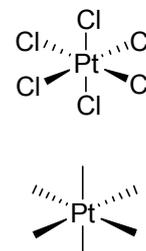
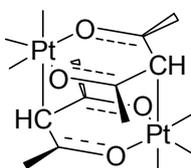
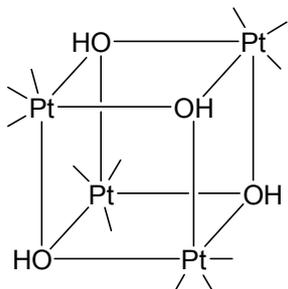
3. (всего 3 балла) $3\text{Pt} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла)

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{PtCl}_4$ (0.5 балла)

$12\text{CH}_3\text{MgI} + 4\text{PtCl}_4 = [\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_4 + 8\text{MgCl}_2 + 4\text{MgI}_2$ (0.5 балла)

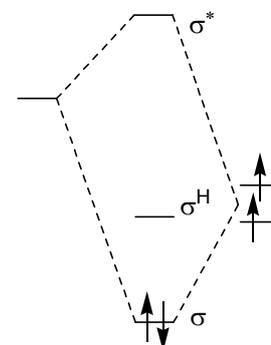


4. (по 0.25 баллов за каждую структуру, всего 1 балл)



5. $\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}^+_{(р)} + \text{OH}^-_{(р)}$ $\text{PP} = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] = S^2 = 2 \cdot 10^{-8}$; $S = [\text{Ag}^+] =$
 $= 1.41 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0.5 балла). Осадок AgI выпадет при условии

$[\text{I}^-] \geq \frac{\text{PP}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2.3 \cdot 10^{-16}}{1.41 \cdot 10^{-4}} = 1.63 \cdot 10^{-12}$ моль/л, что достигается (0.5 балла,
 всего 1 балл).



6. Так как атом углерода в СН аниона $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$ валентно насыщен,
 то образуется трехцентровая связь Н–С–Pt (1 балл).

Задача 2 (автор Д.Г. Гулевич-Сырлыбаева)

1. Запишем реакцию растворения ACO_3 в азотной кислоте $\text{ACO}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{к.}) =$
 $\text{A}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ $v_{\text{CO}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 48.9 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 298} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль углекислого газа. По
 стехиометрии реакции $v_{\text{CO}_2} = v_{\text{ACO}_3}$; $M(\text{ACO}_3) = 0.295 / 2 \cdot 10^{-3} = 147.5$ г/моль. $A_r(\text{A}) =$
 $= 147.5 - 60 = 87.5$ г/моль, что соответствует стронцию.

В 1 структурной единице B_2O_3 содержится $1.562 \cdot 10^{23} / (1.73 \cdot 10^{-3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}) = 150$
 электронов. Порядковый номер металла $\text{B} = (150 - 3 \cdot 8) / 2 = 63$. Это соответствует
 европию. Теперь определим металл С:

m	n	$A_r(\text{C})$	С
1	1	108.32	Ag
2	1	54.15	—
2	3	162.48	Dy
3	4	144.42	—

Серебро не подходит по количеству нейтронов, значит C_mO_n это Dy_2O_3 .

$\text{A} - \text{Sr}$, $\text{B} - \text{Eu}$, $\text{C} - \text{Dy}$, $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$. Для определения x , y и z составим систему
 уравнений:

$$\begin{cases} 87.6x + 152y + 162.5z + 118 = 20.795 / 0.1 = 207.95 \\ x + y = 0.895 \\ 2x + 2y + 3z + 6 - 8 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0.8923 \\ y = 0.0027 \\ z = 0.07 \end{cases}$$

Значит, брутто-формула люминофора $\text{Sr}_{0.8923}\text{Eu}_{0.0027}\text{Dy}_{0.07}\text{Al}_2\text{O}_4$ (0.75 балла за **A**, 1.5 балла за **B**, по 0.5 балла за **C** и его оксид, 2 балла за брутто-формулу, всего 5.25 балла).

2. $\text{M} + (6 + 2x)\text{NH}_{3(\text{ж})} = [\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}_{(\text{p-p})} + ne^- \cdot x\text{NH}_{3(\text{p-p})}$; $\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy}$.

Синий цвет раствора обусловлен сольватированными электронами $e^- \cdot x\text{NH}_{3(\text{p-p})}$ (уравнение реакции 0.5 балла, сольватированный электрон 0.5 балла, всего 1 балл).

3. Число атомов кислорода, приходящееся на одну элементарную ячейку $8 \cdot \frac{1}{8} + 2 \cdot 1 = 3$ (0.5 балла). Соотношение $\text{N}(\text{O}) : \text{N}(\text{Dy}) = 3 : 2$, т.к. формула Dy_2O_3 . На одну элементарную ячейку приходится 2 атома диспрозия (0.5 балла, всего 1 балл).

4. Электронная конфигурация европия $[\text{Xe}]4f^75d^06s^2$. 50%-ная заселенность $4f$ -подуровня повышает устойчивость степени окисления европия +2, по сравнению с другими $4f$ -элементами. Европию соответствует диаграмма, зашифрованная буквой **X**. $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -1.99 \cdot 3 + 2.81 \cdot 2 = -0.35 \text{ В}$. $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) > E^0(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu})$, что указывает на повышенную стабильность степени окисления +2. $E^0(\text{Y}^{3+}/\text{Y}^{2+}) = -2.30 \cdot 3 + 2.20 \cdot 2 = -2.5 \text{ В}$ (по 0.75 балла за расчет E^0 , 0.5 балла за соответствие диаграммы, всего 2 балла).

5. Свечение люминофора обусловлено изменением конфигурации ионов Eu^{2+} из $4f^65d^1$ в $4f^7$ (1.5 балла). Максимум спектра излучения лежит при 516 нм, это соответствует зелёному цвету (0.5 балла, всего 2 балла).

6. Металл **A** можно определить также по данным таблицы о его содержании в шестивалентнике **H** люминофора: $A_A / (A_A + 26.98 \cdot 2 + 16 \cdot 4) = 0.4259$, $A_A = 87.5 \text{ г/моль}$, что соответствует стронцию. **H** – SrAl_2O_4 . Реакция разложения борной кислоты, указывает на то, что соединение **E** это оксид бора B_2O_3 . Соответственно, соединение **F**, образующееся при взаимодействии **E** и карбоната стронция должно содержать бор.

Пусть масса **F** равна 100 г, тогда брутто формула этого соединения $\frac{50.58}{87.5} : \frac{12.47}{10.8} : \frac{36.95}{16} = 0.578 : 1.155 : 2.309 = 1 : 1.998 : 3.99 \approx 1 : 2 : 4$. Значит **F** – SrB_2O_4 . Аналогично определяем соединения **T** и **R**:

$\frac{63.66}{87.5} : \frac{13.08}{26.98} : \frac{23.26}{16} = 0.728 : 0.485 : 1.454 = 1.5 : 1 : 3 = 3 : 2 : 6$,

T – $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; $\frac{28.48}{87.5} : \frac{35.11}{26.98} : \frac{36.41}{16} = 0.325 : 1.301 : 2.276 = 1 : 4 : 7$, **R** – SrAl_4O_7 (0.75 балла

за **H**, **F**, **R**, **T** и **E**, всего 3.75 балла).

Задача 3 (автор В.Н. Хвалюк)

1. При действии на минерал пиролюзит (основное вещество MnO_2) концентрированной соляной кислотой при нагревании протекает реакция (0.5 балла):



2. Содержание хлора 1000 ppm (в случае газов это мольное или объемное соотношение) соответствует его мольной доле $\frac{1000}{1000000} = 10^{-3}$. Парциальное давление хлора равно $10^{-3} \cdot 750 / 760 = 9.87 \cdot 10^{-4}$ атм (0.5 балла).

При 20.0°C $k_{20}(\text{Cl}_2) = 6.554 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{3163.7}{273.15 + 20.0}\right) = 13.476$ атм·дм³/моль (0.5 балла).

При парциальном давлении хлора $9.87 \cdot 10^{-4}$ атм его молярная концентрация в растворе равна $\frac{9.87 \cdot 10^{-4}}{13.476} = 7.32 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Массовая концентрация Cl_2 в таком растворе равна $7.32 \cdot 10^{-5} \cdot 70.9 = 5.19 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ = 5.19 мг/дм³ (1 балл, всего 2 балла).

3. В растворе устанавливается равновесие: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCl}$

В присутствии сколько-нибудь заметных количеств HCl диссоциацией очень слабой HOCl (K_a порядка $10^{-7} - 10^{-8}$) можно пренебречь.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]}$$

При 20.0°C $\lg K = -\frac{982798}{(273.15 + 20.0)^2} + \frac{5485.7}{273.15 + 20.0} - 10.7484 = -3.472$ и константа этого равновесия равна $K = 10^{-3.472} = 3.373 \cdot 10^{-4}$ (1 балл).

Из уравнения равновесия следует, что $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{HOCl}]$. Подставив найденные выше величины в выражение для константы, имеем: $K = \frac{[\text{HOCl}][\text{HOCl}][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} = 3.373 \cdot 10^{-4}$

Решая это уравнение, получаем $[\text{HOCl}] = 2.91 \cdot 10^{-3}$ М (1 балл). Поскольку $[\text{H}^+] = [\text{HOCl}]$, величина рН в растворе равна $-\lg 2.91 \cdot 10^{-3} = 2.54$ (1 балл, всего 3 балла).

4. В растворе хлор присутствует в виде Cl_2 , Cl^- и HOCl . Поскольку $[\text{Cl}^-] = [\text{HOCl}]$, то общая растворимость хлора равна $[\text{Cl}_2] + [\text{HOCl}]$ (0.5 балла).

При 10.0°C $k_{10}(\text{Cl}_2) = 6.554 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{3163.7}{273.15 + 10}\right) = 9.205$ атм·дм³/моль. При парциальном давлении хлора 1.50 атм молярная концентрация Cl_2 в насыщенном растворе равна $1.50 / 9.205 = 0.163$ моль/дм³ (1 балл).

При 10.0°C $\lg K = -\frac{982798}{(273.15 + 10.0)^2} + \frac{5485.7}{273.15 + 10.0} - 10.7484 = -3.633$ и константа этого равновесия равна $K = 10^{-3.633} = 2.328 \cdot 10^{-4}$. Концентрация HOCl в растворе равна $(0.163 \cdot 2.328 \cdot 10^{-4})^{1/3} = 0.0336$ М (1 балл).

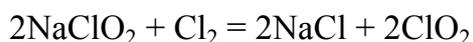
Растворимость хлора при 10.0°C равна $0.163 + 0.0336 = 0.1966$ М, что составляет $0.1966 \cdot 70.9 = 13.94$ г/дм³ (0.5 балла, всего 3 балла).

5. Учитывая, что растворимость газов при понижении температуры обычно увеличивается, можно ожидать, что растворимость хлора при 5°C также будет выше, чем при 10°C. Однако, при низких температурах хлор образует с водой клатраты переменного состава (в том числе классический $8\text{Cl}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$), которые выделяются в виде твердой фазы. Это не позволяет при низких температурах приготовить концентрированные растворы хлора, даже при высоком его парциальном давлении (1 балл).

6. В растворе присутствуют хлорид-ионы, которые могут образовывать комплекс с хлором, за счет чего и повышается растворимость хлора (1 балл):

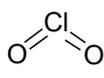


7. Молярная масса газа \mathbf{X} $M(\mathbf{X}) > 3 \cdot 22.4 = 67.2$ г/моль. Эта молярная масса исключает озон. Вместо хлора для обеззараживания воды применяется оксид ClO_2 . В 95% промышленных способов получения ClO_2 исходным реагентом является хлорат натрия NaClO_3 . Описанный в задаче способ получения ClO_2 сводится к обработке твердого хлорита натрия хлором (разбавленным воздухом или азотом) (1 балл):



Одна из реакций, по которой в лабораторных условиях можно получить ClO_2 – действие щавелевой кислоты на хлорат калия (1 балл):

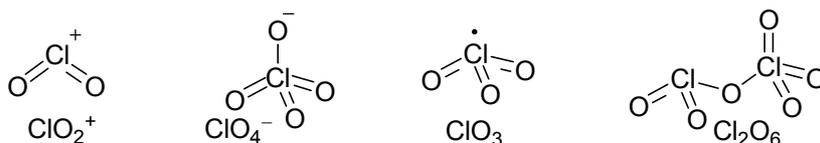


Структурная формула оксида хлора(IV): . Молекула имеет угловое строение, угол связи несколько меньше 120° из-за неподеленных электронных пар центрального атома (0.5 балла, всего 2.5 балла).

8. $2\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла)

9. $2\text{ClO}_2 + 2\text{O}_3 = \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2$ (0.5 балла)

Частицы, присутствующие в жидком Cl_2O_6 (по 0.25 балла за частицу, всего 1.5 балла):



РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Д.Г. Гулевич-Сырлыбаева)

1. КИЭ есть отношение констант скоростей реакций с веществами, содержащими разные изотопы водорода, поэтому имеем (0.5 балла):

$$k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = \exp \frac{E_{\text{A}}(\text{D}) - E_{\text{A}}(\text{H})}{RT} = \exp \frac{35.8 - 31.0}{8.314 \cdot 0.298} = 6.94 \approx 7$$

2. а) Находим отношение скоростей в разных опытах: $\frac{v_3}{v_2} = \frac{1.2 \cdot 10^{-4}}{5.7 \cdot 10^{-5}} = 2.1 = \frac{k \cdot 0.3^n \cdot 0.05^m \cdot 0.1^l}{k \cdot 0.3^n \cdot 0.05^m \cdot 0.05^l} = 2^l$, откуда $l = \frac{\ln 2.1}{\ln 2} = \frac{0.742}{0.693} = 1.07 \approx 1$, следовательно, по H^+ реакция

имеет первый порядок. Аналогично $\frac{v_2}{v_1} = \frac{5.7 \cdot 10^{-5}}{5.7 \cdot 10^{-5}} = 1 = \frac{k \cdot 0.3^n \cdot 0.1^m \cdot 0.05}{k \cdot 0.3^n \cdot 0.05^m \cdot 0.05} = 2^m$, $m = 0$ – нулевой порядок по бром, т.е. скорость реакции не зависит от концентрации $[\text{Br}_2]$.

Далее $\frac{v_4}{v_3} = \frac{3.1 \cdot 10^{-4}}{1.2 \cdot 10^{-4}} = 2.583 = \frac{k \cdot 0.4^n \cdot 0.2}{k \cdot 0.3^n \cdot 0.1} = 1.33^n \cdot 2$, $n = \frac{\ln 1.29}{\ln 1.33} = \frac{0.255}{0.285} = 0.89 \approx 1$, т.е. порядок реакции по CD_3COCD_3 равен 1 (по 1.25 балла за порядок по каждому из реагентов).

б) Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней в кинетическом уравнении, т.е. $1 + 0 + 1 = 2$ (0.5 балла, всего 4.25 балла).

3. Замена в молекуле элемента, участвующего в реакции, его изотопом изменяет скорость реакции, если связь данного изотопа с другим элементом разрывается на лимитирующей стадии. В случае реакции нитрования отношение $k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$ равно единице, значит, лимитирующей является реакция (1). Для реакции ацилирования КИЭ отличен от единицы, значит разрыв связи C–H или C–D происходит на лимитирующей стадии. Это реакция (3) (по 0.25 балла за реакцию, всего 0.5 балла).

4. а) d^9 (0.25 баллов); б) $t_{\text{g}}^6 e_{\text{g}}^3$ (1 балл); в) $E_{\text{стаб}} = (0.4x - 0.6y)\Delta_0 = \frac{3}{5}\Delta_0$, где x, y – число электронов на нижнем и верхнем электронных d -уровнях соответственно. Таким образом, $E_{\text{стаб}} = \frac{3}{5}\Delta_0 = 8641.8 \text{ см}^{-1}$ (1.5 балла); д) Энергия расщепления d -уровня $\Delta =$

hc / λ . Длина волны света, поглощаемого $[\text{Cu}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\lambda = \frac{hc}{\Delta} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2.86 \cdot 10^{-19}} = 695 \text{ нм}$, что соответствует зелёной окраске раствора (0.75 балла за расчет, 0.25 балла за цвет);

е) Если в частице нет неспаренных электронов, то их магнитные моменты взаимно компенсируются и суммарный магнитный момент частицы равен нулю, такая частица диамагнитна. Если присутствуют неспаренные электроны, то проявляются парамагнитные свойства. Электронная конфигурация внешнего подуровня иона Cu^{2+}

– $3d^9$, следовательно, $[\text{Cu}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$ парамагнитен (0.25 балла, всего 4 балла).

5. Обозначив за x, y, z мольные доли $\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O}, \text{HDO}$, получим систему уравнений

$$x + y + z = 1 \quad \frac{2y + z}{2x + z} = \frac{D}{H} = \beta = \frac{15}{99985} \quad \frac{z^2}{xy} = K_x = 4$$

Исключив x и y , найдём

$$x = -\frac{z}{2} + \frac{1}{1 + \beta}, \quad y = -\frac{z}{2} + \frac{\beta}{1 + \beta}, \quad \left(1 - \frac{K_x}{4}\right)z^2 + \frac{K_x}{4}z - \frac{\beta K_x}{(1 + \beta)^2} = 0$$

Благодаря тому, что $K_x = 4$, квадратное уравнение для z превращается в линейное.

Окончательное решение (2.5 баллов за систему уравнений, по 0.5 баллов за значение):

$$x = \frac{1}{(1 + \beta)^2} = 0.9997, \quad y = \frac{\beta^2}{(1 + \beta)^2} = 2.25 \cdot 10^{-8}, \quad z = \frac{2\beta}{(1 + \beta)^2} = 2.99955 \cdot 10^{-4}.$$

Видно, что тяжёлая вода D_2O присутствует в ничтожных количествах (всего 4 балла).

6. Пусть V_{Di} и V_{Df} – начальный и конечный объёмы HDO . По условию задачи

$$\frac{V_{Di}}{V_i} = r = 3 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{V_{Df}}{V_f} = kr = 1.15 \cdot 3 \cdot 10^{-4}.$$

Текущие относительные объёмы испаряющихся изотопомеров H_2O и HDO связаны соотношением

$$\frac{dV_H}{V_H} = \alpha \frac{dV_D}{V_D} \quad \Rightarrow \quad \frac{d(V - V_D)}{V - V_D} = \alpha \frac{dV_D}{V_D} \quad \Rightarrow \quad \ln(V - V_D) = \alpha \ln V_D + \text{const}$$

Из последнего уравнения для начальных и конечных значений получим

$$\frac{V_i - V_{Di}}{V_f - V_{Df}} = \left(\frac{V_{Di}}{V_{Df}} \right)^\alpha$$

Исключив объёмы, относящиеся к HDO , найдём:

$$\frac{V_i}{V_f} = \left(\frac{1 - r}{1 - kr} \right)^{\frac{1}{\alpha - 1}} k^{\frac{\alpha}{\alpha - 1}} = \left(\frac{1 - 3 \cdot 10^{-4}}{1 - 1.15 \cdot 3 \cdot 10^{-4}} \right)^{0.013} \cdot 1.15^{\frac{1.013}{0.013}} = 53860$$

Из этого результата видно, что в домашних условиях длительное кипячение воды не может принести никакого вреда (0.5 балла за дифференциальное уравнение, 0.25 балла за уравнение после интегрирования, 1 балл за расчет отношения объёмов, всего 1.75 балла).

Задача 2 (авторы Е.Н. Швед, Г.М. Розанцев)

1. (всего 2 балла) $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+ \rightleftharpoons \text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+} + \text{Cl}^-$ ($k_1; k_{-1}$) (1 балл)

$\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^{2+}$ (k_2) (1 балл)

2. $w = kC_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+}$; для $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}$ стационарное приближение $dC_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}}/d\tau = 0$ и

$k_1 C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+} = k_{-1} C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}} C_{\text{Cl}^-} + k_2 C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}}$. Тогда $C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}} = \frac{k_1}{k_{-1}C_{\text{Cl}^-} + k_2} C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+}$ и

$w = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}C_{\text{Cl}^-} + k_2} C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+}$ (2 балла). Если $k_2 \gg k_{-1} C_{\text{Cl}^-}$, то $w = k_1 C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+}$ совпадает с экспериментальным (1 балл, всего 3 балла)

$$3. \quad K = \frac{[\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}]}{[\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+][\text{H}^+]}, \quad C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} = [\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+] + [\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}] = [\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+](1 + K[\text{H}^+]);$$

$$[\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+] = \frac{C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+}}{1 + K[\text{H}^+]} \quad \alpha_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+} = \frac{1}{1 + K[\text{H}^+]} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$[\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}] = \frac{K[\text{H}^+]C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+}}{1 + K[\text{H}^+]} \quad \alpha_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} = \frac{K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\alpha_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+} = \frac{1}{1 + 10.20 \cdot 10^{-2}} = 0.9074 \text{ (90.74\%)} \quad (0.5 \text{ балла});$$

$$\alpha_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} = 1 - 0.9074 = 0.0926 \text{ (9.26\%)} \quad (0.5 \text{ балла, всего 2 балла}).$$

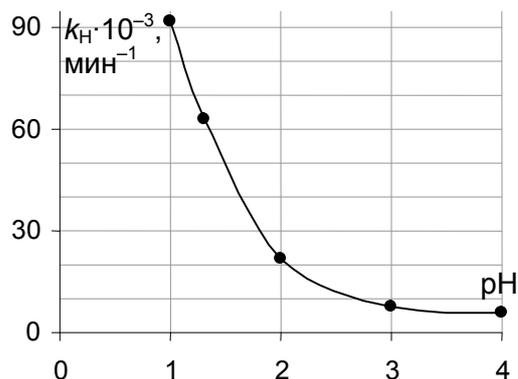
$$4. \quad w = k_3[\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+] + k_4[\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}] =$$

$$\frac{k_3}{1 + K[\text{H}^+]} C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} + \frac{k_4 K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} =$$

$$\frac{k_3 + k_4 K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} \quad (1 \text{ балл}) \quad k_H = \frac{k_3 + k_4 K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} \text{ и}$$

$$w = k_H C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} \quad (0.5 \text{ балла})$$

(1 балл за график, всего 2.5 балла)



$$5. \quad k_H + k_H K[\text{H}^+] = k_3 + k_4 K[\text{H}^+]$$

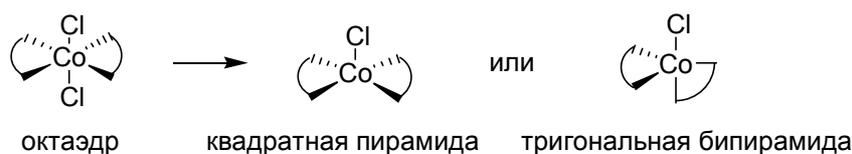
$$6.173 \cdot 10^{-3} + 6.173 \cdot 10^{-3} \cdot 10.20 \cdot 10^{-4} = k_3 + 10.20 \cdot 10^{-4} k_4$$

$$7.716 \cdot 10^{-3} + 7.716 \cdot 10^{-3} \cdot 10.20 \cdot 10^{-3} = k_3 + 10.20 \cdot 10^{-3} k_4$$

$$k_4 = 0.176 \text{ (1 балл);} \quad k_3 = 6.00 \cdot 10^{-3} \text{ (1 балл, всего 2 балла).}$$

6. Резкий рост k_H при $\text{pH} < 2$ вызван кислотным катализом.

7. (по 0.5 баллов за каждую структуру интермедиата, всего 1 балл)



8. Из уравнения Аррениуса $k_1 = Ae^{-E_A/RT_1}$ и $k_2 = Ae^{-E_A/RT_2}$ имеем $\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{-E_A}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$ или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \text{ – уравнение Вант-Гоффа. Из него } E_A = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}.$$

$$\text{Для транс-изомера: } E_A = \frac{8.314 \cdot 308 \cdot 298 \cdot \ln \frac{1.5 \cdot 10^{-4}}{3.5 \cdot 10^{-3}}}{308 - 298} = 111052 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\text{Для цис-изомера: } E_A = \frac{8.314 \cdot 308 \cdot 298 \cdot \ln \frac{8.1 \cdot 10^{-4}}{2.4 \cdot 10^{-4}}}{308 - 298} = 92822 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\Delta H^\ddagger = 92822 - 8.314 \cdot 298 = 90344 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\ln k = \ln(2.08 \cdot 10^{10} \cdot T) - \Delta G^\ddagger / RT$$

$$\Delta G^\# = RT \ln \frac{2.08 \cdot 10^{10} \cdot T}{k} = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{2.08 \cdot 10^{10} \cdot 298}{2.4 \cdot 10^{-4}} = 93628 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#; \Delta S^\# = \frac{\Delta H^\# - \Delta G^\#}{T} = \frac{90344 - 93628}{298} = -11.02 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (0.5 \text{ балла})$$

(всего 2.5 балла)

Задача 3 (автор Д.Г. Гулевич-Сырлыбаева)

1. а) По закону Рауля парциальные давления компонентов в паре есть $P_1 = (1-x)P_1^0$, $P_2 = xP_2^0$, откуда получается линейная зависимость (0.75 балла):

$$P(x) = P_1 + P_2 = [(1-r)x + r]P_2^0 \quad (1)$$

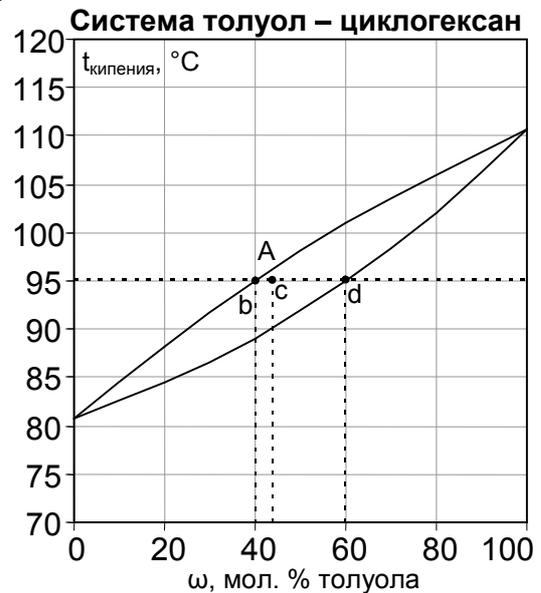
б) По закону Дальтона $P_2 = yP$. Подставив это в $P(x)$, получим (1 балл):

$$y(x) = \frac{x}{r + (1-r)x} \quad (2)$$

в) Решив уравнение (1) относительно x , и подставив в (2), найдём (1 балл):

$$P(y) = \frac{P_1^0}{1 - (1-r)y}$$

2. При температуре 95°C в точке будет находиться жидкая фаза с мольной долей 0.6 и газообразная фаза с мольной долей 0.4. Для определения состава жидкости и находящегося с ней в равновесии пара в заданной точке, нужно провести через неё ноду (в данном случае изотерму). Пересечение ноды с линией жидкости показывает состав жидкости в этой точке: 60% толуола и 40% циклогексана. Пересечение ноды с линией пара показывает состав



газовой фазы: 40% толуола и 60% циклогексана. По правилу рычага $n_{\text{ж}} \cdot cd = n_{\text{п}} \cdot bc$, $n_{\text{ж}} / n_{\text{п}} = bc / cd$. $bd = 0.6 - 0.4 = 0.2$, $bc = 0.44 - 0.4 = 0.04$, $cd = 0.6 - 0.44 = 0.16$. $(n_{\text{ж}} / 1 - n_{\text{ж}}) = 0.04 / 0.16 = 0.25$. Получаем относительное содержание жидкой фазы – 33%, пара 67% соответственно (состав жидкости и пара по 0.25 балла, относительные количества компонентов 0.5 балла, всего 1 балл).

3. Следует учесть, что при $P = \text{const}$ правило фаз принимает вид $f = 1 + K - \Phi$.

Точка	Агрегатный состав	Φ	f
A	расплав Ag – Pb	1	2
B	расплав Ag – Pb + твёрдый Ag	2	1
C	расплав Ag – Pb + твёрдый Ag + твёрдый Pb	3	0
D	твёрдый Ag + твёрдый Pb	2	1

(каждый состав 0.5 балла, степени свободы по 0.25 балла, всего 3 балла)

4. Определив интегральную форму уравнения Шрёдера, получим уравнение в виде:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)$$

При интегрировании учтено, что на краях диаграммы ($x = 0$, $x = 1$) температуры плавления твёрдой фазы совпадают с температурами плавления чистых веществ. Из полученного уравнения находим температуру эвтектики: $T_E = \Delta H_{пл.A} / (\Delta H_{пл.A} / T_A - R \ln x_{Ag}) = 11950 / (11950 / 1235 - 8.314 \cdot \ln(0.264)) = 576 \text{ К}$ (0.3 балла).

Мольная доля свинца $x_{Pb} = 1 - 0.264 = 0.736$ (0.2 балла, всего 0.5 балла)

5. а) В тройной точке давления паров над жидким и твёрдым галлием равны: $P_{ж} = P_{тв}$. Приравняв приведённые в условии выражения, получим уравнение для температуры тройной точки: $-32254 / T + 14.97 = -31582 / T + 12.75$, откуда $T_{тр} = 672 / 2.22 = 302.7 \text{ К} \approx 303 \text{ К}$ (1.75 балла).

б) Если взять производную по температуре от уравнения вида

$$\ln P = -A / T + B, \quad (3)$$

$d \ln P / dT = A / T^2$, то из сравнения с уравнением Клаузиуса – Клапейрона видно, что параметр A в эмпирической зависимости есть энтальпия фазового перехода, делённая на газовую постоянную. Отсюда $\Delta H_{субл} = 32254 \cdot 8.314 = 268.2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{исп} = 31582 \cdot 8.314 = 262.6 \text{ кДж/моль}$. Далее по закону Гесса $\Delta H_{пл} = \Delta H_{субл} - \Delta H_{исп} = 268.2 - 262.6 = 5.6 \text{ кДж/моль}$ (за $\Delta H_{субл}$ и $\Delta H_{исп}$ по 1 баллу, $\Delta H_{пл}$ 1.5 балла).

с) Давление насыщенного пара над жидким галлием можно рассматривать как константу равновесия «реакции» $\text{Ga(ж)} = \text{Ga(г)}$. Используя основную формулу химической термодинамики $\ln K_p = -\Delta_r G^0 / RT$, можно записать:

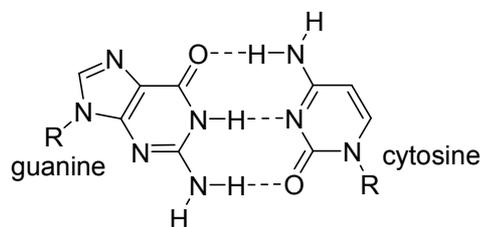
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{исп}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{исп,T}^0}{R} \quad (4)$$

Значок стандартного состояния при энтальпии не имеет значения, поскольку энтальпия испарения практически не зависит от температуры, а значит и давления. Для энтропии этот значок и значок температуры важны. Сравнивая выражения (3) и (4), делаем вывод, что свободный член в (3) есть $\Delta S_{исп}^0 / R$, причём $T = T_{кип}$, так как именно при этой температуре давление $P = 1 \text{ атм}$, т.е. стандартному значению. Имеем $\Delta S_{исп}^0 = 12.75 \cdot 8.314 = 106.0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Энтропию плавления надо находить при температуре плавления, поэтому $\Delta H_{пл} = \Delta H_{пл} / T_{пл} = 5600 / 303 = 18.48 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ (за $\Delta S_{исп}^0$ и $\Delta S_{пл}$ по 1.25 балла, всего за пункт 7.75 балла)

аминокислотами Val, Ala и Gly невозможно (4 балла за правильную комбинацию аминокислот, 0.5 балла за невозможность точного отнесения, 4.5 балла).

4. Биохимическая модификация (трансверсия) в составе нуклеиновой кислоты пуринового основания до пиримидинового, как и одностадийная трансформация C → T и T → C (транзакция) невозможны ни с одним реагентом (1 балл).

5. (1 балл)



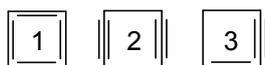
6. Молекулярные массы полностью протонированных dTMP, dCMP, dAMP и dGMP составляют 323.2, 307.2, 331.2 и 347.2 а.е.м., соответственно. Рассчитаем среднюю молярную массу dNMP в составе искомого гексануклеотида: $M_{av} = \frac{1913 + 5 \cdot 18}{6} =$

$$= 333.8 \text{ а.е.м. Видно, что гексануклеотид должен содержать dGMP. Можно составить}$$

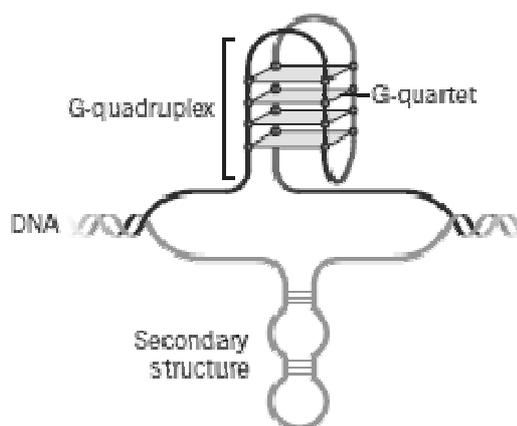
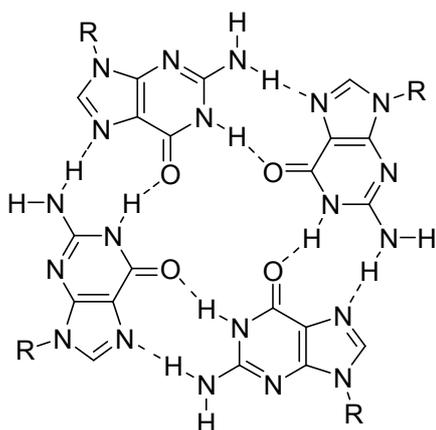
два уравнения для поиска второго (пиримидинового) нуклеотида. Порядок решения приведен для правильного варианта (второй нуклеотид – dCMP): $347.2n + 307.6(6 - n) = 1913 + 5 \cdot 18$, где n – число остатков dGMP. Тогда состав гексануклеотида ($n = 4$) G_4C_2 (по 1 баллу за выбор G и C, 0.5 балла за правильное соотношение, всего 2.5 балла).

7. Так как в сечении квадруплекса содержится 8 водородных связей, каждое азотистое основание участвует в формировании 4 связей (варианты 1 или 2 на рисунке ниже). Асимметричный вариант 3 невозможен в виду того, что одно из оснований должно было бы образовывать шесть водородных связей.

Варианту 1 удовлетворяет структура G_4 , (водородные связи образованы взаимодействием Уотсон-Криковской стороны одного гуанинового основания с Хугстиновской стороной другого).



Варианту 1 удовлетворяет структура G_4 , (водородные связи образованы взаимодействием Уотсон-Криковской стороны одного гуанинового основания с Хугстиновской стороной другого).



Участок гена *C9orf72*, способный образовывать квадруплексы, является местом первичного размещения РНК-полимеразы, т.е. обуславливает начало трансляции. Любые изменения его вторичной структуры приводят к нарушению процесса образования матричной РНК и соответствующих белков (2.5 балла).

Задача 2 (авторы Б.Н. Гарифуллин, Ю.С. Головки)

1. **Е** содержит аномально много (по массе) элемента **Y** – 94.96%. Можно предположить, что второй элемент в **Е** – водород. Пусть n – валентность элемента **Y**.

Тогда: $M(\mathbf{Y}) = \frac{94.96 \cdot 1.008 \cdot n}{5.04} = 19.00n$. Единственное разумное решение

обнаруживается при $n = 1$. Тогда **Y** – F, а **Е** – HF, газообразный при 25°C и 1 атм.

Найдем второй элемент (**Z** со степенью окисления m) в соединении **D**: $M(\mathbf{Z}) = \frac{60.80 \cdot 19.00 \cdot m}{39.20} = 29.47m$. Полученному выражению с химической точки зрения

соответствует только кобальт Co (при $m = 2$). Тогда **D** – CoF₂, ионное соединение, имеющее кристаллическую структуру (1 балл за расчеты, по 0.5 балла за элемент и каждое из двух веществ, всего 3 балла).

2. **Е** – газ, **D** – твердое вещество, тогда **X** – жидкость (всего 1 балл; 0.5 балла в случае одного соответствия)

3. Формирование в результате реакции трех фторсодержащих бинарных продуктов, одним из которых является фторид кобальта(II), свидетельствует об использовании в качестве одного из исходных бинарных веществ известного фторирующего агента – фторида кобальта(III) CoF₃. Тогда фторируемое вещество является углеводородом, а

X – перфторуглеводородом. $n(\text{C}) : n(\text{F}) = \frac{100 - \omega(\text{F})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{F})}{A_r(\text{F})} = 1 : 1.8 = 5 : 9$.

Простейшая формула **X** с учетом требования четности числа атомов фтора – C₁₀F₁₈.

Определим молекулярную формулу **X**. Для углерода известно три нуклида: ¹²C, ¹³C и

¹⁴C. Даже если не знать число встречающихся в природе изотопов фтора, из условия задачи можно сделать вывод, что он всего один – ¹⁹F, так как разница в 20 а.е.м.

теоретически возможна только для C₁F₁₈. Соответственно, разница масс изотопологов

X объясняется исключительно распределением нуклидов углерода. Для 10 атомов C с

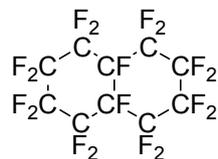
учетом значения $A_r(^{14}\text{C}) - A_r(^{12}\text{C})$ это различие как раз составляет $10 \cdot 2 = 20$ а.е.м.

Поэтому простейшая формула **X** совпадает с молекулярной C₁₀F₁₈ (1 балл за расчеты,

1 балл за ответ, всего 2 балла).

4. Так как изотоп ^{14}C является радиоактивным, то введение лекарственных препаратов на его основе несет существенную опасность формирования лучевой болезни. Только два изотополога **X** с молекулярными массами 462 (все углероды – ^{12}C) и 463 а.е.м. (9 углеродов – ^{12}C , один – ^{13}C) абсолютно безопасны. Изотопологи с большей молекулярной массой теоретически могут содержать изотоп ^{14}C (1 балл).

5. Перебор возможных вариантов приводит к структуре перфтордекалина (2 балла)



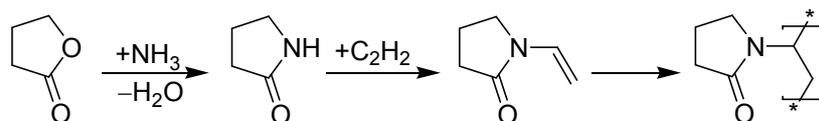
6. Перфтордекалину свойственна газотранспортная функция (1 балл).

7. Осмотическое давление – коллигативное свойство (зависит только от числа частиц). Поскольку физиологический раствор и искомый раствор глюкозы изотоничны плазме крови, то они изотоничны и друг другу. В разбавленном водном растворе хлорида натрия полностью диссоциирован. На $100 - 0.9 = 99.1$ г воды в изотоническом растворе соли приходится $\frac{0.9 \cdot 2}{58.5} = 0.031$ моль частиц, тогда $\omega(\text{глюкоза}) = \frac{0.031 \cdot 180}{0.031 \cdot 180 + 99.1} = 0.053 \approx 5\%$. Фармацевтическая промышленность выпускает ампулы и флаконы, содержащие 5% водный раствор глюкозы для внутривенного применения при различных патологических состояниях (1.5 балла).

8. Маннит, будучи многоатомным спиртом, не диссоциирует в водном растворе и при этом имеет молярную массу, близкую к таковой для глюкозы. Поэтому даже без расчета ясно, что 15% раствор маннита является гипертоническим (гиперосмолярным) по отношению к плазме крови. Подобные растворы должны использоваться в ситуациях избыточного скопления гипотоничной жидкости в тканях организма для эвакуации воды в сосудистое русло, осмолярность которого повышена внутривенным введением соответствующего раствора маннита. Такие ситуации описаны в первом и втором ответах. При этом необходимо учесть, что белок, содержащийся во внутриглазной жидкости в количестве 1%, за счет большой молярной массы не может создать сколько-нибудь большое осмотическое давление, формируя незначительно выраженное онкотическое давление (по 0.5 балла за каждый вариант, всего 1 балл).

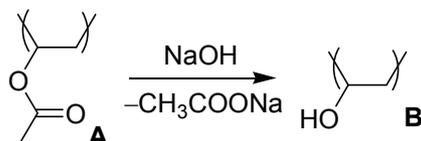
9. Число четырехатомных газов при н.у. не столь велико. Поскольку полимер **P** получен радикальной полимеризацией, то винильная система мономера **P2** могла сформироваться в результате присоединения ацетилена (**P4**). Конденсация с

выделением воды указывает, что **P3** – аммиак. Тогда схема синтеза поливинилпирролидона (по 0.5 балла за каждое вещество, всего 2.5 балла):



Задача 3 (авторы Е.А. Карпушкин)

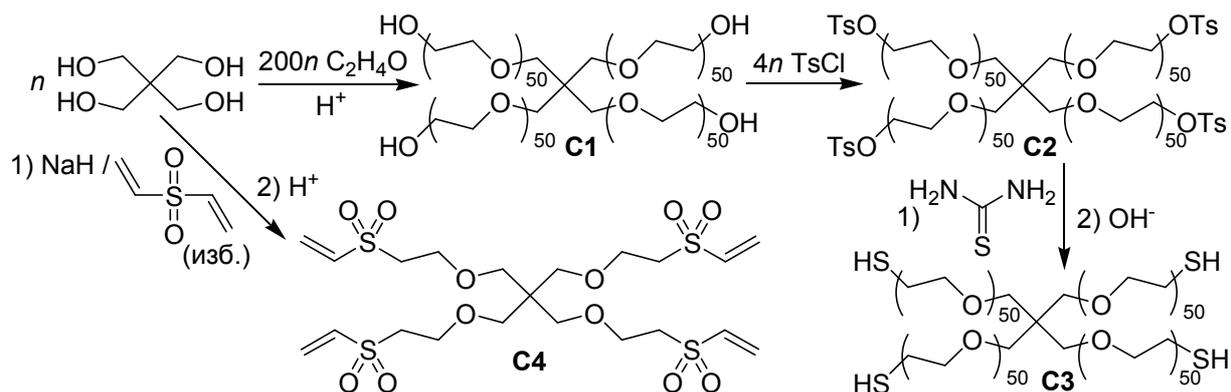
1. Определим брутто-формулу **B** $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{54.53}{12.01} : \frac{9.15}{1.008} : \frac{36.32}{16.00} = 4.54 : 9.08 : 2.27 = 2 : 4 : 1$. Исходя из формулы повторяющегося звена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, кратных связей в полимере нет. Так как **B** образуется при щелочном гидролизе, логично предположить, что это спирт; простейший вариант – поливиниловый спирт. Так как **B** образуется из **A** наряду с ацетатом натрия, **A** – поливинилацетат (по 0.5 баллу за каждую структуру, 1 балл за расчет, всего 2 балла).

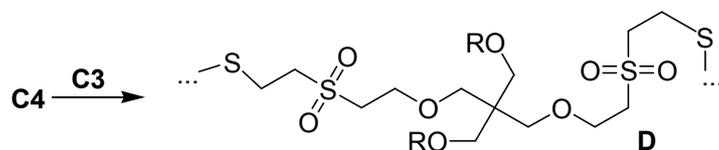


2. Описаны различные методы получения поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата. Кислотный гидролиз (а) сопровождается образованием уксусной кислоты, в присутствии этанола (b) ацетатный фрагмент **A** выделяется в виде этилацетата, а в присутствии диэтиламина (c) образуется N,N-диэтилацетамид (по 1 баллу за каждый продукт, всего 3 балла).

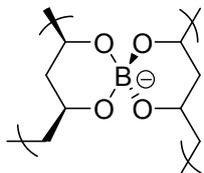
3. Единственный гетероатом в составе **C** (кислород) должен находиться в основной цепи полимера. Самый распространенный вариант – полиэтиленгликоль $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ (1 балл).

4. В структуре **D** показаны лишь две цепи из четырех, сходящихся в узле ветвления. Две оставшиеся цепи обозначены символом R (по 1 баллу за **C1**, **C2** и **C4**, по 0.5 балла за **C3** и **D**, всего 4 балла).

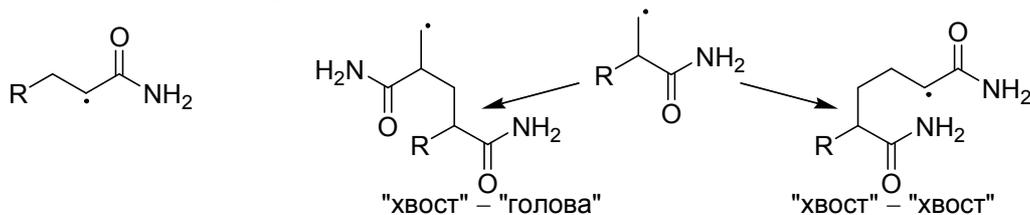




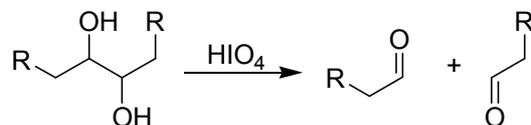
5. Цепи **B**, сшитые под действием бората натрия (1 балл):



6. (по 0.25 за каждую структуру, всего 1 балл)



7. Полимеризация винилацетата происходит в основном путем соединения звеньев «голова» – «хвост»: вторичный макрорадикал «хвост» устойчивее первичного макрорадикала «голова», а присоединение к макрорадикалу выгоднее «головой» из-за стерических препятствий. Тем не менее, полимеризация протекает не полностью регулярно, и в полимере имеются и другие соединения звеньев. При гидролизе поливинилацетата до поливинилового спирта способ соединения звеньев мономера в цепи сохраняется. Гидролиз звеньев, соединенных по типу «голова» – «хвост» и «хвост» – «хвост» дает пары –СНОН– групп, разделенных одной или двумя метиленовыми группами. Такие звенья инертны по отношению к иодной кислоте. Гидролиз звеньев, соединенных по типу «голова»-«голова» дает пару гидроксильных групп у соседних углеродных атомов основной цепи (α,β -диола). Такие фрагменты разрушаются иодной кислотой:

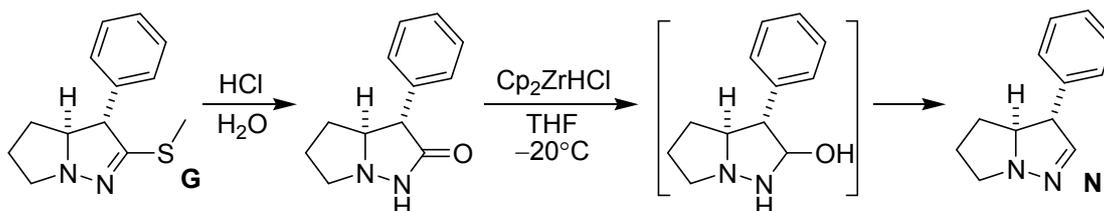


Оценим количество таких фрагментов в исходном полимере. Степень полимеризации продуктов деструкции составляет около $9000 / 44 \approx 205$ (при такой длине цепи допустимо пренебречь массой конечных групп, отличной от массы атома водорода или гидроксильной группы). Итак, в среднем в исходном полимере связи типа «голова» – «голова» разделены приблизительно 205 соединениями других типов, то есть искомая доля составляет 0.49% (по 1 баллу за пункты а – с, всего 3 балла).

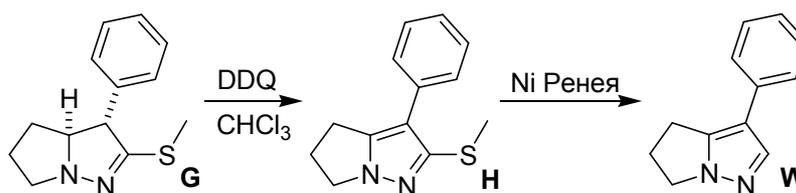
РАЗДЕЛ V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Д.М. Волочнюк)

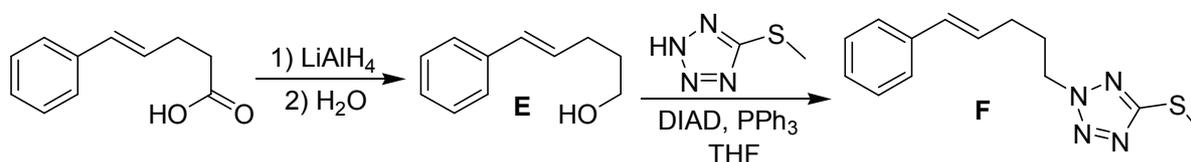
1. В задаче есть несколько подсказок. Главная – структура промежуточного соединения. Она помогает решить задачу даже тем, кто не знает основ спектроскопии ЯМР. Брутто-формула приведённого интермедиата – $C_{12}H_{14}N_2O$, он содержит два хиральных центра, оба имеют (*S*)-конфигурацию. То есть при образовании **N** теряет атом кислорода, причём стереоцентры сохраняются. Логичный вывод: происходит восстановление $C=O$ группы до $CH-OH$ с последующим отщеплением воды с образованием имина. Сам открытый интермедиат образуется при гидролизе соединения **G** с брутто-формулой $C_{13}H_{16}N_2S$, то есть в ходе реакции атом кислорода замещает фрагмент CH_2S . Учитывая, что в образовании **G** принимал участие 5-(метилтио)-тетразол, можно предположить, что фрагмент CH_3S- в ходе гидролиза замещается на $-OH$, причём формальный продукт (иминоспирт) таутомеризуется в амид.



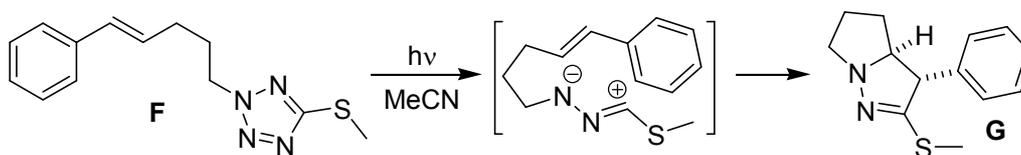
Учитывая брутто-формулы **H** и **W**, то, что витасомнин является ахиральным соединением, а также то, что **N** – дигидропроизводное **W**, можно сделать вывод о структурах этих соединений.



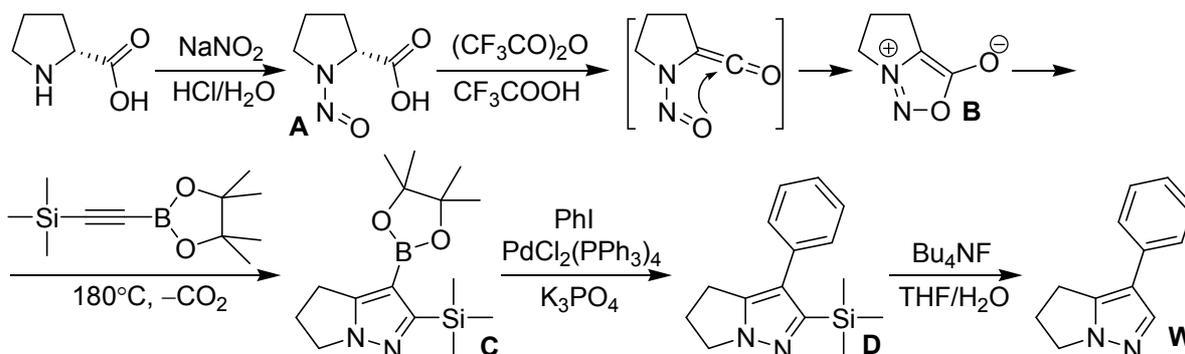
В условии сказано, что ключевой стадией в синтезах **W** и **N** является реакция [3+2]-циклоприсоединения. Для **N** это может быть только превращение **F** в **G**. Так, образование **E** – восстановление кислоты до спирта ($C_{11}H_{14}O$). На следующей стадии атом кислорода замещается на $C_2H_2N_4S$ (или точнее группа $-OH$ на $C_2H_3N_4S$). Это – реакция конденсации, при которой спиртовая группа замещается на фрагмент 5-(метилтио)тетразола. Образуется (5-фенилпент-4-ен-1-ил)-замещённый тетразол.



Соединение **G** является бициклическим. Сравнивая его структуру и структуру **F**, можно увидеть, что при облучении фрагмент тетразола потерял молекулу азота, а образовавшийся при этом 1,3-цвиттер-ион дал продукт [3+2]-циклоприсоединения.

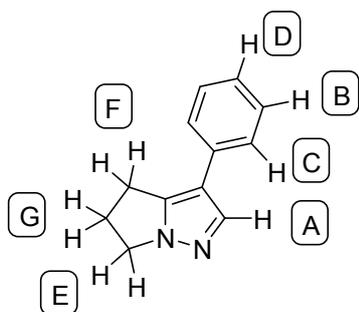


В верхней части схемы первая стадия – нитрозирование атома азота в глицине с образованием соединения **A** ($C_5H_8N_2O_3$). То есть **B** образуется при дегидратации **A**. Единственный способ дегидратации в данном случае – образование кетена, который, однако, не является бициклическим мезоионным соединением. Значит, фрагмент кетена взаимодействует с нитрозогруппой с образованием нового цикла. Поскольку на следующей стадии происходит элиминирование CO_2 , этот фрагмент присутствует в **B** в неявном виде. В результате реакции с алкином образуется продукт [3+2]-циклоприсоединения, содержащий бициклическую основу витасомнина. Превращение **C** в **D** – реакция кросс-сочетания. Продукт превращается в **W** в результате действия Bu_4NF . Этот реагент позволяет легко удалять силильную группу, но не фрагмент боронового эфира. Эти рассуждения позволяют написать структуры **A – D**.



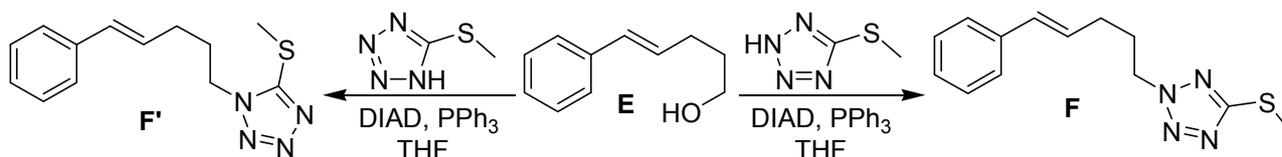
(структура **B** – 2 балла, остальные структуры по 1 баллу, всего 11 баллов)

2. В наиболее сильном поле (2.7 м.д.) находится сигнал CH_2 -группы, максимально удалённой от пиразольного цикла. Протоны CH_2 -группы, связанной с атомом азота (4.2 м.д.), находятся в более слабом поле, чем протоны CH_2 -группы, связанной с атомом углерода (3.10 м.д.). Поскольку только протон **A** в ароматической области спектра появляется в виде синглета, это – протон пиразольного цикла. Интенсивность сигнала **D** ясно показывает, что это – протон, находящийся в *para*-положении бензольного цикла. Выбор, какой сигнал относится к двум *орто*-, а какой к двум *мета*-протонам, наименее однозначный. Так как пиразольный фрагмент – слабый донор, то протоны в *орто*-положении находятся в более сильном поле, чем протоны в



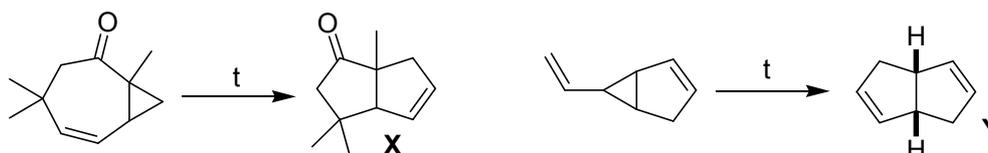
мета-положении (1 балл, если группа ароматических протонов обозначена буквами **A – D**, а группа алифатических протонов буквами **E – G**, но внутри каждой группы есть неверные отнесения; если неверные отнесения есть только внутри одной группы, то 2 балла; полное отнесение – 3 балла).

3. Два изомера, поскольку возможно два изомера тетразола: *1H*- и *3H*- (1 балл).



Задача 2 (автор Д.В. Кандаскалов)

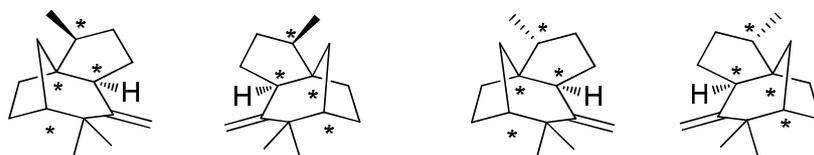
1. Так как механизм реакции приведён в условии, ответ на этот вопрос понятен.



(2 структуры по 0.75 балла, всего 1.5 балла)

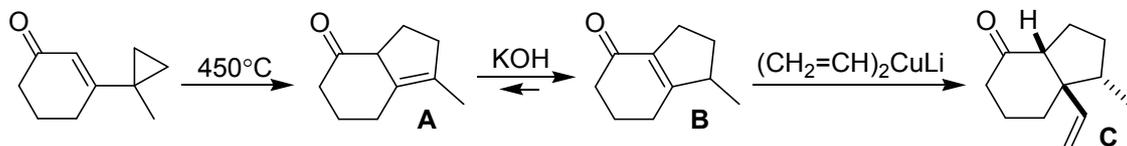
2. Зизаен является трициклическим соединением, а также содержит одну двойную связь C=C. Таким образом, степень ненасыщенности равна 4 (0.5 балла).

3. Зизаен содержит 4 асимметрических атомов углерода, но из-за жесткой структуры каркасного углеводорода конфигурации 3 асимметрических атомов углерода (третичного и двух четвертичных) взаимосвязаны, поэтому вместо 16 стереоизомеров возможны только 4 (1 балл).

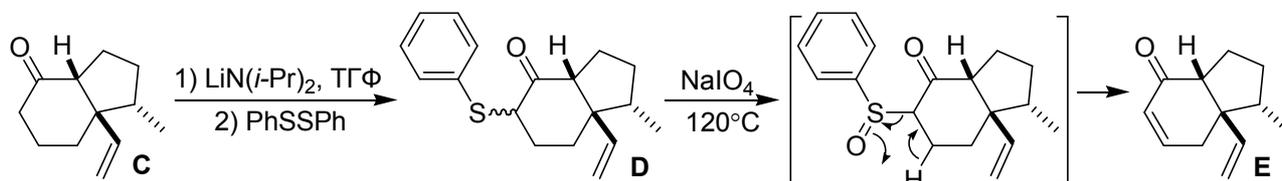


4. ВЦП – первая стадия этого синтеза. Образующийся гексагидроинданон **A** ($C_{10}H_{14}O$) изомеризируется при действии основания в более стабильный кетон **B**, имеющий сопряжённую систему кратных связей. Соединение **C** содержит на 2 атома углерода и 4 атома водорода больше, чем **B**, что свидетельствует о присоединении винильной группы. Фрагмент инданона присутствует и в продукте **L**, который превращается в зизаен по реакции Виттига при действии иллада фосфора. Поэтому можно сделать вывод, что протекает не 1,2-присоединение по карбонильной группе,

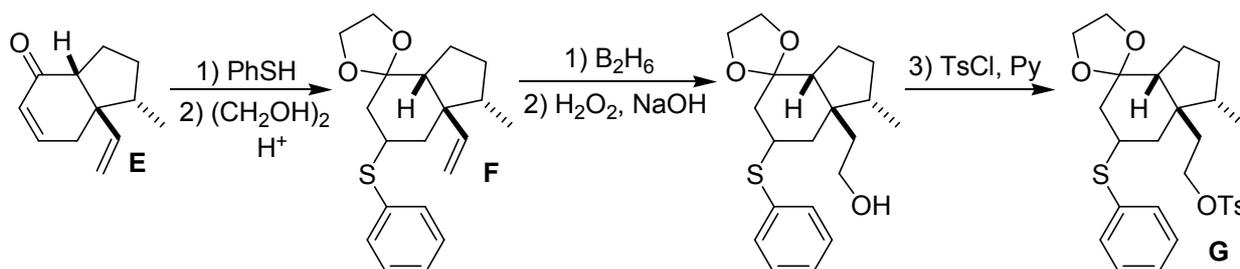
характерное для реактивов Гриньяра, а 1,4-присоединение нуклеофила по β -атому углерода. При этом по стерическим причинам атака идёт со стороны, противоположной той, с которой находится метильная группа. Из структуры зизаена можно сделать вывод, что два цикла имеют *цис*-сочленение.



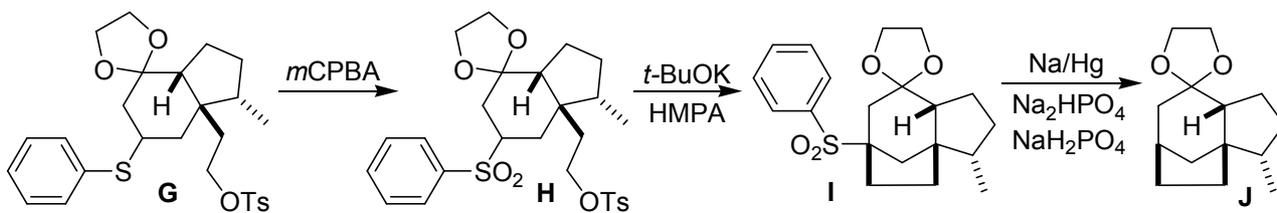
Судя по брутто-формуле, при превращении **C** \rightarrow **D** происходит замещение атома водорода на фрагмент C_6H_5S . Объёмное основание (LDA) депротонирует более доступный атом углерода в α -положении к карбонильной группе (CH_2). Туда и направляется группа C_6H_5S . Окисление PhS-группы и последующее элиминирование приводит к образованию нового α,β -ненасыщенного кетона **E**:



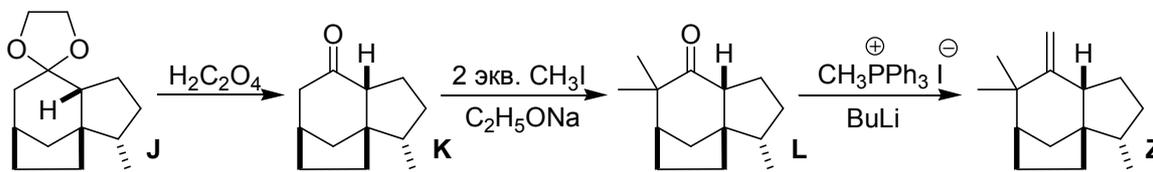
Исходя из брутто-формулы **F**, можно сделать вывод, что на стадии превращения **E** \rightarrow **F** происходит сначала 1,4-присоединение тиола по Михаэлю, а затем превращение кетона в кеталь. Гидроборирование и окисление борана действием H_2O_2 приводит к продукту гидратации алкена против правила Марковникова, который далее превращают в тозилат **G**.



Сравнение брутто-формул **I** и **J** показывает, что на этой стадии произошло замещение фрагмента $C_6H_5O_2S$ на атом водорода. Можно сделать вывод, что при окислении **G** *мета*-хлорпербензойной кислотой образовался соответствующий сульфон (который подвергся восстановительному удалению при действии амальгамы натрия). Отсюда следует, что образование **I** сопровождается отщеплением TsOH. Учитывая структуру зизаена, можно сделать вывод, что это происходит в результате депротонирования фрагмента $CH-SO_2Ph$ с последующей реакцией нуклеофильного замещения.

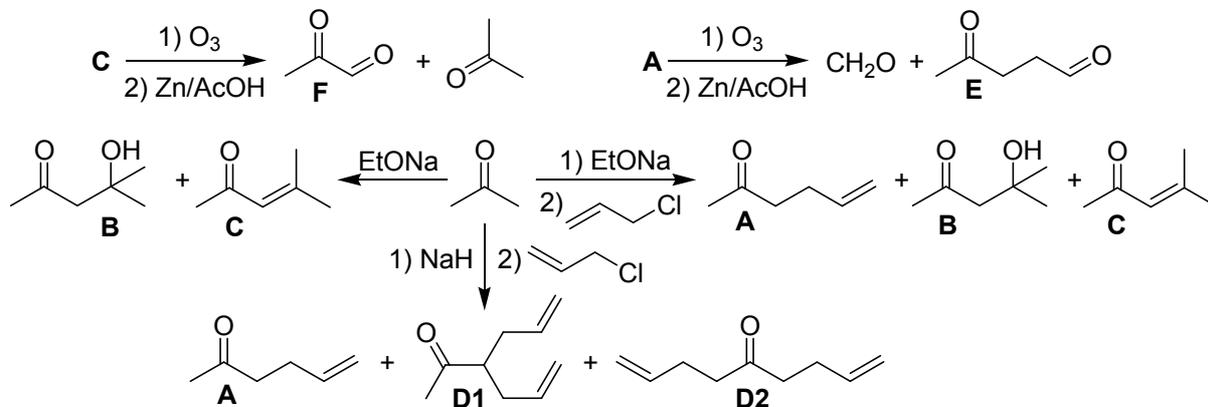


Концовка синтеза достаточно понятна, так как молекула **J** очень похожа на конечную молекулу зизаена (12 структур по 1 баллу, всего 12 баллов).

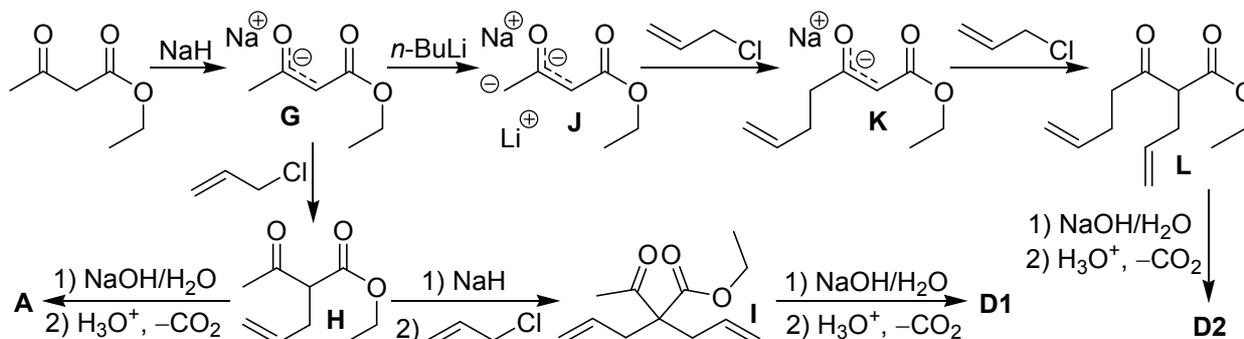


Задача 3 (автор Е.Н. Швед)

1. При действии на кетоны основания образуются енолят-ионы, реакция которых с RCl приводит к алкилированию по α -углеродному атому (при избытке RCl идет полиалкилирование). В присутствии только оснований идут процессы альдольной и альдольно-кетоновой конденсации. Поэтому **B** и **C** – продукты конденсации. С учетом данных в условии задачи, можно написать (7 структур по 0.5 балла, всего 3.5 балла):

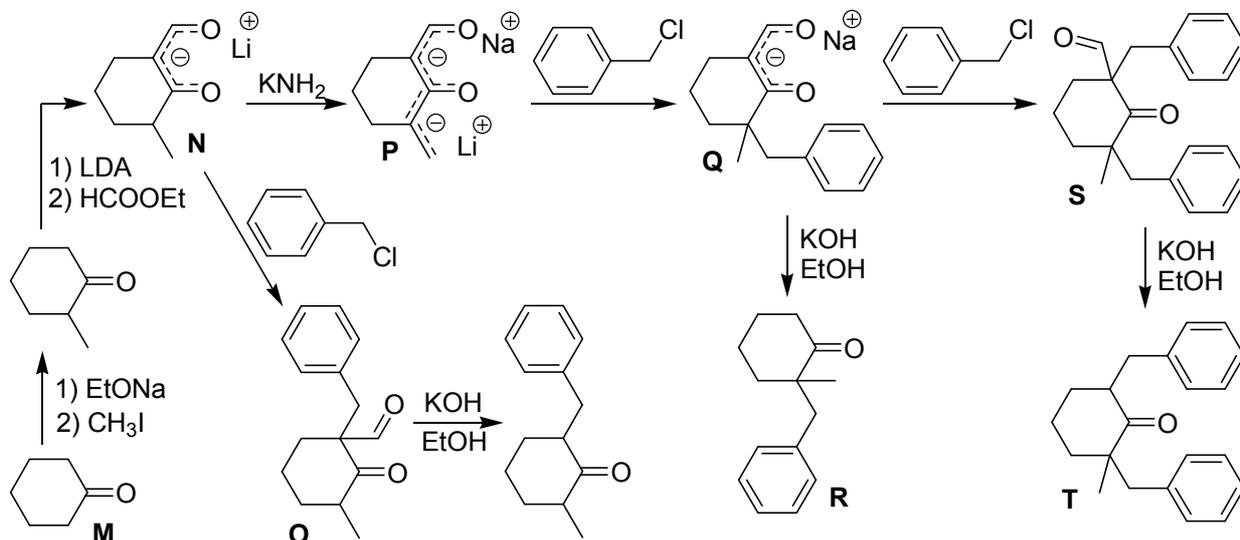


2. Сначала образуется анион, стабилизированный второй акцепторной группой.



Дианион реагирует быстрее по атому C4, основность которого выше, чем у атома C2 (6 структур по 0.5 балла, всего 3 балла).

3. Поскольку при последовательной обработке **M** этилатом натрия и CH_3I образуется 2-метилциклогексанон, **M** – циклогексанон. Реакция аниона метилциклогексанона с этилформиатом – введение «подставной» активирующей группы. Далее схема похожа на предыдущую, но на последней стадии удаляется «подставная» СНО-группа:



(8 структур по 0.5 балла, всего 4 балла)

4. С учетом указанных в схеме (4) реагентов и информации, что **Y1** и **Y2** – бициклические соединения, а также учитывая, что в 1-иод-2-хлорэтано замещение иодид-иона происходит намного быстрее, мы можем написать получение **Y1** и **U – X**. Поскольку **Y2** – изомер **Y1**, ясно что на последней стадии происходит удаление бензилиденового фрагмента в результате ретро-альдольной реакции. Однако эта реакция протекает только в жестких условиях, в которых фрагмент циклопропилкетона неустойчив (**Y2** не содержит карбонильной группы). Значит, в **Y2** имеется двойная связь $\text{C}=\text{C}$ и одинарная $\text{C}-\text{O}$. В ходе ретро-альдольной реакции происходит превращение циклопропилкетона в дигидрофуран (см. задачу 2). Итак (структуры **U – X** по 0.5 балла, **Y1** – 1 балл, **Y2** – 1.5 балла, всего 4.5 балла):

