

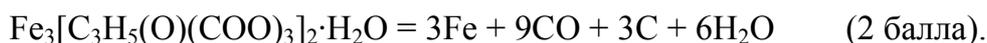
РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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).

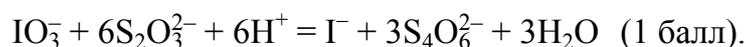
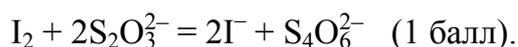
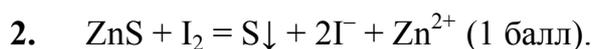
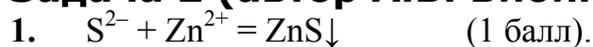
б) Концентрация лимонной кислоты 67 г/л ($M_w = 192$ г/моль) соответствует 0.349 М, а если предположить, что весь гидроксид железа растворяется по реакции $\text{H}_3\text{Cit} + \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeCit} + 3\text{H}_2\text{O}$, то после его растворения концентрация лимонной кислоты в соке 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.

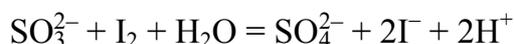
Количество сульфида цинка эквивалентно количеству иода, израсходованного на реакцию с ним: $n(\text{S}^{2-}) = n(\text{ZnS}) = n(\text{изр. I}_2) = 0.02533 \text{ М} \cdot 10 \text{ мл} - 0.2023 \text{ ммоль} = 0.0510$ ммоль (2 балла).

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:



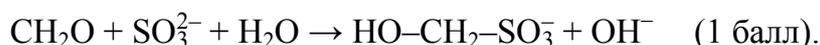
который сразу реагирует с сульфит-ионом:



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:



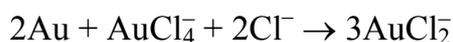
Это позволяет определять тиосульфат в присутствии сульфита титрованием иодом.

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)

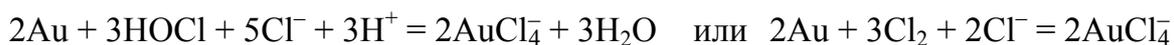
2. Падение светорассеяния может означать уменьшение среднего размера НЧЗ, например, их растворение за счет сопропорционирования (2 балла):



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 $\text{A} - \text{H}_2\text{PtCl}_6$ (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 $\text{A} - \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot aZ$, 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 $\text{A} - \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (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 $\text{MeR}_3\text{X} - \text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ (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 $\text{Y}^- - \text{OH}^-$, 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).

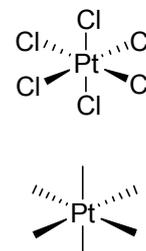
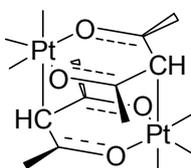
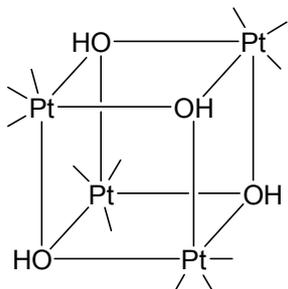
3. (всего 3 балла) $3\text{Pt} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла)

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

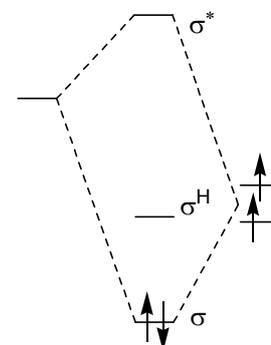


4. (по 0.25 баллов за каждую структуру, всего 1 балл)



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

$[\text{I}^-] \geq \frac{\text{IP}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2.3 \cdot 10^{-16}}{1.41 \cdot 10^{-4}} = 1.63 \cdot 10^{-12}$ 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 C :

m	n	$A_r(\text{C})$	C
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 шестивалентном люминофоре: $A_A / (A_A + 26.98 \cdot 2 + 16 \cdot 4) = 0.4259$, $A_A = 87.5 \text{ г/моль}$, 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).

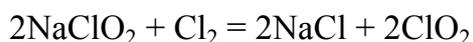
Растворимость хлора при 10.0°C равна $0.163 + 0.0336 = 0.1966$ М, что составляет $0.1966 \cdot 70.9 = 13.94$ г/дм³ (0.5 балла, всего 3 балла).

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 X $M(X) > 3 \cdot 22.4 = 67.2$ 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):

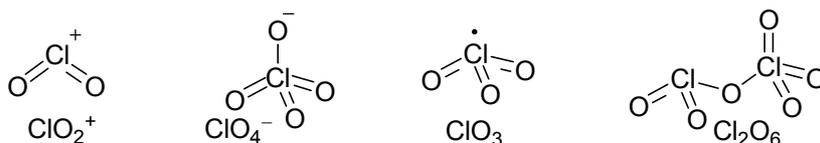


Структурная формула оксида хлора(IV): . Молекула имеет угловое строение, угол связи несколько меньше 120° из-за неподеленных электронных пар центрального атома (0.5 балла, всего 2.5 балла).

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 $\text{C}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{D}$ 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)

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

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

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

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

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

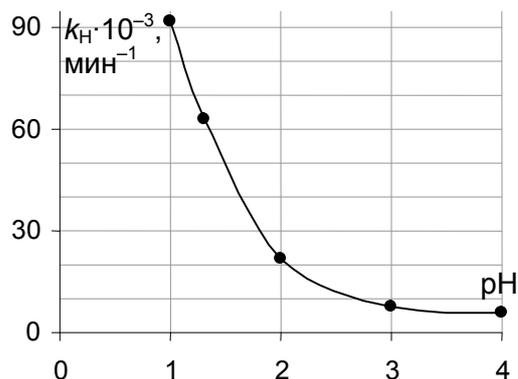
$$4. \quad w = k_3[\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+] + k_4[\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}] =$$

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

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

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

(1 балл за график, всего 2.5 балла)



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

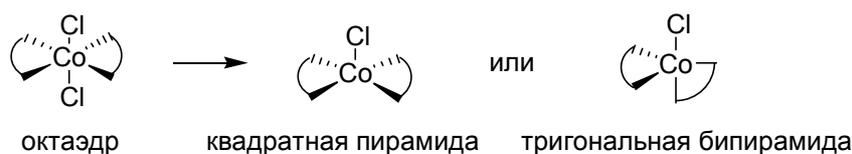
$$6.173 \cdot 10^{-3} + 6.173 \cdot 10^{-3} \cdot 10.20 \cdot 10^{-4} = k_3 + 10.20 \cdot 10^{-4} k_4$$

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

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

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):

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

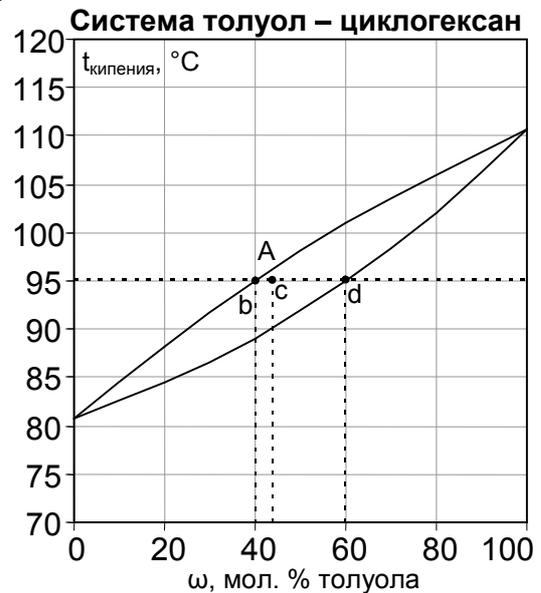
б) По закону Дальтона $P_2 = yP$. Подставив это в $P(x)$, получим (1 балл):

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

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:

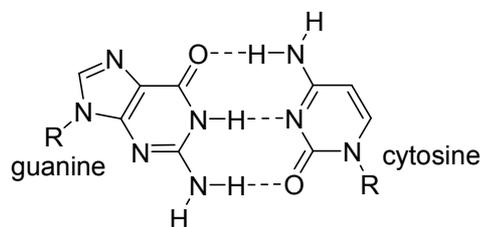
$$\ln P = -\frac{\Delta H_{исп}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{исп,T}^0}{R} \quad (4)$$

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 $C \rightarrow T$ и $T \rightarrow C$ (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: $M_{av} = \frac{1913 + 5 \cdot 18}{6} =$

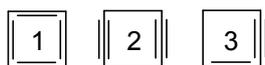
$$= 333.8 \text{ а.е.м. Видно, что гексануклеотид должен содержать dGMP. Можно составить}$$

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).

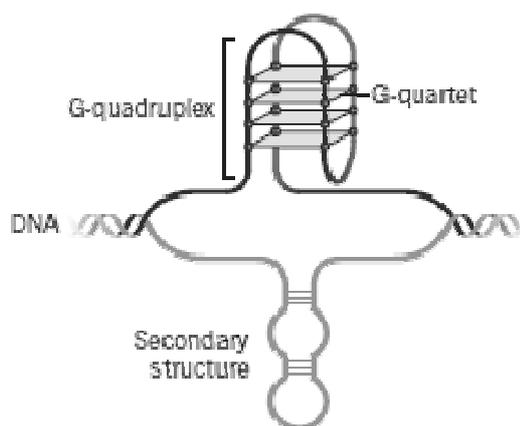
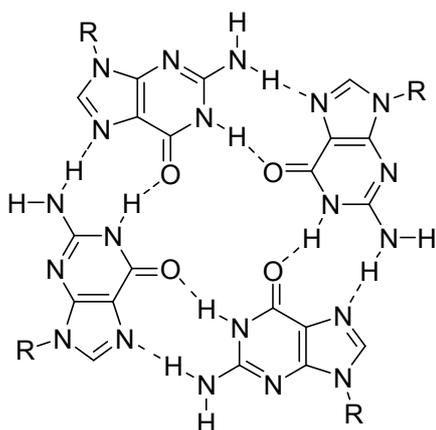
7. Так как в сечении квадруплекса содержится 8 водородных связей, каждое азотистое основание участвует в формировании 4 связей (варианты 1 или 2 на рисунке ниже). Асимметричный вариант 3 невозможен в виду того, что одно из оснований должно было бы образовывать шесть водородных связей.

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.

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).



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

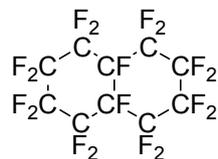
учетом значения $A_r(^{14}\text{C}) - A_r(^{12}\text{C})$ это различие как раз составляет $10 \cdot 2 = 20$ а.е.м.

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)



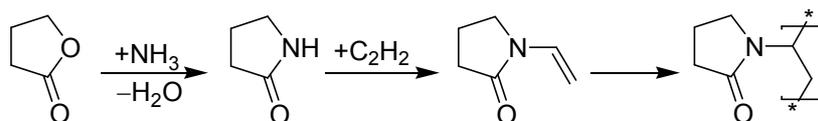
6. Перфтордекалину свойственна газотранспортная функция (1 балл).

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).

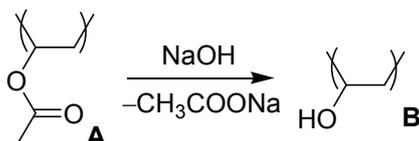
9. Число четырехатомных газов при н.у. не столь велико. Поскольку полимер **P** получен радикальной полимеризацией, то винильная система мономера **P2** могла сформироваться в результате присоединения ацетилена (**P4**). Конденсация с

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)

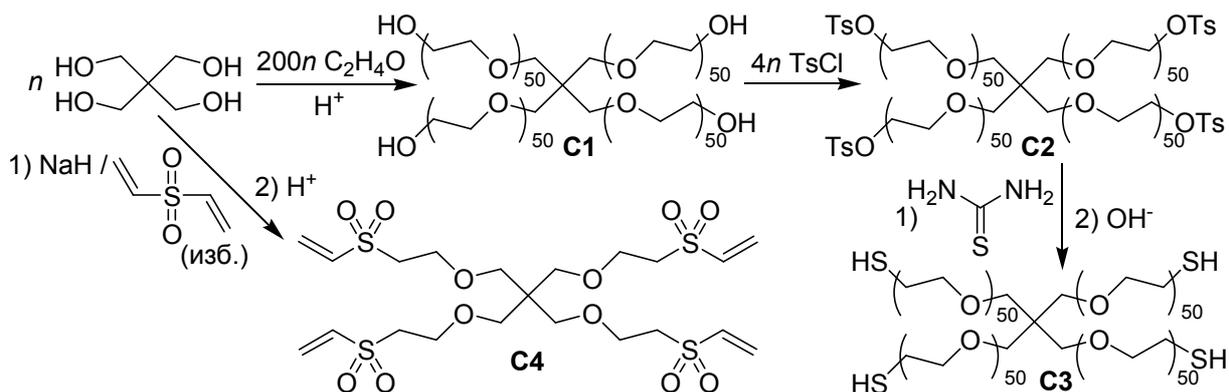
1. Определим брутто-формулу **B** $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{54.53}{12.01} : \frac{9.15}{1.008} : \frac{36.32}{16.00} = 4.54 : 9.08 : 2.27 = 2 : 4 : 1$. Исходя из формулы повторяющегося звена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, кратных связей в полимере нет. Так как **B** образуется 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).

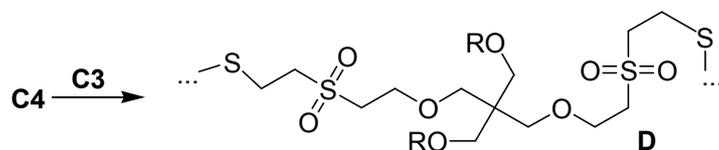


2. Описаны различные методы получения поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата. Кислотный гидролиз (а) сопровождается образованием уксусной кислоты, в присутствии этанола (b) ацетатный фрагмент **A** выделяется в виде этилацетата, а в присутствии диэтиламина (c) образуется N,N-диэтилацетамид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

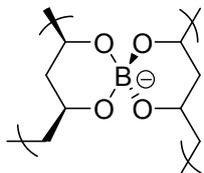
3. Единственный гетероатом в составе **C** (кислород) должен находиться в основной цепи полимера. Самый распространенный вариант – полиэтиленгликоль $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ (1 балл).

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).

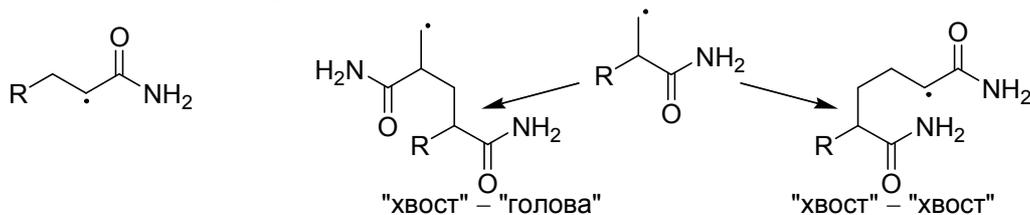




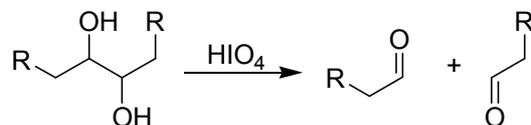
5. Цепи **B**, сшитые под действием бората натрия (1 балл):



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:

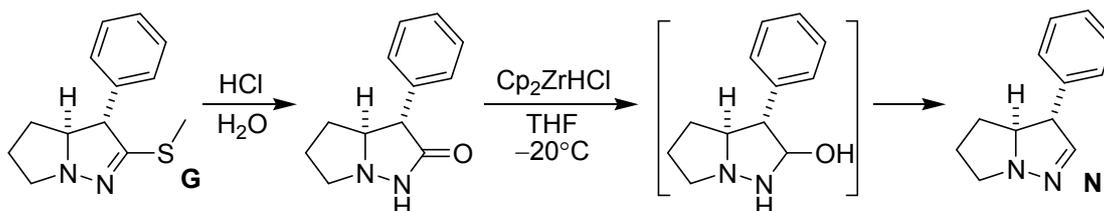


Оценим количество таких фрагментов в исходном полимере. Степень полимеризации продуктов деструкции составляет около $9000 / 44 \approx 205$ (при такой длине цепи допустимо пренебречь массой конечных групп, отличной от массы атома водорода или гидроксильной группы). Итак, в среднем в исходном полимере 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).

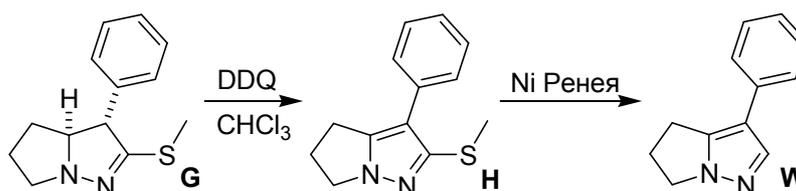
РАЗДЕЛ V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Д.М. Волочнюк)

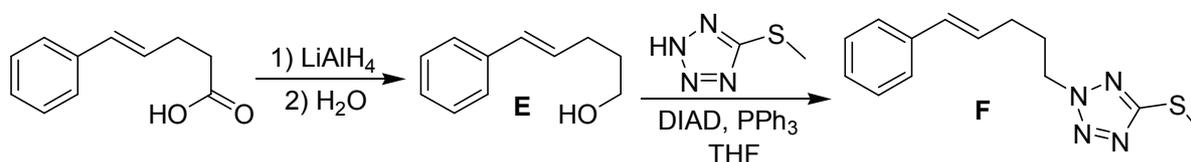
1. В задаче есть несколько подсказок. Главная – структура промежуточного соединения. Она помогает решить задачу даже тем, кто не знает основ спектроскопии ЯМР. Брутто-формула приведённого интермедиата – $C_{12}H_{14}N_2O$, он содержит два хиральных центра, оба имеют (*S*)-конфигурацию. То есть при образовании **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.



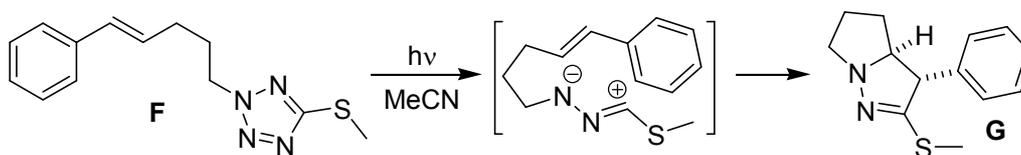
Учитывая брутто-формулы **H** и **W**, то, что витасомнин является ахиральным соединением, а также то, что **N** – дигидропроизводное **W**, можно сделать вывод о структурах этих соединений.



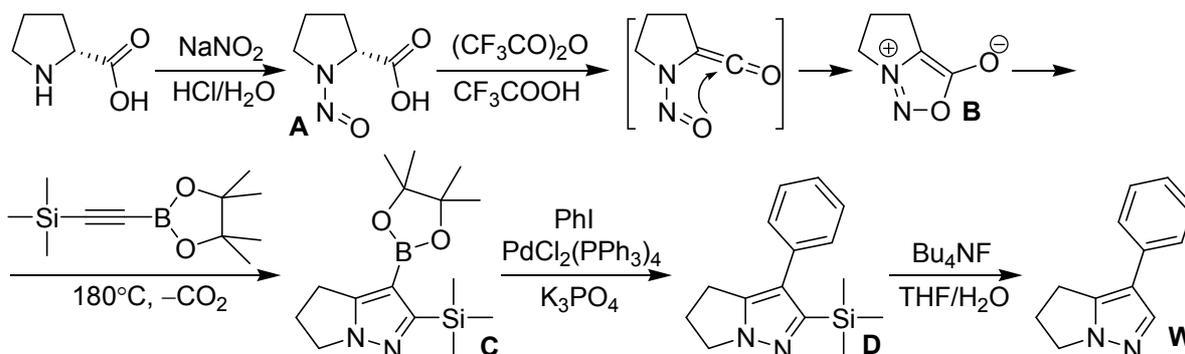
В условии сказано, что ключевой стадией в синтезах **W** и **N** является реакция [3+2]-циклоприсоединения. Для **N** это может быть только превращение **F** в **G**. Так, образование **E** – восстановление кислоты до спирта ($C_{11}H_{14}O$). На следующей стадии атом кислорода замещается на $C_2H_2N_4S$ (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.

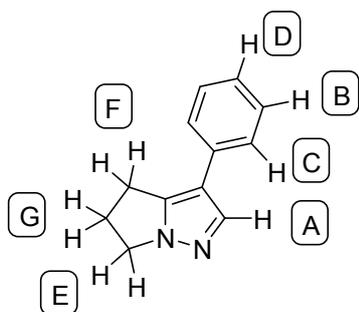


В верхней части схемы первая стадия – нитрозирование атома азота в глицине с образованием соединения **A** ($C_5H_8N_2O_3$). То есть **B** образуется при дегидратации **A**. Единственный способ дегидратации в данном случае – образование кетена, который, однако, не является бициклическим мезоионным соединением. 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**.



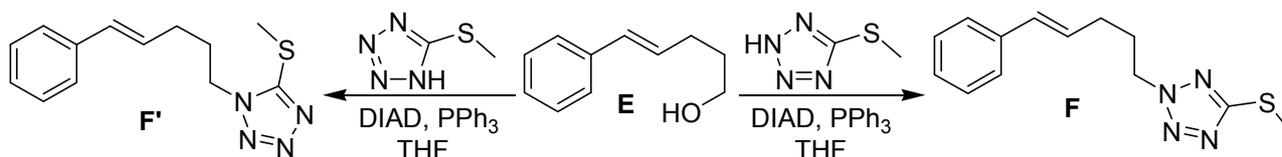
(структура **B** – 2 балла, остальные структуры по 1 баллу, всего 11 баллов)

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



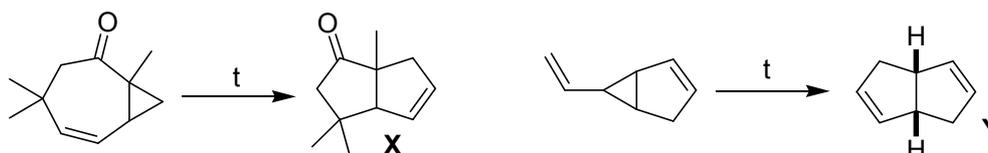
мета-положении (1 балл, если группа ароматических протонов обозначена буквами **A – D**, а группа алифатических протонов буквами **E – G**, но внутри каждой группы есть неверные отнесения; если неверные отнесения есть только внутри одной группы, то 2 балла; полное отнесение – 3 балла).

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



Задача 2 (автор Д.В. Кандаскалов)

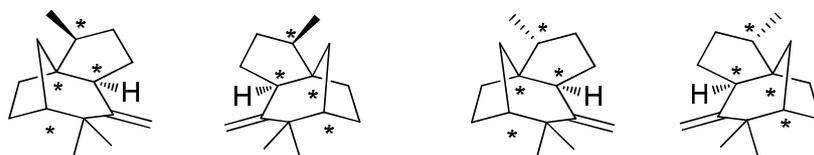
1. Так как механизм реакции приведён в условии, ответ на этот вопрос понятен.



(2 структуры по 0.75 балла, всего 1.5 балла)

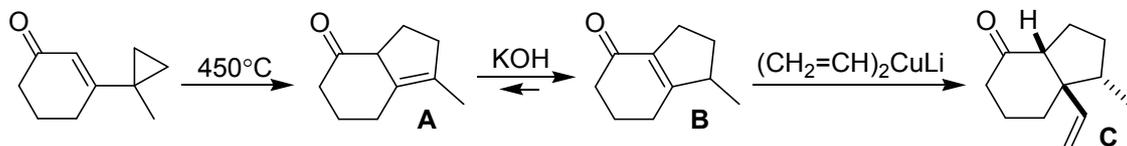
2. Зизаен является трициклическим соединением, а также содержит одну двойную связь C=C. Таким образом, степень ненасыщенности равна 4 (0.5 балла).

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).

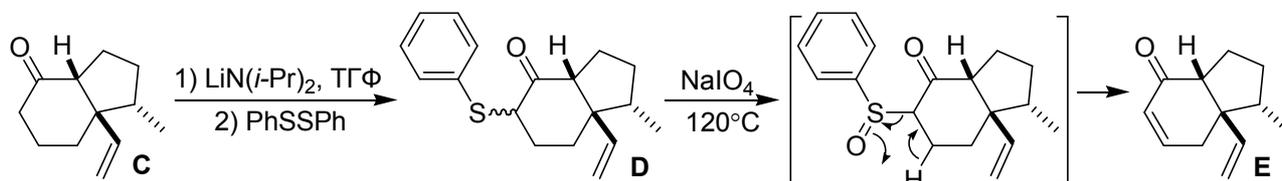


4. ВЦП – первая стадия этого синтеза. Образующийся гексагидроинданон **A** ($C_{10}H_{14}O$) изомеризируется при действии основания в более стабильный кетон **B**, имеющий сопряжённую систему кратных связей. Соединение **C** содержит на 2 атома углерода и 4 атома водорода больше, чем **B**, что свидетельствует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

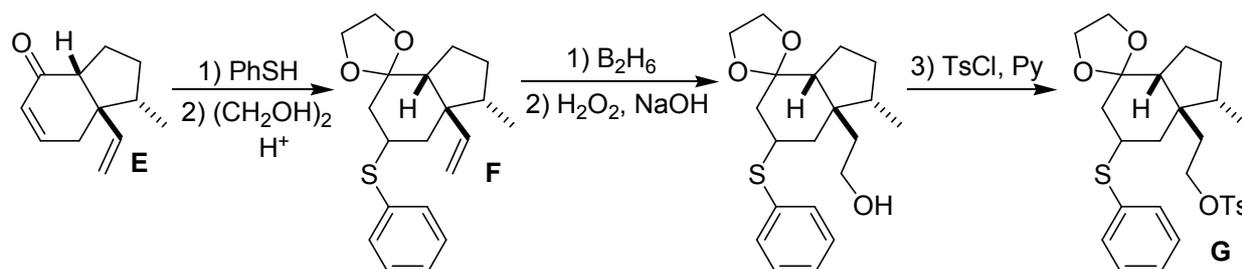
характерное для реактивов Гриньяра, а 1,4-присоединение нуклеофила по β -атому углерода. При этом по стерическим причинам атака идёт со стороны, противоположной той, с которой находится метильная группа. Из структуры зизаена можно сделать вывод, что два цикла имеют *цис*-сочленение.



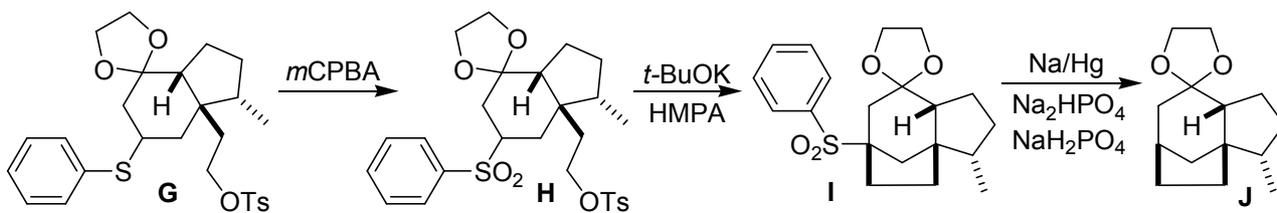
Судя по брутто-формуле, при превращении **C** \rightarrow **D** происходит замещение атома водорода на фрагмент C_6H_5S . Объёмное основание (LDA) депротонирует более доступный атом углерода в α -положении к карбонильной группе (CH_2). Туда и направляется группа C_6H_5S . Окисление PhS-группы и последующее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



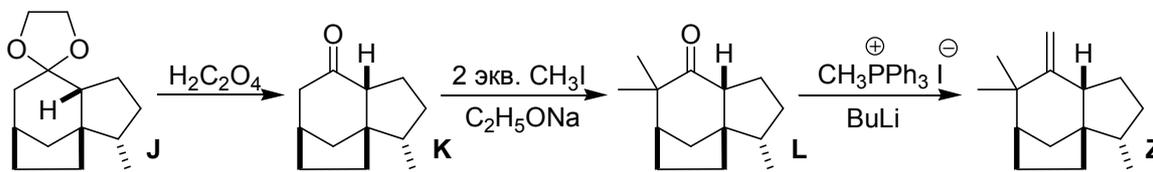
Исходя из брутто-формулы **F**, можно сделать вывод, что на стадии превращения **E** \rightarrow **F** происходит сначала 1,4-присоединение тиола по Михаэлю, а затем превращение кетона в кеталь. Гидроборирование и окисление борана действием H_2O_2 приводит к продукту гидратации алкена против правила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

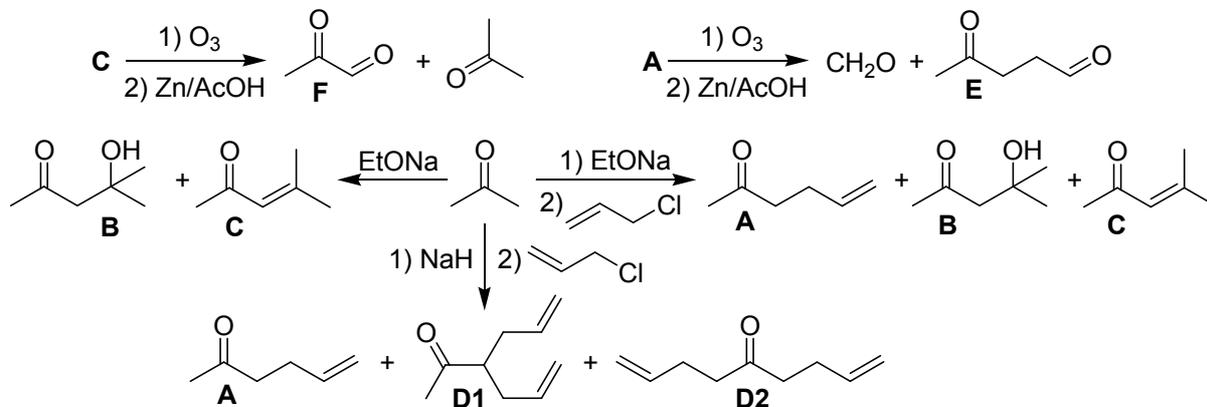


Концовка синтеза достаточно понятна, так как молекула **J** очень похожа на конечную молекулу зизаена (12 структур по 1 баллу, всего 12 баллов).

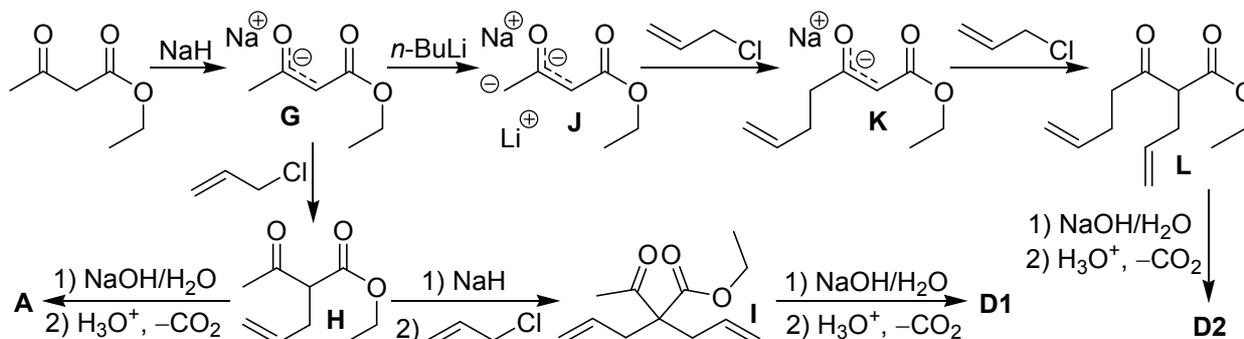


Задача 3 (автор Е.Н. Швед)

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):

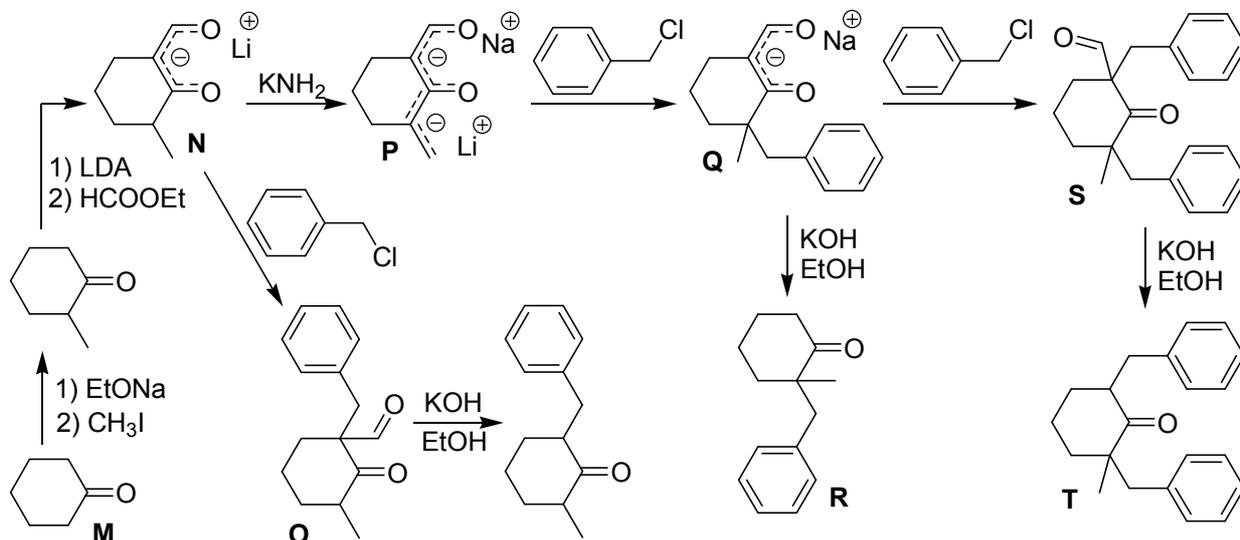


2. Сначала образуется анион, стабилизированный второй акцепторной группой.



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):

