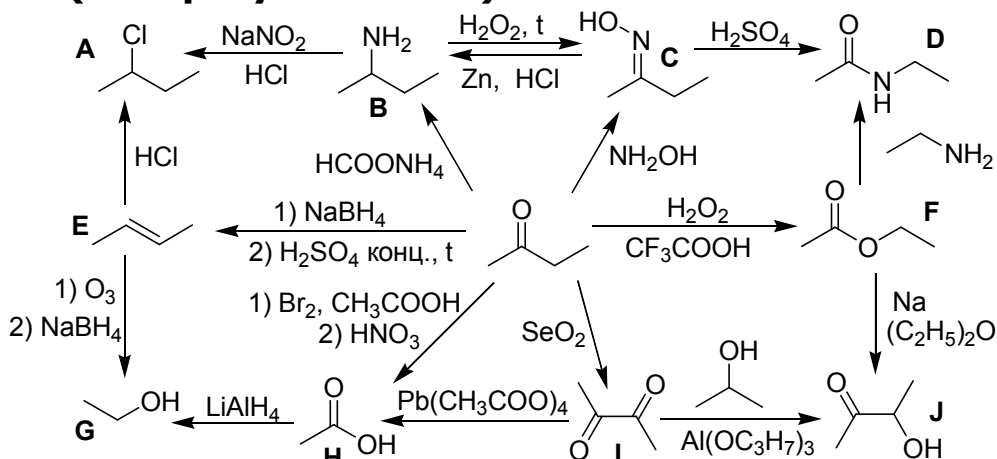


Задача 1 (автор Чулкин П.В.)

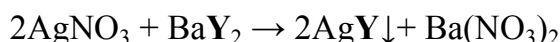
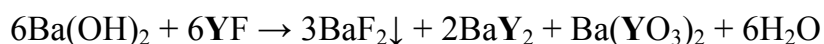


(10 структурных формул по 1 баллу, всего 10 баллов)

Задача 2 (автор Серяков С.А.)

1. Элементы **X** и **Y** являются неметаллами, судя по температуре кипения соединений. Можно предположить, что один из этих элементов проявляет наименьшую возможную отрицательную степень окисления, а второй проявляет положительную. Проследим как между собой соотносятся массы осадков **D** для каждого из соединений **A**, **B** и **C**: $m(\mathbf{D})_{\mathbf{A}} : m(\mathbf{D})_{\mathbf{B}} : m(\mathbf{D})_{\mathbf{C}} = 8.75 : 26.25 : 43.75 = 1 : 3 : 5$. Поскольку **X** и **Y** принадлежат к одной и той же главной подгруппе, следовательно, её номер должен быть нечетным, в противном случае валентность одного из элементов в составе **C** достигла бы 10 (= 5·2). Два неметалла, образующих между собой летучие соединения могут содержаться в V и VII нечетных группах: азот и фосфор не образуют соединений, дающих белый осадок с AgNO_3 после поглощения их $\text{Ba}(\text{OH})_2$; таким образом, элементы **X** и **Y** следует искать в VII группе. При поглощении межгалогенных соединений горячим раствором щёлочи образуются галогенат- (QO_3^- ; Q = Cl, Br, I) и галогенид- (R^- ; R = F, Cl, Br, I) ионы. С ионом Ba^{2+} осадок дают F^- и IO_3^- , соотношение $m(\mathbf{D})_{\mathbf{A}} : m(\mathbf{D})_{\mathbf{B}} : m(\mathbf{D})_{\mathbf{C}} = 1 : 3 : 5$ указывает на возможный состав соединений **A**, **B** и **C**: YF , YF_3 , YF_5 .

Определим **Y**, запишем в общем виде уравнение поглощения **A** $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и AgNO_3 :

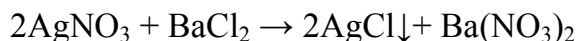
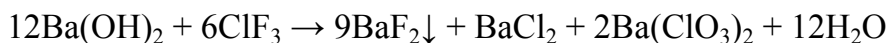
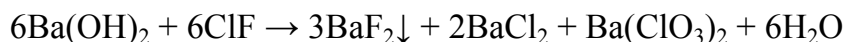


Согласно уравнениям реакций $n(\text{AgY})_{\mathbf{A}} = \frac{4}{3}n(\text{BaF}_2)_{\mathbf{A}} = \frac{4 \cdot 8.75}{3 \cdot 175} \approx 0.0667$ моль.

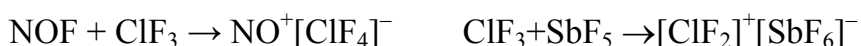
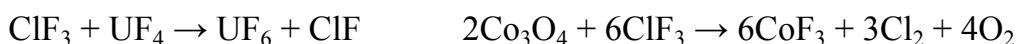
Определим молярную массу AgY : $M(\text{AgY}) = \frac{m(\text{AgY})_{\mathbf{A}}}{n(\text{AgY})_{\mathbf{A}}} = \frac{9.567}{0.0667} \approx 143.5$ г/моль. Таким образом, молярная масса **Y** составит $M(\mathbf{Y}) = M(\text{AgY}) - M(\text{Ag}) = 143.5 - 108 = 35.5$ г/моль.

$Y = Cl$, $X = F$, $A = ClF$, $B = ClF_3$, $C = ClF_5$, $D = BaF_2$, $E = AgCl$ (по 0.5 балла, всего 3.5 балла)

2. Уравнения реакций (по 0.5 балла, всего 2 балла):



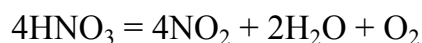
3. Уравнения реакций (по 0.5 балла, всего 2 балла):



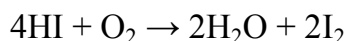
4. Причина окраски – разложение веществ с образованием хлора (в случае с **A**) и фтора (в случае с **B**) (по 0.75 балла, всего 1.5 балла):



5. Например, концентрированная азотная кислота HNO_3 :



NO_2 придает желтую окраску концентрированной HNO_3 ; раствор HI бурлит при окислении кислородом воздуха (1 балл):

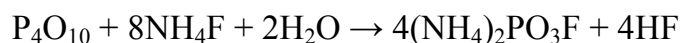
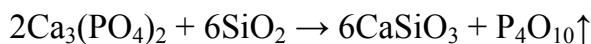
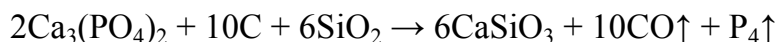
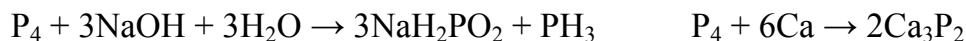


Задача 3 (автор Серяков С.А.)

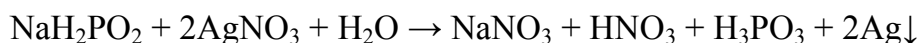
1. Поскольку **X** реагирует с кальцием, следовательно, он является неметаллом. Растворение **X** в щёлочи сопровождается образованием растворимой соли и газа, причем элемент **X** входит в состав каждого из веществ, следовательно имеет место реакция диспропорционирования, тогда газ **B** – водородное соединение элемента **X**. Среди газов, выделяющихся из щелочного раствора известны углеводороды, силан, аммиак и фосфин; углерод и азот со щёлочью не взаимодействуют, кремний не диспропорционирует, таким образом элемент **X** – фосфор. Критически оценивая всю схему целиком через призму сделанного предположения, находим, что превращение $C \rightarrow X$ отвечает промышленному способу получения фосфора, что подкрепляет вывод, сделанный на основании рассуждений изложенных выше.

Таким образом, $X = P_4$, $A = NaH_2PO_2$, $B = PH_3$, $C = Ca_3(PO_4)_2$, $D = Ca_3P_2$, $E = P_4O_{10}$, $F = Na_2HPO_3$, $G = (NH_4)_2PO_3F$ (по 0.5 балла за вещество, всего 4 балла).

2. Уравнения проведенных реакций:



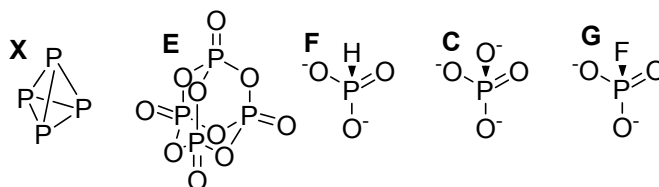
В качестве черного осадка, образующегося при взаимодействии NaH_2PO_2 и $AgNO_3$, может выступать только металлическое серебро (продукт восстановления окислителя). В качестве продуктов окисления NaH_2PO_2 могут быть H_3PO_3 , либо H_3PO_4 (по 0.3 балла за уравнение):



Взаимодействие фосфора с избытком хлора приводит к PCl_5 , а с недостатком – к PCl_3 (по 0.3 балла, всего 3.9 баллов за пункт 2):



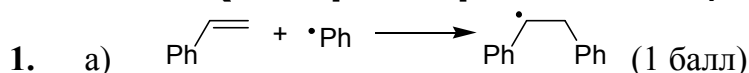
3. Структура X, E, анионов F, C и G:



Веществом X является именно белый фосфор, молекула которого имеет структуру тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы фосфора (по 0.3 балла). Анион PO_4^{3-} – правильный тетраэдр с углом O–P–O равным тетраэдрическому.

Согласно теории отталкивания электронных пар валентной оболочки, меньшее отталкивание испытывают валентные пары, связывающие центральный атом с более электроотрицательным атомом. Следовательно, в анионе PO_3F^{2-} , содержащим фтор, взаимное отталкивание пар P–O сильнее взаимодействия пар P–F и P–O, что приводит к увеличению валентного угла O–P–O по сравнению с PO_4^{3-} . Таким образом, угол O–P–O в анионе PO_3F^{2-} больше тетраэдрического 109.5° (по 0.3 балла за угол, всего 2.1 балла).

Задача 4 (авторы Беркович А.К., Карпушкин Е.А.)



b) Согласно кинетической схеме, $r_p = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{R}\cdot][\text{M}]$ (1 балл)

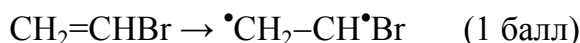
c) $r_i = -\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = k_t[\text{R}\cdot]^2$ (т.к. макрорадикалы различной степени полимеризации

кинетически идентичны) (1 балл)

d) $r_{in} = r_i = k_t[\text{R}\cdot]^2 \rightarrow [\text{R}\cdot] = (r_{in}/k_t)^{1/2}$ (1 балл)

e) $r_p = k_p[\text{M}](r_{in}/k_t)^{1/2}$ (1 балл)

2. Распадается наиболее слабая π -связь C–C ($630 - 346 = 284$ кДж/моль):



3. a) $-\lg(I/I_0) = \epsilon lc = 10^{-4} \cdot 0.5 \cdot 16000 = 0.800$, $I = 1.6$ кДж/л·с, а поглощается $I_a = 8.4$ кДж/л·с (1 балл).

b) Энергия кванта света с длиной волны 645 нм равна

$$E = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ м}^2 \text{ кг/с} / 6.45 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 3.1 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Тогда $I_a = 8400 \text{ Дж/л·с} / 3.1 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 0.045 \text{ моль/л·с}$ (квантов). При этом скорость инициирования равна $r_{in} = 2 \cdot 0.6 \cdot 0.045 = 0.054 \text{ моль/л·с}$ (2 балла).

c) $r_p = k_p[\text{M}](r_{in}/k_t)^{1/2} = (r_{in})^{1/2} (k_p^2/k_t)^{1/2} [\text{M}] = 0.232 \cdot 0.1 \cdot 2.00 = 0.046 \text{ моль/л·с}$ (1 балл)

Задача 5 (автор Беклемишев М.К.)

1. Уравнение реакции, приводящей к **B**: $2\text{A} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{B} + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$ (1 балл; при верных продуктах и ошибочных коэффициентах – 0.5 балла).

2. a) Каждый из продуктов (**B** и **C**) образуется из **A** при потере им двух электронов. Концентрация персульфата равна сумме концентраций образовавшихся **B** и **C**, то есть $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ (1 балл).

b) Обозначим концентрации **A**, **B** и **C** как A , B и C . Тогда (учитывая, что **B** включает две молекулы **A**): $A = c_A - C - 2B = 7.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Концентрация протонов задана буферным раствором и не меняется при разбавлении. Тогда константа равновесия: $K = [\text{H}^+]^2 \cdot B / A \cdot C = 9.52 \cdot 10^{-9} \text{ М}$ (2 балла).

3. Запишем выражение для константы равновесия K и уравнение материального баланса $c_A = A + 2B + C$, а также условие постоянства разности концентраций A и C

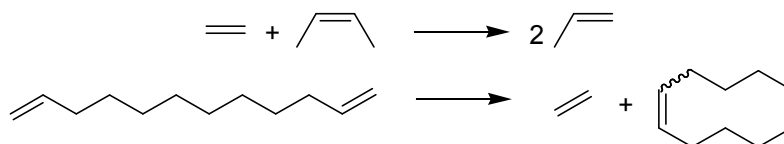
(**A** расходуется только на реакцию с **C**, а **C** – с **A**): $A - C = 7 \cdot 10^{-5}$ (из п. 2b) – $3 \cdot 10^{-5}$ (по условию п. 2a) = $4 \cdot 10^{-5} = \gamma$. Получим систему трех уравнений с тремя неизвестными, сводящуюся к квадратному уравнению, например: $KC^2 + (K\gamma + [H^+]^2)C + (\gamma - c_A)[H^+]^2/2 = 0$, решение которого при pH 5.5: $C = 1.9 \cdot 10^{-4} M$. Тогда $B = KC(\gamma + C) / [H^+]^2 = 4.1 \cdot 10^{-5} M$, и $B / C = 0.22$ (3 балла, из них 0.5 балла за численные ответы).

4. Поскольку промежуточного продукта **B** в смеси не нашли, все **A** и **B** были окислены персульфатом: $A(B) + S_2O_8^{2-} \rightarrow C + 2H^+ + 2SO_4^{2-}$ (1 балл). В 5 мл раствора содержалось $5.0 \text{ мл} \cdot (A + B) = 1.35 \cdot 10^{-6}$ моль **A** и, соответственно, персульфата было столько или больше (2 балла; 1 балл при отсутствии знака " \geq ").

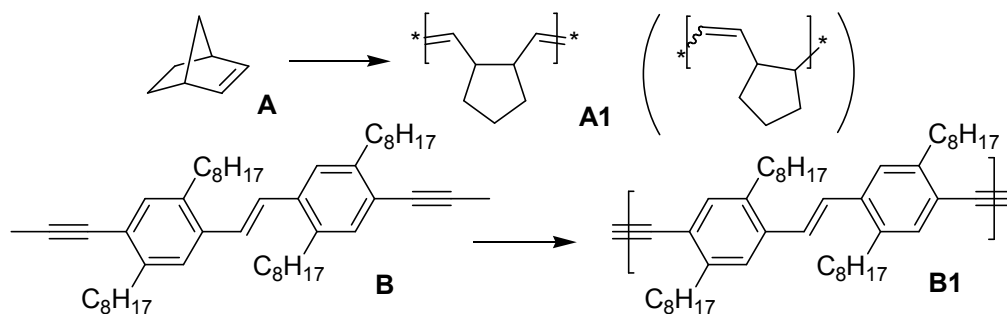
Задача 6 (авторы Беркович А.К., Карпушкин Е.А., Трушков И.В., Ненайденко В.Г.)



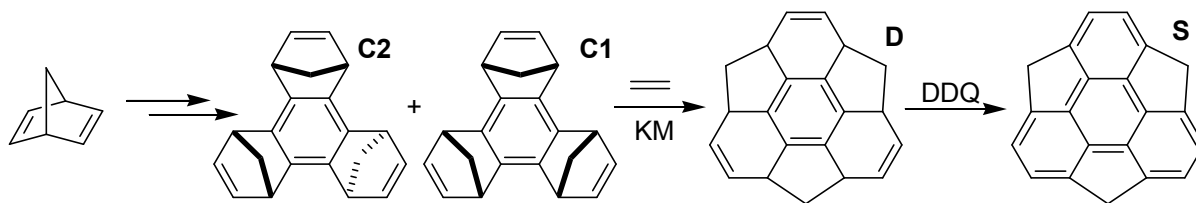
1. В соответствии со схемой реакции из условия (по 1 баллу за каждую реакцию, всего 2 балла):



2. (2 полимера по 1 баллу, всего 2 балла)

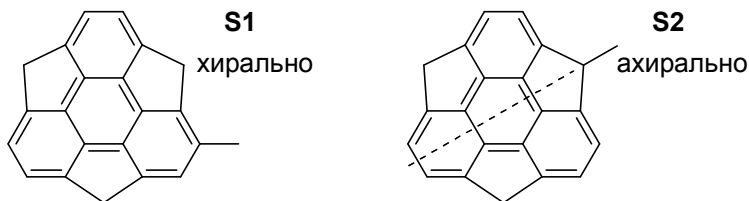


3-4. **S** образуется в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров **C1** и **C2**. В **C1** все три метиленовых мостика направлены в одну сторону; в **C2** один мостик направлен в сторону, противоположную той, куда направлены два других. Считая, что образование изомеров происходит статистически, взаимодействие двух молекул дает с равной вероятностью два димера. Из *анти*-изомера образуется исключительно **C2**, а из *син*-изомера – с равной вероятностью **C1** и **C2**. Таким образом, соотношение **C1** : **C2** = 1:3. Углеводород **S** называется суманен и является структурным фрагментом фуллерена. Из-за напряженности **S** имеет неплоское строение. (структуры **C1** и **C2** по 0.5 балла, соотношение – 1 балл, формулы **D** и **S** – по 1 баллу. Всего 4 балла).



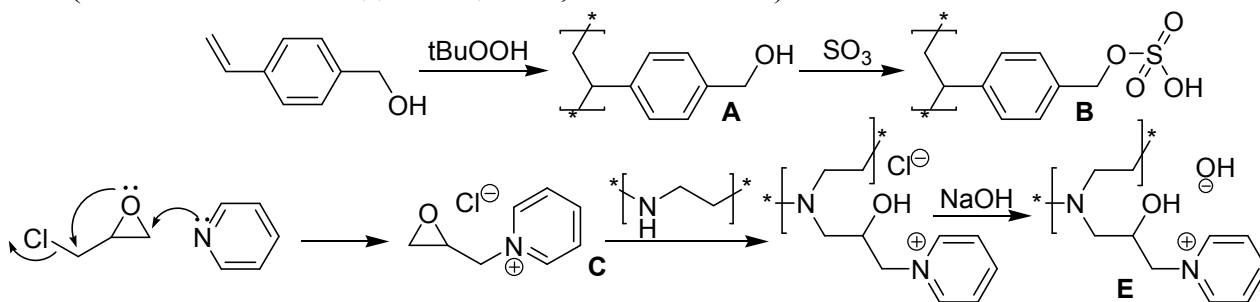
5. Соединение **D** может образоваться только из **C1**, так как замыкание цикла в **C2** невозможно из-за стерического напряжения (1 балл).

6. Соединение **S1** хирально, так как неплоская молекула **S1** не имеет плоскости или центра симметрии, а **S2** ахирально, так как имеет плоскость симметрии (1 балл).

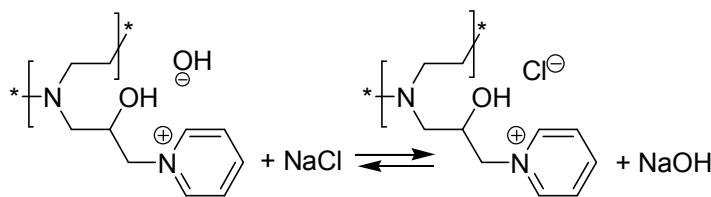


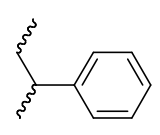
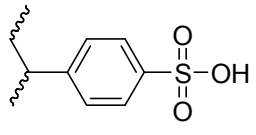
Задача 7 (автор Чулкин П.В.)

1. (по 0.5 балла за каждое вещество, всего 2 балла)



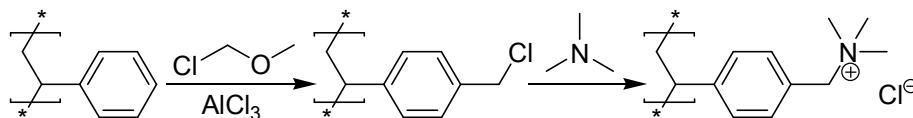
2. (1 балл)



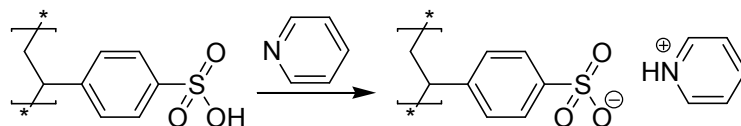
3. Звенья продукта:  ($M = 104$ г/моль) и  ($M = 184$ г/моль).

Пусть доля модифицированных звеньев равна x . Масса 1000 звеньев равна 116000 г/моль, тогда $184x + 104(1 - x) = 116$, $x = 0.15$ (1.5 балла)

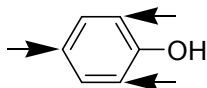
4. Пример синтеза (2 балла)



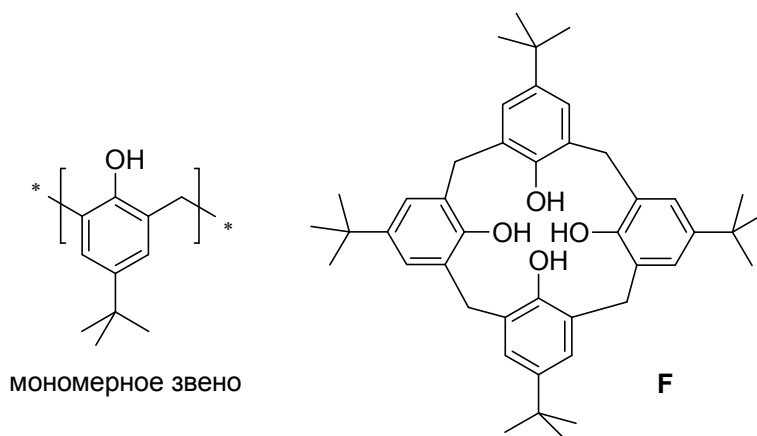
5. Пиридин, как основание, связывается кислотой, то есть катионитом. Пример (1 балл):



6. Фенол образует связи по положениям 2, 4, 6 (0.5 балла).



7. Присоединение будет идти по положениям 2 и 6, так как положение 4 занято. Молярная масса мономерного звена $M = 162$ г/моль. Число мономерных звеньев в **F** $648 / 162 = 4$ (целое число). **F** – циклический олигомер, состоящий из четырех звеньев. Такие соединения называются каликсаренами (2 балла).



Задача 8 (автор Чулкин П.В.)

1. Катод – Cu. Полуреакция: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$.

Анод – Zn. $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$ (идет в обратном направлении) (1 балл).

2. $E = 0.337 - (-0.763) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.05}{0.01} = 1.121$ (В) (1 балл).

3. Рассмотрим медный электрод. До добавления раствора потенциал электрода равен $E_1 = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg c_1$, где $[\text{Cu}^{2+}]_0$ обозначено как c_1 . После добавления раствора

потенциал электрода равен $E_2 = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c_1 V_1 + c_x V_x}{V_1 + V_x}$. Если $c_x > c_1$, то $E_2 > E_1$. Вычитая

из второго уравнения первое, получим $\Delta E = \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_1 V_1 + c_x V_x}{c_1 V_1 + c_1 V_x}$. После преобразований:

$$c_1 = \frac{c_x V_x}{10^{\frac{n\Delta E}{0.059}} V_1 + 10^{\frac{n\Delta E}{0.059}} V_x - V_1}. \text{ С помощью полученной формулы найдем}$$

$$c_1(\text{Cu}^{2+}) = 9.94 \cdot 10^{-3} \text{M}, c_1(\text{Zn}^{2+}) = 0.0481 \text{M} \text{ (3.5 балла)}$$

4. ЭДС можно рассчитать по уравнению Нернста

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1.1 + 0.0295 \lg \frac{0.00994}{0.0481} = 1.080 \text{ (В)}$$

После добавления ЭДС равна $E = 1.0798 + 0.0077 - 0.0012 = 1.086 \text{ (В)}$ (1 балл).

5. До добавления аммиака концентрация ионов меди равна $c_1(\text{Cu}^{2+}) = 9.94 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, после разбавления раствором аммиака $c_1(\text{Cu}^{2+}) = 9.94 \cdot 10^{-3} \cdot 50.0 / 75.0 = 6.627 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Конечную концентрацию можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$c_2 = c_1 \cdot 10^{\frac{n(E_2 - E_1)}{0.059}} = 9.94 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{\frac{n(E_2 - E_1)}{0.059}} = 1.730 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

Общая концентрация аммиака в растворе равна $0.24 \cdot 25 / (25 + 50) = 0.08 \text{ (М)}$.

Концентрация комплекса равна $6.627 \cdot 10^{-3} - 1.730 \cdot 10^{-10} = 6.627 \cdot 10^{-3} \text{ (М)}$. Концентрация аммиака, несвязанного в комплекс, равна $0.08 - 4 \cdot 6.627 \cdot 10^{-3} = 5.349 \cdot 10^{-2}$.

Константа устойчивости комплекса равна (3.5 балла):

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{6.627 \cdot 10^{-3}}{1.73 \cdot 10^{-10} \cdot (5.349 \cdot 10^{-2})^4} = 4.68 \cdot 10^{12}$$