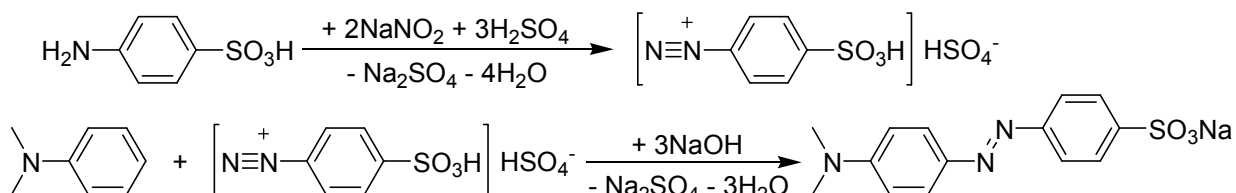


## РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

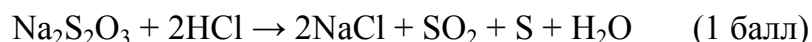
### Задача 1 (автор Апяри В.В.)

1. Метилоранжевый может быть получен посредством реакции диазотирования сульфаниловой кислоты с последующим азосочетанием с диметиланилином (по 2 балла за реакцию, всего 4 балла).



2. Иодометрическое титрование нельзя проводить в сильноокислой и сильнощелочной средах по следующим причинам:

В сильноокислой среде протекает побочная реакция:

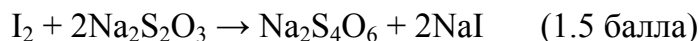
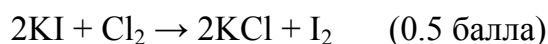


В сильнощелочной среде протекает побочная реакция:



Гипоиодит взаимодействует с тиосульфатом нестехиометрически (1 балл).

3. Иодометрическое определение:

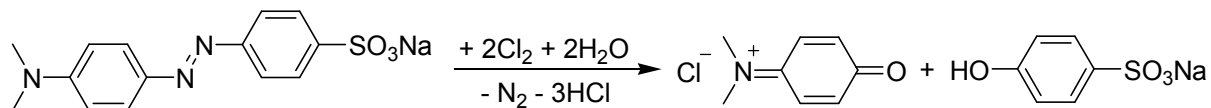


Определение с метилоранжевым: Поскольку в реакции выделяется азот, а раствор обесцвечивается, происходит разрыв связей углерод – азот. По месту разрыва может присоединяться хлор или гидроксил из воды. Известно, что на титрование 100 мл воды, содержащей 1 мг/л хлора, пошло 4.6 мл 0.005% раствора МО. Найдем количества реагирующих веществ:

$$v(\text{Cl}_2) = \frac{c_m V}{M} = \frac{1 \text{ мг/л} \cdot 100 \text{ мл}}{71 \text{ г/моль}} = 1.41 \text{ мкмоль};$$
$$v(\text{МО}) = \frac{\omega p V}{100 M} = \frac{0.005\% \cdot 1 \text{ г/мл} \cdot 4.61 \text{ мл}}{100\% \cdot 327 \text{ г/моль}} = 0.70 \text{ мкмоль}.$$

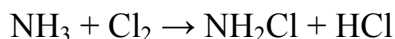
Таким образом, МО реагирует с хлором в соотношении 1:2. Случай, когда по месту разрыва связи углерод – азот присоединяется хлор, соответствует стехиометрии взаимодействия  $\text{МО}:\text{Cl}_2 = 1:1$ . что не соответствует расчету. В случае, когда происходит присоединение гидроксила, одним из продуктов будет 4-(диметиламино)фенол. Это соединение может быть легко окислено до N,N-диметилхинонимина. Суммарное

уравнение отвечает требуемой стехиометрии. (3 балла)



4. а) Чтобы ответить на этот вопрос, нужно решить, какое из двух соединений (иодид или МО) окисляется не только свободным активным хлором, но и хлораминами, которые проявляют менее выраженные окислительные свойства. Иными словами, какое соединение – более сильный восстановитель. Стандартный электродный потенциал характеризует окислительно-восстановительные свойства; чем он выше, тем более сильным окислителем является окисленная и тем менее сильным восстановителем является восстановленная форма. Следовательно, иодид – более сильный восстановитель, чем МО. Таким образом, приходим к выводу, что титрование с метиловым оранжевым позволяет определять только свободный активный хлор, а иодометрическое титрование – суммарный активный хлор (1 балл).

б) Хлораминовым хлором называют активный хлор, содержащийся в виде неорганических и органических хлораминов:  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{RNHCl}$ ,  $\text{RNCl}_2$  и др. Образуется при взаимодействии активного хлора (хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-ионов) с аминами и другими азотсодержащими соединениями в неочищенной воде (1 балл).



в) Как следует из решения задания (а), хлораминовый хлор может быть найден как разность суммарного и свободного активного хлора. На основании уравнений реакций, приведенных в решении задания 3, можем вычислить содержание этих форм хлора по отдельности:

$$\begin{aligned}
 c_{\text{сумм. Cl}} &= \frac{1000m(\text{Cl}_2)}{V(\text{аликв.})} = \frac{1000M(\text{Cl}_2)v(\text{Cl}_2)}{V(\text{аликв.})} = \frac{1000M(\text{Cl}_2)v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2V(\text{аликв.})} = \frac{1000M(\text{Cl}_2)c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2V(\text{аликв.})} \\
 &= \frac{M(\text{Cl}_2)c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ мл})}{2V(\text{аликв.})} = \frac{70.9 \cdot 0.005}{2 \cdot 0.1} V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ мл}) \approx 1.77V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ мл}) \text{ мг/л}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c_{\text{своб. Cl}} &= \frac{1000m(\text{Cl}_2)}{V(\text{аликв.})} = \frac{1000M(\text{Cl}_2)v(\text{Cl}_2)}{V(\text{аликв.})} = \frac{2000M(\text{Cl}_2)v(\text{МО})}{V(\text{аликв.})} = \\
 &= \frac{2000M(\text{Cl}_2)\omega(\text{МО})\rho(\text{р-ра, г/мл})V(\text{МО, мл})}{100M(\text{МО})V(\text{аликв.})} = \frac{20 \cdot 70.9 \cdot 0.005 \cdot 1}{327 \cdot 0.1} V(\text{МО, мл}) \approx 0.217V(\text{МО, мл}) \text{ мг/л}
 \end{aligned}$$

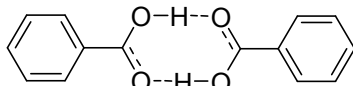
Таким образом,  $c_{\text{хлорам. Cl}} = c_{\text{сумм. Cl}} - c_{\text{своб. Cl}} = 1.77V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ мл}) - 0.217V(\text{МО, мл})$  (мг/л)

Эта же формула может быть выведена из данных о затраченных объемах титрантов, приведенных в задании 3 (2 балла):  $c_{\text{хлорам. Cl}} =$

$$= 1/0.56 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ мл}) - 1/4.61 \cdot V(\text{МО, мл}) = 1.79V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ мл}) - 0.217V(\text{МО, мл}) \text{ (мг/л)}$$

## Задача 2 (автор Чулкин П.В.)

1. (0.5 балла)



2.  $K_a = \frac{[H^+][PhCOO^-]_a}{[PhCOOH]_a}$  (1),  $K_{ex} = \frac{[PhCOOH]_o}{[PhCOOH]_a}$  (2),  $K_D = \frac{[(PhCOOH)_2]_o}{[PhCOOH]_o^2}$  (3),  $K_w = [H^+][OH^-]$  (4)

(по 0.5 балла, всего 2 балла).

3. Экстракцию повысят вещества, подавляющие диссоциацию PhCOOH. Это  $H_2SO_4$  (0.5 балла).

4. Выведем формулу, связывающую pH и объем органической фазы. Бензойная кислоты присутствует в четырех формах.

При таких значениях pH равновесие (4) можно не учитывать. Значит, в водном растворе  $[PhCOO^-] = [H^+] = 10^{-pH}$ . Из (1):  $[PhCOOH]_a = \frac{[H^+][PhCOO^-]_a}{K_a}$ . Из (2):  $[PhCOOH]_o =$

$= K_{ex}[PhCOOH]_a = \frac{K_{ex}[PhCOO^-]_a^2}{K_a}$ . Из (3):  $[(PhCOOH)_2]_o = K_D[PhCOOH]_o^2 = \frac{K_D K_{ex}^2 [PhCOO^-]_a^4}{K_a^2}$

(по 0.5 балла за каждую концентрацию, всего 2 балла). Количество кислоты равно

$[PhCOO^-] \cdot V_a + \frac{[PhCOO^-]_a^2}{K_a} \cdot V_a + \frac{K_{ex}[PhCOO^-]_a^2}{K_a} \cdot V_o + 2 \frac{K_D K_{ex}^2 [PhCOO^-]_a^4}{K_a^2} \cdot V_o = c_0 V_a$  (1 балл),

где  $c_0 = 0.1$  М – начальная концентрация PhCOOH. Значения  $V_a$ ,  $V_o$ ,  $[PhCOO^-]$  известны. Получим систему из трех уравнений (для трех опытов):

$$2.455 \cdot 10^{-4} + 6.026 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{K_a} = 0.01 \text{ (0.2 балла);}$$

$$1.862 \cdot 10^{-4} + 3.467 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{K_a} + 1.734 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{K_{ex}}{K_a} + 1.202 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{K_D K_{ex}^2}{K_a^2} = 0.01 \text{ (0.4 балла);}$$

$$1.585 \cdot 10^{-4} + 2.512 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{K_a} + 2.512 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{K_{ex}}{K_a} + 1.262 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{K_D K_{ex}^2}{K_a^2} = 0.01 \text{ (0.4 балла).}$$

Решение системы уравнений:  $\frac{1}{K_a} = 1.619 \cdot 10^4$ ,  $\frac{K_{ex}}{K_a} = 1.973 \cdot 10^4$ ,  $\frac{K_D K_{ex}^2}{K_a^2} = 6.493 \cdot 10^8$ .

$K_a = \underline{6.18 \cdot 10^{-5}}$ ,  $K_{ex} = \underline{1.22}$ ,  $K_D = \underline{1.67}$  (по 0.5 балла за значение, всего 5.5 баллов).

5. Степень экстракции равна  $R = \frac{n_o(PhCOOH)}{n_o(PhCOOH) + n_a(PhCOOH)} =$

$= \left( \frac{K_{ex}[PhCOO^-]_a^2}{K_a} \cdot V_o + 2 \frac{K_D K_{ex}^2 [PhCOO^-]_a^4}{K_a^2} \cdot V_o \right) / c_0 V_a =$  [из третьего уравнения системы]

$= \left( 2.512 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{K_{ex}}{K_a} + 1.262 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{K_D K_{ex}^2}{K_a^2} \right) / 0.01 = \underline{0.578}$ . Если использованы значения

констант для хлорбензойной кислоты ( $K_a = 1.02 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{ex} = 1.74$ ,  $K_D = 2.23$ ), то  $R = \underline{0.51}$  (1.5 балла).

6. Соляная кислота диссоциирует полностью и подавляет диссоциацию PhCOOH. В водном растворе концентрация бензоат-иона очень мала  $[\text{PhCOO}^-] = 0.01 \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = 6.18 \cdot 10^{-7}$ , а при экстракции станет еще меньше. Поэтому можно считать, что в экстракционном равновесии участвуют три формы: PhCOOH (в воде), PhCOOH и  $(\text{PhCOOH})_2$  (в бензоле). Обозначим  $[\text{PhCOOH}]_a = p$ . Тогда  $[\text{PhCOOH}]_o = K_{\text{ex}} \cdot p$ ,  $[(\text{PhCOOH})_2]_o = K_D [\text{PhCOOH}]_o^2 = K_D K_{\text{ex}}^2 \cdot p^2$ . Составим уравнение материального баланса:  $pV_a + K_{\text{ex}} pV_o + 2K_D K_{\text{ex}}^2 \cdot p^2 V_o = c_o V_a$ , ( $V_a = V_o$ ) (1 балл). Откуда

$$p = \frac{\sqrt{(1 + K_{\text{ex}})^2 + 8K_D K_{\text{ex}}^2 c_o} - (1 + K_{\text{ex}})}{4K_D K_{\text{ex}}^2} = 0.0412 \text{ (1 балл)}. R = \frac{0.1 - p}{0.1} = \underline{0.588} \text{ (1 балл)}.$$

Если использованы значения констант для хлорбензойной кислоты  $K_{\text{ex}} = 1.74$ ,  $K_D = 2.23$ , то  $R = \underline{0.684}$  (всего 3 балла).

7. В водной фазе останется 10% бензойной кислоты, значит  $[\text{PhCOOH}] = 0.01 \text{ M}$ . Через константы равновесия найдем концентрации других форм:  $[\text{PhCOOH}]_o = K_{\text{ex}} \cdot p = 0.0122 \text{ M}$ ,  $[(\text{PhCOOH})_2]_o = K_D K_{\text{ex}}^2 \cdot p = 2.486 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Решим уравнение  $pV_a + K_{\text{ex}} pV_o + 2K_D K_{\text{ex}}^2 \cdot p^2 V_o = c_o V_a$  относительно  $V_o$ :  $1.000 \cdot 10^{-3} + 1.220 \cdot 10^{-2} V_o + 4.972 \cdot 10^{-4} V_o = 1 \cdot 10^{-2}$  (1 балл).  $V_o = \underline{0.709} \text{ л}$  (1 балл). Если  $K_{\text{ex}} = 1.74$ ,  $K_D = 2.23$ , то  $V_o = \underline{0.480} \text{ л}$  (всего 2 балла).

### Задача 3 (автор Беклемишев М.К.)

1. Карбонат с метиловым оранжевым титруется (титрование 1) до угольной кислоты:  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$ , а с фенолфталеином (титрование 2) – до гидрокарбоната:  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ . Разность объемов этих титрований ( $\Delta V = V_1 - V_2 = 14.40 - 12.15 = 2.25 \text{ мл HCl}$ ) соответствует количеству  $\text{KHCO}_3$ , т.е. исходному количеству карбонат-иона. Отсюда концентрация карбоната:  $2.25 \text{ мл} \cdot 0.1 \text{ M} / 10 \text{ мл} = \underline{0.0225 \text{ M}}$  (1.5 балла). Титрование щелочи:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  (по 0.5 балла за каждое уравнение реакции, записанное в нужном месте; всего 1.5 балла). Концентрации собственно KOH соответствует разность  $V_2 - \Delta V = 12.15 - 2.25 = 9.90 \text{ мл}$ ; тогда концентрация KOH:  $9.90 \text{ мл} \cdot 0.1 \text{ M} / 10 \text{ мл} = \underline{0.0990 \text{ M}}$  (1.5 балла, всего 4.5 балла).

2. В 5 мл раствора А содержатся щелочь (0.0990 M) и карбонат (0.0225 M), эквивалентные следующему количеству кислоты:  $5 \text{ мл} \cdot (0.0990 \text{ M} + 2 \cdot 0.0225 \text{ M}) = 0.720 \text{ ммоль}$  (общее количество калия). Поскольку с фенолфталеином карбонат

титруется до гидрокарбоната, количество израсходованной кислоты равно количеству карбоната:  $2.08 \text{ мл} \cdot 0.1 \text{ М} = 0.208 \text{ ммоль} = \underline{2.08 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}$  (1.5 балла), а весь остальной калий находится в форме гидрокарбоната (т.е. после пропускания  $\text{CO}_2$  в растворе не оставалось свободной щелочи):  $0.720 - 2 \cdot 0.208 = 0.304 \text{ ммоль} = \underline{3.04 \cdot 10^{-4} \text{ моль } \text{HCO}_3^-}$  (1.5 балла). Тогда общее количество карбоната и гидрокарбоната равно  $0.304 + 0.208 = 0.512 \text{ ммоль}$ . Но часть карбоната содержалась в исходном растворе А: это  $5 \text{ мл} \cdot 0.0225 \text{ М} = 0.1125 \text{ ммоль}$ . Тогда количество поглощенного  $\text{CO}_2$  равно  $0.512 - 0.1125 = 0.3995 \text{ ммоль} = \underline{4.00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}$  (1.5 балла, всего 4.5 балла).

3. На полную нейтрализацию щелочи и карбоната в растворе А потребовалось бы  $10 \text{ мл} \cdot (0.099 \text{ М} + 2 \cdot 0.0225 \text{ М}) = 1.440 \text{ ммоль } \text{HCl}$ . Добавлено же было  $15 \text{ мл} \cdot 0.1 \text{ М} = 1.500 \text{ ммоль}$ , т.е. введен избыток кислоты (0.060 ммоль). Поскольку раствор прокипячен, весь  $\text{CO}_2$  улетучился. При последующем титровании раствором А (прореагирует щелочь, а карбонат в условиях избытка кислоты целиком перейдет в  $\text{CO}_2$ ) будет затрачено  $0.060 \text{ ммоль} / (0.099 \text{ М} + 2 \cdot 0.0225 \text{ М}) = \underline{0.42 \text{ мл}}$  раствора А (3 балла).

4. В избытке кислоты весь карбонат из титранта станет переходить в  $\text{CO}_2$ , который останется в растворе (его концентрация ниже растворимости, а титровали "быстро"). При дальнейшем добавлении титранта  $\text{CO}_2$  перейдет в гидрокарбонат, который и будет находиться в системе в конечной точке титрования. В таком случае затраченный объем раствора А составит:  $0.1000 \text{ М } \text{HCl} \cdot 10 \text{ мл} / (0.099 \text{ М} + 0.0225 \text{ М}) = \underline{8.23 \text{ мл}}$  (1.5 балла). Расчетная формула:  $V = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} / (c_{\text{OH}^-} + c_{\text{CO}_3^{2-}})$ , где  $c_{\text{OH}^-} = (V_2 - (V_1 - V_2)) \cdot c_{\text{HCl}} / V_A$ ;  $c_{\text{CO}_3^{2-}} = (V_1 - V_2) \cdot c_{\text{HCl}} / V_A$  (1.5 балла).

Ошибочное решение, исходящее из того, что в конечной точке образуется  $\text{CO}_2$ , даст объем  $0.1 \cdot 10 / (0.099 \text{ М} + 2 \cdot 0.0225 \text{ М}) = \underline{6.94 \text{ мл}}$ . Другое ошибочное решение, в котором сначала рассчитывают объем А, необходимый для нейтрализации  $\text{HCl}$  до  $\text{CO}_2$  (6.94 мл), а образовавшийся  $\text{CO}_2$  (0.156 ммоль) нейтрализуют раствором А с ошибочным титром (до  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , а не  $\text{KHCO}_3$ ), на что требуется 1.08 мл А, даст ответ  $6.94 + 1.08 = \underline{8.02 \text{ мл}}$  (на самом деле для нейтрализации  $\text{CO}_2$  до  $\text{KHCO}_3$  понадобится  $0.156 / (0.099 \text{ М} + 0.0225 \text{ М}) = 1.285 \text{ мл А}$ , итого  $6.94 + 1.29 = 8.23 \text{ мл}$ , как и выше). (за получение подобных результатов – по 0.5 балла за расчет и 0.5 балла за формулу, при ее наличии).

## РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (авторы Розанцев Г.М., Швед Е.Н.)

$$1. \quad r = k[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HClO}] \quad K = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HClO}]}{[\text{NH}_4^+][\text{ClO}^-]} \quad [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HClO}] = K[\text{NH}_4^+][\text{ClO}^-].$$

Тогда  $r = kK[\text{NH}_4^+][\text{ClO}^-]$  (2 балла).  $k_H^0 = kK$  не зависит от pH, а порядок реакции и по  $\text{NH}_4^+$ , и по  $\text{ClO}^-$  – первый (1 балл, всего 3 балла).

$$2. \quad \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \quad \Delta H^0 = -366 + 133 + 286 = 53 \text{ (кДж/моль);}$$

$$\Delta S^0 = 179 - 111 - 70 = -2 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К);} \quad \Delta G^0 = 53000 + 2 \cdot 298 = 53596 \text{ (Дж/моль),}$$

$$\ln K_N = -\frac{53596}{298 \cdot 8.314}; \quad K_N = 4.03 \cdot 10^{-10} \text{ (1 балл)}$$



$$\Delta S^0 = 42 - 146 = -104 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К);} \quad \Delta G^0 = 14000 + 104 \cdot 298 = 44992 \text{ (Дж/моль),}$$

$$\ln K_{Cl} = -\frac{44992}{298 \cdot 8.314}; \quad K_{Cl} = 1.30 \cdot 10^{-8} \text{ (1 балл)}$$

$$K = \frac{K_N}{K_{Cl}} = \frac{4.03 \cdot 10^{-10}}{1.30 \cdot 10^{-8}} = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ (1 балл, всего 3 балла).}$$

$$3. \quad C_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{NH}_4^+] + \frac{C_N[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_N} \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{C_N[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_N} \text{ (1 балл)}$$

$$C_{Cl} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{K_{Cl}} + [\text{ClO}^-] \quad [\text{ClO}^-] = \frac{C_{Cl}K_{Cl}}{[\text{H}^+] + K_{Cl}} \text{ (1 балл)}$$

$$r = kK[\text{NH}_4^+][\text{ClO}^-] = \frac{kK_N C_N [\text{H}^+] C_{Cl} K_{Cl}}{K_{Cl}([\text{H}^+] + K_N)([\text{H}^+] + K_{Cl})}, \quad r = \frac{kK_N [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_N)([\text{H}^+] + K_{Cl})} C_N C_{Cl} \text{ (1 балл);}$$

$$k_H = \frac{kK_N [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_N)([\text{H}^+] + K_{Cl})} = \frac{k}{(1 + [\text{H}^+]/K_N)(1 + K_{Cl}/[\text{H}^+])} \text{ (1 балл, всего 4 балла).}$$

$$4. \quad k = k_H \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_N}\right) \left(1 + \frac{K_{Cl}}{[\text{H}^+]}\right) \text{ (по 0.5 балла, всего 1 балл)}$$

$$\text{pH} = 8, \quad [\text{H}^+] = 10^{-8}, \quad k = 8.94 \cdot 10^{-2} \cdot \left(1 + \frac{10^{-8}}{4.03 \cdot 10^{-10}}\right) \left(1 + \frac{1.30 \cdot 10^{-8}}{10^{-8}}\right) = 5.31 \text{ (л/моль} \cdot \text{мин)}$$

$$\text{pH} = 9, \quad [\text{H}^+] = 10^{-9}, \quad k = 0.109 \cdot \left(1 + \frac{10^{-9}}{4.03 \cdot 10^{-10}}\right) \left(1 + \frac{1.30 \cdot 10^{-8}}{10^{-9}}\right) = 5.31 \text{ (л/моль} \cdot \text{мин)}$$

$$5. \quad \text{NH}_4^+ + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HClO} \quad K = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HClO}]}{[\text{NH}_4^+][\text{ClO}^-]}$$

Если  $[\text{NH}_4^+] = [\text{ClO}^-]$ , то и  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{HClO}]$ , тогда  $K = \frac{K_N}{K_{Cl}}$  и  $\frac{K_N}{K_{Cl}} = \frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{ClO}^-]^2}$ . Из

$$K_{Cl} = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \text{ получаем } \frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{ClO}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{Cl}^2} \text{ и } \frac{K_N}{K_{Cl}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{Cl}^2}, \text{ а } [\text{H}^+] = \sqrt{K_N K_{Cl}} \text{ (0.5 балла).}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.30 \cdot 10^{-8} \cdot 4.03 \cdot 10^{-10}} = 2.29 \cdot 10^{-9}; \quad \text{pH} = 8.64 \text{ (1 балл).}$$

$$k_H = \frac{5.31 \cdot 4.03 \cdot 10^{-10} \cdot 2.29 \cdot 10^{-9}}{(2.29 \cdot 10^{-9} + 4.03 \cdot 10^{-10})(2.29 \cdot 10^{-9} + 1.30 \cdot 10^{-8})} = 0.119 \quad (0.5 \text{ балла, всего } 2 \text{ балла}).$$

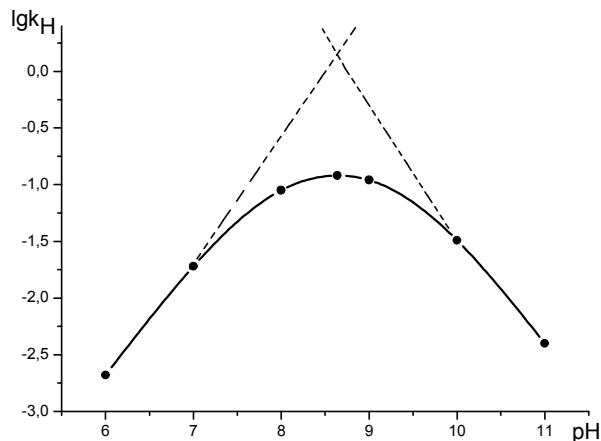
6.

pH	6	7	8	8.64	9	10	11
$-\lg k_H$	2.68	1.72	1.05	0.92	0.96	1.49	2.40

Экстремальная точка от pH = 8.5 до pH = 8.7, примерно 8.65.

Можно найти  $\frac{dk_H}{d[H^+]} = 0$ ,  $d\left[\frac{kK_N[H^+]}{([H^+] + K_N)([H^+] + K_{Cl})}\right]/d[H^+] = 0$  и получить  $[H^+] = \sqrt{K_N K_{Cl}}$ .

Таким образом, для  $k_{Hmax}$  pH = 8.64, а  $k_{Hmax} = 0.119$ . (1 балл)

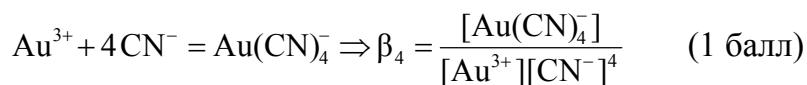


(1 балл, всего 2 балла)

## Задача 2 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Ответ (а) ("поскольку в процессе комплексообразования не принимают участия электроны"), т.к. при изменении редокс-потенциала в определенных пределах химический состав системы не изменяется (1 балл).

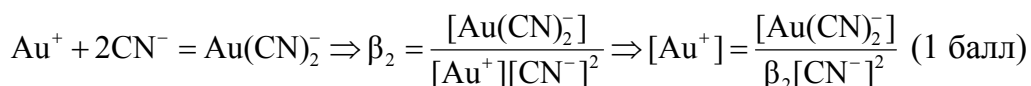
2. Запишем выражение константы устойчивости комплекса:



На границе  $Au^{3+}$  и  $Au(CN)_4^-$  концентрации этих частиц равны, а граница лежит при  $pCN = 14$ , таким образом (2 балла: 1 балл уравнение, 1 балл расчет):

$$\beta_4 = \frac{[Au(CN)_4^-]}{[Au^{3+}][CN^-]^4} = \frac{1}{[CN^-]^4} = \frac{1}{[10^{-14}]^4} = 10^{56}$$

3. Выразим концентрацию  $Au^+$  через константу устойчивости комплекса  $Au(CN)_2^-$ :



и подставим ее в уравнение Нернста для пары  $Au^{3+}/Au^+$  (1 балл):

$$E = E^0_{Au^{3+}/Au^+} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Au^{3+}]}{\frac{[Au(CN)_2^-]}{\beta_2[CN^-]^2}} = E^0_{Au^{3+}/Au^+} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Au^{3+}]\beta_2[CN^-]^2}{[Au(CN)_2^-]}$$

Учитывая, что на границе концентрации  $\text{Au}^{3+}$  и  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  равны, мы получаем:

$$E = 1.41 + \frac{0.059}{2} \lg 10^{38} \cdot (10^{-16})^2 = 1.587 \text{ В (1 балл, всего 3 балла)}$$

4.  $4\text{Au} + 8\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$  (2 балла: 1 балл уравнение, 1 балл коэффициенты)

5. Запишем зависимость потенциала от  $p\text{CN}$  для всех металлов:

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} + \frac{0.059}{n} \lg[\text{Fe}^{3+}] = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{\beta[\text{CN}^-]^6} = -0.037 + \frac{0.059}{3} \lg \frac{0.01}{10^{43.9}[\text{CN}^-]^6} =$$

$$= -0.94 + 0.118 p\text{CN}$$

$$E = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}] = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta[\text{CN}^-]^4} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.01}{10^{16.9}[\text{CN}^-]^4} =$$

$$= -1.32 + 0.118 p\text{CN}$$

$$E = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0.059}{n} \lg[\text{Ni}^{2+}] = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{\beta[\text{CN}^-]^4} = -0.25 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.01}{10^{31.3}[\text{CN}^-]^4} =$$

$$= -1.23 + 0.118 p\text{CN}$$

Для золота мы имеем зависимость

$$E = E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}} + \frac{0.059}{n} \lg[\text{Au}^+] = E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}} + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{\beta[\text{CN}^-]^2} = 1.68 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{0.01}{10^{37}[\text{CN}^-]^2} =$$

$$= -0.62 + 0.118 p\text{CN}$$

(3 балла: 0.75 балла за каждое из четырех выражений)

Условие протекания реакции –  $E_{\text{окисл}} > E_{\text{восст}}$ , т.е.  $E_{\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}} > E_{\text{Met}^{n+}/\text{Met}^0}$  (1 балл),

поэтому все три металла способны восстановить золото (1 балл, всего 5 баллов).

6. Как видно из п. 5, самую большую разницу потенциалов  $E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}}$  обеспечивает цинк ( $\text{X} = \text{Zn}$ ) (1 балл).

### Задача 3 (автор Чулкин П.В.)

1.  $\text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HSO}_4^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 0.5\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2.5\text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$  (1.5 балла).

2. Пусть  $E^0_{\text{HSO}_4^-/\text{S}} = E_1$ ,  $E^0_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = E_2$ .  $F = 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$  – постоянная Фарадея.

Полуреакция	$\Delta G^0$
$\text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_1^0 = -6FE_1$
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$	$\Delta G_2^0 = -2FE_2$
$\text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = -8FE_3$

Третья полуреакция является суммой двух первых, поэтому энергию Гиббса

можно найти сложением  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$ .  $E_3 = \frac{6 \cdot 0.386 + 2 \cdot 0.144}{8} = 0.326 \text{ В (2.5 балла)}$ .



3. Из четырех потенциалов восстановления  $\text{HSO}_4^-$  только  $E_{\text{HSO}_4^-/\text{S}}^0 > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ , поэтому медь растворится, а кислота восстановится до S (1 балл).

4. Для нахождения энергии Гиббса применим такой же способ, как в пункте 2. Представим реакцию диспропорционирования как сумму или разность полуреакций с известной энергией Гиббса.

Полуреакция	$\Delta G^0$
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 0.5\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1.5\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_1^0 = -2FE_1 \quad (E_1 = E_{\text{H}_2\text{SO}_3/\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}^0)$
$0.5\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{S} + 1.5\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_2^0 = -2FE_2 \quad (E_2 = E_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{S}}^0)$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3$	$\Delta G_3^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$

Последняя реакция – разность второй и первой полуреакций  $\Delta G_3^0 = 2F \cdot (E_1 - E_2) = 2 \cdot 96500 \cdot (0.4 - 0.6) = -38600 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (3 балла).

5. При pH 14, полуреакция восстановления:  $0.5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 1.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{S} + 3\text{OH}^-$ .

Полуреакция	$\Delta G^0$
$0.5\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{S} + 1.5\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_1^0 = -2F E_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{S}}^0 = -115.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\Delta G_2^0 = -RT \cdot \ln(K_{a1}K_{a2}) = 13.23 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\Delta G_3^0 = -RT \cdot \ln(K_w) = 79.87 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$0.5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 1.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{S} + 3\text{OH}^-$	$\Delta G_4^0 = \Delta G_1^0 - 0.5\Delta G_2^0 + 3\Delta G_3^0 = 117.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

Уравнение последней полуреакции является линейной комбинацией уравнений полуреакции в кислой среде, диссоциации кислоты и диссоциации воды.

$$E_{\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}}^0 = \frac{117200}{2 \cdot 96500} = -0.607 \text{ В (3 балла)}.$$

6. Найдем энергию Гиббса реакции диспропорционирования, как в пункте 4.  $\Delta G^0 = 2F(E_1 - E_2) = 2 \cdot 96500 \cdot (-0.397 + 0.414) = +3281 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (1 балл). Константа равновесия реакции диспропорционирования  $K = \exp(-\frac{\Delta G^0}{RT}) = 0.266$  (1 балл). Для реакции

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S} + \text{SO}_3^{2-}$ ,  $K = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] = c_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  (по условию). Тогда

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{c_0}{1+K} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1+0.266} = 7.90 \cdot 10^{-4} \text{ М (2 балла, всего 4 балла)}.$$

## РАЗДЕЛ III. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

1.  $\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$  (1 балл), тогда при окислении  $4\text{A} + n\text{ClO}_2^-$ , где  $n$  – число отдаваемых А электронов. Не прореагировало А:  $\Delta m_{\text{A}} = 12 \cdot 0.516 = 6.19$  г; прореагировало А:  $9.30 - 6.19 = 3.11$  г.  $\frac{3.11}{4M_{\text{A}}} = \frac{9.10}{90.5n}$ ,  $M_{\text{A}} = 7.73n$  (1 балл).

При  $n = 4$ ,  $M_{\text{A}} = 30.92$  г/моль, А – Р (1 балл, всего 3 балла).

2. Обозначим  $a = [\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}^+]^3 + K_1K_2[\text{H}^+]^2 + K_1K_2K_3[\text{H}^+] + K_1K_2K_3K_4$ , а кислоту  $\text{H}_4\text{E}$ . Тогда  $\alpha_{\text{H}_3\text{E}^-} = \frac{K_1[\text{H}^+]^3}{a}$ ,  $\alpha_{\text{H}_2\text{E}^{2-}} = \frac{K_1K_2[\text{H}^+]^2}{a}$ ,  $\alpha_{\text{HE}^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3[\text{H}^+]}{a}$  и  $\alpha_{\text{E}^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4}{a}$ .

рН	$[\text{H}^+]$	$a$	$\alpha_{\text{H}_3\text{E}^-}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{E}^{2-}}$	$\alpha_{\text{HE}^{3-}}$	$\alpha_{\text{E}^{4-}}$
11.0	$10^{-11}$	$5.49 \cdot 10^{-23}$	$1.15 \cdot 10^{-13}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$9.09 \cdot 10^{-2}$	0.909
5.0	$10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-15}$	$6.25 \cdot 10^{-3}$	0.989	$4.94 \cdot 10^{-3}$	$4.94 \cdot 10^{-8}$

(0.5 балла)      (0.5 балла)      (0.5 балла)      (0.5 балла)

В составе соли В, полученной при рН = 11.0 – анион  $\text{E}^{4-}$ , в составе С (рН = 5.0) – анион  $\text{H}_2\text{E}^{2-}$  (1 балл, всего 3 балла).

3. В – средняя соль  $\text{Na}_4\text{P}_a\text{O}_b \cdot d\text{H}_2\text{O}$ , для которой  $\frac{21.40}{23} : \frac{41.86}{18} = 4 : d$ ;  $d = 10$  (ИК-спектр аниона при дегидратации не меняется, значит, удаляется внешнесферная  $\text{H}_2\text{O}$ ). Для

Na:  $\frac{92 \cdot 100}{92 + 31a + 16b + 180} = 21.40$  или  $b = 9.87 - 1.94a$ . Из принципа электронейтральности

$2b = 4a + 4$ . Решая эти два уравнения, получим  $a = 2$ ,  $b = 6$ . Для соли С

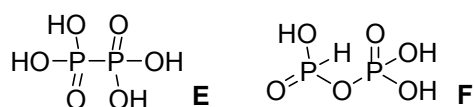
( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot d\text{H}_2\text{O}$ ):  $\frac{18d \cdot 100}{20b + 18d} = 34.40$ ;  $d = 6$ . Тогда кислота Е –  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  (0.5 балла), соли

В –  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и С –  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 балл, всего 1.5 балла).

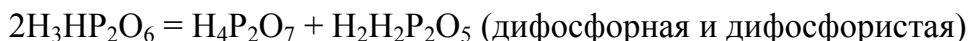
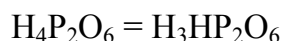
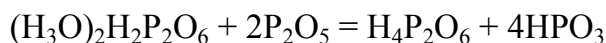
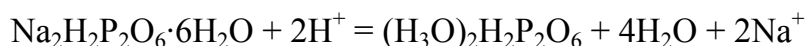
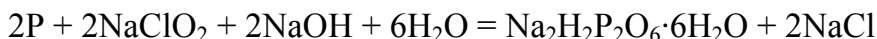
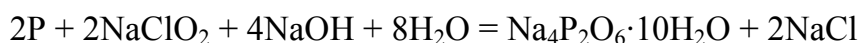
4. Для дигидрата  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в составе которого есть анион  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ , ИК-спектр указывает на наличие катиона  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Тогда формула D ( $\text{H}_3\text{O}$ ) $_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$  (всего 1.5 балла).

5. В составе Е отсутствуют связи Р–Н (кислота четырехосновная), а ЯМР-спектры свидетельствуют о ее симметричности (1 балл).

В составе F имеются связи Р–Н, о чем свидетельствует сигнал в спектре ЯМР  $J = 620$  Гц ( $J_{\text{H-P=O}} = 500-750$  Гц) и отсутствует связь Р–Р, для которой  $J = 400-500$  Гц, а имеется лишь 17 Гц (1 балл, всего 2 балла).

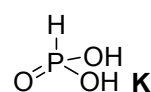
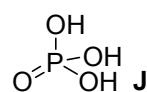
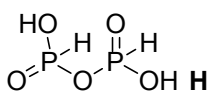
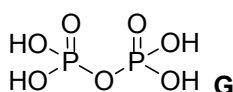


6. (за каждую реакцию по 0.25 балла)



**G** –  $H_4P_2O_7$ , **H** –  $H_4P_2O_5$ , **J** –  $H_3PO_4$ , **K** –  $H_2HPO_3$  (1 балл, всего 3 балла).

7. (1 балл)



## Задача 2 (автор Федотов С.С.)

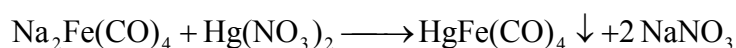
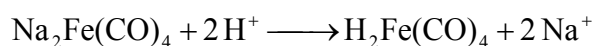
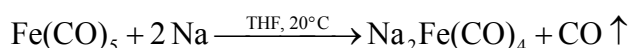
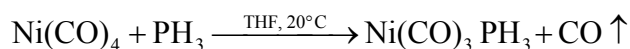
1. Исходя из условия задачи, понятно, что к обсуждаемому классу относятся вещества **A** – **E**. Вычтем из молекулярной массы каждого соединения долю металла, согласно данным таблицы, получим:

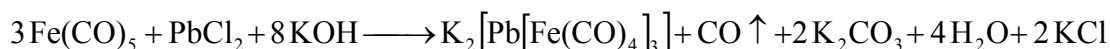
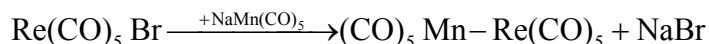
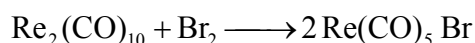
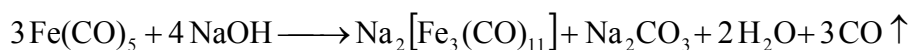
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
Молекулярная масса остатка, г/моль	112	140	224	280	280

Таким образом, массы неизвестных остатков кратны 28, что может соответствовать молекуле CO (газ **X**). Значит обсуждаемый класс соединений – карбонилы металлов.

**A** –  $Ni(CO)_4$ , **B** –  $Fe(CO)_5$ , **C** –  $Co_2(CO)_8$ , **D** –  $Mn_2(CO)_{10}$ , **E** –  $Re_2(CO)_{10}$  **V** –  $MnCl_2$ , **W** –  $Re_2O_7$  (соединения **A** – **E**, **V**, **W**, **X** по 0.5 балла каждое, всего 4 балла).

2. **F** –  $Ni(CO)_3PH_3$ ; **G** –  $Na_2Fe(CO)_4$ ; **H** –  $HgFe(CO)_4$ ; **I** –  $H_2Fe(CO)_4$ ; **J** –  $Na_2[Fe_3(CO)_{11}]$ ; **K** –  $[Co(py)_6][Co(CO)_4]_2$ ; **L** –  $NaMn(CO)_5$ ; **M** –  $Re(CO)_5Br$ ; **O** –  $(CO)_5Mn-Re(CO)_5$ ; **P** –  $K_2[Pb[Fe(CO)_4]_3]$ .





В первой реакции из-за последующего акцепторного действия лиганда  $\text{PH}_3$  электрофильно может замещаться только одна молекула  $\text{CO}$  на  $\text{PH}_3$  (по 0.5 балла за соединения **F – I, L, O**, по 1 баллу за **K, M, P**, 1.5 балла за **J** всего 7.5 баллов).

**3.** Металлический кластер – молекула, содержащая окруженный лигандами остов (ячейку) из атомов металлов, находящихся на расстояниях, допускающих прямое взаимодействие металл–металл (вариант “с”) (0.5 балла).

$M(\text{Q}) = 3M(\text{M}') / w(\text{M}') = 3 \cdot 58.93 / 0.4001 = 441.86$  г/моль;  $M(\text{L}') = 13$  г/моль,  $\text{L}' = \text{CH}$ . **Q** –  $[(\text{CO})_9\text{Co}_3(\text{CH})]$  (2 балла); **R** –  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  (1 балл, всего 3.5 балла).

### Задача 3 (автор Кандаскалов Д.В.)

**1.** Газ **X** может быть простым веществом. Из газообразных простых веществ, анализируя окраску газа, подходит  $\text{Cl}_2$ . Таким образом, речь в задаче идет про хлорид металла (0.5 балла за хлор).

Последовательное разложение бинарной соли **A** приводит к образованию соли **B**, а потом **C** и при этом все они содержат различные анионы. Это наводит на мысль, что в **B** и **C** металл входит и в состав аниона. Поскольку **A** сильный окислитель, должна существовать еще одна степень окисления металла, которая меньше, чем в соли **A**.

Подсчитаем эквивалент соли **A** по реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ :

$$v_{\text{экв}}(\text{A}) = v_{\text{экв}}(\text{Cl}_2) = \frac{3.109 - 2.754}{35.5} = 0.01 \text{ моль-экв} \quad M_{\text{экв}}(\text{A}) = \frac{3.109}{0.01} = 310.9 \text{ г/моль-экв},$$

тогда молярная масса соли **A**:  $M(\text{A}) = M_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot n = 310.9n$ , где  $n$  – это разница в степенях окисления металла в соли **A** и соли **B**.

Подсчитаем эквивалент соли **A** по реакции  $\text{A} \rightarrow \text{C}$ :

$$v_{\text{экв}}(\text{A}) = v_{\text{экв}}(\text{Cl}_2) = \frac{3.109 - 2.577}{35.5} = 0.015 \text{ моль-экв} \quad M_{\text{экв}}(\text{A}) = \frac{3.109}{0.015} = 207.3 \text{ г/моль-экв},$$

тогда молярная масса соли **A**:  $M(\text{A}) = M_{\text{экв}}(\text{A}) \cdot m = 207.3m$ , где  $m$  – это разница в степенях окисления металла в соли **A** и соли **C**.

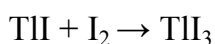
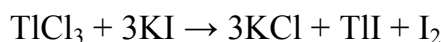
Из полученных выражений мы делаем вывод, что  $n$  и  $m$  не могут быть одновременно целыми числами, если  $n$  будет целым числом, то это может быть только 1, так как для  $n = 2$ , молярная масса больше 611 г/моль.  $n = 1$  и  $m = 1.5$ .

Если  $n = 1$ , тогда молекулярная масса соли 310.9 г/моль. Проверим эти варианты:

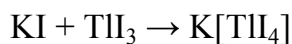
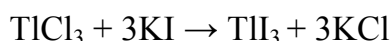
	$A_r(\text{Me}), \text{ г/моль}$	Me
MeCl	275.4	—
MeCl <sub>2</sub>	239.9	—
MeCl <sub>3</sub>	204.4	Tl (III)
MeCl <sub>4</sub>	168.9	Tm(IV-?) не соответствует степени окисления
MeCl <sub>5</sub>	133.4	—

Подходит только единственный вариант TlCl<sub>3</sub>. Таким образом, стехиометрические формулы: **A** – TlCl<sub>3</sub>, **B** – TlCl<sub>2</sub>, **C** – TlCl<sub>1.5</sub>. Таллий проявляет степени окисления +1 и +3, следовательно: **A** – TlCl<sub>3</sub>, **B** – Tl[TlCl<sub>4</sub>], **C** – Tl<sub>3</sub>[TlCl<sub>6</sub>].

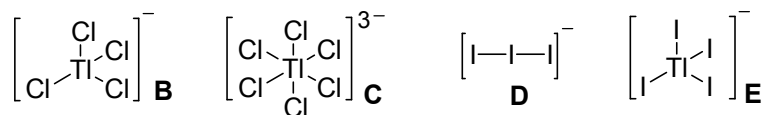
Поскольку строение аниона соли **E** аналогично **B**, это K[TlI<sub>4</sub>]. TlCl<sub>3</sub> вступает в окислительно-восстановительную реакцию с KI и по расчетам молярная масса соли **D** 585.1 г/моль, что соответствует TlI<sub>3</sub>. Это соль таллия (I). Окислительно-восстановительная реакция протекает, так как таллий восстанавливается до иодида таллия(I) и образуется полииодид-анион. **D** – TlI<sub>3</sub>, **E** – K[TlI<sub>4</sub>] (по 1.5 балла за **A** – **E**, всего 7.5 баллов).



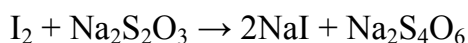
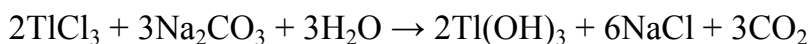
2. (по 0.5 балла за каждое уравнение реакции, всего 2 балла)



3. (за каждую структуру аниона по 0.75 балла, всего 3 балла)



4. (за каждое уравнение реакции по 0.5 балла, всего 1.5 балла)

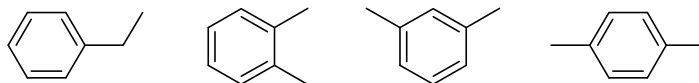


5. Обнаружению Tl<sup>3+</sup> могут мешать катионы Fe<sup>3+</sup>, образующие Fe(OH)<sub>3</sub> (0.5 балла).

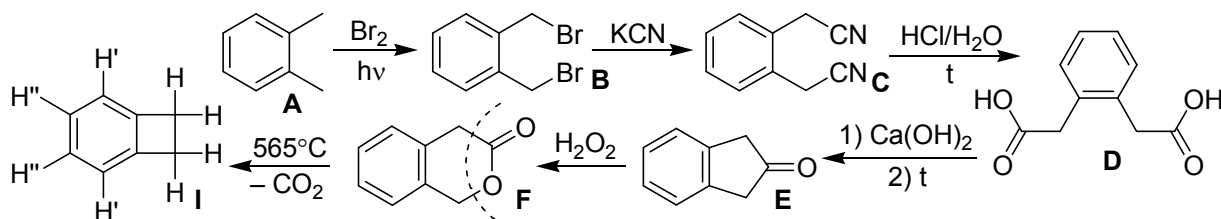
## РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Бахтин С.Г.)

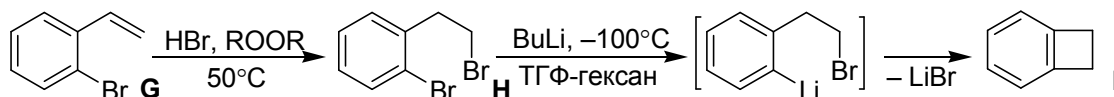
1. Ароматический углеводород **A** имеет формулу  $C_nH_{2n-6}$ . Из значения  $w_C$ ,  $n = 8$ . Существует 4 углеводорода молекулярной формулой  $C_8H_{10}$ :



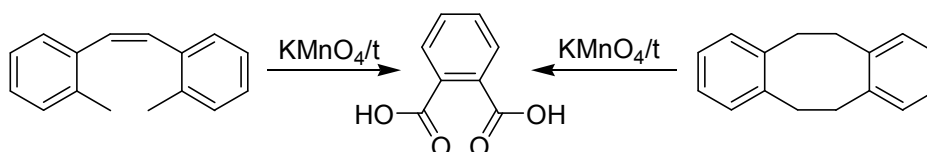
Чтобы установить строение **A**, необходимо проанализировать дальнейшие превращения. **A** → **B** – бромирование в боковую цепь, **B** → **C** – замещение Br на CN-группу, **C** → **D** – гидролиз CN до COOH, **D** → **E** – пиролизическая кетонизация. Поскольку **E** содержит только 9 атомов углерода, то в **E** содержится один фрагмент **A** и значит **E** представляет собой циклический кетон. Для изомерных  $C_8H_{10}$  это возможно только в случае *o*-ксилола. Тогда на первой стадии должно произойти введение двух атомов Br. Синтез **I** из **E** включает реакцию Байера-Виллигера и декарбоксилирование (7 структурных формул по 1 баллу, всего 7 баллов):



2. Согласно схеме синтеза **I** образуется из дибромида **H**, который получают присоединением HBr к  $C_8H_7Br$  против правила Марковникова. 8 атомов углерода в исходном веществе указывают на то, что оно является производным стирола. Тогда для образования **I** необходимо, чтобы атом Br находился в *орто*-положении (2 структурные формулы по 1 баллу, всего 2 балла).

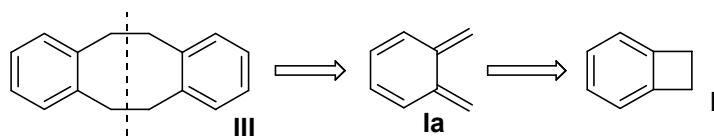


3. При окислении **I**  $KMnO_4$  в кислой среде при нагревании образуется 1,2-бензолдикарбоновая кислота. Тогда, учитывая расположение атомов C в **I**, для димера **III** можно предложить следующие варианты.

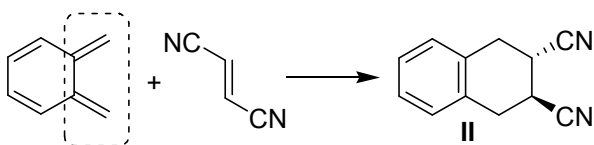


Однако в первом случае соединение содержит олефиновую  $C=C$  связь, а поэтому будет реагировать с нейтральным раствором  $KMnO_4$  на холоду. Таким образом,

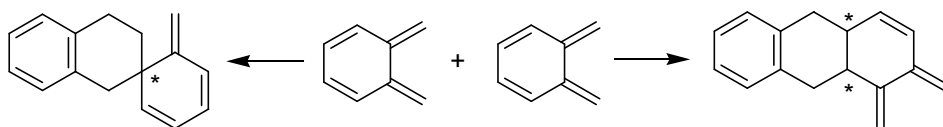
подходит только второй вариант. Исходя из структур **I** и **III** можно установить структуру вещества **Ia**, которое должно содержать диеновый фрагмент:



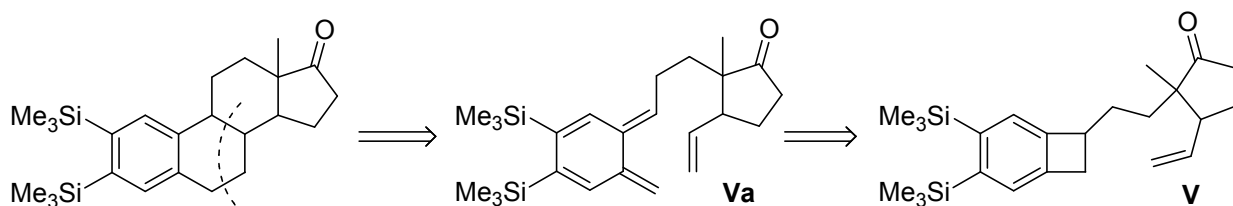
Теперь установим строение **II** и **IV** (продукты реакций Дильса-Альдера). В **Ia** наблюдается несколько диеновых фрагментов, однако при вступлении в реакцию Дильса-Альдера только одного из них возможно формирование устойчивой ароматической системы:



В **Ia** присутствуют две группы неэквивалентных C=C связей. Значит, реакция одной молекулы **Ia** с другой по реакции Дильса-Альдера может протекать двумя путями. В одном случае образуется молекула с двумя асимметричными атомами углерода, в другом – с одним (структурные формулы соединений **Ia**, **II** – **IV** – по 1 баллу, всего 4 балла).

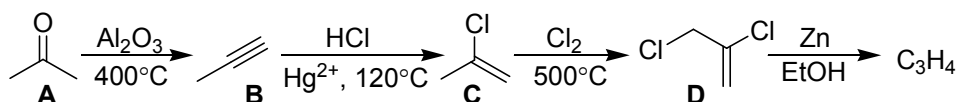


4. Учитывая строение конечного продукта, а также свойства **I** и **Ia**, приходим к следующему (2 структурные формулы по 1 баллу, всего 2 балла).



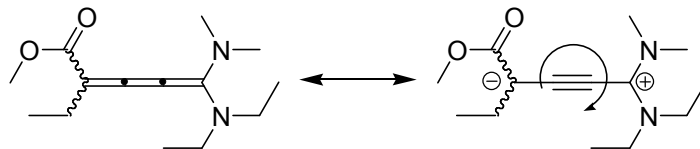
## Задача 2 (автор Мухтаров Ф.Ш.)

1. Брутто-формулу  $C_3H_6O$  имеет ряд соединений, однако в качестве растворителя используется только ацетон. Тогда **V** – пропин, образующийся при дегидратации ацетона над катализатором из оксида алюминия и способный образовывать соли с металлами. Пропин присоединяет молекулу хлороводорода по правилу Марковникова с образованием 2-хлорпропена (**C**). При нагревании **C** в атмосфере хлора происходит аллильное хлорирование и образуется 2,3-дихлорпропен (**D**). В реакции **D** с цинком происходит дегалогенирование, и образуется аллен (4 структуры по 1 баллу, всего 4 балла).

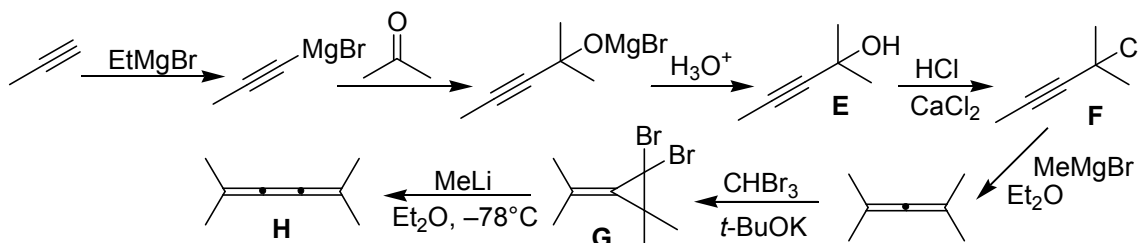


2. 1 и 3 – оптическая изомерия, 2 – геометрическая изомерия; 4 – оптическая и геометрическая изомерия (4 структуры по 0.75 балла, всего 3 балла).

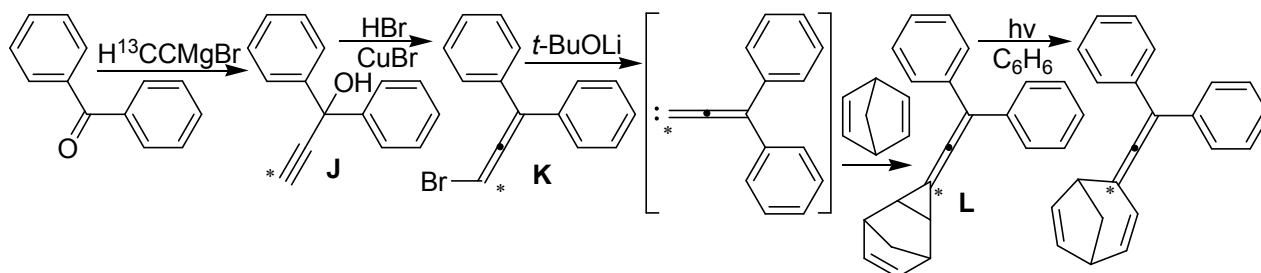
3. Для соединения 5 возможно вращение вокруг связи С–С вследствие вклада цвиттер-ионной резонансной структуры (1 балл).



4. В реакции металлирования В этилмагнийбромидом образуется другой реактив Гриньяра (этан более слабая кислота в сравнении с пропином), который, будучи сильным нуклеофилом, атакует карбонильный атом углерода ацетона, давая после нейтрализации вторичный спирт Е. При действии HCl Е превращается в F (4-метил-4-хлорпентин-2), из которого под действием метилмагнийбромида образуется тетраметилаллен. Бромформ в присутствии сильного основания генерирует карбен, который присоединяется к двойной связи тетраметилаллена и таким образом дает G. По схеме, приведенной в условии задачи, из G синтезируется H (4 структуры по 1 баллу, всего 4 балла).



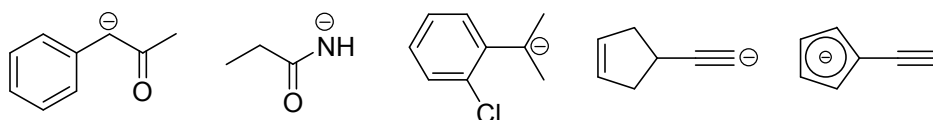
5. Присоединение реактива Гриньяра по карбонильному атому углерода бензофенона дает третичный спирт J. В присутствии солей меди(I) J превращается в K. Далее под действием сильного основания K превращается в производное винилиденциклопропана. Циклопропановое кольцо в L обладает высокой энергией напряжения и легко раскрывается под действием света (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла).



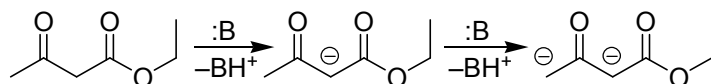


### Задача 3 (автор Кандаскалов Д.В.)

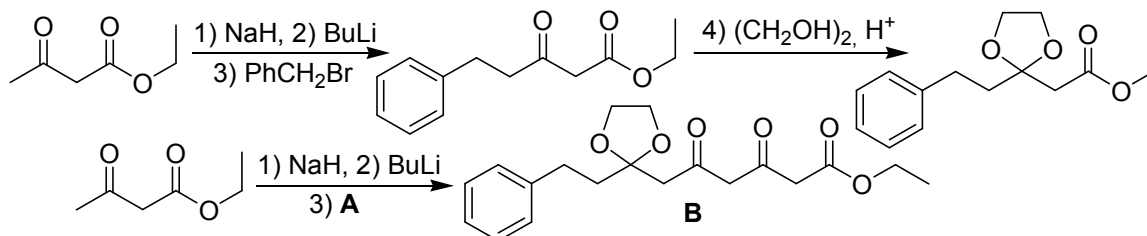
1. Депротонирование бензилэтилкетона протекает по  $\text{CH}_2$  группе, связанной с фенильным заместителем, так как образующийся при этом енолят-ион дополнительно стабилизирован фенильной группой (анион бензильного типа), в результате чего отрицательный заряд частично делокализован в *para*- и *ortho*- положениях фенильной группы. Этот же эффект делокализации отрицательного заряда делает бензильный атом водорода в *o*-хлоркумоле ( $\text{pK}_a \approx 41$ ) наиболее кислым (для  $\text{Ar-H}$   $\text{pK}_a \approx 43$ ). Амидная группа имеет большую кислотность ( $\text{pK}_a \approx 17$ ), чем метиленовая ( $\text{pK}_a \approx 19-20$ ), т.к. оба аниона сопряжены с карбонильной группой, а амины имеют большую кислотность, чем алканы. В случае 4-этинилциклопентена наиболее кислым является ацетиленовый атом водорода ( $\text{pK}_a \approx 25$ ), а в случае аналогичного производного циклопентадиена депротонирование  $\text{CH}_2$  группы приводит к более стабильному ароматическому циклопентадиенольному аниону (для циклопентадиена  $\text{pK}_a \approx 16$ ) (5 анионов по 0.3 балла, всего 1.5 балла).



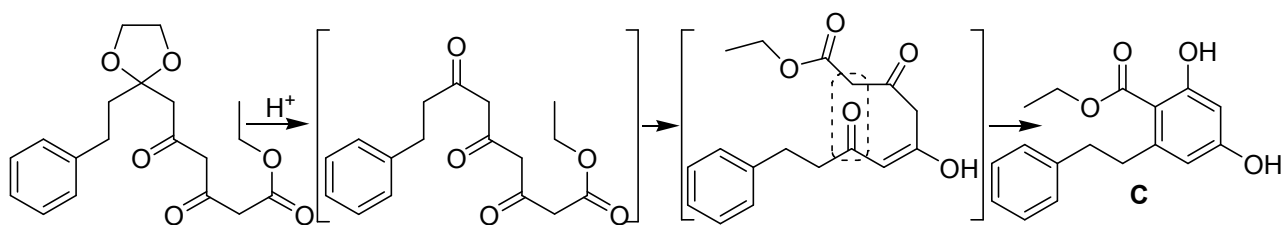
2-3. Синтез радуланина начинается с получения дианиона ацетоуксусного эфира при действии двух эквивалентов основания (1 экв.  $\text{NaNH}$  и 1 экв.  $\text{BuLi}$ ) (0.5 балла).



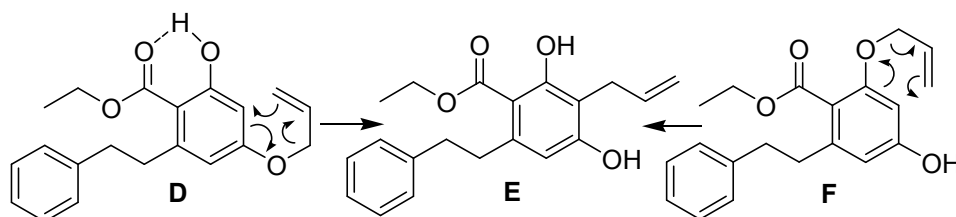
Этот дианион алкилируется по менее стабильному из двух анионных центров. Далее протекает реакция, аналогичная первой стадии, но на этот раз электрофилом выступает вещество **A**.



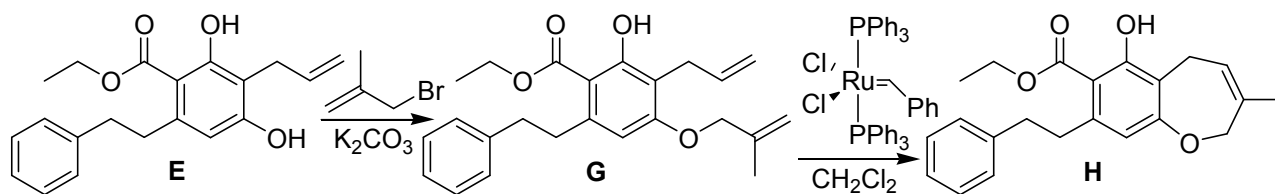
В условии задачи сказано, что **C** содержит 7 ароматических протонов, тогда как **B** содержит только 5. Таким образом, на стадии **B**  $\rightarrow$  **C** происходит образование еще одного ароматического кольца. Разница в молекулярных формулах **B** и **C**:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ . В присутствии кислоты происходит удаление кетальной защиты ( $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ); остаток составляет одна молекула воды, то есть на этой стадии идет внутримолекулярная конденсация с образованием ароматического кольца:



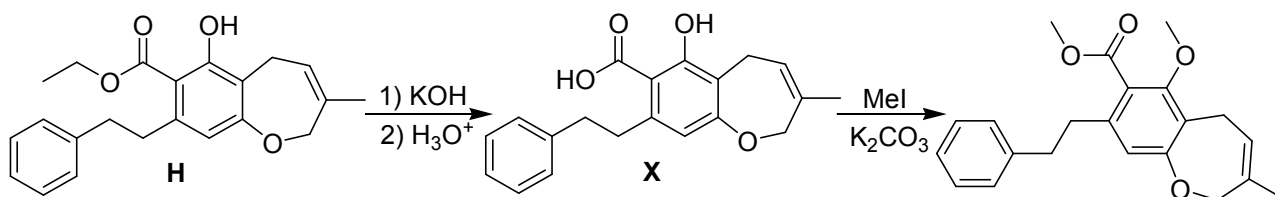
Далее при аллировании вещества **C** ( $C_{17}H_{18}O_4$ ) в зависимости от условий происходит образование двух продуктов, причем **D** и **F** при нагревании превращаются в один и тот же продукт **E** по перегруппировке Кляйзена. Следовательно, **E** – это продукт С-аллилирования, причем аллил находится между двумя фенольными группами, а соединения **D** и **F** – продукты О-аллилирования по двум разным фенольным группам (именно фенольные группы являются наиболее кислотными). Наличие в **D** и отсутствие в **F** внутримолекулярной водородной связи позволяет определить структуры **D** – **F**.



Итак, в присутствии  $K_2CO_3$  алкилируется *para*-гидроксигруппа **C**. Можно ожидать, что аналогичный результат будет наблюдаться при превращении **E** → **G**. Далее **G** ( $C_{24}H_{28}O_4$ ) претерпевает реакцию метатезиса с образованием производного бензоксепина, что однозначно следует из структуры конечного продукта.



Последним этапом синтеза радуланина-Н (вещество **X**) является реакция омыления сложного эфира. Далее радуланин-Н был дважды прометилован (это было сделано для удобства идентификации конечного продукта):



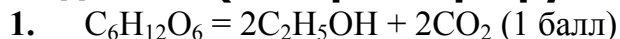
(9 структур по 1 баллу, всего 9 баллов)

4. На первой стадии происходит алкилирование ОН-группы в *para*-положении, что позволяет направить атаку аллилгалогенида на *орто*-гидроксигруппу. Восстано-

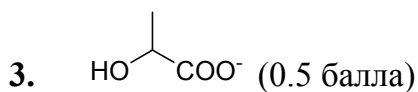


## РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

### Задача 1 (авторы Гарифуллин Б.Н., Головки Ю.С.)



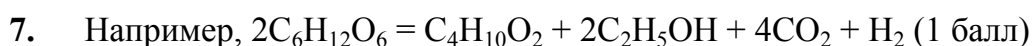
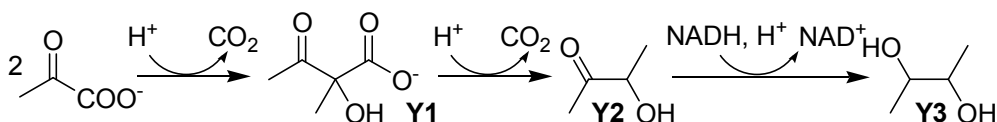
2. Образец сула объемом 1 л (массой 1.0 кг) содержит 250 г глюкозы. Если в реакцию вступает  $x$  моль углевода, то образуется  $2x$  моль  $CO_2$  и  $2x$  моль  $C_2H_5OH$  (вода в избытке), или  $88x$  и  $92x$  г, соответственно. Для предельной массовой доли спирта  $0.12 = \frac{92x}{1000 - 88x}$ . Откуда  $x = 1.17$  моль; а в растворе массой 897 г (или объемом 0.90 л) остается  $(250 - 180 \cdot 1.17) = 39.4$  г (44 г/л) сахара (всего 2 балла).



4. Превращение 1 молекулы глюкозы в пируват приводит к суммарному синтезу 2 молекул АТФ.  $NAD^+$ , восстанавливающийся до  $NADH$ , регенерируется на стадии превращения пирувата в лактат. Таким образом, аэробное окисление глюкозы дает в 19 раз больше энергии, чем анаэробное (1 балл).

5. Из уравнения следует, что **X1** или **X2** является анионом. Поскольку число атомов углерода в них одинаково,  $m$  является четным числом. Подсчет числа атомов кислорода в левой части уравнения позволяет заключить, что  $m \leq 3$ . Тогда  $m = 2$ , а на **X1** и **X2** суммарно приходится  $C_4H_9O_3$ . Каждая из частиц содержит по 2 атома углерода, следовательно анион – карбоксилат, а **X1** и **X2** – ацетат и этанол (2 балла).

6. К ответу на данный вопрос можно идти различными путями, например, так. Цепочка превращений позволяет установить молекулярные формулы веществ, в частности, **Y3** =  $C_4H_{10}O_2$ . Участие в восстановлении  $NADH$  и установленный состав указывают на то, что **Y3** – предельный двухатомный спирт. Симметричное строение имеют бутандиол-1,4 и бутандиол-2,3, но первый из них не содержит асимметрических атомов углерода (всего 2 балла).

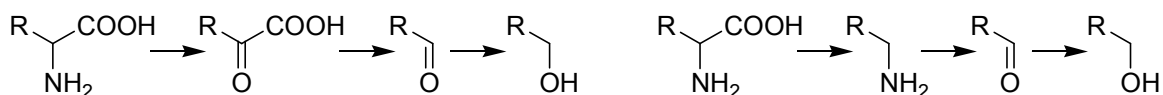


8. Исходя из уравнения реакции, сумма атомов элементов в **K** и **L** составляет  $CH_3NO_2$ . С учетом бинарности возможен единственный вариант:  $CO_2$  и  $NH_3$  (1 балл).

9. **W** является  $\alpha$ -аминокислотой, так как:

- нуклеотид состоит из пяти элементов;
- в молекуле олигопептида число атомов азота должно быть не менее двух;
- число атомов кислорода в **W** (два) слишком мало для аminosахара.

Биосинтез **Z**, исходя из уравнения реакции, включает декарбоксилирование ( $-\text{CO}_2$ ), дезаминирование ( $-\text{NH}_3$ ), окисление ( $[\text{O}]$ ) и восстановление ( $2[\text{H}]$ ). Поскольку **Z** – предельный спирт, можно предложить следующие альтернативные схемы (2 балла за одну схему):



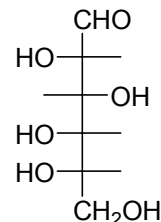
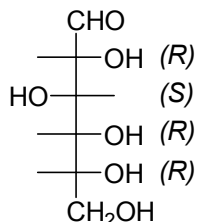
10. Среди первичных спиртов состава  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  только один – изоамиловый спирт – содержит атомы углерода четырех типов. Тогда, исходя из предложенного механизма биосинтеза, **W** – аминокислота лейцин (всего 2.5 балла).



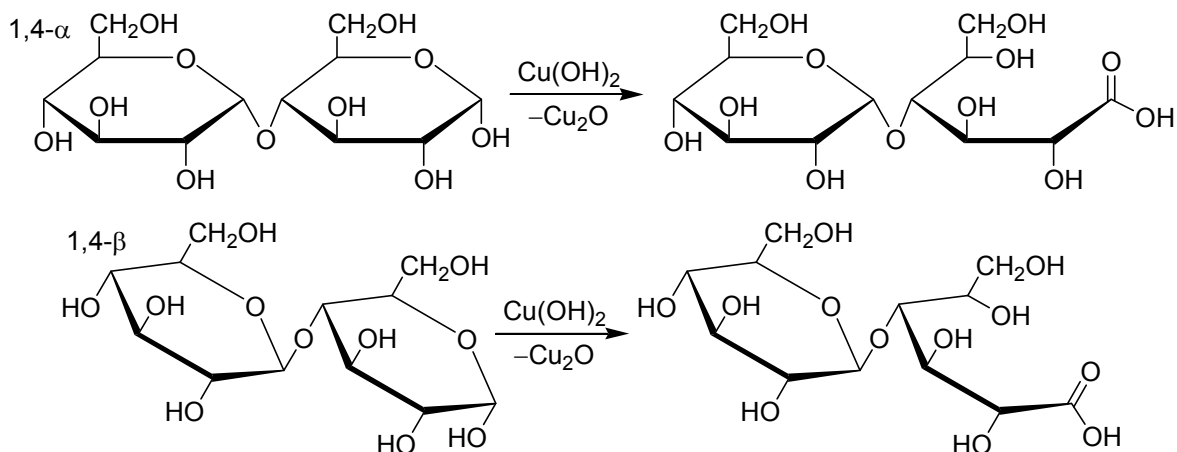
## Задача 2 (авторы Беркович А.К., Карпушкин Е.А.)

1. (по 0.25 балла за центр, всего 1 балл)

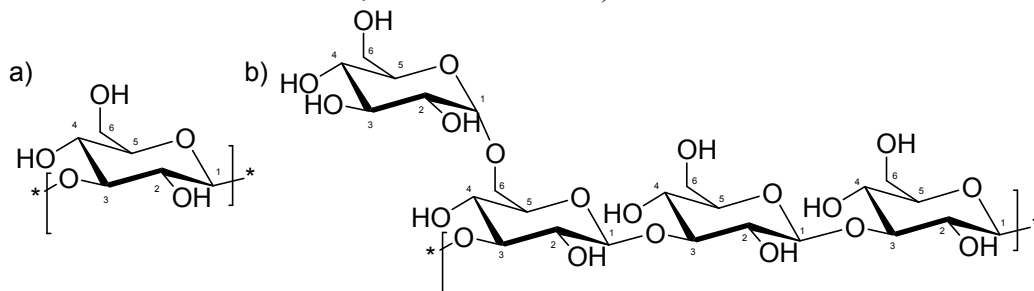
2. (0.5 балла)



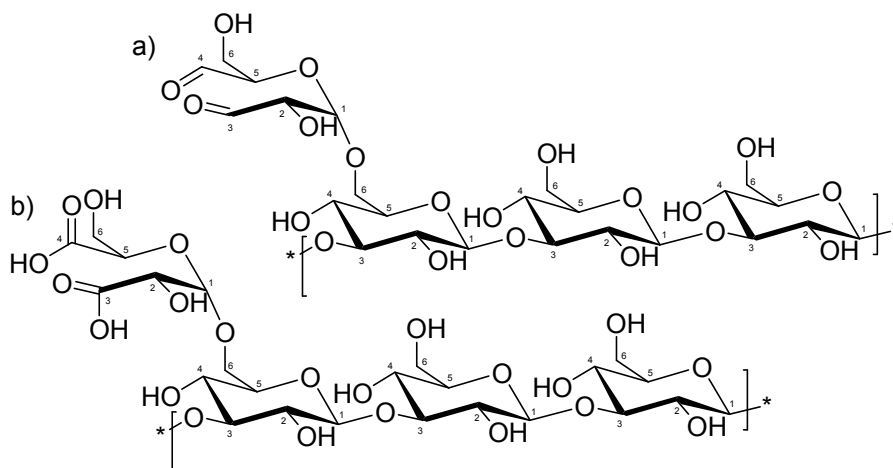
3. Оба дисахариды являются восстанавливающими и реагируют с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (0.5 балла за структуру, по 0.25 балла за указание восстанавливающего характера, по 0.5 балла за уравнение, всего 2.5 балла)



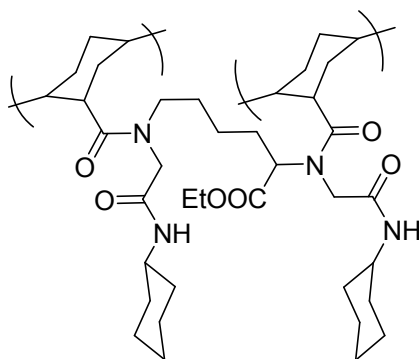
4. (1 балл за а и 1.5 балла за b, всего 2.5 балла)



5. Брутто-формула натриевой соли  $C_{24}H_{36}O_{22}Na_2$ ,  $w(Na) = 5.97\%$  (по 1 баллу за структуру, всего 2 балла)



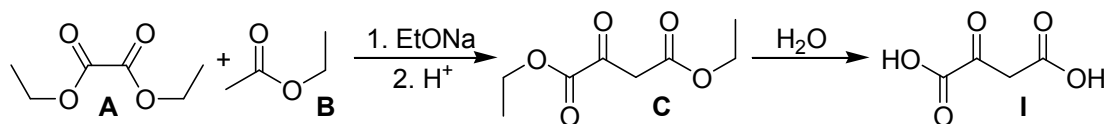
6. (2 балла)



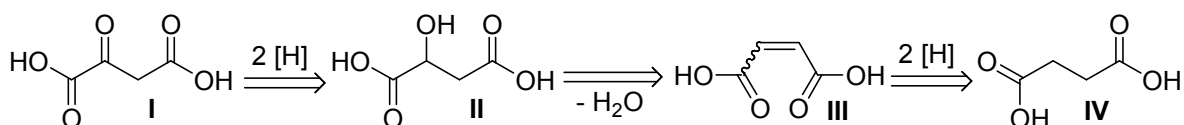
7-8. Молекулярная масса повторяющегося звена карбоксилированного SG ( $C_{24}H_{36}O_{22}Na_2$ ) составляет 722.6 г/моль, в каждом таком звене содержатся 3 (1→3) связи основной цепи и 1 (1→6) связь боковой группы. Всего в молекуле массой  $10^6$  содержатся 1384 (1→6) связей и 4152 (1→3) связей. После гидролиза  $Y\%$  связей образуются  $1 + (1384 + 4152)Y / 100 = 1 + 55.36Y$  фрагментов, а масса полимера за счет присоединения фрагментов воды увеличится на  $18.01 \cdot 55.36Y \approx 997Y$  г на 1 моль исходного полимера. Таким образом,  $M_N$  после гидролиза составит  $(10^6 + 997Y) / (1 + 55.36Y)$  г/моль. Легко получить, что после гидролиза 1% гликозидных связей  $M_N \approx 17760$  г/моль, а искомая  $M_N \approx 5000$  г/моль достигается при гидролизе 3.61% гликозидных связей (1 балл за кол-во связей, 1 балл за кол-во фрагментов, 1 балл за массу фрагментов, 0.5 балла за  $M_N$ , 1 балл за расчет требуемой степени гидролиза, всего 4.5 балла).

### Задача 3 (автор Бахтин С.Г.)

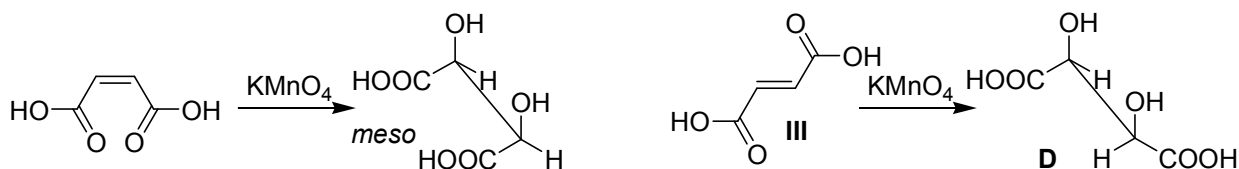
1. Из данных ПМР  $y = 4 + 6 = 10$ . Из соотношения  $\omega_C : \omega_H$ ,  $x = 10 \cdot 7.20 / 12 = 6$ . **A** –  $C_6H_{10}O_z$ . Аналогично, **B** –  $C_4H_8O_{z/2}$ . В реакцию **A** и **B** вступают в эквимольных количествах. Тогда  $\frac{1.66}{82 + 16z} = \frac{1}{56 + 8z}$ . Отсюда  $z = 4$ . С учетом спектра ПМР, **A** – диэтилоксалат, **B** – этилацетат (4 структуры по 0.75 балла, всего 3 балла):



2. Для определения структурных формул **II** – **IV** выполним превращения в обратном направлении:



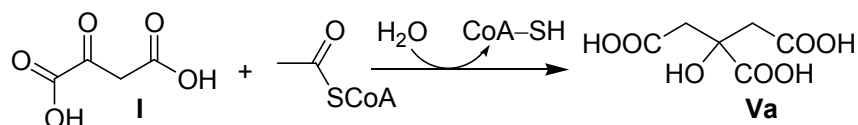
Рассмотрим возможные варианты *син*-дигидроксилирования бутендиовых кислот:



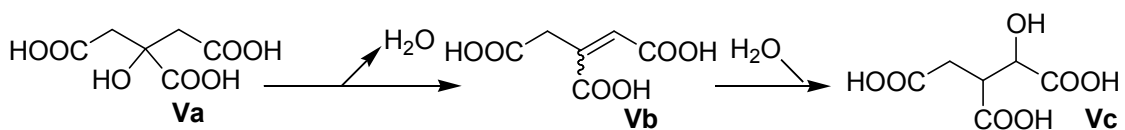
Таким образом, **III** – фумаровая кислота, так как в случае *цис*-изомера образуется оптически неактивная *мезо*-форма (4 структуры по 0.75 балла, всего 3 балла).

3. Моносахариды, аминокислоты, триацилглицериды, фосфоглицериды (1 балл).

4. Конденсация **I** с Ас–СоА:



Превращение **Va** в оптически активный изомер (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла):



$$5. \alpha_{H_3An} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} = 1.4 \cdot 10^{-5}\%$$

$$\alpha_{H_2An^-} = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} = 0.12\%$$

$$\alpha_{HAN^{2-}} = \frac{K_1K_2[H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} = 20.0\%$$

$$\alpha_{An^{3-}} = \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} = 79.8\%$$

**Va** в митохондриях находится преимущественно в форме  $An^{3-}$  (по 0.3 балла, всего 1.5 балла).

6.  $\Delta E^0 = E^0_{\text{NAD}^+, \text{H}^+/\text{NADH}} - E^0_{\text{I}, 2\text{H}^+/\text{II}} = -0.36 \text{ В}$        $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = 69.48 \text{ кДж/моль}$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = 6.62 \cdot 10^{-13} \text{ М (по 0.5 балла, всего 1.5 балла)}$$

7.  $K = \frac{[\text{I}][\text{NADH}][\text{H}^+]}{[\text{II}][\text{NAD}^+]}$ , отсюда  $[\text{I}] = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ М (1 балл)}$ .

8.  $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3$ ;  $n_{\text{I}} = [\text{I}]V N_{\text{A}} \approx 3.1 \cdot 10^7 \text{ молекула (1 балл)}$ .