

# Теоретический тур 1

## Решения

### Задача 1 (автор Гулевич Д. Г.)

1. Рассчитаем величину константы Генри при 278 К:  $\ln \left[ \frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right] = \frac{-\Delta H^\circ(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}$ .

Подставляя численные значения, получаем, что  $k_r(278 \text{ К}) = 0.059 \text{ М} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Тогда при 278 К в 500 мл воды под указанным давлением растворяется  $0.059 \times 2.0 \times 0.5 = 0.059$  моль  $\text{CO}_2$ , что соответствует 0.52 масс.%. Значит, полученная в указанных условиях вода, сильногазированная. Определение  $k_H(278 \text{ К})$  1.5 балла, вычисление  $n(\text{CO}_2)$  в мольных долях и массовых % по 0.5 балла, всего 2.5 балла.

2. В области I величина  $P(\text{CO}_2)$  описывается уравнением идеального газа:  $P(\text{CO}_2)V_r = n_r RT$ . В области II:  $C(\text{CO}_2) = n_{\text{ж}}/V_{\text{ж}} = k_r \cdot P(\text{CO}_2)$ . Также по условию известно, что  $n_{\Sigma}(\text{CO}_2) = n_r + n_{\text{ж}}$ . Решая полученную систему уравнений, находим выражение для давления углекислого газа в закрытой бутылке:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\Sigma} RT}{V_r + k_r V_{\text{ж}} RT} \quad \text{2.5 балла}$$

3. Объем, занимаемый газовой фазой, можно вычислить как объем цилиндра горлышка бутылки:  $V_r = \pi r^2 h = 3.14 \times (0.014)^2 \times 0.04 = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ . Переведем константу Генри в  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1}$ , рассчитываем  $P(\text{CO}_2)$ :

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{0.045 \cdot 8.314 \cdot 298}{2.5 \cdot 10^{-5} + 3.3 \cdot 10^{-2} : 10^{-3} : 101325 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 8.314 \cdot 298} = 2.6 \cdot 10^5 \text{ Па. 1 балл}$$

4. Учитывая указанные допущения и приведенные константы, получаем  $k_{a1} = [\text{H}^+]^2 / k_r P_{\text{CO}_2}$ . Следовательно,  $\text{pH} = 5.7$ . 2 балла

5. При постоянной температуре  $P_1 V_1 = P_{\text{атм}} V_{\text{пов}}$ . Давление на дне источника  $P_1 = P_{\text{атм}} + \rho_{\text{воды}} g h$ . Тогда  $(P_{\text{атм}} + \rho_{\text{воды}} g h) V_1 = P_{\text{атм}} V_{\text{пов}}$  и

$$\frac{V_{\text{пов}}}{V_1} = \frac{R_{\text{пов}}^3}{R_1^3} = \frac{1 + \rho g h}{P_{\text{атм}}}$$

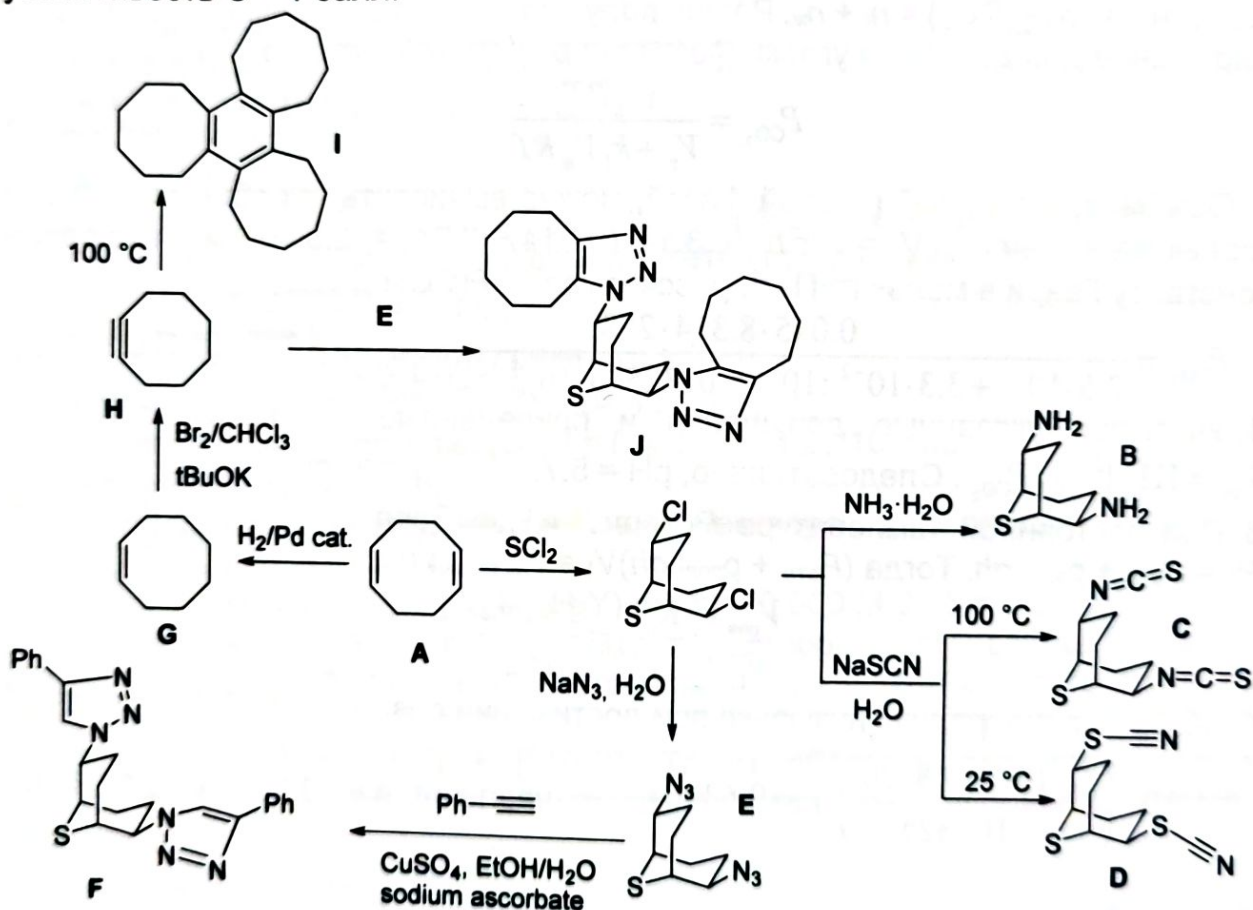
Следовательно, радиус пузырька при достижении поверхности будет равен

$$0.4 \cdot 10^{-3} \left( 1 + \frac{1000 \cdot 9.8 \cdot 30}{101325} \right)^{1/3} = 0.63 \text{ мм, т. е. увеличится на 0.23 мм. 2 балла}$$

### Задача 2

1. Реакция А и X приводит к образованию бициклического аддукта, из его структуры понятно, что А – это циклооктадиен-1,5, а X представляет собой  $\text{SCl}_2$ . их реакция - это пример электрофильного присоединения. Последующие реакции с аммиаком, роданидом натрия и азидом натрия представляют собой примеры нуклеофильного замещения. В – это соответствующий диамин, С – изотиоцианат, а D – тиоцианат. Роданид – это амбидентный анион, который имеет два нуклеофильных центра азот и серу. При комнатной температуре происходит образование D (кинетический контроль), в некоторых случаях тиоцианаты могут превращаться в изотиоцианаты, которые являются более устойчивыми продуктами (термодинамический контроль). Реакция с азидом

натрия приводит к образованию бис-азида **E**. Нобелевская премия 2022 года присуждена за реакции органических азидов с ацетиленами, в каталитическом варианте, например CuAAC (медь катализируемое циклоприсоединение азидов и алкинов), а также с напряженными ацетиленами (SPAAC – азидов и алкинов), а также с напряженными ацетиленами (SPAAC – азидов и алкинов). Реакция **E** и фенилацетилена – это CuAAC, приводящее к региоселективному образованию 1,4-замещенных 1,2,3-триазолов. Превращение **A** в **G**, это парциальное гидрирование одной двойной связи. Исчерпывающее гидрирование можно исключить, принимая во внимание высокую реакционную способность **G** и **H**. Бромирование **G** и последующее действие трет-бутилата калия позволяют получить напряженный циклооктин, который может вступать в SPAAC с **E**, давая циклоаддукт **J**. При нагревании циклооктина происходит его тримеризация с образованием соответствующего бензола **I**. Структуры **B**, **E**, **C**, **D** по 0.5 балла, остальные структуры по 1 баллу, большая устойчивость **C** – 1 балл.



### Задача 3 (автор Карпушкин Е. А.)

1. Площадь частицы складывается из площади двух квадратных (в плоскости частицы) поверхностей  $a^2$  и четырех прямоугольных боковых граней  $ad$ :  $S = 2a^2 + 4ad$ . Объем частицы  $V = a^2d$ . Отсюда для дисперсности сразу получаем  $D = \frac{S}{V} = \frac{2}{a} + \frac{4}{d}$ . Масса частицы равна  $m = V\rho = a^2d\rho$ , тогда удельная площадь поверхности частицы равна  $S_{уд} = \frac{2}{a\rho} + \frac{4}{d\rho}$  (2 балла).

2. Из точного выражения для дисперсности  $D = \frac{S}{V} = \frac{2}{a} + \frac{4}{d}$  видно, что если  $a \gg d$ , то второе слагаемое пренебрежимо мало по сравнению с первым (это и есть

независимость  $D$  от  $a$ ). Дисперсность без учёта  $a$  равна  $D' = \frac{2}{a}$ . Условие на разность между точной и приближенной дисперсностью  $D - D' \leq 0.01D$  или  $1 - \frac{D'}{D} \leq 0.01 \Leftrightarrow 1 - \frac{2/a}{2/a + 4/a} \leq 0.01$  выполняется при условии  $\frac{a}{d} \geq 198$  (1 балл).

3. Рассчитаем массу слоя графена площадью  $1 \text{ м}^2$ . Исходя из структуры графита, на правильный шестиугольник с длиной стороны, равной длине связи С-С, приходится  $6 \cdot 1/3 = 2$  атома углерода (каждый атом углерода в структуре графита принадлежит трём соседним шестиугольникам). Площадь правильного шестиугольника со стороной  $r_{\text{C-C}}$  равна  $\frac{3\sqrt{3}}{2} r_{\text{C-C}}^2 = 5.24 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ , а масса двух атомов углерода равна  $\frac{2 \cdot 12.01}{6.02 \cdot 10^{23}} = 3.99 \cdot 10^{-23} \text{ г}$ , то есть масса квадратного метра графена равна  $d_s = 7.61 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ . Удельная площадь поверхности графитового слоя равна удвоенной (так как у графенового слоя две поверхности) обратной величине, то есть  $2628 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (2 балла).

4. При полном покрытии  $1 \text{ г}$  графена монослоем адсорбата на поверхности поместится  $2628 \text{ м}^2 / 0.025 \text{ нм}^2 = 1.05 \cdot 10^{23}$  молекул, то есть  $0.175$  моль адсорбата (1 балл).

5. Очевидно, площадь латеральной поверхности  $n$ -слойной частицы графита в  $n$  раз меньше, чем площадь одного слоя графена той же массы (по условию адсорбцией на боковых гранях и интеркаляцией между слоями графита пренебрегаем). Тогда максимальное количество адсорбата на частице графита массой  $1 \text{ г}$  равно  $\frac{0.175}{n}$  моль. Так как по условию эта величина равна  $0.001$  моль, то число слоев графита в описанной частице  $\frac{0.175}{0.001} = 175$  (2 балла).

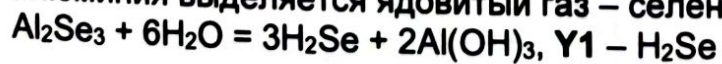
6. Для пересчёта числа слоев в толщину частицы нужно знать межслоевое расстояние в графите. Рассмотрим графитовый куб со стороной  $1 \text{ м}$ . Его масса (из заданной в условии плотности) равна  $2.15 \cdot 10^6 \text{ г}$ , а так как масса  $1 \text{ м}^2$  одного слоя (см. вопрос 3) равна  $7.61 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ , то этот куб состоит из  $2.15 \cdot 10^6 / 7.61 \cdot 10^{-4} = 2.83 \cdot 10^9$  слоёв, то есть межслоевое расстояние равно  $1 / 2.83 \cdot 10^9 = 3.54 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  ( $0.354 \text{ нм}$ ). Значит, толщина частицы графита, состоящей из  $175$  слоёв, равна  $174 \cdot 3.54 \cdot 10^{-10} = 6.16 \cdot 10^{-8} \text{ м}$  ( $61.6 \text{ нм}$ ) (2 балла).

#### Задача 4 (автор М.С. Лиханов)

1.  $X$  и  $Y$  – простые вещества красно-оранжевого цвета. Такими могут быть металлическая медь, красный фосфор, красный селен, бром. Поскольку  $X$  растворяется при кипячении в концентрированной серной кислоте, скорее всего это медь.  $X - \text{Cu}$ .  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (0.5 балла)

Известно, что в одном из оксидов  $X$  массовая  $\omega(\text{O}) = 1/4\omega(X)$ . Таким образом,  $\omega(\text{O}) = 0.2$ , а  $\omega(X) = 0.8$ . Для формулы оксида  $X\text{O}$  получаем  $M(X) = 64 \text{ г/моль}$ , что подтверждает исходное предположение. (0.5 балла за расчет)

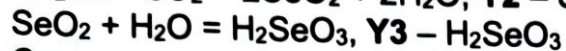
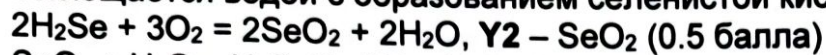
Поскольку  $X$  и  $Y$  находятся в одном периоде Периодической таблицы, делаем вывод, что  $Y$  – это селен или бром. Бинарное соединение  $Y$  с алюминием подвержено гидролизу. Бромид алюминия хорошо растворим в воде, следовательно  $Y$  не может быть бромом, тогда  $Y - \text{Se}$ . При гидролизе селенида алюминия выделяется ядовитый газ – селеноводород.



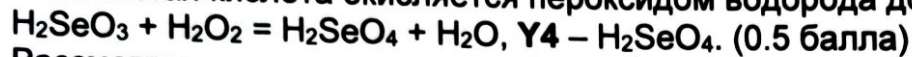
$H_2Se$  действительно проявляется восстановительные свойства, при пропускании его в раствор медного купороса выпадает в осадок смесь селена и селенида меди(+1):  $2CuSO_4 + 2H_2Se = Cu_2Se + Se + 2H_2SO_4$ . (0.5 балла)

Поскольку X1 имеет качественный состав аналогичный X3 – бинарное соединение между Cu и Se, то X1 –  $Cu_2Se$ .

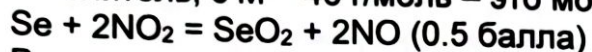
При сжигании  $H_2Se$  в избытке кислорода образуется оксид селена(+4), который поглощается водой с образованием селенистой кислоты.



Селенистая кислота окисляется пероксидом водорода до селеновой кислоты:

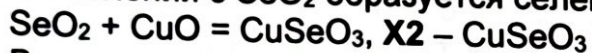


Рассмотрим как еще может быть получен оксиды селена(+4). Газ G – окислитель, с  $M = 46$  г/моль – это может быть  $NO_2$ . (0.5 балла за расчет)



Реакция сама себя поддерживает, поскольку NO окисляясь на воздухе вновь образует бурый газ, который вновь окисляет селен.

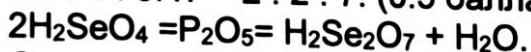
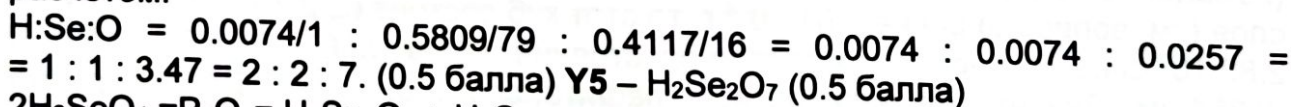
Ранее мы установили состав одного из оксидов меди –  $CuO$  – при его сплавлении с  $SeO_2$  образуется селенит меди(+2):



Восстановление  $CuSeO_3$  аммиаком приводит к образованию селенида меди(+2):  $CuSeO_3 + 2NH_3 = CuSe + N_2 + 3H_2O, X3 - CuSe$ . (0.5 балла)

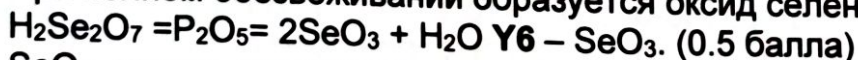
(По 0.3 балла за каждое неизвестное вещество, всего 3 балла. За расчет всего 1 балл. За избранные реакции по 0.5 балла всего 3 балла. Итого за 1 пункт 7 баллов.)

2. Очевидно, что при постепенной гидратации селеновой кислоты протекает потеря нескольких молекул воды, однако сначала полного обезвоживания не происходит и образуется пироселеновая кислота, подтвердим состав Y5 расчетом:

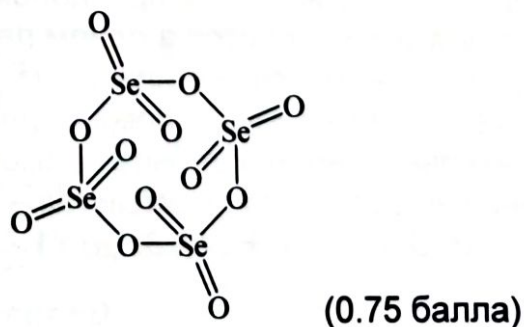
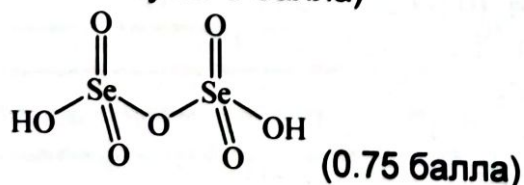


Строение пироселеновой кислоты аналогично пиросерной – два тетраэдра  $SeO_4$ , объединенных через общую вершину.

При полном обезвоживании образуется оксид селена(+6):

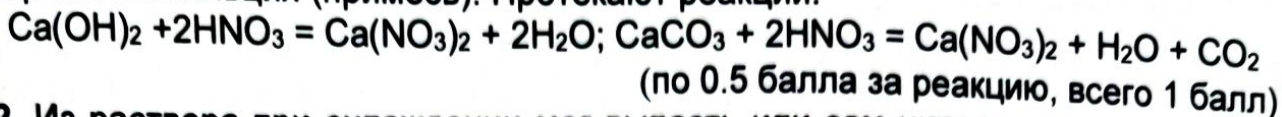


$SeO_3$  имеет молекулярное строение. Рассчитаем состав его структурной единицы, молярная масса которой лежит в диапазоне 400-520 г/моль – это соответствует  $4M(SeO_3)$ ,  $M((SeO_3)_4) = 508$  г/моль. Откуда можно предположить и строение  $SeO_3$  – тетраэдры  $SeO_4$  соединены в цикл через общие вершины. (Всего за 2 пункт 3 балла)



### Задача 5 (автор Хвалюк В.Н.)

1. При хранении на воздухе известь может поглощать воду и углекислый газ. При сушке вода удаляется, следовательно, образец состоит гидроксида и карбоната кальция (примесь). Протекают реакции:



2. Из раствора при охлаждении мог выпасть или сам нитрат кальция или его кристаллогидрат  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Теоретически при нагреве выпавшего осадка могли образоваться разные твердые продукты:



В пользу последнего процесса говорит невысокая температура (220 °С), при которой происходит уменьшение массы на 30.50 % (удаление кристаллизационной воды). Это означает, что массовая доля кристаллизационной воды в А равна 30.50 %.

$$M_r(\text{Ca(NO}_3)_2) = 164.1 \quad M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18.0. \quad 0.3050 = \frac{x \cdot 18.0}{164.1 + x \cdot 18.0}$$

Решая это уравнение,  $x = 4$ . Вещество А –  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , В –  $\text{Ca(NO}_3)_2$ .

Конечным твердым остатком последующего термолиза  $\text{Ca(NO}_3)_2$  будет оксид кальция. Вещество С –  $\text{CaO}$ . (по 1 баллу за каждое вещество, всего 3 балла)

3. Масса реагентов равна  $(34.85 + 85.00 \cdot 1.138) = 131.58$  г. Масса полученного раствора равна  $2 \cdot (24.98 + 40.02) = 130.00$  г. Разница между этими величинами – это масса выделившегося  $\text{CO}_2$ .  $M_r(\text{CO}_2) = 44.0$   $M_r(\text{CaCO}_3) = 100$ .

Образовалось  $(131.58 - 130.00) = 1.58$  г или  $\frac{1.58}{44.0} = 0.036$  моль  $\text{CO}_2$ . Значит в исходном образце содержалось 0.036 моль или  $0.036 \cdot 100 = 3.60$  г  $\text{CaCO}_3$ . Его массовая доля в исходном образце равна  $\frac{3.60}{34.85} = 0.103 = 10.3$  %. (2 балла)

4. При термолизе  $\text{Ca(NO}_3)_2$  протекает окислительно-восстановительная реакция. Окислителем является N(+5), восстановителем O(-2). Продуктом окисления будет кислород  $\text{O}_2$ , а вот с продуктом восстановления не все так однозначно. В школьных учебниках по химии таким продуктом является N(+4) (в виде  $\text{NO}_2$ ). Однако, как и все, что связано с азотной кислотой (вспомните ее реакцию с металлами) и нитратами (термолиз), это не так очевидно. Состав продуктов во многом зависит от условий проведения процесса. Среди продуктов может быть N(+2) (в виде  $\text{NO}$ ). Можно также допустить, что в продуктах будет и смесь различных состояний азота, например, N(+4) и N(+2), как это имеет место (в реальности) при реакции азотной кислоты с металлами.

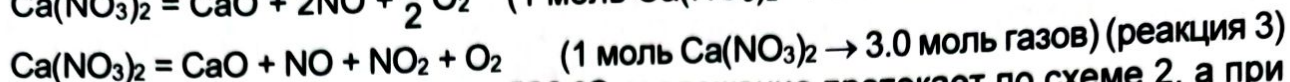
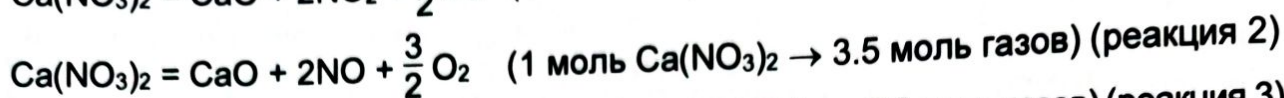
Определим мольное соотношение исходной соли и выделившихся газов.  $M_r(\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 236.1$ . Всего было получено  $(24.98 + 26.64) = 51.62$  г или  $\frac{51.62}{236.1} = 0.2186$  моль  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

В каждом из экспериментов использовали  $\frac{0.2186}{2} = 0.1093$  моль  $\text{Ca(NO}_3)_2$ .

При 580 °С выделилось  $\frac{102.3 \cdot 26.52}{8.314 \cdot (580 + 273)} = 0.3826$  моль газов. Это в  $\frac{0.3826}{0.1093} = 3.50$  раза больше количества разложившегося  $\text{Ca(NO}_3)_2$ .

При 600 °С выделилось  $\frac{103.5 \cdot 22.99}{8.314 \cdot (600 + 273)} = 0.3278$  моль газов. Это в  $\frac{0.3278}{0.1093} = 3.00$  раза больше количества разложившегося  $\text{Ca(NO}_3)_2$ .

Запишем уравнения реакций для разных вариантов разложения:



Можно сделать вывод, что при 580 °С разложение протекает по схеме 2, а при 600 °С – по схеме 3. Понятно, что при охлаждении газовой смеси до комнатной температуры будет протекать реакция между NO и O<sub>2</sub> и суммарное уравнение станет таким же, как в школьном учебнике химии (уравнение 1).

(за каждое уравнение по 2 балла, всего 4 балла)

### Задача 6 (авторы Карпушкин Е.А., Беркович А.К.)

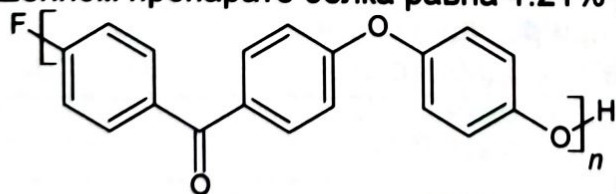
1. Эквивалентный вес полимера можно рассчитать непосредственно из определения:  $M_{\text{eq}} = [x \cdot M(\text{C}_2\text{F}_4) + y \cdot M(\text{C}_2\text{F}_3) + y \cdot z \cdot M(\text{C}_3\text{F}_6\text{O}) + y \cdot M(\text{C}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{SH})] / y = (100 \cdot 100.02 + 50 \cdot 81.02 + 50 \cdot 3 \cdot 166.03 + 50 \cdot 221.115) / 50 = 1000 \text{ г/моль}$  (1 балл).

2. Преобразуем записанное ранее выражение для эквивалентного веса с учетом  $z = 1$ :  $M_{\text{eq}} = [x \cdot 100.02 + y \cdot 81.02 + y \cdot z \cdot 166.03 + y \cdot 221.115] / y = x \cdot 100.02 / y + 81.02 + 166.03 + 221.115$ . Так как по условию  $M_{\text{eq}} = 1100$ ,  $x/y = 6.32$ . Величина  $x$  равна количеству ионогенных групп в молекуле (55), тогда  $x = 347.6$ . Степень полимеризации основной цепи равна  $x + y = 402.6$ . (2 балла; принимаются ответы 402 и 403 в зависимости от округления промежуточных величин).

3. Объем образца мембраны  $21.0 \times 29.7 \times 120 \cdot 10^{-4} = 7.48 \text{ см}^3$ , масса полимера в ней  $7.48 \cdot 1.45 \cdot (1 - 0.3) = 7.59 \text{ г}$ . Эта масса полимера содержится в  $7.59 \cdot 0.15 = 50.6 \text{ г}$  или  $50.6 / 1.1 = 46.01 \text{ мл}$  спиртового раствора (1 балл).

4. За  $60 \cdot 5 = 300 \text{ с}$  через мембрану площадью  $3.14 \cdot (10/2)^2 = 78.5 \text{ см}^2$  переносится  $10^{-6} \cdot 300 \cdot 78.5 = 0.024 \text{ моль NaCl}$ , или  $0.024 / (4 \cdot 0.1) = 6\%$  от исходной соли (1 балл).

5. Так как переносом воды (т.е. изменением объемов растворов) пренебрегаем, соль будет распределяться между исходным раствором и водой в соотношении, равном соотношению объемов фаз (1:10). Тогда на каждом цикле диализа из смеси удаляется  $10/11 = 90.9\%$  соли, а через три цикла в смеси с белком останется  $(1/11)^3 = 0.075\%$  от исходного количества соли. Масса белка в полученном растворе равна исходной ( $14300 \times 0.1 \times 1 \cdot 10^{-3} = 1.43 \text{ г}$ ), а масса оставшейся соли  $58.44 \times 0.1 \times 4 \times 7.5 \cdot 10^{-4} = 0.0175 \text{ г}$ . Массовая доля соли в высушенном препарате белка равна 1.21% (2 балла)



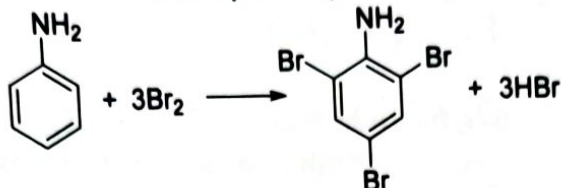
6. (1 балл).

7. Брутто-формула повторяющегося звена А  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . При обработке концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит частичное замещение атомов водорода на сульфогруппу, и брутто-формула звена В после замещения  $x$  атомов H в каждом звене становится  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3(\text{SO}_3)_x$ . Рассчитаем  $x$  из данных о содержании серы:  $0.0213 = \frac{x \cdot 32.065}{19 \cdot 12.01 + 12 \cdot 1.008 + (3 + 3x) \cdot 16.00 + x \cdot 32.065} \leftrightarrow x = 0.203$ . В расчете на 0.203 ионогенных групп масса:

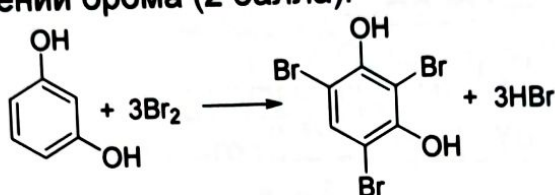
$19 \cdot 12.01 + 12 \cdot 1.008 + (3 + 3 \cdot 0.203) \cdot 16.00 + 0.203 \cdot 32.065 = 304.54$ . Тогда, эквивалентный вес **В** равен  $304.54 / 0.203 = 1500$  г/моль (2 балла).

### Задача 7 (автор М.К.Беклемишев)

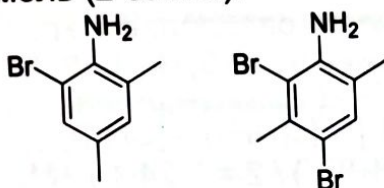
1. При титровании анилина 3 моль брома (1 балл).



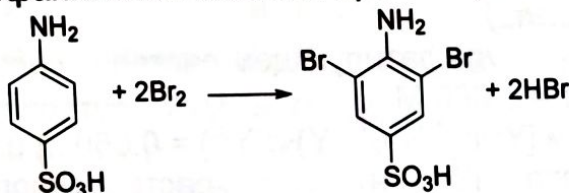
2. Стехиометрическое бромирование имеет место в случае резорцина, в структуре которого две гидроксильные группы согласованно активируют соответствующие положения. Гидрохинон бромируется сложным образом и при меньшем потреблении брома (2 балла):



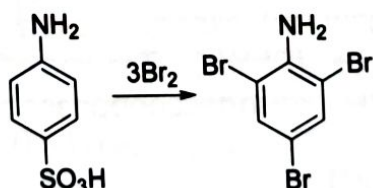
3. При взаимодействии с 2,4-диметиланилином расходуется 1 моль брома, а для 2,5-диметиланилина 2 моль (2 балла):



4. Бромирование сульфаниловой кислоты при 0°C (0.5 балла):

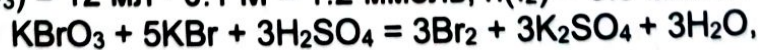


При 20–25°C (0.5 балла):



5. Из количества тиосульфата найдем количество иода (и равное ему количество брома):  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$

Тогда  $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 12 \text{ мл} \cdot 0.1 \text{ М} = 1.2 \text{ ммоль}$ ;  $n(\text{I}_2) = 0.6 \text{ ммоль} = n(\text{Br}_2)$ .

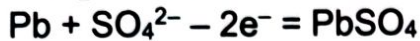
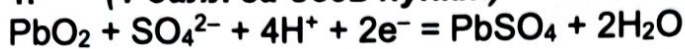


С учетом стехиометрии  $n(\text{KBrO}_3) = n(\text{Br}_2) / 3 = 0.2 \text{ ммоль}$ , но это 1/10 общего количества, то есть всего бромата было 2 ммоль, причем это непрореагировавший бромат. Исходно бромата было  $5 \text{ мл} \cdot 1 \text{ М} = 5 \text{ ммоль}$ , то есть израсходовано на бромирование аналита 3 ммоль. Согласно условию, сульфаниламид ведет себя аналогично сульфаниловой кислоте, т.е. при комнатной температуре сульфогруппа также замещается бромом (пункт 4). Должен образоваться триброманилин (1 балл).

На 1 моль аналита будет израсходовано 3 моль брома, или 1 моль бромата (см. выше). Тогда количество сульфациридина – 3 ммоль, или 0.747 г (3 балла).

### Задача 8 (автор Л.И.Малинина)

1. (1 балл за весь пункт)

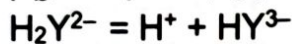
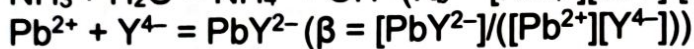
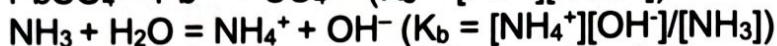
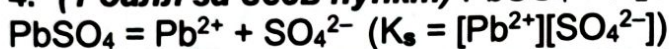


2. «Кипение» объясняется электролизом воды с образованием пузырьков газов:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  (0.5 балла).

В результате уменьшается количество воды и образуется потенциально взрывоопасная смесь газов -  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  (взрыв) (0.5 балла)

3.  $\text{PbSO}_4 \downarrow$  (0.5 балла)

4. (1 балл за весь пункт)  $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2\text{NH}_3 = \text{PbY}^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$



5. Рассчитаем pH десульфатирующего раствора с учетом указанного состава, считая, что кислотность определяется присутствием аммиака:

$$\alpha(\text{NH}_3) = \frac{45 \text{ мл} \cdot 0,907 \text{ г/мл} \cdot 0,25}{17 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0.6 \text{ М,}$$

$$K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] = [\text{OH}^-]^2 / (\alpha(\text{NH}_3) - [\text{OH}^-]),$$

$$[\text{OH}^-] = (-K_b + \{K_b^2 + 4 K_b \alpha(\text{NH}_3)\}^{1/2}) / 2 = 3.24 \cdot 10^{-3} \text{ М,}$$

$$\text{или, по упрощенной формуле, } [\text{OH}^-] = (K_b \cdot c)^{1/2} = 3.25 \cdot 10^{-3} \text{ М;}$$

отсюда pH = 11.5 (2 балла).

Концентрация ЭДТА в десульфатирующем растворе составляет:

$$\alpha(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 20 / 336 / 1 = 0.060 \text{ М.}$$

С учетом мольной доли  $[\text{Y}^{4-}]$ :  $\alpha(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot \alpha(\text{Y}^{4-}) = 0.060 \text{ М} \cdot 0.95 = 0.057 \text{ М.}$

Растворимость – это концентрация растворенного свинца (равная концентрации сульфат-иона, единственным источником которого является растворившийся сульфат свинца) складывается из двух его форм  $S(\text{Pb}) = \alpha(\text{Pb}^{2+}) = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbY}^{2-}]$ . Таким образом, для произведения растворимости и константы комплексообразования приходим к системе уравнений:

$$(1) \quad K_s = ([\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbY}^{2-}]) \cdot [\text{Pb}^{2+}],$$

$$(2) \quad \beta = [\text{PbY}^{2-}] / ([\text{Pb}^{2+}] \cdot \alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}))$$

При решении данной системы получаем:

$$[\text{Pb}^{2+}] = (K_s / (\beta \cdot \alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) + 1))^{0.5} = 6 \cdot 10^{-13},$$

$$S(\text{Pb}) = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbY}^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}] (1 + \alpha(\text{Y}^{4-}) \cdot c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot \beta) = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ М (3 балла)}$$

Таким образом, с учетом высокого значения константы комплексообразования практически весь свинец будет связан с ЭДТА, и его растворимость будет соответствовать концентрации иона ЭДТА, то есть 0.057 М (1 балл).

$$6. \quad m(\text{PbSO}_4) = 303 \text{ г/моль} \cdot 0.057 \text{ М} \cdot 1 \text{ л} = 17.3 \text{ г (0.5 балла).}$$