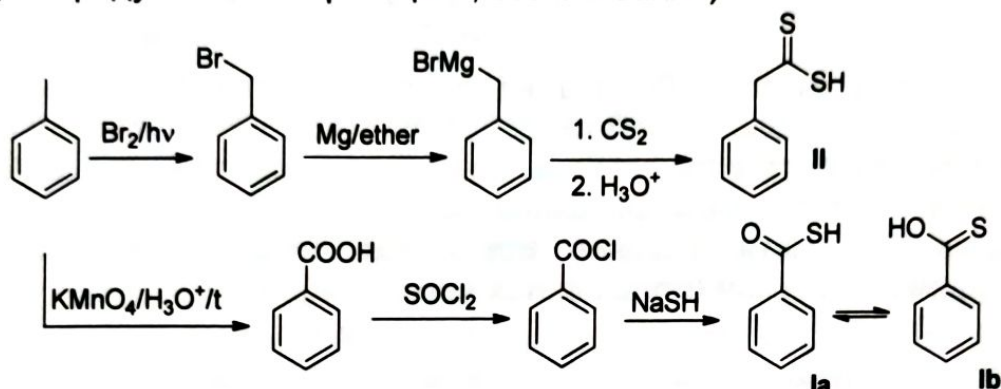


## Теоретический тур 2. Решения

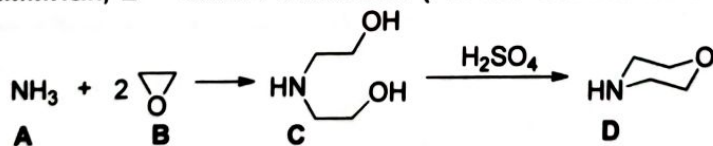
### Органическая химия

#### Задача 1 (автор Бахтин С.Г.)

1.  $\text{CS}_2$  может использоваться для получения дитиокарбоновой кислоты II при взаимодействии с реактивом Гриньяра (по аналогии с синтезом  $\text{RCOOH}$  из  $\text{RMgBr}$  и  $\text{CO}_2$ ). Окисление толуола перманганатом позволяет получить бензойную кислоту, которую превращают в хлорангидрид действием тионил хлорида. Последующая реакция с гидросульфидом натрия и подкисление приводят к I. (По 0.25 балла за каждый реагент в нужном месте и по 0.25 балла за каждый продукт в шести реакциях, всего 3 балла).

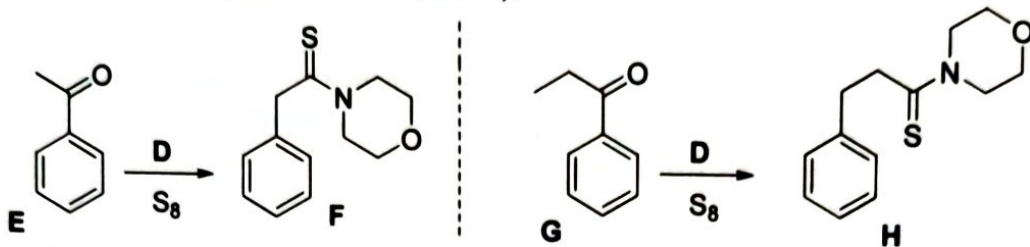


2. Из данных  $w_C$ ,  $w_H$  и  $w_N$ , на остаток в  $C$  приходится 30.48%. Если это  $O$ , тогда для  $C$  ( $C_cH_hN_nO_o$ )  $c : h : n : o = 45.71/12 : 10.48/1 : 13.33/14 : 30.48/16 = 3.81 : 10.48 : 0.95 : 1.91 = 4 : 11 : 1 : 2$ ,  $C_4H_{11}NO_2$ . Предположим простейший вариант, что эмпирическая формула совпадает с молекулярной. Тогда соединение с такой формулой не является ароматическим, а значит можно предположить, что  $C$  в присутствии серной кислоты не сульфировается, а дегидратируется. Это позволяет определить молекулярную формулу  $D$  –  $C_4H_9NO$ . Чтобы собрать из этого брутто-состава насыщенный шестичленный цикл (конформация кресла), атомы  $N$  и  $O$  в  $sp^3$ -гибридизации должны входить в состав цикла. Тогда с учетом мольного соотношения  $A$  и  $B$ , эквивалентности всех атомов водорода в их составе (один сигнал в спектре  $^1H$  ЯМР), устанавливается, что  $D$  – это морфолин,  $A$  – аммиак,  $B$  – окись этилена. (По 0.5 балла за структуру, всего 2).

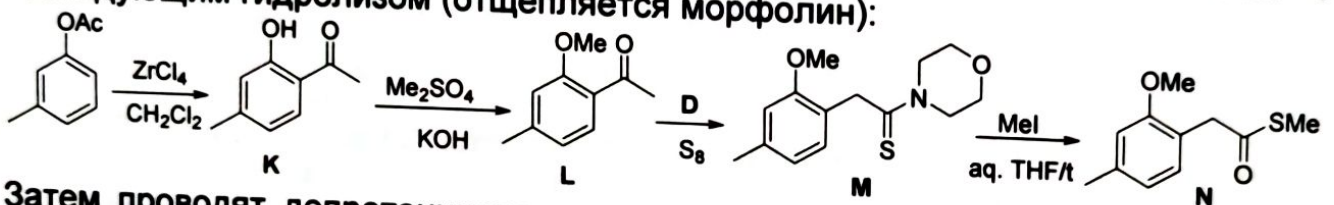


3.  $F$  образуется при взаимодействии  $E$  с морфолином ( $D$ ). Тогда исходя из приведенной брутто-формулы  $F$ , количество атомов углерода в кетоне  $E$   $12 - 4 = 8$  и его молекулярная формула  $C_8H_8O$  ( $C_nH_nO$ ), т.е. это ацетофенон. В продуктах  $F$  и  $H$  два мультиплета по 4H каждый соответствуют фрагменту исходного морфолина ( $C_4H_8NO$ ). Также в алифатической части  $F$  присутствует еще один синглет, соответствующий изолированной  $CH_2$  группе. Тогда в остатке  $15 - 8 - 2 = 5$  протонов, которые приходятся на фенильную группу ( $C_6H_5$ ) от ацетофенона. Подведем баланс брутто-формулы с учетом фрагментов, найденных в ЯМР спектре:  $C_{12}H_{15}NOS - C_4H_8NO - CH_2 - C_6H_5 = CS$  – это тиокарбонильная группа, присутствующая в  $F$  и  $H$  по условию.  $G$  по условию гомолог  $E$ , а  $H$  – гомолог  $F$ . Поскольку в  $H$  на один атом углерода больше, чем в  $F$ , брутто-формула кетона  $G$   $C_9H_{10}O$ . С учетом отсутствия синглетов в его

спектре, можно заключить, что это 1-фенилпропанон. В алифатической части спектра  $^1\text{H}$  ЯМР Н, помимо морфолиновых сигналов, присутствуют два триплета по 2Н, соответствующие фрагменту  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Теперь можно написать структуру тиоамида Н. Таким образом, длина боковой цепи не принципиальна для протекания реакции WK. (По 0.5 балла за структуры Е и G, по 1.25 балла за F и H, всего 3.5 балла).



4. При действии кислоты Льюиса на ацетат крезоло ацетильная группа переносится в *орто*-положение, что следует из строения показанного на схеме предшественника X, то есть протекает перегруппировка Фриса. Дальнейшие превращения включают метилирование фенольной группы К с образованием L, реакцию WK, метилирование морфолида тиокарбоновой кислоты с последующим гидролизом (отщепляется морфолин):

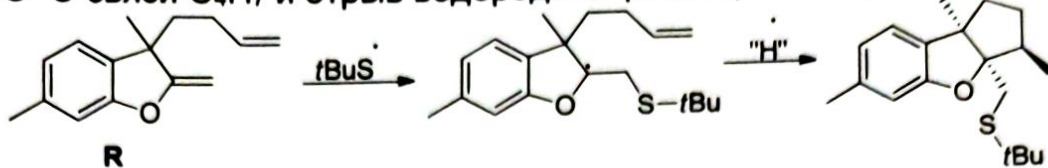


Затем проводят депротонирование и алкилирование метиленовой группы в тиозфире N при участии  $\text{C}_x\text{H}_y\text{I}$ . При сопоставлении брутто-формул N и O устанавливается молекулярная формула  $\text{C}_x\text{H}_y$ :  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S} - (\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S} - 1\text{H}) = \text{C}_4\text{H}_7$ ; степень ненасыщенности этого иодида  $\text{C}_4\text{H}_7\text{I}$  равна 1, то есть содержится одна  $\text{C}=\text{C}$  связь или один цикл. Трансформация O в P сопровождается потерей двух атомов углерода и атома серы. Происходит деметилирование метокси-группы под действием хлорида бора и последующая циклизация в лактон P. Далее следует депротонирование/ метилирование СН группы в соседнем с карбонилем положении с образованием Q. Метилирование реагентом Теббе приводит к образованию R. При сопоставлении структур R и приведенного на схеме промежуточного продукта можно установить строение заместителя  $\text{C}_4\text{H}_7$ :

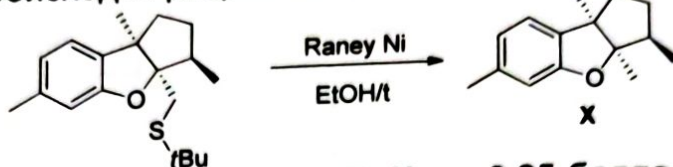


Из сравнения структур следует, что  $\text{C}_4\text{H}_7$  – ациклический и неразветвленный, а значит должен содержать одну  $\text{C}=\text{C}$  связь. Условия и структура промежуточного продукта свидетельствуют о том, что в ходе реакции происходит присоединение радикала  $t\text{BuS}$ , образующегося при фотолизе 1,2-

ди-*tert*-бутилдисульфида, по C=C связи, циклизация интермедиата по второй C=C связи C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> и отрыв водорода от растворителя (гексан).



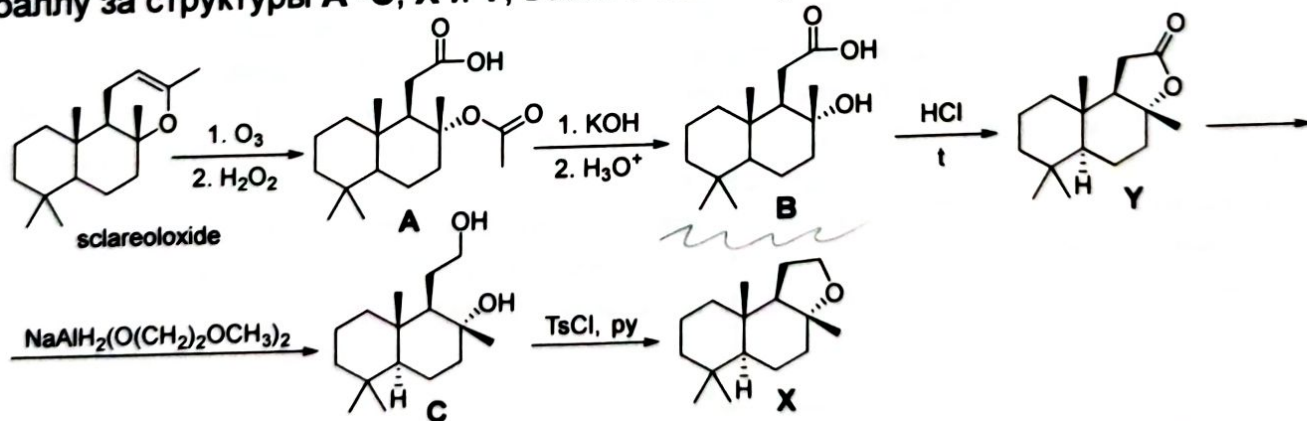
Исходя из брутто-формулы промежуточного продукта и X следует, что в ходе восстановления происходит разрыв связи C-S под действием никеля Ренея:



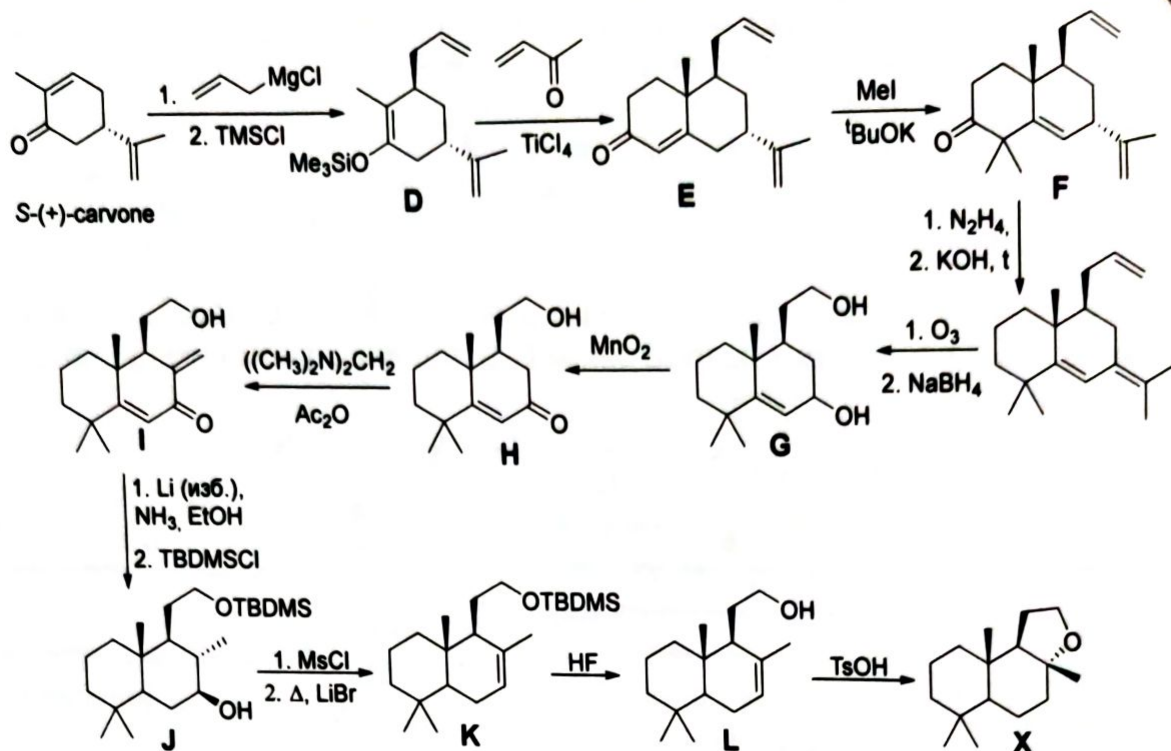
(По 0.5 балла за структуры К – N, О – R, X, по 0.25 балла за молекулярную и структурную формулы иодида, всего 5 баллов).  
5. Конфигурации хиральных центров: а – R, b – R, с – R. (По 0.5 балла за каждый центр, всего 1.5 балла).

### Задача 2 (автор Зима А.М.)

1. Установим структуру Y. Озонолиз склареоида Y приводит к разрыву двойной связи с образованием карбоксильной и ацетатной группы в соединении A. Последующий щелочной гидролиз приводит к соединению B. Нагревание в присутствии кислоты приводит к замыканию 5-членного лактона Y. Далее происходит восстановление лактона до диола C комплексным Y. Далее происходит восстановление лактона до диола C комплексным алюмогидридным восстановителем. Завершает синтез циклизация под действием тозилхлорида и основания, на протекание которой указывает наличие только одного атома кислорода в брутто-формуле амброксида X (по 1 баллу за структуры A -C, X и Y, всего 5 баллов).



2. На первой стадии получения амброксида из карвона происходит введение аллильного заместителя в молекулу карвона путем присоединения реактива Гриньяра к сопряженной системе и последующим образованием силилового эфира D. Присоединение метил винилкетона к D по реакции Михаэля (силиловый эфир в этом случае выступает в качестве нуклеофила) носит название реакции Мукаиямы-Михаэля. Последующее аннелирование по Робинсону приводит к образованию E. Вещество F (3 хиральных центра) содержит две метильные группы, что также видно из структуры амброксида. Восстановление кето-группы по Кижнеру-Вольфу сопровождается образованием сопряженной диеновой системы.

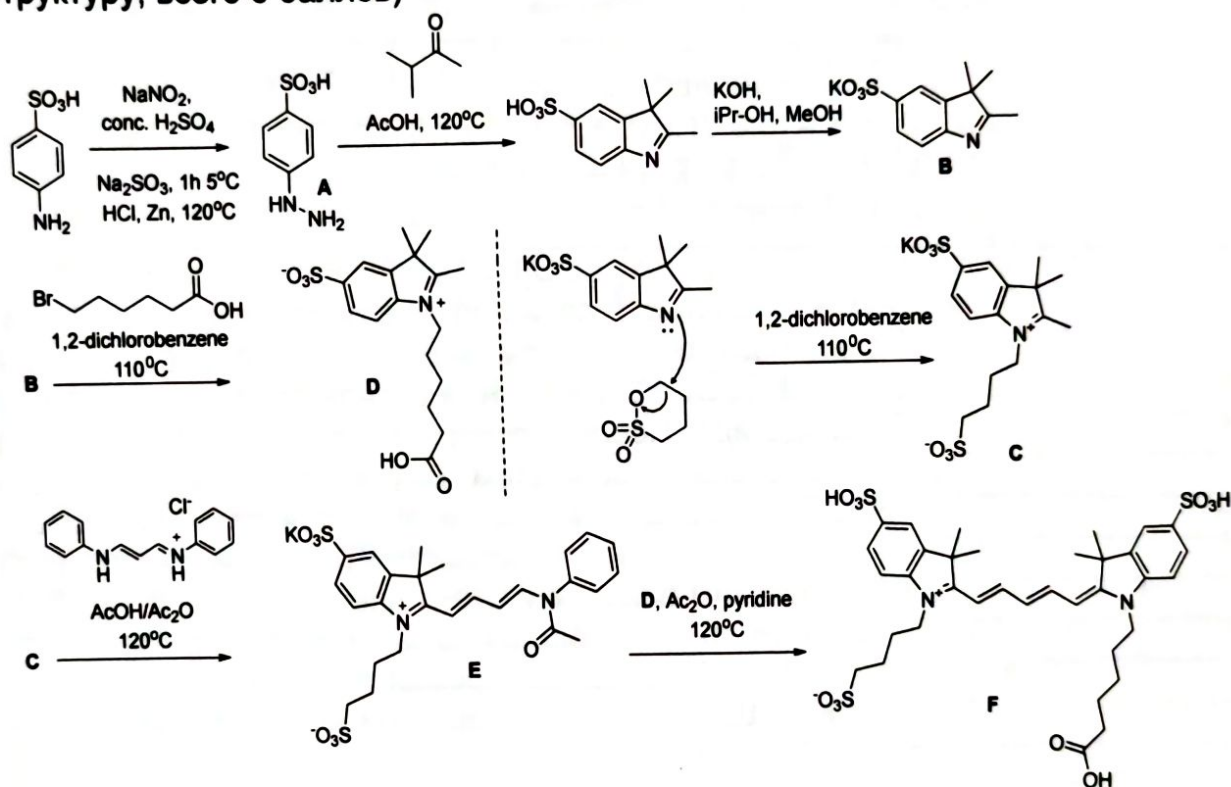


Из брутто-формулы продукта **G** и условий восстановительного озонлиза видно, что **G** должен содержать две гидроксильные группы, причем на следующей стадии происходит окисление одной или обеих диоксидом марганца, который обычно используется для окисления аллильных спиртов. Озонолиз сопровождается внутримолекулярной альдольно-кетоновой конденсацией с замыканием 6-членного цикла и последующим восстановлением кето-группы в сопряженной системе. Количество атомов углерода в брутто-формуле **G** также подтверждает наше предположение и позволяет окончательно установить структуры **G** и **H**. Следующая стадия представляет собой реакцию Манниха и приводит к получению вещества **I**. Из брутто-формулы **J** можно сделать вывод, что *tert*-бутилдиметилсилильная защита ставится только на первичную гидроксильную группу из двух имеющихся, и кроме карбонильной группы литием также восстанавливаются все двойные связи в соединении **I**. Окончательно структуру **J** можно установить, основываясь на известном строении амброксида. Дегидратация **J** (соединение **K**) с последующим снятием силильной защиты приводит к получению продукта **L**, который под действием *para*-толуолсульфоновой кислоты превращается в искомый амброксид (по 1 баллу за структуры **D** – **F**, **H**– **L**, **G** – 2 балла, всего 10 баллов).  $\neq +$

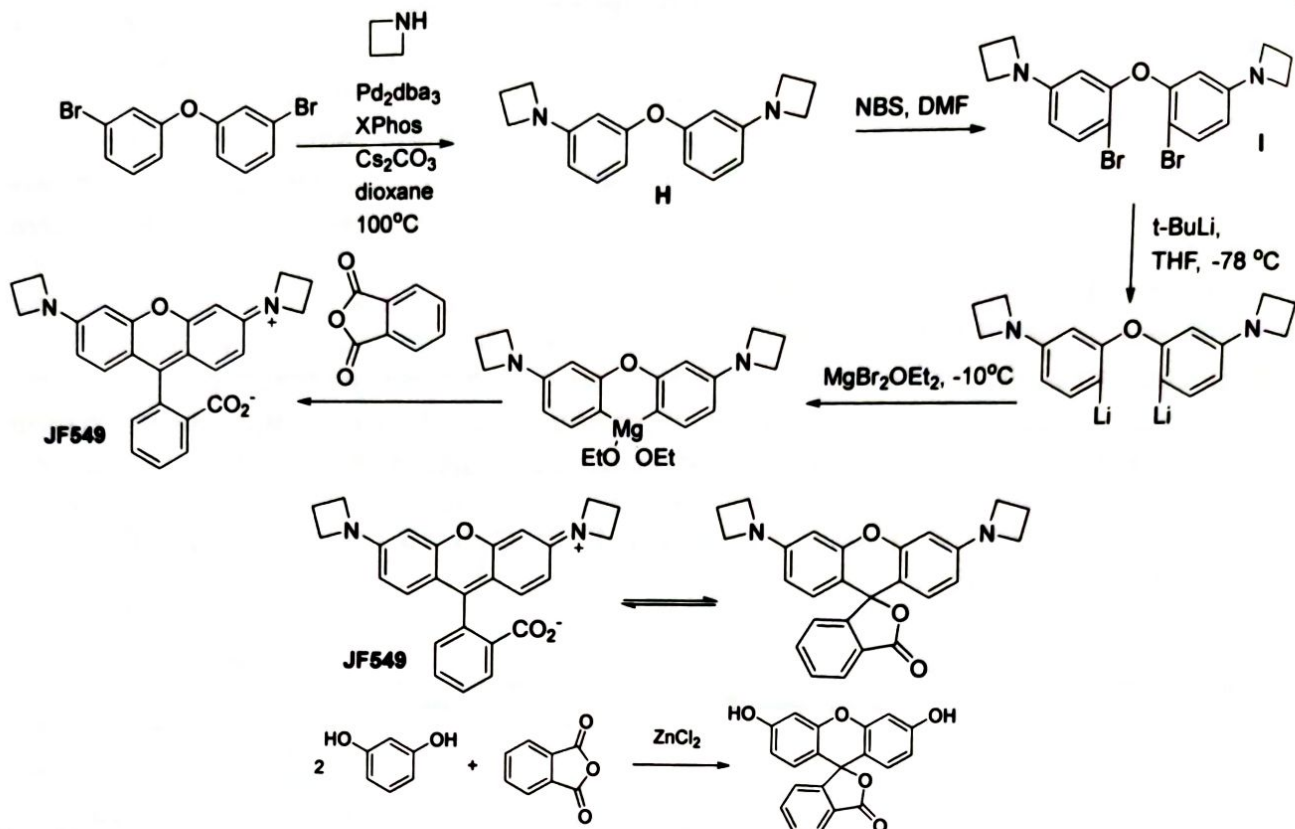
### Задача 3 (автор Илиевский Ф.)

1. Учитывая условия реакции, первая стадия получения **A** включает нитрозирование аминогруппы с последующим восстановлением с получением *p*-фенилгидразинсульфонокислоты. Следующие стадии включают образование гидразона с 3-метилбутанолом и последующий синтез индола по Фишеру с образованием 5-индолилсульфоновой кислоты, которая впоследствии превращается в ее калиевую соль. Тот факт, что массовая доля углерода в **B** составляет 47,63%, еще раз подтверждает тот факт, что **B** содержит калий. Анализ реагентов для синтеза **D** и **C** с использованием алкилкарбоновой

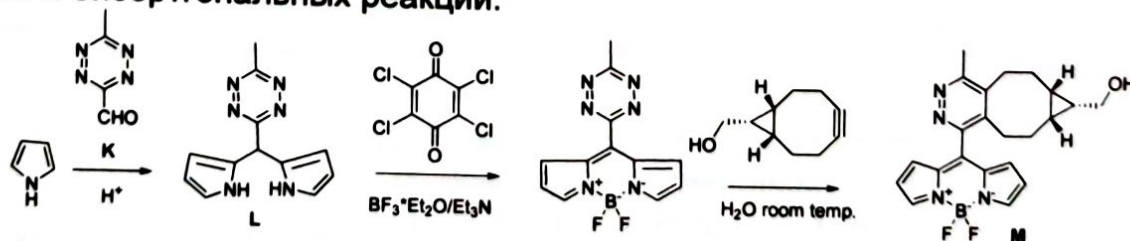
кислоты и циклического сульфоната позволяет сделать вывод, что эти стадии включают N-алкилирование, дающее структурно сходные молекулы, содержащие разные N-алкильные фрагменты. Образование D представляет собой N-алкилирование калиевой соли индола посредством классической S<sub>N</sub>2 реакции с получением соответствующей карбоновой кислоты. Обратите внимание, что калий теряется в форме KBr, чтобы сохранить общую нейтральность молекулы. Получение C следует аналогичной тенденции - циклический сульфонат подвергается нуклеофильной атаке индола с целью получения сульфоната калия. Реакция C с солью иминия дает конъюгированный продукт. Тот факт, что реакцию проводят в уксусном ангидриде, позволяет проводить последующее N-ацетилирование имина. Обратите внимание, что, исходя из массовой доли углерода в F, калия в структуре нет. Наличие полярных групп улучшает растворимость этого цианинового красителя, известного как Sulfo-Cy5. (6 структур, по 1 баллу за структуру, всего 6 баллов)



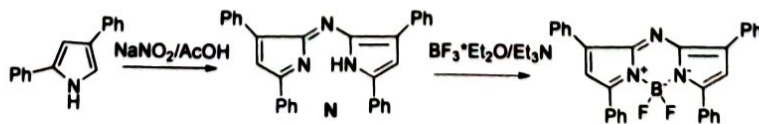
2. Начиная с бромированного дифенилового эфира, первой стадией является катализируемое палладием кросс-сочетание с амином с получением производного N-азетидина H с его последующим дибромированием NBS. Реакция с *t*-BuLi приводит к образованию дианиона с последующим трансметаллированием в присутствии Mg<sup>2+</sup>, который более эффективно реагирует с фталевым ангидридом с получением конечного продукта JF549. (3 структуры, по 1 баллу за каждую, всего 3 балла) Лактонная форма JF549 также принимается. Одностадийный синтез флуоресцеина включает реакцию 2 эквивалентов резорцина и 1 эквивалента фталевого ангидрида в присутствии кислоты Льюиса, например ZnCl<sub>2</sub>. (1 балл)



3. Давайте проанализируем синтез BODIPY, содержащего тетразиновый фрагмент. Зная нуклеофильные свойства пиррола, реакцией 4-метилтетразинового альдегида с пирролом можно получить L, который является предшественником BODIPY. К в данном случае представляет собой 4-метилтетразиновый альдегид. Последующее окисление L и реакция образовавшегося дипиррометена с эфиром  $\text{BF}_3$  приводят к получению целевого красителя BODIPY. Последним этапом является реакция Дильса-Альдера с обращенными электронными требованиями. Тетразин реагирует как диен с напряженным циклическим алкином и отщепляется молекула  $\text{N}_2$ . Этот тип реакций известен как реакции «клик химии» из-за их высокой реакционной способности и специфичности. Нобелевская премия по химии 2022 г. была присуждена М. Мелдалу, К. Б. Шарплессу и К. Бертоцци за их разработку клик-химии и биоортгональных реакций.



В структуре аза-BODIPY азот находится в мезо-положении. Разумно предположить, что вторая стадия аналогична синтезу BODIPY – циклизация с  $\text{BF}_3$ . Следовательно, структура N может быть легко декодирована. Этот предшественник может быть получен нитрозированием исходного дифенилпиррола. (4 структуры по 1 баллу; 2 условия реакций по 0,5 балла, всего 5 баллов).



## Физическая химия

### Задача 1

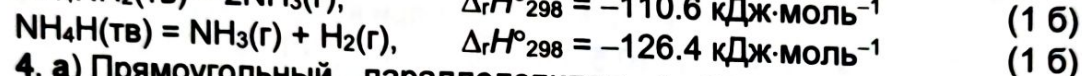
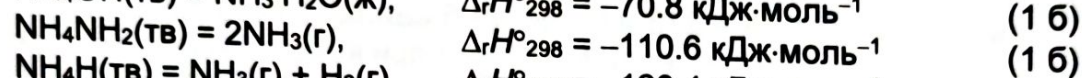
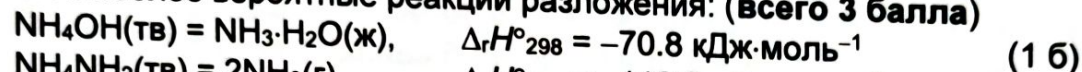
1. В геометрических изомерах *cis(trans)*-[Me(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl содержание en:  $120/(A_{Me} + 226.5) = 0.42$ ,  $A_{Me} = 59.2$  г·моль<sup>-1</sup> и Me-Co (1 балл). Зелёный А – *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl (в катионе Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> есть l) (0.5 балла); фиолетовый В – *cis*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl (в катионе Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> нет l) (0.5 балла). **Всего 2.0 балла**
2. Формула D включает А, HCl и H<sub>2</sub>O, то есть D – Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(HCl)<sub>a</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>. При  $w_{HCl} = w_{H_2O} = 0.1$ ;  $36.5a/(285.7 + 36.5a + 18b) = 18b/(285.7 + 36.5a + 18b)$ , тогда  $2a = b$ ,  $36.5a/(285.7 + 72.5a) = 0.1$  и  $a = 1$  (0.5 балла);  $b = 2$  (0.5 балла). С учётом XRD и <sup>1</sup>H NMR формула D – [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl·H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl (0.5 балла). **Всего 1.5 балла**
3. При [Cl<sup>-</sup>] = 0  $k_{obs} = k_0 = 3.2 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> (0.5 балла). Подставим [Cl<sup>-</sup>] в выражение для  $k_{obs}$ :  $5.5 \cdot 10^{-3} = (3.2 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-3} K \cdot k_{ip}) / (1 + 5 \cdot 10^{-3} K)$  и  $7.0 \cdot 10^{-3} = (3.2 \cdot 10^{-3} + 7.5 \cdot 10^{-2} K \cdot k_{ip}) / (1 + 7.5 \cdot 10^{-2} K)$ . Решая систему уравнений  $2.3 \cdot 10^{-3} + 2.75 \cdot 10^{-5} K = 5 \cdot 10^{-3} K \cdot k_{ip}$  и  $3.8 \cdot 10^{-3} + 5.25 \cdot 10^{-4} K = 7.5 \cdot 10^{-2} K \cdot k_{ip}$ , находим  $k_{ip}$  и K:  $k_{ip} = 7.2 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> (1.5 балла);  $K = 273$  л·моль<sup>-1</sup> (1.5 балла). **Всего 3.5 балла**
4. Данным Brown соответствует  $k_{obs}$ , если  $K[Cl^-] \gg 1$  при высокой концентрации аниона хлора. Тогда  $k_{obs} = k_{ip}$  (0.5 балла). При [Cl<sup>-</sup>] = 0.5 моль·л<sup>-1</sup>  $k_{obs} = (3.2 \cdot 10^{-3} + 7.2 \cdot 10^{-3} \cdot 273 \cdot 15 \cdot 0.5) / (1 + 273 \cdot 15 \cdot 0.5) = 7.2 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> (0.5 балла). При [Cl<sup>-</sup>] = 1.0 моль·л<sup>-1</sup>  $k_{obs} = (3.2 \cdot 10^{-3} + 7.2 \cdot 10^{-3} \cdot 273 \cdot 15 \cdot 1.0) / (1 + 273 \cdot 15 \cdot 1.0) = 7.2 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> (0.5 балла). (Более точные значения  $7.17 \cdot 10^{-3}$  и  $7.18 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> одинаковые в пределах ошибки эксперимента Brown). **Всего 1.5 балла**
5. Для Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>  $\Delta G^\circ = [-1 \cdot 1 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19}) \cdot 2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}] / (4 \cdot 3.14 \cdot 32 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 6.2 \cdot 10^{-10}) = -7002.5$  Дж·моль<sup>-1</sup> (0.5 балла),  $K = \exp[7002.5 / (8.314 \cdot 303.15)] = 15.4$  (0.5 балла), что намного меньше, чем  $K = 273$  у Bosnich, Ingold и Tobe. Для Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>  $\Delta G^\circ = -7002.5 \cdot 2 = 14005$  Дж·моль<sup>-1</sup> (0.5 балла),  $K = \exp[14005 / (8.314 \cdot 303.15)] = 237$  (0.5 балла), что немного ниже, чем у Bosnich, Ingold и Tobe. Возможно, при вычислениях кроме электростатического взаимодействия следует учитывать еще ковалентное. Поэтому в механизме изомеризации лучше использовать Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> (0.5 балла). **Всего 2.5 балла**
6. Учитывая полную диссоциацию Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> и образование ионной пары Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, можно предложить механизм, похожий на предложенный Bosnich, Ingold и Tobe:  
 $cis\text{-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+} + \text{Cl}^-$  (быстро и полностью);  
 $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{trans-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+(k_0)$ ;  $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}, \text{Cl}^- (K)$ ;  
 $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}, \text{Cl}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{trans-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+, \text{Cl}^- (k_{ip})$ ;  
 $\text{trans-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+, \text{Cl}^- \rightarrow \text{trans-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}^- (k_1)$ . **Всего 2.5 балла**
7. Скорость 1-го потока:  $r_0 = k_0[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}][\text{Cl}^-]$ . С учётом стационарного приближения  $k_1[\text{trans-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+, \text{Cl}^-] = k_{ip}[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}, \text{Cl}^-][\text{Cl}^-]$  скорость 2-го потока равна  $r_{ip} = k_1[\text{trans-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+, \text{Cl}^-] = k_{ip}[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}, \text{Cl}^-][\text{Cl}^-]$ . Общая скорость равна сумме:  $r = r_0 + r_{ip} = \{k_0[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}][\text{Cl}^-] + k_{ip}[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}, \text{Cl}^-][\text{Cl}^-]$ . Если Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> полностью диссоциирует, то  $C(\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^+) = C(\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}) = C$  (моль/л).  $C = [\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}] + [\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}, \text{Cl}^-] = [\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}](1 + K[\text{Cl}^-])$ . Мольные доли:  $\alpha(\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}) = 1/(1 + K[\text{Cl}^-])$ ;  $\alpha(\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}, \text{Cl}^-) = K[\text{Cl}^-]/(1 + K[\text{Cl}^-])$  (0.5 балла). Концентрации в уравнении для r равны  $[C](i) = C \cdot \alpha(i)$ . После их подстановки в уравнение скорости:  $r = (k_0 + k_{ip}K[\text{Cl}^-]) \cdot C \cdot [\text{Cl}^-] / (1 + K[\text{Cl}^-])$  (0.5 балла), а  $k_{obs} = (k_0 + k_{ip}K[\text{Cl}^-]) / (1 + K[\text{Cl}^-])$  (0.5 балла). Такое же выражение предложено в механизме Bosnich, Ingold и Tobe. **Всего 1.5 балла**

### Задача 2 (автор Борщевский А. Я.)

1. Ионные радиусы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Rb}^+$  настолько близки, что согласно (1) энергии решётки каждой пары солей почти одинаковы. По определению,  $L_0(\text{NH}_4\text{X}) = \Delta_r H^\circ(0 \text{ K})$  реакции  $\text{NH}_4\text{X}(\text{тв}) = \text{NH}_4^+(\text{г}) + \text{X}^-(\text{г})$ , а  $L_{298} = L_0 - 2RT$ . Отсюда вытекает, что разность  $\Delta_r H^\circ$  солей должна быть близка к разности  $\Delta_r H^\circ(\text{NH}_4^+, \text{г}) - \Delta_r H^\circ(\text{Rb}^+, \text{г})$ . Из данных табл. 3 легко убедиться, что эта постоянная величина равна  $128 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (2 балла).

2. а) Прибавив к  $\Delta_r H^\circ$  соединений рубидия из первых трёх столбцов табл. 3  $128 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , получим искомые значения  $\Delta_r H^\circ$  для аналогичных соединений аммония:  $-290.4$  ( $\text{NH}_4^+\text{OH}^-$ ),  $+18.4$  ( $\text{NH}_4^+\text{NH}_2^-$ ),  $+80.3$  ( $\text{NH}_4^+\text{H}^-$ )  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (0.5 б); б) Неустойчивыми по отношению к элементам являются соединения с положительной  $\Delta_r H^\circ$  (0.5 б) (всего 1 балл).

3. Наиболее вероятные реакции разложения: (всего 3 балла)



4. а) Прямоугольный параллелепипед с разными длинами рёбер (1 б); б) Ячейка с узлами в вершинах параллелепипеда и центрах всех его граней (1 б); в) Молярный объём  $V_m(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = a\cdot b\cdot c\cdot N_A/4 = 451\cdot 558\cdot 7\cdot 970\cdot 10^{-36}\cdot 6.022\cdot 10^{23}/4 = 0.368\cdot 10^{-4} \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1} = 36.8 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Изменение объёма  $\Delta_r V_m = 27.8 - 36.8 = -9 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$  (1 б) (всего 3 балла).  
5. Если  $\Delta_r S^\circ = 0$  и энтальпия образования продукта не зависит от температуры, то  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ = -290.4 + 368.9 = 78.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (0.5 балла).

6. При постоянной температуре  $d(\Delta G) = \Delta V_m dP$ ,  $\Delta(\Delta G) = \Delta V_m \Delta P$ . Фаза  $\text{NH}_4^+\text{OH}^-(\text{тв})$  становится устойчивой по сравнению с  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{тв})$ , когда  $\Delta G$  превращения  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{тв}) = \text{NH}_4^+\text{OH}^-(\text{тв})$  при повышении давления понизится на  $78.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Отсюда  $\Delta P = (-78.5\cdot 10^3 \text{ Дж})/(-9\cdot 10^{-6} \text{ м}^3) = 8.72\cdot 10^9 \text{ Па} = 8.72\cdot 10^4 \text{ бар} = 86060 \text{ атм}$  (3 балла).

7. Вода и аммиак присутствуют на дальних массивных планетах – Юпитер, Сатурн и Уран. На больших глубинах высокое давление может стабилизировать ионную фазу  $\text{NH}_4^+\text{OH}^-(\text{тв})$  (0.33 б за каждую планету) (всего 1 балл).

8. а)  $\Delta_r H^\circ(\text{NH}_4, \text{тв}) = \Delta_r H^\circ(\text{NH}_4^+, \text{г}) = 619 - 500 = 119 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (0.5 б); б)  $\Delta_r H^\circ = -46.1 - 119 = -165 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (0.5 б); Отрицательный знак подразумевает, что металлический аммоний неустойчив по отношению к разложению на газы; в) Не изменится, так как учёт энтропийного фактора при расчёте энергии Гиббса реакции сделает величину ещё более отрицательной (0.5 б) (всего 1.5 балла).

### Задача 3 (автор Карпушкин Е. А.)

1. Энергия кванта возбуждающего излучения  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63\cdot 10^{-34}\cdot 3\cdot 10^8}{365\cdot 10^{-9}} = 5.45\cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ . Именно такую энергию приобретает УН, переходя из основного в возбуждённое состояние; это и есть искомая разница энергии. Энергия кванта испускаемого излучения равна  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63\cdot 10^{-34}\cdot 3\cdot 10^8}{550\cdot 10^{-9}} = 3.62\cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ . Таким образом, энергия излучаемого кванта составляет  $3.62/5.45 = 66.4\%$  от энергии



поглощаемого кванта, а оставшиеся 33.6% теряются в безызлучательных процессах (2 балла).

2. По данным из условия рассчитаем величину  $F(c_{\text{Hg}} = 0)/F(c_{\text{Hg}})$ , входящую в уравнение Штерна–Фольмера:

| $c_{\text{Hg}}, \text{нмоль}\cdot\text{л}^{-1}$ | $F, \text{ усл. ед.}$ | $F(c_{\text{Hg}} = 0)/F(c_{\text{Hg}})$ |
|---|-----------------------|---|
| 0   | 12000                 | 1.000                                   |
| 10  | 11483                 | 1.045                                   |
| 30  | 10573                 | 1.135                                   |
| 60  | 9449                  | 1.270                                   |
| 90  | 8541                  | 1.405                                   |

Видно, что данный параметр линейно зависит от концентрации ртути в растворе, причём на каждые  $10 \text{ нмоль}\cdot\text{л}^{-1}$  прирост составляет 0.045. Тогда в соответствии с уравнением Штерна–Фольмера  $K_{\text{SV}} = 4.5 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$  (2 балла).

3. Если погрешность определения  $F$  равна 5%, то максимальная интенсивность флуоресценции, достоверно отличная от значения в отсутствие ртути (12000), равна  $12000 \cdot 0.95 = 11400$ . Тогда по уравнению Штерна–Фольмера

$$c_{\text{Hg}} = \frac{1}{K_{\text{SV}}} \left( \frac{F(c_{\text{Hg}}=0)}{F(c_{\text{Hg}})} - 1 \right) = \frac{1}{4.5 \cdot 10^6} \left( \frac{12000}{11400} - 1 \right) = 1.17 \cdot 10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \quad \text{или} \\ 11.7 \text{ нмоль}\cdot\text{л}^{-1} \quad (2 \text{ балла}).$$

4. По условию, интенсивность возбуждающего излучения уменьшилась на 40%. Этому соответствует оптическая плотность  $A = -\lg \frac{0.6}{1} = 0.222$ . Излучающий объём находится в центре кюветы, поэтому данная оптическая плотность соответствует оптическому пути 1 см. Тогда концентрация железа(III) равна  $c(\text{Fe}) = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.222}{2000 \cdot 1} = 1.11 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (3 балла).

5. Расчет, аналогичный предыдущему вопросу, даёт оптическую плотность раствора  $A = -\lg \frac{0.97}{1} = 0.013$  и концентрацию железа  $c(\text{Fe}) = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.013}{2000 \cdot 1} = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Это концентрация не связанного в комплекс ионов железа(III), так как по условию комплекс бесцветный. В соответствии с определением константы устойчивости комплекса и с учётом общей концентрации железа  $1.11 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $10^{-8.5} = \frac{(1.11 \cdot 10^{-4} - 6.5 \cdot 10^{-6})}{6.5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{14} \cdot 3.8 \cdot [\text{Citr}]}$  и  $[\text{Citr}] = 0.32 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . По сравнению с этой концентрацией можно пренебречь цитратом, связанным в комплекс, и тогда количество лимонной кислоты в 100 мл раствора равно 0.032 моль (3 балла).

6. Так как интенсивность флуоресценции даже после комплексообразования железа несколько снижена ( $12000 \cdot 0.97 = 11640$ ), максимальная интенсивность флуоресценции, однозначно свидетельствующая о присутствии ртути(II) при возможном присутствии железа(III) равна  $11640 \cdot 0.95 = 11058$ . По уравнению Штерна–Фольмера, такой интенсивности соответствует концентрация ртути(II)  $c_{\text{Hg}} = \frac{1}{4.5 \cdot 10^6} \left( \frac{12000}{11058} - 1 \right) = 1.89 \cdot 10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  или  $18.9 \text{ нмоль}\cdot\text{л}^{-1}$  (2 балла).

7.  $4\text{Hg}^{2+} + 4\text{F}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Hg}_2\text{F}_2 + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$  (1 балл).

13,50.  
13-13,50.

## Неорганическая химия

### Задача 1 (автор М.С. Лиханов)

1. Для  $n = 1.6305$  получим  $d = (1.6305 - 1.2078)/0.1152 = 3.67 \text{ г/см}^3$ . Из приведенного списка минералов плавать на поверхности раствора Клеричи будут минералы, имеющие меньшую плотность: гранат ( $3.48 \text{ г/см}^3$ ), алмаз ( $3.55 \text{ г/см}^3$ ) и кварц ( $2.62 \text{ г/см}^3$ ). Мирабилит будет растворяться в растворе Клеричи. (0.5 балла за расчет, по 0.2 балла за каждый верный выбор, 0 баллов в случае выбора всех минералов. Всего 1.1 балла)

2. Поскольку в центре куба находится центр инверсии, то состав всей элементарной ячейки может быть выражен составом одного октанта. Состав октанта  $M_4O_6$ , следовательно брутто-формула оксида  $M_2O_3$ . Состав всей элементарной ячейки  $8M_4O_6$ , а следовательно число формульных единиц  $Z(M_2O_3) = 16$ . (0.5 баллов за расчет, 0.2 балла за брутто-состав, 0.2 балла за число формульных единиц. Всего 0.9 балла).

3. Раствор Клеричи представляет собой смесь формиата и малоната таллия(+1). Сегодня этот раствор уже не используют из-за высокой токсичности таллия. На таллий также указывают и описанные в задаче свойства неизвестного металла – нерастворимый черный сульфид, возможность окисления до более высокой, но при этом неустойчивой степени окисления. Высший оксид окисляет соляную кислоту с выделением хлора, а при разбавлении полученного раствора выпадает белый осадок – очевидно, что это хлорид таллия(+1). Таким образом,  $M - Tl$ .

Запишем уравнения упомянутых реакций. Выпадение осадка сульфида:  
 $2HCOOTl + (NH_4)_2S = Tl_2S + 2(NH_4)HCOO$  (0.5 балла),  $A - Tl_2S$ .

Образование оксида таллия(+3):

$2TlNO_3 + 2Cl_2 + 6KOH = Tl_2O_3 + 2KNO_3 + 4KCl + 3H_2O$  (0.5 балла),  $B - Tl_2O_3$ .

Оксид таллия  $Tl_2O_3$  окисляет соляную кислоту, при этом образуется раствор комплексной соли:  $Tl_2O_3 + 8HCl = 2H[TlCl_2] + 2Cl_2 + 3H_2O$  (1 балл, 0.5 балла в случае записи в продуктах  $TlCl$ ) При разбавлении водой комплекс разрушается и формированием нерастворимого в воде хлорида таллия(+1):  $H[TlCl_2] + H_2O = TlCl + HCl$ ,  $C - TlCl$ . При окислении  $TlCl$  хлором образуется высший хлорид:  $TlCl + Cl_2 = TlCl_3$ ,  $D - TlCl_3$ .

Два хлорида вместе образуют вещество  $E$ , состав которого  $Tl_2Cl_3$  ( $\omega(Cl) = 20.7\%$ ).  $3TlCl + TlCl_3 = 2Tl_2Cl_3$  (0.5 балла) (по 0.5 баллов за каждое неизвестное вещество, всего 3 балла, за реакции всего 2.5 балла. Всего 5.5 баллов)

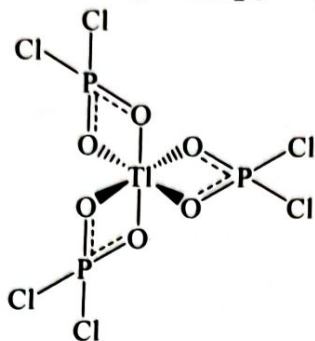
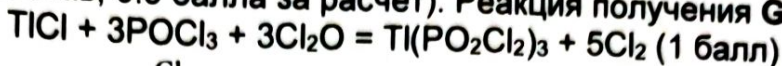
4. В составе  $Tl_2Cl_3$  таллий находится в двух степенях окисления +1 и +3, поэтому верно записывать состав  $Tl_2Cl_3$  как удвоенный  $Tl_4Cl_6$  или  $Tl_3[TlCl_6]$  (0.5 балла). В этом хлориде  $Tl^{+3}$  находится в октаэдрическом окружении, то есть образует анион  $[TlCl_6]^{3-}$ . В воде диссоциирует на ионы:  $Tl_3[TlCl_6] = 3Tl^+ + [TlCl_6]^{3-}$  или  $Tl_3[TlCl_6] + 18H_2O = 3[Tl(H_2O)_6]^{3+} + [TlCl_6]^{3-}$  (0.5 балла).

5. Электропроводность раствора соли зависит от числа частиц, на которые соль диссоциирует. Тогда, соли можно расположить в следующий ряд:  
 $NaCl < CaCl_2 < Tl_3[TlCl_6]$  (0.5 балла)

6. Реакция получения  $Tl_4Cl_6$ , используя в качестве окислителя озон в  $POCl_3$ :  
 $4TlCl + O_3 + POCl_3 = Tl_4Cl_6 + O_2 + PO_2Cl$  (1 балл)

Найдем молярную массу другого газа-окислителя  $F$ ,  $M(F) = 3.88 \cdot 22.4 = 87 \text{ г/моль}$  (0.5 балла). Скорее всего неизвестный газ содержит хлор, тогда его состав  $Cl_2O$  – оксид хлора(+1), действительно, буровато-желтый ядовитый газ

(0.5 балла). Вещество **G** состоит из молекул, в которых таллий находится в октаэдре. Поскольку молекула имеет только 2 оптических изомера можно предположить, что таллий окружен тремя бидентатными лигандами. Такими лигандами могут быть анионы  $\text{PO}_2\text{Cl}_2^-$  (фосфор не изменяет степень окисления), так как известно, что растворитель также вступает в реакцию. Состав **G**  $\text{Tl}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)_3$  подтверждается приведенной массовой долей фосфора (0.5 балла за состав, 0.5 балла за расчет). Реакция получения **G**:

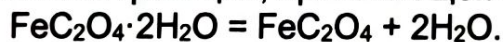


Строение **G** (1 балл):

7. Один из способов синтеза  $\text{Cl}_2\text{O}$  – пропускание хлора над свежесажженным сухим  $\text{HgO}$ :  $3\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{Cl}_2\text{O} + \text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  (1 балл)

### Задача 2 (автор Хвалюк В.Н.)

1. Состав **A** –  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Молярная масса  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна 180 г/моль. Потеря массы в 20 % для 1 моль **A** равна  $180 \cdot 0.20 = 36$  г. Это соответствует массе 2 моль воды. Уравнение реакции, протекающей на первой стадии:



Вещество **B** –  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ . (по 1 баллу за **A**, **B**, уравнение, всего 3 балла)

2. На второй стадии при разложении 1 моль **B** (144 г) образуется примерно  $144 \cdot 0.535 = 77$  г вещества **C**. Понятно, что все железо (1 моль или 56 г), которое содержалось в **B**, осталось в составе твердой фазы (вещество **C**), а в газовую фазу могли перейти атомы углерода и кислорода. На долю остальных атомов (кроме железа) в 1 моль **C** приходится  $(77 - 56) = 21$  г. С учетом большого сродства железа к кислороду, можно допустить, что это атомы кислорода. Тогда их количество составит примерно  $21/16 = 1.32$  моль. В веществе **C** на 1 моль **Fe** приходится примерно 1.32 моль **O**, что примерно соответствует стехиометрии  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Уравнение разложения **B**:



Вещество **C** –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (по 1 баллу за **C** и уравнение)

Сложно представить какую-либо реакцию между  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  и  $\text{CO}_2$ . С учетом высокой восстановительной способности  $\text{CO}$  при высокой температуре более вероятным представляется протекание реакции между  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  и  $\text{CO}$ . В этом случае суть реакции может сводиться к превращению  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ :



Из 1 моль **B** (144 г) образуется примерно  $144 \cdot 0.42 = 60.5$  г вещества **D**, из которых 56 г приходится на **Fe** и  $(60.5 - 56) = 4.5$  г на остальные атомы. Поскольку по условию **D** является бинарным, то этими атомами могут быть только **C** или **O** (других атомов в системе нет).

В случае **O** имеем  $4.5/16 = 0.3$  и в **D** на 1 моль **Fe** приходится 0.3 моль **O**, что приводит к составу  $\text{Fe}_3\text{O}$ . В случае **C** имеем  $4.5/12 = 0.375$  и в **D** на 1 моль **Fe** приходится 0.375 моль **C**, что примерно соответствует стехиометрии  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Уравнение превращения В:  $3\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + 7\text{CO}_2$ .  
 Вещество D –  $\text{Fe}_3\text{C}$ . (по 1 баллу за D и уравнение, всего 4 балла)

3. Реакции, протекающие на третьей стадии:  $\text{Fe}_3\text{C} = 3\text{Fe} + \text{C}$ .  
 Для превращения С в конечный продукт ( $\text{FeO}$ ) идеально подходит  $\text{CO}$ :  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ .

Вещество E –  $\text{FeO}$ . (по 1 баллу за E и каждое уравнение, всего 3 балла)  
 4. В случае недостатка железа формула будет  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , в случае избытка кислорода –  $\text{FeO}_{1+y}$ .  $M(\text{Fe}) = 55.85$  г/моль.  $M(\text{O}) = 16.00$  г/моль.

Для первого случая:  $\frac{16,00}{55.85 \cdot (1-x) + 16.00} = 0.2336$ .

Решая это уравнение, получим  $x = 0.060$  и формула вещества  $\text{Fe}_{0.940}\text{O}$ .

Для второго случая:  $\frac{16.00 \cdot (1+y)}{55.85 + 16.00 \cdot (1+y)} = 0.2336$ .

Решая это уравнение, получим  $y = 0.064$  и формула вещества  $\text{FeO}_{1.064}$ .  
 (по 1 баллу за каждую формулу, всего 2 балла)

5. Для установления истинной формулы рассчитаем плотность вещества для двух составов:  $\text{Fe}_{0.940}\text{O}$  и  $\text{FeO}_{1.064}$ . В структуре  $\text{NaCl}$  на 1 элементарную ячейку приходится 4 формульные единицы.

$$M(\text{Fe}_{0.940}\text{O}) = 55.85 \cdot 0.940 + 16.00 = 68.50 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{FeO}_{1.064}) = 55.85 + 16.00 \cdot 1.064 = 72.87 \text{ г/моль}.$$

Теоретическая плотность  $\text{Fe}_{0.940}\text{O}$  равна:

$$\frac{4 \cdot M(\text{Fe}_{0.940}\text{O})}{a^3 \cdot N_A} = \frac{4 \cdot 68.50}{(4.307 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 5.70 \text{ г/см}^3.$$

Теоретическая плотность  $\text{FeO}_{1.064}$  равна:

$$\frac{4 \cdot M(\text{FeO}_{1.064})}{a^3 \cdot N_A} = \frac{4 \cdot 72.87}{(4.307 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 6.06 \text{ г/см}^3.$$

Первая величина совпадает с экспериментальной плотностью, приведенной в условии. Это означает, что истинная формула образца –  $\text{Fe}_{0.940}\text{O}$  (дефицит железа). (по 1 баллу за каждую величину и итоговую формулу, всего 3 балла)

**Задача 3 (автор Шварцман В.Е.)**

1. Исходя из электронейтральности в уравнении  $\text{M}^{n+} + (n-2)\bar{e} = \text{M}^{(n-1)+}$  имеем  $n - n + 2 = n - 1$  и  $n = 3$  (0.5 балла). Число неспаренных электронов ( $\bar{e}$ )  $X = 2S$  находим из  $\mu = [2S(2S + 2)]^{1/2}$ ;  $4.90^2 = (X + 2)X$ ;  $X = 4\bar{e}$  (0.5 балла). Число валентных электронов в случае  $t_{2g}^3 e_g^1$  конфигурации равно  $n + X = 3 + 4 = 7\bar{e}$  (0.25 балла) и металл подгруппы Mn, а в случае  $t_{2g}^4 e_g^2$  равно  $n + X = 3 + 6 = 9\bar{e}$  (0.25 балла) и металл подгруппы Co.

Слегка розоватый осадок – гидроксид металла  $\text{M}(\text{OH})_2$ , образующийся по реакции:  $\text{M}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{M}(\text{OH})_2$ , а число моль гидроксида  $v_1 = 4.45 / (A_M + 34)$ . Со временем, после потери  $\text{H}_2\text{O}$ , должно было остаться  $\Delta m = 4.45 - 0.45 = 4.00$  г осадка, что меньше, чем  $m = 4.40$  г бурого осадка, содержащего стабилизирующую группу MO. Это возможно, если идет окисление кислородом воздуха с образованием  $\text{MO}_z(\text{OH})_{3-2z}$  со ст. ок. металла +3, число моль которого  $v_2 = 4.40 / (A_M + 51 - 18z)$ . Так как в процессе реакции  $v_2 = v_1$  имеем  $4.45 / (A_M + 34) = 4.40 / (A_M + 51 - 18z)$  и  $A_M = 1602z - 1547$  (2 балла). При  $z = 1$   $A_M = 55$  г/моль и металл M – Mn (0.5 балла). Всего 4 балла.

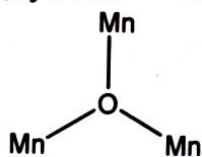
2. Известно, что  $\text{Mn}^{3+}$  окисляет в кислой среде даже  $\text{H}_2\text{O}$ , что можно подтвердить вычислением  $E_3^0$  для реакции:  $4\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .

Учитывая, что  $Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$  ( $E_1^0 = 1.52V$ ) и  $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$  ( $E_2^0 = 1.23V$ ), получим  $E_3^0 = E_1^0 - E_2^0 = 1.52 - 1.23 = 0.29 (V) > 0$ , идет окисление (1 балл).

Величина энергии Гиббса для реакции окисления воды комплексом  $4MnL_x^{(3-x)+} + 2H_2O = 4MnL_x^{(2-x)+} + O_2 + 4H^+$  ( $\Delta G^0$ ) связана с энергиями Гиббса реакций комплексообразования  $Mn^{3+} + xL^- = MnL_x^{(3-x)+}$  ( $\Delta G_x^0 = -RT \ln \beta_x$ );  $Mn^{2+} + xL^- = MnL_x^{(2-x)+}$  ( $\Delta G_y^0 = -RT \ln \beta_y$ ) и реакции окисления  $4Mn^{3+} + 2H_2O = 4Mn^{2+} + O_2 + 4H^+$  ( $\Delta G_3^0 = -4FE_3^0$ ) уравнением  $\Delta G^0 = 4\Delta G_y^0 + \Delta G_3^0 - 4\Delta G_x^0$ . Для стабилизации  $Mn^{3+}$  в растворе необходимо, чтобы  $\Delta G^0 > 0$ , а минимальное значение  $\ln \beta_x - \ln \beta_y$  будет при  $\Delta G^0 = 0$ . Тогда  $4\Delta G_x^0 - 4\Delta G_y^0 = \Delta G_3^0$  и  $\ln \beta_x - \ln \beta_y = FE_3^0/RT = (96485 \cdot 0.29)/(8.314 \cdot 298.15) = 11.29$ . (1 балл). Всего 2 балла.

3. Черные кристаллы В имеют состав  $[Mn_aO_b(CH_3COO)_2aPy_a]$  и число моль  $v_1 = 3.01/0.60 \cdot 0.65 \cdot (252a + 16b)$ . Исходный ацетат  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  взят с  $v_2 = 7.35/245 = 0.03$  моль. Для реакции образования комплекса В  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow [Mn_aO_b(CH_3COO)_2aPy_a]$   $7.72/(252a + 16b) = 0.03$  и  $3b = a$ . При  $b = 1$  (0.5 балла)  $a = 3$  (0.5 балла). Формула  $A^+$  -  $[Mn_3O(CH_3COO)_6Py_3]^+$  (1 балл), ст. ок. марганца -  $3Mn^{+3}$  (0.5 балла); молекулярная формула комплекса В -  $[Mn_3O(CH_3COO)_6Py_3]$  (0.5 балла), ст. ок. марганца -  $2Mn^{+3}$  и  $1Mn^{+2}$  (0.5 балла). Ионное уравнение реакции получения  $[Mn_3O(CH_3COO)_6Py_3]^+$  в коричневом растворе (0.5 балла):

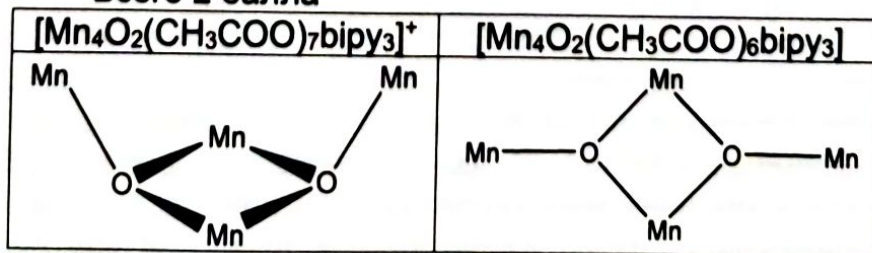
$2Mn^{+2} + 15Py + MnO_4^- + 16CH_3COO^- + 14CH_3COOH = 5[Mn_3O(CH_3COO)_6Py_3]^+ + 7H_2O$   
Если углы в  $Mn_3O$  около  $120^\circ$ , а длины связей  $1.82 \text{ \AA}$  и  $2.15 \text{ \AA}$ , то 3 атома Mn расположены в вершинах равнобедренного треугольника. Одна из связей длиннее, так как радиус  $Mn^{+2} > Mn^{+3}$ . Структурная формула  $Mn_3O$ :



(1 балл) Всего 5 баллов

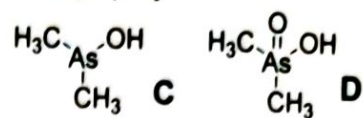
4. В 100 г  $D^+$ :  $v(Mn) : v(N) : v(O) = 19.4/55 : 7.41/14 : 22.6/16 = 0.353 : 0.529 : 1.41 = 1 : 1.5 : 4$ . Так как весь Py замещен на  $bipy$ , то число моль N должно быть четным, а это возможно для  $v(Mn) : v(N) : v(O) = 4 : 6 : 16$ . Тогда группа  $Mn_4O_2 - Mn_4O_2$  (1 балл), а 14O входят в  $7CH_3COO^-$  и формула  $D^+$  -  $[Mn_4O_2(CH_3COO)_7bipy_3]^+$  (0.25 балла), ст. ок.  $4Mn^{+3}$  (0.25 балла). В случае E:  $v(Mn) : v(N) : v(O) = 20.5/55 : 7.82/14 : 20.9/16 = 0.373 : 0.559 : 1.31 = 1 : 1.5 : 3.5 = 4 : 6 : 14$ . Исходя из этого, молекулярная формула E -  $[Mn_4O_2(CH_3COO)_6bipy_3]$  (0.25 балла), ст. ок.  $2Mn^{+3}$  и  $2Mn^{+2}$  (0.25 балла). Всего 2 балла

5. Учитываем, что основа в обоих комплексах  $Mn_2O_2$  - ромб с  $l_{M-O} = 1.88 \text{ \AA}$  и углами  $MnOMn 97^\circ$  и  $OMnO 83^\circ$ . В  $[Mn_4O_2(CH_3COO)_6bipy_3]$  есть еще 2 связи с  $l_{M-O} = 2.10 \text{ \AA}$  и углом  $O...OMn 180^\circ$  в плоскости ромба и есть центр симметрии, а в комплексе  $[Mn_4O_2(CH_3COO)_7bipy_3]^+$  есть еще 2 связи с  $l_{M-O} = 2.10 \text{ \AA}$  и углом  $O...OM 130^\circ$  не в плоскости ромба и нет центра симметрии (по 1 баллу за структуру). Всего 2 балла



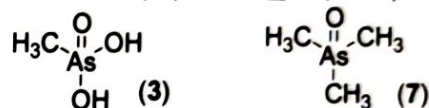


X – мышьяк ( $A_r = 74.92$ ) и кислород ( $\Delta M = 16.00$  г/моль). Зная общее число элементоорганических кислот –  $C_2H_7AsO$  (C) и  $C_2H_7AsO_2$  (D, какодиловая кислота) (по 1.5 балла, всего 3 балла):

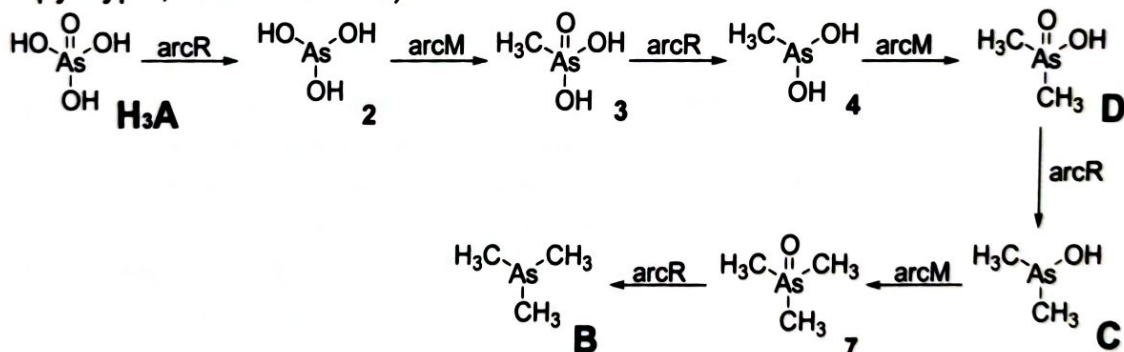


5. На остаток молекулярной массы в B (после исключения атомной массы As) приходится 45.0 г/моль; с учетом наличия метильных групп в C и D можно заключить, что B – триметиларсин,  $(CH_3)_3As$ . Так как значение относительной электроотрицательности As ниже, чем у углерода, то OS As в B составляет +3. Отсюда динамика изменения OS As в цепи превращений соответствует варианту (2) из ответа на вопрос 2. Трехосновная кислота  $H_3A$ , содержащая один атом As с OS +5 и наличествующая в морской воде, может быть только неорганическим соединением – это ортомышьяковая кислота,  $H_3AsO_4$ .

Информация о числе ферментов, задействованных в метаболическом пути, указывает на то, что в рамках превращения  $H_3A \rightarrow B$  происходят однотипные реакции: метилирование и окисление/восстановление (или их комбинация в рамках действия одного фермента). Обратив внимание на постепенное нарастание числа метильных групп по мере продвижения по цепи, можно расставить три соединения:  $H_3AsO_4 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow C_2H_7AsO_2(D) \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow (CH_3)_3As$ . Исходя из того же посыла (число метильных групп; OS As +5), находим структуры 3 и 7:



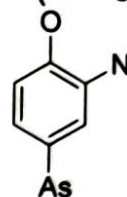
Теперь с учетом схожести переходов  $H_3A \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 4$  с реакцией  $D \rightarrow C$  можно установить всю схему (arcR – арсенатредуктаза, arcM – арсенитметилтрансфераза) (по 1 баллу за  $H_3A$  и B, по 0.25 балла за остальные структуры, всего 3 балла):



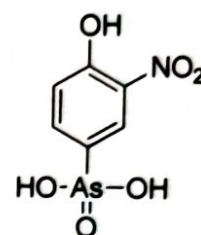
6. Ортомышьяковая кислота по размерам и кислотности схожа с ортофосфорной кислотой  $H_3PO_4$ , метаболиты которой играют ключевую роль в большом числе облигатных для жизнедеятельности биохимических процессов. Поэтому клетка должна иметь ионный канал для транспорта из окружающей среды фосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ) преимущественно в виде гидрофосфат-иона  $HPO_4^{2-}$ . Через данный канал внутрь клетки проникает и ортомышьяковая кислота в виде  $HAsO_4^{2-}$  (1 балл).

7. Непосредственно с атомами C бензольного кольца в Z могут быть связаны атомы N, O и X (6 атомов C образуют бензольное кольцо). Если предположить, что Z не содержит связей C-N и C-X, для него возможны только связи C-O, и сумма произведений из условия должна быть кратна 8 (атомный номер O), что не так ( $\frac{86}{8} \notin N$ ) (0.25 балла за указание всех атомов, 0.75 за доказательство, всего 1 балл).

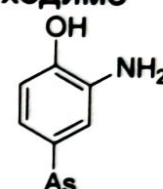
8. Атом As связан непосредственно с атомом С бензольного кольца и входит в состав старшего заместителя. Тогда сумма произведений оставшихся заместителей составляет  $86 - 33 \cdot 1 = 53$ . Ввиду нечетности полученного значения, N (в виде Z = 7) обязательно присутствует в сумме, так как O (Z = 8) при любом расположении и числе атомов будет генерировать четные числа. После перебора двух вариантов (N имеет локант или 3, или 5) устанавливаем, что N и O связаны с третьим и четвертым атомами С бензольного кольца, соответственно. Фрагмент молекулы Z выглядит следующим образом:



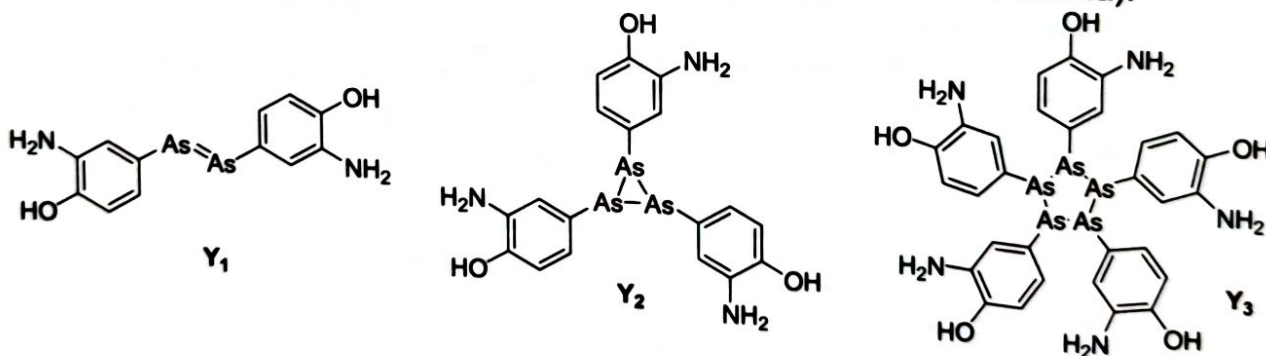
Остается разнести 3 атома Н и 5 атомов О по трем заместителям. К кислороду однозначно уходит один атом Н, к азоту – два атома О (в других случаях атом As имеет экстремальные OS), поэтому структура Z (1.5 балла):



9. С учетом симметрии структур (все атомы As эквивалентны) необходимо осуществить поиск общего знаменателя для трех приведенных цифровых значений: 366, 549 и 915. Это значение 183, которое соответствует фрагменту молекулы ( $C_6H_6ONAs$ ), образуемому в условиях неселективного восстановления Z дитионитом (в том числе происходит восстановление мышьяка до As (III)):

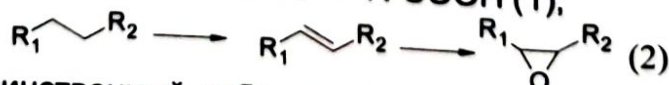


Димер, тример и пентамер с эквивалентными атомами As являются возможными структурами Y, лекарственного препарата сальварсан, ранее использовавшегося в лечении сифилиса и африканского трипаносономоза (сонной болезни) (по 0.5 балла за каждую структуру, всего 1.5 балла):



### Задача 2 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. При переходе A → B дельта молекулярной массы соответствующих веществ составляет 2 г/моль, что может соответствовать процессу дегидрирования. На следующей стадии отмечается увеличение молекулярной массы продукта по сравнению с таковой для субстрата на 16 г/моль, формально соответствующее присоединению атома кислорода. Два варианта трансформации фрагментов молекул, отвечающие данным рассуждениям (по 0.5 балла за вариант, всего 1 балл):



2. Так как E – единственный субстрат фермента, катализирующего переход E → F, то газ, выделяющийся в ходе реакции, должен иметь молекулярную массу 44 г/моль или кратное значение. Это CO<sub>2</sub>, так как образование C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> или



$N_2O$  в биологических системах крайне маловероятно. Исходя из равенства мольных долей С в Е и F, можно составить следующее уравнение, где  $n$  – число атомов С в Е,  $m$  – общее число атомов в Е:  $n/m = (n - 1)/(m - 3)$ . Тогда  $n = m/3$ , т.е. мольная доля С в D-F составляет 33% (1.5 балла).

3. Мольное отношение  $n(C):n(\text{все оставшиеся элементы в сумме})$  для F равно 1:2. Так как на основании приведенной информации можно однозначно установить степень ненасыщенности F, то его элементный состав должен быть ограничен С, Н и Hal (экзотические варианты отбрасываем ввиду неприменимости их в биологических системах). Отсюда степень ненасыщенности F совпадает с таковой для алкенов и равна единице (1 балл).

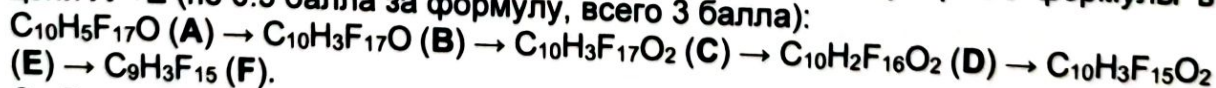
4. Для выполнения условия равенства мольных долей углерода в D и E в их молекулярных формулах атомы одного элемента ( $E_{11}$ ) должны заменять равное число атомов другого элемента ( $E_{12}$ ). Именно в таком случае суммарное количество всех атомов в молекулах останется неизменным при постоянном количестве атомов С. В случае если углерод является  $E_{11}$  ( $E_{12}$  он не может быть из-за значения  $M(D) - M(E)$ ), то невозможно получить разумную атомную массу  $E_{12}$ :  $(18 - 12)/2 = 3$ . Другими словами,  $A_r(E_{11}) - A_r(E_{12}) = 18/n$ , где  $n$  – число заменяемых атомов каждого элемента. Среди четырех элементов, из которых очевидно состоят D и E, два – водород и кислород – могут претендовать на роль  $E_{11}$  и  $E_{12}$  (но не вместе); перебор вариантов позволяет определить четвертый элемент – фтор ( $E_{11}=F, E_{12}=H$  при  $n=1$ ). Дельта молекулярной массы в 20 г/моль при переходе  $C \rightarrow D$  соответствует элиминации фтороводорода HF (по 1 баллу за элемент, всего 2 балла).

5. F – фторзамещенный алкен (наличие атомов других галогенов в молекуле невозможно ввиду ограничений числа элементов, участвующих в образовании D). Тогда справедлива система уравнений ( $x$  – число атомов Н,  $y$  – число атомов F,  $z$  – число атомов С):

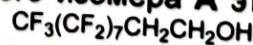
$$\begin{cases} x + 19 \cdot y + 12 \cdot z = 396 \\ x + y = 2 \cdot z \end{cases}$$

Упрощая, получаем:  $7 \cdot x + 25 \cdot y = 396$ . В целых числах возможны три решения и, соответственно, три молекулярные формулы:  $C_{27}H_{53}F$ ,  $C_{18}H_{28}F_8$  и  $C_9H_3F_{15}$ , но только последний в ряду вариант содержит менее 15 атомов углерода.

Так как E – карбоновая кислота, которая может ферментативно отщеплять  $CO_2$ , а переходы  $C \rightarrow D$  и  $D \rightarrow E$  не затрагивают карбоксильную группу, то С – тоже карбоновая кислота. Принимая во внимание нужный вариант из ответа на первый вопрос задачи, можем восстановить все молекулярные формулы в цепи A → E (по 0.5 балла за формулу, всего 3 балла):



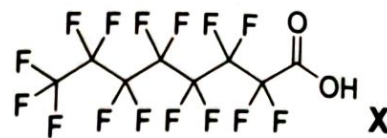
6. Во-первых, следует заметить, что сумма обеих цифр в соотношении (например,  $8+2 = 10$  для A) равна числу атомов углерода в соединении. Во-вторых, химизм процессов (особенно  $D \rightarrow E$ ) наводит на мысль, что первая цифра отражает число атомов С, связанных с фтором, вторая – число оставшихся атомов С. Для произвольного структурного изомера А это может



быть представлено следующим образом (1.5 балла):

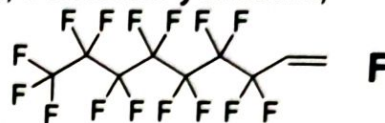
7. В продукте окисления G – соединении X – содержатся семь фторированных атомов углерода; для фрагмента  $CF_3(CF_2)_6$  молекулярная масса составляет

369 г/моль. Остаток, включающий атомную массу одного атома С, составляет 45 г/моль, тем самым X – перфтороктановая кислота:

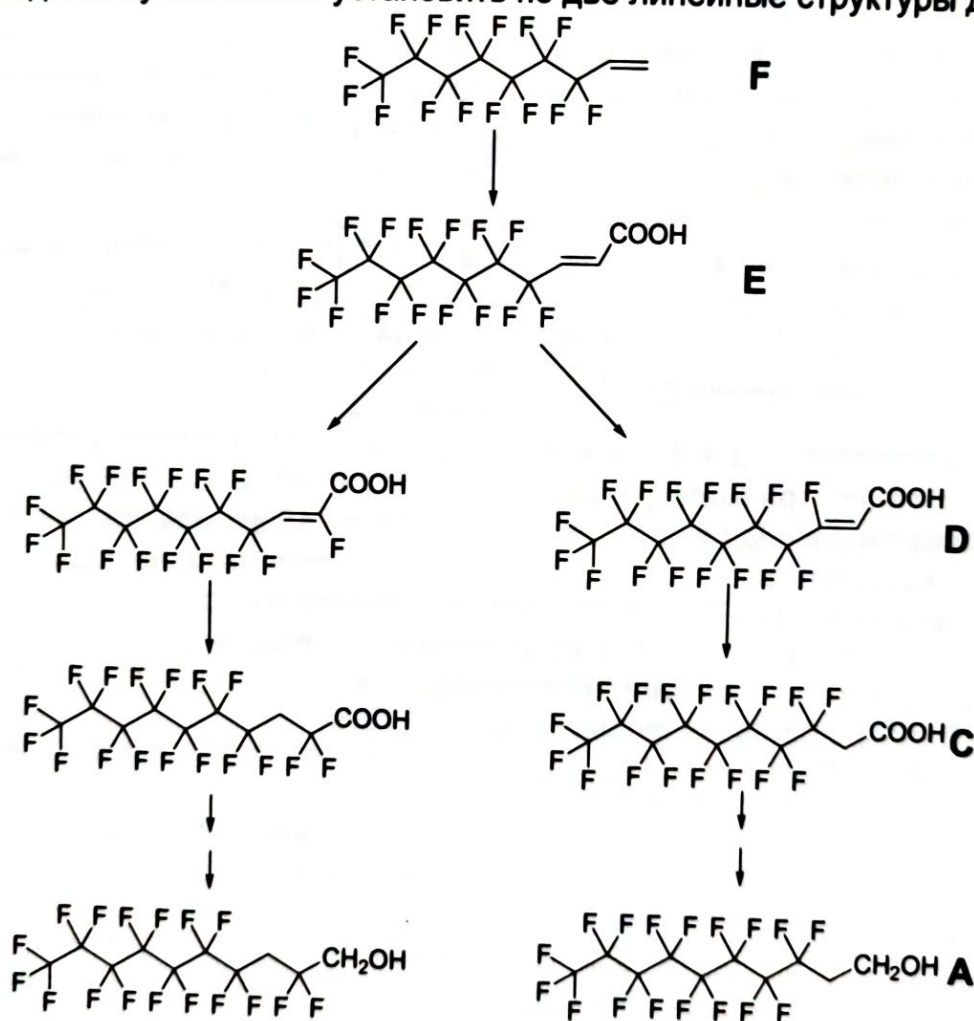


Разница молекулярных масс F и G (+18 г/моль) может быть обусловлена заменой атома водорода на атом фтора (фторирование) или присоединением одной молекулы воды. Первый вариант привел бы к трансформации соотношения 7:2 в 8:1, поэтому для G можно предложить молекулярную формулу спирта  $C_9H_5F_{15}O$ .

Получение карбоновой кислоты X состава  $C_8HF_{15}O_2$  из фторированного алкена  $C_9H_3F_{15}$  (с промежуточным образованием спирта  $C_9H_5F_{15}O$ ) говорит о том, что данный алкен является терминальным (все молекулы, согласно условию, являются неразветвленными). Поэтому для успешного образования X соединение F обязано иметь только такую структуру:



Так как ферменты могут катализировать образование продуктов, являющихся как минорными, так и мажорными с точки зрения правил органической химии, ретроградным путем можно установить по две линейные структуры для A и D:



Формуле G соответствует структура вторичного спирта –  $CF_3(CF_2)_6CH(OH)CH_3$ . В качестве справочной информации: для соединений A и D в действительности справедливы структуры, приведенные справа (по 0.5 балла за структуру, всего 3.5 балла).

8. Фторированные смазки (в первую очередь, в виде восков, образованных перфтороктановой кислотой) за счет развитых гидрофобных свойств снижают коэффициент трения скользящей поверхности лыж по снегу, а точнее, водяной пленке, образующейся при плавлении ледяных кристаллов, что способствует увеличению скорости спортсмена. При этом перфтороктановая кислота, обладающая канцерогенными свойствами, не разлагается в природных условиях ввиду чрезвычайной инертности своего перфторированного скелета (отсутствуют, в отличие от соединений А-В, метиленовые группы, необходимые для биodeградации). Это приводит к накоплению ее в окружающей среде и последующем поступлении в организм человека с водой или пищей (по 0.75 балла за вариант, всего 1.5 балла).

### Задача 3 (автор Ожималов И.Д.)

1. При нокаутировании *besD* исчезают все метаболиты, значит, *besD* отвечает за реакцию  $Lys \rightarrow 2$ . При нокаутировании *besC* процесс останавливается на продукте 2, который накапливается, значит *besC* кодирует фермент, катализирующий реакцию  $2 \rightarrow 3$ . Аналогично, *besB* отвечает за стадию  $3 \rightarrow 4$ . Далее возникают сложности: по какой-то причине нокаутирование гена *besA* не приводит к полному выключению метаболического пути, поскольку мы видим, что метаболиты 5, 6 и 7 продолжают накапливаться в клетках. Это можно объяснить существованием низкоспецифичных аналогов фермента *besA*, которые в его отсутствие катализируют синтез остальных метаболитов. Определить, какую именно реакцию катализирует фермент *besA*, можно, исходя из данных нокаутирования *besE* (накопление 4, 5 при полном отсутствии 6, 7). Значит, *besE* кодирует фермент, катализирующий реакцию  $5 \rightarrow 6$ , а *besA* –  $4 \rightarrow 5$ . (по 0.25 балла за каждую пару фермент-реакция, всего 1.25 балл)

|                     |  |             |                   |             |
|---------------------|--|-------------|-------------------|-------------|
| $Lys \rightarrow 2$ |  | <i>besD</i> | $4 \rightarrow 5$ | <i>besA</i> |
| $2 \rightarrow 3$   |  | <i>besC</i> | $5 \rightarrow 6$ | <i>besE</i> |
| $3 \rightarrow 4$   |  | <i>besB</i> |                   |             |

2. Обсудим представленные утверждения

№ 1 справедливо, так как при выключении фермента *besA* по-прежнему наблюдается образование последующих метаболитов, в том числе, конечного продукта 7.

№ 2 ошибочно, поскольку при равенстве скоростей наблюдается квазистационарное состояние (нулю равняется изменение концентрации ( $dC/dt$ )).

№ 3 ошибочно: если бы фермент *besA* использовал в качестве субстрата оба этих метаболита, то 5 не образовывался бы (его относительное содержание было бы равно 0).

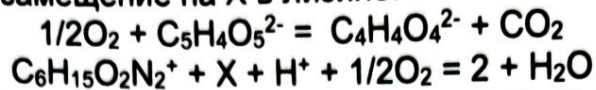
№ 4 ошибочно: при добавлении раствора 2 в первый момент времени относительное содержание этого метаболита действительно возрастет, однако в последующем 2 превращается в 3/4/5/6/7, поскольку в линии  $\Delta besD$  работают все ферменты, за исключением *besD*, катализирующего образование 2.

Таким образом, верное только Утверждение 1 (1 балл).

3. Для определения X и 2 необходимо проанализировать реакцию с точки зрения материального баланса атомов реагирующих веществ.



Можно заметить, что процесс состоит из двух реакций – окислительное и декарбоксилирование  $\alpha$ -кетоглутарата с образованием сукцината и присоединение или замещение на X в лизине.



При этом если арифметически выразить 2, то:  $2 = C_6H_{15}O_2N_2^+ + X - H^+$   
 Значит, разница молярных масс лизина и продукта 2 равна массе X-1.

$$\Delta m = 2 - C_6H_{15}O_2N_2^+ = X - H^+ = M(X) - 1$$

Определим изменение массы лизина относительно 2, исходя из пиков масс-спектра, для чего вычтем из каждого значения пика массу лизина с поправкой на протонированность.

$$\Delta m = 181 - 147 = 36 \text{ г/моль} \Rightarrow M(X) = 36 - 1 = 35 \text{ г/моль}$$

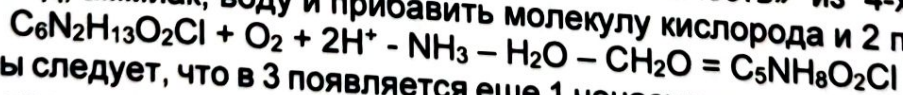
$$\Delta m = 183 - 147 = 38 \text{ г/моль} \Rightarrow M(X) = 38 - 1 = 37 \text{ г/моль}$$

Полученные значения примерно соответствует атому хлору, следовательно, X – хлорид ион, а 2 – хлорлизин. Двойной пик возникает из-за того, что атомы хлора представлены смесью изотопов  $^{35}Cl$  и  $^{37}Cl$ , массы которых как раз вычислены выше. Данные  $^1H$  ЯМР спектроскопии позволяют определить, в какое положение прошло хлорирование лизина. Ожидаемые сигналы в виде соотношения интенсивностей для всех возможных структур 2 представлены ниже. Видно, что только 4-хлорлизин соответствует данным задачи (1 балл за определение X, 1.5 балла за структуру 2, всего 2.5 балла).

|             |                      |
|-------------|----------------------|
| 3-хлорлизин | m:m:m:t:d=2:2:1:2:1  |
| 4-хлорлизин | m:m:t:t:dd=2:1:2:1:2 |
| 5-хлорлизин | m:m:m:t:d=2:2:1:1:2  |
| 6-хлорлизин | m:m:m:t:t=2:2:2:1:1  |

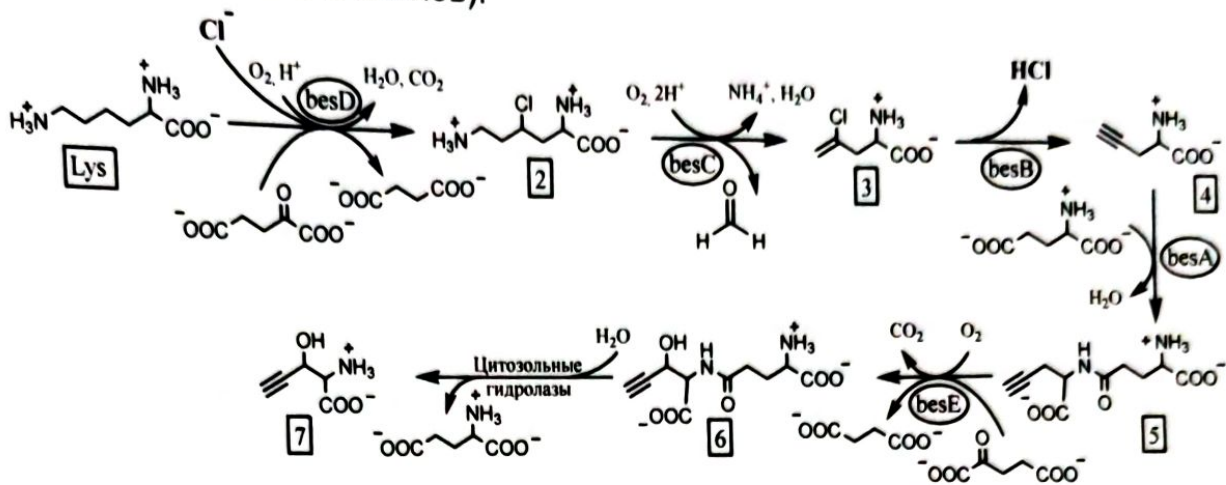
4. Вычислить соотношение пиков можно, вспомнив, что атомная масса в периодической таблице Д.И. Менделеева является суммой произведений масс изотопов и их процентного содержания. Поскольку хлор в основном представлен двумя изотопами, то система уравнений принимает следующий вид:  $35.45 = \chi(Cl^{35})M(Cl^{35}) + \chi(Cl^{37})M(Cl^{37})$   $1 = \chi(Cl^{35}) + \chi(Cl^{37})$   
 $\chi(Cl^{35}) = 0.775, \chi(Cl^{37}) = 0.225; 0.225:0.775 = 0.29$  или 29% (1 балл).

5. Получение 3 предполагает реакцию окисления с дезаминированием. Поскольку конечным продуктом синтеза являются  $\alpha$ -аминокислота, дезаминирование происходит по  $\epsilon$ -аминогруппе лизина и сопровождается окислением терминального атома углерода до формальдегида. Поскольку на схеме представлены уравнения реакций, надо «вычесть» из 4-хлорлизина формальдегид, аммиак, воду и прибавить молекулу кислорода и 2 протона.

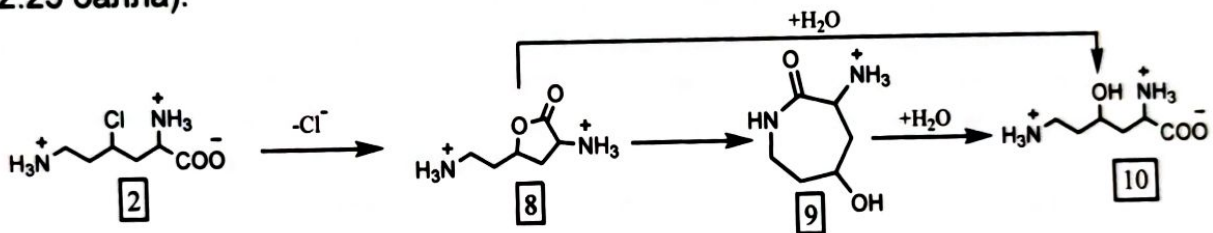


Из формулы следует, что в 3 появляется еще 1 ненасыщенная связь. Поскольку окисление происходило с терминальной стороны аминокислоты, то и двойная связь сформировалась терминально (прочие варианты отпадают после рассмотрения цепочки). Последующая элиминация соляной кислоты приводит к терминальному алкину 4 – пропаргилглицину. Образование амидной связи возможно как через  $\gamma$ -, так и  $\alpha$ -карбоксылную группу глутамата. Низкоспецифичные  $\gamma$ -глутамилтранспептидазы способны работать вместо *besA*, значит 5 -  $\gamma$ -глутамил-пропаргилглицин (если участник дал неверный ответ на вопрос №2, засчитываются как  $\alpha$ -, так и  $\gamma$ - глутамил-пропаргилглицин). Далее, *besE* отвечает за монооксигеназную реакцию, при которой в 5

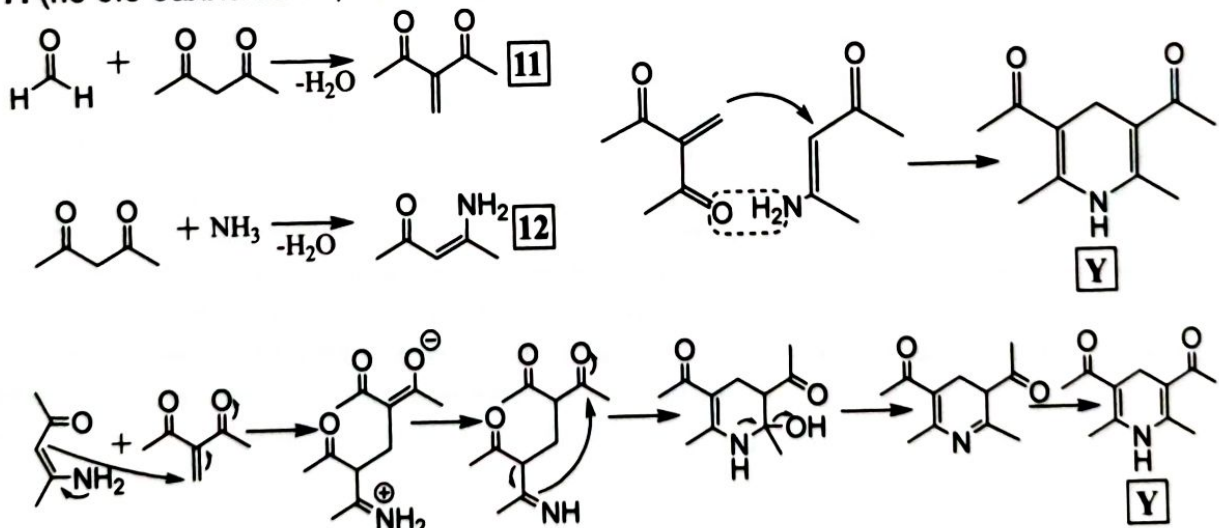
появляется гидроксильная группа. Положение этой группы определяется однозначно, поскольку на следующей стадии глутамат гидролизуется без каких-либо модификаций, а в пропаргилглицине есть лишь одно доступное положение. Тогда, 6 –  $\gamma$ -глутамил- $\beta$ -этинилсерин, а 7 -  $\beta$ -этинилсерин. (по 1 баллу за 3-7, всего 5 баллов):



6. Неферментативная циклизация приводит к нуклеофильному замещению хлора с образованием циклической молекулы 8 –  $\gamma$ -лактона 4-гидроксилизина. Он может как напрямую гидролизоваться до 4-гидроксилизина 10, так и через стадию образования  $\epsilon$ -лактама 4-гидроксилизина 9 (по 0.75 балла за 8-10, всего 2.25 балла).



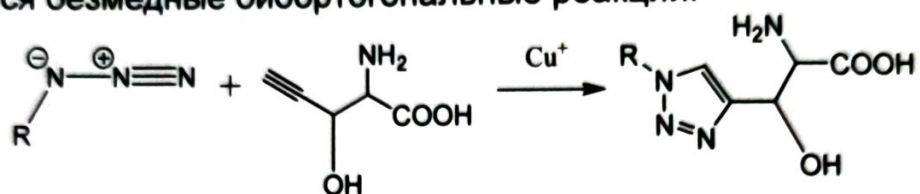
7. (по 0.5 балла за 11, 12 и 1 балл за Y, всего 2 балла)



Для справки: 7 может встраиваться в структуру белка и использоваться в дальнейшем для проведения реакции циклоприсоединения азидов, катализируемой  $\text{Cu}^+$  ([3+2]-циклоприсоединение, называемое реакцией Хьюсгена или медь-катализируемым азид-алкиновым циклоприсоединением, см. ниже). Это химическое взаимодействие послужило основой для развития биоортогональных реакций, однако применение  $\text{Cu}^+$  приводит к образованию

9,5 - 14,5

большого количества активных форм кислорода, в связи с чем сейчас используются безмедные биоортогональные реакции.

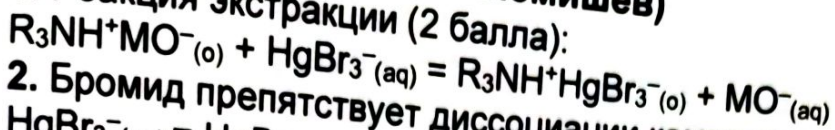


Литература: Marchand, J.A., Neugebauer, M.E., Ing, M.C. et al. Discovery of a pathway for terminal-alkyne amino acid biosynthesis. *Nature* 567, 420–424 (2019). [doi.org/10.1038/s41586-019-1020-y](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1020-y)

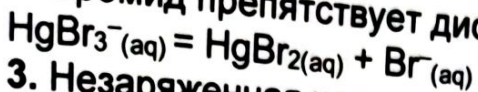
## Аналитическая химия

### Задача 1 (автор М.К.Беклемишев)

1. Реакция экстракции (2 балла):



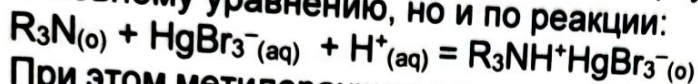
2. Бромид препятствует диссоциации комплекса ртути (2 балла):



3. Незаряженная частица  $HgBr_2$ , как и катионы ртути, не экстрагируется.

3. По желтой форме (NaOH) (2 балла).

4. В присутствии свободного амина ртуть будет извлекаться не только по основному уравнению, но и по реакции:



При этом метилоранж из органической фазы не выделяется, поэтому результат определения ртути будет занижен (1 балл за угадку, 2 балла за уравнение).

5. Поскольку объемы водной и органической фаз одинаковы,  $1 \cdot 10^{-5}$  М меди вытеснят  $1 \cdot 10^{-5} \cdot 10\% = 1 \cdot 10^{-6}$  М  $MO^-$ . Это и есть ошибка определения ртути (1 балл).

6. а) Меди свойственно находиться в большей степени в водной, а не в органической фазе (напомним, она извлекалась всего на 10%), поэтому при контакте органического экстракта 2 с новой водной фазой 4 (промывка) идет реакция:  $R_3NH^+CuBr_3^-(o) + Br^-(aq) = R_3NH^+Br^-(o) + CuBr_3^-(aq)$  (2 балла)

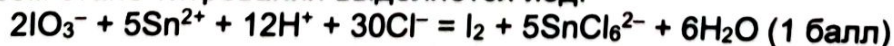
б) И при экстракции, и при реэкстракции (при равновесии и равных объемах фаз) в органической фазе будет 10%, а в водной 90% общего количества меди. Иными словами, если в водной фазе 4 нашли  $2.0 \cdot 10^{-6}$  М меди, то в равновесной органической фазе 2 было еще  $2.2 \cdot 10^{-7}$  М, то есть исходно в экстракте 2 было  $2.22 \cdot 10^{-6}$  М. Значит, в равновесной водной фазе 1 было  $2.22 \cdot 10^{-6} \times 9 = 2.0 \cdot 10^{-5}$  М меди. Но это после распределения, а исходно в водной фазе 1 было  $2.22 \cdot 10^{-5}$  М меди. Ответ:  $2.2 \cdot 10^{-5}$  М (1 балл).

7. Ошибка определения ртути возникает из-за перехода в водную фазу некоторого количества метилового оранжевого по указанной реакции. Если экстракция ртути количественная и ионный обмен с выделением  $MO^-$  – тоже, то концентрация  $MO^-$  в водной фазе равна концентрации ртути и составит  $5 \cdot 10^{-6}$  М; 5% от этой величины составят  $2.5 \cdot 10^{-7}$  М. Предельное значение концентрации  $R_3NH^+Br^-(o)$ , образующегося в этой реакции, судя по уравнению реакции, равно концентрации образующегося  $MO^-$ , то есть  $2.5 \cdot 10^{-7}$  М, а согласно условию, иных источников этого соединения нет; концентрация  $MO^-(aq)$  определяется концентрацией ртути и равна  $5 \cdot 10^{-6} + 2.5 \cdot 10^{-7}$  М; концентрации бромидов и исходной соли амина заданы условием (расходом их можно пренебречь). Тогда имеем для значения константы:

$K_1 = [R_3NH^+Br^-(o)] \cdot [MO^-(aq)] / [R_3NH^+MO^-(o)] \cdot [Br^-(aq)] = 2.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5.25 \cdot 10^{-6} / 0.001 \cdot 0.05 = 2.6 \cdot 10^{-8}$ . Константа равновесия не должна превышать этой величины (2 балла).

### Задача 2 (авторы А.А.Кудако, М.Г.Галуза, Т.Н.Воробьева, М.К.Беклемишев)

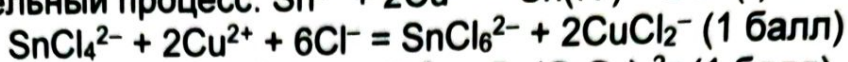
1. На первом этапе титрования выделяется иод:



2. а) Итоговое уравнение реакции титрования (в HCl может образоваться  $HCl_2$ ):  $IO_3^- + 2Sn^{2+} + 6H^+ + 13Cl^- = ICl + 2SnCl_6^{2-} + 3H_2O$  (1 балл)

б) В основном, хлоридные комплексы меди(II), поскольку  $\text{ICl}$  имеет слабо-желтую окраску (1 балл).

3. а) Нежелательный процесс:  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cu}^{2+} = \text{Sn(IV)} + 2\text{Cu(I)}$  или



б) Комплексообразование:  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  (1 балл)

в) Образование голубого осадка:  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CuC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$ ;

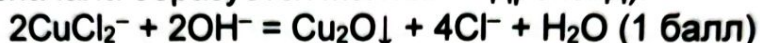
растворение:  $\text{CuC}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  (2 балла).

4. а) Алюминий растворяется в кислоте:  $2\text{Al} + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2$  (1 балл).

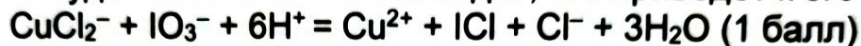
б) Алюминий восстанавливает медь(II) – до меди(I), если медь в избытке:



в) Медь(I) можно обнаружить, например, по образованию красного осадка оксида меди(I) (сначала образуется желтый гидроксид):



г) Медь(I) также будет восстанавливать иодат, что приведет к его перерасходу:

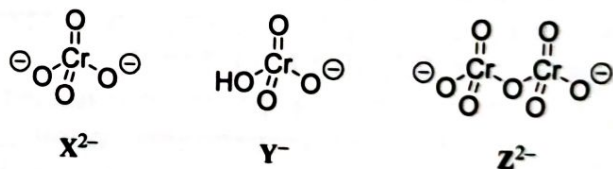


д) Устранить мешающее влияние меди можно ее осаждением оксалатом с последующим отделением осадка (п. 3, в):  $\text{CuC}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  (1 балл).

5. В соответствии со стехиометрией реакции, приведенной в п. 2, имеем:

$\alpha(\text{Sn}^{2+}) = 2\alpha(\text{IO}_3^-)V(\text{IO}_3^-) / V(\text{Sn}^{2+}) = 2 \cdot 0.05 \cdot 7.2 / 10 = 0.072\text{M}$  без восстановления (1 балл), аналогичным образом получим 0.144M после восстановления (1 балл). Первое отвечает содержанию Sn(II), второе – сумме Sn(II и IV), откуда  $\alpha(\text{Sn}^{2+}) = \alpha(\text{Sn(IV)}) = 0.072\text{M}$  (1 балл).

### Задача 3 (автор Швед А.М.)



1. Структурные формулы анионов:

2. Уравнение реакции:  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  ( $2\text{X}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Z}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ )

$$K_3 = \frac{[\text{Z}^{2-}]}{[\text{X}^{2-}]^2[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2} = K_1^2 K_2$$

3. Мольные доли всех хромсодержащих форм зависят от исходной концентрации  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , т.к. в описанном механизме присутствует стадия поликонденсации, где из 2 частиц  $\text{HCrO}_4^-$  образуется 1 частица  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . По принципу Ле Шателье, чем выше исходная концентрация  $\text{CrO}_4^{2-}$ , тем сильнее смещается равновесие поликонденсации в сторону  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

а) Выразим равновесную концентрацию  $\text{HCrO}_4^-$  с помощью материального баланса по хрому:



$$c_0 = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{H}^+]K_1} + [\text{HCrO}_4^-] + 2K_2[\text{HCrO}_4^-]^2$$

$$2K_2[\text{HCrO}_4^-]^2 + \left( \frac{1}{[\text{H}^+]K_1} + 1 \right) [\text{HCrO}_4^-] - c_0 = 0$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = \frac{-\left( \frac{1}{[\text{H}^+]K_1} + 1 \right) + \sqrt{\left( \frac{1}{[\text{H}^+]K_1} + 1 \right)^2 + 4 \cdot 2K_2 \cdot c_0}}{2 \cdot 2K_2}$$

б) Для нахождения мольной доли выразим общую концентрацию всех хромосодержащих частиц через  $[\text{HCrO}_4^-]$ :

$$c_{\text{общ}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2[\text{HCrO}_4^-]^2 + \left( \frac{1}{[\text{H}^+]K_1} + 1 \right) [\text{HCrO}_4^-]$$

Мольная доля  $\text{HCrO}_4^-$ :

$$\alpha_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{c_{\text{общ}}} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{K_2[\text{HCrO}_4^-]^2 + \left( \frac{1}{[\text{H}^+]K_1} + 1 \right) [\text{HCrO}_4^-]} = \frac{1}{K_2[\text{HCrO}_4^-] + \left( \frac{1}{[\text{H}^+]K_1} + 1 \right)}$$

При подстановке в выражение для мольной доли полученного выше выражения для  $[\text{HCrO}_4^-]$  зависимость от  $c_0$  сохраняется.

4. Пересчёт на оптические плотности  $A = -\lg T$ :

| pH  | $A_1$ | $A_2$ |
|-----|-------|-------|
| 1.0 | 0.224 | 0.167 |
| 6.0 | 0.307 | 0.378 |
| 11  | 0.491 | 0.799 |

В кислой среде (например, pH 1.0 в таблице) преобладающей формой будет  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с концентрацией:  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_1 \approx c_0/2 = 1.50 \cdot 10^{-4}/2 = 7.5 \cdot 10^{-5}$  (М).

Соответственно:  $\epsilon_{352}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{A_{11}}{l \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_1} = \frac{0.224}{1 \text{ см} \cdot 7.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}} = 2987 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

$$\epsilon_{373}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{A_{12}}{l \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_1} = \frac{0.167}{1 \text{ см} \cdot 7.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}} = 2227 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

В щелочной среде (pH 11 в таблице) преобладает  $\text{CrO}_4^{2-}$  с концентрацией  $[\text{CrO}_4^{2-}]_3 \approx c_0 = 1.50 \cdot 10^{-4}$  М. Соответственно:

$$\epsilon_{352}(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{A_{31}}{l \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_3} = \frac{0.491}{1 \text{ см} \cdot 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}} = 3273 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\epsilon_{373}(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{A_{32}}{l \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_3} = \frac{0.799}{1 \text{ см} \cdot 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}} = 5327 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

5. Для расчёта констант равновесия необходимо рассмотреть опыт с pH 6 и найти равновесные концентрации всех хромосодержащих ионов:

$$\begin{cases} A_{21} = \epsilon_{352}(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot l \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_2 + \epsilon_{352}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot l \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_2 \\ A_{22} = \epsilon_{373}(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot l \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_2 + \epsilon_{373}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot l \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} [\text{CrO}_4^{2-}]_2 = \frac{A_{21} \cdot \epsilon_{373}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - A_{22} \cdot \epsilon_{352}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{\epsilon_{352}(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot \epsilon_{373}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot l - \epsilon_{373}(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot \epsilon_{352}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot l} \\ [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_2 = \frac{A_{21} \cdot \epsilon_{373}(\text{CrO}_4^{2-}) - A_{22} \cdot \epsilon_{352}(\text{CrO}_4^{2-})}{\epsilon_{352}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot \epsilon_{373}(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot l - \epsilon_{373}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot \epsilon_{352}(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot l} \end{cases}$$

Равновесная концентрация частиц:

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_2 = \frac{0.307 \cdot 2227 - 0.378 \cdot 2987}{3273 \cdot 2227 \cdot 1 - 5327 \cdot 2987 \cdot 1} = 5.17 \cdot 10^{-5} \text{ (M)}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_2 = \frac{0.307 \cdot 5327 - 0.378 \cdot 3273}{2987 \cdot 5327 \cdot 1 - 2227 \cdot 3273 \cdot 1} = 4.62 \cdot 10^{-5} \text{ (M)}$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = c_0 - [\text{CrO}_4^{2-}] - 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1.50 \cdot 10^{-4} - 5.17 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 4.62 \cdot 10^{-5} = 5.9 \cdot 10^{-6} \text{ (M)}$$

Константы равновесия:

$$K_1 = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{5.9 \cdot 10^{-6}}{5.17 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6.0}} = 1.14 \cdot 10^5$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = \frac{4.62 \cdot 10^{-5}}{(5.9 \cdot 10^{-6})^2} = 1.33 \cdot 10^6$$

$$K_3 = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2} = \frac{4.62 \cdot 10^{-5}}{(5.17 \cdot 10^{-5})^2 (10^{-6.0})^2} = 1.73 \cdot 10^{16}$$

15