

Оглавление

Неорганическая химия.....	4
Решение задачи 1 (А. И. Жиров).....	4
Система оценивания:	6
Решение задачи 2 (В. В. Апяри).....	6
Система оценивания:	9
Решение задачи 3 (В. Д. Долженко).	10
Система оценивания:	12
Решение задачи 4 (С. А. Серяков)	12
Система оценивания:	13
Решение задачи 5 (А. А. Дроздов, М. Андреев).....	13
Система оценивания:	14
Физическая химия	15
Решение задачи 1 (Д. М. Жилин)	17
Система оценивания:	16
Решение задачи 2 (И. А. Седов).....	17
Система оценивания:	18
Решение задачи 3 (В. В. Ерёмин).....	19
Система оценивания:	21
Органическая химия.....	22
Решение задачи 1 (Д. В. Кандаскалов).....	22
Система оценивания:	24
Решение задачи 2 (С. Г. Бахтин).....	24
Система оценивания:	26
Решение задачи 3 (Э. Р. Рахманкулов).....	27
Система оценивания:	28
Химия и жизнь.....	29
Решение задачи 1 (С. Г. Бахтин, Ю. Н. Беспалько).	29
Система оценивания:	30
Решение задачи 2 (А. В. Бачева).....	31
Система оценивания:	34

Неорганическая химия

Решение задачи 1 (А. И. Жиров)

1) По данным таблицы состав (I): $\text{Co} : \text{N} : \text{Cl} = (18,89 : 58,933) : (22,44 : 14,007) : (22,72 : 35,453) = 0,3205 : 1,6021 : 0,6408 = 1,0 : 4,99 : 1,99 = 1 : 5 : 2$. Молярная масса (I), $M(\text{I}) = M(\text{Co}) : \omega(\text{Co}) = 58,933 : 0,1889 = 312$ г/моль. В состав соединения (I) входят 1 моль $\text{Co} (+3)$, 2 моль этилендиамина (4 моль азота), 1 моль нитрат-иона, 2 моль хлорид-ионов. Исходя из данных по электропроводности состав соединения (I) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (зеленый). По данным таблицы состав (II) аналогичен $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (фиолетовый).

Состав (III): $\text{Co} : \text{N} : \text{Br} = (11,06 : 58,933) : (15,77 : 14,007) : (44,99 : 79,904) = 1,0 : 5,99 : 3,0$. Молярная масса (III), $M(\text{III}) = M(\text{Co}) : \omega(\text{Co}) = 58,933 : 0,1106 = 532,8$ г/моль. В состав (III) входят один моль $\text{Co} (+3)$, 3 моль этилендиамина (6 моль азота), 3 моль бромид-ионов. Для соединения $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$ молярная масса составляет только 478,9 г/моль. Разница в 54 г/моль соответствует трем моль воды в составе соединения.

Вещество (III) – $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Вывод о строении (III) согласуется с данными молярной электропроводности водных растворов соединений. Электропроводность возрастает (но не линейно) с числом ионов, образующихся при диссоциации комплексного соединения. Это был основной метод установления состава внешней координационной сферы у Вернера. Из одного моль (I) в растворе образуется 2 моль ионов, а из одного моль вещества (III) – четыре.

Состав (IV) и (V): $\text{Co} : \text{N} : \text{Br} = (10,58 : 58,933) : (15,08 : 14,007) : (15,08 : 79,904) = 1,0 : 6,0 : 1,0$. Молярная масса $M(\text{IV}) = 58,933 : 0,1058 = 557$ г/моль. В состав (IV) и (V) входит один моль $\text{Co} (+3)$, 3 моль этилендиамина (6 моль азота), 1 моль бромид-ионов. Молярная масса $(\text{Co}(\text{en})_3\text{Br})$ равна 319 г/моль. По условию, в состав вещества входит тартрат-ион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$. Разница 90 г/моль ($557 - 319 - 148 = 90$) соответствует пяти моль воды в составе соединения. Электропроводность выше, чем у (I), но ниже, чем у (III), значит, при диссоциации образуется три частицы.

Соединения (IV), (V) имеют состав $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Состав (VI), (VII): $\text{Co} : \text{N} : \text{Br} = (11,44 : 58,933) : (16,32 : 14,007) : (46,54 : 79,904) = 1,0 : 6,01 : 2,98$. Молярная масса (VI), $M(\text{VI}) = M(\text{Co}) : \omega(\text{Co}) = 58,933 : 0,1144 = 515$ г/моль. В состав (VI) входят один моль $\text{Co} (+3)$, 3 моль этилендиамина (6 моль азота), 3 моль бромид-ионов. Для соединения $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$ молярная масса составляет только 478,9 г/моль. Количество воды $n(\text{H}_2\text{O}) = (515 - 478,9) : 18 = 2$ моль. Электропроводность (VI) и (VII) такая же, как и у (III).

Состав (VI) и (VII) соответствует формуле $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(I) – $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (зеленый)

(II) – $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (фиолетовый)

(III) – $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

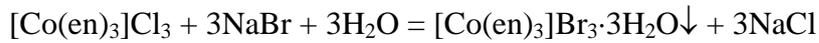
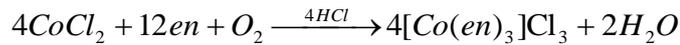
(IV) – $[\text{d-Co}(\text{en})_3]\text{Br}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(V) – $[\text{l-Co}(\text{en})_3]\text{Br}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

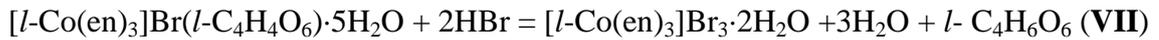
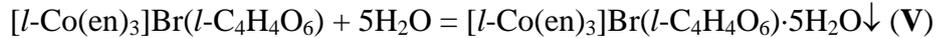
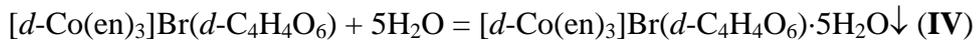
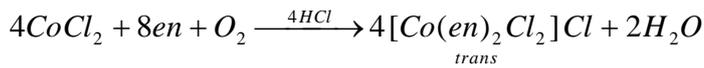
(VI) – $[\text{d-Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(VII) – $[\text{l-Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2) Уравнения реакций:



Примесь с небольшим выходом образуется транс-бихлоробисэтилендиамино Co(III), выделяемый в форме нитрата зеленого цвета



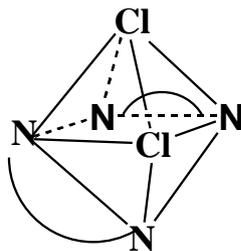
3) I и II -геометрические изомеры транс- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ (NO_3) и цис- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ (NO_3), соответственно, а VI и VII – оптические изомеры $[\text{d-Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{l-Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Вращают плоскости поляризованного света, что видно из последних колонок в таблице).

4) Степень окисления – +3;

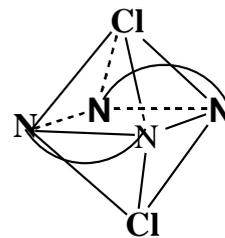
Co (+3) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

КЧ = 6

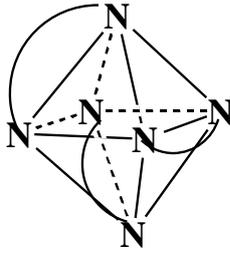
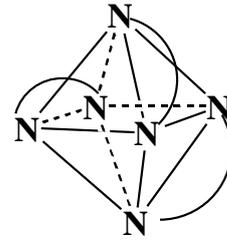
Октаэдр (квадратная бипирамида)



цис- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$



транс- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

Оптические изомеры $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ Оптические изомеры $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ Система оценивания:

1)	Формулы веществ I–III по 2 балла	6 баллов
	Формулы веществ IV–VII по 1,5 балла	6 баллов
2)	Уравнения реакций получения I, III–VII по 1 баллу (всего 9)	9 баллов
3)	Типы изомерии: цис-транс для I, II	0,5 балла
	Оптическая изомерия для VI, VII	0,5 балла
4)	Степень окисления, электронная конфигурация, координационное число, координационный полиэдр по 0,5 балла	2 балла
	Изображение координационных полиэдров	1 балл
	Итого	25 баллов

Решение задачи 2 (В. В. Апяри)

1) Повышенное значение pH растворов натриевых солей слабых кислот обусловлено их гидролизом по аниону: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} + \text{OH}^-$

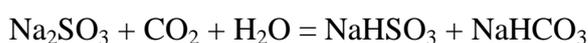
$$2) K = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = K_b \text{ – константа основности (константа гидролиза)}$$

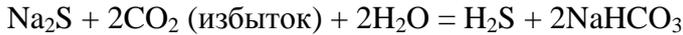
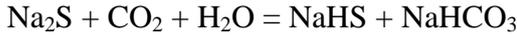
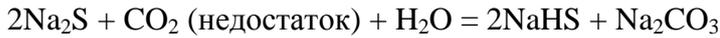
$$K_b = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

3) Согласно выведенному в п. 2 выражению, константа основности аниона тем больше, чем меньше константа кислотности сопряженной ему кислоты. Поэтому pH будет возрастать в следующем ряду:



4) Константа кислотности угольной кислоты по первой ступени больше констант кислотности сернистой кислоты по второй ступени и сероводородной по первой ступени. Поэтому углекислый газ будет растворяться в растворах средних солей этих кислот. При этом возможно протекание следующих реакций:





5) Пусть в растворе соль, содержащая анион А, а ее концентрация равна с.

Константа кислотности неизвестной кислоты запишется как: $K_a = \frac{[H^+][A]}{[HA]}$

Рассмотрим случай, когда раствор поглощает углекислый газ.

$$v(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{2,12}{22,4} = 0,0946 \text{ моль}, \quad c(\text{CO}_2) = \frac{v}{V_{\text{раствора}}} = \frac{0,0946}{0,5} = 0,189 \text{ моль/л}$$

При рН 10 (то есть, когда $[H^+] = 10^{-10} \text{ моль/л}$) после поглощения CO_2 в растворе также присутствуют карбонат- и гидрокарбонат-ионы, причем

$$[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = c(\text{CO}_2) = 0,189 \text{ (уравнение материального баланса)} \text{ и}$$

$$\frac{[H^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a,2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Решив систему из двух этих уравнений, найдем концентрации данных ионов:

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,1277 \text{ моль/л} \text{ и } [\text{CO}_3^{2-}] = 0,0613 \text{ моль/л}$$

Углекислый газ реагирует с солью следующим образом:



В целом убыль концентрации А может быть найдена как:

$$[A]_0 - [A]_1 = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 2 \cdot 0,0613 + 0,1277 = 0,250 \text{ моль/л} = [\text{HA}]_1$$

Для случая поглощения раствором сернистого газа, действуя аналогичным образом, найдем, что $[\text{HSO}_3^-] = 0,003 \text{ моль/л}$, $[\text{SO}_3^{2-}] = 0,186 \text{ моль/л}$ и

$$[A]_0 - [A]_2 = 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] = 0,375 \text{ моль/л} = [\text{HA}]_2$$

Подставим выраженные через $[A]_0$ концентрации $[A]_1, [A]_2, [\text{HA}]_1$ и $[\text{HA}]_2$ в соответствующие выражения для константы кислотности при рН 10 и 9 и приравняем эти выражения:

$$K_a = \frac{10^{-10}([A]_0 - 0,250)}{0,250} = \frac{10^{-9}([A]_0 - 0,375)}{0,375}$$

Решив полученное уравнение, найдем, что $[A]_0 = 0,397 \text{ моль/л}$ и

$$K_a = \frac{10^{-10}(0,397 - 0,250)}{0,250} = 5,9 \cdot 10^{-11}$$

Данное значение константы ближе всего к термодинамической константе кислотности угольной кислоты по второй ступени диссоциации, поэтому приходим к выводу, что в воде был растворен карбонат натрия Na_2CO_3 , причем $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,397 \text{ моль/л}$.

б) Высокое значение pH раствора создается вследствие его гидролиза в соответствии с уравнением: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

$$\text{Константа этого равновесия равна: } K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,9 \cdot 10^{-11}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Считая, что } [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-], \text{ получим: } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{CO}_3^{2-}]} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л и } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 11,9 \approx 12.$$

$$\text{Общая концентрация карбоната натрия } c = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 0,405 \text{ моль/л.}$$

7) Если исходный раствор поглотил и сернистый, и углекислый газы, то его pH будет меньше 9. При этом значении доминирующими формами в растворе будут SO_3^{2-} , HSO_3^- , HCO_3^- и H_2CO_3 . Поскольку количество каждого из газов в пересчете на объем раствора составляет 0,189 моль/л (см. п. 5), то по уравнению материального баланса

$$[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] = c(\text{SO}_2) = 0,189 \text{ моль/л (1),}$$

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = c(\text{соли}) + c(\text{CO}_2) = 0,405 + 0,189 = 0,594 \text{ моль/л (2)}$$

Кроме того, эти концентрации связаны между собой по уравнению электронейтральности (баланс заряда):

$$2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-] = c(\text{Na}^+) = 2 \cdot c(\text{соли}) = 0,810 \text{ моль/л (3)}$$

Запишем также выражения для соответствующих констант:

$$K_{a,1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ (4), } K_{a,2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ (5)}$$

Полученные выражения (1) – (5) образуют систему из 5 уравнений, содержащую 5 неизвестных равновесных концентраций (SO_3^{2-} , HSO_3^- , HCO_3^- , H_2CO_3 и H^+). Решим эту систему.

$$\text{Из (1) и (5): } [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{0,189}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}}$$

$$\text{Из (2) и (4): } [\text{HCO}_3^-] = \frac{0,594}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}}$$

Подставим в (3):
$$\frac{0,189}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}(H_2SO_3)}} + 0,189 + \frac{0,594}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,1}(H_2CO_3)}} = 0,810$$

$$0,189\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a,1}(H_2CO_3)}\right) + 0,594\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}(H_2SO_3)}\right) = 0,621\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a,1}(H_2CO_3)}\right)\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}(H_2SO_3)}\right)$$

$$\frac{0,621}{K_{a,1}(H_2CO_3)K_{a,2}(H_2SO_3)}[H^+]^2 + \left(\frac{0,432}{K_{a,1}(H_2CO_3)} + \frac{0,027}{K_{a,2}(H_2SO_3)}\right)[H^+] - 0,162 = 0$$

Решив полученное квадратное уравнение, найдем: $[H^+] = 5,95 \cdot 10^{-8}$ М, что соответствует рН = 7,2.

8) Концентрации кислых солей (гидрокарбоната и гидросульфита) в растворе могут быть найдены следующим образом:

$$[HCO_3^-] = \frac{0,594}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,1}(H_2CO_3)}} = \frac{0,594}{1 + \frac{5,95 \cdot 10^{-8}}{4,5 \cdot 10^{-7}}} = 0,525 \text{ М}$$

$$[HSO_3^-] = c(SO_2) - [SO_3^{2-}] = 0,189 - \frac{0,189}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}(H_2SO_3)}} = 0,189 - \frac{0,189}{1 + \frac{5,95 \cdot 10^{-8}}{6,2 \cdot 10^{-8}}} = 0,093 \text{ М}$$

9) Раствор соли представляет собой 0,405 М карбонат натрия. При обработке такого раствора избытком серной кислоты протекает реакция:



Количество выделяющегося углекислого газа

равно:
$$\nu(CO_2) = c(Na_2CO_3)V(\text{раствора}) = 0,405 \cdot 0,5 = 0,2025 \text{ моль}$$

$$V(CO_2) = V_m \nu = 4,54 \text{ л}$$

Система оценивания:

1)	Ответ	1 балл
2)	Выражение для константы и ее название по 0,5 балла	1 балл
	Связь констант	1 балл
3)	По 0,5 балла за каждую правильно упорядоченную (по возрастанию рН) пару соседних членов ряда солей	2,5 балла
4)	Объяснение	0,5 балла
	Уравнения реакций по 0,5 балла (4 уравнения)	2 балла
5)	Ответ	4 балла
6)	По 2 балла за расчет концентрации соли и рН	4 балла
7)	5 баллов (если для нахождения рН применен экстраполяционный подход, то решение следует оценить в 2,5 балла, как недостаточно строгое)	

8)	По 1,5 балла за нахождение каждой концентрации	3 балла
9)		1 балл
Итого		25 баллов

Решение задачи 3 (В. Д. Долженко).

Соединения:

A	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
B	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
C	$[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$, возможна запись $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
D	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ возможна запись $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
F	K_2FeO_4
G	$\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$, за $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ половину баллов
H	$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, возможна запись $\text{K}_2[\text{FeF}_5]$
I	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, если не указана вода то половина баллов

1) Соль J изоструктурна BaSO_4 , образуется при добавлении ионов бария, значит ее состав BaXO_4 .

$$M_x / (137.33 + M_x + 15.9994 \cdot 4) = 0.2172, M_x = 55.861 \Rightarrow X = \text{Fe}$$

Синее вещество (**G**), название которого содержит город – «Берлинская лазурь». Т.к. при взаимодействии ее с фторидом калия **H** и **I** образуются в эквимольных количествах (реакция 5), состав «Берлинской лазури» $\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$.

Красная соль **B** – «Красная кровяная соль» $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

A – соль железа (III), т.к. при разложении соли **A** выделяется бурый газ, **A** является нитратом. Т.к. она выделяется из водного раствора можно предположить, что в ее состав входит вода. Состав $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ можно определить, зная долю железа:

$$55.861 / (55.861 + 3 \cdot (14.0067 + 3 \cdot 15.9994) + n \cdot 18) = 0.1382.$$

$$n = 9 \Rightarrow \text{состав: } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

Состав **C** – $[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$, т.к. соли **A** и **B** взяты в эквимольных количествах ($0,4444 \cdot 0,1382 = 0,3621 \cdot 0,1696$)

Бурый осадок **D**, образующийся при добавлении щелочи к раствору, содержащему Fe^{3+} – гидроксид железа(III).

Вещество **F**, из раствора которого выпадает BaFeO_4 при добавлении гидроксида бария (реакция б) – K_2FeO_4 .

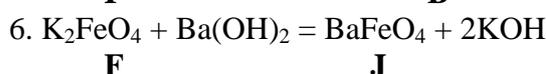
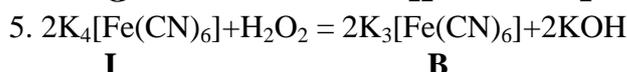
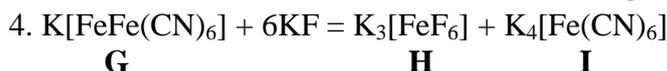
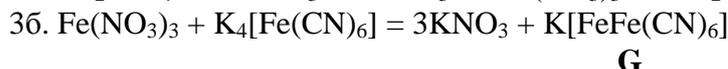
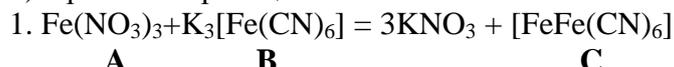
В состав берлинской лазури входят ионы железа +3 и +2, при растворении цианидное окружение сохраняется у Fe^{2+} : $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а железо Fe^{3+} образует устойчивый фторидный комплекс: **H** – $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$.

Т.к. «красная кровяная соль» **B** получается из **I** окислением перекисью (реакция г)
=> **I** – «желтая кровяная соль»

$$55.861 / (39.0983 \cdot 4 + 55.861 + (12.011 + 14.0067) \cdot 6 + n \cdot (1.0079 \cdot 2 + 15.9994)) = 0.1322$$

=> $n = 3$, состав: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

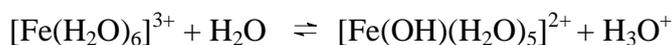
2) Уравнения реакций:



*– ISSN 1070-3632, Russian Journal of General Chemistry, 2009, Vol. 79, No. 9, pp. 1773–1777. © Pleiades Publishing, Ltd., 2009.

Original Russian Text © V.P. Shilov, A.V. Gogolev, 2009, published in Zhurnal Obshchei Khimii, 2009, Vol. 79, No. 9, pp. 1417–1421.

3) Окраска твердой соли **A** определяется окраской катиона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который гидролизует в водном растворе:

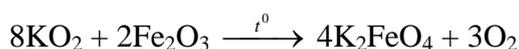


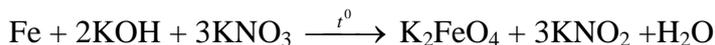
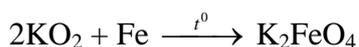
цвет раствора определяется продуктами гидролиза, имеющими желтоватую окраску.

4) Для получения соли **A** ее кристаллизацию необходимо проводить из азотнокислого раствора для смещения равновесия гидролиза влево.

5) Феррат(VI) калия может быть получен в результате следующих реакций:

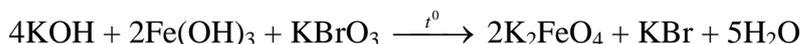
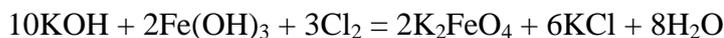
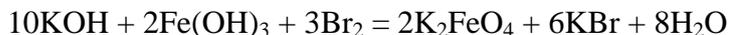
1. твердофазное окисление:





2. окисление суспензии гидроксида железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, но не Fe_2O_3)

в щелочной среде:



3. анодное окисление железа в электролизере с диафрагмой:



Система оценивания:

1)	За верно указанные соединения С, D, F, G, H по 1 баллу	5 баллов
2)	За верно указанные соединения А, В, I, J по 2 балла	8 баллов
3)	За верно написанные реакции по 1 баллу	9 баллов
4)	За объяснение различия окраски твердого вещества А и его раствора	1 балл
5)	За объяснение как можно выделить А из водного раствора	1 балл
6)	За две любые реакции получения K_2FeO_4	1 балл
Итого		25 баллов

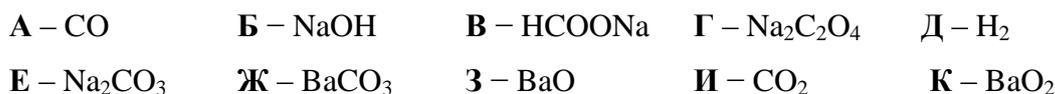
Решение зада 4 (С. А. Серяков)

1) Соединения бария нелетучие, выразим молярную массу вещества **З** через число присоединенных атомов кислорода (в процессе образования **К**): $M(n) = (16/0.1046) \cdot n = 153.11 \cdot n$, если $n < 1$, вещество бария не содержит (что выглядит весьма странным), если $n > 1.5$, то величина кислотного остатка будет очень высока. Рассмотрим $n = 1$, при наличии бария в составе на анион останется $M = 153.11 - 137 = 16.11 \approx 16$ г/моль, что с учетом двухзарядности Ba^{2+} подходит O^{2-} , т. е. **З** = ВаО, **К** = ВаО₂ (=Ва²⁺О₂²⁻) – пероксид бария. Схема разложения **Ж** соответствует разложению кислородсодержащей соли, при этом помимо ВаО образуется кислотный оксид.

Определим молярную массу X кислотного оксида, приходящуюся на 1 моль ВаО: $0.223 = X/(X + 153)$, откуда находим $X = 0.223 \cdot 153 / (1 - 0.223) = 43.9 \approx 44$ г/моль кислотный оксид, имеющий такую массу – СО₂ (**И**), соль **Ж** = ВаСО₃. По описанию соль **Е** – карбонат щелочного металла (гидроксид растворим в воде, карбонат не разлагается при нагревании). Принимая во внимание, что газ **А** – несолеобразующий оксид (т. к. газообразных оксидов металлов нет), делаем вывод что **А** = СО, иначе откуда взяться

углероду в анионе **Ж**. Определим массу Y карбоната щелочного металла, приходящуюся на 1 моль CO :

$0.209 = 28/(Y + 28)$, откуда $Y = (28/0.209) - 28 \approx 106$ г/моль, поскольку молярная масса CO_3^{2-} равна 60, то на 1 моль CO приходится не более 1 моль карбонат-иона, в частности 106 г/моль – это молярная масса карбоната натрия: $M(\text{Э}) = 0.5 (106 - 60) = 23$ г/моль. Значит соотношение продуктов CO (**А**) : Na_2CO_3 (**Е**) = 1 : 1, а соль **Г** = $Na_2C_2O_4$. Взаимодействие CO с $NaOH$ (**Б**) при повышенном давлении и нагревании – способ получения $HCOONa$ (**В**), пиролиз которого сопровождается отщеплением водорода (**Д**) (потеря массы как раз 1.47 %) и образованием $Na_2C_2O_4$.



2) $HCOONa$ (**В**) – формиат натрия, $Na_2C_2O_4$ (**Г**) – оксалат натрия.



Реакция а) протекает не полностью, т. к. отвод неактивного продукта $BaCO_3$ с поверхности BaO_2 не осуществляется, тем не менее идентичные соединения когда-то использовали для регенерации воздуха в замкнутых помещениях. Реакция б) – довольно известный способ получения перекиси водорода.

Система оценивания:

1)	Определение веществ А – К по 2 балла	20 баллов
2)	Название солей В и Г по 1 баллу	2 балла
3)	Два уравнения реакций К с газом И по 1,5 балла	3 балла
Итого		25 баллов

Решение задачи 5 (А. А. Дроздов, М. Андреев)

1) и 2) Из анализа схемы следует, что скорее всего простое вещество X обозначено символом X_1 , а простое вещество Y – символом Y_1 . Соединения X_2 и X_5 бинарные, состоящие из элементов X и Y , взятых в разном мольном отношении, причём один из них неметалл, а другой может быть как неметалл, так и металл. Пусть формула X_5 – $X_m Y_n$, тогда можно составить уравнение на основе массовой доли элемента Y в веществе X_5 :

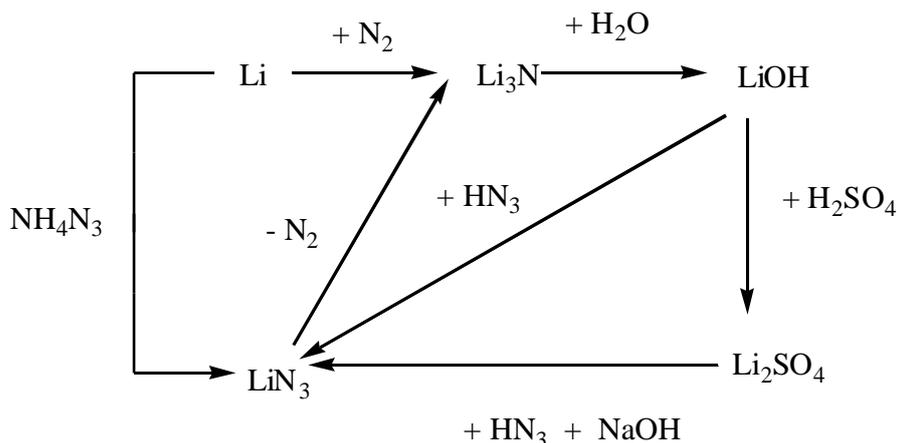
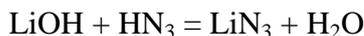
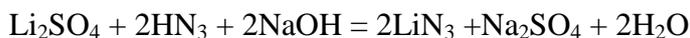
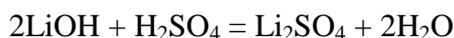
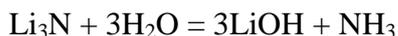
$nM(Y) / (nM(Y) + mM(X)) = 6 / 7$, откуда $M(Y) / M(X) = 6m / n$. Аналогичное уравнение составим для X_2 – $X_k Y_l$: $lM(Y) / (lM(Y) + kM(X)) = 2 / 5$, откуда $M(Y) / M(X) = 2k / 3l$.

То есть $2k / 3l = 6m / n$ или $k / 3l = 3m / n$ значит n и k кратны трём.

n 3 3 6

m	1	2	1
$M(Y)/M(X)$	2	4	1

Получаем что $M(Y)$ больше $M(X)$ в два раза. Для малых периодов это может быть в случае лития и азота. $X - \text{Li}$, $Y - \text{N}$, $X_2 - \text{Li}_3\text{N}$, $X_5 - \text{LiN}_3$. Из мольной доли Y следует, что простейшая формула $Y_2 - \text{N}_3Z$, а $Y_3 - \text{NZ}$, то есть Y_2 азотистоводородная кислота ($Z = \text{H}$) и X_5 её соль. $M(X) = 7 \cdot 3 \cdot 14 / 6 - 14 \cdot 3 = 7$ г/моль. Таким образом $X_3 - \text{LiOH}$, $X_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $Y_3 - \text{NH}_4\text{N}_3$.



Итак: $X - \text{Li}$, $X_1 - \text{Li}$, $X_2 - \text{Li}_3\text{N}$, $X_3 - \text{LiOH}$, $X_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $X_5 - \text{LiN}_3$

$Y - \text{N}$, $Y_1 - \text{N}_2$, $Y_2 - \text{HN}_3$, $Y_3 - \text{NH}_4\text{N}_3$.

4) LiN_3 следует кристаллизовать из спирта, а не из воды так как ион лития гидратируется и образуется кристаллогидрат состава $\text{LiN}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Система оценивания:

- | | | |
|----|--|----------|
| 1) | Определение элементов X и Y и веществ X_1 и Y_1 по 2 балла | 4 балла |
| 2) | Определение веществ X_2 , X_5 , Y_2 , Y_3 по 2 балла | 8 баллов |
| 3) | Определение веществ X_1 , X_3 , X_4 , Y_1 по 1 баллу | 4 балла |
| 4) | Уравнения реакций по 1 баллу | 7 баллов |
| 5) | Объяснение про азид лития | 2 балла |

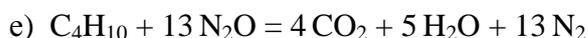
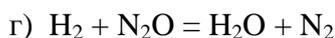
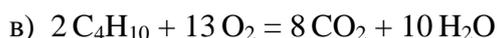
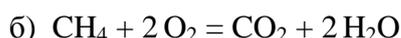
Итого

25 баллов

Физическая химия

Решение задачи 1 (Д. М. Жилин)

1) Запишем уравнения реакций. Окислителями могут быть O_2 и N_2O , горючими – все остальные газы.



Рассчитаем тепловые эффекты реакций по закону Гесса: сумма теплот образования продуктов минус сумма теплот образования реагентов. Учтём, что теплоты образования простых веществ равны нулю.

Чтобы сравнить количество теплоты q в расчёте на единицу объёма исходной смеси, достаточно сравнить тепловой эффект Q в расчёте на один моль исходной смеси, то есть $q = Q/\Sigma_1$, где Σ_1 – сумма коэффициентов перед реагентами.

Результаты расчётов представлены в таблице.

Реакция	Расчёт теплового эффекта Q	Σ_1	q , кДж/моль
а)	$2 \cdot 242 - 0 - 2 \cdot 0 = 484$	3	161
б)	$393 + 2 \cdot 242 - 75 - 2 \cdot 0 = 802$	3	267
в)	$8 \cdot 393 + 10 \cdot 242 - 2 \cdot 126 - 13 \cdot 0 = 5312$	15	354
г)	$242 + 0 - 0 - (-82) = 324$	2	162
д)	$393 + 2 \cdot 242 + 4 \cdot 0 - 75 - 4 \cdot (-82) = 1130$	5	226
е)	$4 \cdot 393 + 5 \cdot 242 - 126 - 13 \cdot (-82) = 3722$	14	266

Таким образом, больше всего теплоты в расчёте на единицу объёма исходной смеси выделится при реакции бутана с кислородом.

2) Чтобы узнать объём продуктов сгорания в расчёте на объём реагентов, достаточно найти соотношение сумм коэффициентов при продуктах Σ_2 и при реагентах Σ_1 :

а) $2/(1+2) = 0.67$

б) $(2+1)/(1+2) = 1$

в) $(8+10)/(2+13) = 1.2$

г) $(1+1)/(1+1) = 1$

д) $(1+2+4)/(1+4) = 1.4$

$$е) (4 + 5 + 13) / (1 + 13) = 1.57$$

Максимальное увеличение объёма будет наблюдаться при реакции C_4H_{10} с N_2O .

3) Масса продуктов равна массе исходных веществ. Масса исходных веществ на единицу их объёма – это плотность, которая прямо пропорциональна средней молярной массе $\overline{M} = \frac{v_1 M_1 + v_2 M_2}{v_1 + v_2}$: чем она больше, тем больше масса продуктов на единицу объёма.

$$а) (2 \cdot 2 + 32) / 3 = 12.0 \text{ г/моль}$$

$$б) (16 + 2 \cdot 32) / 3 = 26.7 \text{ г/моль}$$

$$в) (2 \cdot 58 + 13 \cdot 32) / 15 = 35.5 \text{ г/моль}$$

$$г) (2 + 44) / 2 = 23.0 \text{ г/моль}$$

$$д) (16 + 4 \cdot 44) / 5 = 38.4 \text{ г/моль}$$

$$е) (58 + 13 \cdot 44) / 14 = 45.0 \text{ г/моль}$$

Таким образом, максимальная масса на единицу объёма образуется при сгорании смеси C_4H_{10} с N_2O .

4) Тяга есть произведение скорости выброса массы $\Delta m / \Delta t$ на скорость выброса струи газа v . Если скорость сгорания смесей одинакова, то масса, выбрасываемая в единицу времени, пропорциональна плотности (средней молярной массе) исходной газовой смеси (пункт 3).

Скорость выброса пропорциональна корню из теплового эффекта в расчёте на 1 моль реагентов (пункт 1). Перемножим эти два фактора:

$$а) 12 \cdot 161^{1/2} = 152$$

$$б) 26.7 \cdot 267^{1/2} = 436$$

$$в) 35.5 \cdot 354^{1/2} = 668$$

$$г) 23 \cdot 162^{1/2} = 293$$

$$д) 38.4 \cdot 226^{1/2} = 577$$

$$е) 45 \cdot 266^{1/2} = 734$$

Таким образом, наибольшую тягу обеспечит смесь C_4H_{10} с N_2O .

Возможны другие разумные предположения при оценке того, какая смесь даст максимальную тягу.

5) Ту, которая даст наибольшую тягу, то есть C_4H_{10} с N_2O .

Система оценивания:

1) За верный расчёт для каждой смеси по 1 баллу, или за правильный результат, полученный с помощью оценок

6 баллов

2) За верный расчёт для каждой смеси по 1 баллу, или за правильный результат, полученный с помощью оценок	6 баллов
3) За верный расчёт для каждой смеси по 1 баллу, или за правильный результат, полученный с помощью оценок	6 баллов
4) За верный расчёт для каждой смеси по 1 баллу, или за правильный результат, полученный с помощью оценок	6 баллов
5) За верный ответ	1 балл
Итого	25 баллов

Решение задачи 2 (И. А. Седов)

Всего в бутылке находилось $\frac{3,102 \cdot 1000}{2 \cdot 79,904} = 19,41$ моль брома. Объём комнаты

$V = 5 \cdot 5 \cdot 2,4 = 60 \text{ м}^3$. В комнате находится $\frac{pV}{RT} = \frac{101300 \cdot 60}{8,314 \cdot 298,15} = 2452$ моль воздуха.

Очевидно, что испарится весь бром из бутылки, при этом давление пара брома в комнате будет намного меньше давления его насыщенного пара.

1) ПДК превышена в $\frac{3,102 \cdot 1000 \cdot 1000}{60 \cdot 0,5} = 103400$ раз.

2) Мольная доля брома в лаборатории составляет $\frac{3102/160}{(3102/160) + 2452} = 0,007845$,

или 7845 ppm. Крысы очень быстро погибнут. (Любители животных, не волнуйтесь! На самом деле крысы, конечно, убегут и уцелеют :-).

3) После включения вентиляции за время Δt из комнаты будет удаляться объём воздуха $w\Delta t$, где w – объёмная скорость откачки ($900 \text{ м}^3/\text{час}$). В этом объёме содержится $\Delta v = cw\Delta t$ моль брома, где c – концентрация брома в воздухе. Последняя равна отношению общего количества брома в комнате v и объёма комнаты V : $c = \frac{v}{V}$. Отсюда:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = c \frac{w}{V}.$$

Мы видим, что скорость изменения концентрации брома пропорциональна его текущей концентрации, т. е. процесс откачки можно представить как реакцию первого порядка с константой скорости $k = \frac{w}{V}$. Для реакции первого порядка время, через которое концентрация вещества снижается от начального значения c_0 до конечного c , описывается выражением:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c}$$

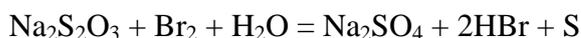
Содержание брома в воздухе снизится с 7845 ppm до 3 ppm через

$$t = \frac{V}{w} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{60}{900} \ln \frac{7845}{3} = 0,524 \text{ часа, или } 31,5 \text{ минуты.}$$

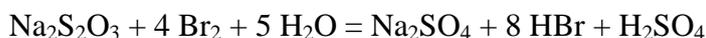
$$4) t = \frac{60}{900} \ln 103400 = 0,77 \text{ часа, или } 46 \text{ минут.}$$

5) По данным о процентном содержании элементов легко установить, что отношение числа атомов Na : O = 1 : 4. Если формульная единица содержит 1 атом натрия, то её молярная масса $\frac{22,99}{0,185} = 124,3$ г/моль. На элементы кроме натрия и кислорода тогда приходится $124,3 - 4 \cdot 16 - 23 = 37,3$ г/моль. Хорошо подходит гидрат $\text{NaClO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но он, очевидно, не может нейтрализовать хлор или бром.

Если формульная единица содержит 2 атома натрия, то на элементы кроме натрия и кислорода приходится $2 \cdot 37,3 = 74,6$ г/моль. Здесь единственным возможным вариантом оказывается пентагидрат тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который легко окисляется галогенами.



или (при избытке брома)



6) Давление брома в комнате составляет

$$\frac{7845}{(10^6 - 7845)} \text{ атм} = \frac{7845}{(10^6 - 7845)} \cdot 760 \text{ мм рт. ст.} = 6,01 \text{ мм рт. ст.}$$

Над жидким бромом давление пара по условию 215 мм рт. ст., при этом в 1 л водного раствора содержится $\frac{35}{M(\text{Br}_2)} = 0,219$ моль брома. Поэтому концентрация брома в

питьевой воде составит около $0,219 \cdot \frac{6,01}{215} = 6,12 \cdot 10^{-3}$ М.

ПДК бромид-ионов в питьевой воде равна $\frac{0,2}{79,9 \cdot 1000} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М. Концентрация

атомов брома превысит ПДК в $\frac{2 \cdot 6,12 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-6}} = 4900$ раз.

Система оценивания:

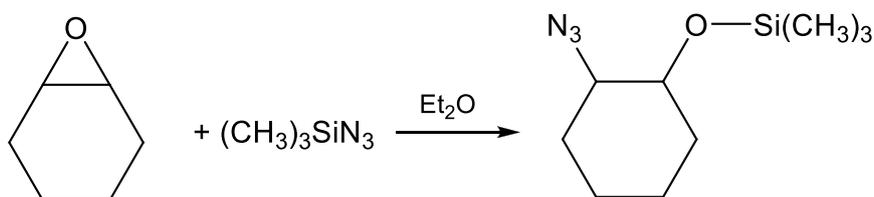
- | | | |
|----|-------------------------------|---------|
| 1) | За верный ответ | 2 балла |
| 2) | За расчет числа молей воздуха | 2 балла |

	За верное значение концентрации брома в ppm	2 балла
	За верный вывод о крысах	1 балл
3)	За вывод верной формулы зависимости концентрации от времени	2 балла
	За верный расчет времени	2 балла
4)	За верный расчет времени	2 балла
5)	За верную формулу	3 балла
	За верное уравнение	2 балла
6)	За верный расчет концентрации брома в воде	5 баллов
	За верное значение отношения к ПДК	2 балла
	Итого	25 баллов

Решение задачи 3 (В. В. Ерёмин)

1) Валентность хрома – V (5 ковалентных связей), заряд комплекса равен 0, так как заряд Cr^{3+} компенсируется двумя атомами O и одной группой N_3^- .

2)



3) Исходные вещества симметричны и не имеют стереоизомеров, продукт может существовать в виде четырех стереоизомеров (два энантиомера *цис*-строения и два энантиомера *транс*-строения).

4) Реакции – последовательные, поэтому скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной стадии – второй:

$$r = r_2 = k_2[\text{S}\cdot\text{Cat}][\text{Cat}].$$

Этот же результат можно получить и по-другому, из условия равенства скоростей образования и расходования интермедиатов **I** и **II**. Скорость образования продукта равна скорости последней стадии:

$$r = \Delta[\text{P}] / \Delta t = r_4.$$

Скорость образования **II** равна скорости его расходования:

$$r_3 = r_4.$$

Аналогично, для интермедиата **I**:

$$r_2 = r_3.$$

Окончательно, получаем $r = r_2$.

Теперь из уравнения для скорости надо исключить концентрацию комплекса $\mathbf{S}\cdot\mathbf{Cat}$. Это делается с помощью условия о быстром установлении равновесия $\mathbf{S} + \mathbf{Cat} \longleftrightarrow \mathbf{S}\cdot\mathbf{Cat}$, характеризующегося константой равновесия $K_{\text{равн}} = [\mathbf{S}\cdot\mathbf{Cat}] / ([\mathbf{S}][\mathbf{Cat}])$, откуда $[\mathbf{S}\cdot\mathbf{Cat}] = K_{\text{равн}}[\mathbf{S}][\mathbf{Cat}]$. Подставляя эту концентрацию в выражение для скорости реакции, находим кинетическое уравнение:

$$r = k_2 K_{\text{равн}} [\mathbf{Cat}]^2 [\mathbf{S}].$$

Реакция имеет 2-й порядок по катализатору, 1-й – по эпоксиду, 0-й – по азиду.

5) а) Скорость реакции образования каждого из двух продуктов пропорциональна концентрации соответствующего энантиомера катализатора. Эти концентрации одинаковы, и константы скорости тоже одинаковы для обоих продуктов, поэтому два энантиомерных продукта образуются с одинаковой скоростью, следовательно их количества равны, энантиомерный избыток равен 0.

б) Катализатор состоит из двух энантиомеров (обозначим их Cat_1 и Cat_2) в соотношении 85:15. Обозначим энантиомерные продукты P_1 и P_2 . Скорости их образования пропорциональны квадратам концентраций Cat_1 и Cat_2 :

$$\frac{\Delta[\text{P}_1]}{\Delta t} = k[\text{Cat}_1]^2[\text{S}]$$

$$\frac{\Delta[\text{P}_2]}{\Delta t} = k[\text{Cat}_2]^2[\text{S}]$$

Поделим одно уравнение на другое:

$$\frac{\Delta[\text{P}_1]}{\Delta[\text{P}_2]} = \frac{[\text{Cat}_1]^2}{[\text{Cat}_2]^2} = \frac{85^2}{15^2} = 32.1$$

Одного энантиомера получается в 32.1 раза больше, чем другого. Энантиомерный избыток составляет:

$$ee = \frac{[\text{P}_1] - [\text{P}_2]}{[\text{P}_1] + [\text{P}_2]} = \frac{32.1 - 1}{32.1 + 1} = 0.94 = 94\%$$

Найдем отношение концентраций продуктов, при котором $ee = 0.99$:

$$\frac{\frac{[\text{P}_1]}{[\text{P}_2]} - 1}{\frac{[\text{P}_1]}{[\text{P}_2]} + 1} = 0.99, \quad \frac{[\text{P}_1]}{[\text{P}_2]} = 199$$

Это отношение равно квадрату отношения концентраций изомеров катализатора:

$$\frac{[\text{Cat}_1]}{[\text{Cat}_2]} = \sqrt{199} = 14.1$$

Энантиомерный избыток катализатора равен:

$$ee_{\text{Cat}} = \frac{[\text{Cat}_1] - [\text{Cat}_2]}{[\text{Cat}_1] + [\text{Cat}_2]} = \frac{14.1 - 1}{14.1 + 1} = 0.87 = 87\%$$

Система оценивания:

- | | | |
|----|--|------------------|
| 1) | Валентность хрома | 1 балл |
| | Заряд комплекса | 1 балл |
| 2) | Уравнение реакции со структурными формулами | 2 балла |
| 3) | По 0,5 балла за определение числа стереоизомеров обоих реагентов, 1 балл за число стереоизомеров продукта. Число стереоизомеров без объяснения (хотя бы очень краткого) – 0 баллов | 2 балла |
| 4) | Выражение для скорости каждой элементарной реакции – по 1 баллу. Использование квазиравновесного приближения – 1 балл, использование двух квазистационарных приближений – по 0.5 балла. Суммарное кинетическое уравнение – 3 балла, порядки по веществам – суммарно 2 балла (по 1 баллу за каждый реагент, за порядок по катализатору ничего не ставится, так как он указан в условии) | 10 баллов |
| | Максимальный балл ставится и при кратком, но правильном выводе кинетического уравнения и порядков по веществам. | |
| 5) | а) Правильный ответ без расчетов, но с кратким объяснением, или правильный ответ с расчетами | 2 балла |
| | б) Расчет мольных долей энантиомеров катализатора – 1 балл; идея о том, что концентрации энантиомерных продуктов пропорциональны квадрату концентраций энантиомеров катализатора – 1 балл. Правильный расчет ee – 3 балла. Расчет ee_{Cat} – 2 балла | 7 баллов |
| | Итого | 25 баллов |

Органическая химия

Решение задачи 1 (Д. В. Кандаскалов)

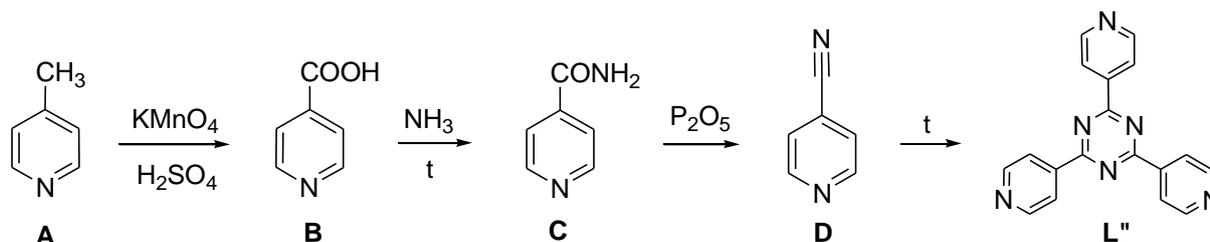
1) В результате взаимодействия нитрата металла с бидентатным лигандом **L'** образуется комплекс **P**, в котором металл имеет еще 2 координационных места. Значит, 6 атомов металла имеют 12 свободных координационных мест. Так как лиганд **L''** тридентатный, то таких лигандов должно быть 4. Итак, состав комплекса: $[M_6(L')_6(L'')_4](NO_3)_{12}$. Обозначим атомную массу металла через x .

$$0,192 = \frac{6x}{6x + 116 \cdot 6 + 312 \cdot 4 + 62 \cdot 12} \Rightarrow x = 106,4$$

Металл – Pd, который, как известно, образует квадратные комплексы.

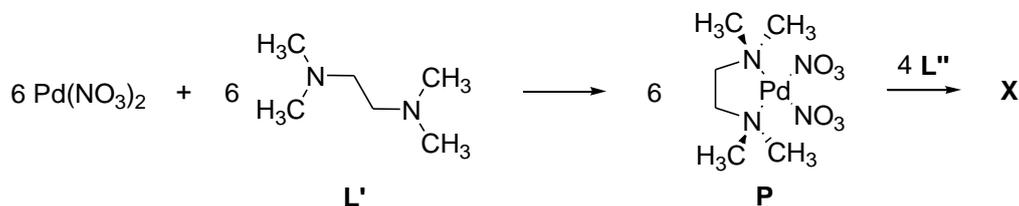
Тогда молекулярная формула комплекса **X** – $C_{108}H_{144}N_{48}O_{36}Pd_6$.

2) Начнем расшифровывать схему с вещества **A**. Вещество **A**, очевидно, ароматическое. Исходя из его формулы, можно предположить, что это анилин. Тогда **B** – нитробензол. Но на следующем этапе происходит замена атома кислорода группой NH, что невозможно для нитробензола. Альтернативный вариант – азот присутствует в ароматическом кольце. Тогда **A** – метилпиридин, окисление которого приводит к образованию кислоты, которая при нагревании с аммиаком превращается в амид. Амид при дегидратации превращается в цианопиридин. Реакция **D**→**L''**, как видно из молекулярных формул, является процессом тримеризации. При этом образуется 2,4,6-трипиридил-1,3,5-триазин, являющийся, согласно условию, тридентатным лигандом. Теперь нужно установить положение метильной группы в метилпиридине. Выбор между изомерными метилпиридинами можно сделать на основании данных спектра 1H ЯМР. Это становится ясным при сравнении данных по спектрам **L'** и конечного комплекса **X**. Это сравнение показывает, что ароматические протоны принадлежат лиганду **L''**. Два сигнала могут быть только для симметричного 4-замещенного пиридина. Мы можем теперь написать схему.

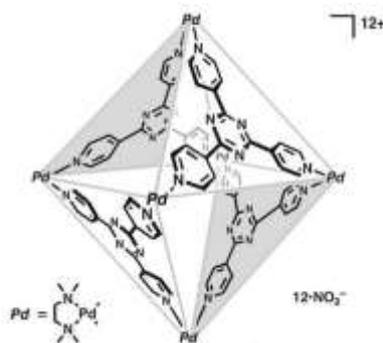


Перейдем теперь к нижней части схемы, а именно к расшифровке структуры бидентатного лиганда **L'**. Эта молекула является насыщенной и имеет 2 типа атомов

водорода (12 одного типа и 4 другого). Возможно два варианта: 1) 2,3-диметил-2,3-диаминобутан или 2) *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин. В обоих случаях в спектре ^1H ЯМР будет два синглета с относительной интенсивностью 3:1. Однако первое соединение взаимодействует с RLi и RMgX , т. к. содержит группы NH_2 .

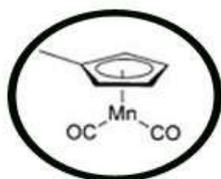


Каждый атом металла соединен с двумя лигандами L'' , а каждая вершина октаэдра принадлежит четырем граням, поэтому лиганды L'' должны быть расположены таким образом, чтобы для каждого металла лиганд был расположен на двух гранях из четырех. Иначе говоря, в комплексе X на любой из двух граней с общей стороной должен быть один лиганд:

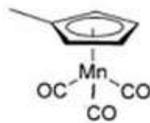


Теоретически возможен и второй вариант: две грани октаэдра с общей стороной содержат по лиганду (имеется 2 пары таких граней), при этом 2 оставшиеся грани, соединенные с тем же атомом металла, не содержат лиганда. Первая структура более устойчивая, чем вторая, однако вторая тоже засчитывается как правильный ответ.

3) Учитывая, что лиганд C_6H_7 в $(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_x$ проявляет ароматические свойства, это должно быть производное циклопентадиенил-аниона — метилциклопентадиенил-анион. На валентном уровне Mn находится 7 электронов, до 16-электронного состояния ему не хватает 9 электронов. Метилциклопентадиенильный анион предоставляет 5 электронов, таким образом, остается еще четыре электрона, что соответствует 2 молекулам CO . Для 18-электронного состояния, стабильного в обычных условиях («на воле») необходимо 3 молекулы CO . Итак, «в клетке»: $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$; «на воле»: $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$:



«В клетке»



«На воле»

4) В обычных условиях («на воле») реакция Дильса–Альдера проходит по центральному кольцу антрацена. Движущей силой этого процесса является образование двух ароматических колец. В случае клетки, ограничивающей взаимный подход реагентов, диенофил, имеющий объемную циклогексильную группу, не может атаковать центральное кольцо, поэтому он вступает в реакцию с терминальным циклом:



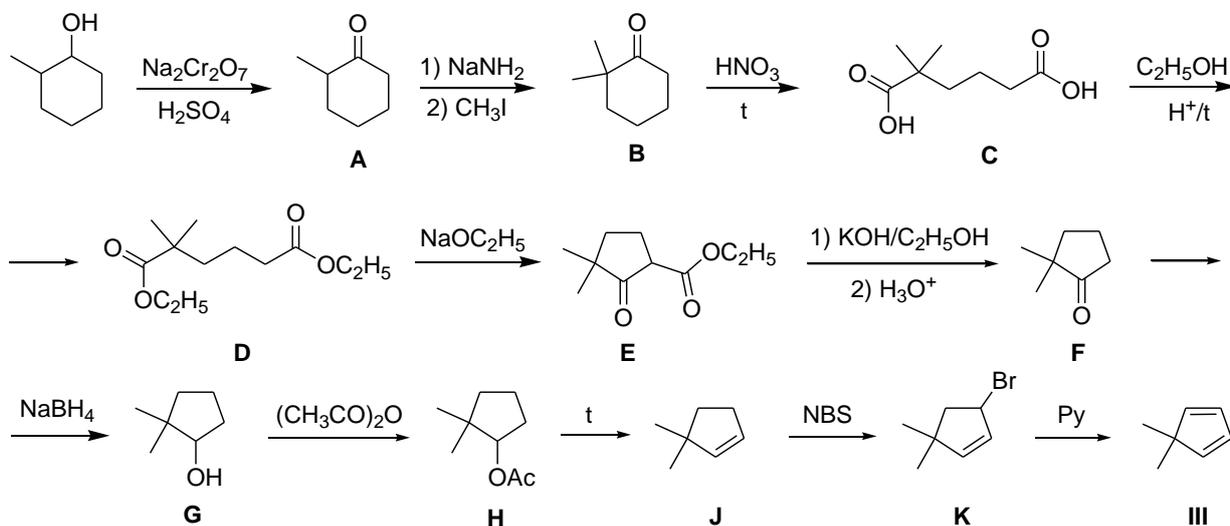
Система оценивания:

1)	Металл	2 балла
	Квадратная геометрия его комплекса	1 балл
	Молекулярная формула комплекса X	2 балла
2)	Структурные формулы 8 соединений	по 2 балла
3)	Две молекулярные формулы	по 1 баллу
4)	Два продукта	по 1 баллу
	Итого	25 баллов

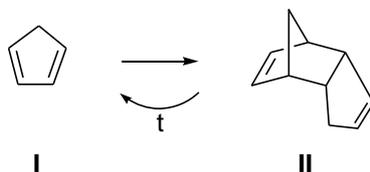
Решение задачи 2 (С. Г. Бахтин)

1) Кетон **A**, образующийся при окислении 2-метилциклогексанола, может алкилироваться либо по группе CH_2 , либо по CH . В первом случае образуется 2,6-диметилциклогексанон, который при окислении азотной кислотой с разрывом $\text{C}-\text{C}$ связи (реакция Попова) дает ациклическую **кетокислоту** (2-метил-6-оксогептановую кислоту). Во втором варианте алкилирования продуктом реакции является 2,2-диметилциклогексанон, который при действии HNO_3 превращается в **дикислоту** (2,2-диметиладипиновую кислоту). Формула сложного эфира **D** показывает, что имел место именно второй случай. Соединение **F** имеет на 5 атомов C , 10 атомов H и 3 атома O меньше, чем **D**. Учитывая, что **F** содержит только один атом кислорода, причем далее **F** восстанавливается NaBH_4 , можно сделать вывод, что **F** – кетон или альдегид, т. е. при превращении **D** в **F** две сложноэфирные группы превращаются в одну карбонильную. Это

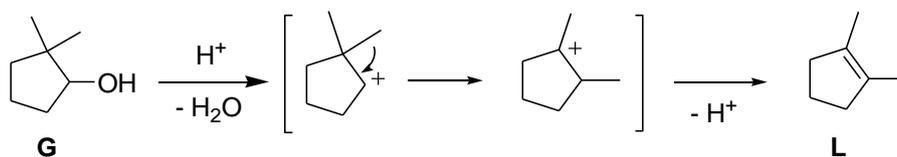
достигается отщеплением молекулы спирта (C_2H_5OH) в ходе внутримолекулярной сложноэфирной конденсации (реакция Дикмана), приводящей к циклической кетокислоте, гидролизом второй сложноэфирной группы (удаление C_2H_4) и декарбоксилированием ($-CO_2$). Восстановление **F** дает спирт **G**, который превращается в соответствующий ацетат. Нагревание последнего приводит к **J**. Две последние стадии – это введение брома при действии *N*-бромсукцинимидом (NBS) и элиминирование HBr из бромида действием основания. Поскольку **III** – это углеводород, то **J** также должен быть углеводородом. Превращение сложного эфира в углеводород произошло за счет отщепления CH_3COOH при пиролизе эфира (кроме того, формулировка вопроса № 2 также служит подсказкой для установления структуры **J**). Бромирование **J** при помощи NBS идет в аллильное положение:



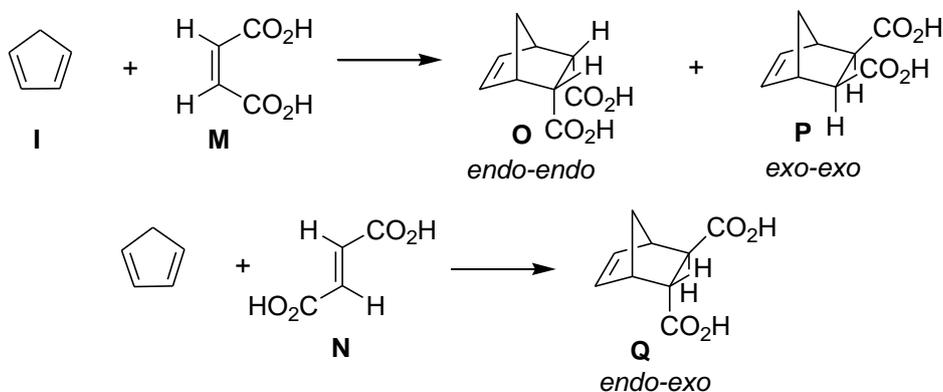
Очевидно, **I** – 1,3-циклопентадиен. Действительно, это соединение имеет более низкую точку кипения, чем **III**, т. е. не может быть гомологом с большим числом атомов углерода. Кроме того, **I** не может быть метил-1,3-циклопентадиеном, поскольку это соединение всегда существует в виде смеси изомеров, а следовательно, его димеризация не может приводить к единственному продукту.



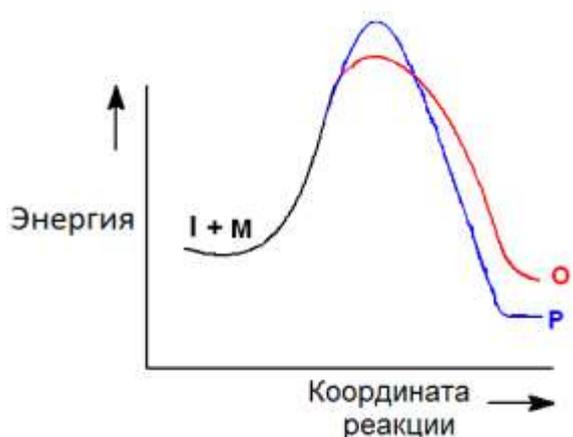
2) В кислой среде образуется вторичный карбокатион, который быстро перегруппировывается в более устойчивый третичный. В результате образуется продукт с наиболее замещенной связью $C=C$: 1,2-диметилциклопентен.



3) Геометрические изомеры **M** и **N** имеют молекулярную формулу $(C_9H_{10}O_4 - C_5H_6) = C_4H_4O_4$. Это малеиновая и фумаровая кислоты, которые взаимодействуют с **I** по реакции диенового синтеза. При этом фумаровая кислота (*транс*-конфигурация) при любой ориентации молекулы относительно диена всегда будет давать один продукт, в котором одна из $COOH$ -групп находится в *эндо*-положении, а другая – в *экзо*. Напротив, в случае малеиновой кислоты (*цис*-конфигурация) возможно образование двух диастереомеров – *эндо-эндо* и *экзо-экзо*. В реакции с **M** преобладает *эндо*-аддукт (*эндо*-правило Альдера), который, однако, является менее стабильным.



4) Поскольку **O** менее стабилен, чем **P**, то энергетический уровень **O** расположен выше. Однако согласно условию содержание продуктов в смеси: **O** – 85 %, **P** – 15 %, т. е. скорость образования **O** выше (E_a меньше).



Система оценивания:

- 1) Структурные формулы соединений **I–III** по 2 балла, структурные формулы **A–K** по 1 баллу 16 баллов

2)	Структурная формула соединения L	2 балла
3)	Структурные формулы соединений M–Q по 1 баллу	5 баллов
4)	Энергетическая диаграмма	2 балла
Итого		25 баллов

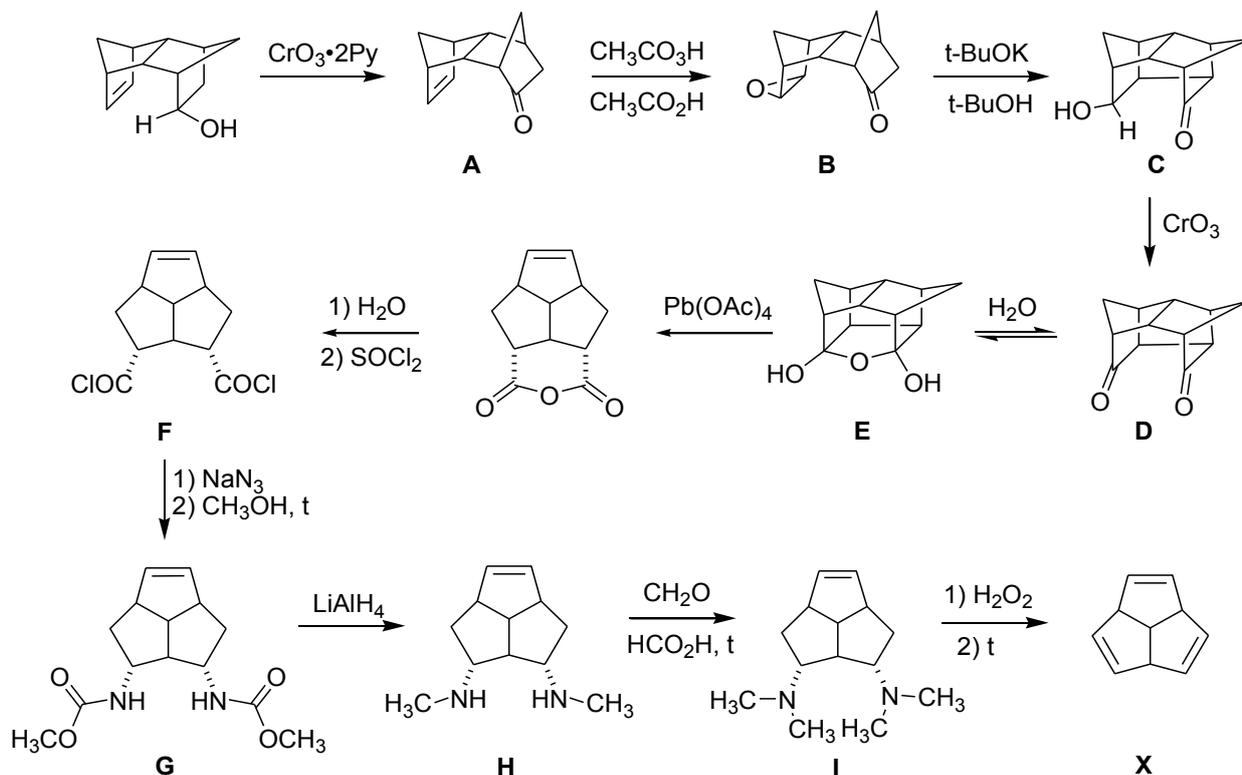
Решение задачи 3 (Э. Р. Рахманкулов)

1) Поскольку додекаэдр (соединение, содержащее 12 граней), должен был образоваться при димеризации **X**, можно сделать вывод, что **X** также имеет простейшую формулу C_nH_n . Структура приведенного интермедиата заставляет предположить, что грани додекаэдра – фрагменты циклопентана. На 12 граней требуется 60 атомов углерода, однако каждый атом углерода входит в состав трех фрагментов циклопентана, поэтому формула додекаэдра $C_{20}H_{20}$, а формула **X** – $C_{10}H_{10}$. Этот вывод согласуется с приведенными данными спектроскопии 1H ЯМР.

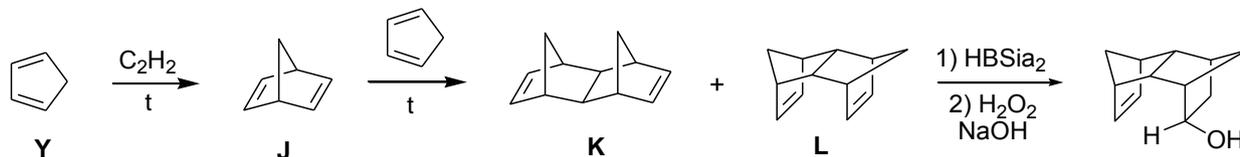
Рассмотрим схему синтеза **X**. Первая стадия – окисление вторичного спирта до соответствующего кетона. Полученный кетон обрабатывают надкислотой, что может вести либо к эпоксированию двойной связи $C=C$ по Прилежаеву, либо к окислению кетона по реакции Байера–Виллигера. Поскольку в условии сказано, что **B** и **C** не содержат связей $C=C$, протекает именно реакция эпоксирования. Хотя возможно образование двух изомерных эпоксилов, структура **B** однозначно следует из того, что: а) эпоксирование возможно только с незатрудненной стороны; б) последующая нуклеофильная атака должна идти с тыла по отношению к атому кислорода. Далее сильное основание отщепляет наиболее кислотный атом водорода, соседний с карбонильной группой; образующийся при этом енолят-ион атакует эпоксид с образованием нового 5-членного цикла и раскрытием эпоксидного цикла, то есть с сохранением суммарного числа циклов. Спирт **C** окисляется в дикетон **D**, который при взаимодействии с водой равновесно образует **E**. Это не присоединение воды по одной карбонильной группе, которое дает просто ацеталь. Одна из гидроксигрупп образовавшегося ацетала взаимодействует со второй карбонильной группой, давая циклический полуацеталь.

Промежуточно образующийся циклический ангидрид при действии воды дает дикислоту, которая превращается в дихлорангидрид при добавлении $SOCl_2$. Реакция хлорангидрида с азидом натрия дает ацилазид, который при нагревании превращается в изоцианат. При проведении реакции в спирте изоцианат присоединяет спирт с образованием карбамата. Это следует, в частности, из приведенной формулы **G**. Нужно отметить, что циклический ангидрид является симметричной молекулой, основу которой

составляет трициклический фрагмент, содержащий 10 атомов углерода, который, очевидно, присутствует и в **G**. То есть из формулы можно сделать вывод, что вместо фрагментов кислоты в **G** присутствует два фрагмента состава $C_2H_4NO_2$, в состав которых входит метокси-группа. Это – $CH_3OC(O)NH-$. Действительно, применяя этот же подход к **H** и **I** можно сделать вывод, что в **I** имеются две группы C_2H_6N , а в **H** – CH_4N . В данном случае это диметиламино- и метиламино-группы.



2) Последняя стадия представляет собой присоединение борана к двойной связи с последующим замещением бора на гидроксильную группу. Следовательно, **L** и **K** – углеводороды с брутто-формулой $C_{12}H_{14}$, причем **L** имеет такую же геометрию, как и исходное соединение в синтезе **X**. Поскольку формула **J** – C_7H_8 , можно определить формулы **Y** (C_5H_6) и **Z** (C_2H_2). Следовательно, первые две стадии представляют собой реакции Дильса–Альдера, **Y** – цикlopентадиен, а **J** – норборнадиен.



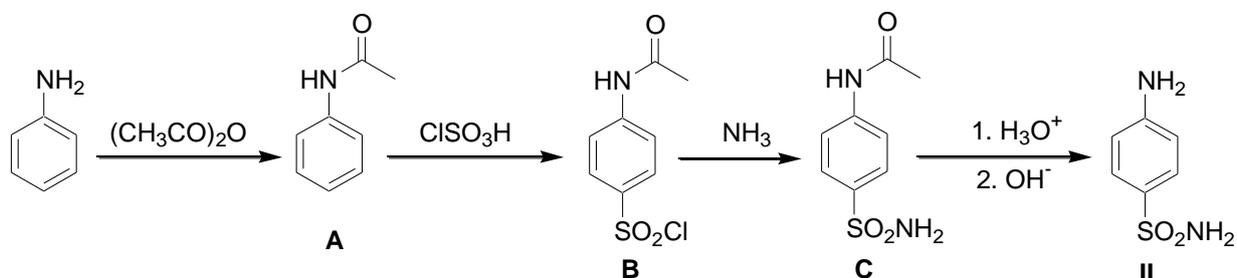
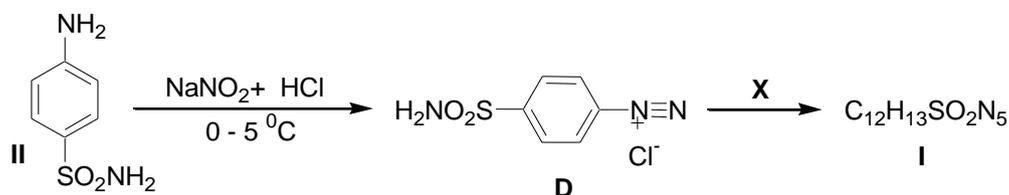
Система оценивания:

- | | |
|-------------------------------------|------------------|
| 1) 10 структурных формул по 2 балла | 20 баллов |
| 2) 5 структурных формул по 1 баллу | 5 баллов |
| Итого | 25 баллов |

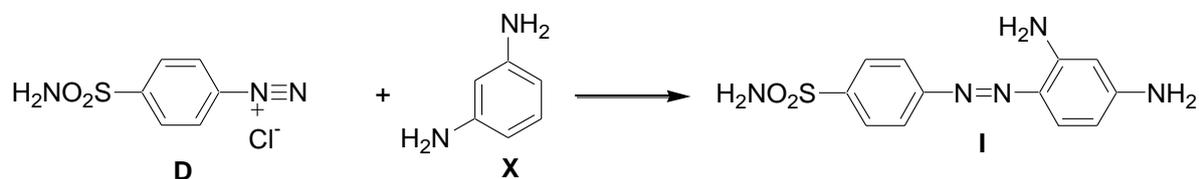
ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Решение задачи 1 (С. Г. Бахтин, Ю. Н. Беспалько).

1)

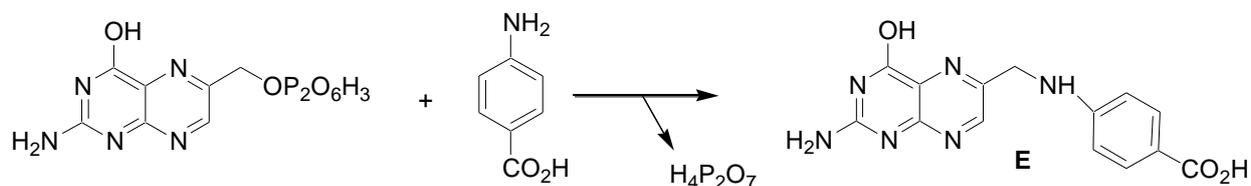
2) Для I $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) : n(\text{N}) = 49,48/12 : 4,47/1 : 11,00/32 : 11,00/16 :$ $24,05/14 = 4,12 : 4,47 : 0,34 : 0,69 : 1,72 = 12 : 13 : 1 : 2 : 5.$ 

I является продуктом реакции азосочетания D с X. Тогда молекулярная формула X – $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$. Дизамещенным производным бензола такой формулы с четырьмя типами атомов C является 1,3-диаминобензол. Теперь мы можем расшифровать синтез I:

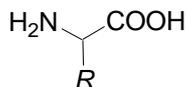


3) Вещество $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ имеет структурное сходство с II, т. е. также должно содержать *para*-замещенное бензольное ядро. Остаток составляет $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$. Из него можно выделить только одну из двух NH_2 -групп, присутствующих в II, и тогда остается ещё CO_2H – карбоксильная группа. Таким образом, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ – это *para*-аминобензойная кислота.

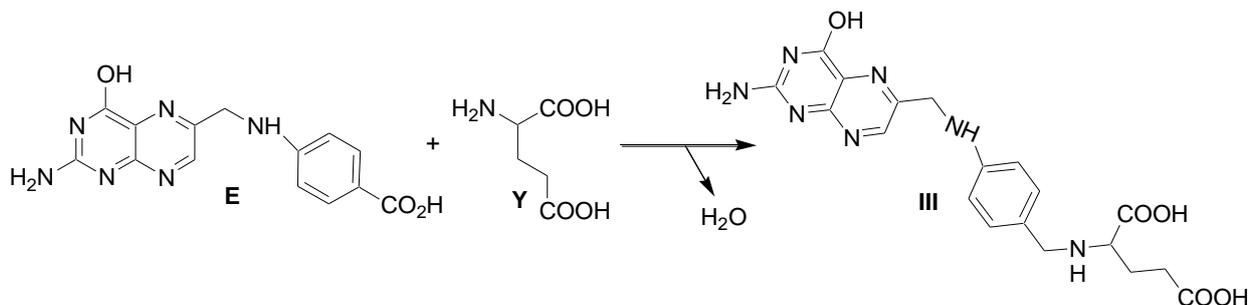
E образуется за счет реакции нуклеофильного замещения дифосфатной группы в исходном субстрате NH_2 -группой $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$:



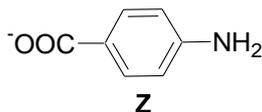
При получении **III** остаток $C_7H_7O_2N$ в **E** и **Y** образуют пептидную связь, при этом выделяется молекула воды. Тогда из молекулярной формулы **III** и **E** возможно установить молекулярную формулу **Y**: $C_5H_9NO_4$. Согласно условию, **Y** – каноническая аминокислота:



Тогда радикал R имеет формулу $C_3H_5O_2$, что соответствует $-CH_2-CH_2-COOH$ (глутаминовая кислота):



4) Поскольку $pK_a = 4,21 \ll 7,40$, то карбоксильная группа находится в форме аниона COO^- . $pK_b = 9,38 \gg 7,40$, значит NH_2 -группа непротонирована:



За соответствующие взаимодействия с активным центром фермента отвечают фрагменты: Н-связь – NH_2 -группа; ван-дер-ваальсовое взаимодействие – бензольное кольцо; ионная связь – карбоксилат-анион COO^- .

5) 85 %-ное подавление реакции биосинтеза означает, что её скорость составляет 15 % от скорости реакции в отсутствие ингибитора (при $[II] = 0$):

$$\frac{V_{\max} 3,8 \cdot 10^{-4}}{3,1 \cdot 10^{-3} \left(1 + \frac{[II]}{4,5 \cdot 10^{-5}}\right) + 3,8 \cdot 10^{-4}} = 0,15 \frac{V_{\max} 3,8 \cdot 10^{-4}}{3,1 \cdot 10^{-3} + 3,8 \cdot 10^{-4}}$$

Решая, находим, что $[II] = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Пересчитаем концентрацию **II** в г/мл: $C_{II} = 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot 172/1000 = 5,0 \cdot 10^{-5}$ г/мл.

6) Для реакции первого порядка $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_{\text{мек}}} = \frac{1}{0,5} \ln \frac{100}{95} = 0,103 \text{ ч}^{-1}$.

$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 6,7 \text{ ч}$. Таким образом, **II** – препарат короткого действия.

Система оценивания:

- | | | |
|----|-------------------------|----------|
| 1) | Каждое вещество 1 балл | 4 балла |
| 2) | Каждое вещество 2 балла | 6 баллов |

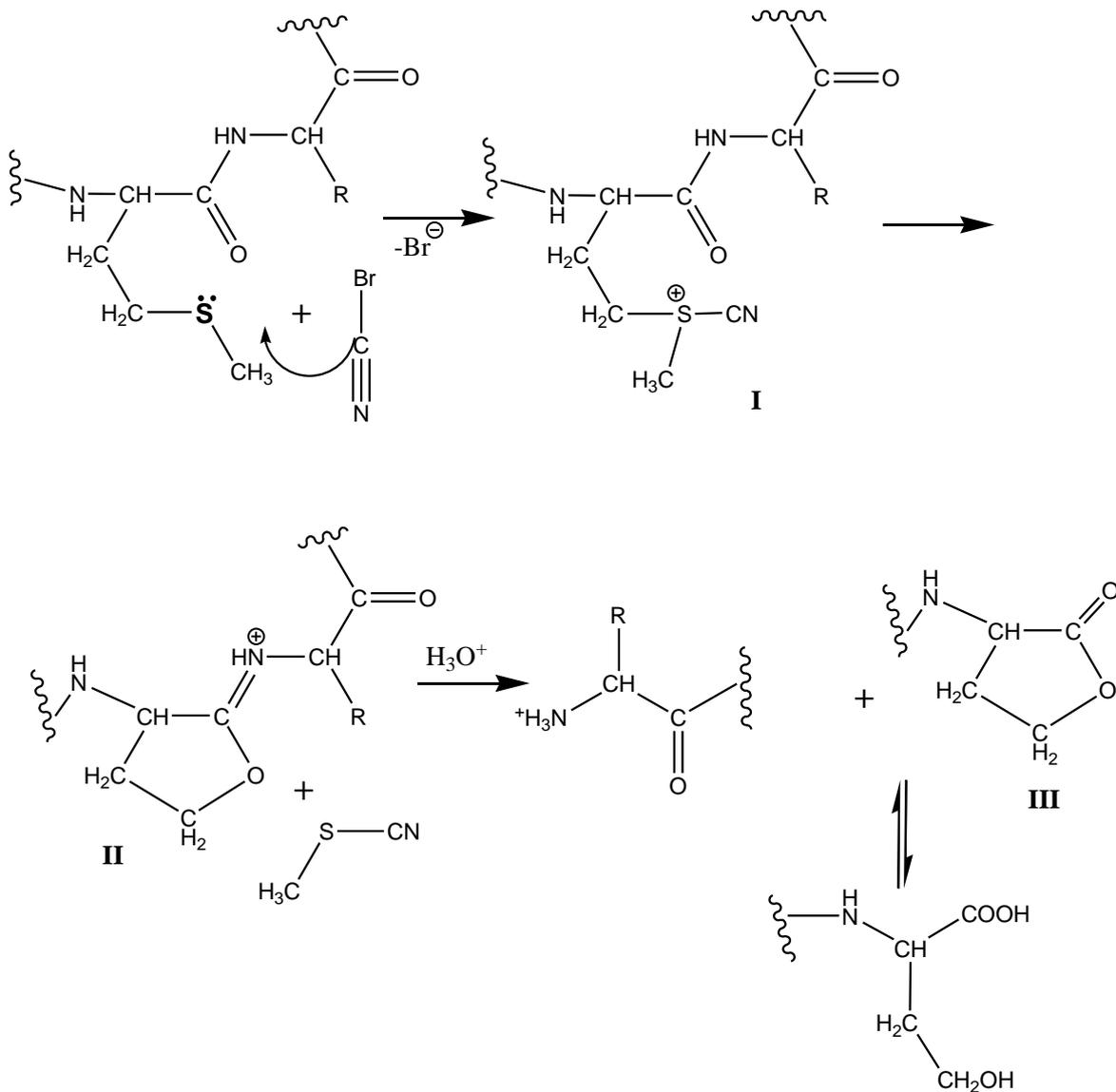
- 3) Каждая структурная формула по 1 баллу 4 балла
- 4) Структурная формула 1 балл, указание каждого фрагмента по 1 баллу 4 балла
- 5) 4 балла за полностью правильный ответ, 3 балла за ответ не в тех единицах концентрации.
- 6) 3 балла за полностью правильный ответ, 1 балл за указание, к какой фармакокинетической группе принадлежит вещество.

Итого

25 баллов

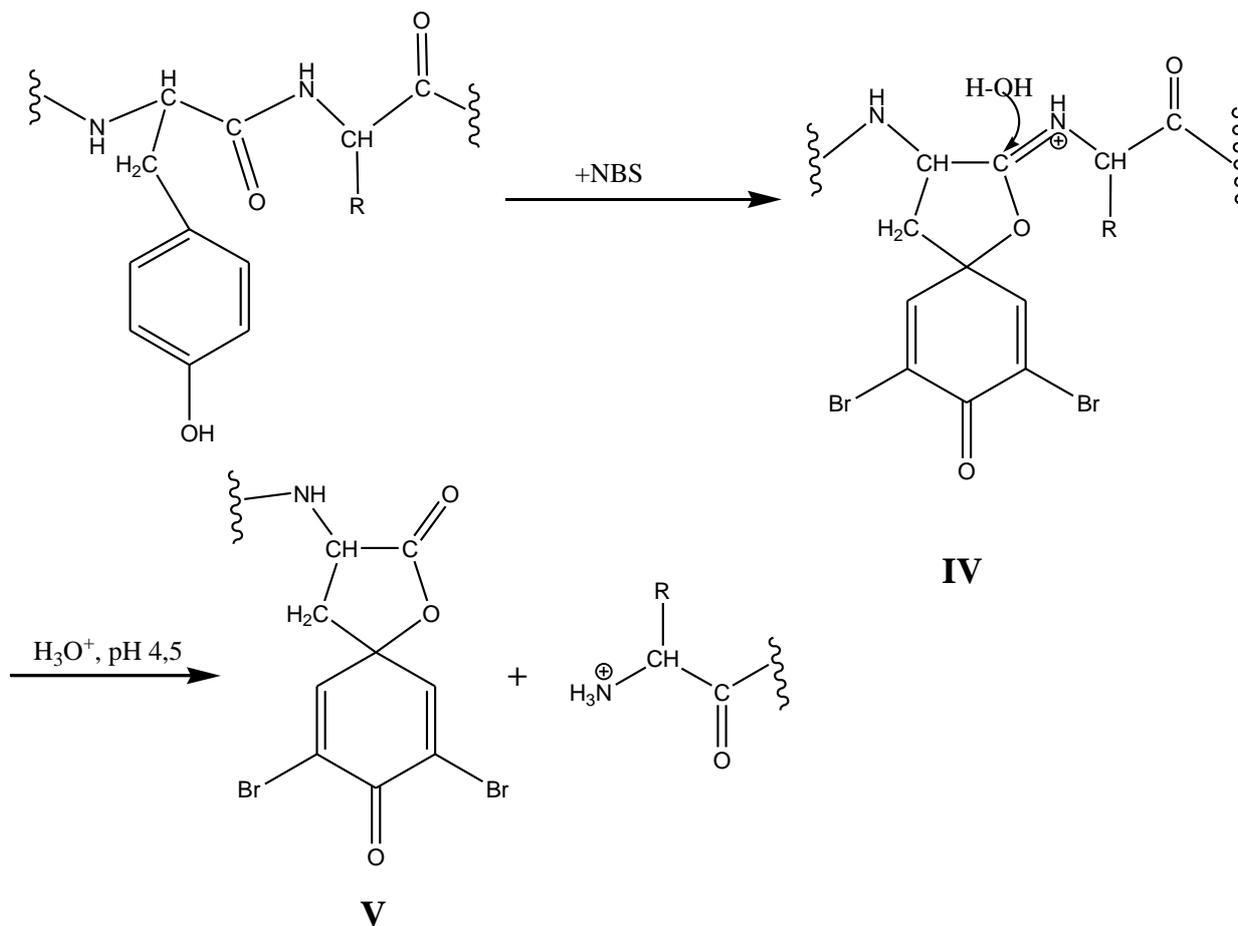
Решение задачи 2 (А. В. Бачева)

- 1) Селективно по данным остаткам – боковой радикал аминокислоты участвует в реакции.



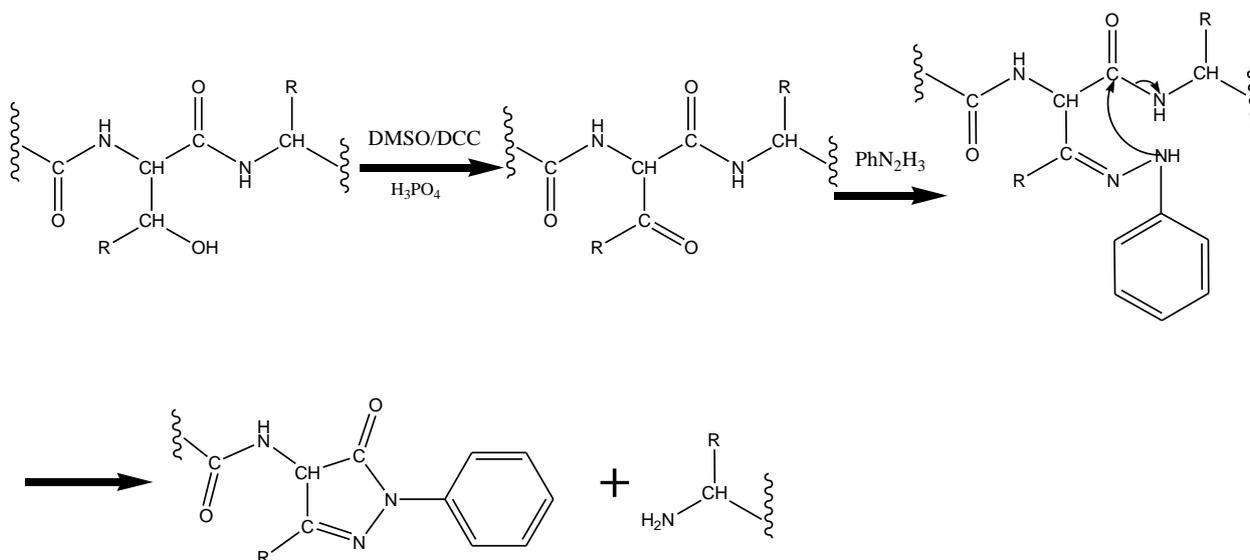
На первой стадии цианогруппа реагента электрофильно атакует атом серы, образуя промежуточную цианосульфониевую соль. Далее происходит нуклеофильная атака кислородом карбонильной группы метионина, приводящая к циклизации в иминолактон с уходом метилтиоцианата, а промежуточный иминолактон в кислой среде гидролизуется с образованием пептидигомосеринлактона и затем пептида с остатком гомосерина на С-конце, а также фрагмента со свободной N-концевой аминогруппой.

2)



Остаток тирозина при взаимодействии с N-бромсукцинимидом бромруется в o/o' положения, что повышает реакционную способность пара-положения, поэтому образуется спиро-гамма-иминолактон, который легко гидролизуется до дибромодиеноспиrolактона и пептидного фрагмента со свободной N-концевой аминогруппой.

3)



Обработка дициклогексилкарбодиимидом в диметилсульфоксиде в присутствии фосфорной кислоты приводит, как и сказано в условии, к мягкому окислению спиртовой группы треонина до кетона. Далее при обработке фенилгидразином промежуточный фенилгидразон циклизуется в пиразолон с одновременным отщеплением фрагмента со свободной N-концевой аминогруппой.

4) Из аминокислотного анализа известен брутто-состав:

Arg, Asp₂, Glu₂, Gly₂, His, Lys₂, Met, Phe, Pro₃, Thr, Tyr₂

Кроме того, на первом этапе определены концевые фрагменты:

NH₂-Asp-Glu-Gly-?-?-?-?-?-?-?-?-?-?-Lys-Asp-COOH

Поскольку при обработке бромцианом получился 11-членный фрагмент, содержащий определенную ранее C-концевую последовательность, то метионин находится на 7 месте:

NH₂-Asp-Glu-Gly-?-?-?-**Met**-?-?-?-?-?-?-?-Lys-Asp-COOH

Поскольку у 11-членного фрагмента определили N-концевую последовательность, то

NH₂-Asp-Glu-Gly-?-?-?-**Met-Glu-His-Phe**-?-?-?-?-Pro-Lys-Asp-COOH

Гидролиз трипсином 11-членного фрагмента приводит к расщеплению связей аргинина и лизина, причем в условии сказано только про аргинин, который теперь можно поставить на место после фенилаланина, а за ним можно расположить N-концевые аминокислоты более длинного фрагмента:

NH₂-Asp-Glu-Gly-?-?-?-**Met-Glu-His-Phe-Arg-Tyr-Gly**-?-?-?-Lys-Asp-COOH

Чтобы определить позицию треонина, у нас есть данные по обработке дициклогексилкарбодиимидом и фенилгидразином. Поскольку число пептидных связей в полученных фрагментах одинаково, и из условия понятно, что разрывается пептидная связь после треонина, значит:



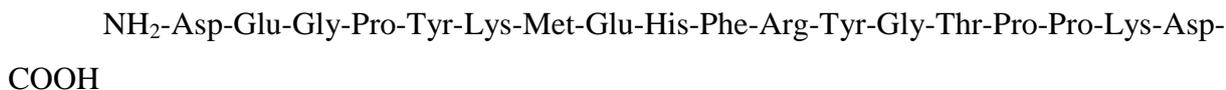
Для того, чтобы правильно расположить тирозин и лизин, у нас есть данные по обработке бромсукцинимидом гептапептида, которая привела к разрыву связи после тирозина, и образованию дипептида, поэтому:



Поскольку полученный короткий пептид положительно заряжен, следовательно там находится лизин:



Осталось три пролина, которые и помещаем в оставшиеся места. Следовательно:



Система оценивания:

1)	Каждая структура 2 балла	6 баллов
2)	Каждая структура 2 балла	4 балла
3)	Каждая структура 2 балла	6 баллов
4)	Правильное расположение концевых фрагментов – по 0,5 балла, каждого последующего фрагмента – 1 балл	9 баллов
	Итого	25 баллов