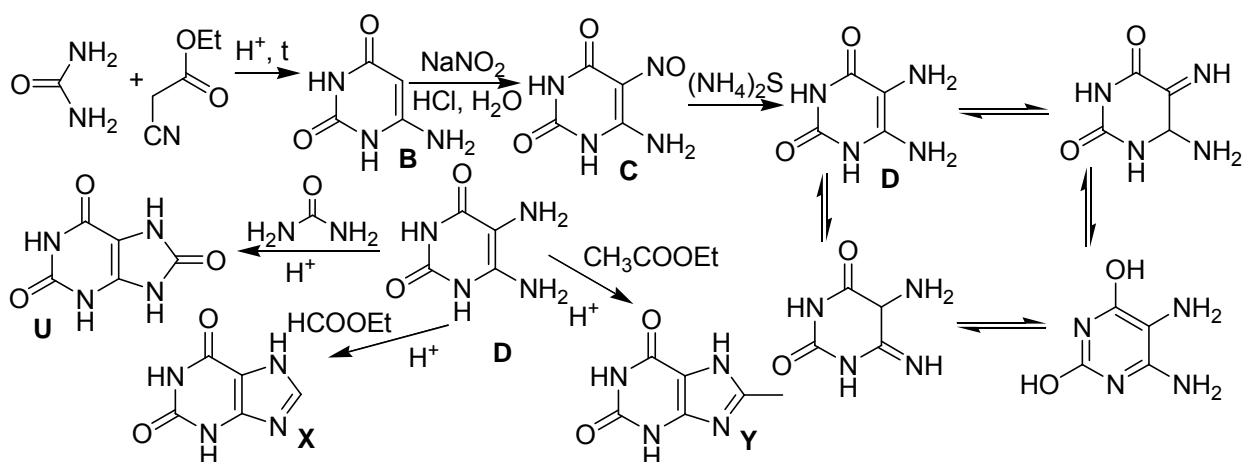


РАЗДЕЛ I. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Е.М. Будынина)

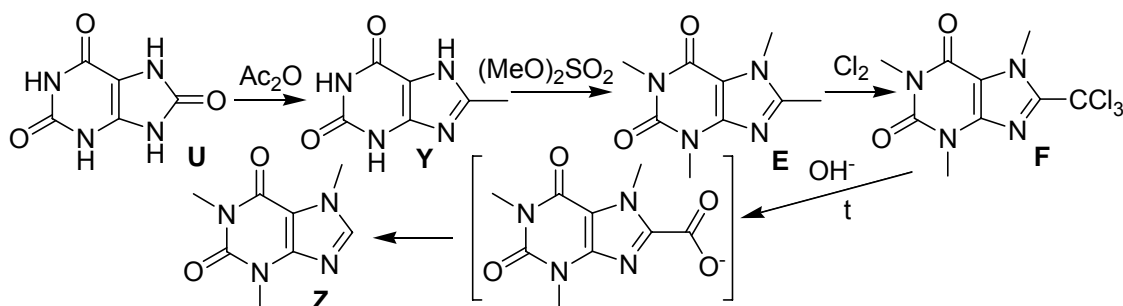
1. Исходя из массовой доли углерода, молекулярная масса **A** равна $60n$, где n – число атомов углерода. Соединение **A** используется в синтезе мочевой кислоты на двух стадиях. Мочевая кислота содержит два фрагмента $-\text{HNC}(\text{O})\text{NH}-$. Учитывая спектральные данные соединения **A**, можно сделать вывод, что **A** – мочевины, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$.

Первая стадия в синтезе Траубе представляет собой взаимодействие мочевины, содержащей два нуклеофильных атома азота с циануксусным эфиром, содержащим два электрофильных атома углерода. Поскольку **B** – моноциклическое соединение, можно сделать вывод, что первая аминогруппа реагирует с карбонильным атомом углерода сложноэфирной группы, а вторая присоединяется по цианогруппе, образуя моноимин барбитуровой кислоты (6-амино-2,4-дигидроксиимидин) **B**. На последней стадии **D** снова взаимодействует с мочевиной. Для этого необходимо, чтобы положение 5 в **D** тоже было подходящим образом функционализировано. Учитывая формулу **D** ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$) можно сделать вывод, что это – 5,6-диамино-2,4-дигидроксиимидин. При действии этилформиата и этилацетата первая аминогруппа **D** замещает фрагмент OEt , а вторая образует имин, результатом чего является создание имидазольного цикла в **X**. Соединение **Y** – 8-метилксантин – отличается от мочевой кислоты тем, что содержит в положении 8 метильную группу, а не группу OH , как мочева кислота. Тогда у соединения **X** в этом положении – атом водорода (6 структур по 1 баллу, всего 6 баллов).

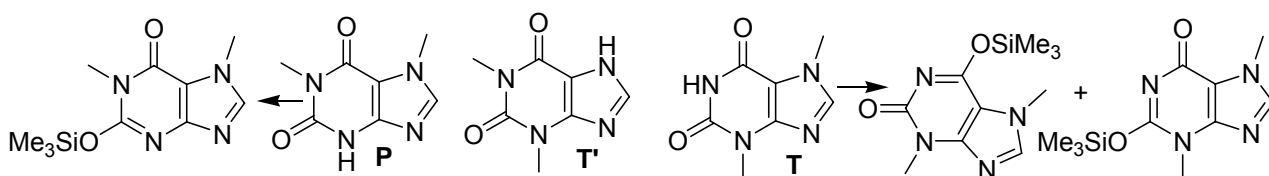


2. Структуру **Y** мы уже знаем. Количество метильных групп n , введенных в **Y** при реакции с диметилсульфатом, рассчитаем по массовой доле углерода. Соединение **E** является гомологом **Y**, т.е. имеет формулу $\text{C}_{6+n}\text{H}_{6+2n}\text{N}_4\text{O}_2$, при этом содержание углерода равно 51.9%. То есть $(72 + 12n) = 0.519 \cdot (166 + 14n)$. Отсюда $n = 3$, т.е. метилируются

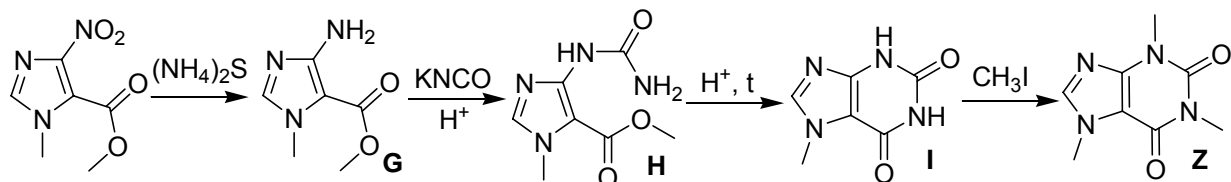
три атома азота. При этом могут образоваться два изомера: 1,3,7,8-тетраметилксантин и 1,3,8,9-тетраметилксантин. По условию кофеин можно также получить из метилового эфира 1-метил-4-нитроимидазол-5-карбоновой кислоты. Это указывает на то, что метильная группа должна находиться при атоме N7. При хлорировании **E** образуется соединение **F**, спектр ЯМР ^1H которого содержит только три сигнала равной интенсивности. Значит, одна метильная группа была превращена с группу CCl_3 . Это – группа, связанная с атомом углерода (отличается по свойствам от трех других, связанных с атомами азота). Данные по содержанию углерода в **F** подтверждают этот вывод. Соединение **Z** содержит 49.5% углерода по массе. Если количество атомов углерода в **Z** то же самое, что в **E**, т.е. 9, то $M_Z = 218.2$, а если 8 атомов углерода, то $M_Z = 194$, что соответствует продукту гидролиза группы CCl_3 и декарбоксилирования кислоты (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла).



3. Метилирование ксантина протекает постадийно с образованием монометилксантина, диметилксантина и кофеина. Существует 3 изомерных монометилксантина, которые можно получить метилированием **X** и которые могут быть метаболитами кофеина. В ЯМР ^1H спектре сигнал атома водорода при C8 проявляется в виде квадруплета в результате спин-спинового взаимодействия с метильной группой, находящейся при атоме N7, только в одном из них, что не соответствует условию. Значит, мы имеем дело с диметилксантинами. Их формула: $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$. В теобиллине метильные группы находятся при атомах азота, входящих в состав шестичленного цикла (нет квадруплета). В случае теобромина (**T**) возможно образование двух *O*-силильных производных. Для параксантина только одна группа $\text{C}=\text{O}$ может давать енольную форму. Следовательно (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла),

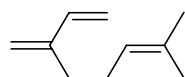


4. Чтобы получить кофеин, надо восстановить нитрогруппу, построить 6-членный цикл, введя фрагмент CONH-, а также прометилировать два атома азота. Первая стадия – восстановление нитрогруппы, далее образование производного мочевины, после чего – метилирование (структуры по 1 баллу, всего 3 балла).

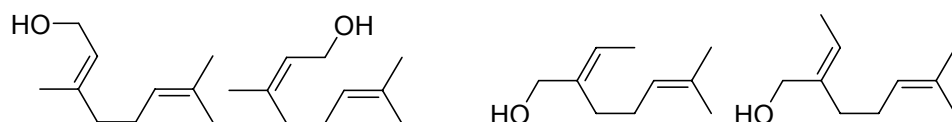


Задача 2 (авторы Е.Н. Швед, И.В. Трушков)

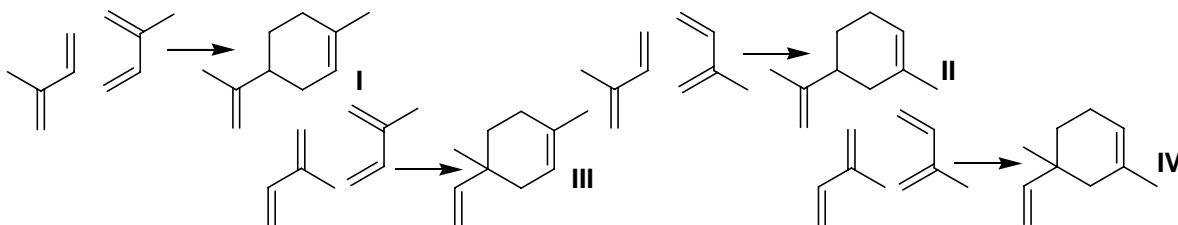
1. С учетом изопренового правила и продуктов окисления можно утверждать, что мирцен содержит фрагмент $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{R}$. Далее, R содержит фрагмент $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$. Исходя из данных по составу соединение А имеет формулу $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$. Это может быть только $\text{HCOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CHO}$. Значит, структурная формула мирцена имеет следующий вид (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла):



2. При простой гидратации мирцена по любой из двойных связей невозможно образование геометрических изомеров. Однако такие изомеры могут образоваться при 1,4-присоединении воды к диеновому фрагменту. Возможны две пары геометрических изомеров:

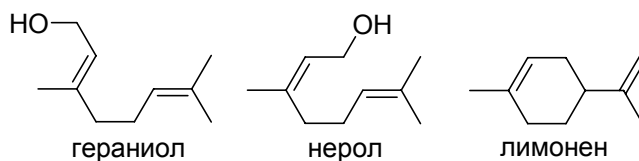


Далее, можно написать 4 аддукта Дильса-Альдера при димеризации изопрена:

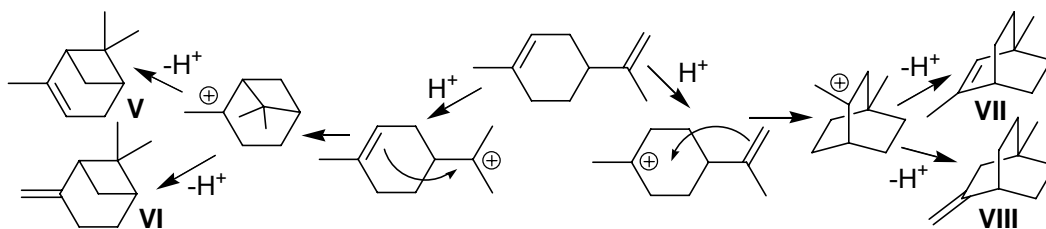


Аддукты II и IV не удовлетворяют правилам ориентации в реакции Дильса-Альдера, аддукты II и III не удовлетворяют правилу Ружички. Кроме того, приведенные выше спирты не могут превратиться в соединения II, III и IV без сложной перегруппировки углеродного скелета, поэтому нельзя говорить, что один из них является предшественником II – IV. Таким образом, можно сделать вывод, что лимонен имеет структуру I. Тогда нерол (ближайший предшественник лимонена) –

это (*Z*)-3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1, а гераниол – соответствующий (*E*)-изомер (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла).

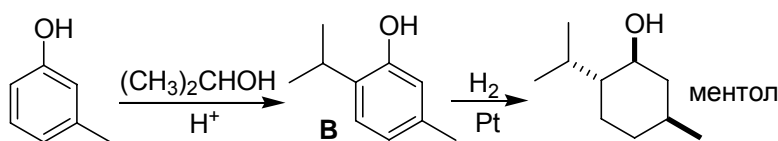


3. Так как лимонен содержит две двойные связи, возможно два направления обсуждаемой изомеризации:

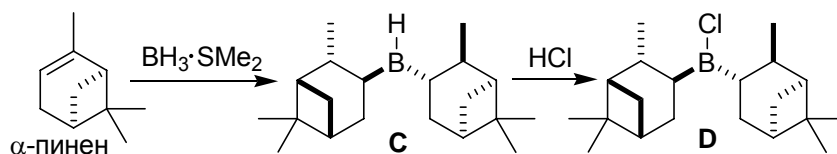


Четырехчленные циклы имеются только в V и VI. Формальдегид образуется при озонировании VI. Это – β-пинен. V – α-пинен. (2 структуры – 2 балла).

4-5. Первая стадия – алкилирование по Фриделю-Крафтсу. Направление атаки однозначно вытекает из структуры лимонена, в котором две алкильные группы находятся в «пара» положении друг к другу. Ментол содержит три хиральных атома углерода. Следовательно, теоретически при гидрировании может образоваться 4 диастереомера (каждый – в виде двух энантиомеров). Ментол, согласно условию задачи, самый стабильный из них. Это значит, что все три заместителя в циклогексановом цикле расположены в экваториальных положениях. Следовательно (число диастереомеров – 1 балл, 2 структуры по 1 баллу, всего 3 балла),



6. Реакция борана с α-пиненом протекает таким образом, что боран подходит к двойной связи с менее затрудненной стороны. Из формулы D следует, что боран реагирует с двумя молекулами α-пинена, а реакция с HCl приводит к замещению третьего атома водорода в боране на хлор (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла).



7. Если число молей ментола обозначить n_M , то $33.9 = \frac{n_M \cdot 100}{n_M + n_Y}$, $n_Y = 1.95 \cdot n_M$.

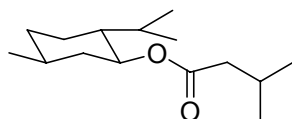
Пусть масса аликвоты валидола 100 г. Тогда $100 = n_M \cdot M_M + n_Y \cdot M_Y$. Отсюда $100 = 156 \cdot n_M + 1.54 \cdot 156 \cdot 1.95 \cdot n_M$. Значит, $n_M = 0.160$ моль и $n_Y = 0.313$ моль.

Так как после гидролиза χ'_M увеличивается, Y содержит ментильный заместитель.

Схема гидролиза: $Y + H_2O \rightarrow$ кислота + ментол. Докажем расчетом, что Y – эфир ментола. $n_Y = n(\text{кислоты}) = n'_M = 0.313$ (моль).

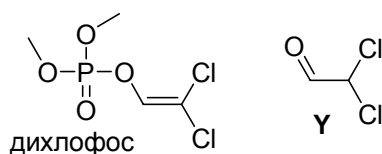
После гидролиза $n'_M = n_M + n'_M = 0.160 + 0.313 = 0.473$ (моль). $\chi'_M = \frac{0.473 \cdot 100}{0.473 + 0.313} = 60.2$

Тогда Y имеет формулу $RCO_2C_{10}H_{19}$. $M_R = 1.54 \cdot 156 - 183 = 57$ (г/моль). Единственно возможное решение: $R = C_4H_9$. Таким образом, молекулярная формула $Y - C_{15}H_{28}O_2$. Формула кислоты: $C_4H_9CO_2H$. Из четырех изомерных кислот этой формулы только при $R =$ изобутил спектр ПМР будет содержать 4 сигнала указанной мультиплетности (синглет – сигнал группы $COOH$; мультиплет – сигнал группы CH ; дублеты – сигналы группы CH_2 и двух групп CH_3). Итак, Y – ментильный эфир изовалериановой кислоты (молекулярная формула $Y - 2$ балла, структурная формула – 1 балл, всего 3 балла):



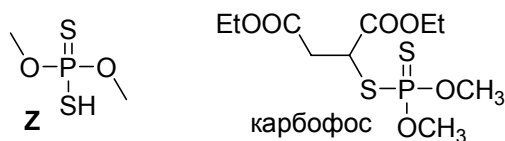
Задача 3 (автор С.Г. Бахтин)

1. По данным элементного анализа дихлофос имеет молекулярную формулу $C_4H_7Cl_2O_4P$. Это – триэфир фосфорной кислоты (именно она образуется при гидролизе дихлофоса), причем две алкильные группы – метильные. Третья содержит два атома хлора. Спирт, который образуется при гидролизе дихлофоса, должен иметь формулу $C_2H_2Cl_2O$ (62.8% хлора). Однако такой виниловый спирт неустойчив $Cl_2C=CHOH$ (одна степень ненасыщенности) и изомеризуется в соответствующий альдегид (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла).

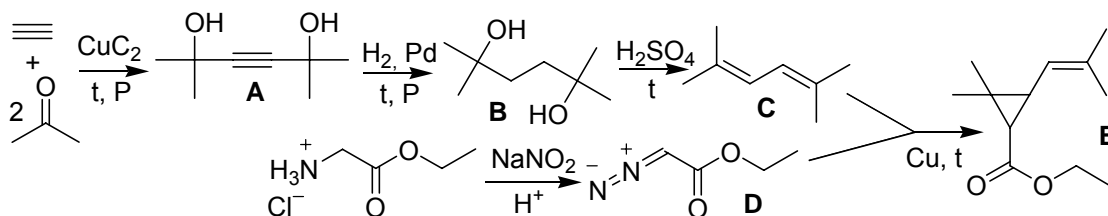


2. Исходя из массовых долей элементов, формула соединения $Z - C_2H_7O_2PS_2$. Можно сделать вывод, что это – диметильный эфир дитиофосфорной кислоты. При этом метильные группы должны быть связаны с атомами кислорода, как это и было в исходном метаноле. Вторая стадия – реакция Z с диэтилмалеатом. При этом образуется карбофос, имеющий молекулярную массу $M = 31 / 0.094 = 330$. Это точно

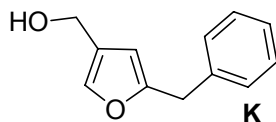
равно сумме молекулярных масс **Z** ($M_z = 158$) и диэтилмалеата ($M = 172$). Отсюда следует, что карбофос – продукт присоединения **Z** к диэтилмалеату (реакция Михаэля). (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла)



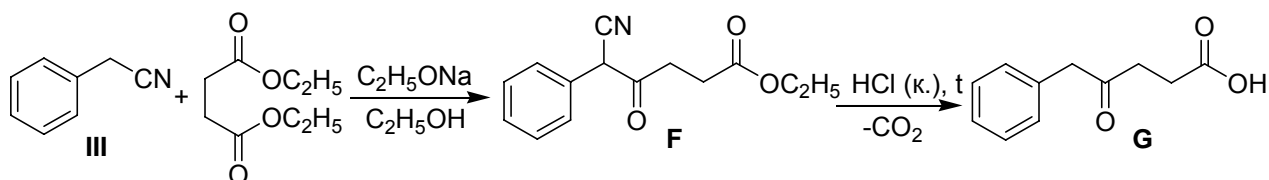
3. Исходя из данных таблицы, состав соединения **I**: $(\text{CH})_n$, соединения **II**: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m$. При взаимодействии двух молекул **II** и одной молекулы **I** образуется соединение **A**, гидрирование которого с последующей обработкой кислотой дает соединение **C**, имеющее молекулярную формулу C_8H_{14} . С учетом данных ЯМР можно сделать вывод, что **I** – ацетилен, C_2H_2 , а **II** – ацетон, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Тогда мы можем написать получение **A** – **E**.



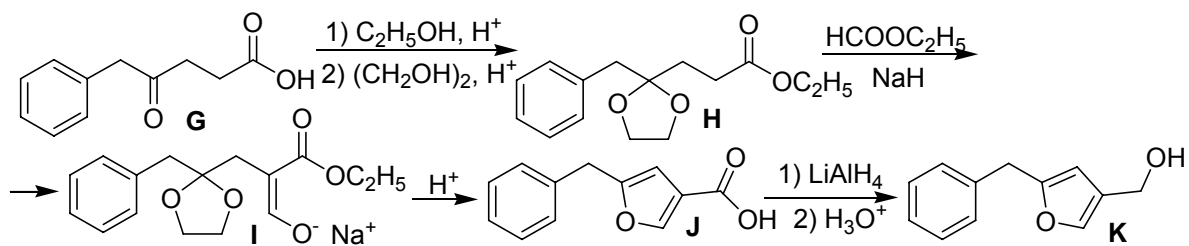
Учитывая, что последняя стадия синтеза ресметрина – реакция переэтерификации (катализируется кислотой, отщепляется этанол), структура **K** легко определяется:



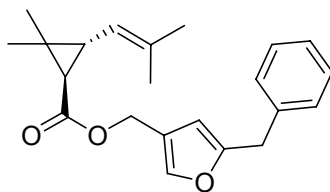
Состав соединения **III**: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_x$. Учитывая данные ЯМР спектроскопии, можно твердо сказать, что **III** – монозамещенное производное бензола, $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$. Состав заместителя **R**: $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$. При этом в спектре ЯМР имеется сигнал, отвечающий группе CH_2 . Таким образом, **III** – нитрил фенилуксусной кислоты, PhCH_2CN . При катализе основанием он вступает в конденсацию с диэтиловым эфиром янтарной кислоты. Продукт при нагревании с кислотой превращается в соединение **G**, состав которого $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Очевидно, превращение **F** в **G** включает гидролиз сложного эфира. Однако масляная кислота содержит 4 атома углерода, а **III** – 8 атомов углерода. Единственное объяснение – нагревание с кислотой ведет также к гидролизу нитрила в кислоту и декарбоксилированию продукта. Следовательно, **III** выступает в конденсации как метиленовая компонента, а диэтилсукцинат – как карбонильная. Теперь мы можем написать превращение **III** в **G**.



Спирт **К** получают из **Г** следующей последовательностью превращений. Вначале происходит этерификация **Г**, после чего кетогруппа превращается в кеталь. Это позволяет провести сложноэфирную конденсацию с этилформиатом по α -положению к карбонильному атому углерода сложноэфирной группы. Соединение **И** представляет собой натриевую соль продукта конденсации. Обработка этой соли кислотой приводит не только к нейтрализации соли, но и к расщеплению кетала с последующей циклизацией дикарбонильного соединения в производное фурана. Формулу **Ж** можно написать, не зная этой реакции. Действительно, спирт **К** получают восстановлением **Ж** алюмогидридом лития. Формула **Ж** – $C_{12}H_{10}O_3$, т.е. **Ж** по сравнению с **К** содержит на два атома водорода меньше и на один атом кислорода больше. Следовательно, **Ж** – соответствующая кислота. Итак (14 структур по 0.75 баллов, всего 10.5 баллов),



4. (1*R*,3*R*)-ресметрин (0.5 балла)



РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор П.В. Чулкин)

1. Для упрощения решения выразим состав аммофоса через один параметр a : $a(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot (1-a)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. Молярная масса равна $M = 132a + 115(1-a) = 115 + 17a$.

В навеске аммофоса массой m содержатся массы азота и фосфора, равные

$$m(\text{N}) = \frac{14m(1+a)}{115+17a}, \quad m(\text{P}) = \frac{31m}{115+17a}.$$

На 1 м^2 приходится 45 г удобрения. Подставив в приведенные выше уравнения массу, решим два неравенства:

$$\begin{aligned} \frac{14 \cdot 45 \cdot (1+a)}{115+17a} < 8.4 & \qquad \qquad \qquad \frac{31 \cdot 45}{115+17a} < 11.2 \\ 630 + 630a < 966 + 142.8a, a < 0.69 & \qquad \qquad \qquad 115 + 17a > 124.6, a > 0.56 \end{aligned}$$

Итак, мольная доля гидрофосфата должна находиться в пределах от 56% до 69% (3 балла)

2. Так как раствор находится в закрытой колбе (т.е. аммиак не выделяется), в полученном буферном растворе отношение форм кислоты такое же, как и в исходной соли.

$$\begin{aligned} K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad [\text{H}^+] = 7.24 \cdot 10^{-7}, \quad K_{a2} = 6.31 \cdot 10^{-8}. \\ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= 0.0872, \quad \frac{a}{1-a} = 0.0872, \quad a = 0.08 \quad (3 \text{ балла}) \end{aligned}$$

Покажем правильность предположения о том, что практически весь аммиак находится в форме иона аммония.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad \text{При данном значении pH} \quad \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = 8.72 \cdot 10^{-4}.$$

3. а. Молярная концентрация аммиака равна:

$$c = \frac{40.9 \text{ г} \cdot 760 \text{ г/л}}{17 \text{ г/моль} \cdot 140.9 \text{ г}} = 12.977 \text{ М} \approx 13 \text{ М}.$$

Концентрацией ионов водорода можно пренебречь. Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} c = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] & [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \\ K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} & K_w = 1 \cdot 10^{-14} \end{cases}$$

После преобразований получим:

$$\begin{aligned} \frac{c[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]}, \quad c[\text{H}^+]^2 - K_w[\text{H}^+] - K_a K_w = 0, \\ 13x^2 - 1 \cdot 10^{-14}x - 6.31 \cdot 10^{-24} &= 0, \quad x = 6.97 \cdot 10^{-13}, \quad \text{pH} = 12.16 \quad (2 \text{ балла}) \end{aligned}$$

б. $K' = \frac{p(\text{NH}_3)}{[\text{NH}_3]}$. Найдем концентрацию аммиака в растворе при его давлении 101325 Па. $[\text{NH}_3] = \frac{cK_a}{[\text{H}^+] + K_a} = 12.986 \text{ М}$, т.е. почти весь аммиак присутствует в нейтральной форме.

$$K' = \frac{101325 \text{ Па}}{13 \text{ моль/л}} = 7794.2 \text{ Па}\cdot\text{л/моль} \text{ (2 балла)}$$

4. Определим концентрации всех форм фосфорной кислоты при конечном значении рН. Общая концентрация фосфата:

$$c = \frac{20.0 \text{ г}}{(115 + 17 \cdot 0.5) \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0.1619 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{c[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} = 5.38 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{cK_1[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} = 0.161 \text{ М},$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{cK_1K_2[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} = 4.04 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{cK_1K_2K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} = 2.03 \cdot 10^{-11} \text{ М. (1 балл)}$$

Аммиак присутствует в молекулярной форме в газовой фазе (в воздухе), в молекулярной форме в растворе и в форме иона аммония в растворе. Концентрацию ионов аммония определим из уравнения электронейтральности: $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$. $[\text{NH}_4^+] = 0.168 \text{ моль/л}$, $[\text{NH}_3] = 4.06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.

Предположим, что предельно допустимая концентрация аммиака в помещении была достигнута, и рассчитаем концентрацию ионов аммония в растворе.

$$c(\text{NH}_3 \text{ в воздухе}) = 0.0200 \text{ мг/л} \Leftrightarrow 1.1765 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$\varphi(\text{NH}_3 \text{ в воздухе}) = \frac{cRT}{p} = 2.877 \cdot 10^{-5}. \text{ Давление аммиака составляет } p(\text{NH}_3) = p_0\varphi(\text{NH}_3) =$$

$= 101325 \text{ Па} \cdot 2.877 \cdot 10^{-5} = 2.915 \text{ Па}$. Количество аммиака в воздухе равно

$$v(\text{NH}_3(\text{г})) = \frac{2.915 \text{ Па} \cdot 8 \text{ м} \cdot 5 \text{ м} \cdot 2.5 \text{ м}}{8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \cdot 298\text{К}} = 0.1177 \text{ моль.}$$

Количество аммиака в растворе найдем с помощью константы равновесия из пункта 3б.

$$[\text{NH}_3] = \frac{p(\text{NH}_3)}{K'} = \frac{2.915 \text{ Па}}{7794.2 \text{ Па}\cdot\text{л/моль}} = 3.740 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л (2 балла)}$$

$$v(\text{NH}_3(\text{р})) = 3.740 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 1.00 \text{ л} = 3.740 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Общее количество аммиака и ионов аммония равно $v_0(\text{NH}_3) = 1.5v(\text{аммофос}) = 1.5 \cdot 0.1619 \text{ моль} = 0.2429 \text{ моль}$. Тогда количество ионов аммония в растворе равно

$$v(\text{NH}_3) = v_0(\text{NH}_3) - v(\text{NH}_3(\text{г})) - v(\text{NH}_3(\text{р})) = 0.2429 - 0.1177 - 3.740 \cdot 10^{-4} = 0.1248 \text{ (моль)}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.1248 \text{ моль/л (1 балл)}$$

Теперь подставим полученные значения концентраций в выражение электронейтральности (баланса зарядов) и проверим правильность допущения относительно концентрации аммиака в воздухе. Получим:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] < [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad 0.1248 < 0.1618.$$

Отсюда следует, что ионов аммония в растворе недостаточно. Для установления электронейтральности часть аммиака из воздуха должна перейти в раствор в виде ионов аммония. Следовательно, предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе не будет достигнута (1 балл).

Задача 2 (автор Л.И. Олейник)

1. Предположим, что после добавления избытка NaOH весь магний осаждается в виде гидроксида. Тогда 10.00 мл ЭДТА потрачено на титрование одного кальция. Поскольку на титрование суммы кальция и магния пошло 15.00 мл ЭДТА, на титрование магния приходится 5.00 мл ЭДТА. Следовательно, концентрация кальция составляет $10.00 \cdot 0.0200 / 50.00 = 0.004 \text{ M}$ (1 балл), а магния – $5.00 \cdot 0.0200 / 50.00 = 0.002 \text{ M}$ (1 балл).



Оценим, сколько магния останется в растворе в присутствии 0.01 M щелочи (без учета разбавления): $[\text{Mg}^{2+}] = K_S / [\text{OH}^-]^2 = 1.8 \cdot 10^{-11} / 10^{-4} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, т.е. гидроксид магния будет практически полностью осажден. Связываться с ЭДТА будет только кальций, что позволит селективно определить его содержание (1 балл, всего 4 балла).

2. Оценим, из чего может состоять накипь при данных условиях: при pH 6.7 $[\text{OH}^-] \approx 5 \cdot 10^{-8}$, следовательно, $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \approx 5 \cdot 10^{-18}$, т.е. этот осадок не выпадет. Необходимая для осаждения магния равновесная концентрация карбонат-иона составляет $[\text{CO}_3^{2-}] = K_S(\text{MgCO}_3) : [\text{Mg}^{2+}] \approx 10^{-2}$ – при нейтральном pH такая концентрация CO_3^{2-} не достигается. В таком случае осадок будет состоять только из карбоната кальция (2 балла).

Запишем уравнение электронейтральности для раствора, полученного после кипячения и охлаждения воды: $2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

Учитывая, что концентрация ионов магния по нашей оценке остается неизменной, и выразив концентрацию иона кальция как $K_S(\text{CaCO}_3) : [\text{CO}_3^{2-}]$ и концентрацию гидрокарбоната как $[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / K_{a2}$, мы получаем уравнение в одном неизвестном – $[\text{CO}_3^{2-}]$, например такое:

$$2K_S(\text{CaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / K_{a2} + 2[\text{CO}_3^{2-}] + K_w / [\text{H}^+],$$

которое преобразуется к квадратному, например,

$$[\text{CO}_3^{2-}]^2([\text{H}^+]/K_{a2} + 2) - [\text{CO}_3^{2-}](2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]) - 2K_s(\text{CaCO}_3) = 0.$$

Решая его, получаем $[\text{CO}_3^{2-}] = 2.4 \cdot 10^{-6}$ М (3 балла), что соответствует концентрации иона кальция в растворе $2.0 \cdot 10^{-3}$ М. Следовательно, в 1 л раствора в осадок выпадает $(4.0 - 2.0) \cdot 10^{-3}$ М \cdot 1 л \cdot 100 г/моль = 0.20 г карбоната кальция (1 балл за численный ответ, всего 6 баллов)

3. $0.20 \cdot 3 \cdot 365 = 219$ г (Берегите чайники!) (1 балл)

4. Растворимость CO_2 в воде почти не зависит от pH в кислой и нейтральной среде, т.к. степень перехода его в угольную кислоту и ее диссоциация очень малы. Поэтому для данного pH из равновесной с воздухом концентрации CO_2 можно рассчитать общую концентрацию карбоната в растворе. Как легко показать, используя константы кислотности угольной кислоты, при pH 7 в растворе преобладает гидрокарбонат-ион и присутствует небольшая доля свободного CO_2 . Рассчитаем $[\text{CO}_3^{2-}]$ из выражения для констант кислотности: $[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 K_2 [\text{CO}_2] / [\text{H}^+]^2 = 2.81 \cdot 10^{-8}$ М (2 балла), а из произведения растворимости найдем равновесную концентрацию кальция: $[\text{Ca}^{2+}] = K_s / [\text{CO}_3^{2-}] = 0.17$ М, или около 17 г карбоната кальция в 1 л воды (2 балла, всего 4 балла).

Задача 3 (автор П.В. Чулкин)

1. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ (1 балл)

2. Выведем формулу зависимости потенциала электрода от концентрации иодид-ионов

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg \frac{K_s}{[\text{I}^-]} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg K_s - 0.059 \lg [\text{I}^-],$$

т.е. $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.800 + 0.059 \lg(3.61 \cdot 10^{-17}) - 0.059 \lg [\text{I}^-] = -0.170 - 0.0256 \ln [\text{I}^-]$ (2 балла).

3. Так как зависимость $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - t$ (t – время) линейная (по графику), то функция $[\text{I}^-] - t$ экспоненциальная, а порядок реакции по ионам I^- первый. Докажем это. Если в кинетическом уравнении $Y = 1$, то функция $[\text{I}^-]$ от t выглядит так:

$$[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0 \exp(-k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X t)$$

Выведем формулу зависимости E от t :

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= -0.170 - 0.0256 \ln [\text{I}^-] = -0.170 - 0.0256 \ln([\text{I}^-]_0 \exp(-k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X t)) = \\ &= -0.170 - 0.0256 \ln([\text{I}^-]_0) + 0.0256 k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X t \end{aligned} \quad (1)$$

Поскольку зависимость $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - t$ линейная, то $k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X = \text{const}$. Порядок по I^- равен 1 (2 балла – обоснование, 1 балл – ответ).

4. $k[S_2O_8^{2-}]^X = \text{const}$, если $X = 0$ или концентрация ионов $S_2O_8^{2-}$ очень велика и изменяется незначительно за время наблюдения. Так как при различных начальных концентрациях $S_2O_8^{2-}$ скорости реакции различны, то $X \neq 0$. (Если порядок по реагенту равен 0, то скорость реакции не зависит от его концентрации.)

В формуле (1) найдем значение $k[S_2O_8^{2-}]^X$ в обоих опытах. Для этого достаточно определить тангенсы угла наклона каждой из прямых и разделить их на 0.0256. Итак:

Опыт №	$k[S_2O_8^{2-}]^X, \text{с}^{-1}$	$[S_2O_8^{2-}]_0, \text{М}$
1	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.1
2	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0.2

Так как при увеличении концентрации реагента в 2 раза скорость реакции также увеличивается в 2 раза, то порядок по реагенту равен 1 (3 балла).

5. Зная значения $k[S_2O_8^{2-}]^X$, X и $[S_2O_8^{2-}] \approx [S_2O_8^{2-}]_0$, определим значение k :

$$k = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с.} \quad (3 \text{ балла})$$

6. При $t = 0$ потенциал одинаков в обоих опытах. Начальную концентрацию можно найти, поставив в уравнение (1) $t = 0$ и значение потенциала при $t = 0$.

$$0.007 = -0.17 - 0.0256 \ln[\Gamma]_0$$

$$[\Gamma]_0 = 9.9 \cdot 10^{-4} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)} \quad (3 \text{ балла})$$

РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор В.Н. Хвалюк)

1. Работа по заряджению проводящей сферы в вакууме равна $A_1 = \frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$. В среде с диэлектрической проницаемостью ϵ эта работа будет в ϵ раз меньше: $A_2 = \frac{q^2}{2\epsilon r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

(0.5 балла) Изменение энергии Гиббса при переходе иона из вакуума в раствор равно

$$\Delta G = A_2 - A_1 = \frac{q^2}{2\epsilon r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} - \frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = -\frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (1.5 \text{ балла})$$

Для иона с зарядом z величина q равна ez , поэтому окончательно получаем уравнение Борна: $\Delta G = -\frac{e^2 z^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$. (1 балл, всего 3 балла)

2. Для 1 моль ($6.02 \cdot 10^{23}$) ионов натрия Na^+ при КЧ = 6 ($z = 1$) получаем: $\Delta G = -6.02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{(1 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 194/2 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}} \cdot \left(1 - \frac{1}{78.54}\right) = -705 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1.5 балла)

Относительная погрешность равна $\left| \frac{406 - 705}{406} \right| = 0.74$ или 74% (0.5 балла, всего 2 балла).

3. Для иона лития Li^+ $A_n = 0.9 \cdot 4 \cdot 21 = 75.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0.5 балла).

4. Оценим диаметр молекулы воды исходя из ее плотности в жидком состоянии при 4°C , равной $1.0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. 1 моль воды имеет массу 18 г, занимает объем 18 см^3 и содержит $6.02 \cdot 10^{23}$ молекул. Объем, приходящийся на 1 молекулу, равен $\frac{18}{6.02 \cdot 10^{23}} = 3.0 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. Линейный размер (ребро куба), отвечающий такому объему равен $\sqrt[3]{3.0 \cdot 10^{-23}} = 3.11 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 311 \text{ пм}$. Его можно грубо принять за диаметр молекулы воды (при плотной упаковке), а радиус равен $311 / 2 = 155.5 \text{ пм}$ (3.0 балла).

5. Так как для иона Li^+ КЧ = 4, то радиус равен $136 / 2 \cdot 0.94 = 64 \text{ пм}$ (0.5 балла). Радиус гидратного комплекса Li^+ с водой равен $64 + 311 = 375 \text{ пм}$ (0.5 балла). $\Delta G_{\text{г}}^{\text{II}}(\text{Li}^+) = -6.02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{(1 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 375 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}} \cdot \left(1 - \frac{1}{78.54}\right) = -182 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1.5 балла, всего 2.5 балла)

6. Для иона натрия Na^+ $A_n = 0.9 \cdot 6 \cdot 21 = 113 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (0.5 балла). Радиус гидратного комплекса Na^+ с водой равен $194 / 2 + 311 = 408 \text{ пм}$ (0.5 балла). Экспериментальное значение энергии гидратации Na^+ равно $-406 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. $\Delta G_{\text{г}}^{\text{II}}(\text{Na}^+) = -6.02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{(1 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 408 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}} \cdot \left(1 - \frac{1}{78.54}\right) = -168 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1.5 балла)

$$\Delta G_f(\text{Na}^+) = -406 - (-168) + 113 = -125 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (0.5 балла, всего 3 балла)}.$$

7. Верным является ответ с).

$$\Delta G_f(\text{Li}^+) = -262 + (-182) - 75.6 = -519.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (1 балл)}.$$

Задача 2 (авторы Ю.С. Головкин, А.Я. Борщевский)

1. Из $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ и $p = mv$ имеем $m \cdot \Delta v_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ или $\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m \cdot \Delta x}$. Очевидно, что Δv_x принимает минимальное значение при максимальной неопределенности координаты x . Для электрона в атоме водорода в качестве неопределенности координаты выступает амплитуда ее изменения – диаметр. Тогда

$$\Delta v_{\min} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 9.10 \cdot 10^{-31} \cdot 1.00 \cdot 10^{-10}} = 5.77 \cdot 10^5 \text{ м/с (1 балл)}.$$

2. При ускорении электрическая работа переходит в кинетическую энергию частицы

$$U \cdot q = \frac{mv^2}{2}, \text{ откуда } v = \sqrt{\frac{2U \cdot q}{m}}. \text{ Импульс частицы при постоянном ускоряющем потен-}$$

$$\text{циале } p = mv = \sqrt{2U \cdot q \cdot m} = \sqrt{2 \cdot 10.0 \cdot 10^3 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19} \cdot 500 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}} = 5.15 \cdot 10^{-20} \text{ кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Длина трубы спектрометра задает неопределенность координаты иона при его движении после ускорения. Отсюда неопределенность импульса $\Delta p = \frac{\hbar}{2\Delta x} =$

$$= \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 1.00} = 5.25 \cdot 10^{-35} \text{ кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}. \text{ Тогда } \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{5.25 \cdot 10^{-35}}{5.15 \cdot 10^{-20}} = 1.02 \cdot 10^{-15}. \text{ Видно, что}$$

квантовая неопределенность весьма мала. При изменении ускоряющего напряжения в заданных пределах скорость иона может принимать значения от

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot 9.9 \cdot 10^3 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}}{500 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}} = 6.18 \cdot 10^4 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1} \text{ до } v = \sqrt{\frac{2 \cdot 10.1 \cdot 10^3 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}}{500 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}}} = 6.24 \cdot 10^4 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Неопределенность импульса составит $\Delta p = m\Delta v = 500 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot (6.24 \cdot 10^4 - 6.18 \cdot 10^4) =$

$$= 5.0 \cdot 10^{-22} \text{ кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-1}, \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{5.0 \cdot 10^{-22}}{5.15 \cdot 10^{-20}} = 9.7 \cdot 10^{-3}. \text{ По сравнению с этим квантовая}$$

неопределенность пренебрежимо мала (4 балла).

3. При времени жизни состояния $1.0 \cdot 10^{-12}$ с неопределенность в энергии испускаемого кванта $\Delta E = \frac{\hbar}{t} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{1.0 \cdot 10^{-12}} = 1.05 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}$. Перевод полученной величины в волновое

$$\text{число дает } \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{2\pi\hbar c} = \frac{1.05 \cdot 10^{-22}}{2\pi \cdot 1.05 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8} = 530 \text{ м}^{-1} \text{ или } 5.3 \text{ см}^{-1} \text{ (2 балла)}.$$

4. Положения линий отдельных таутомеров в спектре отстоят на некоторую величину. По принципу неопределенности, если время жизни молекулы в одной из

форм составляет t , то ее энергетические уровни имеют ширину $\Delta E \geq \frac{\hbar}{t}$. Когда эта неопределенность в энергии (уширение) достигнет разности в энергии между сигналами таутомеров, сигналы в спектре сольются в один. Условием слияния будет $\Delta E = \frac{\hbar}{t} \geq 2\pi\hbar\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ – разность частот, $t \leq \frac{1}{2\pi\Delta\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot 100 \cdot 10^6 \cdot 10^{-6}} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ с. При таком времени взаимопревращения таутомеров сигналы в спектре станут неразличимыми (3 балла).

5. С увеличением рабочей частоты прибора пропорционально увеличивается энергетический зазор между резонансными пиками. Соответственно, слияние сигналов может произойти при уменьшении времени жизни таутомера (ускорении процесса взаимопревращения форм). По аналогии с предыдущим пунктом оценим время жизни состояния $t \leq \frac{1}{2\pi\Delta\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot 300 \cdot 10^6 \cdot 10^{-6}} = 5.3 \cdot 10^{-4}$ с. Скорость превращения

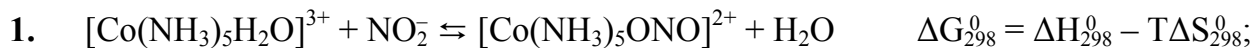
обратно пропорциональна времени жизни $k = \frac{const}{t}$. Из уравнения Аррениуса

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right), \text{ тогда } E_a = \ln \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} = \ln 3 \cdot \frac{8.314 \cdot 300 \cdot 315}{15} = 5.75 \cdot 10^4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = 57.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ (4 балла)}.$$

6. В условии приведены все величины, необходимые для оценки температуры Солнца с помощью указанного соотношения. После преобразования имеем:

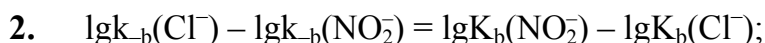
$$T = \frac{M}{2R} \cdot \left(\frac{\Delta\lambda \cdot c}{2\lambda}\right)^2 = \frac{0.023}{2 \cdot 8.314} \cdot \left(\frac{8.5 \cdot 10^{-12} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{2.589 \cdot 10^{-9}}\right)^2 = 6.5 \cdot 10^3 \text{ К (1 балл)}.$$

Задача 3 (авторы Г.М. Розанцев, Е.Н. Швед)



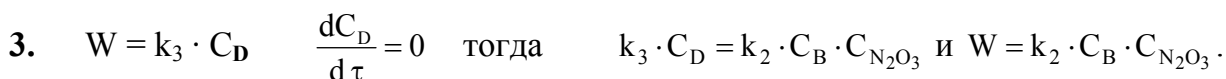
$$\Delta G_{298}^0 = -33900 - 298 \cdot 75.3 = -56339.4 \text{ (Дж/моль) (1 балл)}.$$

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_b; \ln K_b = -\frac{-56339.4}{8.314 \cdot 298}; K_b = 7.51 \cdot 10^9 \text{ (л/моль)}. \text{ (1 балл, всего 2 балла)}$$



$$\lg 1.47 \cdot 10^{-6} - \lg k_b(\text{NO}_2^-) = \lg 7.51 \cdot 10^9 - \lg 1.25; k_b(\text{NO}_2^-) = 2.45 \cdot 10^{-16} \text{ с}^{-1} \text{ (1 балл)};$$

$$k_b = K_b \cdot k_{-b}; \quad k_b = 7.51 \cdot 10^9 \cdot 2.45 \cdot 10^{-16} = 1.84 \cdot 10^{-6} \text{ л/моль}\cdot\text{с} \text{ (1 балл, всего 2 балла)}.$$



$$\frac{dC_B}{d\tau} = 0 \text{ тогда } k_1 \cdot C_A = k_{-1} \cdot C_B \cdot C_{H^+} + k_2 \cdot C_B \cdot C_{N_2O_3}; \quad C_B = \frac{k_1 \cdot C_A}{k_{-1} \cdot C_{H^+} + k_2 \cdot C_{N_2O_3}};$$

$$\text{и } W = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot C_{H^+} + k_2 \cdot C_{N_2O_3}} \cdot C_A \cdot C_{N_2O_3}.$$

$$K_C = \frac{C_{N_2O_3}}{C_{HNO_2}^2}, \text{ тогда } C_{N_2O_3} = K_C \cdot C_{HNO_2}^2 \text{ и } W = \frac{K_C \cdot k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot C_{H^+} + k_2 \cdot K_C \cdot C_{HNO_2}^2} \cdot C_A \cdot C_{HNO_2}^2.$$

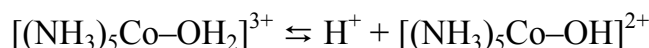
k_{-1} описывает очень быструю реакцию нейтрализации, поэтому $k_{-1} \cdot C_{H^+} \gg k_2 \cdot K_C \cdot C_{HNO_2}^2$. Тогда $W = K_C \cdot K_1 \cdot k_2 \cdot C_A \cdot C_{HNO_2}^2 \cdot C_{H^+}^{-1}$. С учетом равновесия $HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$ $W = K_C \cdot K_1 \cdot k_2 \cdot C_A \cdot [HNO_2]^2 \cdot [H^+]^{-1}$ или $W = k_b \cdot C_A \cdot [HNO_2]^2 \cdot [H^+]^{-1}$, что совпадает с уравнением, полученным Пирсоном и Басоло (всего 1.5 балла).

$$4. \quad 2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O \quad K_C = \frac{[N_2O_3]}{[HNO_2]^2} \quad \Delta G_{298}^0 = 14.0 \text{ кДж/моль. } \Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_C$$

$$14000 = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln K_C \quad K_C = 3.51 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль (1 балл). } k_b = k_2 \cdot K_C \cdot K_1; \text{ тогда}$$

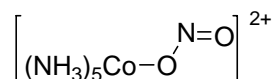
$$k_2 = \frac{k_b}{K_C \cdot K_1} = \frac{1.84 \cdot 10^{-6}}{3.51 \cdot 10^{-3} \cdot 2.51 \cdot 10^{-7}} = 2.09 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{с (0.5 балла, всего 1.5 балла).}$$

5. **B** – $[(NH_3)_5Co-OH]^{2+}$, что следует из анализа реакции:



Аналогично находим для **D**: $[(NH_3)_5Co-OH]^{2+} + N_2O_3 \rightleftharpoons [(NH_3)_5Co-OH \cdot N_2O_3]^{2+}$.

И для **E**: $[(NH_3)_5Co-OH \cdot N_2O_3]^{2+} \rightarrow HNO_2 + [(NH_3)_5Co-NO_2]^{2+}$. Так как ^{18}O остается у связи Co-O, структурная формула (всего 2 балла):



$$6. \quad HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^- \quad K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}; \quad [NO_2^-] = \frac{K_a [HNO_2]}{[H^+]}. C^0 = [HNO_2] + [NO_2^-].$$

$$\text{Тогда: } C^0 = [HNO_2] + \frac{K_a \cdot [HNO_2]}{[H^+]} = \frac{[HNO_2] \cdot ([H^+] + K_a)}{[H^+]}; \quad \alpha = \frac{[HNO_2]}{C^0} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \text{ (1 балл)}$$

Концентрацию $[HNO_2] = \alpha \cdot C^0 = \frac{C^0 [H^+]}{[H^+] + K_a}$ подставим в кинетическое уравнение

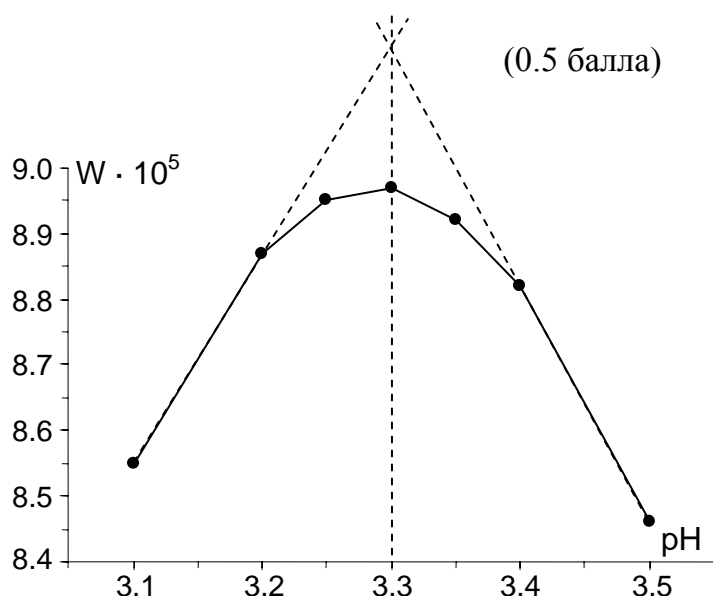
$$W = k_b C_A \cdot [HNO_2]^2 [H^+]^{-1} \text{ и получим } W = k_b C_A \cdot \frac{(C^0)^2 [H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \text{ (0.5 балла, всего 1.5 балла)}$$

7. На пересечении пунктирных прямых W_{\max} при $pH \approx 3.30$ (0.5 балла).

Более точно можно найти, продифференцировав уравнение скорости по $d[H^+]$:

$$\frac{dW}{d[H^+]} = 0;$$

$$[H^+] = K_a = 5.13 \cdot 10^{-4} \text{ или } pH = 3.29.$$



$$\alpha_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\alpha_{\text{NO}_2^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$\alpha_{\text{HNO}_2} : \alpha_{\text{NO}_2^-} = [\text{H}^+] : K_a = 1 : 1$$

(1 балл, всего 2 балла)

8. Переход **E** → **M** можно представить через стадию образования интермедиата **N**:



В **E** кратность связи Co–O равна 1, а кратность связей азота равна 3. В **N** кратность связи Co–O понижается на 0.5, а кратность связей азота увеличивается на 0.5. Поэтому структуры **N** и **M** можно представить (по 0.5 балла за **N** и **M**; всего 1.5 балла):



9. $E_a = \frac{RT_1T_2}{\Delta T} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$; $E_a = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \cdot \ln \frac{5.87 \cdot 10^{-5}}{1.70 \cdot 10^{-5}} = 94564 \text{ Дж/моль.}$

$E_a = 94.6 \text{ кДж/моль}$ (всего 1 балл).

РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор В.И. Путляев)

Поскольку массы NH_4A и B равны, то равны и массы газов NH_3 и C , а, следовательно, согласно закону Дальтона равны и молекулярные массы эквивалентов этих газов в реакции:



где n и m – взаимно простые числа, причем $n > m$, поскольку газ C , очевидно, тяжелее аммиака (легче аммиака лишь водород и метан, но они не имеют запаха и, следовательно, не удовлетворяют условию задачи). Так как нет оснований полагать сложного строения молекул участников реакции (1), то проверка $n = 4, 3, 2$ и $m = 3, 2, 1$ более чем достаточна. С учетом вышесказанного возможны лишь три варианта:

n / m	3 / 2	4 / 3	2 / 1
Молекулярная масса	25.55	22.71	34.06
$M(\text{C}) = \frac{n}{m} \cdot M(\text{NH}_3)$??	??	$M(\text{H}_2\text{S}) = 34.08$
			Точность = $(34.08 - 34.06) / 34.08 =$ $= 0.0006$ или 0.06%

Таким образом, газ C – это сероводород, и реакцию (1) можно переписать следующим образом:



Жидкость B содержит серу, и если $p = 1$, то в состав аниона A^- входит азот в степени окисления -3 (такой же, как и в аммиаке: вряд ли реакция (1) носит окислительно-восстановительный характер). Но тогда в составе аниона должен находиться атом (группа атомов) Y (которые входят и в состав B) со степенью окисления $+2$: $(\text{NH}_4)^+ \text{N}^{-3} \text{Y}^{+2}$. Вариант $\text{Y} =$ углерод является неверным (тогда $\text{NH}_4\text{A} = \text{NH}_4\text{CN}$, цианид-ион относится к псевдогалогенидным ионам, но вряд ли он содержится в заметных количествах в репчатом луке). Это, однако, приводит к мысли, что B может помимо серы содержать углерод. Действительно, в условии задачи свойства вещества B очень похожи на CS_2 . Дальнейшая расшифровка реакции синтеза соли NH_4A сводится к арифметическому подсчету атомов в левой и в правой частях уравнения: $2\text{NH}_3 + \text{CS}_2 = \text{NH}_4\text{SCN} + \text{H}_2\text{S} \quad (1'')$

Соль NH_4A – роданид (тиоцианат) аммония. Прежде, чем расшифровать его превращения при нагревании, полезно построить список псевдогалогенидов (напоминающих по химическим свойствам крупные галогениды (иодиды); характерная реакция – окисление с образованием двойной молекулы псевдогалогена, см., например, реакция п.2 а). Помимо SCN^- и упомянутого выше CN^- , можно вспомнить цианат-ион OCN^- , который является кислородным аналогом роданидного

аниона. Нагревание цианата аммония приводит к его изомеризации в мочевины (реакция Вёлера). Аналогично, в случае роданида аммония происходит изомеризация в тиомочевину: $\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (2)

Реакция разложения $\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{XSCN} + \text{H}_2\text{S}$ «берется» чисто арифметически, балансом атомов в левой и правой частях: $2\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow (\text{CN}_3\text{H}_6)\text{SCN} + \text{H}_2\text{S}$ (3)

Таким образом, $\text{X} = (\text{CN}_3\text{H}_6)^+$ или $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$, т.е. гуанидиний. Соответствующая ему основная форма $(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{NH}$ представляет собой гуанидин, очень сильное азотистое основание.

Следующая часть рассуждений касается вывода формулы соли Рейнеке (поскольку соль Морланда будет дешифрована после этого автоматически – это гуанидиниевая соль с тем же анионом). Следует сразу допустить, что при сплавлении происходит окислительно-восстановительная реакция и степень окисления хрома в соли Рейнеке не +6, а +3. Вряд ли это удивит, исходя из окислительных свойств бихромата аммония (вспомним знаменитый «вулкан») и очевидно восстановительных свойств расплава роданида аммония. Какие лиганды входят в состав аниона Рейнеке (рейнеката)? Возможно три кандидата: SCN^- , NH_3 , H_2O ; наименее вероятна вода – наиболее слабый лиганд, вследствие наименьшей основности. Далее, зная заряд рейнеката –1, предполагая симметричность аниона и наиболее вероятное координационное число хрома 6, можно записать формулу соли Рейнеке – диаминтетратиоцианохромата (III) аммония, как $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$.

Для записи реакции синтеза соли Рейнеке при сплавлении бихромата и роданида аммония следует задаться вопросом, что выступает в роли восстановителя (1) атом N^{-3} или (2) атом S^{-2} . Этим будет определяться соотношение роданид/бихромат и масса выделившихся газов:

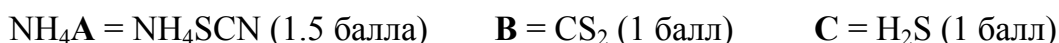


Данные условия говорят о том, что мольное соотношение роданид / бихромат = 1 / 9, следовательно, второй вариант более реалистичен (этого следовало ожидать из сопоставления восстановительных свойств NH_3 и H_2S).

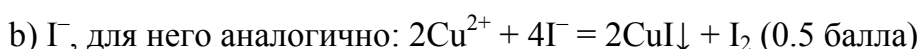
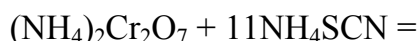
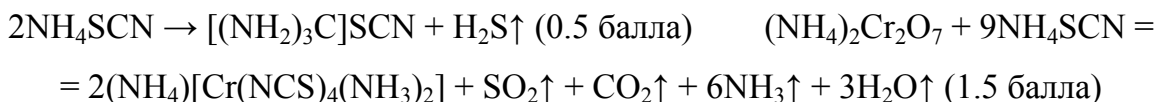
Запись реакции образования соли Морланда должна учитывать как выбранный выше восстановитель, так и реакцию разложения роданида аммония:



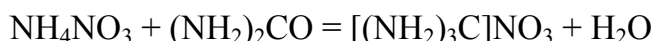
1. Список зашифрованных соединений (всего за соединения 6 баллов):



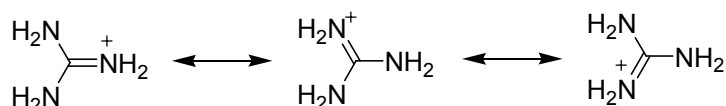
Список реакций (всего 3 балла):



3. а) Получим, например, нитрат гуанидиния, аммонолизом мочевины (0.5 балла):



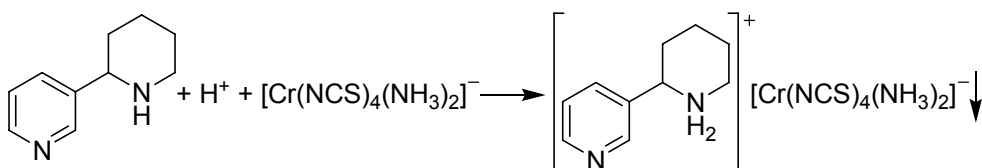
б) Ион гуанидиния стабилизирован резонансной делокализацией заряда:



Основность $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$ (1.5 балла)

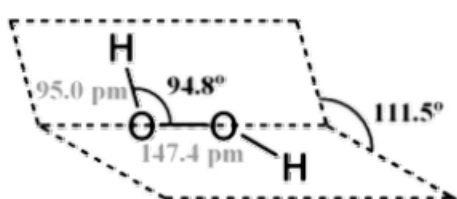
с) Атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, следовательно, геометрическая форма катиона – плоский треугольник (1 балл).

4. В основе реакции - образование плохо растворимого реинеката анабазиния, образующего характерные игольчатые кристаллы (2 балла):

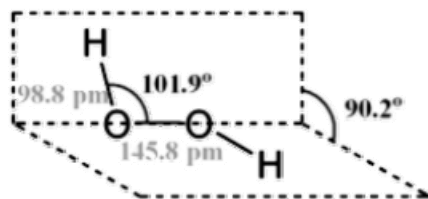


Задача 2 (автор В.Н. Хвалюк)

1. В молекуле H_2O_2 атомы водорода лежат в двух разных плоскостях (т.е. угловое строение), угол между связями зависит от агрегатного состояния (0.25 баллов):

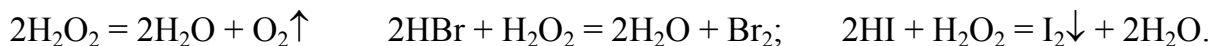


газ



кристаллическая

2. Уравнения возможных реакций (5 реакций по 0.5 балла, всего 2.5 балла):



3. В большинстве реакций с участием H_2O_2 в качестве простого вещества выделяется кислород в результате окисления двух атомов кислорода (за счет потери 2 электронов). Допустим, что вещество **В** является кислородом (O_2). Выделилось

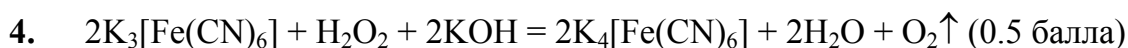
$$\frac{100.6 \cdot 0.1231}{8.314 \cdot 298} = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{O}_2, \text{ или } 2 \cdot 5.0 \cdot 10^{-3} = 10.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль эквивалентов кислорода.}$$

Следовательно, в реакцию вступило столько же эквивалентов **А**. Тогда молярная масса эквивалентов **А** (в расчете на 1 электрон) равна $\frac{3.292}{10.0 \cdot 10^{-3}} = 329.2 \text{ г/моль}$. По

условию **А** содержит 35,62% калия по массе, следовательно, эквивалент **А** содержит

$$\frac{329.2 \cdot 0.3562}{39.10} = 3 \text{ атома калия. Это означает, что в частице, которая должна являться}$$

окислителем и присоединить 1 электрон (это соответствует уменьшению степени окисления какого-то атома, входящего в состав аниона **А** на 1) должно содержаться 3 атома калия, а кроме того – железо. Некоторый перебор окислителей, используемых в лабораторной практике, позволяет предложить в качестве **А** гексацианноферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ переходящий в гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при восстановлении за счет присоединения 1 электрона к атому железа (2 балла).



5. Например, для количественного определения H_2O_2 используется протекающая количественно реакция с перманганатом калия в кислой среде:



На практике могут использоваться и другие реакции. (0.5 балла)

6. С большой вероятностью вещество **Е** представляет собой калиевую (за счет KOH) соль, анион которой образовался в результате окислением **С**. Поскольку **С** является газом при н.у., то в его составе, вероятно, нет калия. Следовательно, весь калий из KOH входит в состав **Е**. В состав 0.7423 г соли **Е** входит $17.65 \cdot 0.5000 = 8.825$ ммоль атомов калия (К) и $\frac{0.7423 \cdot 38.04}{16.00} = 17.65$ ммоль атомов кислорода (О).

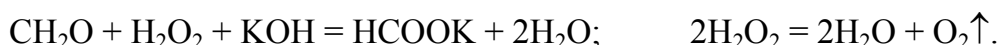
Если допустить, что в состав соли **Е** входит 1 атом калия, то ее молярная масса равна

$$\frac{0.7423}{8.825 \cdot 10^{-3}} = 84.11 \text{ г/моль. В этом случае кроме одного атома калия в состав } \text{Е} \text{ входит 2}$$

атома кислорода. Тогда на оставшиеся атомы приходится $(84.11 - 39.10 - 2 \cdot 16.00) = 13.01$ г/моль. Из числа химических элементов с атомной массой менее 13 г/моль, можно подобрать только одну разумную комбинацию – СН. Тогда формула соли **Е** – НСООК и это формиат калия (2 балла).

Тогда вещество **С** – метаналь (формальдегид). (0.5 баллов)

7. Очень привлекательным было бы считать, что вещество **Д** – кислород O_2 . В этом случае рассматриваемая реакция должна была бы быть суммой двух реакций:



Но это не так. В этом случае ничего уникального в этой реакции не было бы. Кроме того, согласно условию мольное соотношение вступивших в реакцию H_2O_2 и KOH равно $10.00 \cdot 0.4412 : 17.65 \cdot 0.5000 = 1 : 2$, что никак не соответствует приведенным выше уравнениям. Учитывая, что в состав исходных веществ входят атомы С, Н, О и К, а также состав образующейся соли **Е** (НСООК), единственным возможным вариантом газа **Д** в данном случае является водород (H_2). Протекала реакция:



Выделение именно водорода, вместо ожидаемого кислорода, в реакции пероксида водорода с другим веществом и является той уникальностью этой реакции, о которой говорилось в условии задачи.

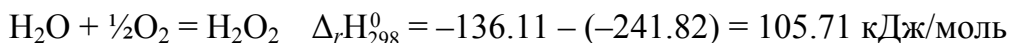
8. Для оценки константы равновесия следует рассчитать величину $\Delta_r G^0$ при 1000К из величин $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$.



$$\Delta_r S_{298}^0 = (232.95 - 205.138 - 130.684) = -102.872 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -136.11 - \frac{1000 \cdot (-102.872)}{1000} = -33.238 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-33238}{8.314 \cdot 1000}\right) = 54.48 \text{ (1 балл)}.$$



$$\Delta_r S_{298}^0 = 232.95 - \frac{1}{2} \cdot 205.138 - 188.83 = -58.449 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

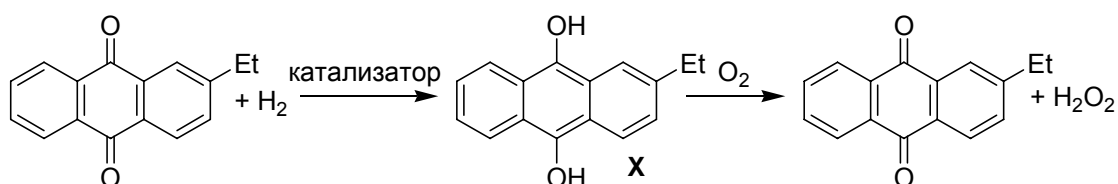
$$\Delta_r G_{1000}^0 = 105.71 - 1000 \cdot (-58.449) / 1000 = 164.159 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{164159}{8.314 \cdot 1000}\right) = 2.66 \cdot 10^{-9} \text{ (1 балл)}.$$

Полученные значения констант не могут служить для оценки равновесных концентраций H_2O_2 (и соответствующие реакции не используются для промышленного получения перекиси водорода) из-за ее разложения при высокой температуре на

воду и кислород. При низких же температурах скорость процесса ничтожна. Итак, несмотря принципиальную возможность получения H_2O_2 из H_2 и O_2 , реализовать этот процесс в экономически выгодном варианте до сих пор не удалось (0.25 баллов).

9. Основной процесс включает восстановление 2-этилантахинона водородом – **D** на катализаторе (никель Ренея или палладий). Образующийся хинол **X** окисляют кислородом воздуха до исходного реагента. H_2O_2 экстрагируют водой и концентрируют при пониженном давлении. Образующийся 2-этилантахинон возвращают в производство (на стадию восстановления). То есть фактически исходными веществами являются водород и кислород (1.5 балла).



Гораздо реже используется электролиз. В качестве исходных веществ используют H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 и др. Например, при использовании серной кислоты протекают следующие реакции:



Задача 3 (авторы Г.М. Розанцев, В.Е. Шварцман)



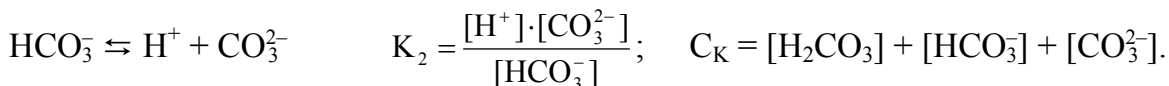
$$\Delta H^0 = -1073 - 2 \cdot 692 + 1172 + 2 \cdot 677 = 69 \text{ (кДж)} \quad (1 \text{ балл})$$

$$\Delta S^0 = 97 + 2 \cdot 91 - 117 + 2 \cdot 57 = 276 \text{ (Дж/К)} \quad (1 \text{ балл})$$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Если ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от T, то растворение начнётся при

$$T \geq \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{69000}{276} = 250K \text{ (1 балл). (это, конечно же, нереально для раствора в воде)}$$

При $40^\circ C$: $\Delta G^0 = 69000 - 313 \cdot 276 = -17388 \text{ (Дж)}$. Поскольку $\Delta G_{313}^0 < 0$, то растворение будет количественным (0.5 балла).



Величина $\alpha(HCO_3^-) = \frac{[HCO_3^-]}{C_K}$. Из выражения для C_K получаем:

$$C_K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} + [HCO_3^-] + \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H^+]} = [HCO_3^-] \left(\frac{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}{K_1[H^+]} \right);$$

$$\alpha(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (1 \text{ балл}).$$

Аналогично: $\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (1 \text{ балл}).$

Если $[\text{CO}_3^{2-}] = 2[\text{HCO}_3^-]$, то и $\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = 2\alpha(\text{HCO}_3^-)$. Тогда:

$$\frac{2 \cdot K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_2}{2} = \frac{4.7 \cdot 10^{-12}}{2} = 2.35 \cdot 10^{-12};$$

$$\text{pH} = -\lg(2.35 \cdot 10^{-12}) = 11.63 \quad (1 \text{ балл}).$$

3. $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белая вольфрамовая кислота. $\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18.02n}{231.85 + 18.02n} = 0.1345$,

тогда $n = 2$ и $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5 балла).

Анион $\text{WO}_x\text{Cl}_y^{(6+2x-6)-}$. Тогда $\frac{16.00 \cdot x \cdot 100}{183.85 + 16.00 \cdot x + 35.45 \cdot y} = 9.93$ или $145.13x - 35.45y = 183.85$ (1)

Т.к. анион тригонально-бипирамидальный, то: $x + y = 5$ (2).

Решая систему уравнений (1) и (2), имеем (1.5 балла):

$$x = 2 \quad y = 3; \quad \text{А} - \text{WO}_2\text{Cl}_3^-.$$

4. $\text{W}^{+6} + ne^- = \text{W}^{(6-n)+}$, тогда $Q = \frac{M}{n}$ и $\frac{m \cdot n}{M} = \frac{J \cdot t}{F}$; С учётом выхода по току и по

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 249.86$) имеем:

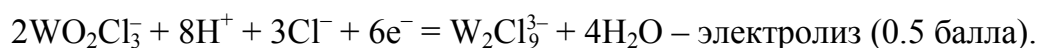
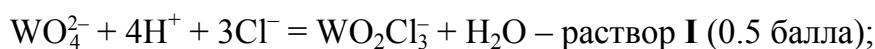
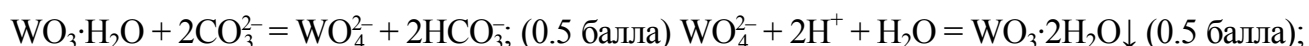
$$\frac{m \cdot n \cdot \eta_{\text{В}}}{M} = \frac{J \cdot t \cdot \eta_{\text{Т}}}{F}, \quad \text{откуда} \quad n = \frac{M \cdot J \cdot t \cdot \eta_{\text{Т}}}{m \cdot F \cdot \eta_{\text{В}}} = \frac{249.86 \cdot (0.056 \cdot 150) \cdot 8832 \cdot 0.1575}{15.99 \cdot 96500 \cdot 0.63} = 3 \quad (1.5 \text{ балла}).$$

5. Соль **В**: $a\text{KCl} \cdot b\text{WCl}_3$. $\nu(\text{WCl}_3) = \frac{15.99 \cdot 0.63}{249.86} = 0.0403$ (моль);

$$\nu(\text{KCl}) = \frac{16.21 - 0.0403 \cdot 290.2}{74.55} = 0.0606 \quad (\text{моль});$$

$$\nu(\text{KCl}) : \nu(\text{WCl}_3) = 0.0606 : 0.0403 = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

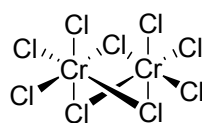
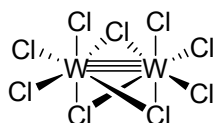
Соль **В** – $3\text{KCl} \cdot 2\text{WCl}_3$ или $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ (1 балл).



6. В анионе $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ все электроны спарены $\mu = 0$, что соответствует связи $\text{W} \equiv \text{W}$. В

частице $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ количество неспаренных электронов равно 3 ($3.80 = \sqrt{m \cdot (m+2)}$);

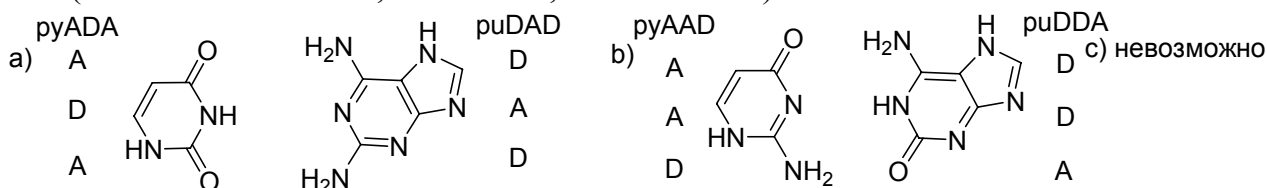
$m = 2.93 \approx 3$ электрона), а значит нет связи $\text{Cr}-\text{Cr}$ (по 0.5 балла, всего 1 балл):



РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

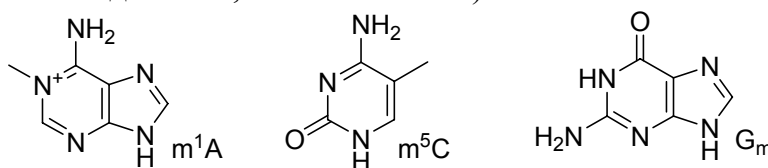
Задача 1 (авторы Б.Н. Гарифуллин, Ю.С. Головки)

1. (по 0.5 балла за а и б, 1 балл за с, всего 2 балла)



Невозможность нахождения структуры в п. с) обусловлена ароматическим характером гетероцикла и соответствующим чередованием двойных/простых связей.

2. (по 0.5 балла за соединение, всего 1.5 балла)



3. (первые 5 по 0.2 балла, последние 3 по 0.25 балла; всего 1.75 балла)

нуклеозид	A	C	G	T	U	m^1A	m^5C	m^7G
Число водородных связей	2	3	3	2	2	1	3	3

4. 13 водородных связей могут формироваться или в случае 5 пар нуклеотидов (3 тройные и 2 двойные связи), или в случае 6 пар нуклеотидов (1 тройная и 5 двойных связей). Заполним таблицу.

A (2)	G (3)	A (2)	C (3)	A (2)	C (3)	C (3)	U (2)	m^1A (1)	G (3)	C (3)	ψ (2)	T (2)	G (3)	U→ (2)
→G (3)	U (2)	m^5C (3)	C (3)	U (2)	m^7G (3)	G (3)	A (2)	G (3)	G (3)	U (2)	m^5C (3)	ψ (2)	A (2)	Y→ (0)
→A (2)	A (2)	G_m (3)	U (2)	C_m (3)	A (2)	G (3)	A (2)	C (3)	C (3)					

Из общего ряда выбиваются 1-N-метиладенозин, который способен образовывать только одну водородную связь, и вайбутозин, не образующий таких связей вовсе, разбивающие тем самым последовательность тРНК на три сегмента. Соответственно, данные минорные нуклеозиды входят в состав петель, соединяющих стебли клеверного листа. Тогда из 8 нуклеотидов, лежащих перед m^1A , 5 входят в состав первого стебля (вариант с 6 нуклеотидами невозможен, так как среди этих 8 только 4 нуклеотида образуют 2 водородные связи). Более того, первый нуклеотид (A) в состав стебля входить не может, так как в таком случае соответствующий пентануклеотид может образовывать только 12 водородных связей. Из оставшихся трех вариантов выбираем единственно возможное решение с учетом состава пар пурин-пиримидин. Естественно, что комплементарную последовательность (прочитываемую в обратном

направлении) первого стебля следует искать в первой половине второго сегмента. Пример логики рассуждений: если стебель начинается с G₂, то его партнером может выступать только C в положении 19 или m⁵C в 18. В случае C₁₉ стоящий перед ним m⁵C₁₈ не может образовывать пару с A₃, а вот вариант с m⁵C подходит: G₂-C₆:G₁₄-m⁵C₁₈. Другие два возможных пентануклеотида аналогичным образом выбраковываются.

Теперь определим состав второй петли. Вариант с 6 нуклеотидами опять невозможен, так как есть только одна область с высоким содержанием нуклеотидов, образующих 2 водородные связи при необходимости наличия как минимум двух. Так как вайбутозин входит в состав петли, то среди следующих за ним 10 нуклеотидов должны быть 5 из второго стебля. С учетом схемы 3 тройные + 2 двойные водородные связи возможны три варианта, из которых, пользуясь озвученной выше логикой, находим единственно верный: G₂₄-Ψ₂₈:A₃₆-C₄₀. (по 1.5 балла за стебель; всего 3 балла)

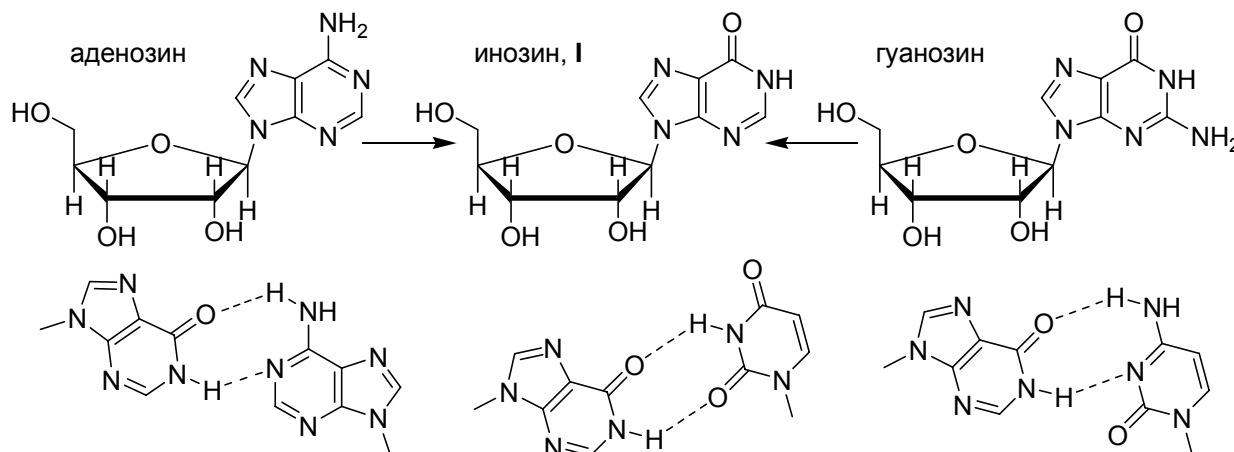
5. Рассчитаем молекулярную массу нуклеозида I, если он содержит *n* атомов O:

$$M(\mathbf{I}) = 1600n / 29.82 = 53.66n.$$

В состав нуклеозиды должно входить не менее 4 атомов кислорода (именно столько содержится в остатке рибозы). Рассмотрим три варианта:

<i>n</i>	4	5	6
M (I)	214.64	268.30	321.96
M (азот. основ-е)	82.34	136.00	189.66

Вариант с *n* = 4 не подходит, так как даже пиримидиновые основания имеют большую, чем 82.34 г/моль молекулярную массу. В случае *n* = 6 – ситуация обратная. При *n* = 5 нетрудно видеть, что разница между массой предполагаемого азотистого основания и молекулярной массой пурина (120 г/моль) составляет 16 г/моль, что как раз свидетельствует о дополнительном атоме O. Последний должен быть экзотическим и быть связанным с углеродом, находящимся в 6 позиции пуринового цикла (образование в одну стадию из канонического пуринового основания):



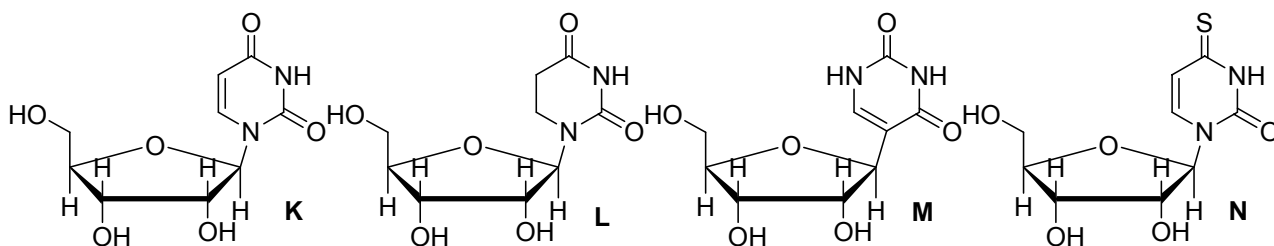
(1.75 баллов за **I**, по 0.5 балла за структуры, всего 3.25 баллов)

6. Все нуклеозиды, исходя из данных распределения донорных и акцепторных групп, являются производными пиримидина и содержат остаток рибозы (модификация в составе РНК). Структуре **pyADA** среди главных нуклеозидов соответствуют риботимидин и рибоуридин. Но риботимидин содержит 2 экзоциклических атома кислорода и метильную группу, что противоречит условию. Соответственно, **K** – уридин, содержащий 44.22% углерода по массе. Соединение **M**, образующееся из **K** под действием изомеразы, имеет идентичное содержание углерода, что подтверждает сделанные выводы.

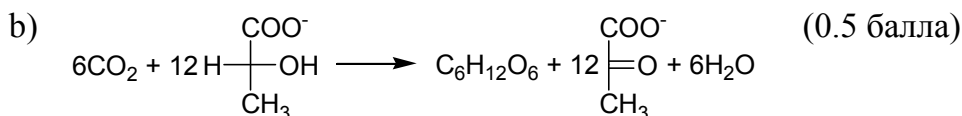
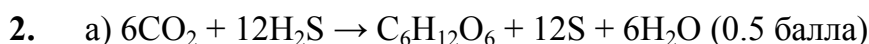
Исходя из содержания углерода, молекулярные массы соединений **K** и **L** различаются на 2 г/моль, что может соответствовать двум атомам водорода. С учетом же сохранения донорно-акцепторной структуры (**pyADA**) гидрированию в **K** подвергается C=C связь гетероцикла с образованием дигидроуридина **L**.

Соединение **M**, будучи изомером уридина, представлено в виде **pyADA**, что означает сохранение группировки атомов, ответственных за образование водородных связей. **M** будучи нуклеозидом не содержит N-гликозидной связи, что говорит в пользу наличия в его составе C-гликозидной связи, в формировании которой могут принять участие только атомы углерода 5 и 6 гетероцикла. В случае участия в формировании гликозидной связи 6-го атома углерода соответствующий нуклеозид не сможет отвечать структуре **pyADA**, поэтому **M** – псевдоуридин.

В случае **N** разница молекулярных масс исходного и конечного нуклеозидов составляет 16 г/моль. Согласно распределению донорно-акцепторных групп, в **N** исчезает акцепторная группа при 4 атоме углерода гетероцикла, но число экзоциклических атомов не меняется. Если бы исчезала акцепторная группа при втором атоме углерода, распределение донорных и акцепторных групп стало бы AD, что противоречит условию. В случае замены (трансферазная реакция!) атома кислорода на неизвестный заместитель его масса должна составить $16 + 16 = 32$ г/моль, что соответствует атому серы. Действительно, тиогруппа не может участвовать в формировании водородных связей. Поэтому **N** – 4-тиоуридин. (0.5 балла за **K**, по 1 баллу за **L** – **N**, всего 3.5 балла)



Задача 2 (автор А.К. Гладилин)

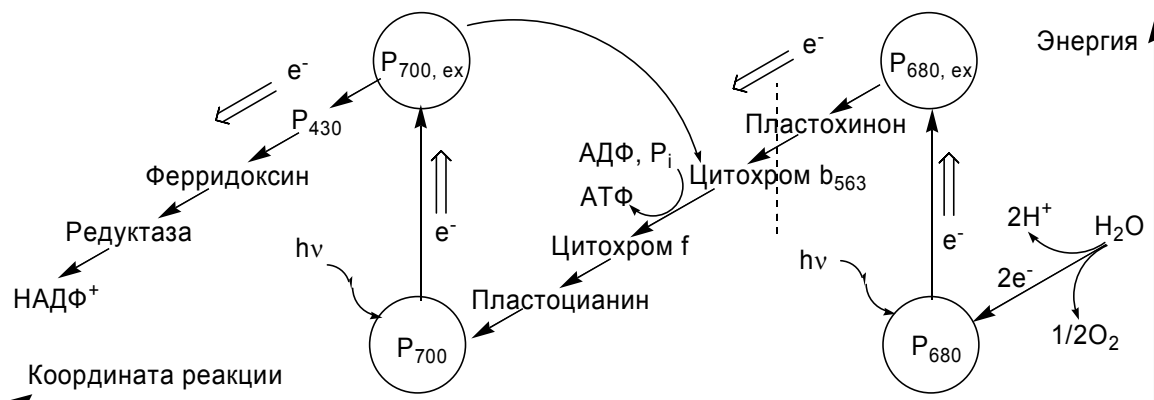


4. P_{700} . Обязательными продуктами световой стадии, используемымися далее в темновых реакциях, являются АТФ и НАДФН. Однако АТФ может образовываться за счет энергии НАДФН в независимом процессе. Таким образом, абсолютно необходимым продуктом фотосинтеза является НАДФН, а он образуется в результате действия P_{700} . (1 балл)

5,7,8. Вода заполняет «дырку» в фотосистеме P_{680} . При этом одна молекула H_2O «поставляет» в фотосистему два электрона, два протона выбрасываются в окружающую среду, и образуется $\frac{1}{2}\text{O}_2$. (1.5 балла)

Восстановление выделения кислорода, подавленного диуроном, при добавлении внешнего акцептора электронов свидетельствует о том, что снова начинает функционировать фотосистема P_{680} . Однако АТФ при этом не вырабатывается, соответственно диурон блокирует одну из стадий между $P_{680, \text{ex}}$ и цитохромом f (принимается любое положение пунктирной линии между указанными точками диаграммы). (1.5 балла)

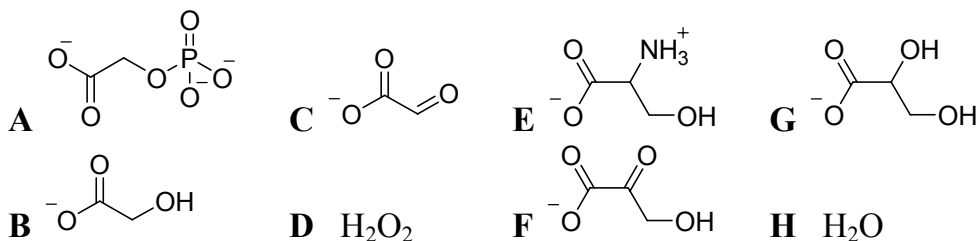
Для осуществления циклического процесса подходит только P_{700} (P_{680} и так отдает электроны для образования АТФ в линейном процессе). Электрон должен попадать на электрон-транспортную цепь не ниже цитохрома b_{563} (принимается любое положение между цитохромом b_{563} и $P_{680, \text{ex}}$). (1.5 балла)



6. Для образования одной молекулы кислорода необходимо «забрать» у воды 4 электрона. Вода предоставляет электрон в P_{680} , когда там образуется «дырка», что связано с поглощением одного кванта света. Эта «дырка» в P_{680} возникает, чтобы

заполнить «дырку» в P_{700} , образовавшуюся также с поглощением одного кванта света. Итак, на один электрон из воды поглощается 2 кванта света, соответственно, на 4 электрона (одну молекулу кислорода) – 8 квантов света. (2 балла)

9.



A – двухуглеродная молекула, содержащая фосфат. **B** – та же молекула, но без фосфата. Фосфат был исходно связан с OH-группой, логично предположить, что и в **A** он связан с ней же. **D** образуется из **B** и, возможно кислорода. **B** состоит из максимум трех элементов: углерода, водорода и кислорода. **D** состоит из двух элементов. Варианты ферментативного разложения алифатики на другую алифатику и водород или метан/этан/ацетилен в клетках растений выглядят абсурдно. Вариант с двуокисью и окисью углерода не проходит, поскольку двуокись углерода особенно сильным ядом не является, по крайней мере, присутствует в воздухе. Остается вариант с пероксидом водорода (**D**) и водой (**H**). Следовательно, переход от **B** к **C** – это окисление, при котором формально с органического субстрата «снимаются» два водорода. При переходе от **C** к глицину происходит обмен карбонильной и аминогруппы, а в составе глицина есть карбоксильная группа. Тогда, в **C** должны быть карбоксильная и карбонильная группы. Предшественником карбонильной группы **C** является OH-группа **B**, что подтверждает сделанное выше предположение.

Вторую половину схемы удобнее расшифровывать с конца. Исходя из того, что с образованием 3-фосфоглицерата из **G** сопряжена реакция расщепления АТФ до АДФ, а неорганический фосфат при этом не выделяется, **G** – это глицерат. **G** образуется в результате восстановления **F**. Соответственно, **F** содержит карбонильную группу и состоит только из углерода, водорода и кислорода (не содержит азота). **E**, будучи альфа-аминокислотой, азот содержит. С учетом обмена карбонильной и аминогрупп при переходе от **E** к **F**, **F** содержит карбонильную группу в α -положении. Части схемы сходятся на аминокислоте **E**, единственным вариантом для которой является серин. (по 1 баллу за **A** и **E**, по 0.5 балла за каждое прочее вещество, всего 5 баллов)

Задача 3 (авторы Ю.С. Головки, Б.Н. Гарифуллин)

1. В зависимости от видовых особенностей и внешних условий метаболизм глюкозы может протекать по одному из следующих направлений:

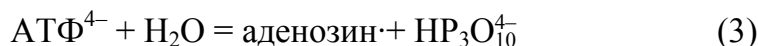
окисление	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$
спиртовое брожение	$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5OH$
молочнокислородное брожение	$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CH(OH)CO_2^- + 2H^+$

Поскольку $\Delta_r G^0 = \sum_{\text{продукты}} \Delta_f G^0 - \sum_{\text{реагенты}} \Delta_f G^0$, в приложении к записанным реакциям имеем:

процесс	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
окисление	$6 \cdot (-386.2) + 6 \cdot (-237.2) - (-917.2) = -2823.2$
спиртовое брожение	$2 \cdot (-386.2) + 2 \cdot (-181.5) - (-917.2) = -218.2$
молочнокислородное брожение	$2 \cdot (-516.6) - (-917.2) = -116.0$

Видно, что энергоэффективность анаэробных процессов существенно ниже (3 балла).

2. Всякая отвечающая условию реакция должна сопровождаться разрывом единственной фосфатной связи. Поскольку молекула АТФ содержит три таких связи, а по условию наиболее устойчивой формой фосфатных анионов является монопротонированная, возможны следующие процессы:



Для лучшего понимания процессов рассмотрим подробнее первую из записанных реакций. В числе продуктов этой реакции оказываются ионы водорода, стандартным состоянием для которых является 1 М раствор (а не 10^{-7} М). Именно поэтому в биохимии зачастую предпочитают пользоваться кажущимися значениями констант равновесия (K') и стандартной энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G'$). В данном случае $K' = \frac{K}{[H^+]}$,

поэтому $\Delta_r G' = -RT \ln K' = \Delta_r G^0 + RT \ln [H^+] = \Delta_r G^0 \pm \ln 10 \cdot RT \cdot \text{pH}$. Естественно, что если в реакции переносится N протонов, то приходим к приведенной в условии формуле $\Delta_r G'$ (Дж/моль) = $\Delta_r G^0 \pm \ln 10 \cdot N \cdot RT \cdot \text{pH}$. Выбор знака в выражении можно сделать, осуществив вышеприведенные выкладки; или же из тех соображений, что раз энергия гидролиза АТФ используется для реализации других процессов, то это экзергоническая реакция ($\Delta_r G' < 0$), чему отвечает лишь знак минус. Окончательно имеем (2 балла):

р-я	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r G'$, кДж/моль
(1)	$(-1089.3) + (-1906.1) - (-2768.1) - (-237.2) = 9.9$	$9.9 - \ln 10 \cdot 8.314 \cdot 298 \cdot 7 \cdot 10^{-3} = -30.0$
(2)	$(-1957.2) + (-1040.5) - (-2768.1) - (-237.2) = 7.6$	$7.6 - \ln 10 \cdot 8.314 \cdot 298 \cdot 7 \cdot 10^{-3} = -32.3$
(3)	$(-2842.3) + (-194.5) - (-2768.1) - (-237.2) = -31.5$	-31.5

3. Если бы вся свободная энергия аэробного окисления глюкозы (2823.2 кДж/моль) могла быть использована в синтезе АТФ (из АДФ и фосфата), то было бы получено $\frac{2823.2}{30.0} = 94$ моль последнего.

А поскольку реально синтезируется 32 моль, условный КПД составляет $\frac{32}{94} = 0.34$ (1 балл).

4. Для процесса $АТФ^{4-} + АМФ^{2-} = 2АДФ^{3-}$

$$\Delta_r G^0 = 2 \cdot (-1906.1) - (-1040.5) - (-2768.1) = -3.6 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{3600}{8.314 \cdot 298}\right) = 4.3.$$

Анализ катализируемого аденилаткиназой равновесия показывает, что при истощении клеточных запасов АТФ концентрация АМФ увеличивается, что служит сигналом к интенсификации катаболических процессов и регенерации запасов АТФ (аллостерическая регуляция).

$$K = \frac{[АДФ^{3-}]^2}{[АТФ^{4-}] \cdot [АМФ^{2-}]} \Rightarrow [АМФ^{2-}] = \frac{0.7^2}{2.6 \cdot 4.3} = 0.044 \text{ мМ} = 44 \text{ мкМ} \text{ (1.5 балла)}$$

5. Длительность рассматриваемой прогулки составит $60 \cdot \frac{3}{4} = 45$ минут. За это время человек израсходует $17 \cdot 45 = 765$ кДж энергии. Для покрытия таких энергозатрат потребуется гидролиз $\frac{765}{30.0} = 25.5$ моль АТФ, что эквивалентно $503 \cdot 25.5 \cdot 10^{-3} = 12.8$ кг соединения. Естественно, что такая масса АТФ не может реально содержаться в организме. Пул данного соединения постоянно пополняется за счет катаболизма питательных веществ (1 балл).

6. Протонные помпы используют энергию гидролиза АТФ для выкачивания протонов против градиента концентраций. Для любых заряженных частиц справедливо $E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln c_i$, что применительно к протонам приводит к упрощенному соотношению E (мВ) = $-59 \cdot \text{pH}$, данному в условии. Для протонов, находящихся в различных концентрациях по разные стороны клеточной мембраны, имеем: $\Delta E = 59(\text{pH}_{\text{вне}} - \text{pH}_{\text{внутри}}) = -378$ мВ. Но, учитывая, что выкачивание протонов осуществляется еще и против электрического потенциала, обусловленного другими ионами, полный мембранный потенциал составит $E = -50 - 378 = -428$ мВ.

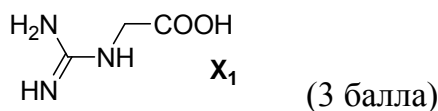
Тогда $\Delta G = -F \cdot E = -96500 \cdot (-0.428) = 41.3$ кДж/моль. За сутки секретруется $6 \cdot 24 = 144$ ммоль соляной кислоты, а значит, и равное количество протонов. Затра-

чиваемая энергия может быть компенсирована гидролизом $\frac{0.144 \cdot 41.3}{30.0} = 0.198$ моль АТФ, или 100 г (2.5 балла).

7. Обратим внимание, что, во-первых, мы имеем дело с уравнениями реакций, а во-вторых, реакции включают вещества **X** и **Y** в равных молярных соотношениях. Тогда справедливо равенство: $M(\text{глицин}) - M(\text{H}_2\text{O}) = M(\mathbf{X}_1) - M(\mathbf{Z})$. Или, исходя из формул участников реакции, брутто-формула \mathbf{X}_1 отличается от формулы **Z** на группировку атомов $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$ ($M = 57.06$ г/моль). Тем самым, \mathbf{X}_1 содержит на 1 атом азота больше, чем **Z**. Для определения числа атомов азота в соединениях \mathbf{X}_1 и **Z** можно составить следующее уравнение, где n – число атомов N в соединении **Z**:

$\frac{100 \cdot 14.01}{35.89} \cdot (n + 1) - \frac{100 \cdot 14.01}{46.65} \cdot n = 57.06$, откуда $n = 2$. Теперь нетрудно рассчитать молекулярные массы соединений: $M(\mathbf{X}_1) = 117.10$ и $M(\mathbf{Z}) = 60.06$ г/моль. Определим структуру вещества **Z**. На безазотистый остаток в его составе приходится 32 г/моль. Учитывая, что мы имеем дело с канонической аминокислотой **X**, возможный спектр входящих в состав **Z** элементов, помимо N, ограничен C, H, O (S и Se имеют слишком большие атомные массы). Единственной разумной комбинацией из трех представленных атомов с массой 32 г/моль является CH_4O (при отсутствии кислорода остаток должен быть представлен как C_2H_8 , при наличии 2-х атомов O в остатке нет углерода и водорода).

Следовательно, молекулярная формула **Z** – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Так как атомы азота в структуре **Z** являются идентичными, то единственным вариантом является мочевины. Молекулярная формула \mathbf{X}_1 – $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$. В структуре \mathbf{X}_1 , исходя из уравнений реакций (1) и (2), а также названия фермента, должен быть фрагмент структуры глицина: $-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Второй фрагмент молекулы (CH_4N_3), несомненно, похож на структуру мочевины, при этом два атома азота в нем должны быть равноценными. Объединяя все вышесказанное, имеем:



8. Так как креатин содержит 9 атомов водорода (исходя из данных спектра), то при его образовании из \mathbf{X}_1 происходит перенос одной метильной группы. Чтобы сформировался предложенный паттерн интегральных интенсивностей, метилирование должно произойти строго по вторичному атому азота:

