

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Л.И. Малинина)

1. Запишем выражения для констант кислотности фосфорной кислоты и уравнение материального баланса по фосфату $c_{\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$.
Рассчитаем мольные доли различных форм фосфорной кислоты:

$$\alpha(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{c} = \frac{K_1[\text{H}^+]^2}{K_1K_2K_3 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}$$

$$\alpha(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{K_1K_2[\text{H}^+]}{K_1K_2K_3 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}$$

$$\alpha(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_1K_2K_3}{K_1K_2K_3 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}$$

При pH 7 присутствуют в значительной концентрации только гидро- и дигидрофосфат. Их мольные доли составляют 0.38 и 0.62, соответственно, т.е. преобладает дигидрофосфат (5 баллов).

2. Используя приведенную в п. 1 формулу для $\alpha(\text{PO}_4^{3-})$, рассчитаем равновесную концентрацию фосфат-иона при pH 7 ($5.74 \cdot 10^{-9}$ М). Подставляя в выражение для произведения растворимости концентрацию кальция (1 мМ) и концентрации фосфат- и гидроксид-ионов, получим:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{OH}^-]^2 = 3.6 \cdot 10^{-94} \text{ (4 балла)}.$$

3. Предположив, что концентрация кальция после растворения будет существенно выше, чем содержится исходно в слюне, пренебрежем собственным содержанием кальция и фосфата в слюне. Если после растворения образуется x М кальция, то концентрация фосфата при pH 4 будет равна $0.6 \cdot x \cdot \alpha(\text{PO}_4^{3-})$.

Из $K_s = x^{10} \cdot (0.6 \cdot x \cdot 3 \cdot 10^{-12})^6 \cdot (10^{-(14-\text{pH})})^2$ получим, что равновесная концентрация кальция при таком pH составляет 0.65 М (3 балла), следовательно, в 10 мл может раствориться примерно 0.65 г гидроксиапатита (1 балл).

4. а. Рассчитаем концентрацию фосфорной кислоты:

$$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.16 \text{ г/л} : 31 \text{ г/моль} = 0.052 \text{ М. Из выражения для константы диссоциации}$$

H_3PO_4 по первой ступени, уравнения материального баланса $c = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ и

$$\text{равенства концентраций } [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \text{ получаем: } [\text{H}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}c}}{2},$$

pH = 2.46 (2 балла).

Задача 2 (автор П.В. Чулкин)

1.

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} =$$

$$= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059 \cdot 8}{5} \lg[\text{H}^+] + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = E'_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$E'_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0.094 \lg[\text{H}^+] = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0.094 \text{pH}$ (2.5 балла). Чем ниже pH, тем сильнее окислительные свойства KMnO_4 (0.5 балла).

2. Сравним формальные потенциалы воды как восстановителя и перманганат-иона:

$$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0.059}{4} \lg([\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}) \quad E'_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 - 0.059 \text{pH}$$

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E'_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 - 0.0944 \text{pH}$$

При pH 6.0 $E'_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.88 \text{ В} < E'_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 0.95 \text{ В}$, т.е. KMnO_4 окисляет воду (5 баллов).

3. В точке эквивалентности $c_{\text{Cr}} V_{\text{Cr}} = c_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}$ (концентрации выражены в единицах нормальности). Аналогично, $c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} = c_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}$. Следовательно $c_{\text{Cr}} V_{\text{Cr}} = c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}$. $c_{\text{Cr}} = 0.100 \text{ н.}$

(т.к. дихромат устойчив), $c_{\text{Mn}} = 0.1 \frac{7.42}{8.00} = 9.275 \cdot 10^{-2} \text{ н.}$ $c_{\text{Cr}} = 0.1 / 6 = 0.0167 \text{ (моль/л)}$,

$c_{\text{Mn}} = 9.275 \cdot 10^{-2} / 5 = 0.0186 \text{ (моль/л)}$ (2 балла).

4. Оценим значения потенциала при погрешности 1% в меньшую и большую стороны от точки эквивалентности. Рассчитаем по уравнению Нернста потенциал электрода в предположении, что окислилось 99% Fe(II) :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 + 0.059 \lg 99 = 0.89 \text{ (В)}$$

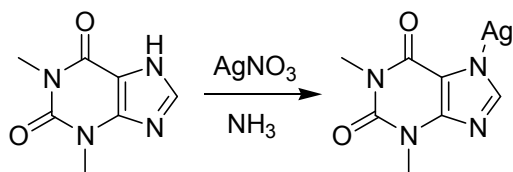
Теперь найдем потенциал, когда раствор перетитрован, причем добавлен лишний 1% перманганата:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{0.01 \cdot (1 \cdot 10^{-2})^8}{1} = 1.30 \text{ (В)}$$

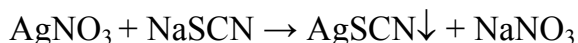
Следовательно, потенциал индикатора должен находиться в интервале 0.89 – 1.30 В (5 баллов).

Задача 3 (авторы Д.Т. Иванов, А.В. Бибин)

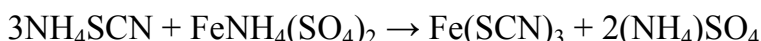
1. Молекулярная масса продуктов взаимодействия теобромона и теофиллина с нитратом серебра указывает на то, что серебро взаимодействует с алкалоидами в соотношении 1:1 с замещением одного протона. У теофиллина присутствует атом водорода в имидазольном кольце, который замещается на серебро (2 балла):



Роданид натрия реагирует с нитратом серебра, образуя осадок роданида серебра (1.5 балла):



Красно-бурое окрашивание в конечной точке титрования обусловлено образованием роданида железа(III) (1 балл):



2. Осадок, выпавший после добавления нитрата серебра, – это теоброминовое серебро. Рассчитаем количество вещества:

$$n_{\text{осадка}} = \frac{m_{\text{осадка}}}{M_{\text{осадка}}} = \frac{0.0975}{287} = 0.000340 \text{ моль}, n_{\text{осадка}} = n_{\text{теобромина}}; m_{\text{теобромина}} = 0.0612 \text{ г}$$

(2 балла за идею расчета, 0.5 балла за численный ответ)

Определим объем AgNO_3 , не прореагировавшего с теофиллином и теобромином:

$$c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3} = c_{\text{NaCNS}} V_{\text{NaCNS}}; V_{\text{AgNO}_3} = \frac{c_{\text{NaCNS}} V_{\text{NaCNS}}}{c_{\text{AgNO}_3}} = \frac{9.75 \cdot 0.104}{0.100} = 10.14 \text{ мл}$$

Рассчитаем количество AgNO_3 , пошедшее на взаимодействие с теофиллином:

$$n_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{AgNO}_3 \text{ общ}} - V_{\text{AgNO}_3 \text{ изб}}}{1000} \cdot c_{\text{AgNO}_3} - n_{\text{осадка}}$$

$$n_{\text{AgNO}_3} = \frac{20.0 - 10.14}{1000} \cdot 0.100 - 0.000340 = 0.000646 \text{ моль}$$

$$n_{\text{теофиллина}} = n_{\text{AgNO}_3} = 0.000646 \text{ моль}, m_{\text{теофиллина}} = 0.1163 \text{ г}$$

(2.5 балла за идею расчета, 0.5 балла за численный ответ).

3. Учитывая пропорциональность площади пика и концентрации, концентрацию кофеина рассчитывают из соотношения площадей пиков анализируемого вещества и стандарта (1.5 балла):

$$c_{\text{кА}} = \frac{c_{\text{к1}}}{S_{\text{к1}}} \cdot S_{\text{кА}} = 0.0820 \text{ г/л};$$

аналогично, $c_{\text{кВ}} = 0.0742 \text{ г/л}$, или, выражая в моль/л:

$$c_{\text{кА}} = 4.23 \cdot 10^{-4} \text{ М}; c_{\text{кВ}} = 3.82 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Как видно из соотношения площадей пиков, концентрация теобромина в образце **В** в 1.5 раза больше, чем в образце **А**, а теофиллина – в 2 раза меньше. Составляем систему уравнений, обозначив концентрацию теобромина x , а теофиллина y моль/л (1.5 балла):

$$\begin{cases} x + y + 4.23 \cdot 10^{-4} = 5.93 \cdot 10^{-4} \text{ (A)} \\ 1.5x + 0.5y + 3.82 \cdot 10^{-4} = 5.93 \cdot 10^{-4} \text{ (B)} \end{cases}$$

откуда $x = 0.126 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $y = 4.38 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Таким образом,

$$c_{\text{тфА}} = 0.0079 \text{ г/л} \qquad c_{\text{тбА}} = 0.0227 \text{ г/л}$$

$$c_{\text{тфВ}} = 0.0039 \text{ г/л} \qquad c_{\text{тбВ}} = 0.0340 \text{ г/л}$$

(по 0.5 балла за каждое из численных значений, всего 2 балла).

РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор А.Я. Борщевский)

1. а) Ni: $3d^8 4s^2$ (0.5 балла); б) Ni^{2+} : $3d^8$ (0.5 балла). Хотя в 4-ом периоде таблицы Менделеева заполнение электронами внешней оболочки начинается с $4s$ -электронов ($4s^1$ для K), начиная с элемента Sc, $3d$ -орбитали лежат ниже по энергии, чем $4s$. При образовании катиона M^{n+} сначала удаляются s -электроны, а затем столько d -электронов, сколько требуется зарядом катиона. Поэтому все двух- и трехзарядные катионы первого ряда переходных металлов имеют конфигурацию $[Ar]d^k$ (всего 1 балл).

2. $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ (0.5 балла)

3. $\frac{2}{5} \Delta$ (3 балла)

4. Пусть энергия трижды вырожденных орбиталей равна E , тогда дважды вырожденные орбитали имеют энергию $E + \Delta$. При равномерном распределении n электронов на каждую орбиталь приходится по $n/5$ электронов. Суммарная энергия d -оболочки равна

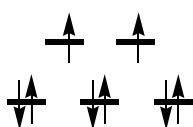
$$\frac{3}{5} nE + \frac{2}{5} n(E + \Delta) = nE + \frac{2}{5} n\Delta \quad (1)$$

Для реального комплекса с m электронами на более высоких уровнях имеем

$$(n - m)E + m(E + \Delta) = nE + m\Delta \quad (2)$$

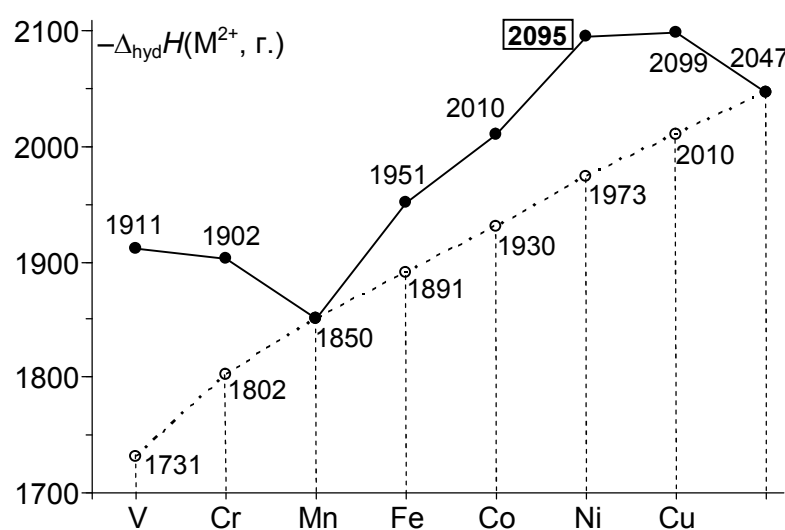
Вычитая (2) из (1), получаем $E_{\text{стаб}} = (\frac{2}{5}n - m)\Delta$ (3) (4 балла)

5. Электроны должны быть размещены так, чтобы сумма энергий была минимальной. Для гидратированного иона Ni^{2+} этому соответствует конфигурация, показанная на рисунке:



Подставляя в формулу (3) $n = 8$, $m = 2$, получаем $E_{\text{стаб}} = \frac{6}{5} \Delta$. С учетом перевода единиц энергии в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ пишем

$$E_{\text{стаб}} = \frac{6}{5} \cdot 8500 \cdot 11.9627 = 122.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$



Дополнительная стабилизация катиона в воде увеличивает абсолютное значение энтальпии гидратации, поэтому $\Delta_{\text{hyd}}H(Ni^{2+}, \text{г.}) = -1973 - 122 = -2095 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Дополненная диаграмма изображена на рисунке (4 балла).

6. В комплексном ионе марганца на d -орбиталях имеется 5 электронов; их надо разместить таким образом, чтобы уменьшение энергии по сравнению со сферическим ионом при занятии низких орбиталей компенсировало ее увеличение за счет заселения более высоких орбиталей. Для иона цинка (10 d -электронов) существует единственная возможность, автоматически обеспечивающая компенсацию.



(по 1 баллу за каждый правильный ответ, всего 2 балла)

7. $\frac{5}{2}$ (Mn); 0 (Zn). (по 0.25 балла за ответ, всего 0.5 балла)

Задача 2 (автор П.В. Чулкин)

1. Пусть нужно взять x мл воды и y мл спирта. Объем полученного раствора равен $\frac{1x + 0.789y}{0.946} = 1000$ мл, а объемная доля спирта равна $\frac{y}{x+y} = 0.4$. Из системы двух уравнений находим: $x = 620$, $y = 413$. Нужно взять 620 мл воды и 413 мл спирта. (4 балла)

2. Рассуждаем аналогично тому, как описано в условии. В начале кипения C_1 образуется пар состава C_3 . При достижении температуры T_3 состав пара станет C_2 (2 балла)

3. Пусть исходный состав – x , т.е. массовая доля одного из двух компонентов равна x . Состав газообразной фазы – g , жидкой – l . Массовые доли жидкой и газообразной фаз равны соответственно $\omega_{ж}$ и $\omega_{г}$. Исходное количество компонента равно сумме его количеств в обеих фазах: $x = \omega_{ж}l + \omega_{г}g = \omega_{ж}l + (1 - \omega_{ж})g$. Откуда $\omega_{ж} = \frac{g-x}{g-l}$, $\omega_{г} = \frac{x-l}{g-l}$.

Кстати, $\frac{\omega_{ж}}{\omega_{г}} = \frac{g-x}{x-l}$, где числитель и знаменатель правой части соответствуют длинам отрезков EG и LE, то есть точка E разбивает отрезок LG в отношении масс фаз. Это свойство фазовых диаграмм называется правилом рычага.

В нашем случае $l = 26$, $x = 40$, $g = 50$. $\omega_{ж} = \frac{50-40}{50-26} = 0.42$, $m_{ж} = 42$ г (3 балла).

4. При перегонке в жидкой фазе уменьшается доля более летучего компонента - спирта, а пар, наоборот им обогащен. Поэтому для получения смеси с бóльшим содержанием спирта нужно собирать пар. Для определения его количества воспользуемся формулой из предыдущего пункта: $\omega_{г} = 58$ г (2 балла).

5. Обозначим g – массовая доля спирта в паре, l – доля спирта в жидкости, m – общая масса, l_0 – доля спирта в исходном растворе. Нам известно общее количество

спирта после упаривания: $\frac{m}{2}g + \frac{m}{2}l = ml_0$, и отношение долей спирта: $\frac{g}{l} = \chi = 1.9$. Из системы этих уравнений получим: $l = \frac{2l_0}{1+\chi}$. После добавления нового количества водки с содержанием спирта l_0 , его доля станет равна $l_1 = \frac{l_0}{2} + \frac{l'}{2} = \frac{l_0}{2} + \frac{l_0}{1+\chi} = \frac{0.4}{2} + \frac{0.4}{1+1.9} = 0.338$. После второго проведения такой операции $l_2 = \frac{l_0}{2} + \frac{l_1}{1+\chi}$. После i -го проведения $l_i = \frac{l_0}{2} + \frac{l_{i-1}}{1+\chi}$. Можно заметить, что массовая доля спирта не уменьшается до нуля, а стремится к какому-то пределу. Будем считать, что при достижении предела $l_i \approx l_{i-1} \approx l_\infty$. Тогда $l_\infty = \frac{l_0}{2} + \frac{l_\infty}{1+\chi}$, откуда $l_\infty = l_0 \frac{1+\chi}{2\chi} = 0.4 \frac{1+1.9}{2 \cdot 1.9} = 0.305$. Следовательно, невозможно получить таким способом раствор с содержанием спирта менее 30%. Ответ можно также получить с помощью фазовой диаграммы. (4 балла)

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

1. $S = 1$ в IV и VI группах II и III периодов. Тогда **A** и **B** могут быть C и S или Si и O, а

$$M_D = \frac{M_A + 2M_B}{4}; \quad M_D = \frac{28 + 2 \cdot 16}{4} = 15 \text{ (нет);} \quad M_D = \frac{16 + 2 \cdot 28}{4} = 18 \text{ (нет);}$$

$$M_D = \frac{12 + 2 \cdot 32}{4} = 19 \text{ (фтор F);} \quad M_D = \frac{32 + 2 \cdot 12}{4} = 14 \text{ (азот N).}$$

Для **D** – F слишком короткие связи $l_{B-D} = 1.16$ и 1.22 \AA , значит **A** – S; **B** – C; **D** – N: SCN^- и NCS^- . (1.5 балла)

Структурные формулы лигандов $(S-C \equiv N)^-$ и $(N=C=S)^-$ (1 балл).

Изомерия связи (0.5 балла, всего 3 балла).

2. Из уравнения Вант-Гоффа $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$: $\Delta H^0 = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \ln(K_2/K_1)}{T_2 - T_1} =$

$$= \frac{8.314 \cdot 318 \cdot 298 \cdot \ln(1.35 \cdot 10^5 / 3.00 \cdot 10^5)}{318 - 298} = -31456 \text{ (Дж/моль)} \text{ (0.5 балла)} \quad \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K =$$

$$= -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 3 \cdot 10^5 = -31246 \text{ (Дж/моль)}. \text{ (0.5 балла)} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0;$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{-31456 + 31246}{298} = -0.705 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{K)} \text{ (0.5 балла, всего 1.5 балла)}$$

3.

	$[Cr(H_2O)_5SCN]^{2+}$	\rightleftharpoons	$[Cr(H_2O)_5NCS]^{2+}$	$K_i = \frac{[[Cr(H_2O)_5NCS]^{2+}]}{[[Cr(H_2O)_5SCN]^{2+}]}$
исх.	C^0		0	
реак.	$C^0 \cdot \alpha$		$C^0 \cdot \alpha$	
равн.	$C^0 \cdot (1 - \alpha)$		$C^0 \cdot \alpha$	$K_i = \frac{C^0 \cdot \alpha}{C^0 \cdot (1 - \alpha)}; \quad K_i = \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$

(1 балл)

$$[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}] + [[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2} \quad 3 \cdot 10^5 = \frac{1 \cdot 10^{-2} - [[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}]}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}]},$$

$$[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}] = 3.33 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л);}$$

$$[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2} - 3.33 \cdot 10^{-8} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л) (1 балл, всего 2 балла)}$$

4. $(k_a + k_i) = a; \quad K_a(k'_a + k'_i) = b, \quad \text{тогда:}$

$$7.75 \cdot 10^{-5} = a + b / 1 \quad ([\text{H}^+] = 1); \quad 1.51 \cdot 10^{-5} = a + b / 0.01 \quad ([\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-2}).$$

Решая систему уравнений, имеем $b = 1.43 \cdot 10^{-5}; a = 6.32 \cdot 10^{-5}$.

$$(k_a + k_i) = 6.32 \cdot 10^{-5}; \quad K_a(k'_a + k'_i) = 1.43 \cdot 10^{-5} \quad (1 \text{ балл}).$$

Прямая линия будет в координатах k от $[\text{H}^+]^{-1}$. Отрезок на оси ординат – $(k_a + k_i)$, тангенс угла наклона – $K_a(k'_a + k'_i)$ (0.5 балла, всего 1.5 балла).

5. $A_{292} = C \cdot \varepsilon \cdot l$ для $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ очень мала, так как K_i большая величина). $[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}] = C^0 - [[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}]$ ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ мала, так как K_a маленькая величина).

$$[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}] = \frac{0.105}{1 \cdot 10^{-2} \cdot 2.90 \cdot 10^3} = 3.62 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{H}^+] = 1.00; 0.100$$

$$[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}] = 1 \cdot 10^{-2} - 3.62 \cdot 10^{-3} = 6.38 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л) (0.5 балла)}$$

$$\frac{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}]}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}]} = \frac{6.38}{3.62} \quad [[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}] = \frac{0.0525}{1 \cdot 10^{-2} \cdot 2.90 \cdot 10^3} = 1.81 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л);}$$

$$[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}] = 5.00 \cdot 10^{-3} - 1.81 \cdot 10^{-3} = 3.19 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л) (0.5 балла)}$$

$$\frac{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}]}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}]} = \frac{3.19}{1.81} = 1.76.$$

Соотношение от $[\text{H}^+]$ не зависит (0.5 балла, всего 1.5 балла).

6. Отношение $\frac{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}]}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}]} = \frac{k_a}{k_i} = \frac{k'_a}{k'_i}$, так как от $[\text{H}^+]$ оно не зависит (0.5 балла).

Тогда $(k_a + k_i) = 6.32 \cdot 10^{-5}$, а $k_a / k_i = 1.76$. Решая систему уравнений, получим $k_i = 2.29 \cdot 10^{-5}$, а $k_a = 4.03 \cdot 10^{-5}$. (0.5 балла)

Аналогично $K_a(k'_a + k'_i) = 1.43 \cdot 10^{-5}$ и $k'_a / k'_i = 1.76$.

$$k'_i \cdot K_a = 5.18 \cdot 10^{-6} \text{ и } k'_a \cdot K_a = 9.12 \cdot 10^{-6} \quad (0.5 \text{ балла, всего 1.5 балла})$$

7. Для акватации: $W_a = k_1 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}) + k'_3 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+)$.

$$\frac{dC([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+)}{dt} = 0 \text{ (стационарное приближение), тогда:}$$

$$k'_2 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}) = k'_{-2} \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+) \cdot C(\text{H}^+) + k'_3 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+);$$

$$C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+) = \frac{k'_2 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+})}{k'_{-2} \cdot C(\text{H}^+) + k'_3}; \quad \text{при } k_{-2} \cdot C(\text{H}^+) \gg k'_3:$$

$$C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+) = \frac{K_a \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+})}{C(\text{H}^+)} \text{ и}$$

$$W_a = \left(k_1 + \frac{k'_3 \cdot K_a}{C(\text{H}^+)} \right) \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}). \quad (1.5 \text{ балла})$$

Для изомеризации:

$$W_i = k_5 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}) \cdot C(\text{SCN}^-) + k'_7 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^{2+}) \cdot C(\text{SCN}^-);$$

$$k_4 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}) = k_{-4} \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}) \cdot C(\text{SCN}^-) + k_5 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}) \cdot C(\text{SCN}^-);$$

$$C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}) = \frac{k_4 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+})}{k_{-4} \cdot C(\text{SCN}^-) + k_5 \cdot C(\text{SCN}^-)}; \text{ при } k_5 \cdot C(\text{SCN}^-) \gg k_{-4} \cdot C(\text{SCN}^-):$$

$$C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}) = \frac{k_4 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+})}{k_5 \cdot C(\text{SCN}^-)};$$

$$k'_6 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+) = k'_7 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^{2+}) \cdot C(\text{SCN}^-);$$

$$k'_2 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}) = k'_{-2} \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+) \cdot C(\text{H}^+) + k'_6 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+);$$

$$C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+) = \frac{k'_2 \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+})}{k_{-2} \cdot C(\text{H}^+) + k'_6}; \quad \text{при } k_{-2} \cdot C(\text{H}^+) \gg k'_6:$$

$$C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}]^+) = \frac{K_a \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+})}{C(\text{H}^+)};$$

$$W_i = \left(k_4 + \frac{k'_6 \cdot K_a}{C(\text{H}^+)} \right) \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}). \quad (1.5 \text{ балла, всего 3 балла})$$

8. Общая скорость равна сумме скоростей процессов $W = W_a + W_i$:

$$W = \left[(k_1 + k_4) + \frac{(k'_3 + k'_6) \cdot K_a}{C(\text{H}^+)} \right] \cdot C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+})$$

$$k = (k_1 + k_4) + \frac{(k'_3 + k'_6) \cdot K_a}{[\text{H}^+]}, \text{ что совпадает с экспериментальным уравнением}$$

$$(k_1 = k_a; k_4 = k_i; k'_3 = k'_a \text{ и } k'_6 = k'_i). \quad (1 \text{ балл})$$

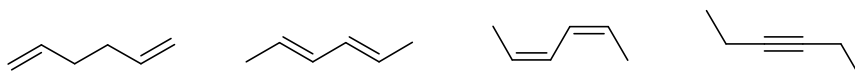
РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Д.В. Кандаскалов)

1. Формула экинена – $C_{16}H_{16}$, т.е. степень ненасыщенности экинена n равна:

$n = (16 \cdot 2 + 2 - 16) / 2 = 9$. Две степени ненасыщенности приходятся на две двойные связи, следовательно, в молекуле имеется 7 циклов. (1 балл)

2. Начнем с симметричного углеводорода **A** (C_6H_{10}). При его восстановлении образуется *n*-гексан, значит, это может быть одно из следующих соединений:



B ($C_6H_4O_2$) содержит только один тип атомов водорода и два типа атомов углерода.

Единственный возможный ответ - 1,4-бензохинон (используется как электрод

сравнения и может быть получен окислением гидрохинона). **C** имеет формулу

$C_{12}H_{14}O_2$, т.е. является продуктом присоединения **A** к **B**. Учитывая формулу **B** и

возможные формулы **A**, можно сделать вывод, что **C** образуется в результате реакции

Дильса-Альдера. То есть вещество **A** – гексадиен-2,4. Образующееся в реакции

вещество C_1 сразу таутомеризируется в C_2 (движущая сила - ароматизация), однако в

некоторых реакциях **C** может вести себя и как ендион C_1 . Вывод об ароматизации C_1

следует также из подсказки в задаче, что вещество C_2 является производным

гидрохинона. Реакция **C** с цинковой пылью является неочевидной, однако из

молекулярной формулы вещества **E** ($C_{12}H_{14}Br_2$), образующегося при взаимодействии

D с бромом, можно сделать вывод, что формула **D** – $C_{12}H_{14}$. То есть **D** отличается от **C**

тем, что содержит на два атома кислорода меньше. Поскольку суммарная степень

ненасыщенности **D** равна 6, причем **D** содержит два цикла, то в молекуле **D**

присутствует 4 двойных связи. Присоединение только двух атомов брома к **D** говорит

о том, что остальные кратные связи не так активны. Это, очевидно, обусловлено тем,

что они входят в состав бензольного цикла. Значит, **D** – 1,4-диметил-1,4-

дигидронафталин, а **E** – продукт присоединения к изолированной связи $C=C$ в нем

молекулы брома. Последующее действие щелочи приводит к элиминированию 2

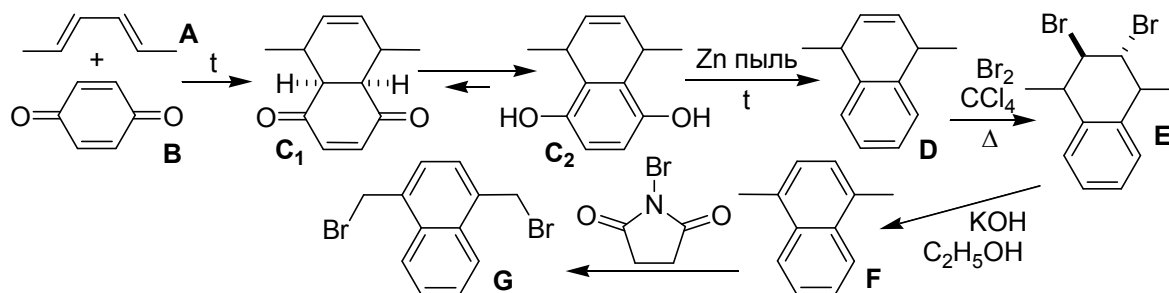
молекул HBr и образованию 1,4-диметилнафталина **F**. Соединение **G** содержит на 4

атома H меньше, чем **E**. Следовательно, **G** образуется в результате замещения двух

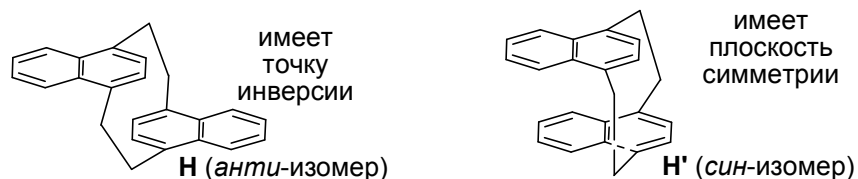
атомов водорода атомами брома. Это – селективное бромирование бензильных

атомов углерода. Поскольку **G** содержит 4 типа атомов H вариант замещения двух

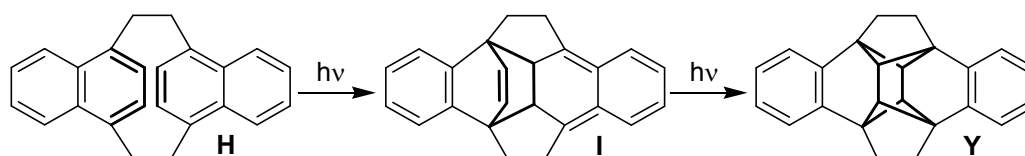
атомов водорода у одного атома углерода можно отбросить. Значит, **G** – 1,4-бис(бромометил)нафталин.



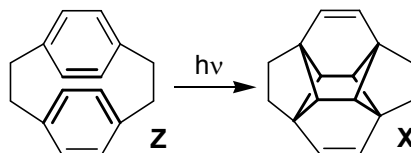
Из содержания углерода в **H** определяем брутто-формулу как $(\text{C}_6\text{H}_5)_n$. Поскольку **H**, **I** и **Y** – изомеры, количество атомов **C** должно быть больше, чем в экинене ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}$). Тогда подходит формула $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$, а реакция **G** ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2$) \rightarrow **H** представляет собой восстановительную димеризацию, аналогичную реакции Вюрца. Следовательно, **H** – это [2,2]-парациклонафтан $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$. Близость двух ароматических фрагментов препятствует свободному вращению вокруг связей **C–C**, поэтому он существует в двух формах: син- и анти-.



Образование **Y** из **H** можно интерпретировать как две последовательные реакции Дильса-Альдера (12 структур по 1 баллу, всего 12 баллов):



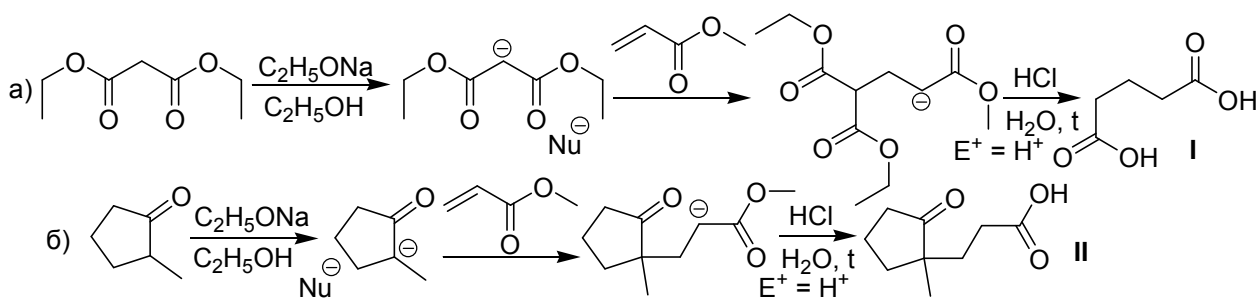
3. Теоретически [2,2]-парациклофан можно фотоизомеризовать в экинен. (1 балл)



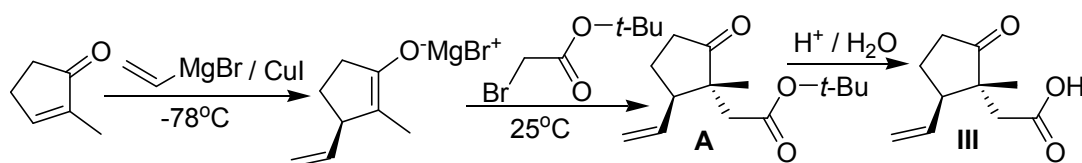
4. Свет или любой инициатор радикального распада; в этой реакции чаще всего используется перекись бензоила (дибензоилпероксид) PhCOO-OOCPh (1 балл)

Задача 2 (автор Е.Н. Швед)

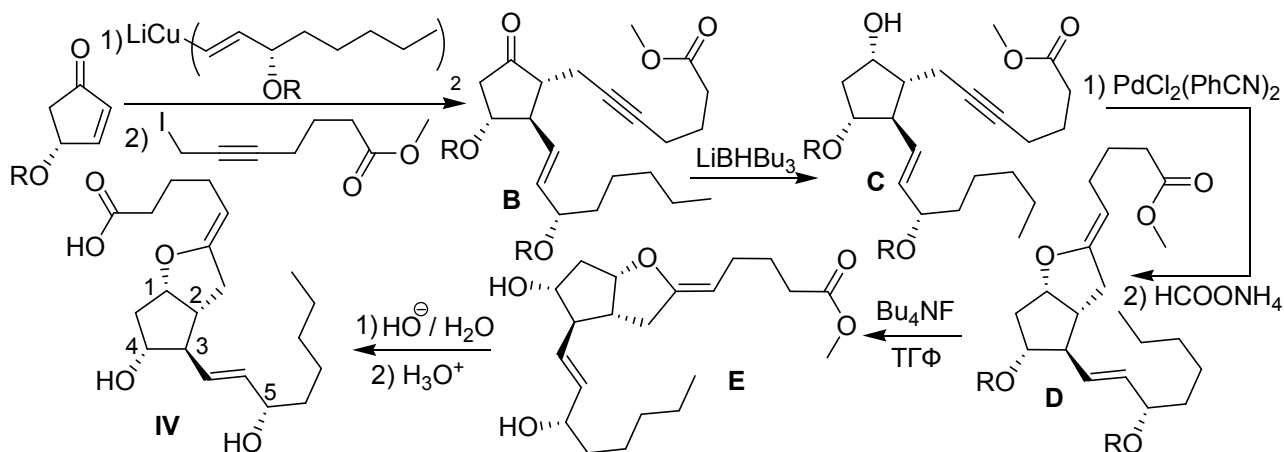
1. Поскольку ни в структуре **I**, ни в структуре **II** нет третичных атомов углерода, можно сделать вывод, что гидролиз интермедиата при образовании **I** сопровождается декарбоксилированием, а алкилирование 2-метилкетона идет по группе CH , а не по группе CH_2 (структуры **I** и **II** по 1 баллу, всего 2 балла).



2. Вначале происходит реакция Михаэля, а образовавшийся анион алкилируется *трет*-бутиловым эфиром бромуксусной кислоты. Если при этом нуклеофил присоединился к двойной связи «сверху», то алкилирование α -положения должно идти «снизу» – со стороны, которую занимает маленький атом водорода. Последняя стадия – гидролиз сложного эфира. (2 структуры по 1 баллу. Если **A** и **III** приведены без стереохимии или с неверной стереохимией – по 0.5 балла. Всего 2 балла.)



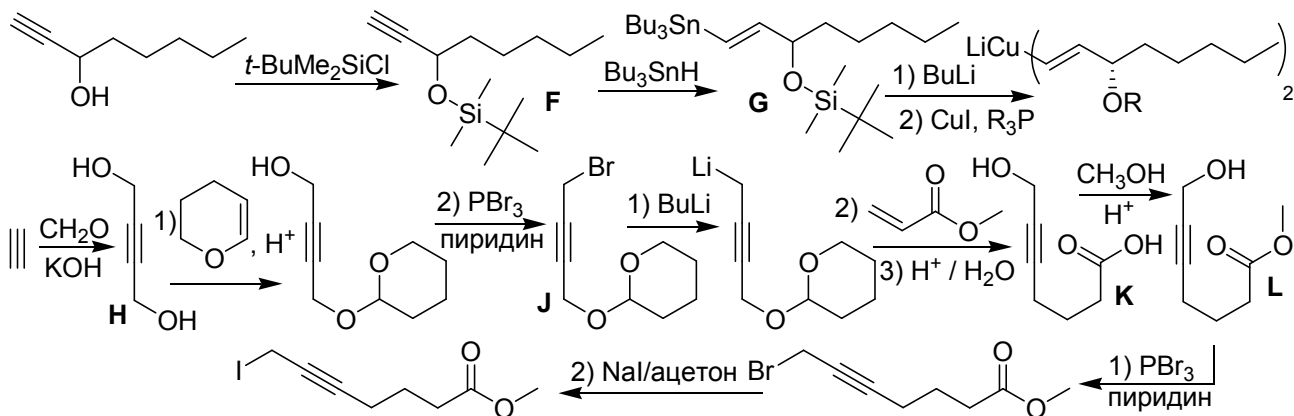
3. Первые две стадии соответствуют тому, что обсуждалось ранее. Вначале идет присоединение по Михаэлю, образовавшийся енолят-иона алкилируется с образованием **B**. Затем идет восстановление кетогруппы с образованием соответствующего спирта **C**, стереохимия которого соответствует стереохимии соединения **IV**. Следующая стадия достаточно сложная. Комплекс палладия катализирует присоединение спиртовой функции к тройной связи $C\equiv C$. Однако структуры соединений **D** и **E** можно вывести из структуры соединения **IV**. В отличие от интермедиата, приведенного в условии, **IV** представляет собой кислоту, а не сложный эфир, и содержит две группы OH в отличие от групп $-OSiMe_2t-Bu$. Последняя стадия на схеме, очевидно, соответствует гидролизу сложного эфира, а предпоследняя – удалению защитных силильных групп. Следовательно, **D** – аналог **IV**, содержащий группы $-COOCH_3$ и $-OSiMe_2t-Bu$.



В IV пронумерованные хиральные атомы имеют следующие абсолютные конфигурации: 1S, 2R, 3R, 4R, 5S. (4 структуры по 1 балла; 5 конфигураций по 0.2 балла. Всего 5 баллов.)

4. Получение F – силирование спиртовой группы. Последняя стадия синтеза продукта – образование купрата, а предпоследняя – образование виниллитиевого производного. На этих стадиях тройная связь не может восстановиться в двойную. Значит, это произошло при взаимодействии алкина с R_3SnH , в результате чего образовался *E*-алкен, содержащий фрагмент Bu_3Sn .

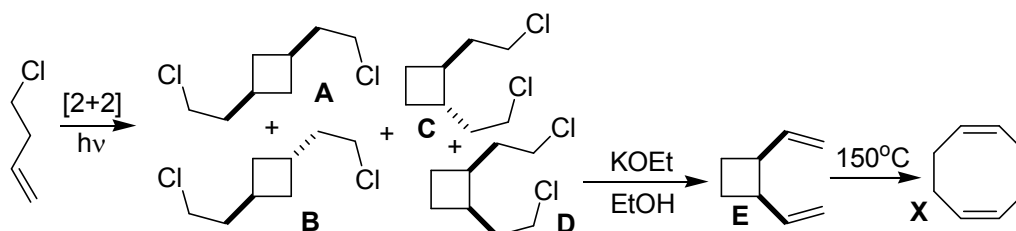
Взаимодействие ацетилена с формальдегидом может давать либо продукт состава 1:1, либо продукт состава 1:2. С учетом последующих реакций и структуры продукта можно сделать вывод, что в данном случае реализуется второй вариант. Далее одну (о чем свидетельствует вторая стадия превращения H в J) спиртовую группу защищают, используя дигидропиран, а вторую превращают в бромид. Алкилбромид превращают в алкиллитиевое производное, которое вступает в реакцию Михаэля с метилакрилатом. Гидролиз аддукта дает гидроксикислоту K. Ее этерификация и превращение спиртовой группы в иодид завершают синтез. (6 структур по 1 баллу. Всего 6 баллов.)



Задача 3 (автор С.Г. Бахтин)

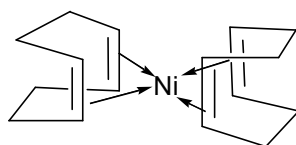
1. В результате димеризации 4-хлорбутена-1 образуются два типа димеров: по принципу «голова-к-голове» и «голова-к-хвосту». В каждом случае возможно образование *цис*- и *транс*-изомеров. Оба изомера, образованные по принципу «голова-к-хвосту», имеют плоскость симметрии и, следовательно, не могут существовать в виде смеси энантиомеров. Из двух продуктов типа «голова-к-голове» *цис*-изомер также имеет плоскость симметрии, а *транс*-изомер образуется в виде рацемической смеси

энантимеров. Таким образом, **C** – *транс*-1,2-бис(2-хлорэтил)циклобутан, а **D** – *цис*-1,2-бис(2-хлорэтил)циклобутан (диастереомер **C**). Обработка **D** раствором этилата калия в этиловом спирте дает *цис*-1,2-дивинилциклобутан (**E**). При нагревании этого продукта наблюдается перегруппировка Коупа, в результате чего образуется циклооктадиен-1,5 (**X**), окисление которого дает только янтарную кислоту. Последнее условие также позволяет однозначно определить структуру **X**, поскольку это соединение, образуясь из димера хлорбутена, содержит 8 атомов углерода (4 структуры по 1 баллу, всего 4 балла).



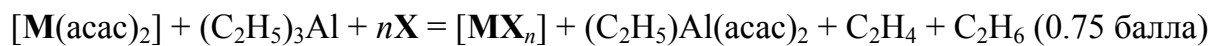
2. Формула соединения **X** – C_8H_{12} . Если оно образуется димеризацией углеводорода **Y**, значит формула **Y** – C_4H_6 . Хотя существует четыре симметричных углеводорода с такой формулой, в промышленности может использоваться только бутadiен-1,3, поскольку циклобутен, способный образовать **X** по реакции метатезиса, гораздо менее доступен. Итак, **Y** – $CH_2=CH-CH=CH_2$, **Z** – циклобутен. Другие симметричные углеводороды состава C_4H_6 – 3-метилциклопропен и бутин-2. Они не могут быть использованы для синтеза циклооктадиена-1,5 (4 структуры по 0.75 балла, всего 3 балла)

3. В комплексе $[M(acac)_2]$ координационное число металла равно 4. В молекуле **X** две двойные связи. Поскольку координационное число **M** в ходе реакции не изменилось, получаем $n = 4/2 = 2$. (0.75 балла) Формула комплекса: $[M(C_8H_{12})_2]$. Для него $\omega(C) = 69.9\%$. Отсюда $A_M = 58.7$. Это – никель. (0.75 балла). Строение комплекса (0.75 балла, всего 2.25 балла):

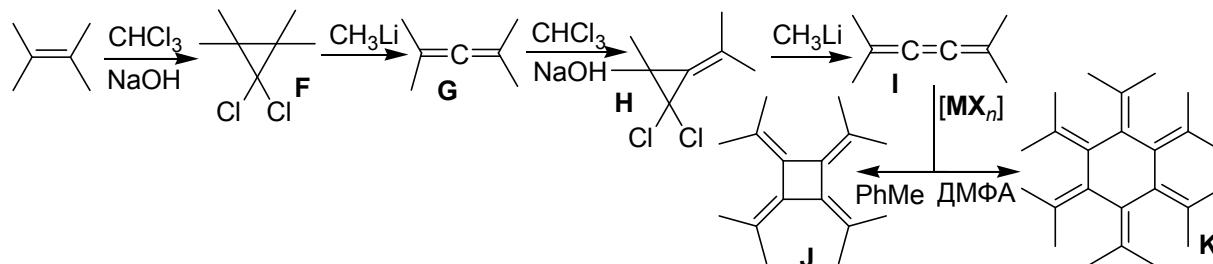


4. Побочный продукт содержит 10.6% Al и 56.7% C. Отсюда отношение Al : C в молекуле = $(10.6/27):(56.7/12) = 1:12$. Поскольку в реакцию вступили ацетилацетонат никеля и триэтилалюминий, это соотношение может быть достигнуто только одним способом: два фрагмента ацетилацетона и одна этильная группа. Тогда **Q** имеет формулу $C_2H_5Al(acac)_2$ ($C_{12}H_{19}O_4Al$). (0.5 балла).

Зная формулу **X**, получаем, что из $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и двух молекул C_8H_{12} образуется $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Al}(\text{acac})_2$ и газообразные продукты. По разнице в составе реагентов и известных продуктов эти газы содержат 4 атома углерода и 10 атомов водорода. Так как эта смесь продуктов образуется из триэтилалюминия, можно сделать вывод, что это – смесь C_2H_6 и C_2H_4 . Тогда уравнение имеет вид:



5. С учетом ограничений, наложенных в условии, возможно только одно решение:



(6 структурных формул по 0.75 балла, всего 4.5 балла)

РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор С.А. Серяков)

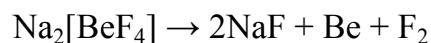
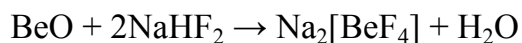
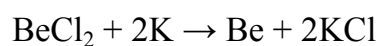
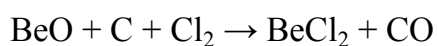
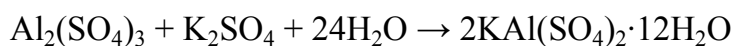
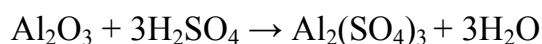
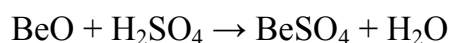
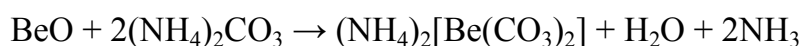
1. Согласно условию для Gl была неверно определена валентность, т.е. его эквивалентная масса равна $\mathcal{E} = 13.8/n$, где $n = 1, 2$ или 3 , поскольку оксиды с большей степенью окисления в разбавленной серной кислоте не растворяются, а молярная масса $M(\text{Gl}) = \mathcal{E} \cdot m$, где $m = 1, 2$ или 3 , $m \neq n$. Для поиска $M(\text{Gl})$ составим таблицу:

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$m = 1$	—	6.9 (Li)	4.6
$m = 2$	27.6 (Al, Si)	—	9.2 (Be)
$m = 3$	41.4	20.7	—

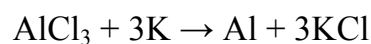
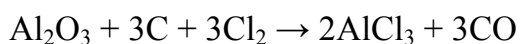
Оксид лития растворим в воде, Al_2O_3 и SiO_2 не растворимы в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, следовательно, неизвестный элемент – бериллий. $\text{Gl} = \text{Be}$, $\text{X} = \text{BeO}$ (расчет 1 балл, ответ 1 балл).

Таким образом, валентность элемента **M**, отличие химических свойств **Be** с которым установил первооткрыватель, равна $n = 3$. Среди наиболее распространенных элементов такую валентность в оксидах, образующих минеральные залежи проявляют Fe^{3+} и Al^{3+} в Fe_2O_3 и Al_2O_3 , совершенно очевидно, что BeO бесцветен (в отличие от Fe_2O_3) и по химическим свойствам он гораздо ближе к Al_2O_3 (т.н. диагональное сходство). Значит **Y** = Al_2O_3 (1 балл).

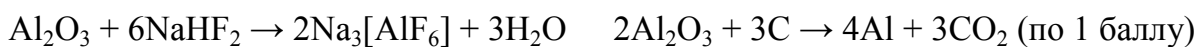
2. Уравнения протекающих реакций (по 0.75 балла, всего 6 баллов):



3. Уравнения реакций, протекающих при использовании Al_2O_3 вместо BeO :



Именно таким путём в 1825 году **Al** впервые получил Х.-К. Эрстед.



На второй стадии криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ используется в качестве растворителя для Al_2O_3 , электролиз которого лежит в основе промышленного способа получения **Al** (процесс Эру-Холла был открыт 125 лет назад, 23 февраля 1886 г.) (4 балла)

4. Поскольку **X** растворяется в H_2SO_4 , валентность металла должна быть меньше четырех, поскольку **X** не образует квасцов, то валентность **Gl** меньше трех. Необходимость использования дополнительных реагентов для растворения в воде указывает на нерастворимость в ней **X**, значит валентность **Gl** не равна единице (серебро и медь, образующие нерастворимые оксиды Me_2O были известны в древности) (1 балл за вывод о двухвалентности **Gl**).

5. Символ **Gl** происходит от греч. γλυχός (сладкий), соли **Be** сладкие на вкус, но пробовать их не рекомендуется из-за токсичности. (1 балл)

Задача 2 (автор Г.М. Розанцев)

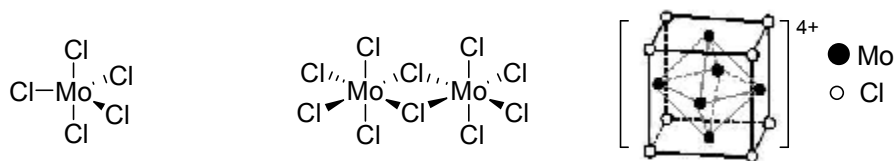
1. Для аниона **D** (MeCl_a): $\frac{A_{\text{Me}}}{A_{\text{Me}} + 35.5a} = 0.4034$; $A_{\text{Me}} = 24 \cdot a$; при $a = 4$, $A_{\text{Me}} = 96$ г/моль.

Тогда **Me** – Mo (1 балл).

При выходе 92.00% прореагировало: $m_{\text{Me}} = 28.80 \cdot 0.9200 = 26.50$ (г) и образовалось $m_{\text{MeCl}_n} = 79.49 \cdot (100 - 5.04) = 75.48$ (г). $\frac{26.50}{96} = \frac{75.48}{96 + 35.5n}$, $n = 5$, а MeCl_n – MoCl_5 (1 балл).

В смеси $m_{(\text{MeCl}_2)_n} = 79.49 - 75.48 = 4.01$ (г), а в растворе $4.01 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = \frac{4.01}{167m}$, $m = 6$, $(\text{MoCl}_2)_6$. С учетом того, что в осадок переходит $\frac{1}{3}\text{Cl}$ – это $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ (0.5 балла).

$\text{MoCl}_{5(\text{пар})}$ – мономер, $\text{MoCl}_{5(\text{ТВ})}$ – димер $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$, так как есть $l_{\text{Mo-Mo}}$. В $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ все Mo окружены 4Cl в вершинах квадрата. Значит октаэдр Mo_6 вписан в куб Cl_8 (3 структуры по 0.5 балла, всего 4 балла за п.1).



2. $\text{MeCl}_{5(\text{ТВ})} \rightleftharpoons \text{MeCl}_{5(\text{пар})}$ $\Delta H^0 = -446 + 528 = 82$ (кДж/моль) (0.5 балла).

$\Delta S^0 = 395 - 225 = 70$ (Дж/(моль·К)) (0.5 балла); $T = \frac{82000}{170} = 482.4\text{K}$ (или 209.4°C) (1 балл)

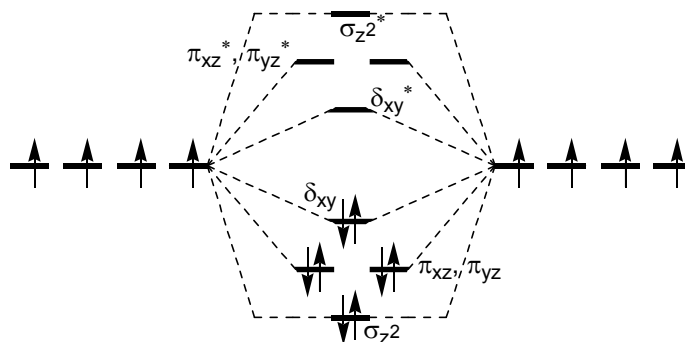
3. $x\text{MoCl}_5 \rightarrow \text{Mo}_x(\text{CO})_y$; $\frac{75.48}{273.5x} = \frac{72.86}{96x + 28y}$; $y = 6x$; при $x = 1$, **A** – это $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0.5 балла)

В $\text{Mo}_a(\text{CH}_3\text{COO})_b$: $\frac{96a}{96a + 59b} = 0.4486$; $b = 2a$, тогда **B** – $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$. Наличие связи **Me-Me** и диамагнетизм указывают на $n = 2$, $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$ (0.5 балла).

D – $[\text{MoCl}_4]$; с учетом связи **Me-Me** $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4+}$ (0.5 балла).

Двухэлектронная трехцентровая связь характерна для Н (В₂H₆): E – Mo₂Cl₈H³⁻
 (w_{Mo} = $\frac{96 \cdot 2 \cdot 100}{477} = 40.25\%$ как в условии) (0.5 балла).

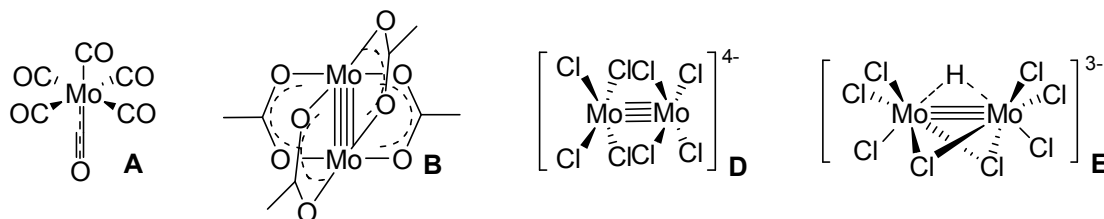
4. В Mo₂(CH₃COO)₄ и в Mo₂Cl₈⁴⁻ у Mo степень окисления +2. На связи Me–Me идут четыре d-орбитали. N = $\frac{8-0}{2} = 4$ (по 1 баллу за МО и кратность связи, всего 2 балла).



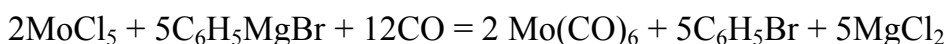
5. (всего 1.5 балла)

Формула	MoCl _{5(ТВ)}	[Mo ₆ Cl ₈]Cl ₄	Mo(CO) ₆	Mo ₂ (CH ₃ COO) ₄	Mo ₂ Cl ₈ ⁴⁻	Mo ₂ Cl ₈ H ³⁻
FSR	1.38	0.971	1.44	0.759	0.766	0.856
N	0	1	0	4	4	3

6. Из анализа ИК-спектра А следует, что связь в СО между N = 3 и N = 2, то есть Mo^{≡≡≡}O (по 0.5 балла за 4 структуры, всего 2 балла).



7. (всего 1.5 балла) 2Mo + 5Cl₂ = Mo₂Cl₁₀ 6Mo + 6Cl₂ = [Mo₆Cl₈]Cl₄



Задача 3 (автор И.В. Трушков)

1. Для PtX_{a+n}, w_{Pt} = $\frac{A_{\text{Pt}}}{A_{\text{Pt}} + (a+n)A_{\text{X}}} = 0.631$; A_X = $\frac{114}{a+x}$.

При (a + x) = 6, A_X = 19 г/моль, X – F. Тогда: PtX_{a+n} – PtF₆; SX_{a+n} – SF₆; X_d – F₂.

Для YF_{a-1}, w_Y = $\frac{19(a-1)}{A_{\text{Y}} + 19(a-1)} = 0.416$; A_Y = 26.67(a – 1)

При (a – 1) = 3, A_Y = 80 г/моль, a = 4, Y – Br; YX_{a-1} – BrF₃. SX_a – SF₄; Y_d – Br₂.

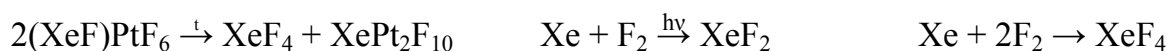
Соединение **E** образуется в реакции PtF_6 с O_2 или N_2 из воздуха. Тогда $w_{\text{Pt}} = \frac{A_{\text{Pt}}}{M_{\text{E}}} = \frac{195}{M_{\text{E}}} = 0.572$; $M_{\text{E}} = 341$ г/моль. Если в **E** сохраняется $\nu_{\text{Pt}} : \nu_{\text{F}} = 1 : 6$, то $341 - 309 = 32$ приходится на кислород или азот. В этом случае, с учетом парамагнетизма, логично предположить, что Бартлетт получил соль с катионом O_2^+ и **E** – O_2PtF_6 . Возможный состав PtBr_n , где $n = 2 \dots 5$.

В веществе ZPtF_6 , $w_{\text{Pt}} = \frac{195}{A_{\text{Z}} + 309} = 0.443$. $A_{\text{Z}} = 131$ г/моль, **Z** – Xe; $\text{ZPtX}_{a+n} - \text{XePtF}_6$; $\text{ZPtX}_{a+n+1} - \text{XePtF}_7$, или $(\text{XeF})\text{PtF}_6$.

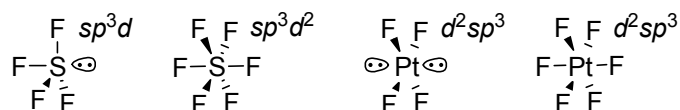
R – XeF_m , $w_{\text{Xe}} = \frac{19m}{131 + 19m} = 0.367$; $m = 4$, **R** – XeF_4 ; $\text{ZX}_{a-2} - \text{XeF}_2$; $\text{ZX}_{a+2} - \text{XeF}_6$.

(Расчеты 1.25 балла, расшифровка 15 веществ по 0.25 балла, всего 5 баллов)

2. (по 0.5 балла за реакцию, всего 5 баллов)



3. (по 1 баллу, всего 4 балла)



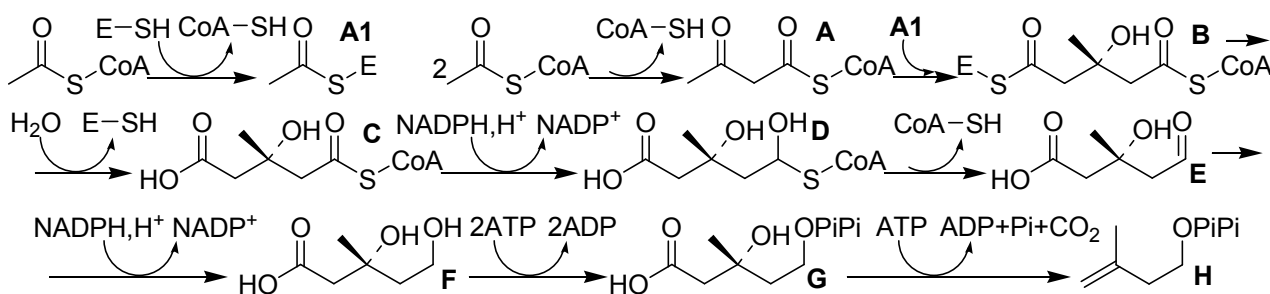
4. Плотность по воздуху 3.386 имеет смесь газов со средней молекулярной массой 98.194. Это соответствует системе $(2\text{Xe} + \text{O}_2)$. Такая смесь газов будет выделяться, если весь образовавшийся фтороводород поглощается избытком воды. Газовая смесь с меньшей плотностью по воздуху образуется, если образующийся HF входит в состав этой смеси. Наименьшее значение плотности соответствует смеси ксенона, кислорода и всего образовавшегося фтороводорода. Тогда уравнение реакции (1 балл):



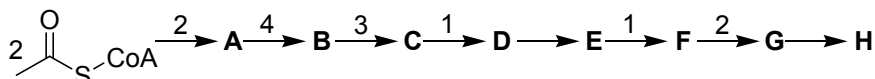
РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

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

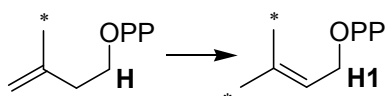
1. Продукт сложноэфирной конденсации (A) устанавливается однозначно. Его альдольная реакция с активированной формой ацетил-кофермента A также может протекать единственным способом. Гидролиз тиоэфирной связи приводит к выделению карбоновой кислоты (C – S-изомер), карбонильная группа которой восстанавливается на следующей стадии синтеза, что приводит к распаду полутиоацетала (D). В молекуле альдегидокислоты (E) восстановлению подвергается альдегидная группа, о чем говорит название продукта (F). Наличие в структуре G третичного гидроксила позволяет однозначно определить направление фосфорилирования. Завершается синтез изопентилпирофосфата (H) индуцированной АТФ реакцией декарбоксилирования-дегидратации. Stereoхимия веществ устанавливается, исходя из stereoхимии C (A, A1 – 0.5 балла, остальные по 0.7 балла (0.5 при отсутствии верной stereoхимии), всего 4.5 балла).



2. Исходя из химизма превращений, имеем (6 ферментов по 0.25 балла, всего 1.5 балла):



3. Происходит процесс изомеризации со сдвигом двойной связи:

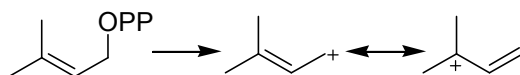


Структура продукта однозначно определяется из спектра, отвечающие условию сигналы обозначены звездочкой.

Из спектральных данных можно заключить, что для реакции $\text{H} \rightarrow \text{H1}$ $K = \frac{[\text{H1}]}{[\text{H}]} = \frac{100}{38}$.

Откуда $\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -2.4$ кДж/моль (0.5 балла H1, 1 балл расчет, всего – 1.5 балла).

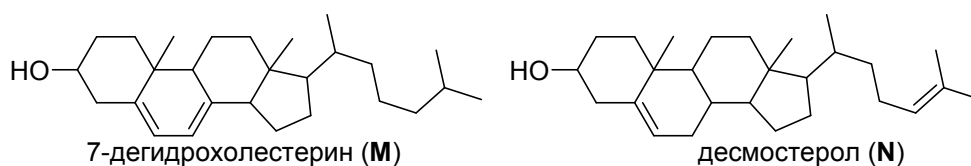
4. Диметилаллилпирофосфат является активным алкилирующим реагентом, поскольку содержит хорошую уходящую группу и в процессе типа S_N1 способен генерировать резонансно стабилизированный аллильный катион:



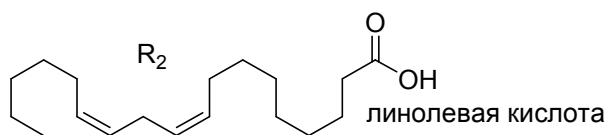
При алкилировании спирта могут образовываться изомерные простые эфиры (1 балл):



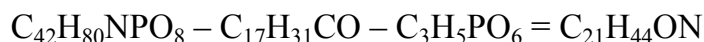
5. При восстановительном озонировании холестерина образуется продукт с тем же числом атомов углерода. Значит, для получения при озонировании соединений с небольшим числом атомов углерода метаболиты **M** и **N** должны содержать по одной дополнительной двойной связи, восстановление которой и происходит на последней стадии синтеза холестерина. Содержащим 3 атома углерода продуктом может быть только ацетон, образующийся из десмостерола (**N**); 2 атома углерода может содержать только продукт озонирования 7-дегидрохолестерина (**M**) – глиоксаль (2 балла).



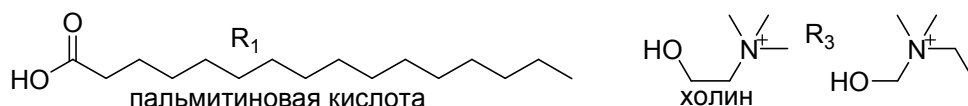
6. Учитывая более высокую гидрофобность соединения **P1** в сравнении с холестерином (отсутствие ОН-группы и появление длинного углеводородного хвоста), а также состав продуктов восстановительного озонлиза, можно предположить, что **P1** – сложный эфир холестерина и ненасыщенной жирной кислоты. Исходя из массовой доли кислорода, рассчитаем молекулярную массу **P1**: $\frac{100 \cdot 2 \cdot 16.00}{4.93} = 649.1$ г/моль. Мы знаем молекулярную массу холестерина, поэтому: $M(\text{жирная кислота}) = 649.1 + 18.0 - 386.7 = 280.4$ г/моль. С учетом числа продуктов озонлиза непредельная жирная кислота содержит две связи C=C и соответствует формуле $C_nH_{2n-4}O_2$. Нетрудно видеть, что $n = 18$. Среди продуктов восстановительного озонлиза **P1** присутствуют малоновый диальдегид ($C_3H_4O_2$) и гексаналь ($C_6H_{12}O$). Отсюда структурная формула ненасыщенной жирной кислоты:



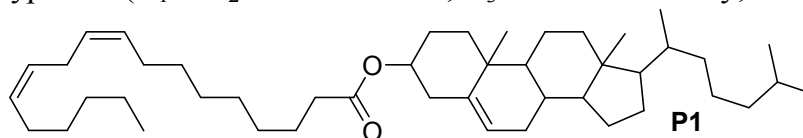
Теперь мы можем рассчитать суммарный состав R_1 и R_3 :



В состав остатка R_3 должно входить как минимум четыре атома углерода (наличие четвертичного азота). Это с учетом ограничения числа атомов C в составе жирных кислот однозначно свидетельствует, что неразветвленная насыщенная жирная кислота (в виде остатка R_1) является пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$. Тогда фрагмент R_3 имеет состав $C_5H_{13}N$, являясь насыщенным соединением. С учетом данных условия возможны два варианта.

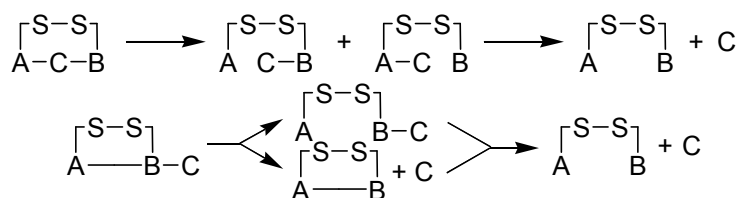


Наконец, структура **P1**: (R_1 и R_2 по 0.75 балла, R_3 и **P1** по 1 баллу, 1 балл за вывод; всего 4.5 балла)



Задача 2 (авторы Б.Н. Гарифуллин, Ю.С. Головки)

1. Возможные варианты расположения трех неидентичных полипептидных цепей в составе **pIn** можно разделить на те, где С-цепь располагается между фрагментами А и В, и те, где С-цепь занимает крайнее положение. В первом случае для образования искомым продуктов необходим гидролиз пептидных связей, образованных N- и С-концевыми аминокислотами С-пептида; во втором требуется гидролиз пептидной связи между цепями А и В (дисульфидные связи обозначены $-S-S-$):



Подходят все 6 вариантов: А-В-С; А-С-В; В-А-С; В-С-А; С-А-В; С-В-А (по 0.25 балла, всего – 1.5 балла).

2. Изомерия промежуточных продуктов возможна только в случае центрального расположения С-фрагмента **pIn**. Поэтому дополнительному условию удовлетворяют только А-С-В и В-С-А (1 балл).

3. Сравним аминокислотный состав **In** человека и кролика. Они отличаются двумя позициями (8-й в А-цепи и 30-й в В-цепи). Поэтому $M(E) + M(?) = 2 \cdot M(\text{Thr}) - 14 = 224$ г/моль, где ? – аминокислота из ряда **D – H** или треонин. При этом масса одной из аминокислот (**E** или ?) больше, а второй меньше 112 г/моль. Перебором вариантов находим, что искомая пара – Ser (**E**) и Thr (?).

Сопоставим **In** кролика и свиньи. Они отличаются двумя аминокислотными остатками, что позволяет записать: $M(D) + M(?) = 2 \cdot M(\text{Ser}) - 16 = 194$ г/моль

Условию удовлетворяют пары Ala (**D**) – Ser (?) и Gly (**D**) – Thr (?). Чтобы выбрать правильный вариант, сравним **In** человека и коровы:

$$\text{Ala} - \text{Ser}: M(\mathbf{G}) - M(\mathbf{H}) = 74 - (238 - 178) = 14 \text{ г/моль};$$

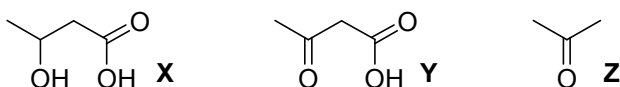
$$\text{Gly} - \text{Thr}: M(\mathbf{H}) - M(\mathbf{G}) = (238 - 150) - 74 = 14 \text{ г/моль}.$$

Gly – Thr не подходит, так как по условию $M(\mathbf{G}) > M(\mathbf{H})$. Поэтому **D** – Ala, **G** – Ile, **H** – Val. Оставшаяся аминокислота Gly закодирована буквой **F** (остатки по 0.5 балла,

ход решения – 1.5 балла, всего – 4 балла).

4. Сумма молекулярных масс двух неизвестных аминокислот в **In** овцы составляет 236 г/моль. Этому значению соответствуют пары Ile и Ser; Val и Thr. Однозначно выбрать пару и уточнить распределение аминокислот по позициям на основании данных условия невозможно (расчет и каждая из пар по 0.5 балла, всего – 1.5 балла).

5. Так как искомые соединения объединены тривиальным названием кетонные тела, а молекулярная масса **Z** лежит в интервале ($50 < M < 70$ г/моль), логично предположить, что **Z** – ацетон (данный результат можно получить и строгим расчетом). Ацетон образуется при декарбоксилировании ацетоуксусной кислоты (**Y**), NAD-зависимое восстановление которой дает β -гидроксимасляную кислоту (**X**) (расчет – 1 балл, каждое из веществ по 0.5 балла, всего – 2.5 балла).

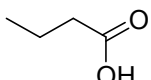


6. Направление процесса в основном определяется отношением $[NAD^+]/[NADH]$ (0.5 балла).

7. В условии указаны только два характеристических пика для трех кетонных тел. Поэтому логично предположить, что двум из них будет соответствовать лишь один пик в спектре ПМР. Единственный вариант – CH_3 -группы ацетона и ацетоуксусной кислоты (синглет с хим. сдвигом около 2.2 м.д.). Тогда дублет при 1.2 м.д. соответствует атомам водорода CH_3 -группы β -гидроксимасляной кислоты (атомы водорода CH_2 -группы также дают дублет, однако их хим. сдвиг будет сопоставим с таковым для синглета в случае ацетона или ацетоуксусной кислоты). (За полное описание каждого сигнала по 0.5 балла, всего – 1 балл)

8. **L** содержит не более трех атомов кислорода (определяется коэффициентами в уравнении реакции). В то же время число атомов O в его составе должно быть четным (определяется соотношением C : O). Значит, молекулярная формула **L** – CH_xO_2 . Далее, если формула **K** C_2H_yO , то на две молекулы **M** приходится один атом O, что невозможно. Значит, молекулярная формула **K** – $C_4H_yO_2$. Тогда **M** не содержит O и C. Следовательно, это H_2 . Исходя из числа атомов H в **L**, возможны три варианта (за каждый из вариантов и за выкладки по 0.5 балла, всего – 2 балла):

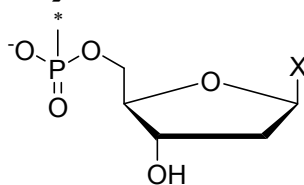
Вариант	Число атомов H в L	L	K
1	0	CO_2	$C_4H_8O_2$
2	2	CH_2O_2	$C_4H_4O_2$
3	4	CH_4O_2	C_4O_2

9. Поскольку рассматривается брожение глюкозы (ферментативный процесс), возможен только вариант 1. Отсюда формула **К** – $C_4H_8O_2$. Так как кетоновые тела, согласно условию, образуются из жирных кислот, то **К** – масляная кислота  (1 балл).

Задача 3 (автор А.К. Гладилин)

1. а) На 5'-конце (1 балл)

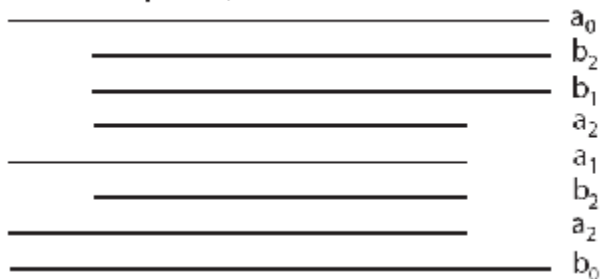
б) (1.5 балла)



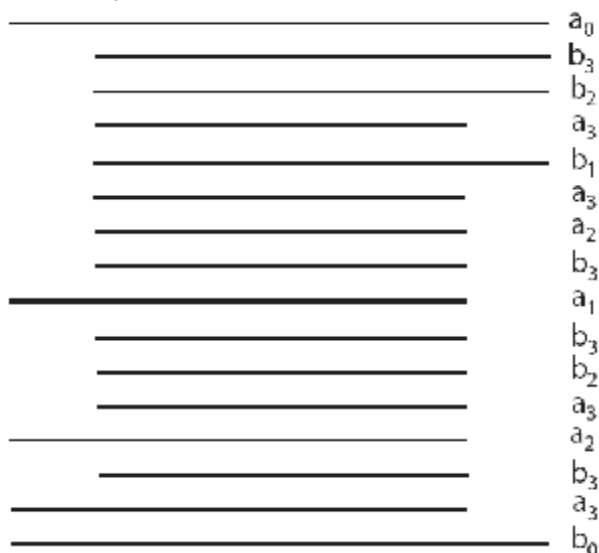
2. G и C, поскольку между этими основаниями 3 водородные связи (1 балл).

3. (По 2 балла за правильный ответ по каждому циклу (1 балл за правильное количество цепей; 1 балл за правильную длину цепей); всего 4 балла)

После второго цикла



После третьего цикла



4. а) 2^{n+1} б) $2n$ в) $2^{n+1} - (2n+2)$ (по 1.5 балла за а) – в); всего 4.5 балла)

5. Поскольку при несостоявшемся встраивании копируется только одна цепь, вторая затравка комплементарна участку чужеродного фрагмента (1 балл). Поскольку при состоявшемся встраивании экспоненциально увеличивается число копий, длина которых равна сумме длин затравки к цепи **a** и фрагмента, вторая затравка комплементарна 3'-концу цепи **b** фрагмента (2 балла, всего 3 балла).

