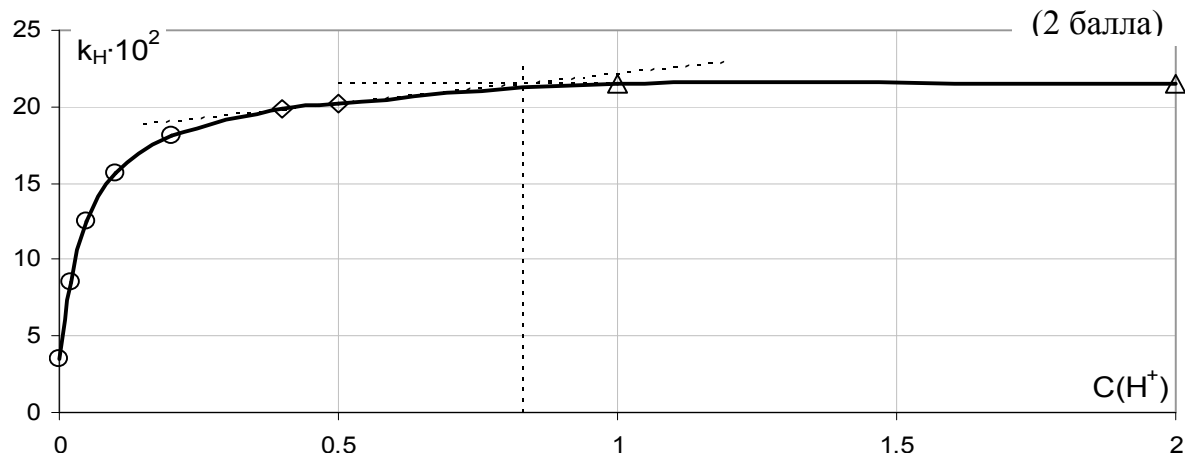


## РАЗДЕЛ I. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (авторы Г.М. Розанцев, Е.Н. Швед)

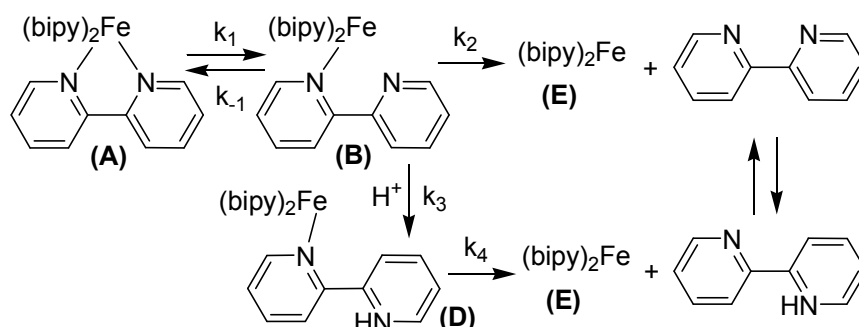
1.



$C(H^+)$  начала достижения предельной скорости можно оценить как абсциссу точки пересечения касательных на графике. Началу соответствует  $C(H^+) \approx 0.83$  (1 балл, всего 3 балла)

2. Электронные спектры при  $C(H^+) = 0$  и  $C(H^+) = 2$  оказались одинаковыми, что указывает на отсутствие в растворе заметных количеств  $Fe(bipy)_3H^{3+}$  при  $C = 2$  моль/л (2 балла).

3.



Для двухпоточного механизма  $W = k_2C_B + k_4C_D$ . Используем стационарные приближения

для B и D:  $\frac{dC_D}{dt} = 0$ , тогда  $k_3C_B C_{H^+} = k_4C_D$ ;  $\frac{dC_B}{dt} = 0$ , тогда  $k_1C_A = k_{-1}C_B + k_3C_B C_{H^+} + k_2C_B$  и

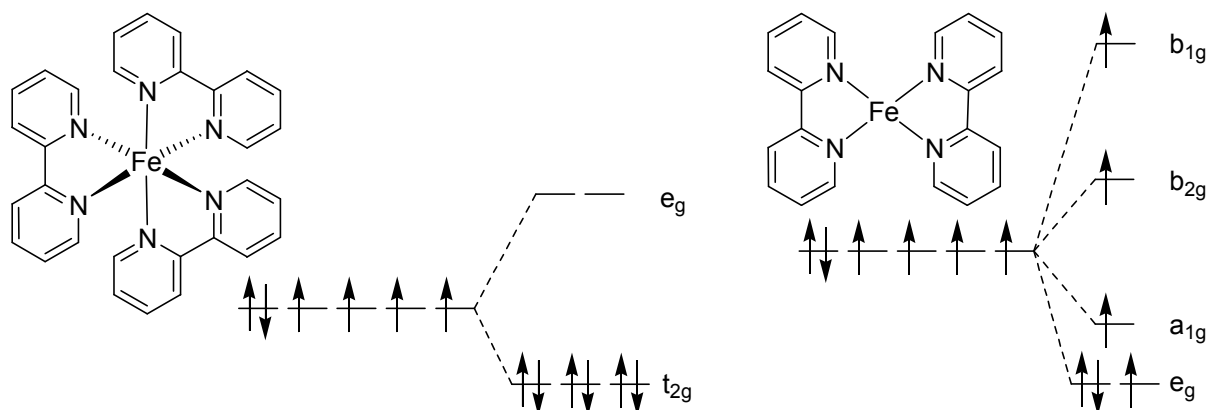
$$C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_3C_{H^+} + k_2} C_A. \quad W = k_2C_B + k_3C_B C_{H^+} = C_B(k_2 + k_3C_{H^+}) = \frac{k_1(k_3C_{H^+} + k_2)}{k_{-1} + k_3C_{H^+} + k_2} C_A \quad (3 \text{ балла})$$

$$k_H = \frac{k_1(k_3C_{H^+} + k_2)}{k_{-1} + k_3C_{H^+} + k_2} \quad (2 \text{ балла, всего 5 баллов})$$

4. При высоких  $C_{H^+}$ ,  $k_3C_{H^+} \gg k_2$  и  $k_3C_{H^+} \gg k_{-1}$ , тогда  $k_H = k_1$  и  $W$  не зависит от  $C_{H^+}$  (предельная скорость),  $k_1 = 21.50$  (1 балл).

5. При  $C_{H^+} = 0$ ,  $k_H = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$ ,  $3.52 = \frac{21.50 k_2}{k_{-1} + k_2}$ ,  $k_{-1}$  пропорционально времени образования первой связи Fe–N,  $k_2$  пропорционально времени разрыва второй связи Fe–N. Тогда  $k_{-1} : k_2 = 5.11 : 1$  (84%:16%) (1 балл).

6. У низкоспинового спин меньше, чем у центрального атома  $0 < 2$  (1 балл), у высокоспинового спин такой же, как и у центрального атома  $2 = 2$  (1 балл):



Скорость диссоциации больше у  $\text{Fe}(\text{bipy})_2^{2+}$ , так как у него меньше энергия стабилизации кристаллическим полем (1 балл, всего 3 балла).

## Задача 2 (автор Д.В. Кандаскалов)

1. а) Атом в центре куба принадлежит ячейке полностью, а 8 атомов в вершинах куба – лишь на  $1/8$ . Таким образом, ячейка содержит 2 атома (1 балл).

б) Запишем уравнения для нахождения атомной массы металла в идеальной элементарной ячейке:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{A_r \cdot N}{N_A \cdot a_0^3} \Rightarrow A_r = \frac{\rho \cdot N_A \cdot a_0^3}{N}$$

Так как элементарная ячейка имеет 2 атома, то отсутствует каждый 64-й атом. Эту корректировку мы можем внести в формулу с помощью коэффициента  $k = 63 / 64$ , который влияет на среднее число атомов в ячейке:

$$A_r = \frac{\rho \cdot N_A \cdot a_0^3}{k \cdot N} = \frac{7.73 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (2.87 \cdot 10^{-8})^3}{(63/64) \cdot 2} = 55.9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1},$$

таким образом, металл – железо (Fe) (4 балла, всего 5 баллов).

2. Связь изменений энтальпии и внутренней энергии в любом процессе дается соотношением:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Чтобы пренебречь вторым слагаемым, мы должны пренебречь изменением давления и объема системы (1 балл).

3. Запишем уравнение диффузии в логарифмической форме:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \Rightarrow \ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT}$$

Используя график, мы должны взять минимум 2 точки, чтобы найти уравнение прямой, которая даст обе неизвестные величины, например 2 крайние точки с координатами  $(-71; 0.002)$  и  $(-160; 0.0047)$  (2 балла):

$$\begin{cases} y_1 = kx_1 + b \\ y_2 = kx_2 + b \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -71 = k \cdot 0.002 + b \\ -160 = k \cdot 0.0047 + b \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k = -32963 = -E_D/R \\ b = -5.07 = \ln D_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_D = 241000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \\ D_0 = 0.0062 \text{ см}^2 \text{с}^{-1} \end{cases}$$

4. Учитывая, что энергия активации в три раза меньше энергии образования вакансии, получим  $\Delta_f U_v^0 = 180.75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E_A = 60.25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Так как энергия образования вакансии равна энтальпии образования, и мы пренебрегаем энтропийным фактором, то  $\Delta_f G_v^0 = \Delta_f U_v^0 = 180.75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Концентрация вакансий при 800К (2 балла):

$$c_v = \exp\left(-\frac{180750}{8.31 \cdot 800}\right) = 3.77 \cdot 10^{-14}$$

5. Так как равновесная концентрация даже при высоких температурах очень низка (порядка  $10^{-14}$ ), то материал с концентрацией вакансий  $1/64 = 1.5 \cdot 10^{-2}$  в равновесии образоваться не может (1 балл).

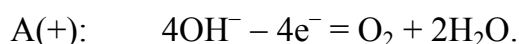
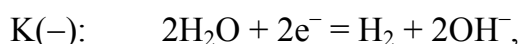
6. Вакансия окружена 8-ю ближайшими соседями, значит  $k = 8$ . Расстояние до ближайших соседей равно:  $d = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a_0$ . Таким образом,

$$D_0 = \frac{v \cdot 8 \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a_0\right)^2}{6} = v \cdot a_0^2 \Rightarrow v = \frac{D_0}{a_0^2} = \frac{0.01}{(2.87 \cdot 10^{-8})^2} = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ Гц} \text{ (2 балла)}$$

7. При образовании поверхности (200) каждый атом теряет 4 из 8-ми ближайших соседей (это видно на примере центрального атома в представленных ячейках). Таким образом, образование вакансии вдвое легче на поверхности (200) и тогда  $\Delta_f U_v^0(200) = 90.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В случае поверхности (110) центральный атом теряет 2 из 8-ми соседей, поэтому энергия образования вакансии на 25% меньше, чем внутри материала:  $\Delta_f U_v^0(110) = 135.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (2 балла).

### Задача 3 (автор Д.Г. Сырлыбаева)

1. а) При электролизе воды на катоде выделяется водород, на аноде – кислород. Уравнения процессов (по 0.5 баллов за каждое уравнение, всего 1 балл):



б) Найдем число  $\gamma$ -распадов  $^{60}\text{Co}$  в единицу времени (активность источника). По закону радиоактивного распада  $N(t) = N_0 \exp(-kt)$ , где  $N$  – текущее число ядер кобальта,

$N_0$  – их начальное число,  $k = \ln 2 / \tau_{1/2}$  – константа распада. Для интересующей нас скорости распада имеем  $-dN / dt = (\ln 2 / \tau_{1/2})N_0$ , так как за 1 час количество кобальта изменится незначительно. Число радиоактивных ядер в 2 г препарата равно  $N_A / 30$ .  $\tau_{1/2} = 5.3 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365 = 1.67 \cdot 10^8$  с. Таким образом, с учетом доли  $\gamma$ -радиоактивности, равной  $10^{-3}$ , имеем для активности источника (0.5 балла):

$$\frac{dN}{dt} = 0.001 \cdot \frac{1}{30} \cdot \frac{\ln 2}{1.67 \cdot 10^8} = 8.33 \cdot 10^{10} \text{ распадов/с}$$

Энергия одного  $\gamma$ -кванта равна  $1.332 \cdot 10^6 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} = 2.13 \cdot 10^{-13}$  Дж. Выделение (и поглощение водой) лучистой энергии в единицу времени составляет

$$\frac{dE}{dt} = 2.13 \cdot 10^{-13} \cdot 8.33 \cdot 10^{10} = 1.77 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$$

Так как радиационно-химический выход есть число частиц продукта на единицу энергии поглощенного излучения (это можно понять из размерности величины), то для количества образующегося водорода получаем

$$\frac{dN(\text{H}_2)}{dt} = 4.7 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{Дж}^{-1} \cdot 1.77 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} = 8.32 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$$

За 1 час выделится  $3600 \cdot 8.32 \cdot 10^{-10} = 3.0 \cdot 10^{-6}$  моль водорода. При нормальных условиях это соответствует объему  $V_{\text{рад}} = 3.0 \cdot 10^{-6} \cdot 22.4 = 6.72 \cdot 10^{-5}$  л (1.5 балла)

Количество выделившегося водорода при электролизе найдем с помощью закона Фарадея. Ион  $\text{H}^+$  однозарядный, а число образовавшихся молекул  $\text{H}_2$  вдвое меньше, чем ионов водорода, поэтому

$$N(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \frac{I \cdot t}{F} = 0.5 \cdot \frac{8 \text{ Кл} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 3600 \text{ с}}{96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0.15 \text{ моль},$$

отсюда  $V_{\text{эл}} = 22.4 \cdot 0.15 = 3.36$  л (1 балл, всего 4 балла за п.1).

2. Запишем скорость изменения концентрации кислоты, которая расходуется в реакциях (2) и (3):  $-d[\text{B}]/dt = k_2[\text{B}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_3[\text{B}][\text{OH}^\bullet]$ . Концентрацию интермедиата (гидроксила) найдем из уравнения:

$$d[\text{OH}^\bullet]/dt = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}] - k_3[\text{OH}^\bullet][\text{B}] - k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^-] - k_5[\text{OH}^\bullet][\text{Fe}^{2+}] = 0.$$

Отсюда получаем: 
$$[\text{OH}^\bullet] = \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]}{k_3[\text{B}] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2] + k_5[\text{Fe}^{2+}]}$$

Подставив  $[\text{OH}^\bullet]$  в выражение для скорости расходования **B**, получим (3 балла):

$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_2[\text{B}][\text{H}_2\text{O}_2] + \frac{k_3[\text{B}] \cdot k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]}{k_3[\text{B}] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2] + k_5[\text{Fe}^{2+}]}$$

3. а)  $\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2^\bullet = \text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$ . б) Из значения ЭДС реакции и стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары  $\text{Cl}_2^\bullet/\text{Cl}^-$  найдем значение потенциала пары  $\text{Fe}^x/\text{Fe}^y$  (1 балл):  $E - E^0(\text{Cl}_2^\bullet/\text{Cl}^-) = 2.3 \text{ В} - 1.528 \text{ В} = 0.771 \text{ В}$

Потенциал  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.058 \text{ В}$  этому значению не удовлетворяет. Найдём потенциал пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 3E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) - 2E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 3 \cdot (-0.058) - 2 \cdot (-0.473) = 0.771 \text{ В}$

Значит,  $\text{Cl}_2^\bullet$  расходуется в реакции  $\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2^\bullet = \text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$  (0.5 балла). Константу равновесия реакции находим из энергии Гиббса этой реакции  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ . Стандартная энергия Гиббса связана со стандартной ЭДС реакции уравнением  $\Delta_r G^0 = -nFE^0$ , где  $F$  – постоянная Фарадея, значит  $K = \exp(nFE^0 / RT) = 6.96 \cdot 10^{25}$  (1 балл, всего 2.5 балла).

4. а)  $\text{НСООН}(\text{ж}) + 0.5\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  (0.5 балла)

б) Для вычисления энтальпии связи О–О при стандартной температуре по каталитической реакции, данной в условии, надо найти энтальпию образования атомарного кислорода  $\text{O}(\text{г})$ . Обозначим ее буквой  $x$ . Учитывая, что стандартная энтальпия образования  $\text{O}_2(\text{г})$  равна нулю, из условия задачи находим сначала по реакции сгорания  $\text{НСООН}$  энтальпию образования муравьиной кислоты ( $y$ ):

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2, \text{г}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - y = \Delta_c H_{298}^0(\text{НСООН}, \text{ж}),$$

$$y = \Delta_f H_{298}^0(\text{НСООН}, \text{ж}) = 254.58 - 393.51 - 285.83 = -424.76 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (1 балл)}.$$

После этого имеем:

$$3\Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_2\text{O}_2, \text{ж}) + 4\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2, \text{г}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, \text{ж}) - 11x = -4994.69,$$

$$11x = -3 \cdot 424.76 - 4 \cdot 393.51 + 594.5 + 4994.69 = 2740.87 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

откуда  $x = \Delta_f H_{298}^0(\text{O}, \text{г}) = 249.17$ ,  $\Delta H_{298}^0(\text{O}–\text{O}) = 2x = 498.34 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (1 балл).

с) Поскольку для газовой реакции  $\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{O}(\text{г})$ , выражающей разрыв связи О–О,  $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - RT$ , то получаем:  $\Delta U_{298}^0(\text{O}–\text{O}) = \Delta H_{298}^0(\text{O}–\text{O}) - RT = 498.34 - 8.314 \cdot 0.298 = 495.86 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (1 балл).

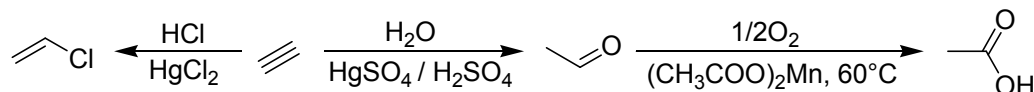
д) Так как по определению энергия связи соответствует значению энтальпии образования при абсолютном нуле, необходимо пересчитать эту величину с помощью формулы Кирхгоффа. Поскольку  $C_{p,m}(\text{O}_2, \text{г}) = 7R / 2$ ,  $C_{p,m}(\text{O}, \text{г}) = 5R / 2$ , то для реакции  $\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{O}(\text{г})$  имеем (2 балла, всего 5.5 балла):

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,m} &= 2 \cdot 5R / 2 - 7R / 2, \text{ и тогда } \Delta_f H_0^0(\text{O}, \text{г}) = \Delta_f H_{298}^0(\text{O}, \text{г}) - 3R / 2 \cdot 298 = \\ &= 498.34 - 1.5 \cdot 8.314 \cdot 0.298 = 494.62 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

## РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

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

1. Приняв во внимание, что мы имеем дело с производственными процессами середины прошлого века, заключаем, что **S** – ацетилен:



Для получения как минимум двух продуктов на данном заводе использовались ртутьсодержащие катализаторы (1 балл за **S**, по 0.5 балла за реакции, по 0.25 балла за условия реакций, всего 3.25 балла).

2. Рассмотрим уравнение реакции лабораторного синтеза соединения **X**. Так как **Z** не содержит углерод, то можно рассчитать его молекулярную массу ( $n$  – число атомов углерода в молекуле **X**):

$$M(\text{A}) = 2 \cdot \frac{12.01 \cdot 100 \cdot n}{4.78} - \frac{24.02 \cdot 100 \cdot n}{10.41} = 271.8n \text{ г/моль}$$

На галоген в соединении **Z** приходится  $71.0n$  г/моль, что соответствует  $2n$  атомам хлора. На остаток приходится  $200.8n$  г/моль, что может соответствовать одному атому ртути (при  $n = 1$ ). Дополнительным подтверждением сделанных выводов служит описание **Z**, приведенное в условии и подходящее для хлорида ртути (II).

**X** имеет молярную массу 251.3 г/моль. За вычетом атомной массы Hg и C остается 38.7 г/моль, что однозначно соответствует одному атому Cl и трем атомам H (хлор – обязательный компонент **X**, исходя из уравнения реакции лабораторного синтеза). Формула **X** –  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ . Тогда **Y** представляет собой диметилртуть  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  (после подведения баланса атомов по уравнению реакции). Кроме того, оба этапа биосинтеза **Y** представляют собой метилирование (как вариант трансферазной реакции) (по 0.5 балла за каждый расчет, по 1 баллу за **X** – **Y**, всего 4 балла).

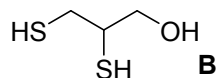
3. Описание соединения **X**, приведенное в условии (в том числе и температура плавления), наводит на мысль об его ковалентном полярном строении. В то же время **Y**, будучи бесцветной жидкостью, имеет линейное строение –  $\text{CH}_3\text{–Hg–CH}_3$  – с нулевым дипольным моментом. Отсюда: гораздо более токсичным соединением для человека выступает диметилртуть (по 1 баллу за структуры, 1 балл за вывод о токсичности, всего 3 балла).

4. Ртутьсодержащие катализаторы, использовавшиеся в рамках технологического

процесса, вследствие недостатков системы очистки попадали в Японское море близ города Минамата, где превращались в соединения **X** и **Y** при помощи анаэробных бактерий. Далее в рамках пищевой цепи они кумулировали в рыбе, которую вылавливали и использовали в пищу местные жители (1 балл).

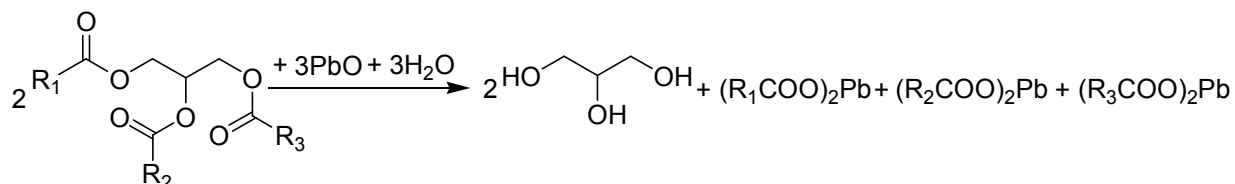
5. Расчет элементного состава **B** приводит к заключению, что молекула данного соединения содержит атомы С и Н в соотношении 3:8. При этом кратные соотношения С:Н (6:16, 9:24 и т.д.) маловероятны, так как в подобных случаях крайне велика доля водорода.

На остаток (M(**B**) за вычетом С и Н) приходится 80.1 г/моль, что может соответствовать пяти атомам кислорода (**B** – кислородсодержащее соединение!). Однако устойчивых соединений состава  $C_3H_8O_5$  предложить невозможно (кроме того, не понятны аналогии с веществом **C**). Единственным выходом из сложившейся ситуации служит "замена" четырех кислородов в структуре молекулы на два атома серы. Тогда формула **B**  $C_3H_8S_2O$ , что, с учетом данных о наличии хиральных центров, однозначно свидетельствует в пользу 2,3-димеркаптопропанола-1 (британский антилюизит), схожего по структуре с глицерином.



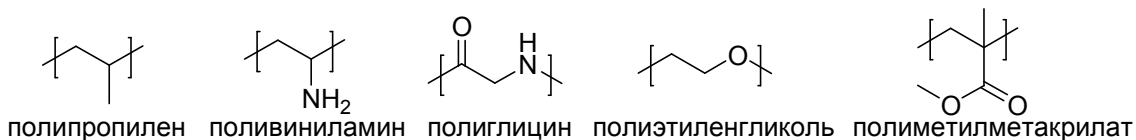
Указанное соединение вступает в конкуренцию со свободными тиоловыми группами белковых молекул за соединения ртути, с которыми образует устойчивые хелатные комплексы, выводящиеся впоследствии из организма с мочой (1.5 балла за расчет, 1 балл за структуру, всего 2.5 балла).

6. Соединение **C** – глицерин, который впервые был получен в 1779 году К. Шееле путем гидролиза (омыления) триглицеридов, входящих в состав растительного масла ( $R_{1-3}$  – углеводородные заместители) (1.25 балла):

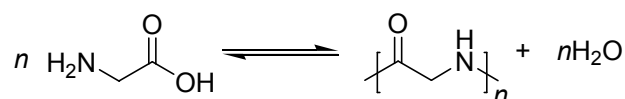


## Задача 2 (авторы А.К. Беркович, Е.А. Карпушкин)

1. Гетероцепные полимеры: полиглицин, полиэтиленоксид (по 0.5 балла за структуру, по 0.25 балла за выбор гетероцепных полимеров, всего 3 балла).

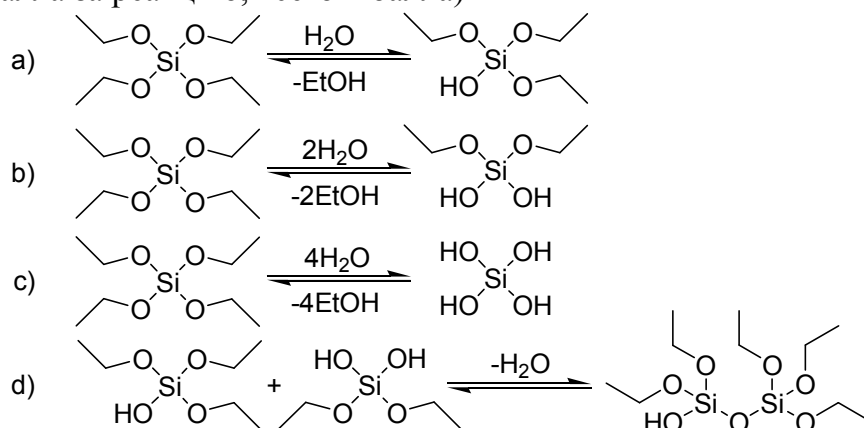


2. Этиленоксид не содержит групп, способных к конденсации. Конденсацией мономера можно получить только полиглицин.



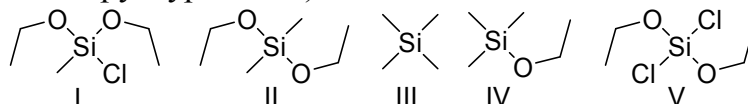
Так как реакция образования амида обратима, для получения полимера необходимо удалять образующийся низкомолекулярный продукт (воду), потому обязательное условие – нагревание (0.5 балла за выбор, 0.5 балла за реакцию, 0.25 балла за выбор нагревания, всего 1.25 балла).

3. (по 0.5 балла за реакцию, всего 2 балла)



4. Полностью конденсированная структура SiO<sub>2</sub> (0.5 балл)

5. (по 0.25 балла за структуры I – V)



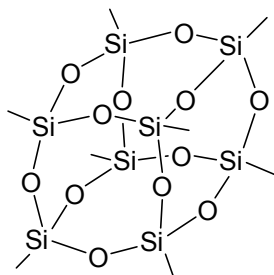
Линейный полимер может образоваться только из предшественника, содержащего ровно две реакционноспособные группы. В случае одной такой группы образуется низкомолекулярный продукт, а вещества, содержащие три или четыре реакционно-способные группы, приведут к образованию разветвленного или сшитого полимера. III не содержит реакционноспособных групп. Из условия известно, что этоксигруппа способна к гидролизу. Связь Si–Cl также гидролизует, иначе линейный полимер давали бы I, II и V, что противоречит условию. Таким образом, IV содержит одну, II – две, I – три, V – четыре реакционноспособных группы (по 0.5 балла за выбор веществ-предшественников, по 0.5 балла за полимер и низкомолекулярный продукт, всего 3.25 балла)



6. Сумма приведенных массовых долей составляет 95.5%, следовательно, А содержит и другие элементы. С учетом небольшой массовой доли можно предположить, что это водород. Тогда n(Si):n(C):n(O):n(H) = 41.8/28.086 : 17.9/12.011 : 35.8/15.999 : 4.5/1.008 =

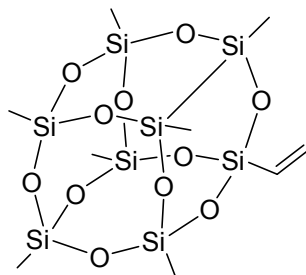


= 1.49:1.49:2.24:4.464 = 8:8:12:24 (Si<sub>8</sub>C<sub>8</sub>O<sub>12</sub>H<sub>24</sub>). Наличие в структуре атомов Si, C и O единственных типов подразумевает высокую симметрию структуры, а отношение C:H = 1:3 говорит о том, что атомы C входят в состав метильных групп:



Веществом-предшественником **A** может служить силан, содержащий три гидролизующие группы и метильный заместитель, например, трихлорометилсилан (0.5 балла за брутто-формулу, 1.5 балла за структуру **A**, 0.5 балла за предшественник, всего 2.5 балла)

7. Из структурной аналогии **A** и **B** и наличия в **B** одной полимеризующей группы, формулу **B** можно представить в виде (SiCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>O<sub>12</sub>SiR, где R – полимеризующая группа. Массовая доля углерода во фрагменте (SiCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>O<sub>12</sub>Si составляет 18.3%, таким образом, R содержит углерод. Пусть R содержит *a* атомов C, а молярная масса R составляет *X*, тогда  $0.197 = \frac{(7+a) \cdot 12.011}{521.93 + X}$ , откуда  $X = 61.0a - 95.1$ . При  $a = 1$ ,  $X < 0$ ; при  $a = 3$  разумных решений нет. Значению  $a = 2$  отвечает  $X \approx 27$ . Это винил –CH=CH<sub>2</sub>, активный в радикальной полимеризации (1.5 балла).



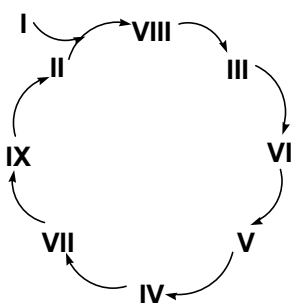
8. При радикальной полимеризации с раскрытием кратной связи брутто-формула мономерного звена совпадает с брутто-формулой мономера. Молярные массы **B** и бутадиена-1,3 равны 548.96 и 54.09 г/моль, соответственно; массовая доля Si в **B** равна 40.93%. При содержании Si 5 мас.% массовая доля **B** равна  $5\% / 0.4093 = 12.21\%$ , а молярная доля в смеси мономеров равна  $\frac{0.1221 / 548.96}{0.1221 / 548.96 + (1 - 0.1221) / 54.09} = 1.35\%$ . Получить однородный негорючий каучук на основе бутадиена-1,3 и **B** можно (0.75 балла за расчет, 0.25 балла за вывод, всего 1 балл).

### Задача 3 (автор А.К. Гладилин)

1. В условии задачи дана избыточная информация, соответственно, существует много путей решения. Один из вариантов рассмотрен ниже.

Ингибирование сукцинатдегидрогеназы приводит к накоплению в среде **IV**, **V** и **VIII**. Поскольку **IV** – непосредственный субстрат данного фермента, **V** и **VIII** располагаются на схеме перед **IV**. Таким образом, 6- и 5- углеродные анионы предшествуют 4-углеродному. Поскольку единственным вариантом изменения числа атомов углерода является реакция декарбоксилирования, метаболический процесс начинается с 6-углеродных, а заканчивается 4-углеродными анионами. 6-углеродный **VIII** образуется в результате реакции **I** и 4-углеродного **II** (с потерей  $\text{CO}_2$ ), что подразумевает цикличность процесса. В поддержку это также свидетельствует резкое ускорения расходования пирувата при добавлении в среду любого метаболита.

При двухэлектронном окислении **VIII** (без или с потерей  $\text{CO}_2$ ) не может образоваться никакой другой из метаболитов процесса. Следовательно **VIII** дегидратируется с образованием **III**, который, в свою очередь, гидратируется с образованием **VI**,



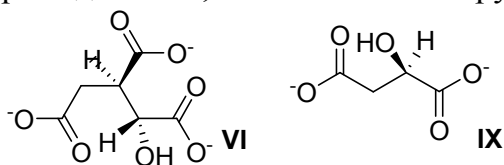
а далее по схеме следуют **V** и **IV**. Остается только расположить **VII** и **IX** между **VI** и **II**. **VI** не может подвергаться гидратации и дегидратации, следовательно, он окисляется до **VII**, которое в свою очередь гидратируется с образованием **IX**. Цикл замыкается окислением **IX** до **II**.

Рассмотренный процесс – цикл трикарбоновых кислот (также часто называемый циклом лимонной кислоты) в том виде, в котором он был впервые предложен А. Кребсом (по 0.5 балла за каждое правильное расположение метаболитов, 1 балл за цикличность, всего 5 баллов).

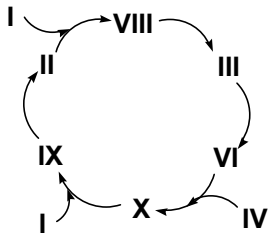
2.  $\text{I} + \text{II} \rightarrow \text{VIII}$ ;  $\text{VI} \rightarrow \text{V}$ ;  $\text{V} \rightarrow \text{IV}$ ;  $\text{IV} \rightarrow \text{VII}$ ;  $\text{IX} \rightarrow \text{II}$  (по 0.4 балла, всего 2 балла).

3. В окисленной форме,  $\text{NAD}^+$  и  $\text{FAD}$  (по 0.5 балла, всего 1 балл)

4. (по 0.5 балла за выбор соединений, по 0.5 балла за структуры, всего 2 балла)



5. Данный процесс также является циклическим (см. обоснование выше). Пируват в цикл входит, а сукцинат – выходит в качестве продукта. Тогда, в обоих циклах совпадают пять соединений и четыре стадии. Это фрагмент цикла трикарбоновых кислот



от IX до VI. Далее изо-цитрат распадается с образованием сукцианата и глиоксилата (последнее соединение дало название метаболическому пути – глиоксилатный цикл), который и является соединением А. Далее глиоксолат реагирует со второй молекулой

пирувата с образованием малата (по 0.5 балла за каждое правильное расположение метаболитов, 1 балл за цикличность, 1 балл за А, всего 5 баллов).

## РАЗДЕЛ III. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Д.В. Кандаскалов)

1. Используя рисунок можно сразу определить стехиометрию комплекса  $A_2B_{14}Cl_{14}$ , где **A** – переходной металл, **B** – неметалл, образующий каркас. Теперь мы можем схематически написать уравнение реакции как:  $2A + (14 - \frac{14}{x})B + \frac{14}{x}BCl_x \rightarrow A_2B_{14}Cl_{14}$

Обозначая атомную массу вещества **B** через  $b$ , и учитывая, что  $x$  это количество атомов галогена, мы можем записать уравнение:

$$\frac{2.688}{b} \cdot \frac{14}{x} = \frac{1.890}{b + 35.5x} \cdot (14 - \frac{14}{x}); b = \frac{35.5x}{0.703 \cdot (x - 1) - 1}$$

Из этого уравнения мы видим, что  $x > 2$ . Перебором возможных значений  $x$ , находим, что подходит единственный вариант – неметалл **Te** при  $x = 4$ . Таким образом: **B** – **Te**, **C** –  $TeCl_4$ .

Обозначим молярную массу металла **A** через  $y$ , исходя из стехиометрии получаем уравнение:  $\frac{0.768}{2y} = \frac{5.346}{y + 2.289}$ ;  $y = 192$ . Металл **A** – иридий **Ir**.

Далее рассмотрим 2 последовательных процесса термического разложения комплекса **X** ( $Ir_2Te_{14}Cl_{14}$ ).

При нагревании твердого остатка, **D** и **E** (общая масса 2.73 г), образуется **G** (1.792 г) и газовая смесь **F** и **C** объемом 0.224 л ( $t = 409.35^\circ C$ ,  $p = 1$  атм), массой  $m(F) + m(C) = 2.73 - 1.792 = 0.938$  г и средней молярной массой:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.938 \cdot 8.31 \cdot (273.15 + 409.7)}{101.325 \cdot 0.224} = 234.5 \text{ г/моль}$$

Зная, что **C** –  $TeCl_4$ , а смесь эквимольная, можно найти молярную массу газа **F** ( $TeCl_2$ ):  $0.5 \cdot (128 + 35.5a) + 0.5 \cdot 270 = 234.5$ ;  $a = 2$ . **F** –  $TeCl_2$ .

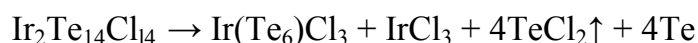
$$\nu(TeCl_2) = \frac{0.4032 \cdot 1}{0.082 \cdot (273.15 + 341.1)} = 0.008 \text{ моль}$$

Данные нам позволяют найти массу образованного вещества **B**:

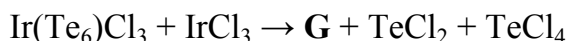
$$m(B) = 5.346 - 2.133 - 0.597 - 0.008 \cdot 199 = 1.024 \text{ г}; \nu(B) = \frac{1.024}{128} = 0.008 \text{ моль}$$

Таким образом, уравнение реакции разложения **X**:  $Ir_2Te_{14}Cl_{14} \rightarrow 4TeCl_2 + 4Te + D + E$ .

На вещества **D** и **E** приходится  $Ir_2Te_6Cl_6$  с  $M = 1365$  г/моль. Тогда:  $M(E) = \frac{1365 \cdot 0.28}{1.28} = 298.6$  г/моль, **E** –  $IrCl_3$ . Зная, что **D** комплексное вещество, оно должно содержать иридий, теллур, как лиганд, и хлор. Получаем  $Ir(Te)_6Cl_3$ .



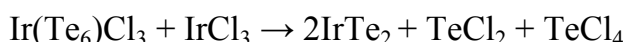
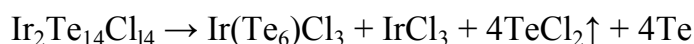
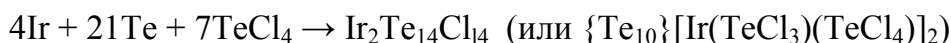
Запишем в уравнение второй реакции все известные данные:



Вещество **G** по оставшимся атомам –  $\text{IrTe}_2$ .

Таким образом, **A** – Ir, **B** – Te, **C** –  $\text{TeCl}_4$ , **D** –  $\text{Ir}(\text{Te})_6\text{Cl}_3$ , **E** –  $\text{IrCl}_3$ , **F** –  $\text{TeCl}_2$ , **G** –  $\text{IrTe}_2$ , **X** –  $\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Cl}_{14}$  (по 1.5 балла за **D** и **E**, по 1 баллу за остальные вещества, всего 9 баллов).

2. (по 1 баллу за уравненные реакции, всего 3 балла)

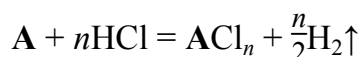


3. Ir имеет заряд +3, так как каждый из 6 атомов теллура ему дают 2 электрона, что завершает его 18-электронную оболочку. Таким образом, ион иридия имеет 6 своих электронов, а электронейтральный атом иридия имеет 9 электронов, откуда и заряд +3 (1 балл).

4. Если атомы 5 и 5' образуют 3-х центровую 4-электронную связь с соседями, то они оба имеют заряд –1. В то же время атомы теллура (2, 2', 3, 3') – соседи атомов 5 и 5' имеют заряд +1/2 и оставшиеся 4 атома (1, 1', 4, 4') заряжены нейтрально (по 0.2 балла за заряд каждого атома, всего 2 балла).

## Задача 2 (автор С.С. Федотов)

1. Растворение металла в соляной кислоте можно описать общей формулой:



Таким образом,  $n \cdot \nu(\mathbf{A}) = \nu(\text{HCl})$ , т.е.  $n \cdot \frac{0.235}{M(\mathbf{A})} = \frac{0.1 \cdot 2.96 \cdot 1.048}{36.5} = 0.0085$  моль. При  $n = 2$ ,

$M(\mathbf{A}) = 55.3$  г/моль, что ввиду неточности измерения объема может соответствовать Mn или Fe. Так как цвет растворов  $\text{Mn}^{2+}$  бледно-розовый, значит **A** – Fe, **B** –  $\text{FeCl}_2$ .

Установим состав осадка **C**:  $\nu(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{3.676}{291.05} = 0.0126$  моль;  $\nu(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{0.235}{55.85} = 0.0042$  моль; мольное соотношение  $\nu(\text{Co}) : \nu(\text{Fe}) = 0.0126 : 0.0042 = 3 : 1$ .

Тогда **C** –  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Определим значение  $x$ :  $\frac{146.16}{146.16 + 18x} = \frac{146.16 \cdot 0.0168}{3.068}$ ,  $x = 2$ , **C** –  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (по 0.75 балла за соединения **A** – **C**, за расчет по 0.5 балла, всего 3.75 балла).

2. Исходя из условий проведения термического анализа, **C** должно разлагаться с выделением воды,  $\text{CO}_2$  и окислением кислородом до оксидов. Образуется  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который при высоких температурах переходит в термодинамически более устойчивый оксид CoO.

В случае Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> потеря массы будет составлять:

$$\Delta m = \left(1 - \frac{\frac{1}{4}M(\text{Co}_3\text{O}_4) + \frac{1}{8}M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\frac{1}{4} \cdot 240.79 + \frac{1}{8} \cdot 159.7}{182.20}\right) \cdot 100\% = 56\%$$

В случае CoO:

$$\Delta m = \left(1 - \frac{\frac{3}{4}M(\text{CoO}) + \frac{1}{8}M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\frac{3}{4} \cdot 74.93 + \frac{1}{8} \cdot 159.7}{182.20}\right) \cdot 100\% = 58.2\%$$

По условиям задачи  $\Delta m = 57.3\%$ , следовательно, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не до конца разложился до CoO. Тогда **G**: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CoO (1 балл за состав **G**, по 0.5 балла за расчеты, всего 2 балла).

Установим количественный состав **G**. Мы знаем, что количество атомов железа в три раза меньше количества атомов кобальта. Потеря массы (в %) не зависит от количества разлагаемого вещества. Если исходного вещества **C** было  $a$  моль, тогда:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) + m(\text{Co}_3\text{O}_4) + m(\text{CoO}) = 0.125aM(\text{Fe}_2\text{O}_3) + xaM(\text{Co}_3\text{O}_4) + (0.75a - 3xa)M(\text{CoO}) = \\ = aM(\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot (1 - 0.573)$$

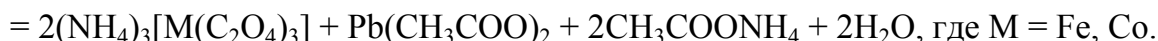
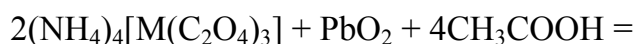
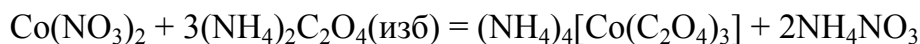
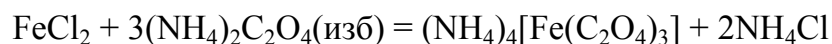
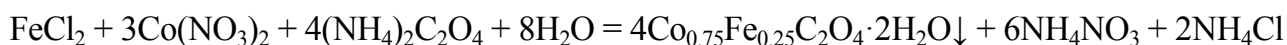
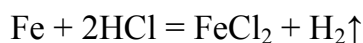
Находим, что  $x = 0.1$ . Количество веществ, содержащихся в смеси **G**:

$$\nu(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.125a \text{ моль}, \nu(\text{Co}_3\text{O}_4) = 0.1a \text{ моль}, \nu(\text{CoO}) = 0.45a \text{ моль}.$$

Мольные доли веществ:  $\chi(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 18.5\%$ ,  $\chi(\text{Co}_3\text{O}_4) = 14.8\%$ ,  $\chi(\text{CoO}) = 66.7\%$  (по 0.75 балла за расчет мольных долей, всего 2.25 балла)

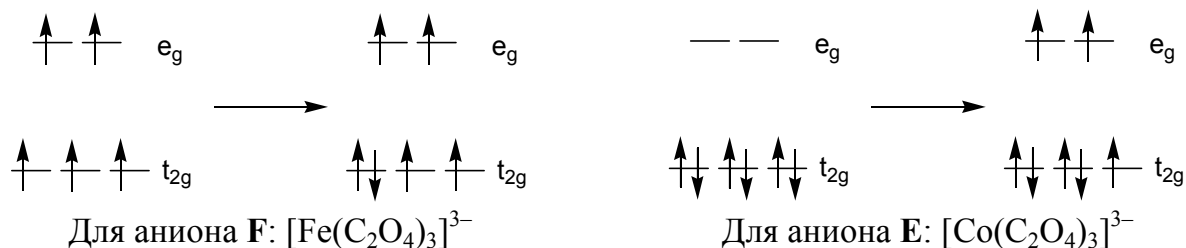
3. В присутствии избытка оксалат-ионов образуются оксалатные комплексные анионы:  $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}]^{(2x-2)-}$ , например  $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$  (1 балл).

4. Уравнения реакций образования веществ (по 0.8 балла за реакцию, всего 4 балла):



5. Используя значения магнитных моментов можем рассчитать число неспаренных электронов в **F** и комплексе, получающимся при освещении.  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ , где  $n$  – число неспаренных электронов. Число неспаренных электронов  $n = 0$  при  $\mu = 0$  мБ,  $n = 1$  при  $\mu = 1.73$  мБ. Соответственно, комплекс **F** претерпевает одноэлектронный переход, это возможно для железа. Степень окисления железа изменяется с +3 до +2 (всего 1 балл).

6. Превращение под действием  $h\nu$  происходит у комплекса Fe благодаря росту энергии стабилизации кристаллическим полем (по 0.5 балла за схему ТКП, всего 1 балл):



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

1. Молярная масса  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NBr}$  ( $[\text{R}_4\text{N}]\text{Br}$ ) равна  $M = \frac{m}{v} = \frac{12.88}{0.04} = 322$  г/моль, а исходя из формулы  $322 = 4(12n + 2n + 1) + 14 + 80$ ;  $14n = 56$ ;  $n = 4$ .  $[\text{R}_4\text{N}]\text{Br} - (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$  (2 балла)

Если реакция обмена, то  $a(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr} \rightarrow [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_a\text{MeO}_b$  и  $\frac{0.04}{a} = \frac{14.44}{242a + M(\text{Me}) + 16b}$ .

С другой стороны,  $242 + M(\text{Me}) + 16b - 322 = 39$ .

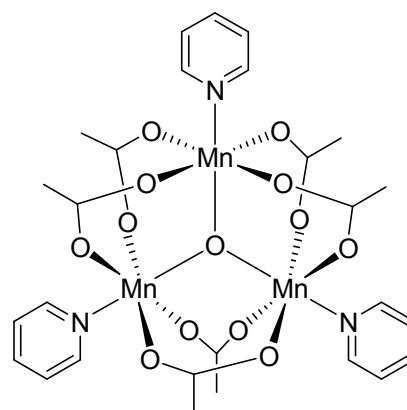
Выражаем молярную массу металла через  $a$  и  $b$ :

$$M(\text{Me}) = 119a - 16b \text{ и } M(\text{Me}) = 361 - 242a - 16b.$$

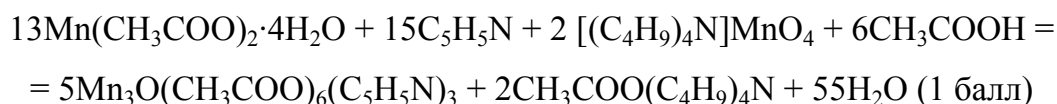
Решая эти два уравнения, имеем  $119a - 16b = 361 - 242a - 16b$ ,  $a = 1$  (1 балл),  $M(\text{Me}) = 119 - 16b$ : при  $b = 1$ ,  $M(\text{Me}) = 103$  г/моль, но Rh не дает солей типа  $\text{KRhO}$ , поэтому не подходит; при  $b = 4$  (1 балл),  $M(\text{Me}) = 55$  г/моль, Mn имеет соль  $\text{KMnO}_4$ . Тогда **Me** – Mn (1 балл), **A** –  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{MnO}_4$  (1 балл, всего 6 баллов).

2. Исходя из элементного состава  $\nu_{\text{Mn}} : \nu_{\text{C}} : \nu_{\text{H}} : \nu_{\text{N}} : \nu_{\text{O}} = \frac{21.4}{55} : \frac{42.0}{12} : \frac{4.26}{1} : \frac{5.44}{14} : \frac{26.9}{16} = 0.389 : 3.50 : 4.26 : 0.389 : 1.68 = 1 : 9 : 11 : 1 : 4.33 = 3 : 27 : 33 : 3 : 13$  (1 балл).

Учитывая структурные данные и способность  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и Py быть лигандами, формулу **B** можно записать как  $\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ , где в группе  $\text{Mn}_3\text{O}$  – кислород  $\text{O}_a$ , а в  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  –  $\text{O}_b$  (т.к. **B** неэлектролит, в его составе нет  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ) (1 балл). Группа  $\text{Mn}_3\text{O}$  в **B** имеет заряд, равный +6, т.к. **B** неэлектролит. Тогда для  $\text{Me}_x\text{Me}_{3-x}\text{O}$ ,  $2x - 3x + 9 - 2 = 6$ ,  $x = 1$  (1 балл, всего 3 балла).



3. С учетом всех реагентов суммарное уравнение реакции образования вещества **B**:



Для расшифровки **D** находим  $\nu(\text{ClO}_4^-): \nu[\text{B}(\text{катиона в D})]$ ;  $\nu(\text{B}) = \frac{\nu_{\text{PV}} \cdot 5}{15} = \frac{0.01 \cdot 5}{15} = 0.00333$ , тогда  $\nu(\text{ClO}_4^-): \nu[\text{B}(\text{катиона в D})] = 1:1$ . Значит, заряд катиона в **D** равен +1 и **D** –  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\text{ClO}_4$  (1 балл).

С учетом всех реагентов суммарное уравнение реакции образования вещества **D**:  
 $12\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 15\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 3[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{MnO}_4 + 14\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{NaClO}_4 =$   
 $= 5[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\text{ClO}_4 + 5\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} + 55\text{H}_2\text{O}$   
 (1 балл, всего 3 балла)

4. Из уравнения Нернста  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \Pi$   $E = 1.23 + \frac{0.059}{5} \lg(\text{C}(\text{H}^+)^4)$

( $p(\text{O}_2) = 1$  атм,  $\text{C}(\text{H}^+) = 10^{-7}$  М)  $E = 1.23 + 0.059 \cdot \lg 10^{-7} = 0.82$  В (1 балл)

5. Для  $\text{D} + e^- = \text{B}$ ,  $E = E^0 + 0.059 \cdot \lg \frac{C_{\text{D}}}{C_{\text{B}}}$ ;  $E^0 = 0.44 - 0.059 \cdot \lg \frac{0.333}{0.667} = 0.46$  В (1 балл).

6. Э.д.с. реакции окисления воды можно вычислить из:

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O} \quad E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.82 \text{ В при } \text{C}(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{D} + e^- = \text{B} \quad E^0(\text{D/B}) = 0.46 \text{ В}$$

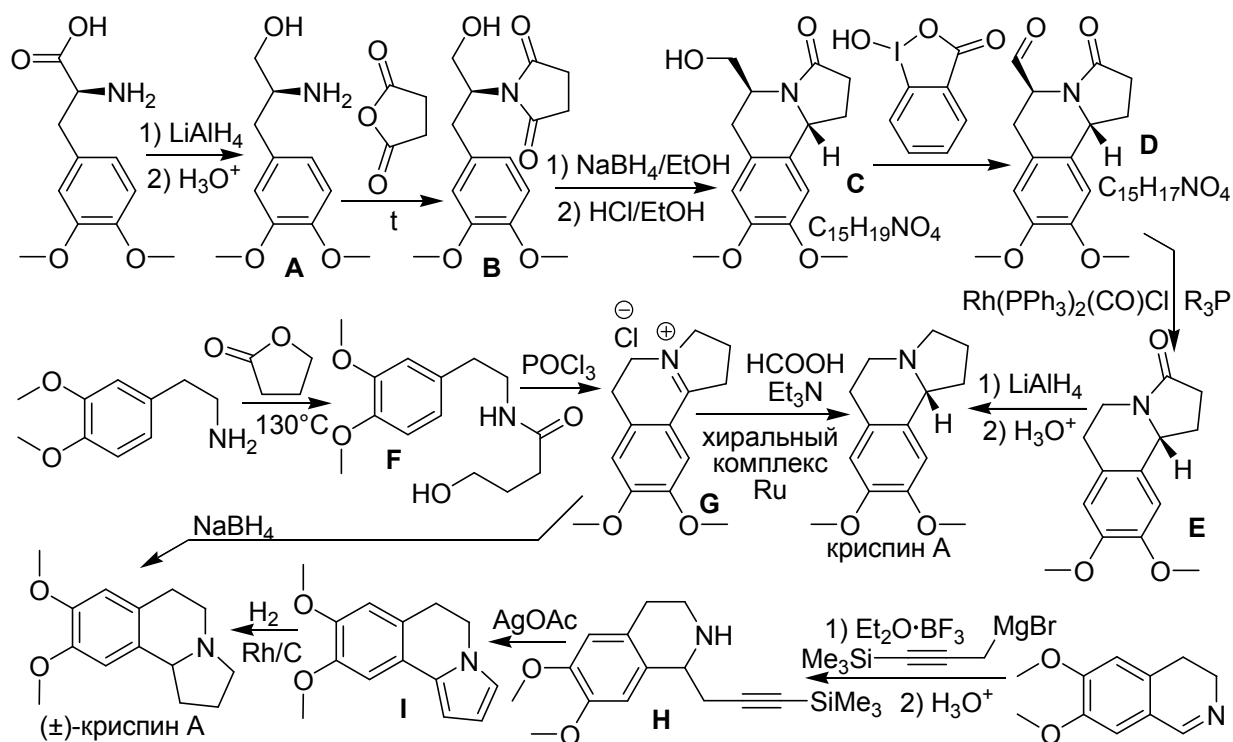
Для реакции  $E = E^0(\text{D/B}) - E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.46 - 0.82 = -0.36$  В. Таким образом, окисление  $\text{H}_2\text{O}$  невозможно, комплекс с группой  $\text{Mn}_3\text{O}$  не участвует в фотосинтезе (1 балл).



## РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор И.В. Трушков)

1. Первая стадия – восстановление аминокислоты в аминспирт **A**, который реагирует с янтарным ангидридом с образованием имида **B**. Восстановление имида дает трициклическое соединение **C**, содержащее на 1 атом кислорода меньше, чем **B** при том же числе остальных атомов. Можно предположить, что при образовании **C** произошло восстановление одной из карбонильных групп, образовавшийся при этом полуаминаль в присутствии кислоты отщепляет гидроксигруппу с образованием аминоалкильного катиона, который электрофильно атакует соседнюю фенильную группу. Структуру **C** можно определить также исходя из структуры криспина **A**, также содержащего три цикла. Превращение **C** в **D** сопровождается потерей двух атомов водорода. Учитывая, что для этого превращения используется производное иода(III), можно сделать вывод, что это окисление первичного спирта в альдегид. Превращение **E** в криспин **A** – восстановление амидной группы. Тогда образование **E** из **D** – реакция декарбонилирования. Второй метод включает в себя реакцию 2-(3,4-диметоксифенил)этиламина с  $\gamma$ -бутиролактоном с образованием **F** с молекулярной формулой  $C_{14}H_{21}NO_4$ , которая соответствует продукту формального присоединения. Это может быть, если произошла реакция нуклеофильного замещения при карбонильной группе с образованием амида 4-гидроксимасляной кислоты. При действии на него  $POCl_3$  образуется соединение **G**, восстановление которого в присутствии хирального комплекса рутения дает криспин **A**. Формула **G** отличается от формулы криспина **A** тем, что в **G** имеется на атом хлора больше и на атом водорода меньше. Можно предположить, что это – иминиевая соль, соответствующая криспину **A**. Восстановление соли **G**  $NaBH_4$  в отсутствие хирального катализатора дает рацемический криспин **A**. Последний метод включает в себя катализируемую кислотой Льюиса атаку реактива Гриньяра на иминиевый атом углерода дигидроизохинолина и окислительную циклизацию, инициированную ацетатом серебра. Поскольку превращение **I** в ( $\pm$ )-криспин **A** представляет собой гидрирование, **I** уже имеет трициклическую структуру криспина **A**. Молекулярная формула **I** отличается от формулы криспина **A** на 4 атома водорода. Следовательно, **I** содержит ароматический пиррольный цикл. Итак



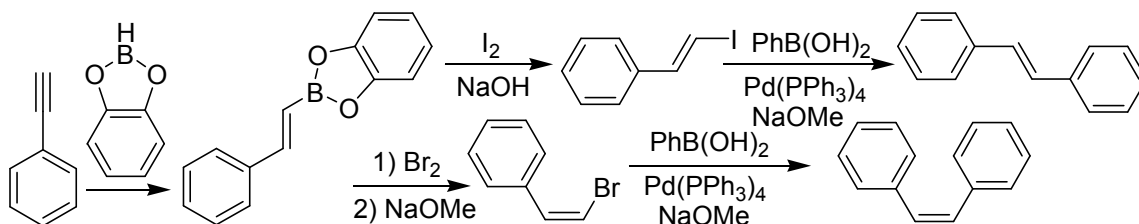
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **I** синглеты при 3.6 и 3.9 м.д. интенсивностью 3 относятся к двум метокси-группам. Мультиплеты при 3.0 и 4.0 м.д. относятся к  $\text{CH}_2$ -группам. Два синглета при 7.0 и 6.7 м.д. относятся к атомам водорода диметоксифенильного фрагмента, а остальные сигналы – к протонам пиррольного цикла (структурные формулы **D**, **G**, **I** по 2 балла, **A** – **C**, **E**, **F**, **H** по 1 баллу, отнесение сигналов в спектре ЯМР – 2 балла, всего 14 баллов).

2. На схеме указано, что при энантиомерном избытке 95% угол вращения криспина А равен  $95.2^\circ$ . Значит, оптически чистый криспин А ( $ee$  100%) должен иметь угол вращения  $95.2 / 0.95 = 100.2^\circ$ . Тогда угол вращения  $43.9^\circ$  соответствует  $ee = 100 \cdot 43.9 / 100.2 = 43.8\%$ . То есть соотношение энантиомеров в этом случае равно 71.9 : 28.1 (1 балл).

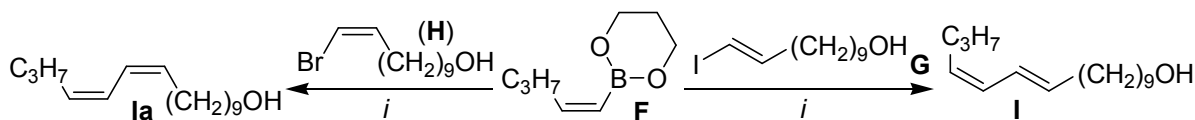
## Задача 2 (автор Е.Н. Швед)

1. По содержанию углерода определяем формулу **D** и **E** как  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ . Из условия **E** имеет на одну плоскость симметрии больше, чем **D**. Тогда **D** – *транс*-стильбен, а **E** – *цис*-стильбен. Первая стадия – гидроборирование фенилацетилена, протекающее *син*-стереоселективно так, что более электроположительный атом бора присоединяется «по Марковникову» к более гидрогенизированному атому связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  с образованием **A**. Далее, при обработке винилборана одновременно иодом и основанием образуется (*E*)-2-иодостирол с сохранением конфигурации при связи  $\text{C}=\text{C}$ , а при последовательном действии брома и основания образуется (*Z*)-2-бромостирол с обращением

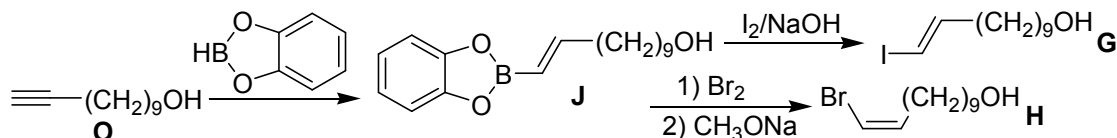
конфигурации. Последующее кросс-сочетание (реакция Сузуки) дает (*E*)- и (*Z*)-стильбены **D** и **E**, соответственно (структура **A** 1 балл, **B** – **E** по 0.75 балла, всего 4 балла).



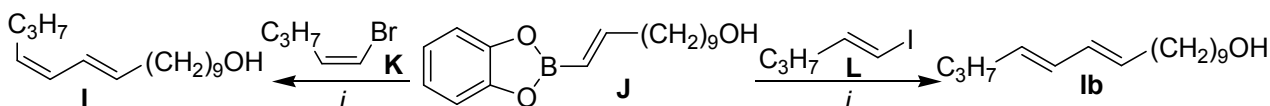
2. Из схемы понятно, что **F** – винилбороновая кислота, содержащая фрагмент (*Z*)- $C_3H_7CH=CH-$ . Тогда **G** – (*E*)-11-иодо-10-ундецен-1-ол. Поскольку **Ia** образуется из **F**, можно сделать вывод, что **Ia** – (*Z,Z*)-изомер **I**, а **H** – (*Z*)-11-бromo-10-децен-1-ол.



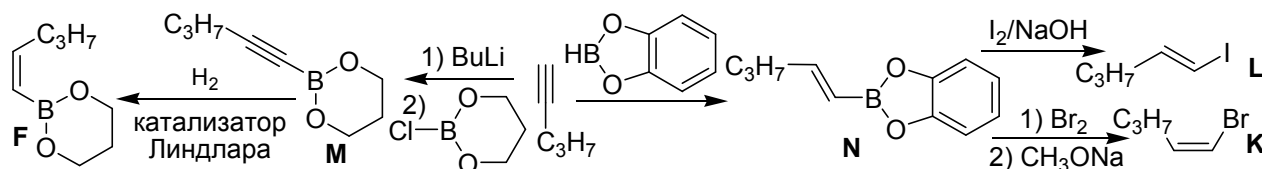
Соединение **G** образуется из **J** иодированием с сохранением (*E*)-конфигурации (см. образование **B** из **A**). То есть **J** – 11-гидрокси-1-ундеценилборонат, который образуется при гидроборировании 11-гидрокси-1-ундецина (**O**). **H** образуется из **J** при бромировании с обращением конфигурации (см. образование **C** из **A**).



Поскольку **J** – боронат, образующий **I**, соединение **K** – (*Z*)-1-бromo-1-пентен. Тогда изомер бомбикола **Ib** имеет (*E,E*)-конфигурацию, а **L** – (*E*)-1-иодо-1-пентен.



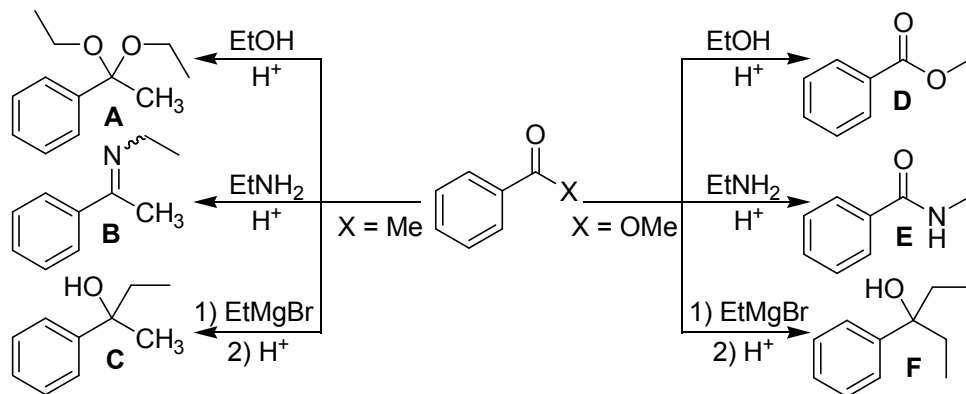
Отсюда **N** – (*E*)-пент-1-енилборонат. **M** превращается в **F** при гидрировании в присутствии катализатора Линдлара. Следовательно, **M** – соответствующий алкин, который образуется из ацетиленид-иона реакцией с  $ClB(OR)_2$  (11 структур по 1 баллу, всего 11 баллов).



### Задача 3 (автор Е.М. Будынина)

1. Катализируемая кислотами реакция кетонов со спиртами приводит к образованию кеталей. Образование именно ацеталя подтверждается массовой долей углерода в **A**.

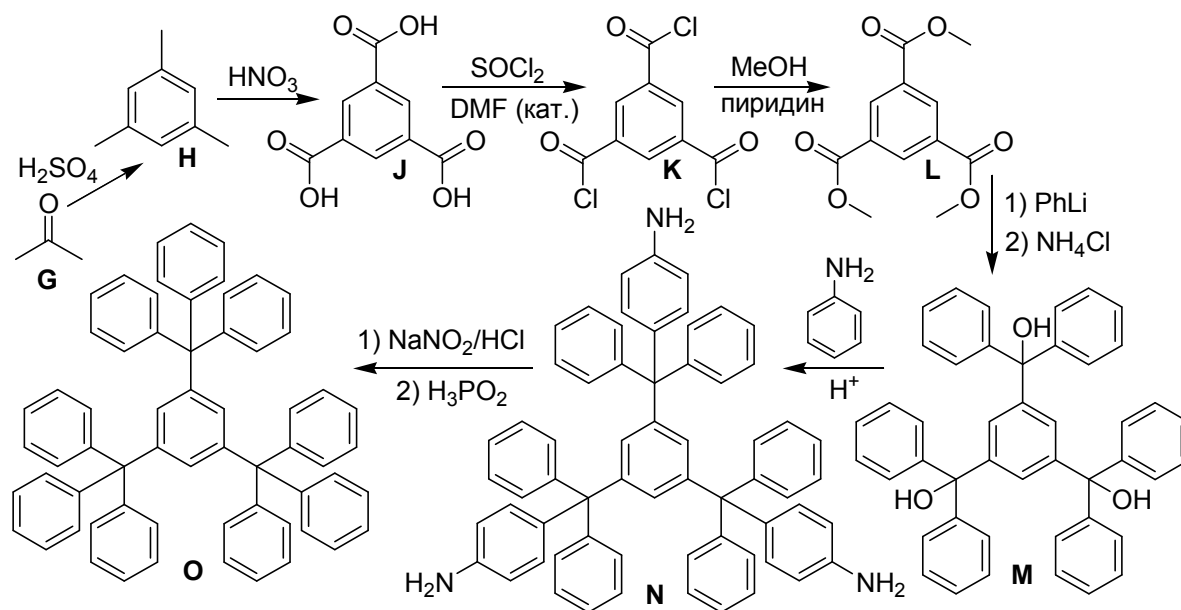
Реакция ацетофенона с амином дает имин, а взаимодействие с реактивом Гриньяра – третичный спирт. Катализируемое кислотой взаимодействие метилового эфира бензойной кислоты с этанолом – реакция переэтерификации, продуктом которой является этилбензоат. Реакция с амином дает амид, а с реактивом Гриньяра – тоже третичный спирт, поскольку первоначально образующийся кетон быстрее, чем исходный сложный эфир вступает в реакцию с реактивом Гриньяра (6 структур по 0.5 балла, всего 3 балла).



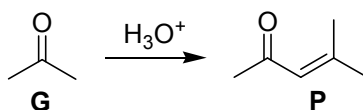
2. Иодид-ион не способен давать устойчивые продукты ни с одним из указанных субстратов. В присутствии кислот цианид-ион образует продукты присоединения – циангидрины ( $RR'C(OH)CN$ ) – с альдегидами и кетонами, но не может заместить алкоголь в сложном эфире.  $NaHSO_3$  реагирует только с  $PhCHO$  (3 нуклеофила, по 1 баллу за правильный ответ для каждого; 0.5 балла, если два ответа для нуклеофила правильные, один неправильный; 0 баллов в остальных случаях; максимум 3 балла).

3. Из элементного состава определяем, что **G** имеет формулу  $(C_3H_6O)_n$ . С учетом того, что все атомы водорода в **G** эквивалентны, приходим к выводу, что это – ацетон. **H** имеет формулу  $(C_3H_4)_n$ . С учетом данных по спектрам ЯМР  $^1H$  и его образования из **G** при действии концентрированной  $H_2SO_4$ , можно сделать вывод, что **H** – 1,3,5-триметилбензол (меситилен). Согласно условию, реакция **H** с азотной кислотой – процесс окисления. Продуктами окисления метилбензолов могут быть спирты, альдегиды или кислоты. Из доли углерода в **J** получаем  $M_J = 210$ , что соответствует трикарбоновой кислоте. Взаимодействие кислоты с  $SOCl_2$  приводит к образованию хлорангидрида, реакция которого с метанолом дает метиловый эфир кислоты **L**. Из данных спектра ЯМР  $^1H$  можно сделать вывод, что **L** – симметричный триметиловый эфир. Он вступает в реакцию с фениллитием, образуя тройной третичный спирт. В кислой среде этот спирт превращается в катион и алкилирует анилин. По очень высокой доле углерода в **O** можно понять, что это – углеводород. Значит, алкилирование идет по атому углерода

(в *para*-положение к аминогруппе), после чего аминогруппа удаляется через диазотирование и восстановление соли диазония (8 структур по 1 баллу, всего 8 баллов).



4. При действии разбавленной серной кислоты ацетон вступает в кротоновую конденсацию с образованием окиси мезитила (1 балл).



## РАЗДЕЛ V. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Л.И. Малинина)

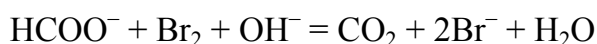
1. Определим молярную массу вещества X: его моляльность составляет  $m = 16.15 / x$  (моль/кг), а  $\Delta T_m = imK = 0.5^\circ\text{C}$ ;  $i = 1$ , поскольку вещество не диссоциирует. Следовательно,  $x = 16.15 \cdot 1.86 / 0.5 = 60.1$  г/моль (1 балл). Если вещество содержит только C, N, H и O, то это может быть только мочеви́на  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (1 балл, всего 2 балла).

2. Титрование 1 позволяет определить ион аммония (из  $\text{NH}_4\text{HCOO}$ ):



$c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-)V(\text{OH}^-) / V_{\text{аликвоты}} = 7.2 \cdot 0.1000 / 10 = 0.0720$  М, таким образом, содержание формиата аммония в образце составляет  $w = 0.0720 \cdot 1 \cdot 63 / 30 = 0.15 = 15\%$  (1.5 балла)

Титрование 2 позволяет определить формиат-ион (из  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$  и  $\text{NH}_4\text{HCOO}$ ):



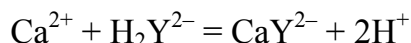
Избыток брома реагирует дальше:



Следовательно,  $c(\text{HCOO}^-) = (c(\text{Br}_2)V(\text{Br}_2) - c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2) / V_{\text{аликвоты}} = (30 \cdot 0.1000 - 27.2 \cdot 0.1000 / 2) / 10 = 0.1640$  М.

Поскольку по результатам титрования 1 концентрация формиата из формиата аммония составляет 0.0720 М, концентрация формиата кальция должна составлять  $(0.1640 - 0.0720) / 2 = 0.0460$  М, то есть его массовая доля в образце 20% (1.5 балла).

Титрование 3 позволяет определить кальций (из  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ ).



$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА}) / V_{\text{аликвоты}} = 0.1000 \cdot 12.7 / 10 = 0.1270$  М, а поскольку концентрация формиата кальция составляет 0.0460 М, концентрация хлорида кальция должна составить  $0.1270 - 0.0460 = 0.0810$  М, то есть его массовая доля в образце 30% (1.5 балла)

Титрование 4 позволяет определить хлорид-ион (из  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ ):



реакция с индикатором:  $2\text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \downarrow$  (оранжевый осадок)

$c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+)V(\text{Ag}^+) / V_{\text{аликвоты}} = 23.9 \cdot 0.1000 / 10 = 0.2390$  М, поскольку концентрация хлорида кальция составляет 0.0810 М, концентрация хлорида натрия  $0.2390 - 2 \cdot 0.0810 = 0.0770$  М, что соответствует массовой доле 15% в сухом образце (1.5 балла). На долю песка остается 20% (0 баллов, всего 6 баллов).

3.  $\Delta T_m = iK_m = iK / M_{\text{соли}} / m_{\text{льда}}$ , следовательно,  $m_{\text{льда}} = iK / M_{\text{соли}} / \Delta T$ . По этой формуле получаем: для NaCl  $m_{\text{льда}} = 6.4$  г, для CaCl<sub>2</sub>  $m_{\text{льда}} = 5.0$  г, для NH<sub>4</sub>HCOO  $m_{\text{льда}} = 5.9$  г. Таким образом, наибольшую эффективность на единицу массы имеет хлорид натрия (2 балла).

4.  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCOO}^-$ ;  $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{OH}^-$  (1 балл)

Изотонический коэффициент составит  $i = ([\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{HCOO}^-]) / c(\text{Ca}(\text{HCOO})_2) = 3$ , а с учетом гидролиза  $i_{\text{гидр}} = ([\text{Ca}^{2+}] + 2([\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] + [\text{OH}^-])) / c(\text{Ca}(\text{HCOO})_2) = 3 + [\text{OH}^-] / c(\text{Ca}(\text{HCOO})_2)$ , что для 1 М соли равно  $3 + [\text{OH}^-]$  (2 балла).

Для расчета концентрации  $[\text{OH}^-]$  в 2 М растворе HCOO<sup>-</sup> запишем:

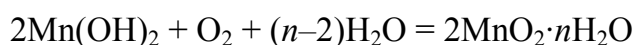
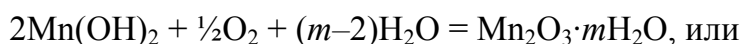
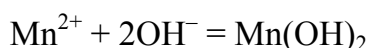
$$K_a = [\text{H}^+][\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}] = \frac{K_w[\text{HCOO}^-]}{[\text{OH}^-][\text{HCOOH}]}$$

или:  $K_w / K_a = [\text{HCOOH}][\text{OH}^-] / [\text{HCOO}^-]$ . Заметим, что в соответствии с уравнением гидролиза  $[\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-]$ , а равновесная концентрация формиата практически равна общей, т.е. 2 М (1 балл за уравнения). Тогда:  $K_w / K_a = [\text{OH}^-]^2 / 2$ , откуда  $[\text{OH}^-] = 1.06 \cdot 10^{-5}$ .

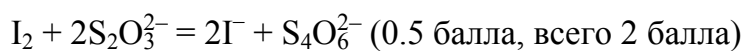
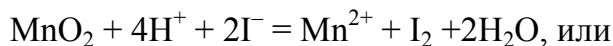
То есть вклад гидролиза составляет  $1.06 \cdot 10^{-5} / 3 = 3.5 \cdot 10^{-4}\%$  (1 балл за уравнение и результат, всего 5 баллов), и при расчетах криоскопического эффекта им можно пренебречь.

## Задача 2 (авторы А.В. Бибин, М.К. Беклемишев)

1. На стадии фиксации кислорода (в щелочной среде) образуется смесь гидроксидов марганца(III и IV) (принимаются обе степени окисления марганца) (0.5 балла):



Иодометрическое титрование (кислая среда):

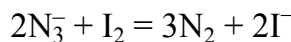


2. Концентрация кислорода (нормальность) будет равна  $8.43 \cdot 0.0423 / 500 = 7.13 \cdot 10^{-4}$  М (1 балл). С учетом молярной массы эквивалента кислорода, равной в данном случае 8 г/моль, получим 5.71 мг/л O<sub>2</sub> (1 балл, всего 2 балла).

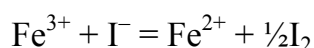
3. Все три реактива восстанавливают нитрит до молекулярного азота (с азидом могут образоваться также оксиды азота, но по условию эти реакции записывать не нужно) (0.5 балла за каждую реакцию, максимум 1.5 балла):



4. Избыток азидов приводит к отрицательной погрешности (0.5 балла). Это обусловлено реакцией связывания иода (2 балла, всего 2.5 балла):

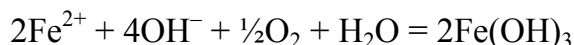


5. а) В присутствии железа(III) в щелочной среде образуется  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . (Заметим, что  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  не может окисляться железом(III), ибо щелочь добавляют раньше марганца). В кислой среде Fe(III) окисляет иодид-ион, выделяя иод (0.5 балла):



Согласно условию, данная реакция протекает медленно, поэтому количество выделившегося иода может быть меньше эквивалентного. Из-за медленности, читай неполноты, протекания этой реакции результат оказался завышен только на 1.3 мг/л, в то время как количество кислорода, эквивалентное 30 мг/л железа(III), равно 4.3 мг/л.

б) Соединения железа(II) на стадии фиксации кислорода станут выступать как конкуренты по отношению к марганцу (1 балл):



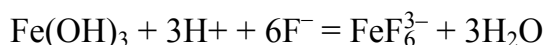
В дальнейшем Fe(3+) будет реагировать с иодидом, регенерируя иод ( $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{I}_2$ ), однако, по условию, эта реакция протекает медленно, поэтому выделение иода будет неполным, а результат определения окажется заниженным (0.5 балла).

в) Если в образце было 9 мг/л  $\text{O}_2$ , или  $5.63 \cdot 10^{-4}$  М, то на стадии щелочной фиксации оно может перевести в железо(III)  $2.25 \cdot 10^{-3}$  М железа(II), или 125 мг/л, т.е. всё Fe(II) перейдет в Fe(III). При этом будет израсходовано  $6.71 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{O}_2$ , или 2.15 мг/л (1.5 балла). Итак, на стадии реакции железа(III) с иодидом будет реагировать 30 мг/л Fe(III). Согласно п. а, в таком случае следует ожидать завышения результата на 1.3 мг  $\text{O}_2$ /л (1.5 балла), т.е. будет получено значение  $9.0 - 2.2 + 1.3 = 8.1$  мг/л (0.5 балла, всего 3.5 балла)

д) Фторид (он в достаточном избытке) свяжет Fe(III), но не повлияет на Fe(II):



Железо(II) в условиях определения будет полностью переведено кислородом в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (занижение результата, см. предыдущий расчет):  $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ , который при подкислении также образует  $\text{FeF}_6^{3-}$ . Итого, на стадии взаимодействия с иодидом будет присутствовать только  $\text{FeF}_6^{3-}$  (эквивалент 30 мг/л Fe(III)):





Часть гидроксида железа в момент растворения в кислоте могла бы провзаимодействовать с иодидом, не успев образовать комплекс с фторидом, однако в условии оговорено, что эта реакция более медленная. Ответ: результат будет занижен (1 балл за хотя бы два из трех приведенных уравнений реакций в качестве обоснования и 0.5 балла за правильный ответ – присуждается только при наличии реакций, всего 1.5 балла)

### Задача 3 (автор А.В. Гармаш)

1. Катодом (0.5 балла).  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  или  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  (на катоде, 0.5 балла)

$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$  (на аноде, 0.5 балла, всего 1.5 балла)

2.  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{H}_2\text{SO}_4)$

$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{e}^-) = \frac{1}{2} Q / F$        $Q = 4.50 \cdot 10^{-3} \cdot (8 \cdot 60 + 48.6) = 2.379$  Кл

$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 2.379 / 96485 = 1.232 \cdot 10^{-5}$  моль

$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.232 \cdot 10^{-5} \cdot 98.079 / 0.00100 = 1.21$  г/л (2 балла).

3. При pH 8.5 избыточная концентрация  $\text{OH}^-$  равна  $10^{8.5-14} = 3.2 \cdot 10^{-6}$  М (0.5 балла).

Исходная концентрация  $\text{H}^+$  в анализируемом растворе равна  $1.232 \cdot 10^{-5} \cdot 2 / 0.026$  (общий объем раствора в л) =  $9.5 \cdot 10^{-4}$  М. Относительная погрешность:  $3.2 \cdot 10^{-6} / 9.5 \cdot 10^{-4} = 0.0034$  (+0.34%) (1 балл, всего 1.5 балла).

4. а) Ниже (0.5 балла).  $E < E^0 + (0.059/2)\lg[\text{Ni}^{2+}] = -0.228 - 0.059 \cdot 3 / 2 = -0.317$  В (1 балл за численное значение, всего 1.5 балла).

б) Побочная реакция:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (или  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ) (1 балл).

5. 100%-й выход по току реакции  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$  будет наблюдаться до тех пор, пока не начнет протекать реакция  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ , т.е. пока не сравняются равновесные потенциалы этих реакций:  $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + (0.059/2)\lg[\text{Ni}^{2+}] = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + (0.059/2)\lg[\text{H}^+]^2$  (2 балла), или  $-0.228 + (0.059/2)\lg[\text{Ni}^{2+}] = 0 - 0.059 \cdot 2 \cdot 6.0/2$ .

Отсюда найдем равновесную концентрацию никеля в растворе при pH 6.0:

$\lg[\text{Ni}^{2+}] = (-0.059 \cdot 6 + 0.228) \cdot 2/0.059 = -4.27$ ;  $[\text{Ni}^{2+}] = 5.4 \cdot 10^{-5}$  М (1 балл, всего 3 балла).

В растворе останется  $5.4 \cdot 10^{-5}$  М никеля.

6. Условие 100% выхода по току – то же:

$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + (0.059/2)\lg[\text{Ni}^{2+}] = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + (0.059/2)\lg[\text{H}^+]^2$  (1 балл)

$[\text{Ni}^{2+}] = c(\text{Ni}) / (\beta_6[\text{NH}_3]^6) = 1 \cdot 10^{-6} / (2 \cdot 10^8 \cdot 2^6) = 7.8 \cdot 10^{-17}$  М

$-0.228 + (0.059/2)\lg 7.8 \cdot 10^{-17} = 0 - 0.059\text{pH}$

Отсюда pH > 11.9 (0.5 балла за знак «больше», 1.5 балла за численное значение, всего 3 балла).