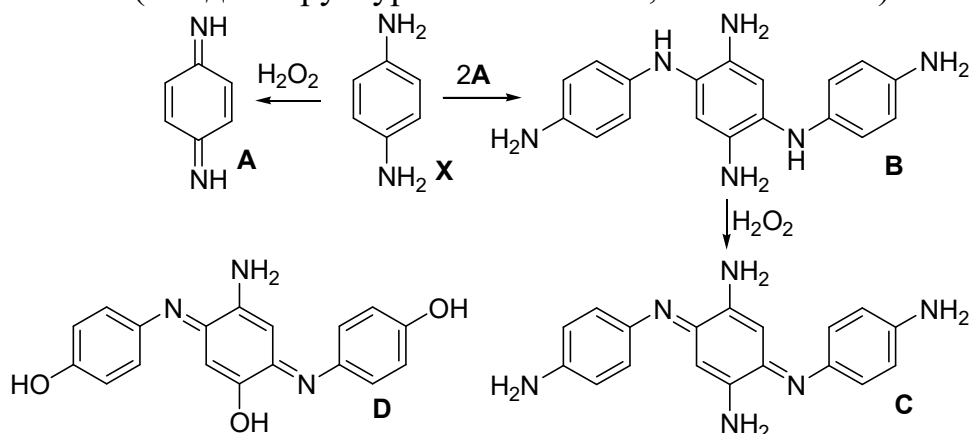


РАЗДЕЛ I. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

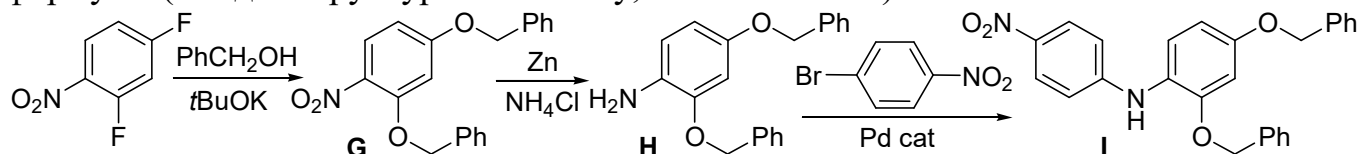
Задача 1 (авторы Авраменко Н.Н., Горлова А.А.)

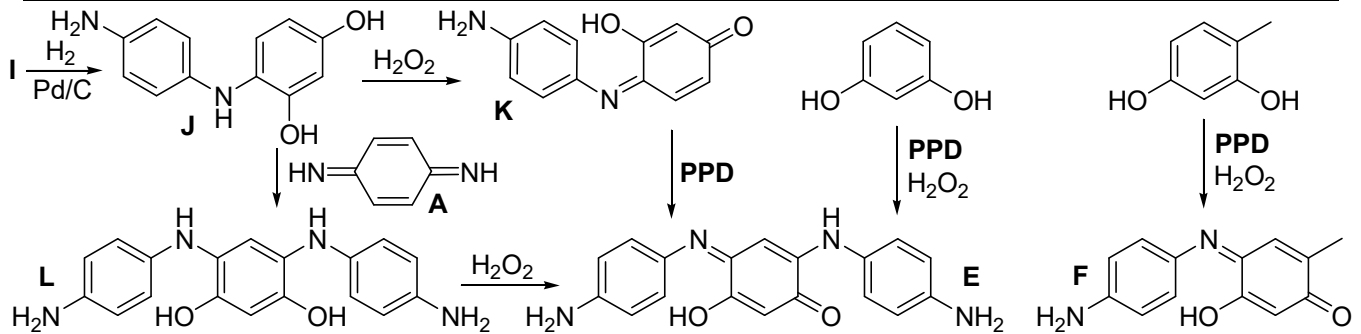
1. Исходя из условия задачи легко догадаться, что соединение **A** – это хинондиимин. К этому можно также прийти логически. Исходя из брутто формулы, конечное соединение **C** отличается от трех молекул первоначального на 6 атомов водорода (всего 6-электронное окисление). Значит на первом этапе происходит двухэлектронное окисление и брутто-формула соединения **A** – $C_6H_6N_2$. Единственным вариантом может быть аналог хиноидной структуры для парааминоанилина. Следующий этап – ароматическое электрофильное замещение в парааминоанилине. Заместители располагаются с сохранением центра инверсии – то есть замещение происходит во 2 и 5ом положении. Соединение **C** – продукт двухэлектронного окисления. Из всех возможных татутомеров содержит два типа обменных атомов водорода только приведенная структура. Структура **D** аналог структуры **C**. Главное учесть, что электрофильным является атом азота (каждая структура по 0.75 балла, всего 3 балла).



2. Структуру соединения **E** легче газгадать если расшифровать схему синтеза соединения **J**. В исходном соединении находится два подвижных атома фтора, которые могут меняться на два бензилокси фрагмента с образованием **G**. Затем происходит восстановление нитрогруппы давая **H**. Следующей стадией является C-N сочетание по Бучвальду-Хартвигу с образованием бисариламина **I**. На следующей стадии каталитического гидрирования происходит восстановление нитрогруппы с одновременным снятием двух бензильных защитных групп с атомов кислорода. Структура соединения **J** также проверяется по брутто-формуле. Дальнейшее превращение **J** в **E** может происходить двумя путями. В первом случае происходит электрофильная атака хинондиимина **A** на соединение **J** с образованием соединения **L** (так называемое лейко-основание), которое при окислении дает краситель **E**. Альтернативно **J** может окислиться до хинонимина **K**, который присоединяет молекулу PPD давая **L**.

На данном этапе, понимая в каких положениях резорцина протекает замещение, можно прийти к выводу о структуре **F** (одно положение заблокировано метильной группой). В правильности предположения можно убедиться с помощью брутто – формулы (каждая структура по 1 баллу, всего 8 баллов).





3,4. Написать искомые структуры при решении пункта 2 в данном пункте не составит труда (стоит обратить внимание, что кето-хиноидная структура более предпочтительна чем имино-хиноидная структура). Для начала необходимо определить сопряженные цвета, которые соответствуют энергии, что поглощается. Таким образом одна группа имеет цвета – фиолетовый, зеленый; вторая – фиолетовый и оранжевый. Как видно, второй группе соответствуют большие длины волн, чем второй. Известно, что амино и имино группы способствуют большему батохромному сдвигу чем соответствующие кислород содержащие группы. Тогда производные *para*-аминоанилина поглощают фиолетовый и оранжевый свет, а *para*-аминофенола - фиолетовый, зеленый. Из аналогичных соображений можно определить цвета внутри каждой группы. Большое количество аминогрупп в исходном соединении способствует большему батохромному сдвигу. Структуры соединений и их цвета приведены ниже (правильное определение всех структур по 0.5 баллов – 2 балла, правильное определение цветов в каждой серии по 1 баллу – 2 балла; всего 4 балла).

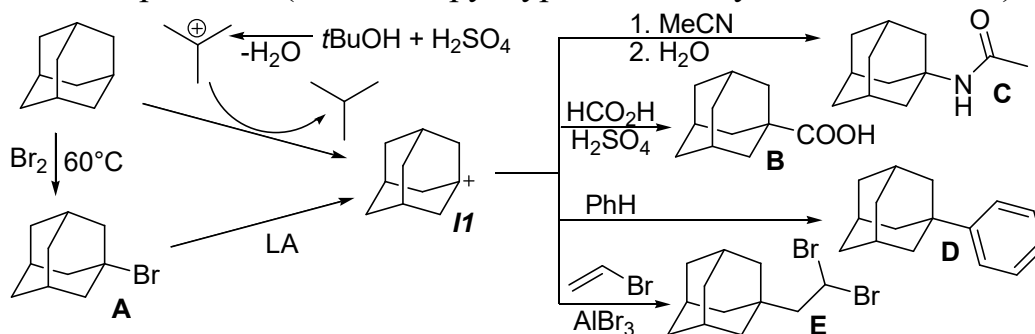
	1	2
	 Желтый	 Синий
	 Желтый	 Красный

Литература

- Robbins, Clarence R. (2012). *Chemical and Physical Behavior of Human Hair || Dyeing Human Hair.*, 10.1007/978-3-642-25611-0(Chapter 7), 445–488. doi:10.1007/978-3-642-25611-0_7
- Morel, Olivier J. X.; Christie, Robert M. (2011). *Current Trends in the Chemistry of Permanent Hair Dyeing.*, 111(4), 2537–2561. doi:10.1021/cr1000145
- Vel Leitner, N. Karpel; Berger, P.; Legube, B. (2002). *Oxidation of Amino Groups by Hydroxyl Radicals in Relation to the Oxidation Degree of the α -Carbon.* *Environmental Science & Technology*, 36(14), 3083–3089. doi:10.1021/es0101173
- Bailey, Aaron D.; Murphy, Bryan P.; Guan, Hairong (2016). *Mechanistic Insights into Oxidative Oligomerization of p-Phenylenediamine and Resorcinol.* *The Journal of Physical Chemistry A*, (), acs.jpca.6b08571–. doi:10.1021/acs.jpca.6b08571
- Lerner, L. (2011). *Identity of a Purple Dye Formed by Peroxidic Oxidation of p-Aminophenol at Low pH.* *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(35), 9901–9910. doi:10.1021/jp2045806

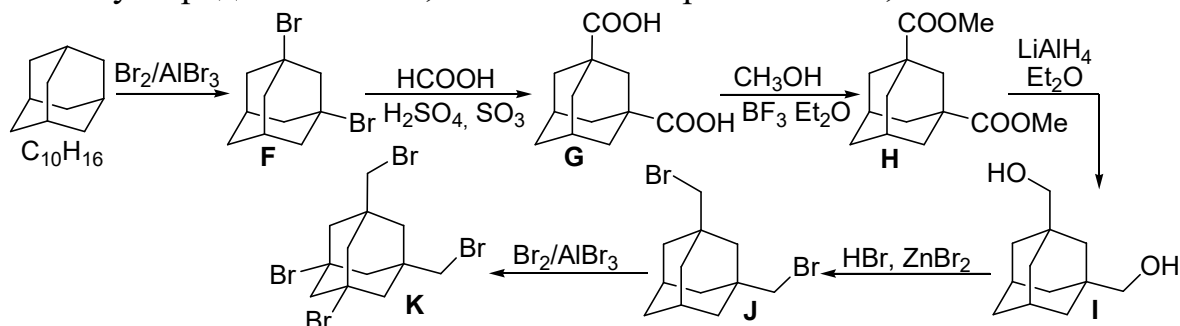
Задача 2 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Рассчитаем количество атомов брома, которое “вошло” в молекулу адамантана при его бромировании $C_{10}H_{16-x}Br_x$: $12 \cdot 10 / (12 \cdot 10 + 16 - x + 80x) = 0.5583$, $x = 1$. Таким образом, **A** – это монобромадамантан. Таких веществ теоретически возможно два, однако исходя из приведенной в условии симметрии **A** (ось третьего порядка) однозначно определяется, что **A** – это 1-бромадамантан. Дальнейшее решение этой задачи состоит в определении интермедиата **II**. Обработка бромпроизводных кислотами Льюиса, как правило, протекает через образование карбокатионов. Эта гипотеза также подтверждается тем, что такая же частица образуется из адамантана в системе $tBuOH - H_2SO_4$. В данной системе за счет дегидратации образуется трет-бутил карбокатион, который реагирует с адамантаном с переносом гидрид-иона и образованием изобутана. Итак, **II** – соответствующий карбокатион. Тогда легко расшифровываются **D** и **E** (смотри схему ниже). Сложность могут вызвать соединения **B** и **C**. Для расшифровки **B** (брутто формула $C_{11}H_{16}O_2$) интуитивно хочется нарисовать реакцию карбокатиона с формиат анионом с образованием соответствующего формиата, содержание углерода в котором соответствует условию. Однако формиаты легко гидролизуются. Итак, **B** это изомер соответствующего формиата $C_{11}H_{16}O_2$. С сохранением адамантанового скелета есть единственная возможность – это 1-адамантан карбоновая кислота. Ее образование из адамантана происходит через образование адамантильного катиона, который впоследствии подвергается карбонилированию монооксидом углерода, генерируемым *in situ* при взаимодействии муравьиной и серной кислот. **C** – это соответствующий ацилированный 1-адамантил амин. Его образование происходит через атаку катиона на молекулу ацетонитрила с последующим гидролизом (каждая структура по 1 баллу, всего 6 баллов).



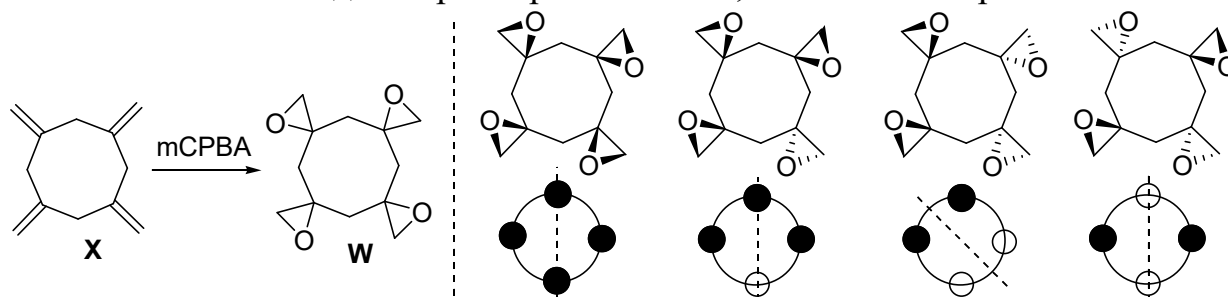
2. Синтез **X** начинается с реакции бромирования адамантана с получением **F**. Исходя из содержания углерода, рассчитываем количество атомов брома, которые были введены в молекулу $C_{10}H_{16-x}Br_x$: $12 \cdot 10 / (12 \cdot 10 + 16 - x + 80x) = 0.4085$, $x = 2$. Несмотря на то, что существует несколько дибромпроизводных, образовываться будет только одно соединение, где бром замещает третичные углеродные атомы. Далее атомы брома замещаются на карбоксильные группы (соединение **G**). К данному выводу можно прийти после решения первого блока задачи. Даже не зная этой реакции о введении карбоксильной функции можно догадаться, так как потом происходит классический процесс образования сложного эфира **H** и его восстановления до спирта **I**. Но и также это должно следовать из того, что это единственная стадия, где можно получить необходимый прирост в 2 атома углерода. Спирт **I** потом нуклеофильно дает соответствующее дибромпроизводное **J**. Последующее бромирование приводит к добавлению 2 атомов брома к третичным атомам углерода с образованием **K**. Именно о таком продукте свидетельствует данное

содержание углерода в нем и то, что его симметрия такая же, как и в **F**.



Следующее превращение **K** в **X** достаточно нетривиальное. Оптимальным будет расшифровать соединение **X** из его спектральных данных. То, что **X** имеет всего два синглета в ^1H ЯМР спектре с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 говорит о его высокой симметрии. Из его брутто-формулы $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ следует, что каждый синглет содержит по 8 эквивалентных протонов. Этого можно достичь следующим образом. **X** имеет ось симметрии 8-го порядка или симметрию кубана (в каждой группе по 1-му протону). Альтернативно если протоны в группах по 2 – то это ось симметрии 4-го порядка или симметрия тетраэдра. Второй случай невозможен из-за количества атомов углерода, а первый как раз распределяет 12 углеродов в 3 группы по 4. Учитывая условие, что это моноциклическое соединение однозначно приходим к его структуре (смотри рисунок). На самом деле это вещество из-за того что не плоское не имеет оси симметрии 4-го порядка, но из-за быстрого перехода конформаций спектрально оно ведет себя как вещество именно с такой симметрией. Его окисление дает тетраэпоксид **W** (каждая структура по 1 баллу, всего 8 баллов).

3. Теоретически возможно образование 4-х диастереомеров вещества **W**. Они изображены на рисунке. Для упрощения представления этого можно представить, что молекула **X** плоская и лежит в плоскости листа. При эпоксицировании атом кислорода к двойной связи может подходить “над листом” (схематически черный закрашенный кружок) или “под листом” (назакрашенный кружок). Итак, топологически возможно только 4 варианта. Среди всех этих вариантов невозможно возникновения хиральности. В каждом случае в молекуле существуют элементы симметрии несовместимые с хиральностью. На схеме штриховой линией указаны плоскости симметрии (правильное количество диастереомеров 0.5 балла, количество хиральных 0.5 балла).

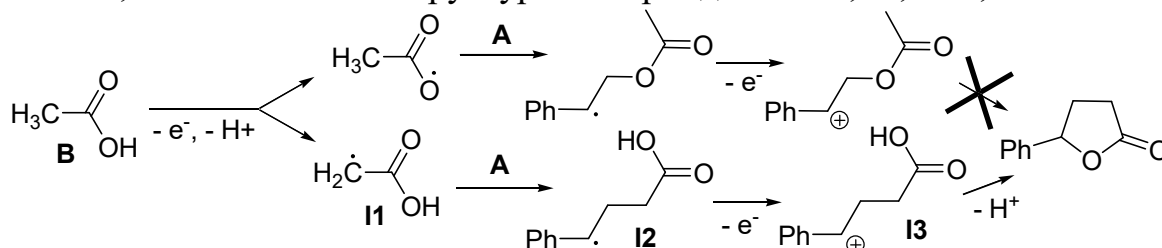


Литература

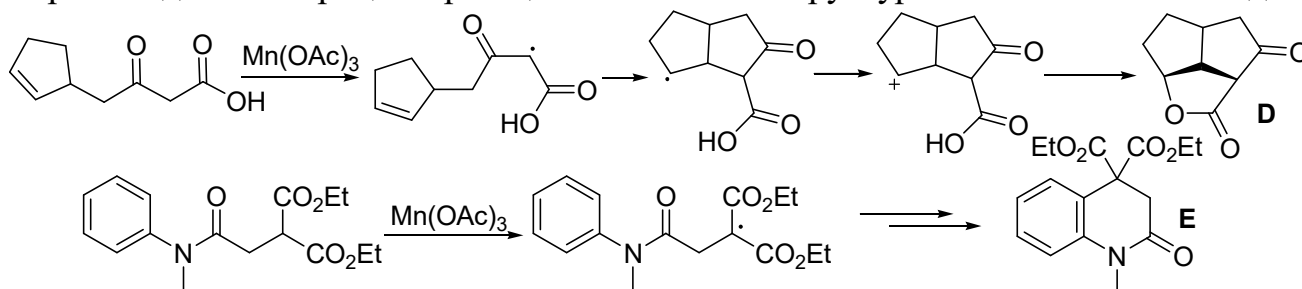
1. Averina, I. Fort, Raymond C.; Schleyer, Paul von R. (1964). Adamantane: Consequences of the Diamondoid Structure. *Chemical Reviews*, 64(3), 277–300. doi:10.1021/cr60229a004
2. Elena B.; Sedenkova, Kseniya N.; Bakhtin, Stanislav G.; Grishin, Yuri K.; Kutateladze, Andrei G.; Roznyatovsky, Vitaly A.; Rybakov, Victor B.; Butov, Gennady M.; Kuznetsova, Tamara S.; Zefirov, Nikolay S. (2014). *symm-Tetramethylenecyclooctane: En Route to Polyspirocycles*. *The Journal of Organic Chemistry*, 79(17), 8163–8170. doi:10.1021/jo501380y

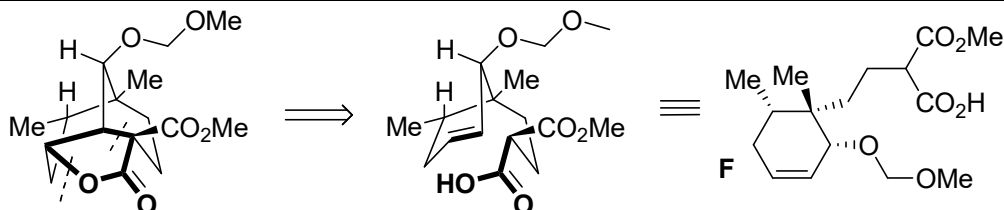
Задача 3 (авторы Бахтин С.Г., Волочнюк Д.М.)

1,2. Из данных условия состав углеводорода **A** легко рассчитать ($\nu_C : \nu_H = (92.29/12) : (7.71/1) = 1 : 1$). Тогда эмпирическая формула углеводорода C_xH_x . Исходя из структуры продукта, можно предположить, что это может быть C_2H_2 (ацетилен), C_6H_6 (бензол) или C_8H_8 (стирол). Бензол сразу отбрасывается, так как не окисляется $KMnO_4$. Также отбрасывается ацетилен, который в кислой среде окисляется $KMnO_4$ до CO_2 . Остается единственный вариант **A** – это стирол, который окисляется до бензойной кислоты $PhCOOH$, что однозначно подтверждается расчётом ($\nu_C : \nu_H : \nu_O = (68.85/12) : (4.92/1) : (26.23/16) = 7 : 6 : 2$). Для расшифровки соединения **B** необходимо проанализировать фрагмент, который появился в структуре лактона по сравнению со структурой стирола. Это $-CH_2COO-$, что с учетом того что в процессе произошло двойное одноэлектронное окисление однозначно приводит к тому что **B** – уксусная кислота. Тогда можно расшифровать интермедиаты данного превращения. **I1** образуется из уксусной кислоты за счет отрыва H^+ и электрона. Значит **I1** – это радикал. Тогда для него можно представить 2 структуры. Стадия образования интермедиата **I2**, согласно условию, является присоединением образовавшегося радикала по $C=C$ -связи стирола. Такое присоединение должно протекать с образованием радикала, в котором радикальный центр сосредоточен на бензильном атоме углерода, поскольку это обеспечивает его сопряжение с бензольным ядром. Отрыв электрона от полученного радикала приведет к образованию соответствующего карбокатиона, циклизация одного из них приведет к образованию необходимого лактона (по 1 баллу за структуры **A**, **B**, **C**, всего 3 балла; по 0.5 баллов за структуры интермедиатов **I1**, **I2**, и **I3**, всего 1.5 балла).

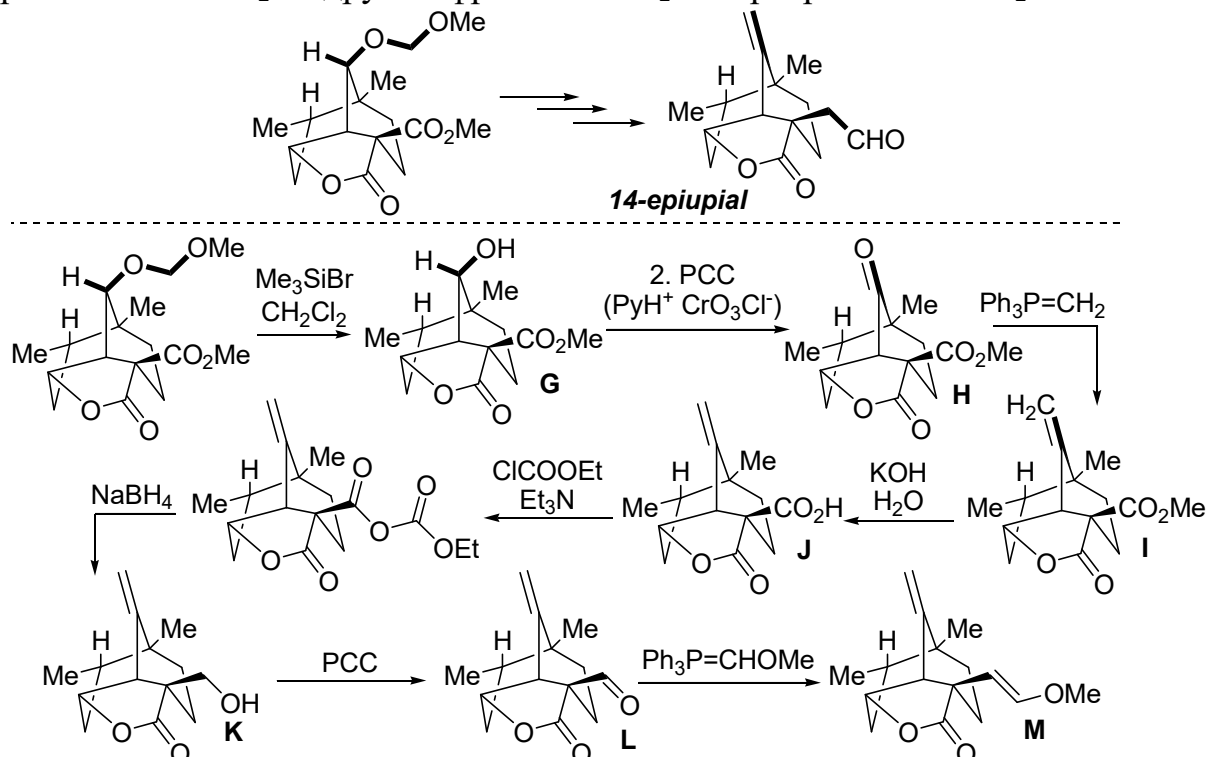


Для расшифровки соединений **D** и **E** также необходимо привлечь механистическую логику. В случае производных β -дикарбонильных соединений радикал генерируется между двумя карбонильными группами (стабилизация за счет двойного сопряжения). Данные реакции представляют собой генерирование соответствующего радикала в α -положении к карбоксильной группе с последующим его превращением. В случае соединения **D** происходит присоединение по двойной связи с замыканием лактонного цикла. В случае соединения **E** соответствующий радикал атакует ароматическое ядро по аналогии с реакцией образования **P2P**. Для расшифровки соединения **F** кроме полученных знаний в предыдущих пунктах нужно применить ретросинтетический подход. А именно в структуре продукта распознать лактонный фрагмент и связи, которые создались в процессе реакции. После этого структура **F** становится очевидной.





Последующая расшифровка схемы требует внимательного анализа структуры в начале последовательности превращений и конечной. Здесь можно заметить, что произошло всего два изменения. В первом случае фрагмент $C(H)OCH_2OMe$ превратился в $C=CH_2$. В другом фрагмент CO_2Me превратился в CH_2CHO .



Далее задача сводится к знаниям о превращениях функциональных групп в органических соединениях. **Получение G**. Снятие MOM защиты с гидроксильной группы. **Стадия G** → **H**. Окисление спирта в соответствующий кетон. **Стадия H** → **I**. Реакция Виттига. **Стадия I** → **J**. Гидролиз метилового эфира. **Стадия J** → **K**. Активация карбоксильной группы переводением в смешанный ангидрид и его восстановление $NaBH_4$ до соответствующего спирта. **Стадия K** → **L**. Окисление спирта до альдегида. **Стадия L** → **M**. Реакция Виттига которая приводит к виниловому эфиру. Гидролиз последнего дает финальный юпиаль (по 1 баллу за структуры **D**, **E**, **G** – **M**, всего 9 баллов; структура **F** – 1.5 балла).

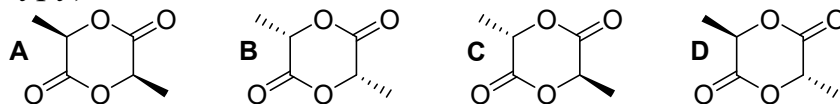
Литература

- Melikyan, Gagik G. (2004). *Organic Reactions || Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions Promoted by Trivalent Manganese*, 10.1002/0471264180. doi:10.1002/0471264180.or049.03
- Mondal, Manoj; Bora, Utpal (2013) *RSC Advances*, 3(41), 18716. doi:10.1039/C3RA42480D
- Corey, E. J.; Kang, Myung Chol (1984). *J. Am. Chem. Soc.* 106(18), 5384. doi:10.1021/ja00330a076
- Paquette, L. A., Schaefer, A. G., & Springer, J. P. (1987). *Tetrahedron*, 43(23), 5567. doi:10.1016/s0040-4020(01)87738-3

РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

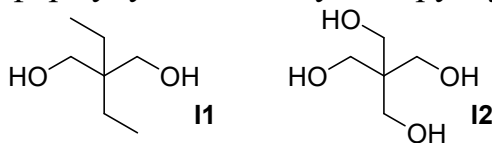
Задача 1 (авторы Илиевски Ф., Карпушкин Е.А.)

1. Вследствие присутствия двух хиральных атомов углерода возможны три изомера, так как **C** и **D** идентичные структуры (мезо-форма) (по 0.5 балла за количество изомеров и каждую структуру, всего 2 балла, штраф 0.5 балла за каждую неверную структуру).

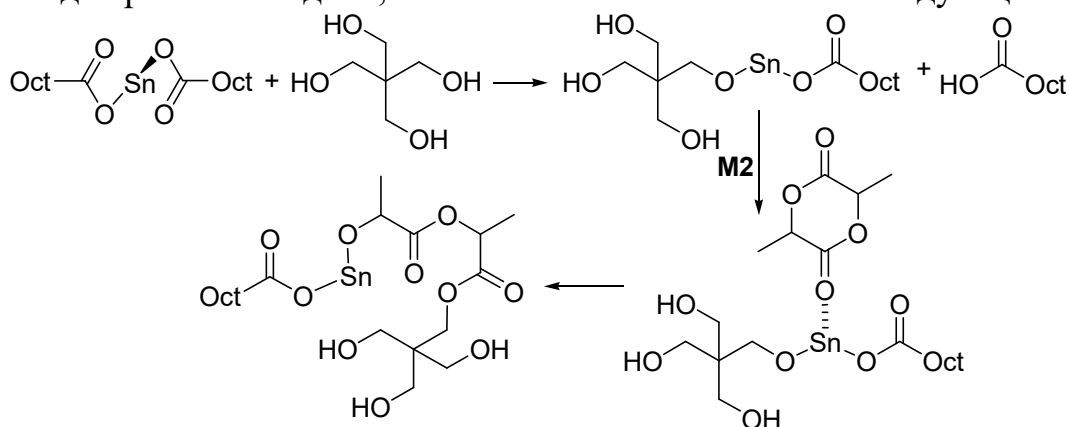


2. Гомоферментативное превращение глюкозы дает 2 молекулы молочной кислоты на одну молекулу моносахарида: глюкоза + 2АДФ + 2P_i → 2лактат + 2АТФ. Лактоза состоит из двух звеньев моносахаридов, каждый из которых может подвергаться брожению), 1 моль лактозы дает 4 моль молочной кислоты, при димеризации превращающиеся в 2 моль лактида **M2**. 1 кг (1000 / 342.12 = 2.92 моль) лактозы можно превратить в 5.85 моль **M2** (5.85 · 144.13 = 843 г). Принимаются также реакции гетероферментативного превращения (глюкоза + АДФ + P_i → лактат + этанол + CO₂ + АТФ) и бифидобактериального брожения (2глюкоза + 5АДФ + 5P_i → 3ацетат + 2лактат + 5АТФ). (1 балл за реакцию, 1 балл за расчет, всего 2 балла).

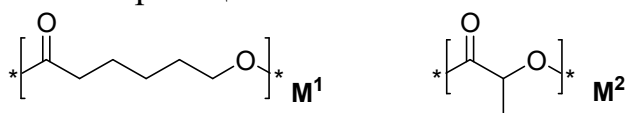
3. **I2** содержит меньше атомов углерода и больше атомов водорода, чем **M1** (C₆H₁₀O₂), значит, **I2** – насыщенная молекула (C_xH_{2x+2}O_y). Из сравнения с **M1** (C₆H₁₀O₂) следует, что, $x \leq 5$ и $2x + 2 \geq 12$, то есть $x = 5$. Далее, **I1** содержит больше атомов углерода и водорода, чем **I2**, хотя их молярные массы близки. Разница в массах (4 г/моль) может соответствовать замене двух атомов O в **I2** на CH₂ группы в **I1**, поэтому **I2** (C₅O_yH₁₂) содержит по крайней мере 3 атома O. Так как молярная масса последнего не превышает 144 г/моль (масса **M1**), молекула **I2** не может содержать больше 4 атомов O. С учетом перечисленных ограничений и присутствия в структуре двух типов атомов углерода в структуре, подходящее решение для **I2** – пентаэритрит (C₅H₁₂O₄). Тогда брутто-формула **I1** C₇H₁₆O₂. Структура **I1**, удовлетворяющая условию присутствия четырех типов атомов углерода в структуре – 2,2-диэтилпропан-1,3-диол (по 1 баллу за брутто-формулу, по 1 баллу за структуру, всего 4 балла).



Изобразим механизм присоединения **M2** в процессе полимеризации (это не обязательно для решения задачи, но может облегчить ответ на следующие вопросы):



4. а, б) В случае **M2** мономерное и повторяющееся звенья совпадают (каждая молекула мономера дает одно повторяющееся звено в структуре). Каждая молекула **M2** дает два идентичных повторяющихся звена:

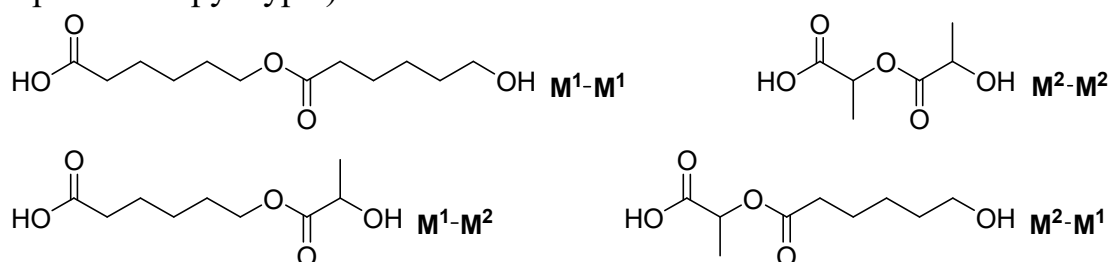


с) Каждая ОН группа в **I1** и **I2** может замещать OstCOO группу в октаноате олова и таким образом начинать рост полимерной цепи. Поэтому макромолекулы **P1** и **P2** состоят, соответственно, из 2 и 4 ветвей. Разумно предположить одинаковую реакционную способность ОН групп инициаторов, поэтому длины ветвей будут одинаковыми. В случае **P1** каждая ветвь состоит из $n/2$ мономерных звеньев ($n/4$ **M1** и $n/4$ **M2**, так как полимеризацию проводили в эквимольной смеси мономеров и их реакционная способность по условию одинакова). Так как каждая молекула **M2** дает два повторяющихся звена, каждая ветвь **P1** состоит из $n/4$ повторяющихся звеньев **M1** и $n/2$ повторяющихся звеньев **M2**. С учетом равной реакционной способности распределение звеньев по цепи случайное. Однако, учитывая что пара повторяющихся звеньев **M2** образуется из одной молекулы мономера, в цепи не может быть одиночных звеньев **M2**, разделенных **M1**. Окончательно, структура каждой ветви $[\text{M}^1_{n/4}\text{-ran-(M}^2_2)_{n/4}]$. Эти ветви связаны остатком **I1**, а на их концах находятся атомы водорода (после гашения смеси HCl). **P1** = $\text{H-}[\text{M}^1_{n/4}\text{-ran-(M}^2_2)_{n/4}\text{]-O-CH}_2\text{-C(C}_2\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-O-}[\text{M}^1_{n/4}\text{-ran-(M}^2_2)_{n/4}\text{]-H}$
Структура **P2** аналогична, но содержит 4 ветви, каждая из которых вдвое короче: **P2** = $\text{C}\{\text{CH}_2\text{-O-}[\text{M}^1_{n/8}\text{-ran-(M}^2_2)_{n/8}\text{]-H}\}_4$

д) Из структуры полимера следует, что каждая макромолекула **P2** содержит 4 CH_2 группы, относящиеся к соинициатору (8H), $4 \cdot n/8 = n/2$ повторяющихся звеньев **M1** (10H каждое, $10 \cdot 160/2 = 800\text{H}$ всего) и $4 \cdot 2 \cdot n/8 = n$ повторяющихся звеньев **M2** (4H каждое, $4 \cdot 160 = 640\text{H}$ всего). Таким образом, отношение интегральных интенсивностей сигналов **M1** : **M2** : **I2** равно $800 : 640 : 8 = 100 : 80 : 1$.

Альтернативное решение: так как при полимеризации с раскрытием цикла не выделяются побочные продукты, состав мономерных звеньев равен составу мономеров. При их равной реакционной способности макромолекула со степенью полимеризации 160 построена из 80 молекул **M1** (800H) и 80 молекул **M2** (640H). Они соединены остатком **I2**, включающим 4 метиленовые группы (8H). Таким образом, отношение интегральных интенсивностей сигналов **M1** : **M2** : **I2** равно $800 : 640 : 8 = 100 : 80 : 1$.

е) Разрыв основной цепи полимера происходит путем гидролиза сложноэфирных групп, и искомые димеры соответствуют диадам повторяющихся звеньев в структуре полимера. Повторяющиеся звенья (см. п. 4а) несимметричные. Однако, так как ионная полимеризация с раскрытием цикла региоселективна, в полимере невозможна изомерия диад по типу голова-хвост. Таким образом, для димеров возможны 4 структуры (заметьте, что димеры **M1-M2** и **M2-M1** различимы из-за несимметричной структуры):



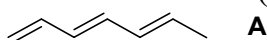
f) Каждое звено M^2 может иметь одну из хиральных структур (R или S), поэтому возможны 2 оптических изомера для M^1-M^2 и M^2-M^1 и 4 изомера для M^2-M^2 (R,R; R,S; S,R и S,S). Всего для димеров возможны $1 + 2 + 2 + 4 = 9$ изомеров с учетом оптических (по 0.5 балла за количество повторяющихся звеньев, по 0.5 балла за структуру повторяющихся звеньев, по 1 баллу за структуру полимеров, 1 балл за соотношение сигналов, по 0.25 балла за каждую структуру димера, 1 балл за количество оптических изомеров, всего 7 баллов).

Задача 2 (автор Гарифуллин Б.Н.)

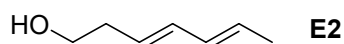
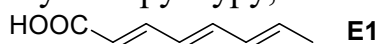
- $CH_2=C(CH_3)_2 + O_3 + (CH_3)_2S \rightarrow CH_2O + (CH_3)_2C=O + (CH_3)_2S=O$ (1 балл)
- При нейтральном озонлизе алкенов образуются карбонильные соединения. Если в качестве реагента выступают несимметричные ациклические полиненасыщенные алкены, то наименьшее число продуктов реакции равно трем, а как минимум один из продуктов содержит две карбонильные группы в отличие от двух других. Тем самым, вещества **B** – **D** не являются гомологами. Для варианта **A** (C_5H_8) продуктами выступают глиоксаль (**D**, 58 г/моль), ацетальдегид (**C**, 44 г/моль) и формальдегид (**B**, 30 г/моль). С учетом того, что молярные массы последовательных членов гомологических рядов, стартующих с формальдегида и глиоксаля, по определению отличаются на 14 г/моль (число x), а также ограничение молярной массы **A** можно предложить следующие неразветвленные структуры (по 1 баллу за структуру, всего 3 балла):

A	B	C	D
$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	$CH_2=O$	$CH_3-CH=O$	$O=CH-CH=O$
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$	$CH_2=O$	$CH_3-CH=O$	$O=CH-CH=O$
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$	$CH_3-CH=O$	$CH_3-CH_2-CH=O$	$O=CH-CH_2-CH=O$

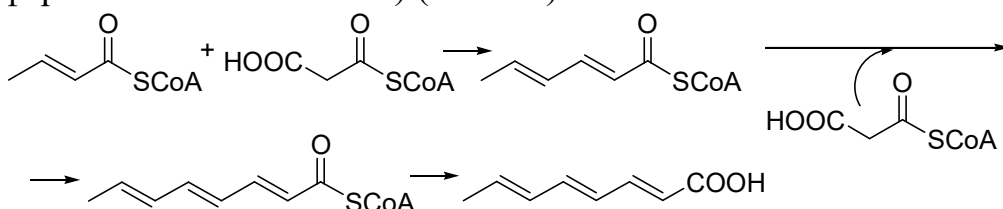
- Только в случае гепта-1,3,5-триена образуется неэквимольная смесь органических продуктов нейтрального озонлиза (1B:1C:2D). Отсюда (1 балл):



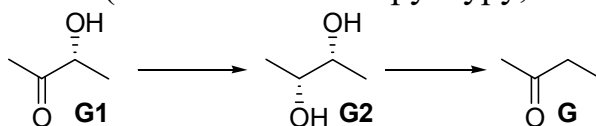
- Переход **E** → **A** может быть как декарбоксилированием (потеря CO_2), так и дегидратацией (потеря H_2O), поэтому можно предложить две структуры из множества изомерных (принимаются как правильные любые разумные изомеры **E1** и **E2**) (по 1 баллу за структуру, всего 2 балла):



- Нетрудно видеть, что приведенная в условии реакция может быть неоднократно повторена с участием дополнительных молекул малонил- CoA с образованием в конце цепочки тиоэфира непредельной жирной кислоты, содержащей 8 атомов C . Ферментативное отщепление $CoA-SH$ от тиоэфира приводит к структуре **E1**; при этом возможно только одно расположение карбоксильной группы (уходящие остатки кофермента **A** не показаны) (2 балла):

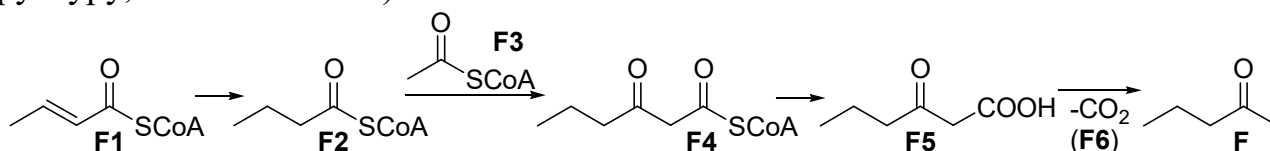


6. С учетом необходимости получения метилкетона в конце цепи, числа асимметрических атомов углерода, структуры метаболитов на пути к метилэтилкетону устанавливаются однозначно (по 0.5 балла за структуру, всего 1.5 балла):



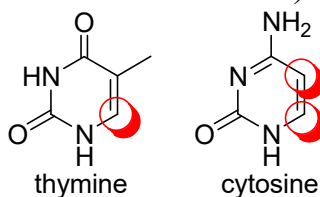
7. Вне зависимости от выбора **F1** и **F3** оба соединения будут содержать остаток кофермента А – сложной молекулы, включающей значительное число атомов С. Отсюда отщепление кофермента А будет происходить на второй и третьей стадии (**F** имеет малую молярную массу и не содержит остаток кофермента А). **F5** при этом будет содержать свободную карбоксильную группу, так что переход **F5** → **F** вполне может быть реакцией декарбоксилирования для получения кетона (по аналогии с биосинтезом **E**). С учетом того, что молекулы **F2** и **F4** отличаются на два атома углерода, **F3** – ацетил-СоА, а реакция **F2** + **F3** – конденсация с отщеплением свободного кофермента А, содержащего $19 + 2 = 21$ атом углерода (1 балл).

8. **F** содержит фрагмент $\text{CH}_3\text{-C(O)}$, поэтому на роль **F1** подходит кротонил-СоА, восстановление двойной связи в котором приводит к бутирил-СоА (**F2**). Дальнейшие стадии легко определяются из описанных выше соображений (по 0.5 балла за структуру, всего 3.5 балла):



Задача 3 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Главными пиримидиновыми основаниями, входящими в состав ДНК, являются цитозин и тимин. Метилироваться в них без ущерба системе водородных связей, формирующей дуплекс ДНК, могут атомы С-5 и С-6 (0.25 балла за выбор Т и С, по 0.25 балла за каждый верный атом С, всего 1 балл; штраф 0.25 балла за неверный атом, указание урацила или пуриновых оснований):

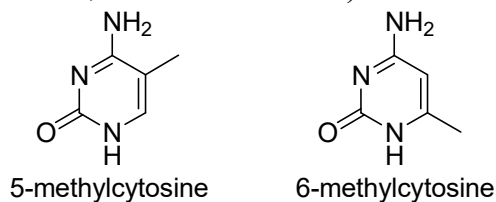


2. Так как метилирование азотистого основания фактически представляет собой замену атома Н на группу CH_3 , то к молекулярной формуле надо добавить CH_2 для получения формулы метилированного производного:

Основание	Формула основания	Формула метилированного производного
аденин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5$
гуанин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$
тимин	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
цитозин (С)	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$

Нетрудно видеть, что четырехчленная арифметическая прогрессия числа атомов имеет место только в случае метилцитозина (для аденина – трехчленная). Для Y с учетом

ответа на предыдущий вопрос возможны два варианта структуры (по 0.5 балла за структуру и расчет/обоснование, всего 1.5 балла):

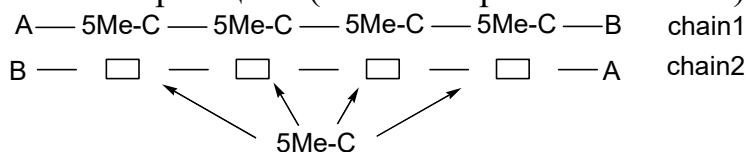


3. С учетом палиндромности динуклеотида и возможности метилирования обеих цепей ДНК, нуклеозид Z образован гуанином как участником уотсон-криковской пары С–G (сумма молярных масс остатков двух этих азотистых оснований – 492.45 г/моль). При переходе С → 5-МеС молярная масса увеличивается на 16.03 г/моль. Тогда:

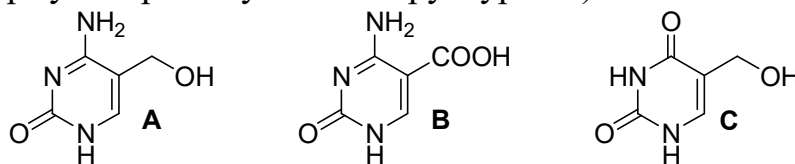
$$\frac{492.45 \cdot n + 16.03 \cdot m}{492.45 \cdot n} = 1.0203$$

Решая, получаем, что $\frac{n}{m} = 1.60$, что соответствует соотношению 8 к 5 (или кратные этому соотношения, например 16 к 10). В наиболее простом случае из 8 динуклеотидов в 5 имеются метильные метки, а соотношение Y/X равно 5/3 (3 балла).

4. Так как мы имеем дело с двухцепочечной ДНК, то в каждой исходной цепи находятся по четыре цитозина. Метилирование цитозина по С-5 не изменяет число водородных связей в дуплексе с гуанином, поэтому гуанину все равно с кем спариваться – С или 5-МеС. Для случая, когда в одной цепи все четыре цитозина метилированы, а в другой – только один, возможны четыре варианта расположения единственного 5-МеС во второй цепи (имеет направление 5' → 3') (2 балла).



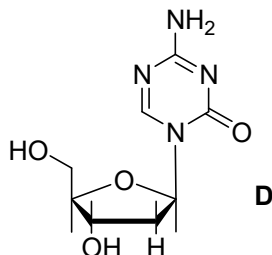
5. Из указанных в условии массовых долей элементов нетрудно найти молярные соотношения O:N для каждого из соединений: 2:3 (A), 1:1 (B) и 3:2 (C). Ориентируясь на молекулярные формулы главных азотистых оснований и стартовую структуру (Y), можем найти по остатку молярной массы число атомов С и Н в этих соединениях: C₅H₇N₃O₂ (A), C₅H₃N₃O₃ (B) и C₅H₆N₂O₃ (C). Обратим внимание, что одним из продуктов деметилирования Y выступает тимин что однозначно указывает на то, что Y – 5-метилцитозин. Структура A с учетом информации об одностадийности перехода Y → A и общего вектора на деметилирование устанавливается однозначно. B является типовым метаболитом в завершении процесса окисления –CH₂–OH группы. C отличается от A заменой NH₂-группы на атом кислорода, что соответствует дезаминированию до производного тимина (по 1 баллу за каждую структуру, всего 3 балла; штраф 0.5 балла за отсутствие расчета; по 0.25 балла за молекулярные формулы при отсутствии структурных)



6. Для образования искомым метаболитов требуются как минимум три ферментативных типа реакций: дезаминирование (метаболит C), гидрокислирование (все три метаболита) и декарбоксилирование (логичное завершение процесса

деметилования для возвращения к цитидину). В комбинации эти три процесса могут приводить ко всем трем главным пиримидиновым азотистым основаниям – С, Т и U (по 0.5 балла за каждое основание, всего 1.5 балла).

7. Исходя из условия, соединение **E** – дезоксирибоцитидин. Для предотвращения метилирования по С-5 необходима модификация данного атома. При этом присоединение какой-либо группы к С-5 приведет к значительному увеличению молярной массы **D** по сравнению с **E**, в то время как они фактически совпадают. Единственный вариант – замена С-5 (с присоединенным водородом) в гетероцикле на атом азота (2 балла), дающая 5-азацитидин:



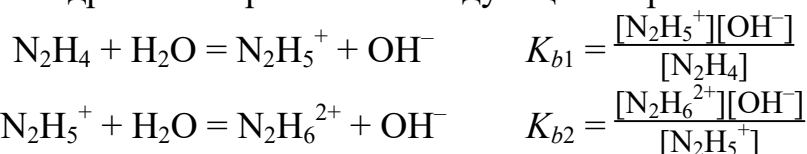
8. **D** гидролизуется в кислой среде желудка по N-гликозидной связи (1 балл).

РАЗДЕЛ III. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Швед А.М.)

1. Простейшее основание со степенью окисления азота -3 – это аммиак, NH_3 (0.5 балла). Разнице молекулярных масс 16 может соответствовать атом кислорода, что действительно соответствует основанию со степенью окисления азота -1 гидроксиламину, NH_2OH (0.5 балла). Основные свойства этих соединений обусловлены наличием неподелённой электронной пары на атоме азота, который за счёт этого способен присоединять протон. Основность увеличивается в ряду $\text{NH}_2\text{OH} < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_3$ (0.5 балла), что связано с уменьшением акцепторного окружения атома азота и, как следствие, с увеличением электронной плотности на атоме азота (всего 1.5 балла).

2. Константы основности гидразина выражаются следующим образом:



Тогда константа кислотности иона гидразония по первой ступени (0.5 балла):

$$\text{N}_2\text{H}_6^{2+} = \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}^+ \quad K_{a1} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{H}^+]}{[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+]}{K_{b2}} = \frac{K_w}{K_{b2}}$$

$$\text{p}K_{a1} = \text{p}K_a(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) = \text{p}K_w - \text{p}K_{b2} = 14 - 15.10 = -1.10$$

И аналогично по второй ступени (0.5 балла, всего 1 балл):

$$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}^+ \quad K_{a2} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4][\text{H}^+]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+]}{K_{b1}} = \frac{K_w}{K_{b1}}$$

$$\text{p}K_{a2} = \text{p}K_a(\text{N}_2\text{H}_5^+) = \text{p}K_w - \text{p}K_{b1} = 14 - 5.90 = 8.10$$

3. Так как константы основности гидразина отличаются практически на 9 порядков, то можно учесть диссоциацию гидразина лишь по первой ступени. Более того, даже по первой ступени гидразин довольно слабое основание, а раствор не очень разбавленный. Тогда можно считать, что равновесная концентрация N_2H_4 равна его исходной концентрации. Отсюда получаем (всего 2.5 балла):

$$K_{b1} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{OH}^-]}{[\text{N}_2\text{H}_4]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} \cdot c}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(\sqrt{K_{b1} \cdot c}) = 14 + \lg(\sqrt{10^{-5.90} \cdot 0.30}) = 10.8$$

4. а) При добавлении к 0.30M раствору гидразина меньшего объёма HCl такой же концентрации часть гидразина реагирует с HCl с образованием соли $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$. В результате в растворе образуется смесь N_2H_4 и $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ с концентрациями:

$$c(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{0.30 \cdot V - 0.30 \cdot 0.5V}{V + 0.5V} = 0.10 \text{ (M)}$$

$$c(\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}) = \frac{0.30 \cdot 0.5V}{V + 0.5V} = 0.10 \text{ (M)}$$

Данная смесь представляет собой буферный раствор (N_2H_4 является слабым основанием, а $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ выполняет функцию сопряжённой кислоты). pH буферных растворов рассчитывается по формуле (всего 2.5 балла):

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{N}_2\text{H}_5^+) + \lg \frac{c(\text{N}_2\text{H}_4)}{c(\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl})} = 8.10 + \lg \frac{0.10}{0.10} = 8.10$$

б) При добавлении к гидразину кислоты такого же объёма, а значит и такого же мольного количества, образуется раствор N_2H_5Cl с концентрацией:

$$c(N_2H_5Cl) = \frac{0.30 \cdot V}{V + V} = 0.15 \text{ (M)}$$

Данный раствор можно считать раствором слабой одноосновной кислоты с константой кислотности $K_a(N_2H_5^+) = K_{a2}$, т.к. гидролиз $N_2H_5^+$ с образованием $N_2H_6^{2+}$ характеризуется несравнимо меньшей константой K_{b2} . Так как K_{a2} очень мала, а раствор не очень разбавленный, то можно считать равновесную концентрацию $N_2H_5^+$ примерно равной концентрации N_2H_5Cl . Тогда (всего 2.5 балла):

$$K_a(N_2H_5^+) = \frac{[N_2H_4][H^+]}{[N_2H_5^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{c} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot c}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(\sqrt{K_{a2} \cdot c}) = -\lg(\sqrt{10^{-8.1} \cdot 0.15}) = 4.46$$

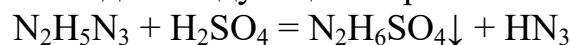
с) При добавлении к гидразину вдвое большего количества кислоты формально можно считать, что образуется $N_2H_6Cl_2$ с концентрацией:

$$c(N_2H_6Cl_2) = \frac{0.30 \cdot V}{V + 2V} = 0.10 \text{ (M)}$$

Реально же в растворе будет находиться смесь 0.10M N_2H_5Cl и 0.10M HCl , т.к. по первой ступени $N_2H_6^{2+}$ – сильная кислота. Ввиду очень большой разницы констант диссоциации по первой и второй ступени вторую можно не учитывать. Тогда используем формулу для расчёта pH сильной кислоты (всего 2.5 балла):

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg c = -\lg 0.10 = 1.00$$

5. Уравнение реакции выглядит следующим образом:



Начальные количества веществ:

$$n(N_2H_5N_3)_0 = \frac{m}{M} = 3.0 \text{ г} / 75 \text{ г/моль} = 0.040 \text{ моль}$$

$$n(H_2SO_4)_0 = cV = 2M \cdot 0.020 \text{ л} = 0.040 \text{ моль}$$

Количество выпавшего в осадок продукта:

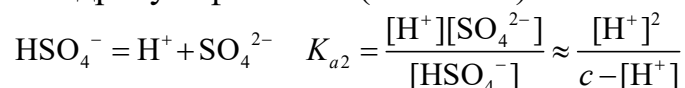
$$n(N_2H_6SO_4) = \frac{m}{M} = 3.7 \text{ г} / 130 \text{ г/моль} = 0.0285 \text{ моль}$$

Конечный состав раствора объёмом $V = 20 \text{ мл} + 25 \text{ мл} = 45 \text{ мл}$ (по 0.5 балла за концентрации веществ):

$$c(N_2H_5HSO_4) = \frac{n(N_2H_5N_3)_0 - n(N_2H_6SO_4)}{V} = \frac{(0.040 - 0.0285) \text{ моль}}{0.045 \text{ л}} = 0.256M$$

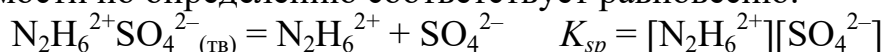
$$c(HN_3) = \frac{n(N_2H_5N_3)_0}{V} = \frac{0.040 \text{ моль}}{0.045 \text{ л}} = 0.889M$$

Концентрации HSO_4^- и HN_3 одного порядка, но константа диссоциации гидросульфат-иона более чем на 2 порядка превышает константу диссоциации азидоводородной кислоты. Таким образом, более сильная кислота HSO_4^- подавляет диссоциацию более слабой HN_3 и кислотность раствора определяется главным образом диссоциацией гидросульфат-иона (0.5 балла):



$$[H^+] = \frac{-K_{a2} + \sqrt{K_{a2}^2 + 4K_{a2}c}}{2} = \frac{-10^{-1.99} + \sqrt{(10^{-1.99})^2 + 4 \cdot 10^{-1.99} \cdot 0.256}}{2} = 0.046 \text{ (M)}$$

Произведение растворимости по определению соответствует равновесию:



Для расчёта равновесной концентрации $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ можно считать, что в кислой среде происходит частичное протонирование N_2H_5^+ , в то время как его диссоциация подавлена диссоциацией сильной кислоты HSO_4^- . Тогда (0.5 балла):

$$K_a(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{H}^+]}{[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}]} = \frac{(c(\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4) - [\text{N}_2\text{H}_6^{2+}])([\text{H}^+])}{[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}]}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}] = \frac{c(\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4) \cdot [\text{H}^+]}{K_a(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) + [\text{H}^+]} = \frac{0.256 \cdot 0.046}{10^{1.10} + 0.046} = 9.32 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}$$

Концентрация сульфат-ионов уже ранее была принята равна концентрации H^+ при рассмотрении диссоциации HSO_4^- , т.е. $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}^+] = 0.046 \text{ M}$. Таким образом, произведение растворимости (0.5 балла, всего 2.5 балла):

$$K_{sp} = [\text{N}_2\text{H}_6^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 9.32 \cdot 10^{-4} \cdot 0.046 = 4.29 \cdot 10^{-5}$$

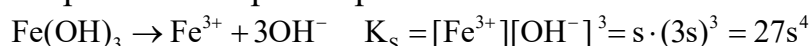
Задача 2 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. График 1 показывает, что растворимость вещества не зависит от pH; графики 2 и 4 показывают, что растворимость (точнее, логарифм концентрации) зависит линейно от pH, и график 3 состоит из двух сегментов, в нем достигается минимум растворимости. Уменьшение pH (увеличение $[\text{OH}^-]$) должно приводить к образованию осадка гидроксида, а значит, предельная концентрация металла должна уменьшаться. Значит, график 2 существует, а график 4 – не может существовать. Проанализируем график 3: растворимость сначала уменьшается, а потом растет, что характерно для металлов, образующих амфотерные гидроксиды. График 3 соответствует Al^{3+} . Натрий не образует осадка (произведение растворимости NaOH очень велико), поэтому его растворимость остается примерно одинаковой (график 1). График 2 соответствует Cu^{2+} (0.5 балла за правильный ответ, всего 2 балла).

2. Из графика видим, что до pH 5.0–5.5 и после pH 9.5–10 раствор не достигает насыщения при $c(\text{Al}_{\text{aq}}) = 0.010 \text{ M}$ (1 балл).

3. Возьмем любую точку на графике 2, например pH 8: $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{Cu}_{\text{aq}}) = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. При этих условиях раствор является насыщенным, так как при превышении концентрации катиона металла начинает образовываться осадок. Таким образом, $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (10^{-6})(10^{-6})^2 = 10^{-18}$ (1 балл).

4. Имея твердое ионное соединение, мы можем записать зависимость произведения растворимости от растворимости s :

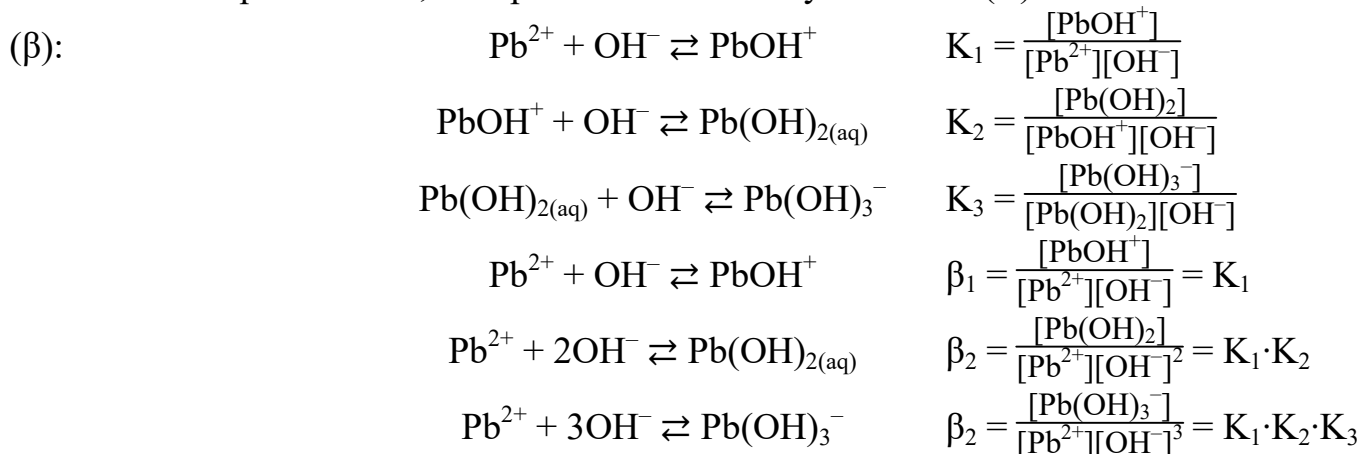


$$s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{3.8 \cdot 10^{-38}}{27}} = 1.94 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л}$$

Мы получили растворимость, равную $1.94 \cdot 10^{-10}$ моль/л, и на этом могли бы остановиться, но только не в случае гидроксида, ведь расчет показал, что концентрация OH^- равна $5.8 \cdot 10^{-10}$ моль/л, а это пренебрежимо мало по сравнению с концентрацией гидроксид-иона от автопротолиза воды. Значит, последний процесс выступает основным источником гидроксид-ионов, и мы можем считать, что эта концентрация равна 10^{-7} моль/л. В таком случае нам необходимо пересчитать растворимость осадка (2 балла):

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s \cdot (10^{-7})^3 = 3.8 \cdot 10^{-38} \Rightarrow s = 3.8 \cdot 10^{-17} \text{ моль / л.}$$

5. Запишем равновесия, которые описывают ступенчатые (K) и полные константы



Исходя из этих уравнений, мы можем получить значения K_1 и β_1 зная, что $K_1 = \beta_1$ и $K_1 K_2 = \beta_2$ получим, $\beta_1 = K_1 = \beta_2 / K_2 = 10^{7.5}$.

Учитывая, что по условию концентрации форм Pb(OH)^+ и Pb(OH)_3^- при максимальном осаждении одинаковы, запишем выражения для β_1 и β_3 :

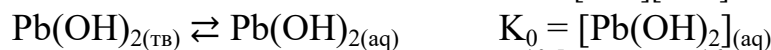
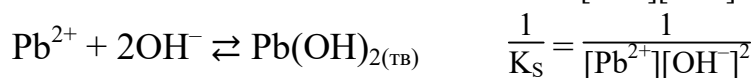
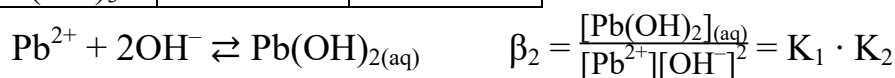
$$\left. \begin{aligned}
 \beta_1 &= \frac{[\text{PbOH}^+]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{PbOH}^+] = \beta_1 \cdot [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-] \\
 \beta_3 &= \frac{[\text{Pb(OH)}_3^-]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^3} \Rightarrow [\text{Pb(OH)}_3^-] = \beta_3 \cdot [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^3
 \end{aligned} \right\} \beta_1 \cdot [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-] = \beta_3 \cdot [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^3$$

$$\beta_1 = \beta_3 [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow K_1 = K_1 K_2 K_3 [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow K_2 K_3 = \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_w} \right)^2 = \left(\frac{10^{-10.75}}{10^{-14}} \right)^2 = 10^{6.5}$$

Зная из таблицы, что $K_2 = 10^3$, находим, что $K_3 = 10^{3.5}$. Таким образом $\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 10^{14}$ (1 балл за правильную константу, всего 4 балла):

Частица	$\log K_n$	$\log \beta_n$
Pb(OH)^+	7.5	7.5
Pb(OH)_2	3.0	10.5
Pb(OH)_3^-	3.5	14.0

6. (2 балла)



Найдем значение константы: $K_0 = [\text{Pb(OH)}_2]_{(\text{aq})} = \beta_2 \cdot K_S = 10^{10.5} \cdot 5.5 \cdot 10^{-16} = 1.74 \cdot 10^{-5}$

7. Запишем материальный баланс по свинцу, содержащемуся в растворе, и выразим общую концентрацию растворимого свинца через $[\text{Pb}^{2+}]$:

$$\begin{aligned}
 C(\text{Pb}_{\text{aq}}) &= [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb(OH)}^+] + [\text{Pb(OH)}_2]_{(\text{aq})} + [\text{Pb(OH)}_3^-] = \\
 &= [\text{Pb}^{2+}] + \beta_1 \cdot [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-] + \beta_2 \cdot [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 + \beta_3 \cdot [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^3 = \\
 &= [\text{Pb}^{2+}] (1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3) = \\
 &= [\text{Pb}^{2+}] (1 + 10^{7.5} \cdot 10^{-2.75} + 10^{10.5} \cdot 10^{-5.5} + 10^{14} \cdot 10^{-8.25}) = 7.19 \cdot 10^5 \cdot [\text{Pb}^{2+}]
 \end{aligned}$$

Теперь найдем концентрацию $[\text{Pb}^{2+}]$ в растворе:

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_S}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{5.5 \cdot 10^{-16}}{(10^{-2.75})^2} = 1.74 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Таким образом:

$$C(\text{Pb}_{\text{aq}}) = 7.19 \cdot 10^5 \cdot [\text{Pb}^{2+}] = 7.19 \cdot 10^5 \cdot 1.74 \cdot 10^{-10} = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Общая концентрация свинца превышает 10^{-6} моль/л, значит, полного осаждения не происходит (3 балла).

Задача 3 (автор Беклемишев М.К.)

1. Поскольку прореагировало x М исходных веществ, то образовалось x моль/л продуктов D и P. Тогда из выражения для константы имеем:

$$K = \frac{x + x}{(m - x) + (n - x)} = \frac{2x}{m + n - 2x}$$

Подставляя $x = K = 0.1$, получим:

$$0.1 = \frac{0.2}{m + n - 0.2}$$

Отсюда искомое условие: $m + n = 2.2$ моль/л (2 балла). Чтобы константа K была постоянной, сумма концентраций A и B должна быть равна этой величине.

2. Преобразуем выражение для константы из п. 1 к виду:

$$\frac{x}{m + n} = 0.5 \frac{K}{1 + K}$$

Рассматривая различные значения K , получим, что степень превращения $\alpha = \frac{x}{m + n}$

растет с увеличением K до 0.5 при $K \rightarrow \infty$. Ответ: 0.5, то есть при любых значениях константы степень превращения в реакции (1) не превысит половины (2 балла).

3. а) Уравнение диссоциации: $\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$, $K = ([\text{H}^+] + [\text{A}^-]) / [\text{HA}]$ (1 балл).

б) В растворе кислоты $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ и $K = 2[\text{H}^+] / [\text{HA}]$, величину $[\text{HA}]$ получим из выражения для материального баланса по кислоте: $c(\text{HA}) = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$. В итоге имеем: $[\text{H}^+] = K \cdot c(\text{HA}) / (K + 2)$ (1 балл).

с) При $K = 1$ и $c(\text{HA}) = 1$ $[\text{H}^+] = 0.33$, или $\text{pH} = 0.48$ (1 балл). При неучете $c(\text{HA}) = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$ будут получены величины $[\text{H}^+] = 0.50$ и $\text{pH} = 0.30$ (0.5 балла).

д) $K = ([\text{H}^+] + [\text{A}^-]) / [\text{HA}] = ([\text{H}^+] + [\text{A}^-]) / (c(\text{HA}) - [\text{A}^-])$; тогда

$[\text{H}^+] = K(c(\text{HA}) - [\text{A}^-]) - [\text{A}^-]$; концентрацию A^- рассчитываем из количества добавленной щелочи: $[\text{A}^-] = c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / (V_1 + V(\text{NaOH}))$, а при расчёте $c(\text{HA})$ учитываем разбавление: $c(\text{HA}) = c_0(\text{HA})V_1 / (V_1 + V(\text{NaOH}))$ (2 балла).

е) Получаемые значения pH (по 0.5 балла каждое, всего 1.5 балла):

Объем NaOH, мл	2	6	12
pH	0.087	0.269	0.602

4. а) Выражение для константы: $K_1 = ([\text{H}^+] + [\text{HA}^-]) / [\text{H}_2\text{A}]$, если других частиц в растворе нет, $[\text{H}^+] = [\text{HA}^-]$; принимая для слабой кислоты, что общая концентрация кислоты $c(\text{H}_2\text{A})$ равна равновесной $[\text{H}_2\text{A}]$, получим: $[\text{H}^+] = K_1 c(\text{H}_2\text{A}) / 2$, то есть тангенс угла наклона зависимости $[\text{H}^+]$ от $c(\text{H}_2\text{A})$ равен $K_1 / 2$, откуда $K_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ (2 балла).

б) Из вышеприведенного выражения для первой константы кислотности имеем $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-6}$, pH 5.3 (1 балл). Пренебрегая концентрацией гидроксид-ионов, запишем уравнение электронейтральности: $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HA}^-]$. Подставив $[\text{HA}^-] = K_1 c(\text{H}_2\text{A}) - [\text{H}^+]$, получим $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = K_1 c(\text{H}_2\text{A}) - [\text{H}^+]$. Подставляя известные величины: $[\text{Na}^+] = (5 \cdot 10^{-5}) / 25 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ и $c(\text{H}_2\text{A}) = 1 \cdot \frac{20}{25} = 0.8 \text{ М}$, получим $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, pH 5.5 (1.5 балла).

РАЗДЕЛ IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

1. Подставляем данные из таблицы в уравнение $k_{\text{obs}} = k_s + k_{\text{NO}_2^-}[\text{NO}_2^-]$: $1.404 \cdot 10^{-5} = k_s + 10^{-3} \cdot k_{\text{NO}_2^-}$ и $1.506 \cdot 10^{-5} = k_s + 1.5 \cdot 10^{-3} k_{\text{NO}_2^-}$. Решая систему уравнений, получаем $k_{\text{NO}_2^-} = (1.506 - 1.404) \cdot 10^{-5} / (1.5 - 1.0) \cdot 10^{-3} = 2.04 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (1 балл), $k_s = 1.404 \cdot 10^{-5} - 2.04 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 1.20 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (1 балл, всего 2 балла).

2. Из уравнения Вант-Гоффа $\ln(k_2/k_1) = E_a/R(1/T_1 - 1/T_2)$ находим $E_a = RT_1T_2 \ln(k_2/k_1) / (T_2 - T_1)$. Для маршрута, который идет через растворитель S: $E_a = 8.314 \cdot 303 \cdot 318 \cdot \ln(5 \cdot 10^{-5} / 1.2 \cdot 10^{-5}) / (318 - 303) = 76216 \text{ Дж/моль}$ (1 балл). Для маршрута, который идет через нуклеофил NO_2^- : $E_a = 8.314 \cdot 303 \cdot 318 \ln(6.25 \cdot 10^{-3} / 2.04 \cdot 10^{-3}) / (318 - 303) = 59795 \text{ Дж/моль}$ (1 балл, всего 2 балла).

3. Для гидролиза NaNO_2 : $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ константа гидролиза $K_b = K_w/K_a = 1.961 \cdot 10^{-11} = [\text{HNO}_2][\text{OH}^-]/[\text{NO}_2^-]$. Из уравнения материального баланса $[\text{NO}_2^-] = C^0 - [\text{HNO}_2] = C^0 - [\text{OH}^-]$, так как $[\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-]$ (1 балл). Тогда $1.961 \cdot 10^{-11} = [\text{OH}^-]^2 / (2.0 \cdot 10^{-3} - [\text{OH}^-])$. Решая квадратное уравнение $[\text{OH}^-]^2 + 1.961 \cdot 10^{-11}[\text{OH}^-] - 3.922 \cdot 10^{-14} = 0$, находим $[\text{OH}^-] = 1.98 \cdot 10^{-7}$; $\text{pOH} = 6.70$; $\text{pH} = 7.30$ (1 балл); $[\text{NO}_2^-] = 2.0 \cdot 10^{-3} - 1.98 \cdot 10^{-7} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (1 балл, всего 3 балла).

Среда близка к нейтральной, поэтому более точное значение pH можно получить, учитывая диссоциацию воды: $[\text{OH}^-] = K_w/([\text{H}^+] + C^0 K_b / (K_b + [\text{OH}^-]))$ и $[\text{OH}^-] = 2.22 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$, $\text{pH} = 14 + \lg(2.22 \cdot 10^{-7}) = 7.34$.

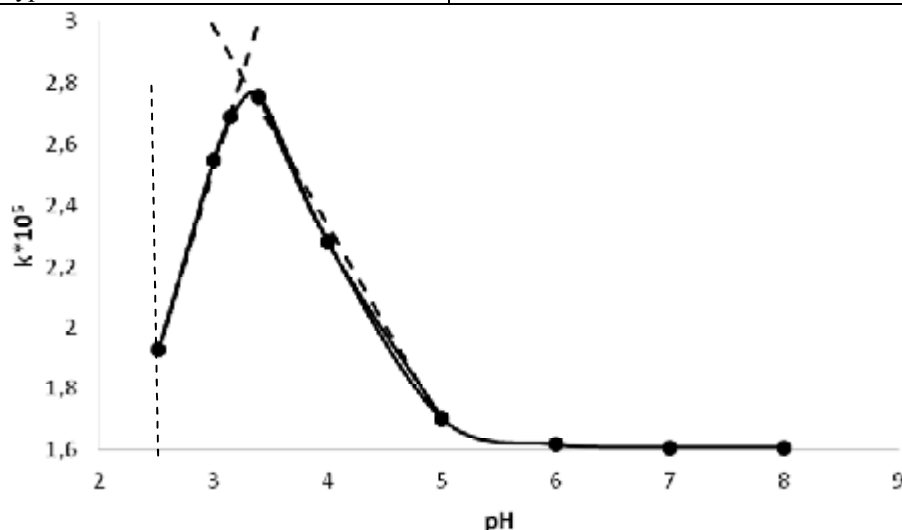
4. При выводе кинетического уравнения можно воспользоваться методом стационарного приближения: $r = k_2[\text{Pt}(\text{pip})_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2^-)] = k_1[\text{Pt}(\text{pip})_2\text{Cl}_2(\text{HNO}_2)\text{S}][\text{NO}_2^-] = k_1 K [\text{Pt}(\text{pip})_2\text{Cl}_2\text{S}_2][\text{NO}_2^-][\text{HNO}_2] = k_{\text{cat}}[\text{Pt}(\text{pip})_2\text{Cl}_2\text{S}_2][\text{NO}_2^-][\text{HNO}_2]$ (1 балл). Наблюдаемая константа скорости с учетом трех маршрутов включает k_s , $k_{\text{NO}_2^-}$, k_{cat} и равна $k_{\text{obs}} = k_s + k_{\text{NO}_2^-}[\text{NO}_2^-] + k_{\text{cat}}[\text{NO}_2^-][\text{HNO}_2]$ (1 балл) $k_{\text{obs}} = 1.20 \cdot 10^{-5} + 2.04 \cdot 10^{-3} \cdot 2.0 \cdot 10^{-3} + 2.0 \cdot 10^{-3} k_{\text{cat}}[\text{HNO}_2] = 1.608 \cdot 10^{-5} + 2.0 \cdot 10^{-3} k_{\text{cat}}[\text{HNO}_2]$. У Belluco это же уравнение $k_{\text{obs}} = 1.608 \cdot 10^{-5} + 0.027[\text{HNO}_2]$, а значит, $2.0 \cdot 10^{-3} k_{\text{cat}} = 0.027$ и $k_{\text{cat}} = 0.027 / 2.0 \cdot 10^{-3} = 13.5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (1 балл, всего 3 балла).

5. В буферном растворе $C_N = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2] = [\text{NO}_2^-] + [\text{H}^+][\text{NO}_2^-]/K_a$; мольная доля NO_2^- : $\alpha_{\text{NO}_2^-} = [\text{NO}_2^-]/C_N = K_a/([\text{H}^+] + K_a)$ (1 балл). Учитывая, что $[\text{NO}_2^-] = \alpha_{\text{NO}_2^-} C_N$ и $[\text{HNO}_2] = C_N - [\text{NO}_2^-] = (1 - \alpha_{\text{NO}_2^-}) C_N$, для $k_{\text{obs}} = k_s + k_{\text{NO}_2^-}[\text{NO}_2^-] + k_{\text{cat}}[\text{NO}_2^-][\text{HNO}_2]$ получим $k_{\text{obs}} = k_s + k_{\text{NO}_2^-} C_N \alpha_{\text{NO}_2^-} + k_{\text{cat}} C_N^2 \alpha_{\text{NO}_2^-} (1 - \alpha_{\text{NO}_2^-})$ (1 балл, всего 2 балла).

6. Для вычисления k_{obs} при разных $[\text{H}^+]$ можно использовать два способа: по формуле $\alpha_{\text{NO}_2^-} = [\text{NO}_2^-]/C_N = K_a/([\text{H}^+] + K_a) = 5.1 \cdot 10^{-4} / ([\text{H}^+] + 5.1 \cdot 10^{-4})$ вычислить $\alpha_{\text{NO}_2^-}$ и подставить его в $k_{\text{obs}} = k_s + k_{\text{NO}_2^-} C_N \alpha_{\text{NO}_2^-} + k_{\text{cat}} C_N^2 \alpha_{\text{NO}_2^-} (1 - \alpha_{\text{NO}_2^-}) = 1.20 \cdot 10^{-5} + 2.0 \cdot 10^{-3} \alpha_{\text{NO}_2^-} [2.04 \cdot 10^{-3} + 13.5 \cdot 2.0 \cdot 10^{-3} (1 - \alpha_{\text{NO}_2^-})]$; по формулам $[\text{NO}_2^-] = C_N K_a / ([\text{H}^+] + K_a)$ и $[\text{HNO}_2] = C_N - [\text{NO}_2^-]$ вычислить концентрации и подставить их в $k_{\text{obs}} = k_s + k_{\text{NO}_2^-} [\text{NO}_2^-] + k_{\text{cat}} [\text{NO}_2^-][\text{HNO}_2] = 1.20 \cdot 10^{-5} + 2.0 \cdot 10^{-3} [\text{NO}_2^-] + 13.5 [\text{NO}_2^-][\text{HNO}_2]$. В результате получим значения k_{obs} в зависимости от $[\text{H}^+]$ и pH (2 балла):

$[\text{H}^+]$, моль/л	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
pH	2.52	3.00	3.15	3.40	4.00	5.00	6.00
$k_{\text{obs}} \cdot 10^5$, с^{-1}	1.930	2.546	2.689	2.759	2.281	1.702	1.617

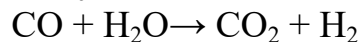
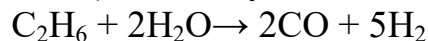
7. На графике $k_{\text{obs}} = f(\text{pH})$ (0.5 балла) максимум находим как точку пересечения двух прямых: $\text{pH} \approx 3.25$ (0.5 балла, всего 1 балл).



Более точное значение можно найти решением задачи на экстремум, приравняв производную к нулю: $d(k_{\text{obs}})/d(\alpha_{\text{NO}_2^-}) = 0$. Из $d(k_s + k_{\text{NO}_2^-}C_N\alpha_{\text{NO}_2^-} + k_{\text{cat}}C_N^2\alpha_{\text{NO}_2^-} - k_{\text{cat}}C_N^2\alpha_{\text{NO}_2^-}^2)/d(\alpha_{\text{NO}_2^-}) = 0$ получаем квадратное уравнение $k_{\text{NO}_2^-}C_N + k_{\text{cat}}C_N^2 - 2k_{\text{cat}}C_N^2\alpha_{\text{NO}_2^-} = 0$, из которого находим мольную долю $\alpha_{\text{NO}_2^-} = (k_{\text{NO}_2^-} + k_{\text{cat}}C_N)/2k_{\text{cat}}C_N = (2.04 \cdot 10^{-3} + 13.5 \cdot 2.0 \cdot 10^{-3})/2 \cdot 13.5 \cdot 2.0 \cdot 10^{-3} = 0.5378$. Из $\alpha_{\text{NO}_2^-} = K_a/([H^+] + K_a)$ $[H^+] = K_a/\alpha_{\text{NO}_2^-} - K_a = 5.1 \cdot 10^{-4}/0.5378 - 5.1 \cdot 10^{-4} = 4.83 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $\text{pH} = 3.36$.

Задача 2 (автор Карпушкин Е.А.)

1. (по 1 баллу за каждое уравнение, всего 2 балла)



2. Так как в каталитической реакции участвуют только атомы металла на поверхности частицы, удельная каталитическая активность пропорциональна удельной площади поверхности частиц. Рассмотрим образцы массой 1 г, их суммарный объем равен $1/8.9 = 0.112 \text{ см}^3$. Тогда радиус r диска толщиной $h = 0.1 \text{ см}$

равен $r = \sqrt{\frac{V}{\pi h}} = \sqrt{\frac{0.11 \text{ см}^3}{0.1 \text{ см} \cdot \pi}} = 0.592 \text{ см}$ и, значит, площадь поверхности $S = 2 \cdot \pi r^2 + 2\pi r h = 2.57 \text{ см}^2$.

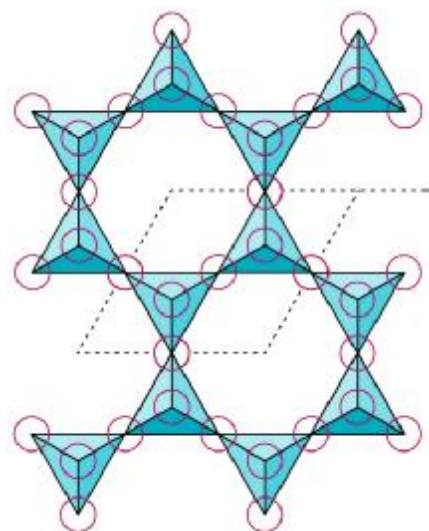
Для никелевой стружки площадь поверхности каждой частицы равна $2 \cdot (0.1 \cdot 0.01 + 0.1 \cdot 0.005 + 0.01 \cdot 0.005) = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, а объем – $0.1 \cdot 0.01 \cdot 0.005 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$. С учетом общего объема, 1 г образца содержит 22400 частиц, и общая площадь их поверхности равна 69.44 см^2 .

Аналогичный расчет для сферических наночастиц дает площадь поверхности $4\pi(5 \cdot 10^{-7})^2 = 3.142 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$, а объем $4/3\pi(5 \cdot 10^{-7})^3 = 5.236 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$; образец содержит $2.14 \cdot 10^{17}$ частиц, а их общая площадь поверхности $6.72 \cdot 10^5 \text{ см}^2$. Таким образом, активность трех перечисленных образцов находится в соотношении $2.57:69.44:6.72 \cdot 10^5 = 1:27:2.6 \cdot 10^5$ (по 1 баллу за расчет каждой площади поверхности, 1 балл за расчет соотношения, всего 4 балла).

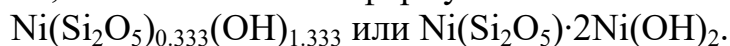
3. При увеличении объема частицы в 3 раза ее радиус увеличивается в $\sqrt[3]{3}$ раз, а площадь поверхности – в $\sqrt[3]{3^2}$ раз, при этом количество частиц уменьшается в 3 раза. Окончательно, суммарная площадь поверхности образующихся крупных частиц

составляет $\sqrt[3]{3^2} / 3 = 0.693$ от площади поверхности исходных частиц, то есть активность катализатора уменьшается в $1/0.693 = 1.44$ раза (1 балл).

4. Минимальный фрагмент, трансляция которого в плоскости дает искомую решетку, выделен пунктиром (источник рисунка: <https://cdn.britannica.com/42/2642-050-AC18536C/silicon-tetrahedron-silicate-minerals-atom-corner-oxygen.jpg>). Он включает два тетраэдра SiO_4 , причем один из восьми атомов кислорода у них общий и находится внутри ячейки, а еще четыре кислорода – общие, но делятся с соседними ячейками. Таким образом, каждой ячейке принадлежат $4 \cdot 2 - 1 - 4 \cdot 1/2 = 5$ атомов кислорода, и ей соответствует брутто-формула Si_2O_5 . Так как нанотрубка образована сворачиванием плоского листа филлосиликата, удельные площади поверхности нанотрубки и плоского филлосиликата равны. Исходя из выделенной элементарной ячейки, легко определить ее площадь (например, как площадь восьми правильных треугольников со стороной 0.26 нм или как площадь ромба со сторонами 0.52 нм и углом между ними 60°): $0.234 \text{ нм}^2 = 2.34 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. На эту площадь приходится масса повторяющегося фрагмента $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (количество натрия определяем из условий электрической нейтральности или исходя из количества неподеленных атомов кислорода): $182.15 \text{ г/моль} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 3.03 \cdot 10^{-22} \text{ г}$. Соответственно, удельная площадь поверхности составит $2.34 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 / 3.03 \cdot 10^{-22} \text{ г} = 772 \text{ м}^2/\text{г}$. В этом расчете учитывается только внешняя поверхность нанотрубки; при учете внутренней поверхности получится удвоенное значение удельной площади поверхности; это не считается ошибкой в данной задаче (1 балл за ячейку, 1 балл за брутто-формулу, 1 балл за удельную поверхность, всего 3 балла).



5. Определим соотношения никеля и кремния в реакционной смеси. Количество никеля $2.375 \text{ г} / 238.69 \text{ г/моль} = 9.95 \text{ ммоль}$, количество кремния $0.5 \text{ моль/л} \cdot 0.04 \text{ л} = 20 \text{ ммоль}$, то есть $\text{Ni} : \text{Si} = 1 : 2$. Формальный заряд повторяющегося фрагмента филлосиликата (Si_2O_5) равен -2 , и он в точности компенсируется зарядом Ni^{2+} . Таким образом, продукту гидротермальной обработки можно приписать формулу NiSi_2O_5 . Однако это соединение содержит лишь три элемента, а массовая доля никеля в нем равна 30.11% , меньше, чем по условию. Недостающим четвертым элементом может стать либо натрий, либо водород. Включение натрия понизит массовую долю никеля в продукте, а она и так ниже необходимой. Аналогичный аргумент не позволяет рассматривать включение водорода в виде гидратной воды. Разумным предположением выглядит частичная замена силиката в структуре на гидроксид-ионы. С учетом электрической нейтральности тогда формулу в расчете на один атом никеля можно записать как $\text{Ni}(\text{Si}_2\text{O}_5)_x(\text{OH})_{2-2x}$. Выражая массовую долю никеля в этом соединении ($0.463 = \frac{58.69}{58.69 + 136.17x + 17.008(2-2x)}$) и решая полученное уравнение, имеем $x = 0.333$ и формула

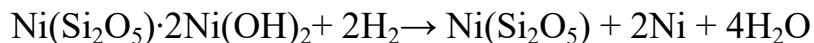


Таким образом, суммарное уравнение реакции можно записать так:



Оказывается, что силикат был взят в избытке относительно стехиометрии состава филлосиликата (1 балл за качественный состав, 1 балл за полную формулу, 1 балл за уравнение реакции, всего 3 балла; без штрафа принимается также формула вида $x\text{Ni}(\text{Si}_2\text{O}_5)\cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot z\text{NiO}$ при условии правильной массовой доли никеля).

6. Определим массовую долю никеля в полученном продукте. Реакцию восстановления можно записать как



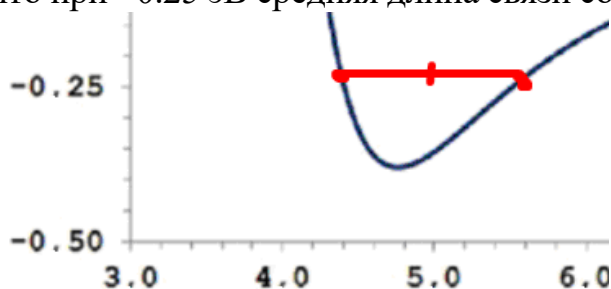
При записи этого уравнения сделано предположение, что никель, включенный в структуру филлосиликата, не подвержен восстановлению (это нарушило бы его структуру, а по условию продукт – филлосиликатные нанотрубки) и учтено, что при нагревании гидроксид никеля дегидратируется до оксида. Так как по условию восстановление никеля прошло с выходом 20%, формула конечного продукта может быть записана как $\text{Ni}(\text{Si}_2\text{O}_5)\cdot \text{NiO}_{1.6}\cdot \text{Ni}_{0.4}$. Массовая доля $\text{Ni}(0)$ в этом продукте составляет $0.4\cdot 58.69 / (194.86 + 1.6\cdot 74.69 + 0.4\cdot 58.69) = 0.0695$.

Так как удельная активность полусферических и сферических фрагментов $\text{Ni}(0)$ одинакова (плоские сечения обращены к нанотрубкам и не участвуют в каталитической реакции), снижение активности обусловлено только массовой долей никеля в катализаторе, отличной от 100%. Значит, удельная активность композитного катализатора по сравнению со сферическими наночастицами будет снижена в $1/0.0695 = 14.4$ раза (2 балла за полный расчет, если не учтена дегидратация – штраф 1 балл, за восстановление Ni в структуре филлосиликата штрафа нет).

Задача 3 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. а) Равновесная длина связи отвечает минимуму на потенциальной кривой, 4.8 Å для Cs_2 (0.5 балла) и 5.0 Å для Cs_2^+ (0.5 балла); б) Энергия связи в молекуле Cs_2 примерно (без учета энергии нулевых колебаний) равна глубине потенциальной ямы, то есть 0.40 эВ согласно шкале на вертикальной оси (0.5 балла, всего 1.5 балла).

2. Из рисунка видно, что при -0.25 эВ средняя длина связи составляет 5.0 Å (1 балл)



3. Равновесная длина связи составляет 4.8 Å, значит, ковалентный радиус атома равен 2.4 Å. Атом Cs имеет один слабо связанный электрон на незамкнутой внешней оболочке. Удаление электрона должно резко уменьшить размер частицы, поэтому для Cs^+ подходящим является только вариант d) (1 балл).

4. (по 0.25 балла за каждый правильный ответ, всего 1.5 балла).

1 f) Энтальпия образования соединения

4 e) Энергия диссоциации

2 b) Энтальпия сублимации

5 a) Средство к электрону

3 d) Энергия ионизации

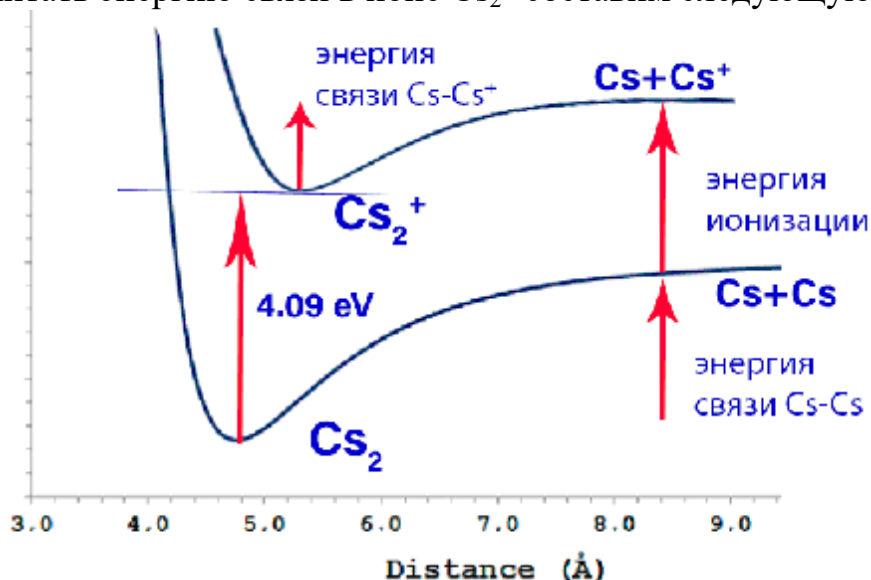
6 c) Энергия кристаллической решетки

5. а) Исходя из данных п. 3, мы можем представить реакцию (3) в виде комбинации реакций, для которых известны энтальпии, совпадающие при $T = 0$ с энергиями реакций (2.5 балла):

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 0.5\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6,$$

$$\Delta H_3 = -553.5 - 76.5 - 0.5 \times 159.2 - (-328.2) + 756.9 = 375.5 \text{ кДж/моль} = 3.89 \text{ эВ}.$$

б) Чтобы рассчитать энергию связи в ионе Cs_2^+ составим следующую схему:



Видно, что энергию связи $\text{Cs}-\text{Cs}^+$ можно найти, зная энергию ионизации атома, энергию связи в молекуле Cs_2 . Искомая энергия составит $0.40 + 3.89 - 4.09 = 0.20$ эВ (2 балла, всего 4.5 балла).

6. Для сравнения стабильности кластеров, которые имеют разное число атомов, нужно сравнивать энергию связи, приходящуюся на одну частицу. Поэтому самый стабильный катион – Cs_5^+ (0.5 балла), а самый стабильный нейтральный кластер – Cs_{10} (0.5 балла, всего 1 балл).

7. Согласно рисунку энергия связи на один атом в нейтральном кластере Cs_{10} составляет $E_0 = 0.258$ эВ, а для заряженного кластера Cs_{10}^+ аналогичная энергия $E_+ = 0.323$ эВ. Надо найти разность энергий Cs_{10}^+ и Cs_{10} . Составим следующий термодинамический цикл с участием данных кластеров (все участники – газы):

- (1) $\text{Cs}_{10} = \text{Cs}_9 + \text{Cs}$ E_0
 (2) $\text{Cs}_{10}^+ = \text{Cs}_9 + \text{Cs}^+$ E_+
 (3) $\text{Cs} = \text{Cs}^+ + e^-$ $I_1 = 3.89$ эВ – известная величина
 (X) $\text{Cs}_{10} = \text{Cs}_{10}^+ + e^-$ $I_n = x$ – искомая величина

Нетрудно проверить, что реакция (X) является линейной комбинацией остальных реакций: $(X) = (1) - (2) + (3)$. Отсюда находим искомую величину (4.5 балла):

$$x = E_0 + I_1 - E_+ = 0.258 - 0.323 + 3.89 = 3.83 \text{ эВ}.$$

РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Лиханов М.С.)

1. Определим число атомов каждого типа в одной элементарной ячейке (ЭЯ) **A**. Обозначим неизвестный переходный металл – **M**. Примем во внимание, что атом, расположенный в вершине, принадлежит ЭЯ на 1/8, на ребре – на 1/4, на грани – 1/2, внутри ЭЯ – целиком. Тогда число атомов **M** в одной ЭЯ = $8 \cdot 1/8 + 18 \cdot 1/2 + 14 \cdot 1 = 24$ Атомов **O** = $24 \cdot 1/4 + 24 \cdot 1/2 + 14 \cdot 1 = 32$ (0.5 балла за расчет).

Суммарная брутто формула оксида $M_{24}O_{32}$, учитывая $Z = 8$, формульная единица имеет состав M_3O_4 (0.5 балла за формулу).

Оксиды такого состава относятся к семейству шпинелей (0.5 балла, всего 1.5 балла).

2. Согласно приведенному спектру поглощения комплексного иона **C**, максимум полосы поглощения лежит в зеленой области (~ 510 нм), следовательно, цвет раствора комплекса **C** будет красный. Реально раствор $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ имеет красно-розовую окраску (0.5 балла).

3. Согласно уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$pH = 14 + \lg(K_b(NH_3 \cdot H_2O)) + \lg([NH_3 \cdot H_2O]) - \lg([NH_4Cl])$, найдем концентрацию хлорида аммония. $\lg([NH_4Cl]) = 14 - pH + \lg(K_b(NH_3 \cdot H_2O)) + \lg([NH_3 \cdot H_2O])$,

$[NH_4Cl] = 0.2846M$. Тогда в 100 мл раствора необходимо внести 0.02846 моль NH_4Cl .

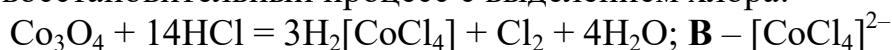
Следовательно, $m(NH_4Cl) = 0.02846 \cdot 53.5 = 1.5226$ г (1 балл).

4. Рассчитаем молярную массу элементарной ячейки **A**:

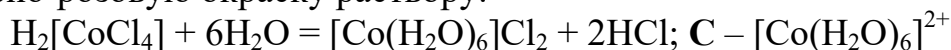
$M_{Э.я.} = V_{Э.я.} \cdot dN_A = a^3 \cdot dN_A = (8.08 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6.07 \cdot 10^6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1927.6$ г/моль, тогда

$M(M_3O_4) = M_{Э.я.}/Z = 240.95$ г/моль, откуда $M(M) = 58.98$ г/моль. Следовательно, неизвестный металл – **Co**. **A** – Co_3O_4 . Поскольку молярные массы кобальта и никеля близки, в качестве альтернативного ответа можно предположить оксид Ni_3O_4 ,

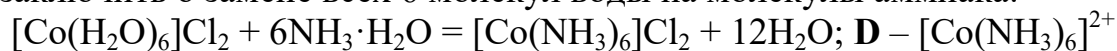
однако этот вариант не верен, поскольку цвет растворов солей никеля не может быть розовым, а описанные далее аммиачные комплексы для Ni^{+3} неизвестны. В виду сильных окислительных свойств Co_3O_4 при действии HCl протекает окислительно-восстановительный процесс с выделением хлора:



В избытке хлорид ионов образуется комплекс синего цвета $[CoCl_4]^{2-}$, в котором кобальт находится в тетраэдрическом окружении хлорид-ионов. Именно тетраэдрическая координация кобальта ответственна за синюю окраску. Однако при разбавлении водой изменяется как тип лигандов, так и координационный полиэдр – тетраэдр $[CoCl_4]^{2-}$ превращается в избытке воды в катион $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, что и придает красно-розовую окраску раствору:

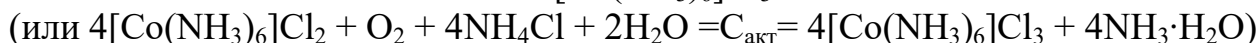
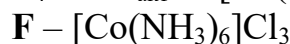
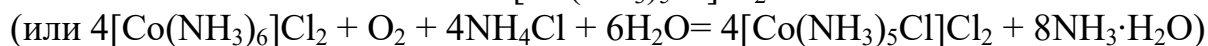
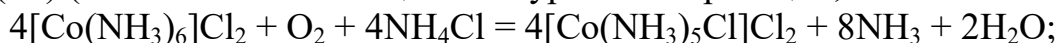


При добавлении избытка раствора аммиака логично предположить конкуренцию между молекулами воды и аммиака в координационном окружении иона кобальта. Поскольку молярная масса комплексного иона **D** на 6 г/моль меньше молярной массы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, а молярная масса NH_3 на 1 г/моль меньше молярной массы H_2O , можно заключить о замене всех 6 молекул воды на молекулы аммиака:



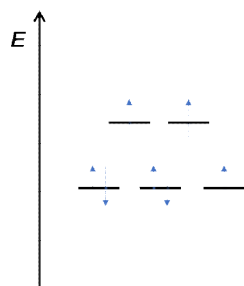
При пропускании воздуха в раствор $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ происходит окисление кислородом кобальта до степени окисления +3. Из условия известно, что наличие активированного угля влияет на качественный состав образующегося комплекса. Поскольку молярная

масса **F** на 35.5 г/моль больше молярной массы хлорида **D** – т.е. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – и, учитывая повышение степени окисления кобальта, предположим, что в состав комплексного соединения **F** входит еще один хлорид-ион. Тогда формула **F** – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Молярные массы **E** и **F** отличаются на 17 г/моль – это молярная масса молекулы аммиака, следовательно в **E** произошла замена одной из молекул аммиака на хлорид-ион в ближайшем координационном окружении кобальта, тогда состав **E** – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Запишем уравнения реакций окисления аммиачного комплекса кобальта(+2) (по 0.75 балла за вещество и уравнение реакции, всего 8.25 балла):

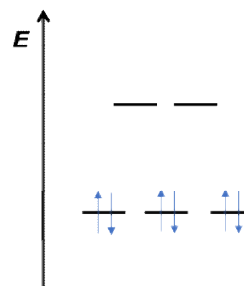


5. В **D** кобальт находится в степени окисления +2, содержит 7 электронов на *d*-орбиталях. Согласно приведенному значению $\mu_{\text{эфф}} = 3.87$ мБ, $S = 3/2$, следовательно 3 из 7 электронов неспарены, что и обуславливает парамагнитные свойства комплекса. **F** – диамагнитен, т.е. не содержит неспаренных электронов. Степень окисления кобальта в **F** +3, следовательно все 6 электронов спарены. Распределение электронов будет выглядеть следующим образом (по 0.75 балла за диаграмму, всего 1.5 балла).

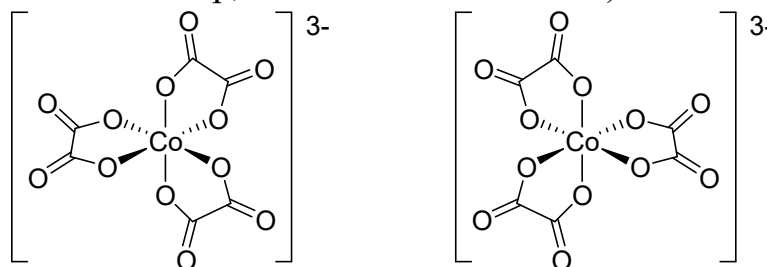
Для **D**:



Для **F**:



6. При добавлении оксалата калия и пероксида водорода к раствору солей Co^{2+} можно получить оксалатокобальтат(+3) калия – вещество темно-зеленого цвета. Из раствора оно выпадает в виде дигидрата. Рассчитаем количество кристаллизационной воды. Предположим состав как $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тогда $\omega(\text{H}_2\text{O}) = n \cdot 18 / (440 + n \cdot 18) = 0.0756$, откуда $n = 2$. Таким образом, **G** – $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.75 балла) Комплексный ион $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ содержит три одинаковых бидентатных лиганда – оксалат анионы – взаимное расположение которых в октаэдрическом комплексе возможно единственным способом, поэтому геометрических изомеров не будет. Однако в такой частице отсутствует центр или плоскость симметрии, а сам атом кобальта является хиральным. Следовательно, будут существовать 2 оптических изомера – энантиомера, представляющих собой зеркальные отражения друг друга (по 0.75 балла за каждый изомер, всего 2.25 балла за п.6):



Задача 2 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Зная соотношение массовых долей металла в соответствующих фторидах, можно определить металл: $M_M / (M_M + 4 \cdot 19) = 1.14 \cdot M_M / (M_M + 6 \cdot 19)$. Решая это уравнение, находим $M_M = 195.4$ г/моль (расчет 0.25 балла), неизвестный металл – платина $M = Pt$ (M 0.25 балла).

Так как одинаковая соль H может быть получена при реакции неизвестных веществ с PtF_4 и PtF_6 , можно предположить, что в состав бинарного соединения J входит фтор. Если массовая доля фтора 45.7%, найдем эквивалент второго элемента (обозначим его ε):

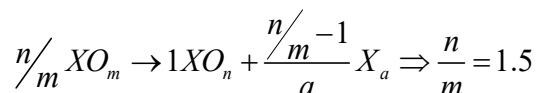
$$\frac{\omega(F)}{\omega(\varepsilon)} = \frac{M_{eq}(F)}{M_{eq}(\varepsilon)} \Rightarrow \frac{45.7}{54.3} = \frac{19}{M_{eq}(\varepsilon)} \Rightarrow M_{eq}(\varepsilon) = 22.5 \text{ г/моль}$$

что не соответствует ни одному элементу.

Если предположить, что массовая доля фтора 54.3%:

$$\frac{54.3}{45.7} = \frac{19}{M_{eq}(\varepsilon)} \Rightarrow M_{eq}(\varepsilon) = 16 \text{ г/моль}$$

Мы находим эквивалент 16 г/моль, что соответствует S^{2+} , Mo^{6+} или O_2^{2+} . Левая часть схемы превращений (гидролиз, озонлиз) подсказывает, что один из элементов должен все же быть кислород, а не сера или молибден. Кислород это вещество Y . Вариант $Y - O_3$ не подходит, так как во многих реакциях Y является одним из продуктов. Значит $J - O_2F_2$ (за J и Y по 0.75 балла). Изучим теперь детально вещества C , D и G . Они являются кислородными соединениями элемента, которому соответствует простое вещество X . В условии задачи указано, что при образовании C из D количество C на треть меньше, чем количество образующегося D . Если обозначить оксид C как XO_n , а оксид D как XO_m , можно схематически записать реакцию:



Из реакции мы видим, что если D на треть меньше, чем C , значит $n/m = 1.5$. Тогда получается, что $D - XO_2$, а $C - XO_3$ (по 0.75 балла за D и C). G , в свою очередь, может быть X_2O_7 или XO_4 . Если бариевые соли имеют только один атом X , значит X должен иметь обязательно четную степень окисления, тогда оксид $G = XO_4$ (G 0.75 балла).

Перейдем теперь к количественному анализу задачи.

Проанализируем бариевые соли E и F . Каждую соль мы можем записать в виде оксидов: $E: kBaO \cdot XO_3$ и $F: pBaO \cdot XO_4$. Считая, что структура анионов обеих солей одинаковая, то и количество атомов кислорода должно быть одинаковое. Теперь мы можем записать соль F как: $(k - 1)BaO \cdot XO_4$. Отношение масс пропорционально отношению молекулярных масс, поскольку соли имеют одинаковое количество атомов X . Обозначим атомную массу X через x . Мы получим следующее уравнение:

$$\frac{M(E)}{M(F)} = \frac{153 \cdot k + x + 16 \cdot 3}{153 \cdot (k - 1) + x + 16 \cdot 4} = 1.273 \Rightarrow x = \frac{161.3 - 41.77k}{0.273}$$

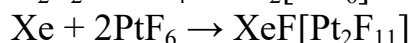
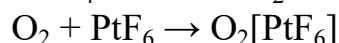
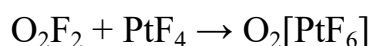
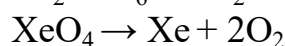
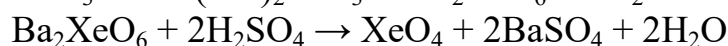
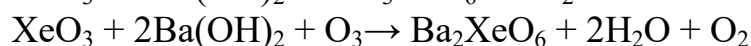
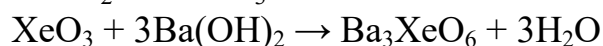
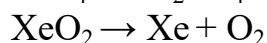
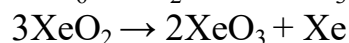
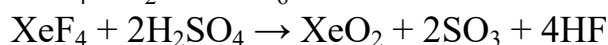
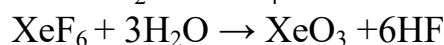
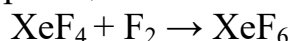
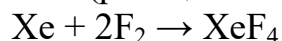
Мы можем проанализировать возможные значения k (k – количество формульных единиц оксида бария в соли); k равно как минимум 2, но исходя из полученного уравнения, оно не может быть больше 3. Если $k = 2$, то $x = 285$ г/моль (элемент не существует), если $k = 3$, то $x = 131.8$ г/моль, то это соответствует ксенону.

$E - Ba_3XeO_6$, $F - Ba_2XeO_6$. В результате мы находим просто оставшиеся вещества: $X - Xe$, $A - XeF_4$, $B - XeF_6$ (по 0.75 балла за E , F , A , B , X , всего 7 баллов за пункт).

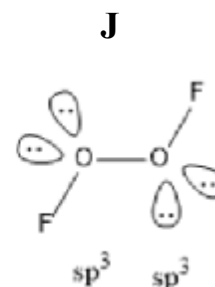
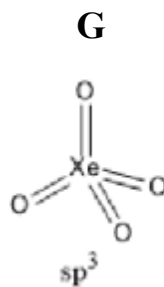
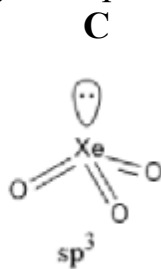
2. Исходя из реакции с эквимольными количествами исходных веществ O_2F_2 и PtF_4 молекулярная формула соли **H** – $O_2[PtF_6]$. С учетом пропорций формула вещества **I** – $XePt_2F_{12}$.

В $O_2[PtF_6]$ катион O_2^+ имеет заряд +1 (исходя из условия задачи), тогда платина имеет степень окисления +5 в обоих комплексах. Присутствие только одного сигнала в ^{19}F -ЯМР спектре **H** свидетельствует о том, что не происходит образования олигоядерных комплексов вида $[Pt_nF_m]$, в котором присутствуют неэквивалентные атомы фтора. Один сигнал в ЯМР-спектре показывает, что не образуется комплексов, таких как PtF_5^{x-} , где есть 2 неэквивалентные позиции атомов фтора. С учетом того, что катионы в солях имеют одинаковое количество атомов (2), катион в **I** должен быть XeF^+ , а анион $[Pt_2F_{11}]^-$. **H** – $O_2[PtF_6]$, **I** – $XeF[Pt_2F_{11}]$ (по 0.75 балла за правильную структуру, всего 1.5 балла).

3. (реакция с озоном 0.5 балла, остальные 12 реакций по 0.25 балла, всего 3.5 балла)

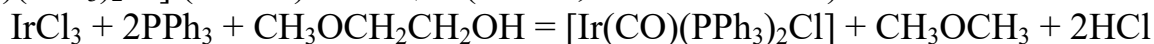


4. (0.5 балла за структуру с гибридизацией, всего 2 балла)



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

1. Обозначим комплекс Vaska $[Me(CO)_a(PPh_3)_bCl_c]$, тогда содержание Me в нем: $A_{Me}/M_{CV} = 0.2463$, а $M_{CV} = A_{Me}/0.2463$. Если CV одноядерный, то схема его получения $MeCl_n \rightarrow [Me(CO)_a(PPh_3)_bCl_c]$ и $5.97/(A_{Me} + 35.5n) = 13.1/(0.84M_{CV})$. После подстановки в полученное уравнение выражения для M_{CV} имеем $5.97/(A_{Me} + 35.5n) = 13.1 \cdot 0.2463/(0.84A_{Me})$ и $A_{Me} = 64n$ (2.5 балла). С учетом желтого цвета CV $n = 1$ (Cu) не подходит, а при $n = 3$ $A_{Me} = 192$ г/моль и Me – Ir, а $MeCl_n - IrCl_3$ (1 балл). $M_{CV} = 192/0.2463 = 779.5$ (г/моль). Исходя из формулы CV, $779.5 = 28a + 262b + 35.5c + 192$ или $28a + 35.5c = 587.5 - 262b$. Если P в транс-положениях, то их как минимум два ($b = 2$) и $28a + 35.5c = 63.5$, что соответствует $a = c = 1$ (0.5 балла), CV – $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$ (1 балл). Реакция (1 балл, всего 6 баллов):

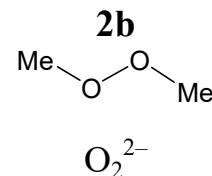
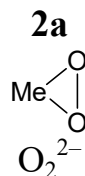
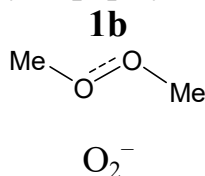
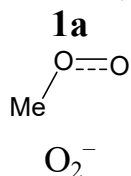


2. Если молярная масса **I** на 4.10% больше, чем у CV, то она равна $M_I = 779.5 \cdot 104.1/100 = 811.5$ (г/моль); $\Delta M = 811.5 - 779.5 = 32$ (г/моль), что соответствует 1 моль O_2 (1 балл). Тогда **I** – $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl(O_2)]$ (0.5 балла, всего 1.5 балла).

3. Реакция переноса O_2 : $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl] + O_2 \rightleftharpoons [Ir(CO)(PPh_3)_2Cl(O_2)]$.

Тогда $K = [Ir(CO)(PPh_3)_2Cl(O_2)] / [Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]P_{O_2}$ (атм⁻¹). С учетом выхода, равновесные концентрации: $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl(O_2)] = 0.7 \cdot 10^{-2} = 7 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) (0.5 балла); $[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl] = 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) (0.5 балла); давление $P_{O_2} = 0.171$ атм и $K = 7 \cdot 10^{-3} / 3 \cdot 10^{-3} \cdot 0.171 = 13.6$ (атм⁻¹) (0.5 балла, всего 1.5 балла).

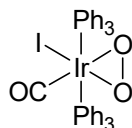
4. (за каждую структуру и форму дикислорода по 0.5 балла, всего 2 балла)



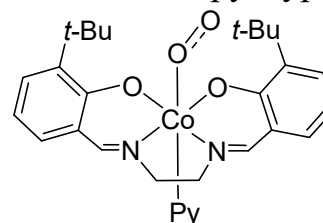
(длина связи l_{O-O} и ν как у супероксида)

(длина связи l_{O-O} и ν как у пероксида)

5. В II характеристики дикислорода близки к O_2^{2-} (тип 2a); PPh_3 – в транс-положениях, как и в CV. В III одна связь $Co-O_2$ с характеристиками как у типа 1a, соотношение комплекс : пиридин эквимолярное (1 : 1). С учетом этого структуры II и III:



(тип 2a; Ir^{3+}) (0.5 балла)

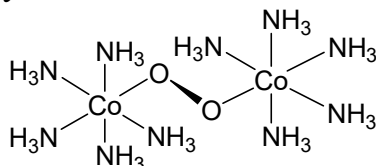


(тип 1a; Co^{3+}) (0.5 балла)

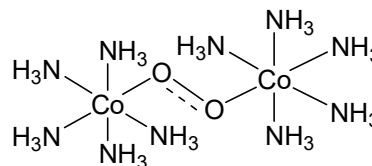
Катион IV – $[Co_x(NH_3)_yO_2]^{m+}$ с $M = 59x + 17y + 32$; $W_{Co} = 59x \cdot 100 / M = 36.9$;

$W_O = 32 \cdot 100 / M = 10.0$; $59x / 0.369 = 320$; $x = 2$ и $M = 320$ г/моль. Тогда с учетом x и молярной массы M находим y : $320 = 118 + 17y + 32$; $y = 10$ (количество аммиака).

Катионы: IV – $[Co_2(NH_3)_{10}O_2]^{4+}$ (1 балл) и V – $[Co_2(NH_3)_{10}O_2]^{5+}$ (1 балл) имеют структуру:



(тип 2b; Co^{3+}) (0.5 балла)



(тип 1b; Co^{3+}) (0.5 балла)

В комплексе V данные ЭПР опровергают возможное сочетание Co^{2+} и Co^{4+} , а магнитный момент указывает на один неспаренный электрон у O_2^- (всего 4 балла)