

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Панин Р.В.)

1. Очевидно, что А – это нитрат неизвестного металла Х. Так как раствор А не дает осадка со щелочью, то можно сделать вывод, что гидроксид металла хорошо растворим в воде, и является сильным основанием. Отсюда можно достоверно утверждать, что элемент Х в нитрате А присутствует в виде либо однозарядного, либо двухзарядного катиона, так как уже среди трехзарядных катионов нет ни одного, который образовывал бы растворимый в воде гидроксид. Для каждого из этих двух случаев можно рассмотреть три варианта разложения нитрата – до нитрита, оксида или металла Х.

Формула нитрата  $XNO_3$

Вариант 1. Разложение до нитрита:  $2XNO_3 = 2XNO_2 + O_2\uparrow$  Тогда с учетом данных о потере массы при прокаливании  $32 = 0.203 \cdot 2 \cdot (M(X) + 62)$ , откуда  $M(X) = 16.8$  г/моль, т.е. разумного решения нет.

Вариант 2. Разложение до оксида:  $4XNO_3 = 2X_2O + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$  Аналогично можно записать:  $32 + 4 \cdot 46 = 0.203 \cdot 4 \cdot (M(X) + 62)$ ,  $M(X) = 204$  г/моль, т.е.  $X = Tl$ .

Вариант 3. Разложение до металла:  $2XNO_3 = 2X + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$  В этом случае  $32 + 2 \cdot 46 = 0.203 \cdot 2 \cdot (M(X) + 62)$ ,  $M(X) = 243.4$  г/моль, разумного решения нет ( $Am^{+1}$  не существует)

Формула нитрата  $X(NO_3)_2$

Вариант 1. Разложение до нитрита:  $X(NO_3)_2 = X(NO_2)_2 + O_2\uparrow$  Аналогично  $32 = 0.203 \cdot (M(X) + 124)$ ,  $M(X) = 33.6$  г/моль, разумного решения нет.

Вариант 2. Разложение до оксида:  $2X(NO_3)_2 = 2XO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ ,  $32 + 4 \cdot 46 = 0.203 \cdot 2 \cdot (M(X) + 124)$ ,  $M(X) = 408$  г/моль, разумного решения нет.

Вариант 3. Разложение до металла:  $X(NO_3)_2 = X + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ ,  $32 + 2 \cdot 46 = 0.203 \cdot (M(X) + 124)$ ,  $M(X) = 486.8$  г/моль, разумного решения нет.

Таким образом,  $X = Tl$ ,  $A = TlNO_3$

Следовательно:  $4TlNO_3 = 2Tl_2O + 4NO_2 + O_2$  (2)

2. Действительно, таллий удовлетворяет всем условиям задачи:

$3Tl + 4HNO_3$  (разб.) =  $3TlNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$  (нагревание) (1)

Ниф-Ниф:

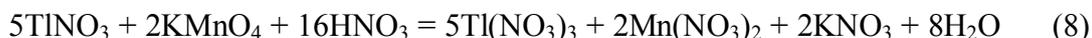
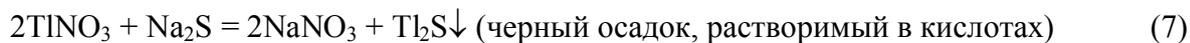
$TlNO_3 + NaF \rightleftharpoons TlF + NaNO_3$  (TlF хорошо растворим в воде)

$TlNO_3 + NaCl = NaNO_3 + TlCl\downarrow$  (белый осадок) (3)

$TlNO_3 + NaBr = NaNO_3 + TlBr\downarrow$  (желтоватый осадок) (4)



Нуф-Нуф:



(обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия)

3.

а) Металлический таллий используется в качестве микродобавки при изготовлении специальных сплавов.

б) Растворимые соединения таллия применяются в качестве яда для грызунов.

в) Халькогениды таллия используются в полупроводниковой технике.

г) Некоторые сложные оксиды меди и таллия – высокотемпературные сверхпроводники.

д) Формиат и малонат таллия – компоненты тяжелых жидкостей (жидкость Клеричи), используемых для разделения минералов.

4. Пренебрежение нормами техники безопасности при работе с таллием и его соединениями чревато их попаданием внутрь организма, что может привести к выпадению волосяного покрова у волка, а также вызвать у него расстройство желудка.

#### Система оценивания

1.	Определение Tl – 1б., определение TlNO <sub>3</sub> – 1 б., обоснование – 3 б.	5 б.
2.	8 реакций по 2 б.	16 б.
3.	2 ответа по 1 б.	2 б.
4.	техника безопасности.	2 б.
5.		Всего 25 б.

#### Задача 2 (авторы Терехов С.С., Дерендяев М.А.)

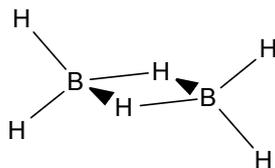
1. Исходное вещество, содержащее элемент 13 группы и используемое при стандартизации растворов кислот, это Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · xH<sub>2</sub>O – минерал бора. Содержание бора в буре: (4 × 11) / (23 × 2 + 11 × 4 + 16 × 7 + 18 × 10) = 0,1152. Таким образом, А - Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · xH<sub>2</sub>O, элемент X – бор.

2. А- Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · xH<sub>2</sub>O, Б- BF<sub>3</sub>, В- H<sub>2</sub>BF<sub>3</sub>O, Г- BCl<sub>3</sub>, Д- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Е- B(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Ж- B<sub>4</sub>C, З- B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, И- B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, К- B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Л- B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, М- B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

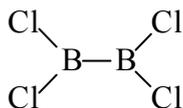
3.

Вещество	Структура
И	
К	
М	

4. Два искаженных тетраэдра, связанных общим ребром - молекула вещества Л



Молекула 3 состоит из двух фрагментов  $\text{BCl}_2$ , расположенных во взаимно перпендикулярных плоскостях, валентный угол  $\text{Cl-B-Cl}$  равен  $120^\circ$ :



- $3\text{BCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl} = \text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_3 + 9\text{HCl}$
- $4\text{BCl}_3 + 6\text{H}_2 + \text{C} = \text{B}_4\text{C} + 12\text{HCl}$
- $2\text{BCl}_3 + 2\text{Hg} = \text{B}_2\text{Cl}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

**Система оценивания**

- Название минерала А, его формула и название элемента X по 1 б..... 3 б
  - Соединения Б-М (11) по 1 б ..... 11 б.
  - Структурные формулы 3 по 1 б..... 3 б.
  - Строение молекул 2 по 1 б..... 2 б.
  - 3 реакции по 2 б..... 6 б
- .....*Всего 25 б.*

**Задача 3 (автор Нехорошев Е.Е.)**

1. Обозначим мольную долю газа X в смеси за  $a$ , получим  $1 \cdot a + 1,375(1-a) = 1,25$ , откуда  $0,375a = 0,125$  или  $a = 1/3$ ,  $1-a = 2/3$ , т.е. отношение  $\text{X/Y} = 1/2$ .

Если все проведенные превращения описать общей схемой, то получится следующее:  $A + B \rightarrow C + X + Y$ , ведь в конечном растворе осталась только соль **C**. Уточнение про то, что ни одно из этих соединений не содержит водород, означает, что вода не входит в общее уравнение материального баланса, ни как реагент, ни как продукт, что, впрочем, не исключает ее участие в промежуточных превращениях. Итак, если из 4,05 г **A** и 2,97 г **B** в итоге получилось 5,22 г **C**, то  $4,05 + 2,97 - 5,22 = 1,8$  г приходится на газы **X** и **Y**. Обозначая за  $M$  молярную массу **X**, составим уравнение:

$$\frac{0,168}{22,4} \cdot M + \frac{0,504}{22,4} \cdot 1,25 \cdot M + \frac{0,336}{22,4} \cdot 1,375 \cdot M = 1,8.$$

Отсюда  $M = 32$  г/моль. Газ с такой молярной массой, безусловно, кислород ( $X=O_2$ ). Теперь разберемся с газом **Y**, выделение которого сопровождается образованием нейтрального раствора единственной соли при взаимодействии кислого и щелочного растворов. Такое возможно только если **Y** является слабым летучим основанием или кислотой (летучим ангидридом). Отсутствие в составе **Y** водорода не оставляет выбора – это ангидрид слабой кислоты. Его молярная масса легко находится из данных по плотности:  $M(Y) = 32 \cdot 1,375 = 44$  г/моль. Газ с такой молярной массой, полностью удовлетворяющий условию – углекислый газ ( $Y=CO_2$ ).

Итак, из растворов удалялись кислород и углекислый газ, следовательно катионы солей **A** и **B** остались в растворе. Так как качественный состав **A** и **C** одинаков, то отсюда следует, что катионы во всех трех солях **A**, **B** и **C** одинаковы.

Проанализируем данные по содержанию элементов в **A** и **C**. Для этого посчитаем массу элементов до и после реакций:

В соединении <b>A</b>	В соединении <b>C</b>
$m(1) = 0,2889 \cdot 4,05 = 1,17г$	$m(1) = 0,4483 \cdot 5,22 = 2,34г$
$m(2) = 0,237 \cdot 4,05 = 0,96г$	$m(2) = 0,1839 \cdot 5,22 = 0,96г$
$m(3) = 0,4741 \cdot 4,05 = 1,92г$	$m(3) = 0,3678 \cdot 5,22 = 1,92г$

Удивительно, но в ходе превращения **A** в **C** изменилась (причем увеличилась ровно вдвое) масса только одного элемента (1). Из предыдущих рассуждений ясно, что это как раз и есть катион,  $2,34 - 1,17 = 1,17$  г которого изначально содержалось в соли **B**. Поскольку массы элементов 2 и 3 в ходе превращения **A** в **C** сохранили свои значения, получается, что соль **B** изначально содержала столько же кислорода и углерода, сколько в сумме выделилось в составе газов **X** и **Y**. Посчитаем суммарное количество атомов кислорода в **B**:

$$n(O) = \frac{2}{22,4} \cdot (0,168 + 0,336 + 0,504) = 0,09 \text{ моль};$$

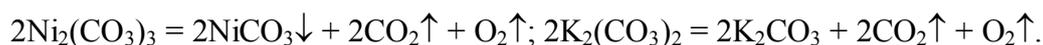
Суммарное количество атомов углерода в **B**:

$$n(C) = \frac{(0,667 \cdot 0,504 + 0,336)}{22,4} = 0,03 \text{ моль}$$

Простейшее соотношение дает остаток «CO<sub>3</sub>» - выглядит как карбонат. Что ж, представим формулу соли как Me<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Тогда 2:n соотносятся как число молей металла к числу молей остатка (1,17/M<sub>Me</sub>):0,03, откуда M<sub>Me</sub> = 19,5n. Составим таблицу:

n	1	2	3	4	5	6	7	8
M <sub>Me</sub>	19,5	39	58,5	78	97,5	117	136,5	156
Me	-	K	Ni	-	-	-	-	-

Пока все не очень хорошо: карбонат трехзарядного катиона Ni(III) или K(II) как-то не укладываются в голове. Однако, если это не карбонаты, а пероксокарбонаты, то можно предположить, во что оба превратились бы при кипячении:

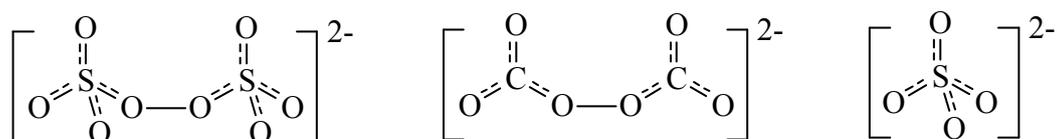


В принципе, уже неплохо (и соотношение газов в смеси подходит), разве что трудно ожидать сильнощелочного (а тем более сильнокислого) раствора от малорастворимого карбоната никеля(II). Зато раствор карбоната калия действительно имеет сильнощелочную реакцию за счет гидролиза. В любом случае в растворе после кипячения должен был остаться устойчивый карбонат Me<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>k</sub>, содержащий 1,17 г катиона и 0,336/22,4 = 0,015 моля CO<sub>2</sub>, выделившегося при смешении растворов. Для него 2:k = (1,17/M<sub>Me</sub>):0,015, откуда M<sub>Me</sub> = 39k, то есть только калий полностью удовлетворяет условию. Таким образом, мы установили, что соединение **B** состоит из **калия, углерода и кислорода**.

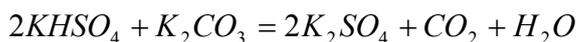
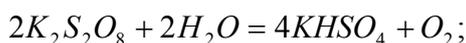
Итак, в состав **A** и **C** точно входит калий (элемент 1) и, скорее всего, кислород, поскольку он выделяется из раствора **A**. Так как различаются они только количеством атомов калия, можно представить их формулы как K<sub>a</sub>Э<sub>b</sub>O<sub>c</sub> и K<sub>d</sub>Э<sub>b</sub>O<sub>c</sub>. Тогда a:b:c и d:b:c – отношения небольших целых чисел. Воспользуемся данными по содержанию элементов. Если кислород – это элемент 2, то для соединения **A** 28,89/39,1 : 23,7/16 : 47,41/M<sub>Э</sub> = 0,739 : 1,481 : 47,41/M<sub>Э</sub> = 1 : 2 : 64,15/M<sub>Э</sub>, для соединения **C** 44,83/39,1 : 18,39/16 : 36,78/M<sub>Э</sub> = 1,15 : 1,15 : 36,78/M<sub>Э</sub> = 1 : 1 : 32,0/M<sub>Э</sub>. Выбор третьего элемента небогат – сера или иридий, а соединения **A** и **C** – KS<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, либо K<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> и K<sub>4</sub>IrO<sub>4</sub>. Если кислород – это элемент 3, то аналогичные расчеты приводят к формулам KSO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, либо K<sub>4</sub>IrO<sub>16</sub> и K<sub>8</sub>IrO<sub>16</sub>. Из четырех вариантов, получившихся у нас для соли **C**, разумным является

только  $K_2SO_4$ , который действительно известен каждому школьнику. То есть элементы 1, 2, 3 – это **калий**, **сера** и **кислород** соответственно.

2. С веществом **С** все понятно –  $K_2SO_4$  – **сульфат калия**. Состав **А** и **В** несколько необычен –  $KSO_4$  и  $KCO_3$  и, на первый взгляд, в этих солях превышены валентные возможности серы и углерода. Но если вспомнить, что из водных растворов этих солей при нагревании выделяется кислород, что характерно для соединений, содержащих пероксогруппу (-O-O-), то все встает на свои места: с учетом четности валентностей серы и углерода соединение **А** –  $K_2S_2O_8$  – **пероксодисульфат калия**, соединение **В** –  $K_2C_2O_6$  – **пероксодикарбонат калия**. Структурные формулы анионов приведены на рисунке:



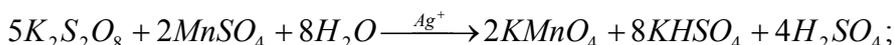
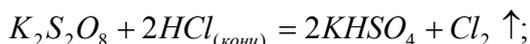
3. Уравнения проведенных реакций:



4. Пероксодисульфат калия и пероксодикарбонат калия получают электролизом концентрированных растворов кислых солей при охлаждении:



5. Уравнения реакций с соляной кислотой и сульфатом марганца(II):

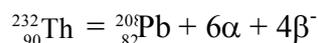


#### Система оценивания

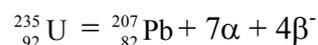
1. Мольное отношение газов 1 б, газы X и Y 2 по 2б, элементы O, C, K, S – 4 по 1 б..... 9 б.
  2. Формулы и названия A, B и C – 3 по 1 б и 3 по 1 б, структурные формулы анионов 3 по 1 б..... 9 б.
  3. Уравнения реакций – 7 по 1 б..... 7 б.
- .....Всего 25 б.

#### Задача 4 (автор Жиров А.И.)

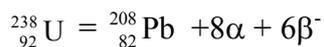
1. Реакции радиоактивного распада:



(тип ядер по массе 4n)



(тип ядер по массе 4n + 3)



(тип ядер по массе  $4n + 2$ )

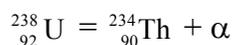
2. Атомная масса природного свинца является суммой масс всех его стабильных изотопов, с учетом их распространенности:

$$A(\text{Pb}) = 0,0014 \times 203,9730 + 0,241 \times 205,9744 + 0,221 \times 206,9759 + 0,524 \times 207,9766 = 207,22$$

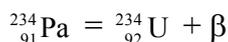
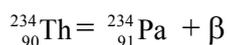
Атомная масса тория - 232,038054 (торий – моноизотопный элемент)

$$A(\text{U}) = 0,99275 \times 238,050784 + 0,00720 \times 235,043924 + 0,00005 \times 234,0409 = 238,029$$

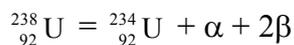
3.  ${}^{234}\text{U}$  (тип ядра по массе  $4n + 2$ ) является дочерним продуктом ядерного распада  ${}^{238}\text{U}$  ( $4n + 2$ ):



образующийся нуклид тория претерпевает  $\beta$ -распад (с малым периодом полураспада см. таблицу), образуя в конечном итоге  ${}^{234}\text{U}$ :



Суммарная реакция этого перехода может быть записана:

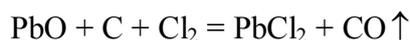
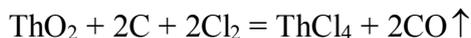


Равновесное содержание нуклидов в ряду превращений («вековое равновесие») пропорционально периоду полураспада данного нуклида:

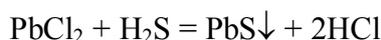
$$0,99275 \times 2,45 \cdot 10^5 : 4,46 \cdot 10^9 = 5,45 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0,00545 \%$$

${}^{236}\text{U}$  (тип ядра по массе  $4n$ ) не имеет природного исходного нуклида. (Этот ряд радиоактивного распада начинается с природного тория с массовым числом 234.)

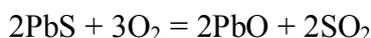
4. а) Реакции перевода торианита в растворимое состояние:



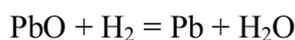
Осаждение сульфида свинца:



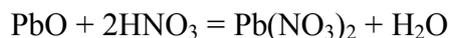
Обжиг сульфида свинца:



Восстановление оксида свинца:



Реакция растворения урановой смолки:



Осаждение сульфида свинца:



Остальные реакции аналогичны.

б) Атомная масса свинца из торанита – 207,976627

Атомная масса свинца из урановой смолки ( $^{206}\text{Pb} - 24,1:(24,1+22,1) = 0,5216$ ;  $^{207}\text{Pb} - 22,1:(24,1+22,1) = 0,4784$ ) будет равна  $0,5216 \times 205,4794 + 0,4784 \times 206,976627 = 206,45$

в) Уменьшение массы при восстановлении оксида свинца, полученного из торанита, составит:  $15,9994/(15,9994 + 207,9766) = 0,07143$  или 7,143%.

А для оксида свинца из урановой смолки –  $15,9994/(15,9994 + 206,45) = 0,07192$  или 7,192%. Результаты очень близки и отличие можно было зафиксировать только в очень точных измерениях.

#### Система оценивания

1.	3 реакции по 1 б.....	3 б
2.	3 массы по 2 б.....	6 б
3.	Расчет 2*2 б.....	4 б
4.	8 реакций по 1 б.....	8 б
5.	атомные массы 2*1 б.....	2 б
6.	уменьшение массы 2*1 б.....	2 б
	Всего 25 б	

#### Задача 5 (автор Емельянов В.А.)

1. Запишем реакцию между атомами А и Б в общем виде:  $m\text{A} + n\text{B} \rightarrow \text{A}_m\text{B}_n$ , где  $\text{A}_m\text{B}_n$  – это В. Осаждение нитратом серебра идет по следующей реакции:  $m\text{Ag}^+ + \text{B}^{m-} \rightarrow \text{Ag}_m\text{B}\downarrow$ . Тогда молярная масса соединения  $\text{Ag}_m\text{B}$  равна  $m \cdot M(\text{Ag}) + M(\text{B})$ . Количество Б, содержащегося в  $\text{Ag}_m\text{B}$ , равно  $0,5656/M(\text{Ag}_m\text{B})$ , и это составляет десятую часть от количества Б в исходной навеске (объем раствора всей навески 100 мл, объем аликвоты – 10 мл). Всего в ампулу загрузили  $3,056/M(\text{B})$  молей атомов Б. Составим уравнение:  $10 \cdot 0,5656/(m \cdot M(\text{Ag}) + M(\text{B})) = 3,056/M(\text{B})$ . Перевернув дроби, получаем  $(m \cdot M(\text{Ag}) + M(\text{B}))/5,656 = M(\text{B})/3,056$ , откуда  $M(\text{B}) = 1,175 \cdot m \cdot M(\text{Ag}) = 126,8 \cdot m$ . Получаем единственное решение: элемент Б – это йод, вещество Б –  $\text{I}_2$ .

2. Твердый йод имеет высокое давление паров, особенно при температурах, близких к температуре плавления ( $t_{\text{плавл}} = 113,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кипения}} \sim 184 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Из открытых емкостей даже при небольшом нагревании йод быстро улетучивается, причем часто это происходит еще до того, как температура достигла его точки плавления при атмосферном

давлении. В закрытой системе (пробирке с пробкой), между твердым иодом и его парами устанавливается равновесие, и по достижении точки плавления иод плавится. То есть, как это ни странно звучит, но в 3-м опыте температура была выше, чем в опыте 2, где иод улетел, но не расплавился даже натрий (см. п. 3), имеющий более низкую температуру плавления ( $t_{\text{плавл}} \sim 98 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

3. Итак, вещество **В** содержит иодид-ионы, т.е. атомы **А** реагируют с иодом следующим образом:  $A + (k/2)I_2 \rightarrow AI_k$ . Раз «в 4 опыте **А** и **Б** прореагировали практически количественно с образованием индивидуального соединения **В**», то, зная навески, можно получить формулу расчета атомной массы **А**:  $M(A) = m(A) \cdot M(I) \cdot k / m(I_2) = 0,5539 \cdot 126,9 \cdot k / 3,056 = 23,00 \cdot k$ , где  $k$  – степень окисления элемента **А** в иодиде. При варьировании  $k$  с той или иной точностью получаются следующие элементы:

k	1	2	3	4	5	6	7	8
M(A)	23,00	46,00	69,00	92,00	115,0	138,0	161,0	184,0
A	Na (22,99)	~Sc (44,96)	~Ga (69,72)	~Zr (91,22)	In (114,8)	Ba (137,3)	-	W (183,8)

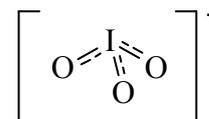
С правдоподобными степенями окисления  $k$  совпадает только у Na, Ga и Zr, но для двух последних расчетное значение атомной массы отличается от реального уже в третьей значащей цифре, в то время как навески были взяты с точностью до четырех таких цифр. Если это Вам ни о чем не говорит, посмотрите на свойства **А**: во 2 опыте на горячей плитке иод улетел, даже не дождавись, пока расплавится **А**. Понятно, что это точно не галлий, плавящийся при  $t \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Если бы это был цирконий, то во-первых, нельзя было бы говорить о сплавлении при озвученных температурах (его  $t_{\text{плавл}} \sim 1855 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а, во-вторых, оставшийся в 5 опыте цирконий никак не растворился бы в воде. Даже если предположить, что он прореагировал с иодом уже после добавления воды (как это происходит, например, в известной реакции иода с алюминием), то образовавшийся в этом случае  $ZrI_4$  не дал бы прозрачного водного раствора. Как известно, все тетрагалогениды металлов являются ковалентными соединениями и в воде гидролизуются с образованием осадка основных солей или гидратированных диоксидов.

Итак, все-таки вещество **А** – это натрий, полностью удовлетворяющий условию задачи, за тем лишь исключением, что как-то не верится, что столь активный щелочной металл не реагирует при сплавлении с достаточно активным иодом. Что ж, потому и вспомнили добрым словом Михаила Васильевича авторы этой задачи.

Полное название монографии: «Натрий, его производство, свойства и применение». Соответственно вещество **В** – NaI, а вещества, содержащиеся в белой корке 1 опыта – продукты взаимодействия натрия с воздухом: Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

4. Добавление воды в пробирку, в которой остался непрореагировавший натрий, привело к протеканию бурных реакций натрия с водой и с иодом в присутствии воды, сопровождающихся сильным разогревом пробирки и выделением газа:  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ ,  $2\text{Na} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{I}^-$ . Избыток иода частично растворился в растворе, содержащем I<sup>-</sup>, с образованием полииодид-ионов (в основном I<sub>3</sub><sup>-</sup>), придав раствору насыщенный коричневый цвет:  $\text{I}^- + n\text{I}_2 \rightarrow \text{I}_{2n+1}^-$ . Частицы имеют линейное строение с углами I-I-I 180°. Происхождение иодид-ионов можно описать и реакцией диспропорционирования иода в щелочном растворе:  $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow 5\text{I}^- + \text{IO}_3^-$ .

5. Поскольку в первой ампуле по условию (п.1) содержится индивидуальное вещество NaI, это значит, что ее содержимое практически не окрашено, т.е. имеет белый цвет (на самом деле слегка желтоватый). Во второй ампуле явно остались не прореагировавшие натрий и иод, о чем говорят и результаты анализа и описание опыта 3. То есть в этой ампуле находится затвердевший расплав натрия и иода, имеющий серый цвет с металлическим блеском. При растворении этого расплава в воде натрий, безусловно, с ней взаимодействует, а иод диспропорционирует в образующейся в нужном количестве щелочи, полностью растворяясь с образованием бесцветного раствора:  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ ,  $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow 5\text{I}^- + \text{IO}_3^-$ . Если дело ограничивается только этими двумя реакциями, то при анализе мы должны осадить 5/6 от количества взятого иода, что в пересчете на AgI составит  $5/6 * 0,1 * 3,056 * 234,8 / 126,9 = 0,4712$  г. Поскольку масса осадка заметно больше (0,5027 г), это значит, что часть иода восстанавливается в иодид, не диспропорционируя. Восстановителем может быть как сам натрий, так и водород в момент выделения, с последующей нейтрализацией иодоводорода щелочью. И в том и в другом случае суммарное уравнение выглядит одинаково:  $2\text{Na} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{I}^-$ . Этими тремя реакциями можно ограничиться, не вдаваясь в детали механизма восстановления иода. В этом растворе содержатся иодат-анионы, имеющие строение треугольной пирамиды, обусловленное наличием неподеленной электронной пары на атоме иода (углы O-I-O близки к тетраэдрическим – экспериментальное значение 106°):



Их количество в колбе найдем, вычтя из общего количества иода в ампуле количество иодид-ионов, найденное в анализе:  $3,056 / 126,9 - 10 * 0,5027 / 234,8 = 2,672 * 10^{-3}$  моля. Концентрация составляет  $2,672 * 10^{-3} * 174,9 / 0,1 = 4,673$  г/л.

6. При взаимодействии раствора **B** с  $\text{PdCl}_2$  осаждается нерастворимый иодид палладия:  $\text{Pd}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PdI}_2\downarrow$ , который в процессе сушки частично разлагается, занижая результаты анализа. При прокаливании в водороде иодид восстанавливается до металлического палладия, растворяющего в себе заметное количество водорода:  $\text{PdI}_2 + (0,5x+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{PdH}_x + 2\text{HI}\uparrow$ . При обжиге в спирте горит не только сам спирт, но и выгорает водород, а получающийся чистый металлический палладий и является весовой формой:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdH}_x + x/4\text{O}_2 \rightarrow \text{Pd} + x/2\text{H}_2\text{O}$ . Теоретическое количество палладия, которое можно получить при анализе 1/10 части раствора, совпадает с 1/10 от общего количества иода в ампуле, а масса будет равна  $106,4 \cdot 0,1 \cdot 3,056 / (2 \cdot 126,9) = 0,1281$  г. Раствор хлорида палладия подкисляют во избежание гидролиза, который может завязать результаты анализа из-за осаждения основного иодида и даже гидроксида палладия.

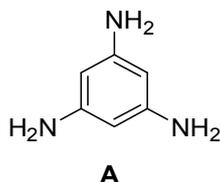
#### Система оценивания

1. Выход на иод по данным химанализа или подтвержденный ими..... 3 б.
  2. Высокое давление паров (летучесть в открытой системе) – 1 б, более высокая температура в пробирке – 1 б. .... 2 б.
  3. Расчет натрия – 1 б, формула Б – 1 б, формулы веществ, содержащихся в толстой белой корке – 1 б..... 3 б.
  4. Признаки бурной реакции (разогрев, газовыделение) – 1 б, цвет – 1 б, строение – 1 б, уравнения реакций – 1 б за все вместе, приведшие к образованию трииодида ..... 4 б.
  5. Цвет содержимого ампул – 2 б, уравнения реакций (натрий с водой, диспропорционирование иода и его восстановление) –  $3 \cdot 1 = 3$  б. Название, строение, концентрация иодат-ионов –  $3 \cdot 1 = 3$  б ..... 8 б.
  6. Реакции, лежащие в основе методики (осаждение и восстановление  $\text{PdI}_2$ ), цель обжига (выгорание водорода), теоретическая масса палладия, ссылка на частичное разложение  $\text{PdI}_2$  – по 1 б (Реакция горения спирта не оценивается) ..... 5 б.
- ..... Всего 25 баллов

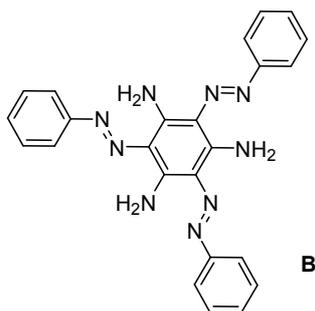
## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача 1 (автор Трушков И.В.)

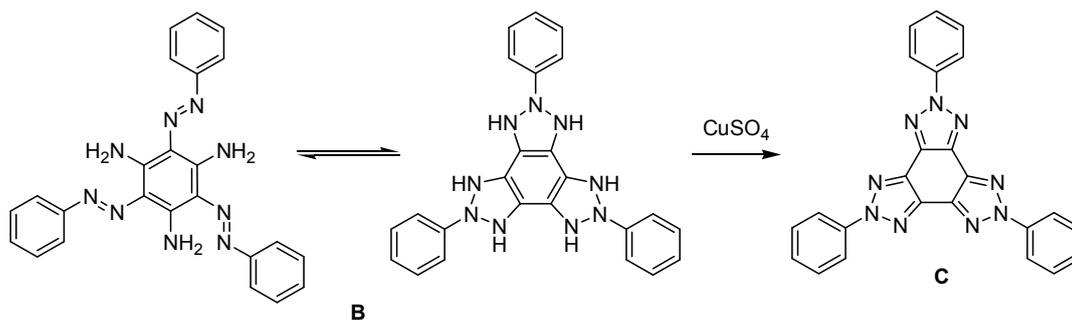
1. Согласно данным элементного анализа, соединения **B** и **C** содержат только углерод, водород и азот. **B** образуется из **A** и  $C_6H_5N_2^+ Cl^-$ , следовательно **A** тоже не содержит кислорода. Можно сделать вывод, что соединение **A** – 1,3,5-триаминобензол.



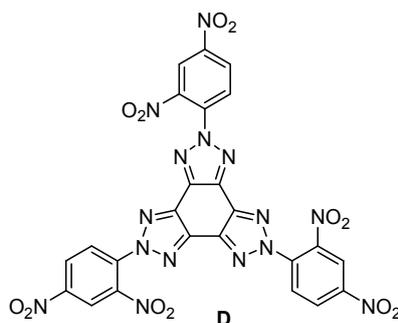
Рассчитав простейшую молекулярную формулу, получаем: для **B**  $C_8H_7N_3$ , для **C**  $C_8H_5N_3$ . Однако соединение **B** было получено реакцией производного бензола с солью фенилдиазония. Оба исходных соединения содержали по 6 атомов углерода. Значит, продукт реакции должен содержать 6n атомов углерода. Тогда молекулярная формула **B** –  $C_{24}H_{21}N_9$ . Это продукт тройного азосочетания 1,3,5-триаминобензола.



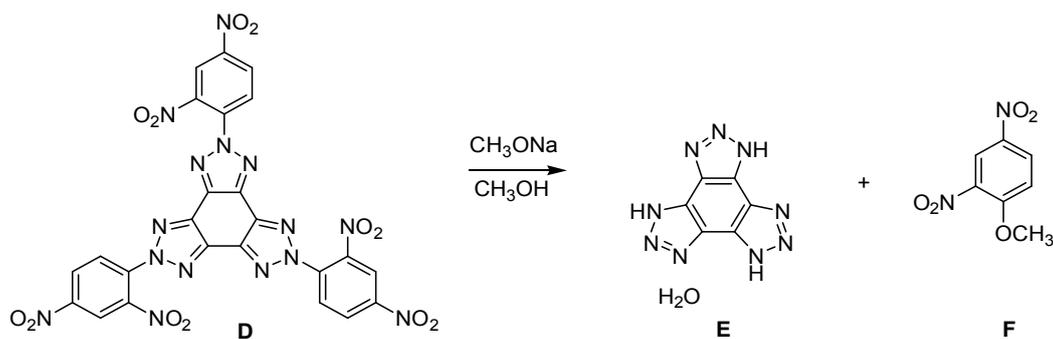
Соединение **C** – продукт окисления **B** солью меди(II). Его формула -  $C_{24}H_{15}N_9$ . Это соединение является высокосимметричным, что следует из данных спектров ЯМР (только два типа атомов азота, три типа атомов водорода, пять типов атомов углерода). Таким образом, **C** содержит 6 атомов азота одного типа и три другого. Поскольку, фенильная группа содержит три типа атомов водорода, можно сделать вывод, что других атомов водорода в молекуле **C** не присутствует. Далее, монозамещенная фенильная группа содержит 4 типа атомов углерода. Следовательно, все атомы углерода центрального цикла равнозначны. Это возможно только для следующей структуры. Она образуется при окислении таутомерной формы соединения **B**:



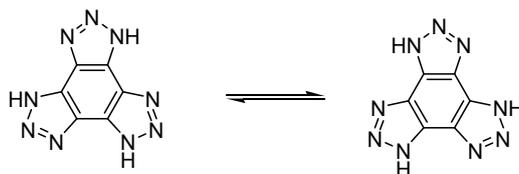
На следующей стадии соединение **C** обрабатывают нитрующей смесью. Расчет простейшей формулы продукта **D** дает  $C_8H_3N_5O_4$ . То есть молекулярная формула **D**:  $C_{24}H_9N_{15}O_{12}$ . Это означает, что при нитровании в молекулу **C** вводится 6 нитрогрупп, по 2 в каждую фенильную группу. Поскольку заместитель в фенильной группе обогащен электронами, он выступает в качестве донора, а значит направляет реакцию нитрования (электрофильного ароматического замещения) в *орто*- и *пара*-положения. Таким образом, формула **D**:



Наконец, рассчитаем простейшую формулу финального соединения **E**. Это  $C_6H_5N_9O$ . Очевидно, это соединение не содержит нитрогрупп, т.к. отношение N:O в нем слишком велико. Далее, соединение **E** имеет два типа атомов углерода, которые при комнатной температуре взаимопревращаются друг в друга в результате таутомерного равновесия. Учитывая соотношение в молекуле атомов углерода и азота, можно сделать вывод, что она содержит центральный 6-членный цикл и 9 атомов азота трех триазольных циклов, расположенных по периферии центрального цикла. Такая молекула может образоваться, если метоксид-ион заместит в динитробензольном фрагменте атом азота триазольного цикла. Это ведет к соединению **F**. Действительно, рассчитанная простейшая формула  $C_7H_6N_2O_5$  согласуется с данной структурой **F**. Но при этом должно получиться вещество **F** с формулой  $C_6H_3N_9$ . Рассчитанная формула отличается от этой на два атома водорода и один атом кислорода. Можно сделать вывод, что **E** – моногидрат такого трис(триазоло)бензола. При этом атом водорода соединен с одним из терминальных атомов азота триазольной части.



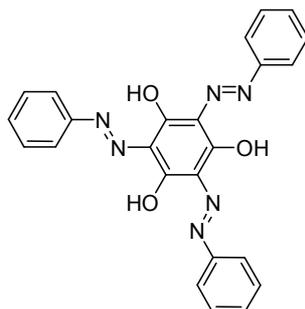
2. Для соединения **E** имеется вырожденное равновесие между двумя формально одинаковыми структурами:



При комнатной температуре наблюдается быстрое взаимопревращение между двумя формами с «неодинаковыми» атомами углерода. В результате в спектре появляется один усредненный сигнал. При низких температурах такое превращение становится слишком медленным, поэтому спектр содержит два сигнала

3. Два сигнала. Поскольку при комнатной температуре атомы углерода становятся одинаковыми, то одинаковы и связанные с ними атомы азота, которые отличаются, однако, от центрального атома азота.

4. Исходя из данных элементного анализа и учитывая, что продукт образуется в результате взаимодействия производного бензола (6 атомов углерода) с производным бензола (6 атомов углерода), можно определить молекулярную формулу продукта, полученного студентом П., как  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_3$ . Она отличается от формулы соединения **B** тем, что содержит на три атома азота и три атома водорода меньше, но на три атома кислорода больше. То есть трижды фрагмент NH заменен атомом кислорода. Это неудивительно, если вспомнить, что при хранении в подкисленном водном растворе 1,3,5-триаминобензол превращается в 1,3,5-тригидроксибензол (флюороглюцин). Последующее азосочетание дает продукт, аналогичный соединению **B**.

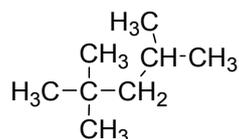


**Система оценивания**

1. 6 структурных формул по 3 б. .... 18 б.
  2. 1 б. за таутомеры, 1 за комментарий. .... 2 б.
  3. 2 сигнала. .... 2 б.
  4. Структурная формула. .... 3 б.
- ..... Всего 25 б.

**Задача 2 (автор Космынин В.В.)**

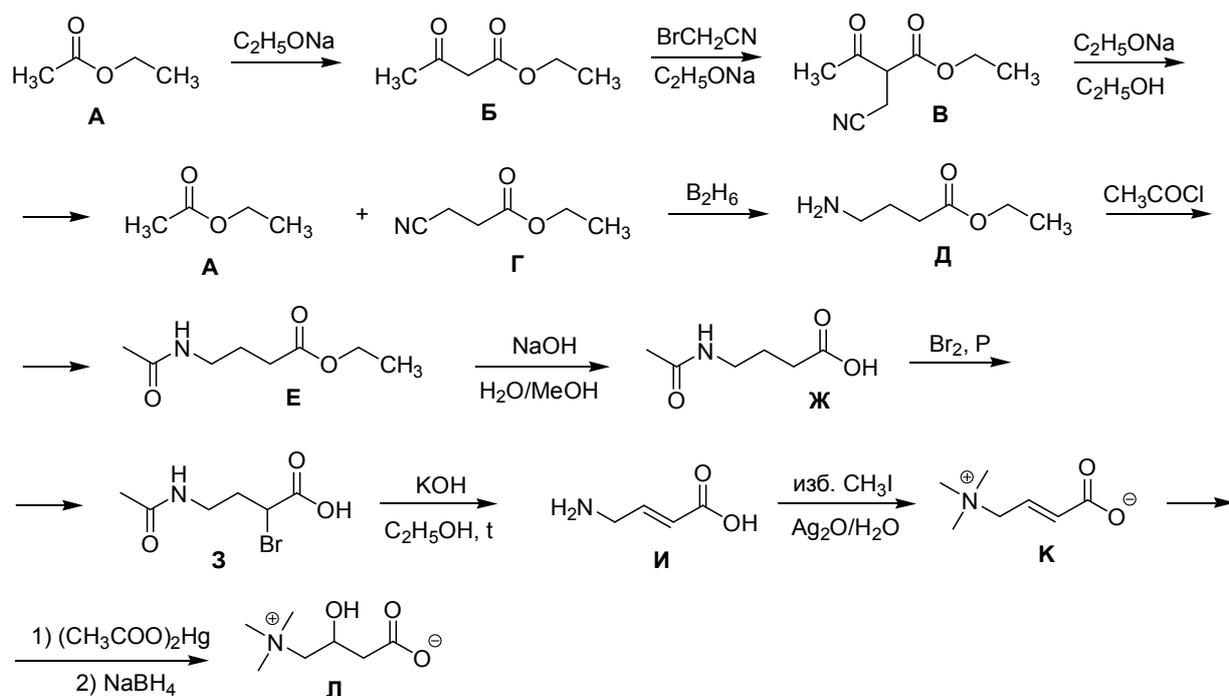
## 1. Изооктан – 2,2,4-триметилпентан



Эта молекула содержит 9 атомов водорода одного типа (группа  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Поскольку при центральном атоме углерода этой группы нет атомов водорода, сигнал проявляется в виде одной линии (синглета). Далее, молекула содержит 6 атомов водорода другого типа – две метильные группы во фрагменте  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Поскольку при соседнем атоме углерода имеется один атом водорода, сигнал от этих двух метильных групп появится в виде дублета. Атом водорода в этом фрагменте дает третий сигнал, который появляется в виде мультиплета (взаимодействие с группой  $\text{CH}_2$  и с двумя метильными группами). Наконец, сигнал от группы  $\text{CH}_2$  появляется в виде дублета (взаимодействие с одним атомом водорода группы  $\text{CH}$ ). Таким образом, спектр содержит 4 сигнала: синглет, дублет, дублет и мультиплет с относительной интенсивностью 9:6:2:1.

2. В спектре соединения состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  имеется три сигнала: синглет, триплет и квадруплет. Наличие квадруплета означает присутствие группы  $\text{CH}_3$ . Наличие триплета говорит о присутствии группы  $\text{CH}_2$ . Поскольку третий сигнал – синглет, можно сделать вывод, что группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  соединены между собой в этильную группу  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Оставшаяся часть молекулы имеет состав  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  и включает в себя группу  $\text{CH}_3$ , отлеленную от  $\text{CH}_2$  оставшимися атомами ( $\text{CO}_2$ ). Таким образом, соединение **A** имеет формулу  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  либо  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ . При обработке этилатом натрия **A** превращается в соединение **B** состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ , в спектре которого имеется два синглета, триплет и квадруплет. Как и в случае **A**, можно сделать вывод о наличии в молекуле этильной группы  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ . С учетом молекулярной формулы два синглета соответствуют группам  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ , не связанным между собой или с группой  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Таким образом, в ходе реакции в молекулу **A** был введен фрагмент  $\text{CH}_2\text{CO}$ . Молекула **B** имеет формулу  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ . Она образуется в результате конденсации двух молекул этилацетата (конденсации Кляйзена), катализируемой этилатом натрия. Превращение **B** в **B** тоже протекает при действии этилата натрия, который депротонирует атом углерода,

проявляющий наибольшие кислотные свойства. Образовавшийся енолят-ион реагирует с  $\text{BrCH}_2\text{CN}$ , давая  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_2\text{CN})\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ . Обработка **В** этилатом натрия вызывает «кислотное расщепление» производного ацетоуксусного эфира с образованием этилацетата (молекула **А**) и этилового эфира 3-цианопропановой кислоты **Г**,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Обработка этого соединения дибораном дает продукт **Д** ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ). Его молекулярная формула отличается от молекулярной формулы **Г** только на 4 атома водорода. Это значит, что при действии диборана восстанавливается группа  $\text{CN}$  до группы  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ , в то время как сложноэфирная группа остается неизменной. Следующие стадии не вызывают сомнений: это ацилирование аминогруппы, гидролиз сложного эфира и реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского. Таким образом, соединение **Е** имеет формулу  $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , **Ж** – соответствующая кислота, а **З** – ее  $\alpha$ -бромпроизводное. Обработка **З** спиртовым раствором щелочи при нагревании дает соединение **И** состава  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ . Таким образом, на этой стадии происходит: а) отщепление  $\text{HBr}$ , б) гидролиз амида. Соединение **И** имеет структурную формулу  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$ . Метилирование избытком метилиодида в присутствии основания дает соединение **К**:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOO}^-$ . Наконец, последняя стадия представляет собой оксимеркурирование двойной связи с последующим восстановительным удалением ртути. Атака протекает таким образом, что электрофил атакует тот атом углерода двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ , протонирование которого дало бы более стабильный катион. Таким образом, схема синтеза имеет следующий вид:



**Система оценивания**

1. 4 сигнала – 1 б. Их относительная интенсивность – 1 б. Их мультиплетность – 1 б. .... 3 б.
2. 11 веществ по 2 б. .... 22 б.  
.....Всего 25 б.

**Задача 3 (авторы Кандаскалов Д.В., Трушков И.В.)**

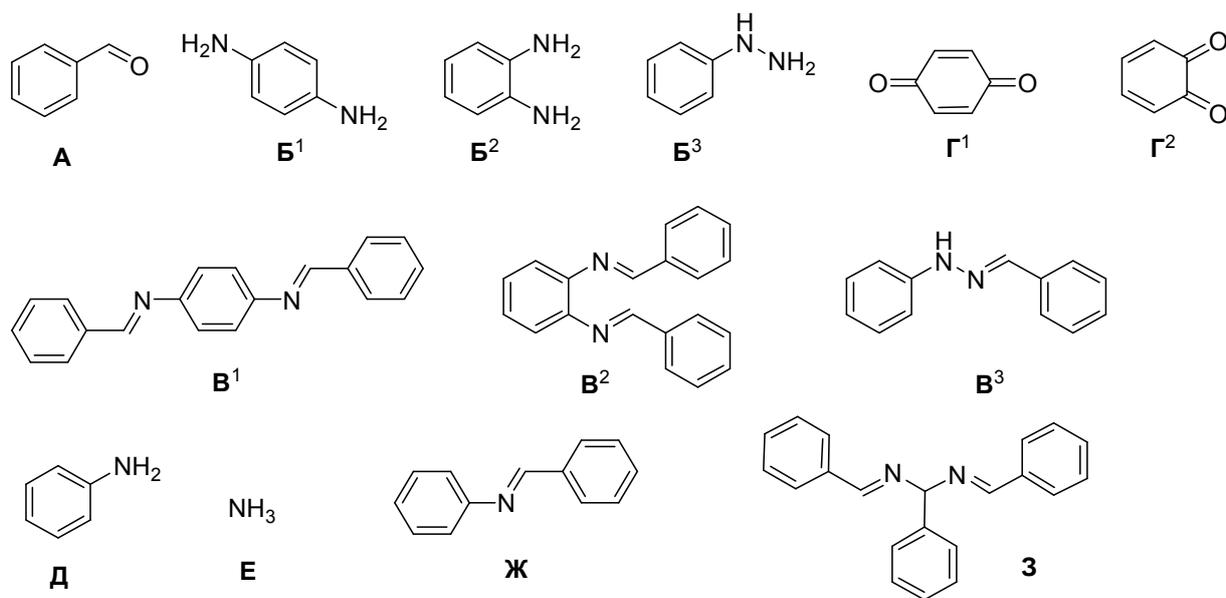
1. Вещества **A** и **B** дают реакцию серебряного зеркала, поэтому можно предположить, что это альдегиды. Тогда третий элемент, входящий в их состав – кислород. Из элементного анализа найдем молекулярные формулы веществ:



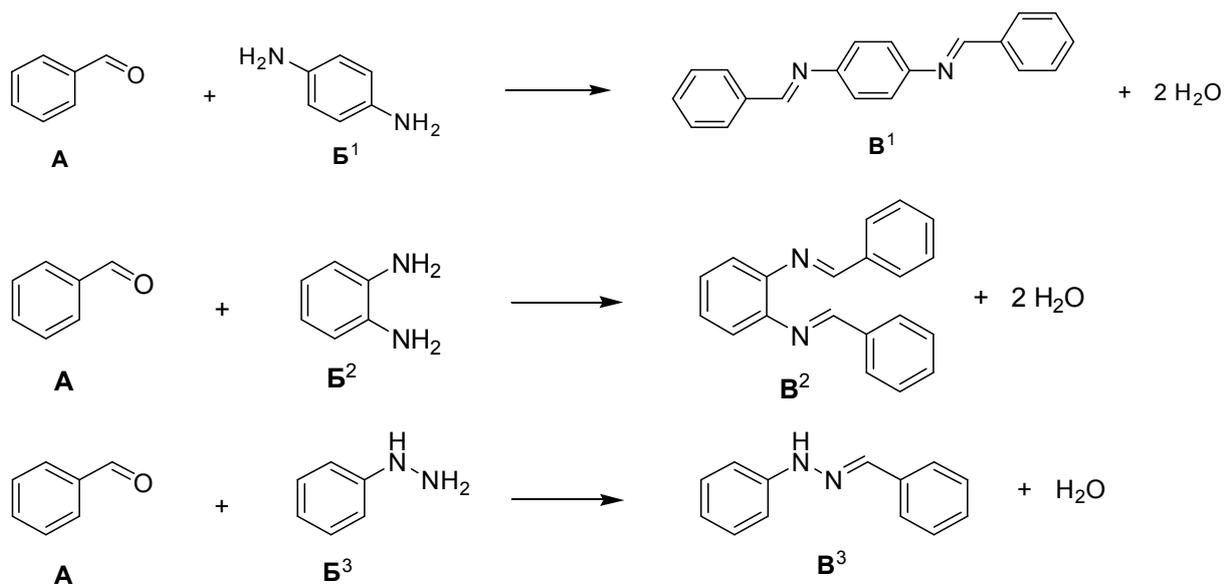
Формуле соединения **A** хорошо удовлетворяет бензальдегид. Но с соединениями **B** и **B** все гораздо хуже. Если единственным побочным продуктом при конденсации **A** с **B** является вода, для образования 1 моля **B**<sup>1</sup> и **B**<sup>2</sup> в конденсацию должно вступать 8 молей **A**, а для образования **B**<sup>3</sup> – четыре моля. При этом **B**<sup>1</sup> и **B**<sup>2</sup> не могут дать при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра продукты **Г**, т.к. количество атомов углерода в них не кратно трем, а эта реакция протекает без разрыва связей С-С. Значит, третий элемент – не кислород. **B**<sup>3</sup> подвергается гидрогенолизу с образованием соединений **Д** и **Е**, причем последнее не содержит углерода, но содержит водород и еще один элемент. Пусть его формула  $\text{XH}_n$ . Исходя из содержания водорода, можно определить элемент **X**. Это – азот. Значит, соединения **B** содержат углерод, водород и азот. Повторим расчет простейших формул. Получаем простейшую формулу для **B** –  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}$ , что не может быть. Видимо, **B** –  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N})_x$ ,  $\mathbf{B}^{1-2} - (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_x$ ,  $\mathbf{B}^3 - \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ .

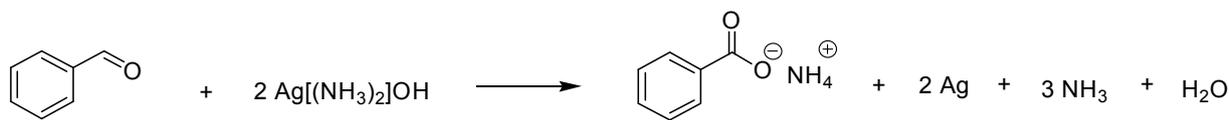
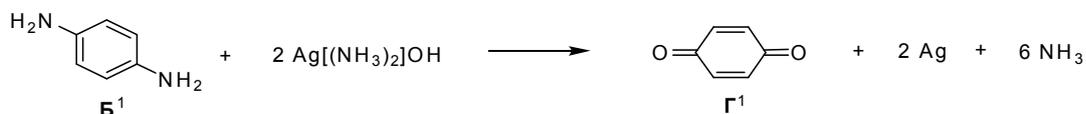
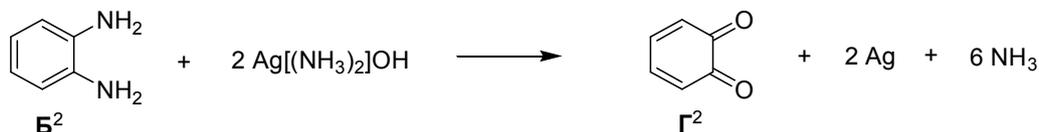
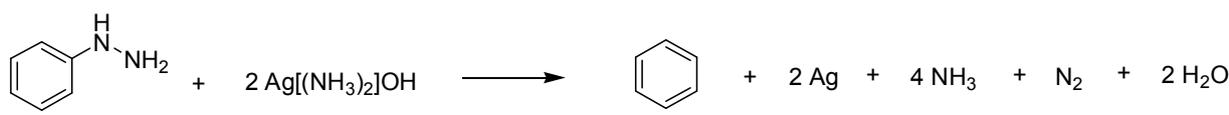
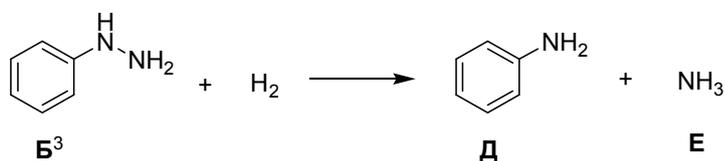
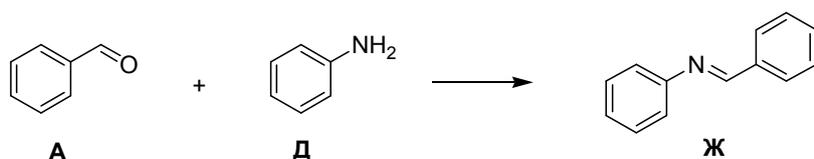
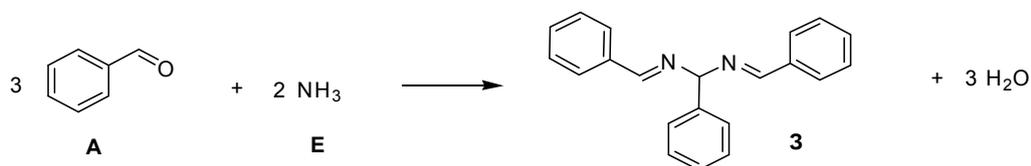
Вещества **B**<sup>1</sup> и **B**<sup>2</sup> не реагируют с водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении, хотя и имеют степень ненасыщенности 4. Это позволяет сделать вывод, что это – ароматические соединения. Судя по формуле, они имеют состав  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . Поскольку **B**<sup>3</sup> в этих условиях превращается в бинарное вещество **Е** и состоящее из трех элементов соединение **Д**, можно сделать вывод, что бинарное вещество, образовавшееся при гидрогенолизе, – аммиак. Тогда **B**<sup>3</sup> – фенилгидразин, а **Д** – анилин. Действительно, образующееся из **Д** соединение **Ж** имеет, согласно данным элементного анализа, молекулярную формулу  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ , т.е. является продуктом конденсации анилина с бензальдегидом. Поскольку **B**<sup>1</sup> и **B**<sup>2</sup> имеют формулу  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ , а продукты их окисления реактивом Фелинга соответствуют формуле  $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O})_x$ , можно сделать вывод, что  $x = 2$ , т.е. молекулярная формула  $\mathbf{Г}^{1-2} - \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ . **Г**<sup>1</sup> содержит только один тип атомов водорода. Вместе с молекулярной формулой это согласуется лишь со структурой 1,4-бензохинона. Тогда **B**<sup>1</sup> – *para*-фенилендиамин. Аналогично окисляться должен *орто*-изомер, а *мета*-изомер не может дать стабильного соединения состава

$C_6H_4O_2$ . Следовательно, **Б<sup>2</sup>** представляет собой *орто*-фенилендиамин, а **Г<sup>2</sup>** – *орто*-бензохинон. Элементный анализ соединений **В<sup>1-2</sup>** соответствует аддуктам, образованным из одной молекулы фенилендиамина и двух молекул бензальдегида. Соответственно, **В<sup>3</sup>** – фенилгидразон бензальдегида. Наконец, соединению **З** соответствует молекулярная формула  $C_{21}H_{18}N_2$ . Поскольку аммиак не содержит атомов углерода, можно сделать вывод, что этот продукт образован конденсацией двух молекул аммиака с тремя молекулами бензальдегида. Таким образом, мы можем теперь написать структуры всех зашифрованных веществ и все упомянутые реакции.



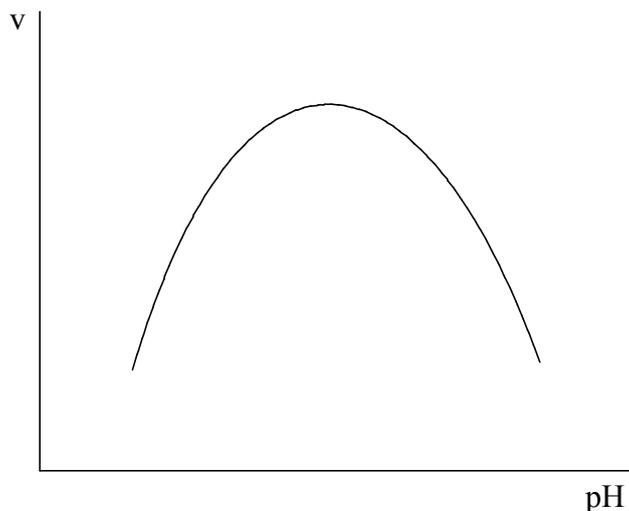
Соответствующие реакции:



**А****Б<sup>1</sup>****Г<sup>1</sup>****Б<sup>2</sup>****Г<sup>2</sup>****Б<sup>3</sup>****Б<sup>3</sup>****Д****Е****А****Д****Ж****А****Е****З**

2. Данная зависимость будет иметь сложный характер: при низких рН атом кислорода карбонильной группы протонируется, что ускоряет реакцию. Причем чем ниже рН, тем больше доля протонированного атома кислорода, тем быстрее должна идти реакция. Однако чем ниже рН, тем больше будет протонироваться и гидразин. А протонированный гидразин не способен вступать в реакцию с карбонильным соединением. Следовательно, чем ниже рН, тем медленнее протекает реакция. То есть существуют две противоположные тенденции. В результате при очень низких рН реакция идет медленно (почти весь гидразин протонирован). С повышением рН скорость реакции увеличивается (растет доля непротонированного гидразина, при этом часть карбонильного соединения остается протонированной). При некотором значении рН скорость реакции достигает максимального значения, после чего начинает уменьшаться,

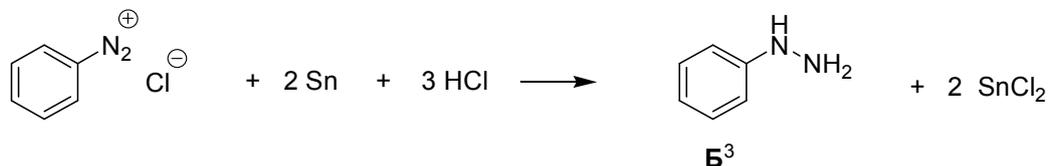
т.к. доля протонированного атома кислорода становится слишком мала. При очень высоких значениях рН реакция протекает очень медленно.



3. Анилин превращают в фенилгидразин диазотированием с последующим восстановлением соли диазония:

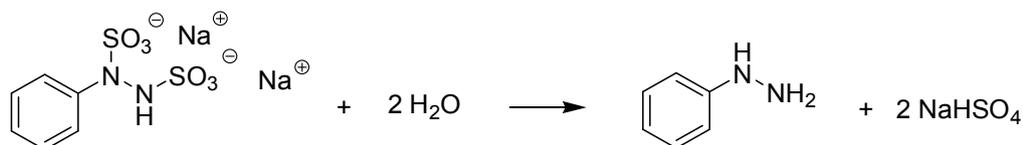
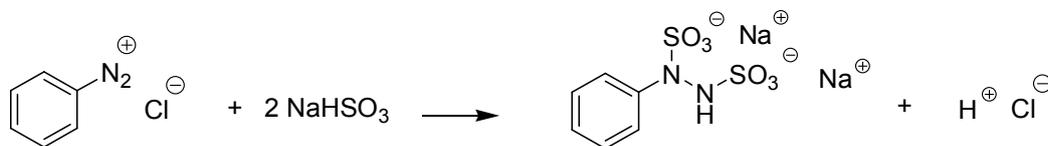


**Д**



**Б<sup>3</sup>**

Другой метод восстановления соли диазония заключается в ее реакции с гидросульфитом натрия с последующим гидролизом аддукта.



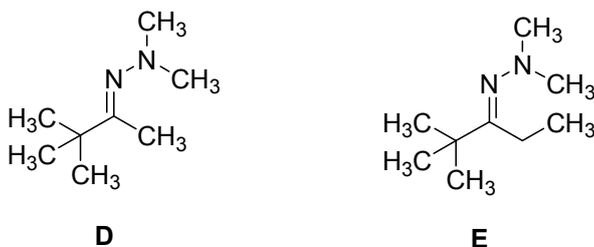
#### Система оценивания

- 13 структурных формул по 1 б. 10 реакций по 1 б. .... 23 балла.
  - Зависимость скорости реакции образования **Б<sup>3</sup>** из **А** и **Б<sup>3</sup>** от рН среды ..... 1 б.
  - Превращение **Д** в **Б<sup>3</sup>** ..... 1 б.
- ..... Всего 25 баллов.

**Задача 4 (автор – Куркин А.В.)**

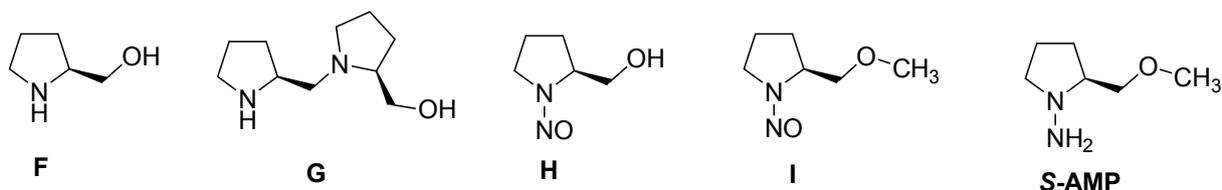
1. Поскольку в случае метилодида положительный заряд на атоме углерода весьма невелик (значения электроотрицательности атомов углерода, водорода и иода весьма близки), можно сделать вывод, что это – «мягкий» электрофильный реагент. Следовательно, он должен реагировать в основном по атому углерода енолят-иона, давая продукт типа **В**. Напротив, в случае иона триметилноксония на атоме углерода имеется значительный положительный заряд. Это – «жесткий» электрофил. Он будет реагировать в основном по атому кислорода, давая продукт типа **С**.

2. Первая стадия – взаимодействие кетона с диметилгидразином с образованием гидразона. Его депротонирование дает аналог енолят-иона, в котором вместо атома кислорода имеется группа  $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ . Алкилирование этого аниона «мягким» электрофильным реагентом  $\text{CH}_3\text{I}$  протекает по атому углерода. Гидролиз этого гидразона дает конечный продукт.

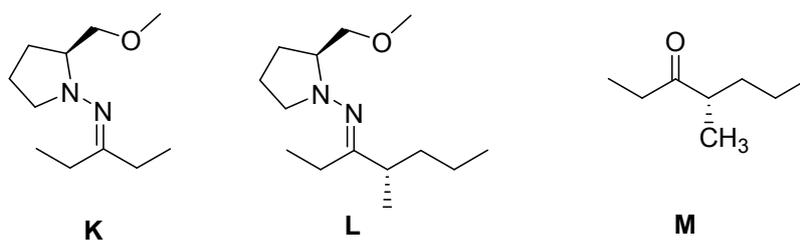


3. Поскольку при взаимодействии **F** с этилнитритом число атомов углерода в **H** равно числу атомов углерода в исходном пролине, можно сделать вывод, что **F** – простой продукт восстановления пролина (т.е. (*S*)-2-(гидроксиметил)пирролидин), а реакция с этилнитритом ведет не к алкилированию **F**, а сопровождается переносом фрагмента «NO» с образованием *N*-нитрозо производного. Следующая стадия – алкилирование по атому кислорода (соединение (**S**)-AMP содержит на один атом углерода больше, чем **H**), а завершает синтез (**S**)-AMP восстановление нитрозогруппы в аминогруппу.

Исходя из данных элементного анализа, соединение **G** содержит также кислород (8,7%). Расчет простейшей формулы для **G** дает  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ . Образование «димерного» аддукта **G** можно объяснить тем, что в условиях реакции часть пролина выступает в роли нуклеофила, а другая часть – как электрофил, что ведет к образованию амидного фрагмента, дальнейшее восстановление которого и дает **G**. Так как **G** выделяет 2 эквивалента водорода при взаимодействии с гидридом натрия, можно сделать вывод, что это соединение содержит два атома водорода с достаточно высокой кислотностью. Один из них входит в состав гидроксильной группы. Другой должен быть частью аминогруппы.



4. По аналогии с приведенным выше примером, первая стадия – образование гидразона. Далее его депротонирование и алкилирование пропилиодидом. Третья стадия – расщепление гидразона в кетон. Это подтверждается тем, что молекулярная формула **M** отличается от формулы исходного кетона на три атома углерода и шесть атомов водорода, что является результатом алкилирования пропилиодидом.



5. Исходя из формулы расчета *ee*, можно вывести следующее соотношение:

$$\frac{X}{Y} = \frac{1 + \frac{ee}{100}}{1 - \frac{ee}{100}} = \frac{1,94}{0,06} = \frac{97}{3}$$

Таким образом, содержание основного изомера в смеси энантиомеров составляет 97%. В 1 г продукта **N** должно быть 970 мг основного изомера. В 0,5 г будет 485 мг основного изомера. В результате указанной последовательности пропионовый альдегид превращается в 2-метилвалериановый альдегид (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O). Его молекулярная масса равна 100 г/моль. Следовательно, 485 мг составляют 4,85 ммоль (*S*)-изомера.

6. Угол вращения плоскополяризованного света имеет максимально возможное значение для чистого энантиомера. При этом если (*S*)-изомер вращает плоскополяризованный свет в одном направлении (здесь – положительный знак угла вращения), то (*R*)-изомер вращает его в противоположном направлении (здесь – отрицательный знак угла вращения). В результате угол вращения равен 0 для рацемической смеси. Тогда угол вращения для чистого (*S*)-изомера равен  $(34,7/94) \times 100 = 36,9^\circ$ . Следовательно, угол вращения чистого (*R*)-изомера равен  $-36,9^\circ$ , а угол вращения для продукта с 57% *ee* равен  $-36,9 \times 0,57 = -21,0$ .

#### Система оценивания

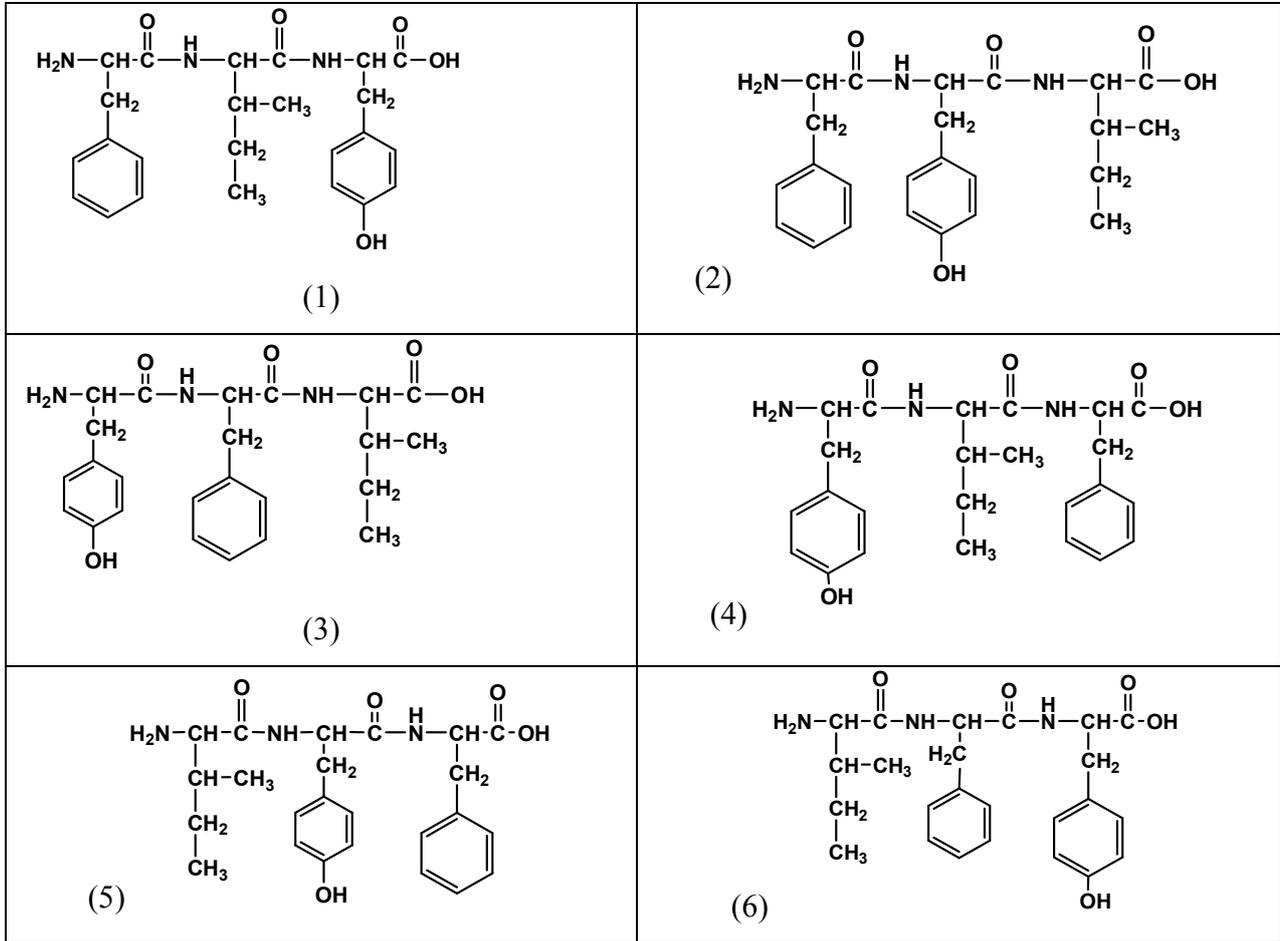
- 2 ответа по 1 б. .... 2 б.
- Структурные формулы соединений **D** и **E** по 2 б. каждая. .... 4 б.

- 
3. Структурные формулы соединений **F, G, H, I, (S)-AMP** – по 2 б. каждая.....10 б.
  4. Структурные формулы соединений **K, L, M** – по 2 б..... 6 б.
  5. Расчет содержания основного изомера в мг – 1 б.; в ммоль – 1 б. .... 2 б.
  6. Расчет угла вращения..... 1 б.  
..... Всего 25

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

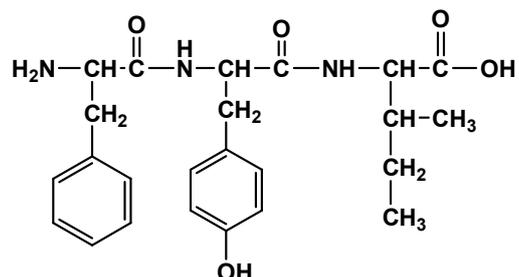
### Задача 1 (авторы Бачева А.В., Мажуга А.Г.)

1. Будет получена смесь трипептидов:



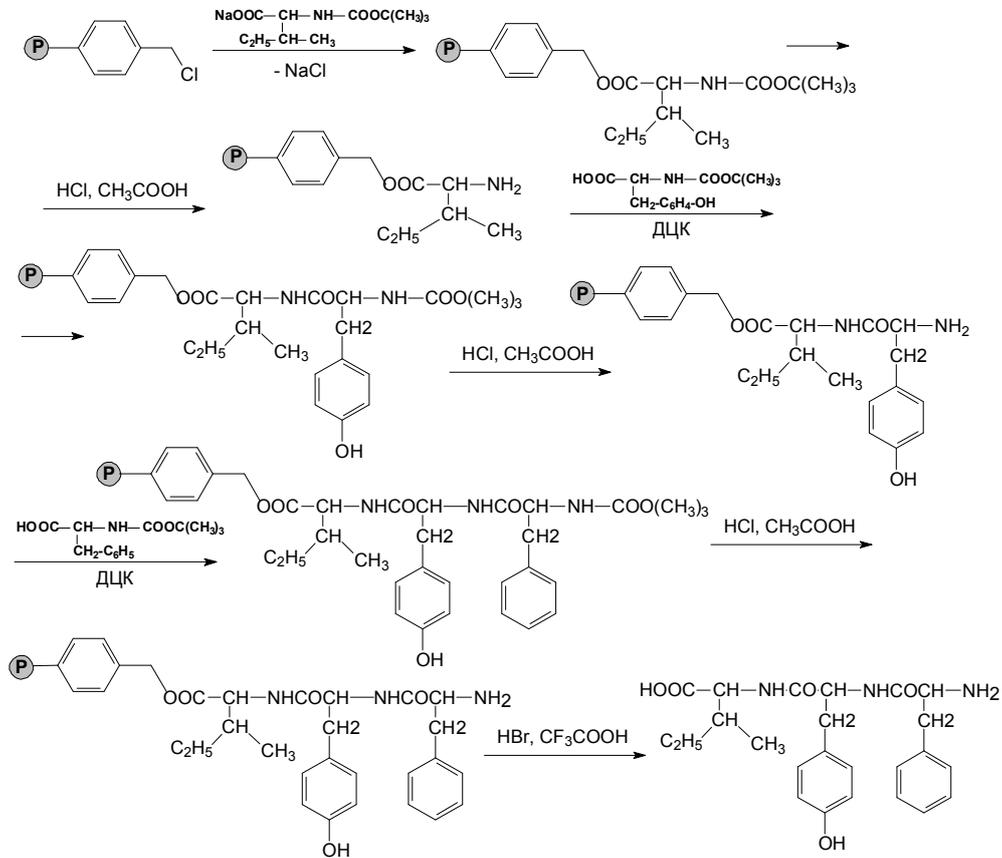
При нейтральных значениях pH, то есть около pH = 7, будут протонироваться аминогруппы ( $-\text{NH}_2$  превращается в  $-\text{NH}_3^+$ ) и депротонироваться карбоксильные группы ( $-\text{COOH}$  превращается в  $-\text{COO}^-$ ), и получается заряженный трипептид общей формулы  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}_3-\text{COO}^-$  с ионизированными амино- и карбоксильной группами.

2. Поскольку, как указано в задании, отщепление происходит последовательно с N-конца, то сначала в цепи стоял фенилаланин, затем тирозин, и последний – изолейцин. Следовательно, был проанализирован трипептид следующего состава:

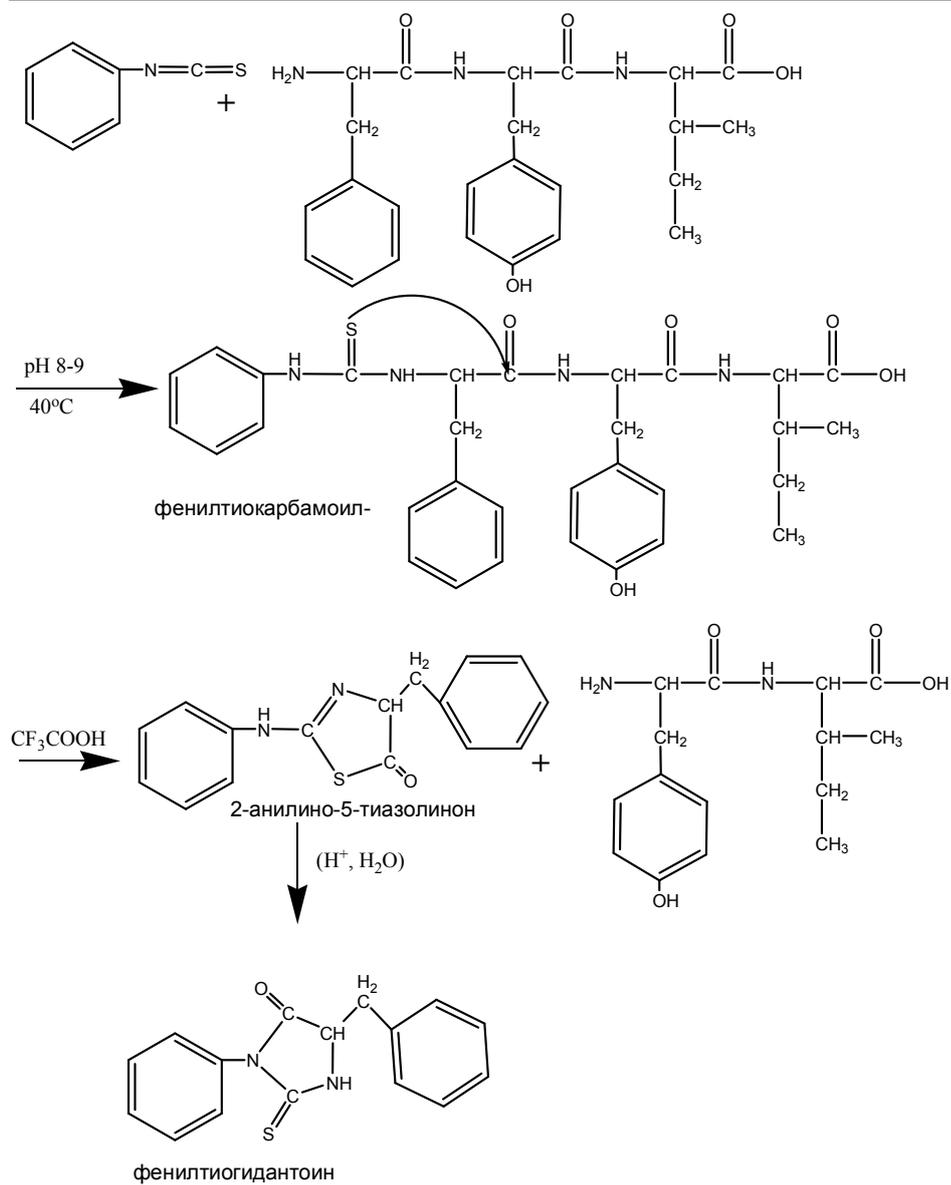


Фенилаланилтирозилизололейцин, или, записывая аминокислоты трехбуквенным кодом, Phe-Tyr-Ile.

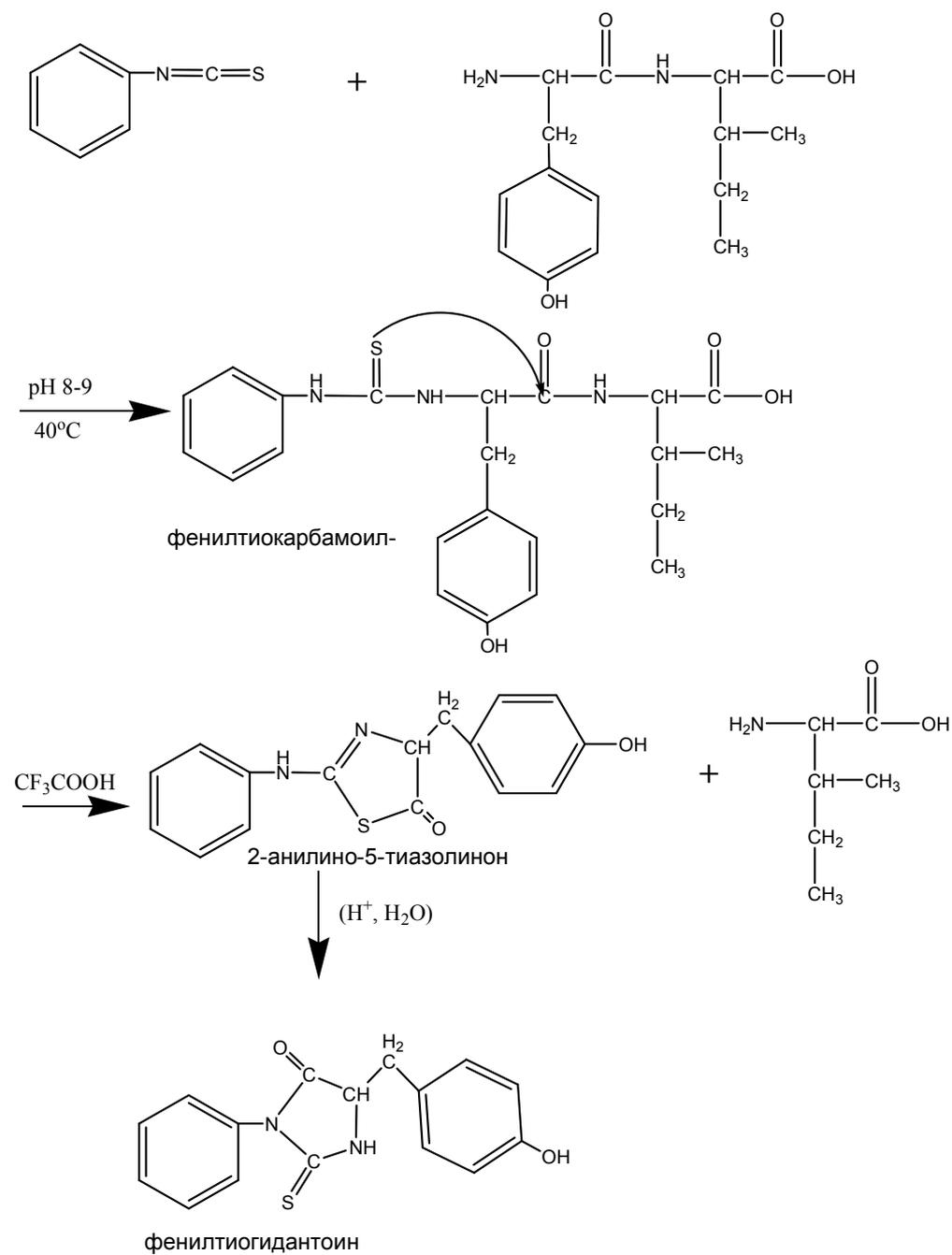
3. Чтобы синтезировать трипептид методом Меррифилда, нужно осуществить следующие превращения:



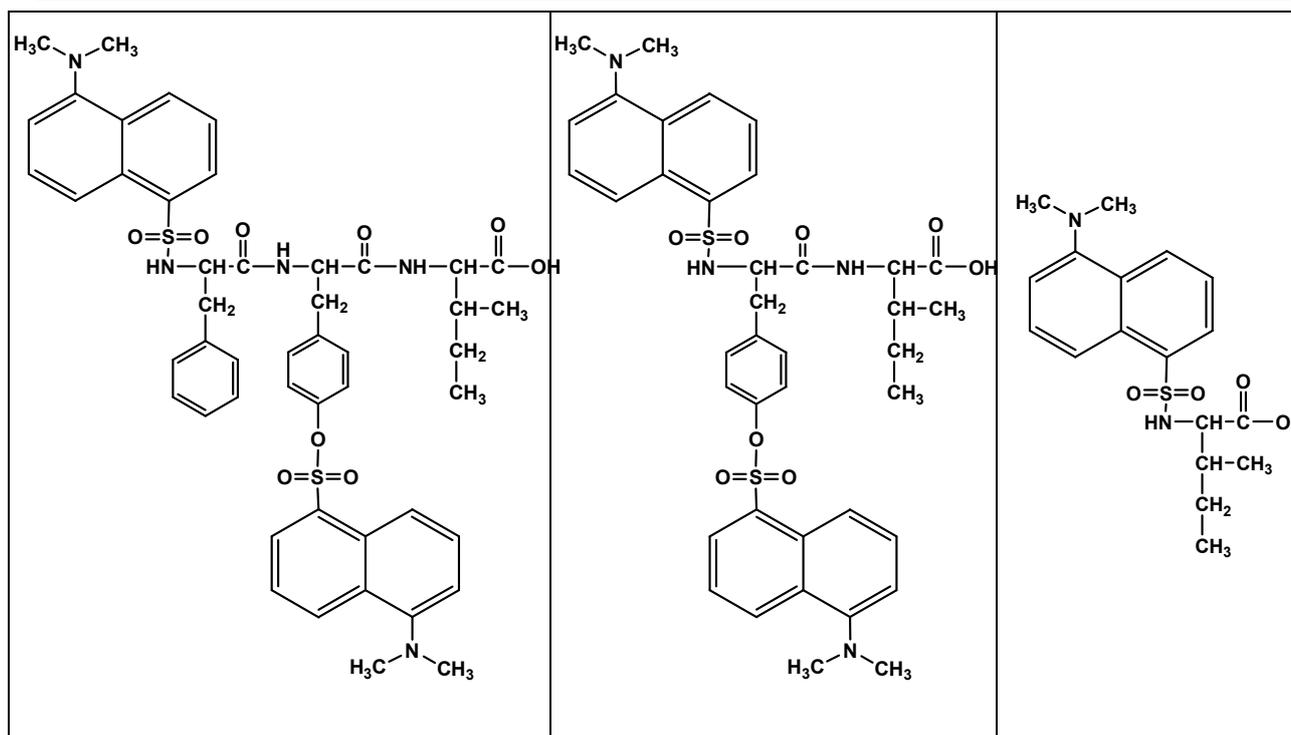
4. На стадии отщепления первой аминокислоты протекали следующие реакции:



Аналогично, на стадии отщепления второй аминокислоты:



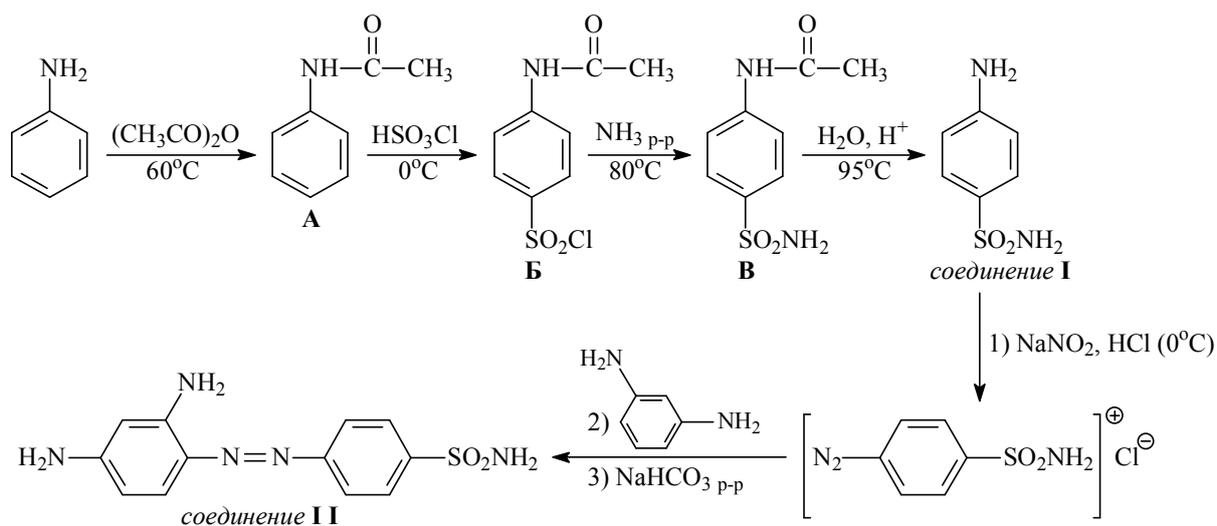
5. После дансирования исходного трипептида и продуктов его деградации по Эдману были получены следующие вещества:

**Система оценивания**

1. По 1 б. за каждый трипептид, и 2 б. за заряженные группы. .... 8 б.
  2. 2 б. за правильную последовательность аминокислот в пептиде. .... 2 б.
  3. 3 б. за правильно выбранные производные аминокислот и 2 б. за правильную последовательность аминокислот в полученном пептиде..... 5 б.
  4. По 2 б. за правильно изображенные фенилтиокарбамоильное производное, производное 2-анилино-5-тиазолинона и тиогидантоин..... 6 б.
  5. 3 б. за правильное данселирование аминогруппы и 1 б. за данселирование гидроксигруппы тирозина. .... 4 б.
- ..... Всего 25 б.

**Задача 2 (авторы Ильин М.А., Конев В.Н.)**

1. При взаимодействии анилина с уксусным ангидридом образуется амид **A** (ацетанилид), дальнейшее сульфохлорирование ароматической системы которого проводят с помощью хлорсульфоновой кислоты ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ). Группа  $\text{CH}_3\text{CONH}$  является *орто-пара*-ориентантом, однако вследствие объемных затруднений образования *орто*-изомера, получается лишь *пара*-сульфохлорпроизводное **B** (ацетилсульфанилхлорид). Кипячение **B** с раствором аммиака приводит к образованию ацетилсульфаниламида (соединение **B**), который после гидролиза превращается в сульфаниламид (амид сульфаниловой кислоты, вещество **I**). При взаимодействии амина (в данном случае – амида сульфаминовой кислоты) с азотистой кислотой ( $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) происходит реакция диазотирования и образуется соль диазония. Полученная соль диазония является диазосоставляющей, а фенилендиамин – азосоставляющей в последующей реакции азосочетания, в результате чего образуется соединение **II**.

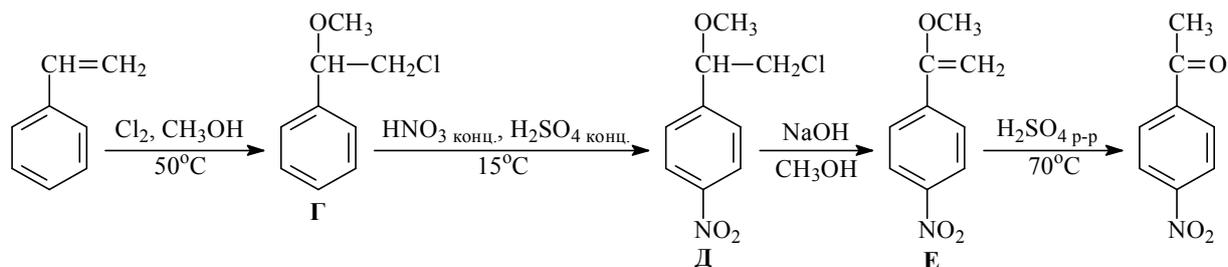


2. Соединение I сейчас нам более известно под названием "стрептоцид" (а точнее "белый стрептоцид"), соединение II, вследствие своей красной окраски, получил название "красный стрептоцид".

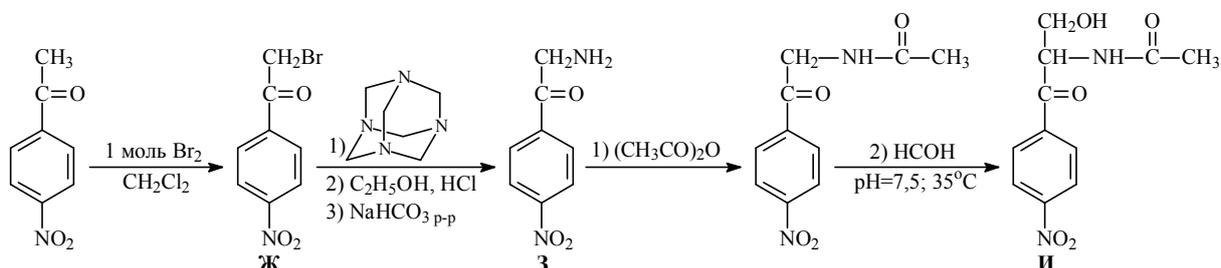
3. Стрептоцид является родоначальником класса сульфаниламидных антибиотиков. Механизм действия сульфаниламидных препаратов связан с ингибированием процессов синтеза дигидрофолиевой кислоты – важного фактора роста микроорганизмов. В этих процессах патогенные для человека бактерии используют в качестве строительного блока природный метаболит – *para*-аминобензойную кислоту. Пользуясь структурным сходством с *para*-аминобензойной кислотой, сульфаниламиды конкурентно включаются в процесс синтеза ложной дигидрофолиевой кислоты, которая оказывается неспособной выполнять свои жизненные функции и губительна для микроорганизмов.

4. На первой стадии в приведенной схеме стирол взаимодействует с хлором (в присутствии метанола) – логично предположить, что при этом протекает реакция электрофильного присоединения хлора по двойной связи винильной группы. Однако, обратим внимание, что продукт Д содержит 9 атомов углерода (молекулярная формула  $C_9H_{10}ClNO_3$ ), а исходный стирол ( $C_8H_8$ ) – лишь 8. Поскольку на второй стадии описанной схемы в качестве реагентов используется нитрующая смесь – смесь концентрированных азотной и серной кислот, и "лишнему" атому углерода взяться неоткуда (нет реагентов, содержащих углерод), следовательно, на первой стадии метанол участвует не только в качестве растворителя. Вторая стадия – реакция нитрования в ароматическое кольцо – приводит к образованию нитропроизводного Д ( $C_9H_{10}ClO(NO_2)$ ). Таким образом, учитывая, что при нитровании отщепляется атом водорода, на первой стадии помимо хлора произошло присоединение по двойной связи группы  $-OCH_3$ . "Боковой"

заместитель в ароматическом кольце соединения **Г** в реакциях электрофильного замещения является *орто-пара*-ориентантом, однако вследствие стерических затруднений основным продуктом будет *пара*-изомер. При взаимодействии спиртового раствора щелочи с галогенпроизводным **Д** в результате протекания реакции элиминирования HCl, образуется метоксипроизводное нитростирола (соединение **Е**). Гидролиз этого метоксипроизводного в кислой среде приводит к образованию *п*-нитроацетофенона.

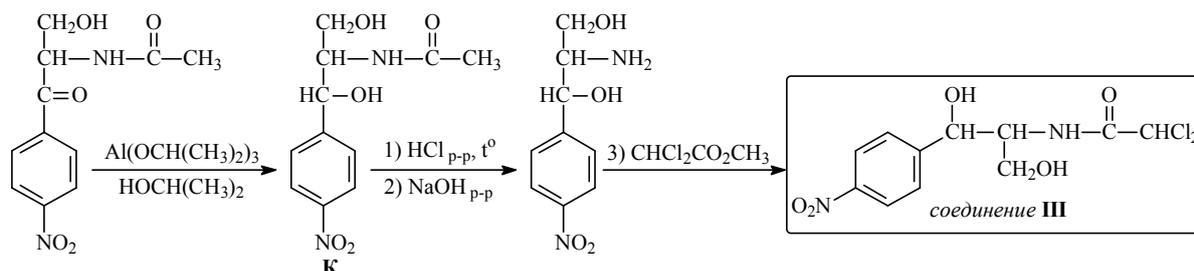


Последующее взаимодействие *п*-нитроацетофенона с бромом протекает без использования катализаторов (например, кислот Льюиса), следовательно, можно предположить, что бромирование протекает не в ароматическое кольцо, а по метильной группе в ацетильном фрагменте. Учитывая, что в реакцию вступает 1 эквивалент брома (на 1 моль *п*-нитроацетофенона требуется 1 моль брома), т.е. в молекуле *п*-нитроацетофенона один атом водорода заместился на один атом брома, молекулярная формула продукта **Ж** – C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>Br. Тогда, сравнивая молекулярные формулы соединений **Ж** и **З** (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>Br и C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), можно заключить, что атом брома в молекуле **Ж** поменялся на аминогруппу (NH<sub>2</sub>) в **З**. Обработка амина **З** уксусным ангидридом приводит к образованию амида (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), который в результате конденсации с формальдегидом превращается в спирт **И** (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

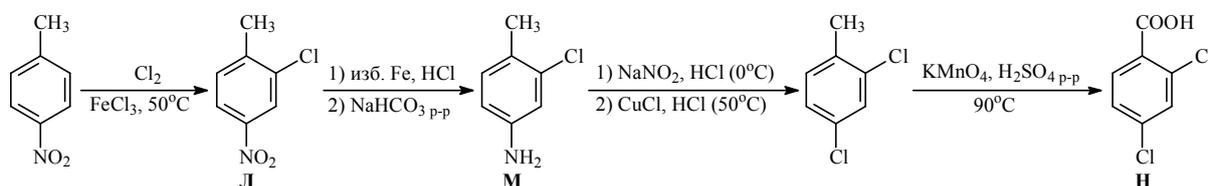


Молекулярные формулы соединений **И** и **К** отличаются только на два атома водорода. Следовательно, превращение **И** → **К** – реакция восстановления, причем, принимая во внимание, что восстановление проводилось в относительно мягких условиях, а нитрогруппа остается в неизменном виде в конечном продукте **И**, можно заключить, что восстановилась кетогруппа. Кислотный гидролиз **К** с последующей

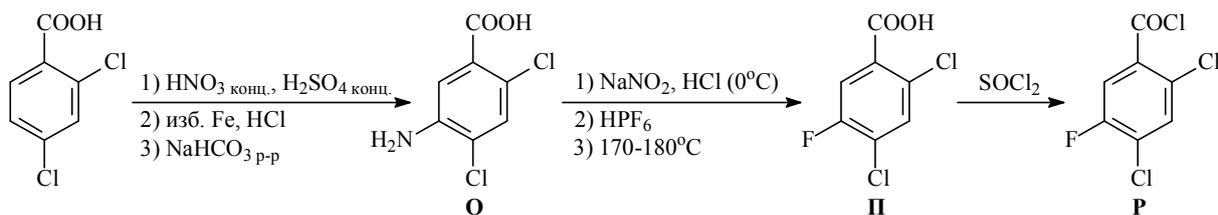
обработкой полученных продуктов раствором  $\text{NaHCO}_3$  приводит к образованию аминок спирта, а после взаимодействия с дихлорметилацетатом – к соединению **III**.



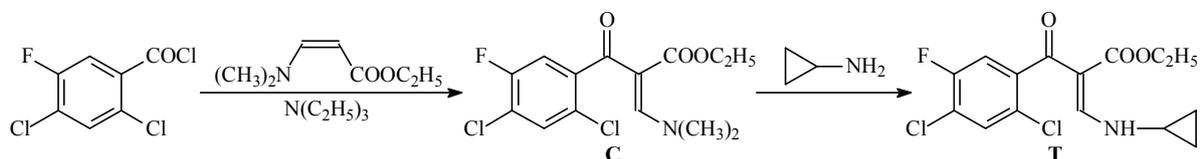
5. При хлорировании *n*-нитротолуола в присутствии кислоты Льюиса ( $\text{FeCl}_3$ ) в результате согласованной ориентации в ароматическом кольце (нитрогруппа является *мета*-ориентантом, метильная группа – *орто-пара*-ориентантом) образуется 2-хлор-4-нитротолуол (соединение **Л**). Далее восстанавливают нитропроизводное **Л** и (после обработки раствором  $\text{NaHCO}_3$ ) получают амин **М**. Полученный амин превращают в соль диазония (при взаимодействии с  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{HCl}$  при пониженной температуре), которую затем обрабатывают суспензией хлорида меди (I) в соляной кислоте. В результате этой реакции (реакции Зандмейера) диазогруппа замещается на атом хлора и образуется дихлортолуол, в котором затем окисляют метильную группу и получают дихлорбензойную кислоту **Н**.



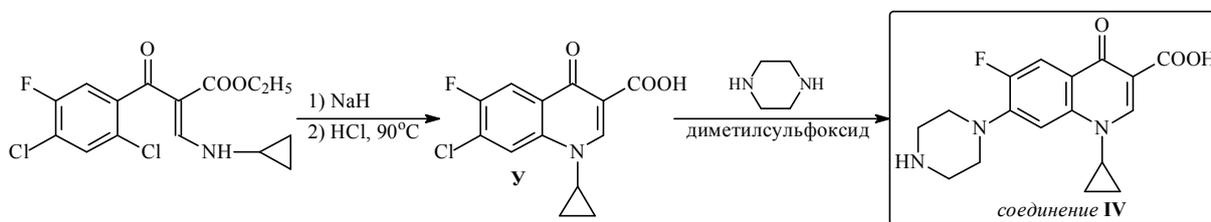
Далее полученную дихлорбензойную кислоту нитруют и восстанавливают полученное нитропроизводное до аминодихлорбензойной кислоты **О** (после обработки  $\text{NaHCO}_3$ ). Последующая стадия описанной схемы представляет собой видоизменение реакции Шимана – замены диазогруппы на фтор: образовавшуюся аминодихлорбензойную кислоту **О** превращают в соль диазония, которую затем осаждают в виде малорастворимого гексафторфосфата и подвергают термическому разложению. В результате образуется дихлорфторбензойная кислота **П**, которую затем с помощью тионилхлорида превращают в соответствующий хлорангидрид **Р**.



Хлорангидрид **P** далее в присутствии основания (триэтиламина) конденсируют с диметиламиноакрилатом, который является СН-кислотой, в результате чего образуется аминovinилкетон **C**. Обратим внимание, что в молекуле ципролета содержится аминocиклопропильный остаток. Вероятно, этот остаток был введен на стадии образования **T** в результате замены диметиламинного фрагмента в соединении **C**.



В присутствии гидроксида натрия происходит внутримолекулярная циклизация циклопропиламинovinильного производного **T**, после кислотного гидролиза образующегося при этом эфира получается кислота **Y**, которая при взаимодействии с пиперазином превращается в соединение **IV**.



#### Система оценивания

1. Структурные формулы **A-B**, **I** и **II** – 1 б. × 5 ..... 5 б.
  2. Тривиальные названия **I** и **II** – 1 б. × 2 ..... 2 б.
  3. Класс антибиотиков – 1 балл; механизм антибактериальной активности – 1 б. .... 2 б.
  4. Структурные формулы **G-K** – 1 б. × 7 ..... 7 б.
  5. Структурные формулы **L-Y** – 1 б. × 9 ..... 9 б.
- ..... Всего 25 б.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Еремин В.В.)

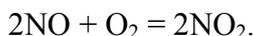
1. Возьмем 1 моль воздуха, содержащего 125 ppb озона. Молярный объём газов при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа составляет:

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \cdot 298}{101,3} = 24,5 \text{ л/моль.}$$

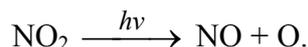
В этом объёме содержится  $125 \cdot 10^{-9}$  моль озона. Молярная концентрация:

$$c(\text{O}_3) = \frac{\nu}{V} = \frac{125 \cdot 10^{-9}}{24,5} = 5,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

2. В выхлопных газах присутствует NO, который на воздухе окисляется до NO<sub>2</sub>:



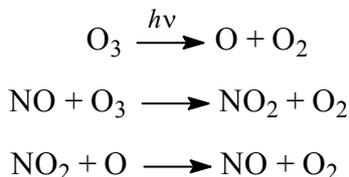
NO<sub>2</sub> – окрашенный газ, он поглощает видимый свет и диссоциирует на NO и атомарный кислород:



Атомарный кислород присоединяется к молекуле O<sub>2</sub>, образуя молекулу озона:

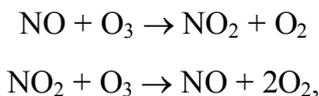


3. Механизм, предложенный Нобелевским лауреатом Полом Кратценом (Германия), имеет вид:



Суммарно:  $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ .

Частично правильным можно считать и такой двухстадийный механизм:



поскольку в этом механизме нет фотохимической стадии.

4. Концентрации интермедиатов – Cl и ClO – практически постоянны. Следовательно, равны друг другу скорости разложения хлора и его ассоциации:

$$\begin{aligned} r_1 = k_1[\text{Cl}_2] &= r_{-1} = k_{-1}[\text{Cl}]^2 \\ [\text{Cl}] &= \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}, \end{aligned}$$

а также скорости второй и третьей реакции:

$$r_2 = k_2[\text{Cl}][\text{O}_3] \quad r_3 = k_3[\text{ClO}][\text{O}_3]$$

Скорость разложения озона равна сумме скоростей второй и третьей реакций:

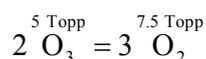
$$r(\text{O}_3) = r_2 + r_3 = 2r_2 = 2k_2[\text{Cl}][\text{O}_3] = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{O}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}.$$

Общий порядок реакции – 3/2, порядок по озону – первый.

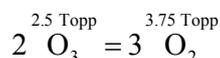
5. Хлор в данной реакции не расходуется, а по озону реакция имеет первый порядок, следовательно за равные промежутки времени распадается одна и та же доля озона. Период полураспада в реакциях первого порядка не зависит от концентрации распадающегося вещества и обратно пропорционален константе скорости (в которую в данном случае входит корень из концентрации хлора):

$$t_{1/2} \sim \frac{1}{k_{\text{набл}}} = \frac{1}{2k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}} \sim \frac{1}{[\text{Cl}_2]^{1/2}}$$

а) Общее давление увеличилось на  $13,5 - 11 = 2,5$  Торр, следовательно давление разложившегося озона равно 5 Торр:

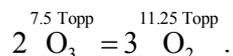


Значит, 10 мин – период полураспада озона при данных температуре и давлении хлора. За следующие 10 мин распадется половина от оставшегося озона:



и давление возрастет еще на  $3,75 - 2,5 = 1,25$  Торр, то есть составит  $13,5 + 1,25 = 14,75$  Торр.

б) Если давление хлора увеличить в 4 раза, период полураспада озона уменьшится в 2 раза и составит 5 мин. За 10 мин (два периода полураспада) разложится 75% озона:



Общее давление равно:  $(10 - 7,5) + 4 + 11,25 = 17,75$  Торр.

#### Система оценивания

- |    |  |                  |
|----|--|------------------|
| 1. | за правильный ответ с расчётами .....  | 4 б.             |
| 2. | за механизм, связанный с выхлопными газами, 2 б. – без них .....   | 4 б.             |
| 3. | за механизм с фотохимией и катализатором NO, 3 б. – без фотохимии, но с катализатором NO, 1 б. – и без фотохимии, и без катализатора ..... | 4 б.             |
| 4. | 4 балла за правильное кинетическое уравнение и по 1 б. за каждый порядок (даже при неправильном кинетическом уравнении) .....              | 6 б.             |
| 5. | пункт (а) – 4 балла, пункт (б) – 3 б. ....   | 7 б.             |
|    | .....  | Всего 25 баллов. |

**Задача 2 (автор Еремин В.В.)**

1. Правильный ответ – (а).

(б) – убывающая функция, (в) и (г) не удовлетворяют граничному условию при  $r \rightarrow \infty$ .

2. Решим систему:

$$\begin{cases} T_1 = T_\infty \left(1 - \frac{C}{r_1}\right) \\ T_2 = T_\infty \left(1 - \frac{C}{r_2}\right) \end{cases}$$

Выразив из первого уравнения  $C$  и подставив во второе, находим:

$$T_\infty = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{1 - \frac{r_1}{r_2}} = 1080 + \frac{130}{1 - \frac{1}{2}} = 1340 \text{ К}.$$

3. Для ответа на этот вопрос надо определить значение константы  $C$ . Подставляя в первое уравнение системы  $T_\infty = 1340 \text{ К}$ ,  $T_1 = 1080 \text{ К}$ ,  $r_1 = 2,5 \text{ нм}$ , находим  $C = 0,485 \text{ нм}$ .

Теперь учтём, что отклонение в  $T_{\text{пл}}$  должно быть больше 1 %:

$$1 - \frac{C}{r} \leq 0,99,$$

$$r \leq \frac{C}{1 - 0,99} = 48,5 \text{ нм}.$$

Частицы считаются наночастицей при радиусе, не превышающем 48,5 нм.

Найдём число атомов золота в такой частице. Масса частицы:

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 = 19,3 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (48,5 \cdot 10^{-7})^3 = 9,22 \cdot 10^{-15} \text{ г}.$$

Число атомов в ней:

$$N = \frac{m}{M} N_A = \frac{9,22 \cdot 10^{-15}}{197} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,82 \cdot 10^7.$$

Частицы, содержащие больше 28 млн. атомов золота, можно считать объёмной фазой.

4. Обозначим температуру плавления наночастиц  $T$ , а объёмной фазы –  $T_\infty$ .

Запишем равенство энергий Гиббса при  $T_\infty$  для объёмных твёрдой и жидкой фаз:

$$H_{\text{ТВ}} - T_\infty S_{\text{ТВ}} = H_{\text{Ж}} - T_\infty S_{\text{Ж}}.$$

То же равенство для твёрдой наночастицы и объёмной жидкой фазы при температуре  $T$ :

$$H_{\text{ТВ}} - TS_{\text{ТВ}} + \frac{2\sigma V_{\text{ТВ}}}{r} = H_{\text{Ж}} - TS_{\text{Ж}}.$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим:

$$\frac{2\sigma V_m}{r} = (T_\infty - T)(S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}}).$$

Из условия равновесия для объёмных фаз находим разность энтропий:

$$S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}} = \frac{H_{\text{ж}} - H_{\text{тв}}}{T_\infty} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_\infty}.$$

Окончательно получаем:

$$T = T_\infty \left( 1 - \frac{2\sigma V_m}{r \Delta H_{\text{пл}}} \right).$$

Следовательно, константа  $C$  в уравнении (1а) выражается через свойства твёрдого золота:

$$C = \frac{2\sigma V_m}{\Delta H_{\text{пл}}}.$$

Отсюда можно найти поверхностное натяжение (при расчёте все величины выражаем в единицах СИ):

$$\sigma = \frac{C \Delta H_{\text{пл}}}{2V_m} = \frac{(0,485 \cdot 10^{-9}) \cdot 12550}{2 \cdot \frac{0,197}{19300}} = 0,298 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = 0,298 \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

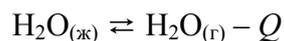
Это в 240 раз меньше поверхностного натяжения воды при комнатной температуре.

#### Система оценивания

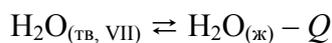
1. за правильный ответ..... 4 б.
  2. за правильный ответ..... 6 б.
  3. 2 б. – за константу  $C$ , 2 б. – за правильный радиус, 3 б. – за число атомов (даже при неправильном радиусе)..... 7 б.
  4. 5 б. за вывод уравнения, 3 б. за расчёт поверхностного натяжения..... 8 б.
- .....Всего 25 б.

#### Задача Ф-3 (авторы Еремин В.В., Глебов И.О.)

1. При увеличении давления температура кипения воды растёт, температура плавления льда I уменьшается, а льда VII – увеличивается. Это происходит потому, что реакции

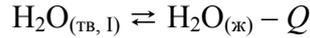


и



протекают с увеличением объёма и поглощением теплоты; при увеличении давления равновесие смещается влево, и для его восстановления надо повышать температуру.

Реакция



протекает с уменьшением объёма и поглощением теплоты; при увеличении давления равновесие смещается вправо, и для его восстановления надо понижать температуру.

2. а) 230 К: газ  $\rightarrow$  лёд I  $\rightarrow$  лёд III  $\rightarrow$  лёд V  $\rightarrow$  лёд VI

б) 400 К: газ  $\rightarrow$  жидкость  $\rightarrow$  лёд VII

в) 700 К: только газ, никаких фазовых переходов не происходит.

3.  $P(T)$  – убывающая функция температуры, поэтому наименьшая температура будет при наибольшем давлении. Решим уравнение:

$$395,2 \cdot \left( 1 - \left( \frac{T}{273,16} \right)^9 \right) = 200.$$

$$\left( \frac{T}{273,16} \right)^9 = 0,506.$$

$$T = 253,25 \text{ К} = -19,9 \text{ }^\circ\text{C}.$$

4. В кубической кристаллической решётке вершина куба принадлежит одновременно 8 кубам, а грань – двум. В одной элементарной ячейке кубического льда содержится

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$$

молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В одном моле воды содержится  $6,02 \cdot 10^{23} / 8$  элементарных кубов.

Молярный объём кубического льда:

$$V_m = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{8} \cdot (0,636 \cdot 10^{-9})^3 = 1,936 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль} = 19,36 \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

Плотность равна молярной массе, делённой на молярный объём:

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{18,0}{19,36} = 0,930 \text{ г/см}^3.$$

Лёд Ic легче воды и будет плавать на её поверхности.

5. Судя по диаграмме состояния, ночью на поверхности Марса равновесное состояние воды – лёд, днем – газ (так как давление 400 Па – ниже давления тройной точки).

6. Сравнение двух фотографий показывает, что количество льда за 4 дня немного уменьшилось – произошла его сублимация при нагревании дневными лучами Солнца.

#### Система оценивания

- за каждую температуру с объяснением по 2 б., без объяснения или с неправильным объяснением – по 0,5 б. .... б б.
- по 2 б. за каждую температуру..... б б.

- 
3. за правильный ответ..... 3 б.  
4. 2 б. за число молекул в ячейке, 3 б. – за плотность, 1 б. за сравнение с водой ..... 6 б.  
5. 1 – за день, 1 – за ночь ..... 2 б.  
6. 1 б. за наблюдение, 1 – за объяснение..... 2 б.  
.....*Всего 25 б.*