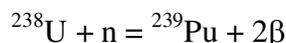


Неорганическая химия

Задача 1 (автор Жиров А. И.)

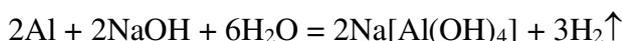
1. В реакторе ^{238}U поглощает быстрые нейтроны и, испуская β -частицы, превращается в ^{239}Pu :



2. Определим число блоков, приходящихся на 1 т металлического урана. Объем меньших по величине блоков составляет $V_1 = \pi r^2 h = 80,384 \text{ см}^3$. Масса урана для такого блока составит $V_1 \cdot \rho = 1523,27 \text{ г}$, или 1,523 кг.

Для больших по размеру блоков $V_2 = 96,16 \text{ см}^3$, а масса урана $m_2 = 1822,28 \text{ г}$, или 1,822 кг. Число больших блоков на 1 т урана составит $1000 : (1,822 + 1,523 \cdot 9) = 502$, число малых блоков равно $502 : 9 = 55,8 \approx 56$. Объем алюминиевого покрытия блока составляет $2\pi r h l + 2\pi r^2$. Для малых блоков он составит $26,12 \text{ см}^3$ и $30,22 \text{ см}^3$ для больших. Тогда масса алюминиевого покрытия блоков составит: $56 \cdot 26,12 \cdot 2,698 + 502 \cdot 30,22 \cdot 2,698 = 3950 + 40930 = 44\,880 \text{ г}$, или 44,88 кг.

3. Для растворения этого алюминия (1,66 кмоль) потребуется не менее 1,66 кмоль гидроксида натрия (6,64 кг):



4. При растворении алюминия в присутствии нитрат-ионов происходит восстановление нитрат-ионов вплоть до аммиака:



5. В избытке нитрат-ионов восстановление будет идти до нитрит-ионов (без газовыделения):



Нитрата натрия потребуется не менее $1,66 : 2 \cdot 3 \cdot 85 = 211,7 \text{ кг}$.

6. При растворении металлического урана в концентрированной азотной кислоте образуется оксид азота (IV):



На растворение 1 т урана будет израсходовано не менее $1000 : 238 \cdot 65 \cdot 8 : 0,65 = 3,36 \text{ т}$ концентрированной азотной кислоты (реально используется почти в три раза больше). Видимо для удаления избытка кислоты используется существенно больше, чем следует по расчетам и щелочи.

7. Для стехиометрии в реакции:



Требуется $1000 : 238 \cdot 3 \cdot 82 = 1033,6 \text{ кг}$, или 1,3 т.

8. Уравнения реакций для плутония будут аналогичны уравнениям для урана:



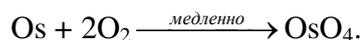
Система оценивания:

1. Образование плутония	2 балла.
2.	4 балла.
3. 1 б. реакция, 2 б. расчет,	всего 3 балла
4.	2 балла.
5. 1 б. реакция, 2 б. расчет,	всего 3 балла
6. 1 б. реакция, 2 б. расчет,	всего 3 балла
7. 2 б. реакция, 2 б. расчет,	всего 4 балла
8. По 1 б. за реакцию, всего	4 балла.
	Итого – 25 баллов

Задача 2 (автор Ильин М. А.)

1. Семейство элементов, состоящее из шести благородных металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), – платиновые металлы (платиноиды).

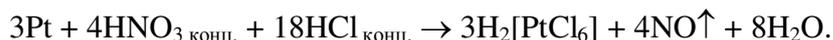
2. Единственным платиновым металлом, легко окисляющимся (в мелкоизмельченном состоянии) на воздухе с образованием оксида, обладающего сильным неприятным запахом, является осмий (отсюда и произошло название этого элемента: греч. "osmē" – запах):



Самым «неблагородным» среди платиновых металлов является палладий – он довольно легко растворяется в концентрированной азотной кислоте:

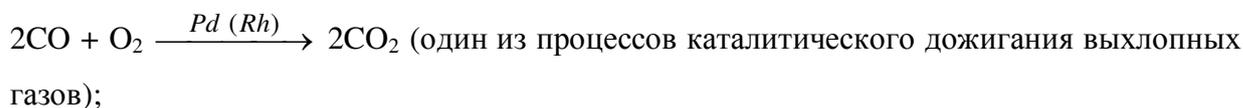


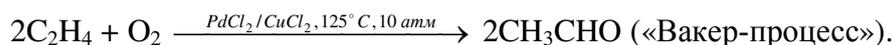
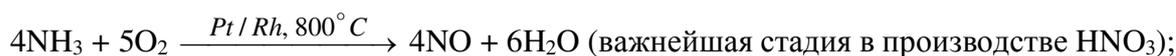
В царской водке среди оставшихся платиновых металлов растворяется лишь платина:



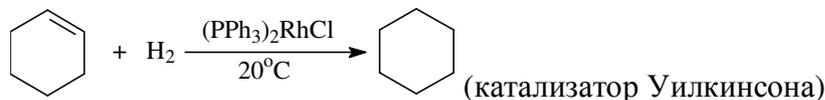
3. Ежегодное мировое потребление платиновых металлов составляет более 200 т. Основное использование платиновых металлов связано с их высокой каталитической активностью во многих реакциях. Приведем некоторые примеры.

– Реакции окисления:

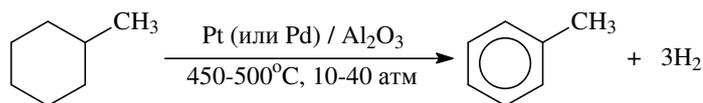




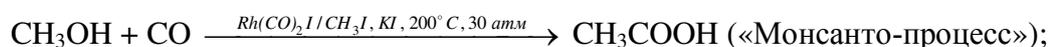
– Реакции гидрирования:



– Реакции дегидрирования (в том числе, каталитический риформинг нефти):



– Реакции карбонилирования:



4. При внимательном прочтении адреса Интернет-ресурса www.rusolimp.ru можно найти, что в его названии дважды встречается символ элемента Ru – рутения, названного от лат. "Ruthenia" – Русь (Россия). Даже если внимательное прочтение указанного написания ссылки не натолкнуло на мысль о рутении, этот элемент можно найти из количественных данных, приведенных в условии задачи. Руководствуясь данными о содержании элементов в соли **A** найдем ее формулу. $K : Cl : H : O = \frac{20,93}{39,10} : \frac{47,46}{35,45} : \frac{0,27}{1,01} : \frac{4,28}{16,00} = 2 : 5 : 1 : 1$, т. е. формулу соли **A** можно записать в виде $\text{K}_2\text{M}_n\text{Cl}_5\text{OH}$. Зная содержание металла **M**, можно найти его атомную массу: $\omega(M) = \frac{n \cdot A_r(M)}{n \cdot A_r(M) + 272,5} = 0,2706 \Rightarrow n \cdot A_r(M) = 101,1$; при $n = 1$ получаем

единственный разумный вариант металла **M** – рутений ($A_r = 101,1$ а. е. м.).

5. Восстановление соли **A** в атмосфере протекает согласно уравнению реакции:



Пусть молекулярная масса соли **A** равна $A_r(\text{Ru}) + 272,5$, где $A_r(\text{Ru})$ – атомная масса рутения, полученная по данным Клауса. При восстановлении $(A_r(\text{Ru}) + 272,5)$ г соли **A** образуется $A_r(\text{Ru})$ г металлического рутения. Используя приведенные в условии данные, найдем соответствующие значения атомной массы рутения.

$$\left. \begin{array}{l} 1) 0,975 \cdot A_{r1}(\text{Ru}) = 0,275 \cdot (A_{r1}(\text{Ru}) + 272,5) \Rightarrow A_{r1}(\text{Ru}) = 107,1 \text{ а.е.м.} \\ 2) 1,030 \cdot A_{r2}(\text{Ru}) = 0,290 \cdot (A_{r2}(\text{Ru}) + 272,5) \Rightarrow A_{r2}(\text{Ru}) = 106,8 \text{ а.е.м.} \end{array} \right\} \frac{107,1 + 106,8}{2} = 107,0 \text{ а.е.м.}$$

По отношению к современному значению атомной массы рутения (101,1 а. е. м.) относительная ошибка определения составляет $\Delta = \frac{107,0 - 101,1}{101,1} \cdot 100 \% = 5,8 \%$.

6. Найдем молекулярные формулы соединений **I – IV** и **A**. Заметим, что соединение **B** содержит в своем составе 4 элемента, а соединения **I – IV** – по 5 элементов. Анализируя схему получения **I – IV**, можно предположить, что пятым элементом, входящим в их состав, является кислород.

$$\mathbf{B} - Ru : N : H : Cl = \frac{36,87}{101,1} : \frac{30,65}{14,01} : \frac{6,62}{1,01} : \frac{25,86}{35,45} = 1 : 6 : 18 : 2, \text{ т. е. } RuN_6H_{18}Cl_2.$$

$$\mathbf{I} - Ru : N : H : Cl : O = \frac{29,35}{101,1} : \frac{12,20}{14,01} : \frac{2,34}{1,01} : \frac{51,47}{35,45} : \frac{4,65}{16,00} = 1 : 3 : 8 : 5 : 1, \text{ т. е. } RuN_3H_8Cl_5O.$$

$$\mathbf{II} - Ru : N : H : Cl : O = \frac{35,20}{101,1} : \frac{24,39}{14,01} : \frac{4,56}{1,01} : \frac{24,70}{35,45} : \frac{11,15}{16,00} = 1 : 5 : 13 : 2 : 2, \text{ т. е. } RuN_5H_{13}Cl_2O_2.$$

$$\mathbf{III} - Ru : N : H : Cl : O = \frac{37,23}{101,1} : \frac{15,48}{14,01} : \frac{2,23}{1,01} : \frac{39,17}{35,45} : \frac{5,89}{16,00} = 1 : 3 : 6 : 3 : 1, \text{ т. е. } RuN_3H_6Cl_3O.$$

$$\mathbf{IV} - Ru : N : H : Cl : O = \frac{29,67}{101,1} : \frac{24,67}{14,01} : \frac{5,03}{1,01} : \frac{31,23}{35,45} : \frac{9,4}{16,00} = 1 : 6 : 17 : 3 : 2, \text{ т. е. } RuN_6H_{17}Cl_3O_2.$$

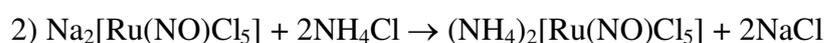
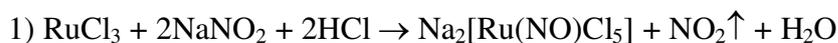
Воспользовавшись ранее проведенными расчетами молекулярной формулы соли **A** и учитывая координационное число рутения 6, запишем координационную формулу этого соединения – $K_2[Ru(OH)Cl_5]$ (по современным данным, $K_4[Ru_2OCl_{10}] \cdot H_2O$).

Поскольку **B** образуется при взаимодействии «трихлорида **M**» с водным раствором аммиака, можно предположить, что **B** – амминокомплекс рутения – $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ (хлорид гексаамминрутения(II)).



Соединения **I – IV** являются представителями нитрозокомплексов рутения, т. е. во внутренней сфере этих соединений в качестве одного из лигандов выступает NO. Учитывая схемы получения этих соединений, можно записать их координационные формулы.

Соединение **I** образуется при взаимодействии солянокислого раствора $RuCl_3$ с нитритом натрия с последующим осаждением из реакционного раствора хлоридом аммония. Руководствуясь полученной ранее брутто-формулой этого соединения, можно заметить, что в его состав входит два иона аммония (во внешней сфере), тогда во внутренней сфере помимо фрагмента $(RuNO)^{3+}$ содержится еще пять координированных к рутению хлорид-ионов, т. е. **I** – $(NH_4)_2[Ru(NO)Cl_5]$ (пентахлоронитрозорутенат аммония).

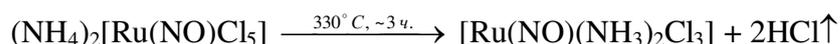


Для получения **II** раствор пентахлоронитрозорутената аммония обрабатывают карбонатом аммония при нагревании. Карбонат аммония неустойчив к нагреванию, при температурах

выше 60 °С он разлагается в растворе с образованием аммиака. В состав соединения **II** входит пять атомов азота, один из которых приходится на координированную частицу NO⁺. Можно предположить, что остальные четыре атома азота входят в состав **II** в виде четырех координированных молекул NH₃ (получаем Ru(NO)(NH₃)₄OHCl₂). В условии оговорено, что во внешней сфере **II** содержатся только хлорид-ионы, тогда шестую позицию в октаэдре комплексной частицы занимает гидроксид-ион, а координационную формулу **II** следует записать в виде [Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂.



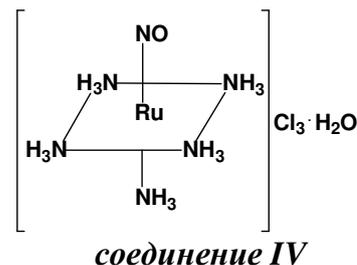
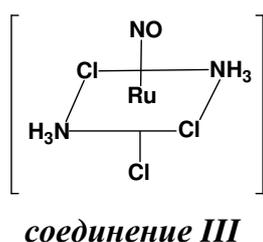
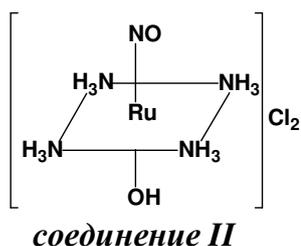
Запишем координационную формулу соединения **III**. После того, как мы выделим в составе **II** фрагмент Ru(NO), останется фрагмент N₂H₆Cl₃. Заметим, что «N₂H₆» – это две молекулы NH₃, тогда с учетом координационного числа центрального атома 6, формулу **II** можно представить в виде [Ru(NO)(NH₃)₂Cl₃]. Этот нейтральный комплекс образуется при термическом разложении твердого пентахлоронитрозорутената аммония, т. е. внешне-сферные катионы аммония являются источником аммиака, который замещает два хлорид-иона во внутренней сфере исходного (NH₄)₂[Ru(NO)Cl₅].



Соединение **IV** согласно условию представляет собой моногидрат, т. е. помимо фрагмента Ru(NO) и одной молекулы кристаллизационной воды, в составе **IV** остается фрагмент N₅H₁₅Cl₃. Учитывая, что это соединение получено в результате взаимодействия гексаамминокомплекса рутения(II) можно предположить, что фрагмент «N₅H₁₅» – это пять молекул NH₃, т. е. координационная формула **IV** – [Ru(NO)(NH₃)₅]Cl₃ · H₂O (моногидрат хлорида пентаамминнитрозорутения(II)).



7. Поскольку в спектре ЯМР ¹⁴N раствора **II** ([Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂) присутствует два сигнала, следовательно в **II** содержится два типа атомов азота. Соотношение интенсивностей сигналов нам подсказывает, что один сигнал от атома азота нитрозогруппы, а второй – от четырех эквивалентных молекул аммиака, расположенных в квадрате октаэдрического комплекса. Таким образом, **II** – хлорид *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения(II).



В спектре ЯМР ^{14}N раствора **IV** присутствуют три сигнала: один – от атома азота нитрозо-группы, другой – от атома азота молекулы NH_3 , находящейся в *транс*-положении к нитрозогруппе, третий – от атомов азота четырех молекул NH_3 , находящихся в квадрате октаэдра. Соотношение интенсивностей этих сигналов – 1 : 1 : 4, соответственно.

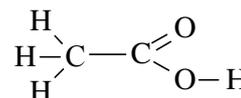
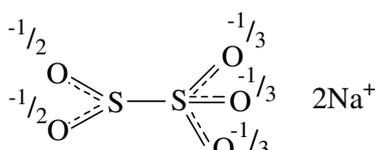
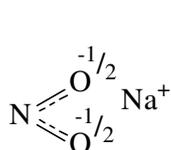
Система оценивания:

1. Название семейства элементов – 1 балл.
2. Уравнения реакций с участием перечисленных металлов – 1 балл \times 3 = 3 балла.
3. Уравнения двух различных промышленно важных реакций – 1 балл \times 2 = 2 балла.
4. Элемент (металл **M**) и происхождение его названия – 1 балл \times 2 = 2 балла.
5. Расчет атомной массы металла **M** и относительной погрешности – 1 балл \times 2 = 2 балла.
6. Координационные формулы **I – IV**, **A** и **B** – 1 балл \times 6 = 6 баллов;
Уравнения реакций, приведенных на схеме – 1 балл \times 5 = 5 баллов.
7. Структурные формулы соединений **II** и **III** – 1 балл \times 2 = 2 балла;
Число сигналов и соотношение интенсивностей в спектре ЯМР ^{14}N – 1 балл \times 2 = 2 балла.

Итого – 25 баллов.

Задача 3 (авторы Никитин С. В., Емельянов В. А.)

1. Структурные формулы и названия исходных соединений:



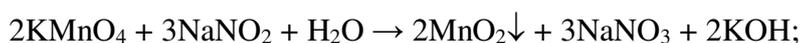
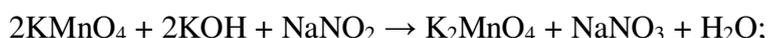
нитрит натрия дисульфит (пиросульфит) натрия уксусная (этановая) кислота

Синее окрашивание с крахмалом дает иод, образующийся в реакции:



2. Поскольку вещества **B** и **Г** являются побочными продуктами синтеза и могут образовываться в реакциях щелочного раствора перманганата калия как с NaNO_2 , так и с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, следовательно, это продукты восстановления KMnO_4 . Зеленый цвет раствору придают манганат-ионы (K_2MnO_4 – соединение **B**), коричневый осадок – MnO_2 (соединение **Г**).

Уравнения реакций щелочного раствора перманганата калия с NaNO_2 и с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$:



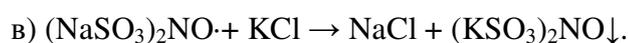
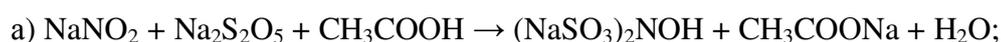


3. Из данных по содержанию элементов в соединении **A** посчитаем соотношение N : O = 5,22/14 : 41,74/16 = 1 : 7. Молярная масса **A** в расчете на один атом азота получается $14/0,0522 = 268$ г/моль. Название соли Фреми (нитрозодисульфонат калия) подсказывает нам, что в ее состав еще входят сера (скорее всего, 2 атома на одну нитрозогруппу) и калий. За вычетом массы атома азота, семи атомов кислорода и двух атомов серы у нас остается $268 - 14 - 7 \cdot 16 - 2 \cdot 32 = 78$ г/моль, что почти в точности соответствует двум атомам калия. Итак, состав **A** $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{N}$ или $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$ или $\text{K}_2\text{NO}(\text{SO}_3)_2$, что более точно согласуется с названием.

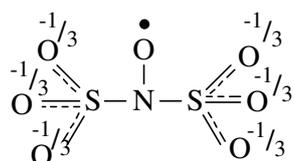
Соль Фреми осаждается из сине-фиолетового раствора при добавлении насыщенного раствора KCl, хлора не содержит, а при растворении дает опять же сине-фиолетовый раствор. Эти факты наводят нас на мысль о том, что последняя стадия синтеза по сути есть замещение ионов Na^+ в соединении **Д** на ионы K^+ . К тому же выводу можно прийти, рассчитав в соединении **Д** соотношение N : O = 5,93/14 : 47,43/16 = 1 : 7 и его молярную массу $14/0,0593 = 236$. После вычета массы атома азота, семи атомов кислорода и двух атомов серы у нас остается $236 - 14 - 7 \cdot 16 - 2 \cdot 32 = 46$ г/моль, что отвечает двум атомам натрия. То есть, состав **Д** $(\text{NaSO}_3)_2\text{NO}$ или $\text{Na}_2\text{NO}(\text{SO}_3)_2$.

Соединения **Д** и **Б** имеют очень близкие содержания азота и кислорода, но **Б** еще содержит и водород. Отношение N : O : H = 5,91/14 : 47,23/16 : 0,422:1 = 1 : 7 : 1, молярная масса **Б** $14/0,0591 = 237$ г/моль, что ровно на единицу больше, чем у **Д**. Таким образом, состав **Б** $(\text{NaSO}_3)_2\text{NOH}$ или $\text{Na}_2(\text{SO}_3)_2\text{NOH}$.

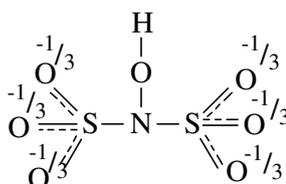
4. Уравнения реакций, происходящих при строгом соблюдении методики:



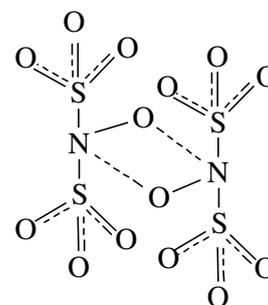
5.



A (одна из двух резонансных структур)

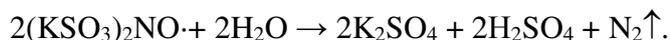


Б



Строение **A** в твердой фазе

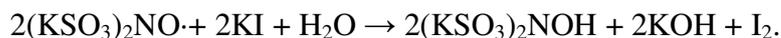
6. Плотность по водороду, равная 14, отвечает средней молярной массе $14 \cdot 2 = 28$ г/моль, что слишком похоже на азот, который действительно выделяется из неустойчивого водного раствора соли Фреми:



Плотность 23,5 отвечает молярной массе $23,5 \cdot 2 = 47$ г/моль, что означает присутствие в газовой смеси довольно тяжелого газа, очевидно, содержащего серу (для SO_2 64 г/моль). В этом случае в смеси должен быть и более легкий газ, причем твердым остатком, скорее всего, является устойчивый сульфат калия. Если вычесть из формулы исходного соединения фрагменты SO_2 и K_2SO_4 , остается NO , эквимольное соотношение которого с SO_2 как раз и дает $(64 + 30)/2 = 47$ г/моль:



7. Безусловно, водный раствор соединения **Б** не будет окислять иодид калия, иначе мы не смогли бы проверить наличие избытка NaNO_2 на первой стадии синтеза. А вот соединение **А**, являющееся «универсальным одноэлектронным окислителем», конечно же, будет вступать в эту реакцию, причем в ходе его одноэлектронного восстановления как раз и получается калиевая соль аниона **Б**:



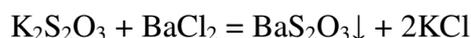
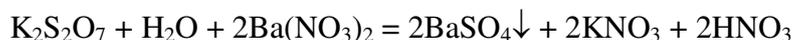
Система оценивания:

1. Три вещества (названия + структурные формулы) по 1б, уравнение реакции 1б 4 балла;
2. Вещества **В** и **Г** по 1б, 4 уравнения реакций по 1б 6баллов;
3. Состав соединений **А**, **Б**, **Д** (без строения) по 1 б, 3 уравнения реакций по 1б 3 балла;
4. Три уравнения реакций по 1б 3 балла;
5. Две структурные формулы и строение в твердой фазе по 1б 3 балла;
6. Два газовых состава при верном соответствии по 1б, 2 уравнения реакций по 1 4 балла;
7. Два верных ответа с аргументами по 1б 2 балла.

Итого – 25 баллов

Задача 4 (автор Медведев Ю. Н.).

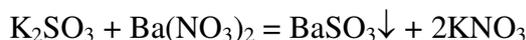
1. Малорастворимы сульфат, тиосульфат и сульфит бария, причем сульфит и тиосульфат бария растворяется лишь при значительном подкислении ($\text{pH} < 2$). Тогда осадки сульфата бария могут образоваться при сливании растворов:



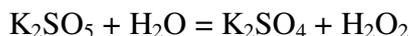
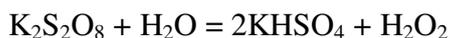
Т. к. при растворении в воде происходит быстрая реакция гидролиза пиросульфат-иона:



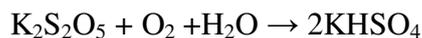
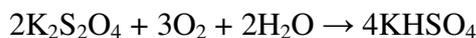
Сульфит бария будет выпадать из растворов среднего сульфита калия и метабисульфита (кислого сульфита) калия:



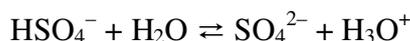
После продолжительного стояния осадки сульфата бария будут образовываться и из раствора персульфата (пероксодисульфата) калия и пероксосульфата (соли кислоты Каро):



При стоянии на воздухе дитионит, сульфит и метабисульфит будут окисляться на воздухе:



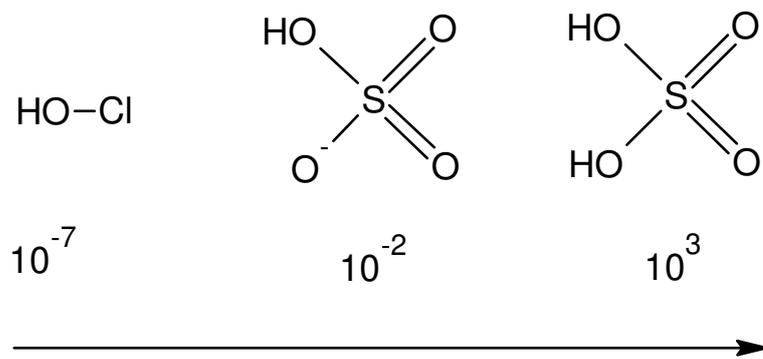
2. Кислые соли (KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) будут иметь кислую среду:



При растворении в воде пиросульфат превращается в гидросульфат и дает такую же кислотность раствора:



Для оценки pH растворов можно использовать оценочное значение констант диссоциации соответствующих кислот. Напомним, что согласно правилам Полинга, сила кислоты зависит от числа концевых атомов кислорода. При отсутствии концевых атомов кислорода кислота будет слабой и иметь константу примерно равную 10^{-7} , например, хлорноватистая кислота. С увеличением числа концевых атомов кислорода на единицу сила кислоты возрастает на пять порядков:



$K_{\text{дисс}}$ возрастает, сила кислот возрастает

Заметим, что в гидросульфат-ионе содержится два концевых атома кислорода, но электронный эффект одного из них компенсирован атомом кислорода, несущим отрицательный заряд.

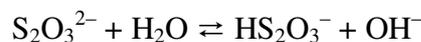
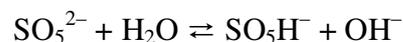
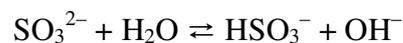
Так, константа диссоциации серной кислоты по второй стадии составит 10^{-2} : HSO_4^- – одноосновная кислота с одним концевым атомом кислорода. Для определения концентрации ионов водорода запишем выражение для константы, где $[\text{H}^+] = x$, $[\text{HSO}_4^-] = 0,1 - x$:

$$K_{II} = [\text{H}^+]^2 / [\text{HSO}_4^-] = x^2 / (0,1 - x) = 10^{-2}$$

$$x = 0,027$$

Полученный при растворении гидросульфата раствор будет иметь $\text{pH} = -\lg 0,027 = 1,57$. Раствор, полученный растворением пиросульфата калия (2 М KHSO_4), будет иметь меньшее значение pH : $\text{pH} = -\lg 0,04 = 1,4$.

Соли, образованные слабыми кислотами (сернистой кислотой по второй стадии, кислота Каро по второй стадии, тиосерной по второй стадии) будут иметь щелочную среду раствора:

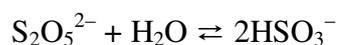


В обоих случаях оценочное значение второй константы диссоциации составляет 10^{-7} .

$$K_{\text{гидр}} = 10^{-14} / 10^{-7} = [\text{OH}]^2 / [\text{HA}] = 10^{-7}; [\text{OH}] = 10^{-4}; \text{pOH} = 4$$

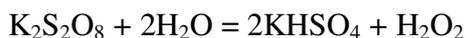
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10$$

В растворе метабисульфита в равновесии находятся ионы:

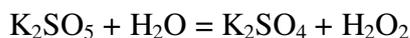


(по своему составу ион HSO_3^- – одноосновная кислота без концевых атомов кислорода – слабая кислота с $\text{pK} \approx 7$). Полученный раствор может иметь слабокислую среду ($\text{pH} \approx 3,85$).

При длительном стоянии водных растворов $K_2S_2O_8$, K_2SO_5 протекает полный гидролиз аниона:

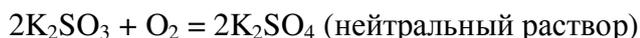


(рН такого раствора, как и в случае $K_2S_2O_7$, будет несколько меньше 2).



(Получается нейтральный раствор).

Как было сказано выше, при стоянии на воздухе растворы дитионита, сульфита и метабисульфита калия окисляются кислородом воздуха:



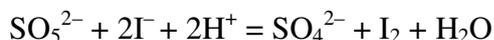
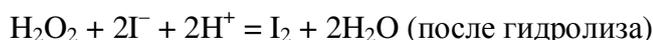
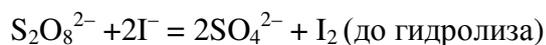
3. Соединения со связью S – S:

$K_2S_2O_3$, $K_2S_2O_4$, $K_2S_2O_5$, $K_2S_2O_6$, $K_2S_4O_6$.

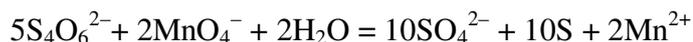
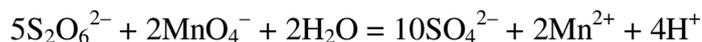
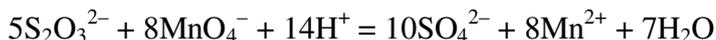
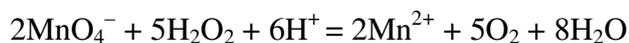
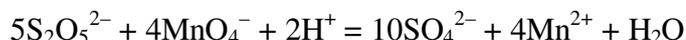
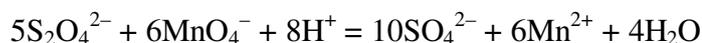
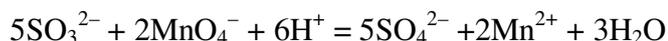
Соединения со связью O – O:

K_2SO_5 , $K_2S_2O_8$.

4. Окислителями в реакции с иодид-ионом будут растворы персульфат-иона (до гидролиза и после гидролиза) и соль кислоты Каро:



Восстановителями в реакциях с перманганат-ионом будут низшие соединения серы: сульфит, метабисульфит, дитионит, тиосульфат, дитионат, тетратионат и пероксид водорода, образующийся при гидролизе персульфат-иона и соли кислоты Каро:

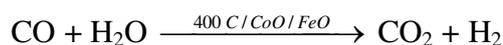
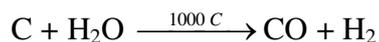
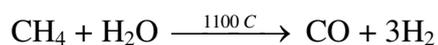


Система оценивания.

- | | |
|--|--|
| 1. а) по 0,5 б. за 5 веществ, всего | 2,5 балла. |
| б) по 0,5 б. за 3 вещества,
уравнения реакций | 1,5 балла.
2,5 балла. |

2. По 1 б. за каждую оценку рН, **всего 9 баллов**
3. а) по 0,5 б. за 5 веществ, **2,5 балла.**
б) по 0,5 б. за 2 вещества, **1 балл.**
4. а) **2 балла**, если указано 2 и более реакции.
б) **4 балла**, если указано 4 и более реакции.

Итого – 25 баллов

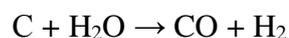


- г) Габер участвовал в разработке и подготовке к использованию первого химического оружия, примененного во время Первой мировой войны. Жена Фрица Габера была категорически против работ по получению химического оружия, и 15 мая 1915 г. она застрелилась после первого применения хлора 22 апреля 1915 г.

7. Карл Бош (нем. Carl Bosch, 27 августа 1874, Кельн — 26 апреля 1940, Гейдельберг) — немецкий химик.

Дополнительные вопросы:

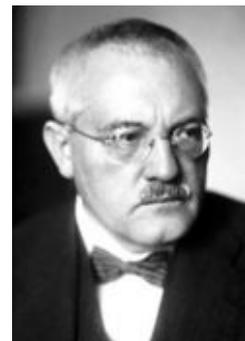
- а) Нитраты (калия, натрия, аммония) являются составной частью взрывчатых веществ и пороха, а т. к. в Германии практически не было селитряных месторождений, то нитраты необходимо было получать искусственно.
- б) Сейчас азот фиксируют для получения удобрений и взрывчатых веществ.
- в) В Германии также нет запасов углеводородов, необходимых для получения топлива для техники. При взрывах реакции идут при высоком давлении и высокой температуре и в результате образуются углеводороды:



8. Вильгельм Фридрих Оствальд (нем. Wilhelm Friedrich Ostwald, латыш. Vilhelms Ostvalds; 2 сентября 1853, Рига, Российская империя — 4 апреля 1932, Лейпциг, Германия) — физико-химик и философ-идеалист, лауреат Нобелевской премии по химии 1909 года.

Дополнительные вопросы:

- а) $K = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$ – закон разбавления Оствальда (где α – степень диссоциации, c – концентрация кислоты). Решая квадратное уравнение при концентрации 0,1 М, получаем $\alpha = 0,013$. При разбавлении в 2 раза (т. е. при концентрации 0,05 М) получаем $\alpha = 0,019$. Т. е. степень диссоциации увеличится в 1,5 раза.
- б) В идеальном газе предполагается отсутствие сил притяжения и отталкивания между частицами. В идеальном растворе силы межмолекулярного взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества равны. Т. е. в идеальном га-



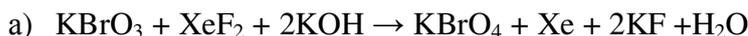
зе межмолекулярные взаимодействия не учитываются, а в идеальном растворе учитываются.

По вертикали:

1. Сэр Уильям Рамзай (англ. Sir William Ramsay; 2 октября 1852, Глазго — 23 июля 1916, Хай-Уиком) — английский химик, лауреат Нобелевской премии по химии 1904 года.



Дополнительные вопросы:



б) Найдем молярную массу газовой смеси:

$$M = \frac{\rho RT}{P} = \frac{1,55 \cdot 8,31 \cdot 273,15}{55} = 64$$

, далее допустим, что

молярная доля криптона равна x , тогда получим уравнение $84x + 44(1 - x) = 64$, решая его, получаем, что молярная доля криптона равна 50 %. Тогда массовая доля криптона в смеси будет равна $\omega = 0,5 \cdot 84 / 64 = 0,66$.

2. Эрнест Резерфорд (англ. Ernest Rutherford; 30 августа 1871, Спринг Грив — 19 октября 1937, Кембридж) — британский физик новозеландского происхождения. Лауреат Нобелевской премии по химии 1908 г.



Дополнительные вопросы:

а) Уменьшение массового числа может происходить только из-за α -распадов. При каждом α -распаде массовое число уменьшается на 4. Тогда количество α -распадов в ряду — $(238 - 206)/4 = 8$. При каждом α -распаде количество протонов в ядре уменьшается на 2. Если не происходило ни одного β -распада, то в ядре осталось бы $92 - 8 \cdot 2 = 76$ протона. Однако в ядре свинца 82 протона, значит, в ряду произошло 6 β -распадов.

Определим константу распада для урана-235 и урана-238:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}, \text{ тогда } k_{238} = 1,55 \cdot 10^{-10} \text{ лет}, k_{235} = 9,85 \cdot 10^{-10} \text{ лет}.$$

Далее имеем:

$$k_{238} t = \frac{\ln c_0}{c_{238}}$$

$$k_{235} t = \frac{\ln c_0}{c_{235}}$$

Соответственно c_0 — начальная концентрация ^{238}U и ^{235}U , t — время, прошедшее с момента образования Земли.

Далее имеем:

$$\begin{cases} k_{238}t = \ln c_0 - \ln c_{238} \\ k_{235}t = \ln c_0 - \ln c_{235} \end{cases}$$

Далее решая эту систему уравнений, получаем

$$t = \frac{\ln c_{235} - \ln c_{238}}{k_{238} - k_{235}} = \frac{\frac{\ln c_{235}}{c_{238}}}{1,55 \cdot 10^{-10} - 9,85 \cdot 10^{-10}} = \frac{\frac{\ln 0,7024}{99,2739}}{1,55 \cdot 10^{-10} - 9,85 \cdot 10^{-10}} = 5,97 \cdot 10^9 \text{ лет}$$

4. Николай Николаевич Семёнов (3 (15 апреля) 1896, Саратов — 25 сентября 1986, Москва) — советский физико-химик, один из основоположников химической физики, академик АН СССР (1932; член-корреспондент с 1929), единственный советский лауреат Нобелевской премии по химии (получил в 1956 году совместно с Сирилом Хиншелвудом).



5. Илья Романович Пригожин (фр. Иуа Prigogine; 25 января 1917, Москва, Российская империя — 28 мая 2003 Остин, Техас, США) — бельгийский и американский физик и химик российского происхождения, лауреат Нобелевской премии по химии 1977 года.



Система оценивания:

1. По 1 б. за каждого ученого – всего **8** баллов
2. Дополнительные вопросы:
 - 1а. **1** б. за верную реакцию
 - 1б. **1** б. за массовую долю криптона.
 - 2а. по 0,5 б. за количество α - и β -распадов = **1** б.
 - 2б. **2** б. за определение возраста Земли
 - 3а. по 0,5 б. за каждое вещество = **1** б.
 - 3б. по 0,5 б. за каждое вещество = **1** б.
 - 6а. **1** б. за реакцию
 - 6б. **1** б. за получение аммиака из неорганических соединений
 - 6в. **1** б. за получение водорода (0,5 б. за некрупнотоннажный синтез)
 - 6г. **1** б. за предположение о химическом оружии
 - 7а. **1** б. за важность азота для Германии
 - 7б. **1** б. за связывание азота в наши дни
 - 7в. **1** б. за получение топлива
 - 8а. **2** б. за изменение степени диссоциации
 - 8б. **1** б. за идеальный газ и раствор.

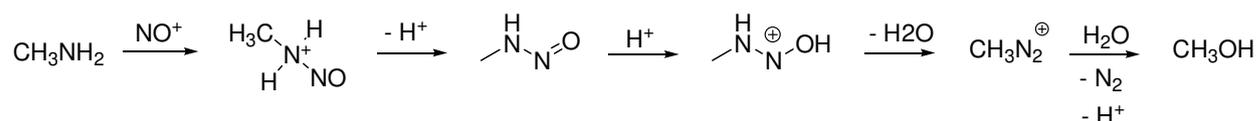
Итого 25 баллов

Органическая химия

Задача 1 (автор Трушков И. В.)

1. Если соединение **D** содержит один атом азота, $M_D = 14/0,378 = 37$. Соединение с такой молекулярной массой образоваться не может. Если **D** содержит два атом азота, $M_D = 74$. Этой массе отвечает соединение состава $C_2H_6N_2O$. Тогда мы можем написать, что происходило в колбах.

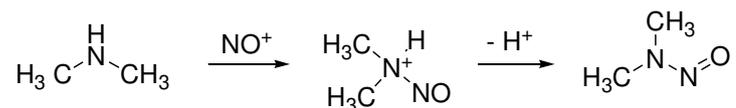
Колба С.



Уравнение реакции: $CH_3NH_2 + NaNO_2 + HCl = CH_3OH + N_2 + NaCl + H_2O$

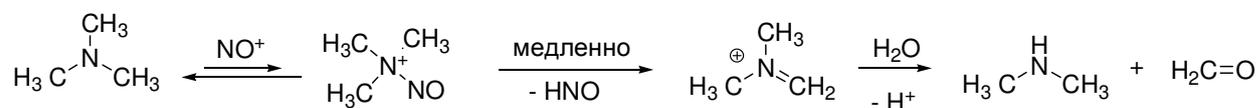
Поскольку продуктами реакции являются метанол и вода, в водно-метанольном растворе их обнаружить невозможно. А присутствие ионов Na^+ и Cl^- не говорит о том, что прошла какая-то реакция, т. к. эти ионы находились в добавленных растворах.

Колба В. Реакция останавливается на стадии образования *N*-нитрозопроизводного **D**.



Уравнение реакции: $(CH_3)_2NH + NaNO_2 + HCl = (CH_3)_2NNO + NaCl + H_2O$

Колба А Третичные амины не реагируют с катионом нитрозония. (Его взаимодействие с неподеленной парой электронов на атоме азота амина является обратимым процессом). Однако со временем часть такого катиона отщепляет HNO . В результате получается иминовая соль, которая гидролизуется в условиях реакции с образованием диметиламина и формальдегида (**E**). Диметиламин далее превращается в **D** так, как это происходит в колбе В.



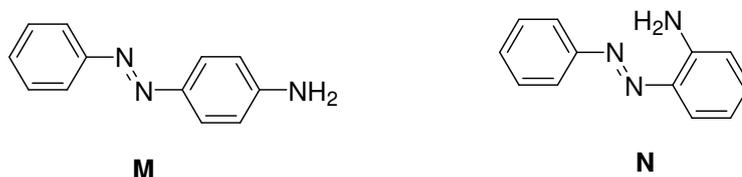
Уравнение реакции:

$(CH_3)_3N + 2NaNO_2 + 2HCl = (CH_3)_2NNO + CH_2O + 2NaCl + HNO + H_2O$

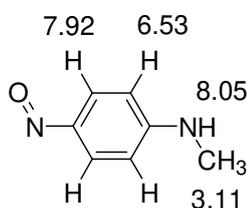
2. Этиловый эфир глицина содержит 4 атома углерода. Если все эти атомы присутствуют в продукте, то $M_F = 48/0,421 = 114$. При этом в молекуле присутствуют также 2 атома кислорода и не менее 5 атомов водорода. На остальные атомы остается 29 а. е. м. Единственный вариант – два атома азота и один атом водорода, т. е. продуктом является диазоуксусный эфир, $N_2CHCO_2C_2H_5$.

3. Анилин реагирует качественно аналогично метиламину, однако образующаяся соль диазония относительно устойчива ввиду высокой нестабильности фенильного катиона, который должен образоваться из нее в ходе реакции типа S_N1 . Таким образом, **G** – $\text{PhN}_2^+\text{Cl}^-$. Со временем эта соль все же распадается, при этом в качестве нуклеофилов, взаимодействующих с фенильным катионом, могут выступать как вода, так и метанол. Продуктами будут, соответственно, фенол **H**, умеренно растворимый в водном метаноле и хорошо растворимый в присутствии щелочи, и анизол (PhOMe) **I**. Содержание углерода в **I** равно 77,8%. Тогда содержание углерода в **J** будет либо 63,5%, либо 92,3%. Второй вариант согласуется с углеводородом состава $(\text{CH})_n$. Очевидно, в данном случае это – бензол. Поскольку **J** образуется в эквимольных количествах с **E** (т. е. с формальдегидом), этот результат можно объяснить переносом гидрид-иона от спирта к фенильному катиону. Такой процесс восстановления солей диазония эффективно протекает с изопропиловым спиртом, умеренно – с этиловым спиртом и в небольшом количестве – со спиртом метиловым.

4. При добавлении к соли диазония щелочи сначала происходит образование ковалентно-связанного продукта Ph-N=N-OH , который легко депротонируется с образованием $\text{Ph-N=N-O}^-\text{Na}^+$. Это – соединение **K**. При подкислении оно превращается обратно в соль диазония. При добавлении к соли диазония анилина первичная атака происходит по атому азота анилина. Продуктом реакции является триазин PhNH-N=N-Ph (**L**), который можно выделить и хранить и который при подкислении снова образует соль диазония. С другой стороны, анилин может реагировать с солью диазония по реакции азосочетания с образованием продуктов электрофильного ароматического замещения в *para*- или *ortho*-положение. Вследствие стерических затруднений атака протекает в основном в *para*-положение. Таким образом,



5. Первичный продукт реакции – *N*-нитрозо-*N*-метиланилин. При нагревании он перегруппировывается в 4-нитрозо-*N*-метиланилин, о чем свидетельствует характеристичный сигнал ароматических протонов в виде дублета дублетов.



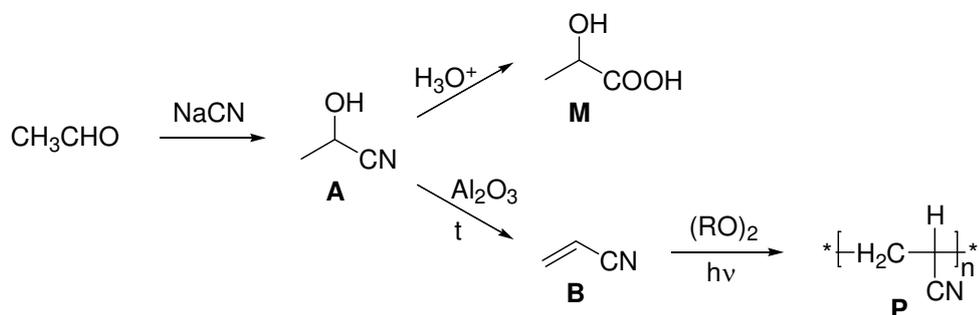
Система оценивания:

1. Объяснение процессов, протекающих в каждой колбе и уравнения реакций: 3×2 балла. Всего 6 баллов.
2. 2 балла
3. 4 структуры по 1.5 балла. Всего 6 баллов.
4. 4 структуры по 2 балла. Всего 8 баллов.
5. 3 балла (2 за структуры, 1 за отнесение)

Итого 25 баллов

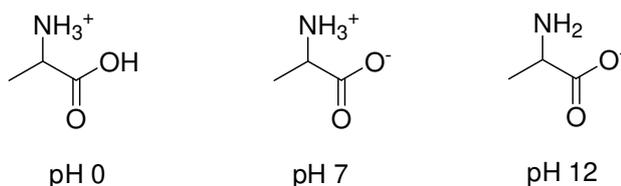
Задача 2 (авторы Карлов Д. С., Трушков И. В.)

1. Даже по названию «циангидрин» можно догадаться, что **A** содержит цианогруппу и гидроксигруппу. Это соединение образуется в результате присоединения цианид-иона к несущему частичный положительный заряд карбонильному атому углерода с последующим протонированием атома кислорода. Гидролиз цианогруппы приводит к образованию молочной кислоты, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Нагревание **A** с оксидом алюминия приводит к отщеплению воды с образованием акрилонитрила **B**, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$. Полимеризация **B** дает широкоизвестный полимер полиакрилонитрил (ПАН).



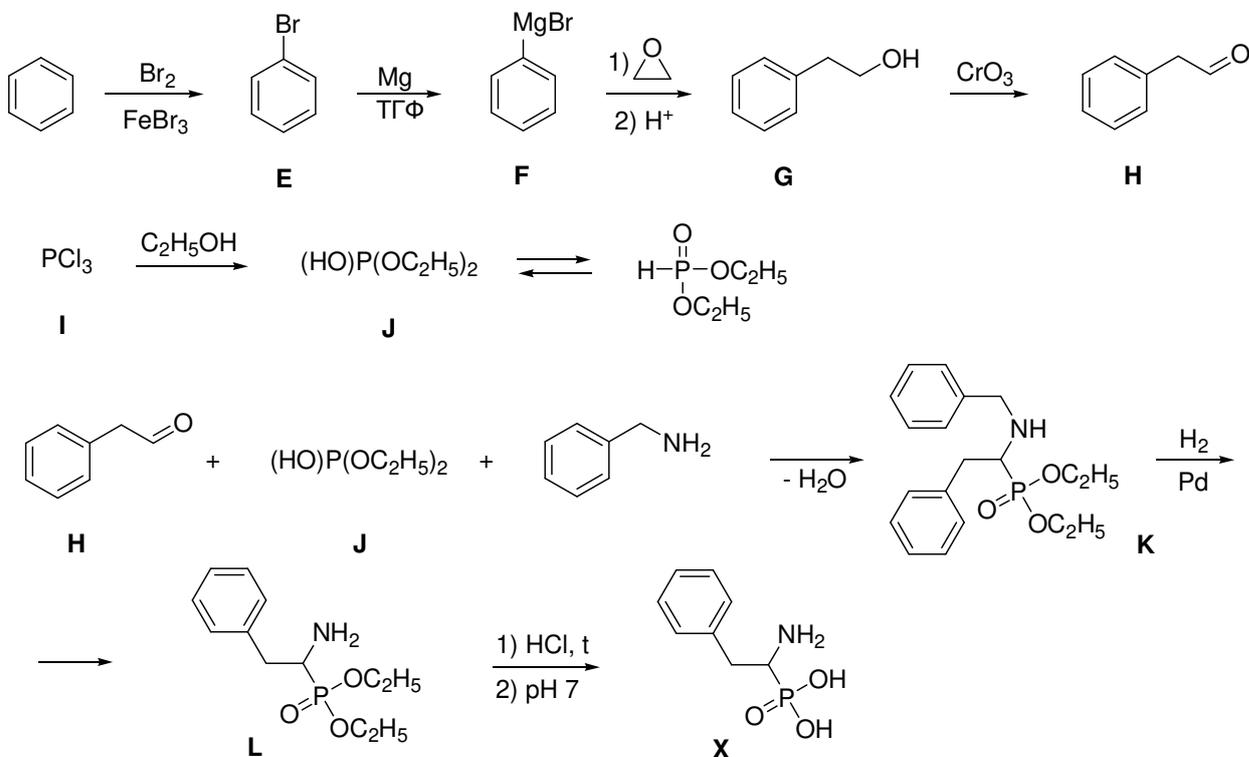
2. По элементному составу **C** можно определить его молекулярную формулу как $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})_n$, что соответствует формуле бензальдегида. В реакции **C** с гидридом натрия выделяется водород вследствие наличия в **C** одного или нескольких атомов водорода, проявляющих достаточно высокую кислотность. Таких атомов в бензальдегиде нет. Если в **C** такой атом один, $M_{\text{C}} = 232$. Тогда формула **C** – $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Если таких атомов два, $M_{\text{C}} = 464$ и т. д. Образование из **C** бензальдегида при действии периодата натрия говорит о том, что **C** образован фрагментами типа $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_5$ и аналогами, где группа $\text{CH}(\text{OH})$ заменена на $\text{C}=\text{O}$. Таким образом, **C** имеет формулу $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_5$. Это соединение имеет тривиальное название *бензоин*, а саму реакцию называют *бензоиновой конденсацией*.

3. Молекулярная масса **D** равна $29,666n$, где n – число атомов углерода. Отсюда значение n должно быть кратно трем. Наиболее логично предположить, что структура **D** аналогична структуре циангидрина (т. е. $n = 3$, $M_D = 89$), но вместо гидроксигруппы присутствует аминогруппа. Иначе говоря, **D** – 2-аминопропановая кислота, или аланин (одна из важнейших аминокислот). В сильнокислой среде аланин существует в полностью протонированной форме; в сильнощелочной – в депротонированной; в нейтральной – в цвиттер-ионной.

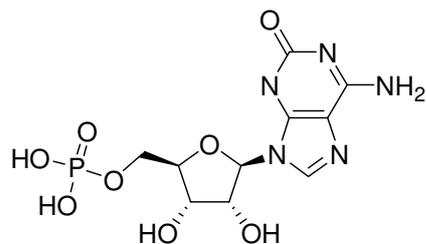


4. Первая стадия – бромирование бензола с образованием PhBr (**E**). При взаимодействии **E** с магнием образуется соответствующий реактив Гриньяра PhMgBr (**F**), реакция которого с этиленоксидом с последующей нейтрализацией дает фенэтиловый спирт **G**, PhCH₂CH₂OH. Окисление спирта дает фенилуксусный альдегид **H** (PhCH₂CHO). Хорошо известно, что Бранд выделил из сухого остатка мочи фосфор при его прокаливании с белым песком. Впрочем, правильный ответ о соединении **I** можно получить, не зная этого, а используя только данные по содержанию галогена. Единственный ответ при наличии этих данных – PCl₃. При взаимодействии PCl₃ с этанолом теоретически возможны две реакции: 1) образование этилхлорида и фосфористой кислоты или ее хлорангидридов; 2) образование HCl и этилового эфира фосфористой кислоты. Первый вариант не согласуется с данными по содержанию **Y** в соединении **J**. Во втором случае условие выполняется, если **J** – диэтиловый эфир фосфористой кислоты, [HOP(OC₂H₅)₂], таутомерной формой которого является [HP(O)(OC₂H₅)₂]. Реакция между бензиламином, фенилуксусным альдегидом **H** и диэтилфосфитом **J** аналогична реакции Штрекера. Она была открыта в середине 20 века М. Кабачником и, независимо от него, Э. Филдсом и носит их имена. При этом два реагента (альдегид и амин) те же, что и в реакции Штрекера, а вместо цианид-иона используется диэтилфосфит. Образование циангидрина идет в результате присоединения цианид-иона к альдегиду (кетону), образование аминонитрила в реакции Штрекера можно рассматривать как присоединение цианид-иона к имину, образующемуся из альдегида и амина с отщеплением воды). Соединение **K** также образуется с отщеплением молекулы воды; следовательно, продукт образуется в результате присоединения диэтилфосфита к имину аналогично присоединению к имину HCN. Так как в условии сказано, что **X** содержит связь углерод–фосфор, понятно, что атака **J** на имин идет именно атомом фосфора. Из содержания фосфора следует, что $M_K = 347$, т. е. единственным побочным продуктом является моле-

кула воды. При этом $M_X = 201$. Можно предположить, что на последней стадии происходит гидролиз эфира фосфоновой кислоты (потеря массы равна $2 \times M_{C_2H_4} = 56$ а.е. м.). Тогда на предыдущей стадии происходит потеря массы, равная 90 а.е. м. Это соответствует фрагменту C_7H_6 , т.е. замене бензильной группы на атом водорода. Это – результат гидронолиза связи $Vn-N$. Итак,



5. Например, аденозинмонофосфат или другие нуклеотиды.



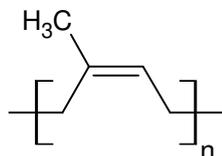
Система оценивания:

1. 3 структуры по 2 балла. Мономерное звено – 1 балл. Всего 7 баллов.
2. 2 балла
3. 3 структуры по 1 баллу. Всего 3 балла.
4. Структуры **Е–J** по 1 баллу. Структуры **К, L, X** по 2 балла. Всего 12 баллов.
5. 1 балл

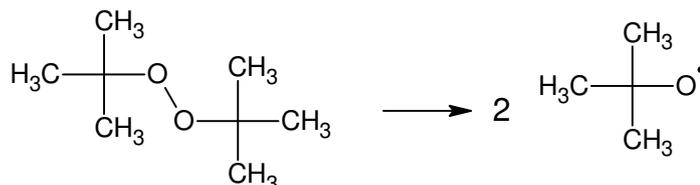
Итого: 25 баллов

Задача 3 (авторы Беркович А. К., Карпушкин Е.)

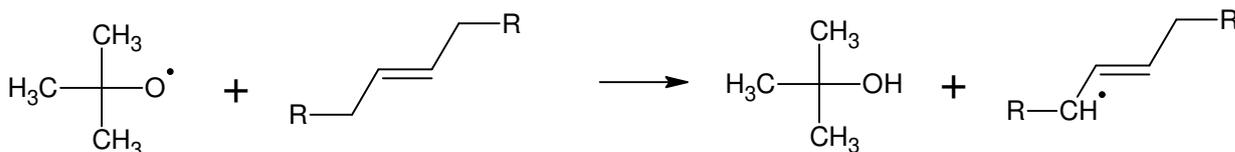
1. Натуральный каучук представляет из себя полимер изопрена (2-метилбутадиена), поперечные сшивки в его структуре практически отсутствуют, а мономерные звенья соединены между собой 1,4-*цис*-связями:



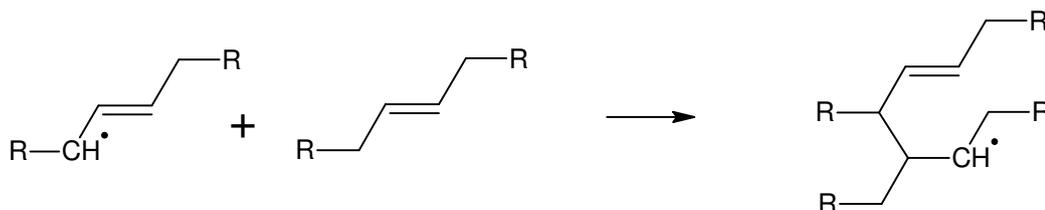
2. При вулканизации бутадиенстирольного каучука на первой стадии происходит распад молекулы пероксида на пару радикалов:



Образовавшийся радикал атакует полимерную молекулу, отрывая водородный атом в α -положении к двойной связи с образованием макрорадикала (символом R обозначены фрагменты полимерной цепи, не участвующие в реакции):

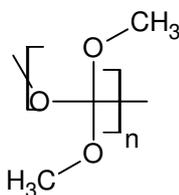


Макрорадикал, в свою очередь, атакует двойную связь в соседней молекуле с образованием поперечной сшивки.



Далее процесс продолжается по цепному механизму, аналогичному радикальной полимеризации.

3. Исходя из названия класса полимера, логично предположить, что его основная цепь построена из фрагментов $-\text{Si}-\text{O}-$. Тогда брутто-формулу можно переписать как $(\text{SiO}(\text{OCH}_3)_2)_n$, а структура полимера выглядит так:



4. Клеточные стенки растений в основном построены из целлюлозы. Этот полимер относится к классу простых полиэфиров.

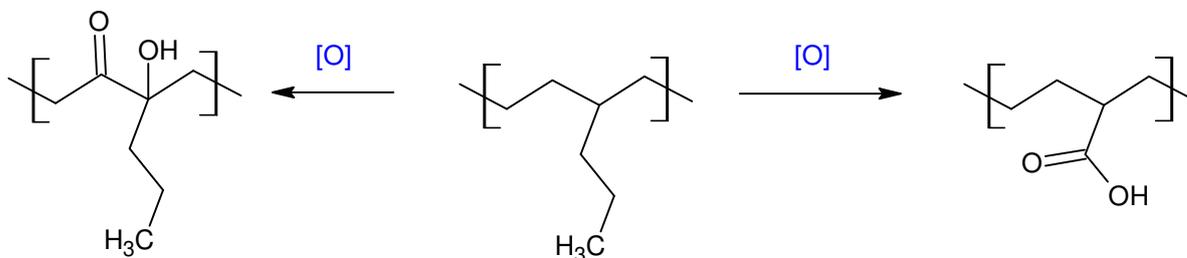
5. При повышении pH слабая полиакриловая кислота переходит в солевую форму – полиакрилат натрия. Гидратация даже контактной ионной пары (карбоксилат-натрий) существенно выше, чем у недиссоциированной карбоксильной группы, при образовании сольватно-разделенной ионной пары гидратация возрастает еще сильнее, а вместе с ней и максимальная сорбционная способность. Поэтому при повышении pH от 2–3 до 9–10 сорбционная способность материалов на основе полиакриловой кислоты увеличивается. В сильнощелочной среде сорбционная способность несколько снижается, так как ионы натрия конденсируются на цепях полиэлектролита, и доля контактных ионных пар растет, но практического значения в гигиенических приложениях этот эффект не имеет.

6. Одна из возможных схем расчета: в сутки с пищей и питьем ребенок получает $3 \cdot 0,8 = 2,4$ кг воды, причем $2,4 \cdot 0,1 = 0,24$ кг воды выделяется при дыхании. Итого 2,16 кг воды должно быть поглощено памперсами, то есть каждый подгузник должен поглощать 0,54 кг воды. Тогда масса сухого сорбента в каждом подгузнике должна составлять минимум $0,54/15 = 0,036$ кг или 36 г. После поглощения жидкости масса сорбента составит $0,54 + 0,036 = 0,576$ кг, а его влажность будет равна $0,54/0,576 = 93,75\%$.

7. Наличие в смеси азота указывает на то, что использовались соли аммония. Выделение углекислого газа ограничивает выбор парой карбонат аммония – гидрокарбонат аммония. Пусть мольная доля карбоната равна x , тогда массовая доля азота в смеси равна $(14,0067 \cdot 2 \cdot x + 14,0067 \cdot (1 - x)) / (96,09x + 79,06(1 - x)) = 0,220$, откуда $x = 0,330$, значит, карбонат и гидрокарбонат аммония находились в смеси в мольном соотношении 1:2. При разложении такой смеси солей образуется смесь аммиака, воды и углекислого газа в молярном соотношении 4:3:3. Средняя молярная масса такой смеси составляет 25,42 г/моль. Тогда из уравнения Менделеева-Клапейрона можно рассчитать массу газа. $pV = mRT/M$, то есть $m = pVM/RT$. Подставляя известные числовые данные, получим, что масса газов равна 3,67 г. При объеме мячика в 1,766 л плотность газовой смеси составит 2,08 г/л. (Эту же величину можно рассчитать иначе, приведя к давлению 2 атм плотность газовой смеси заданного состава)

8. Полиэтиленовые пакеты практически никогда не прокрашиваются в массе, потому что это приводит к неоправданному расходу красителя. Исключения – пакеты для мусора, в которые добавляется недорогой пигмент (сажа) и специальные упаковки для компьютерных деталей, в которые проводящая добавка (например, графит) вводится для снятия статического электричества и предотвращения порчи микросхем. Красители, наносимые на поверхность полиэтилена, представляют собой, как правило, сильно полярные молекулы,

и такие вещества слабо удерживаются на неполярном материале полиэтилена. С целью повышения полярности поверхности и производится обработка полиэтилена кислотами-окислителями, в ходе которой могут происходить различные процессы, основными из которых являются окисление атомов углерода основной цепи до спиртовых или кетонных фрагментов, а также окисление боковых цепей с разрывом С–С связей и образованием карбоксильных групп:



Система оценивания:

1. 1 балл
2. 3 балла за 3 схемы реакций.
3. 1 балл
4. 2 ответа по 1 баллу. Всего 2 балла.
5. 2 балла за увеличение сорбционной способности при защелачивании при наличии аргументации.
6. Максимум 4 балла.
7. 2 балла за определение солей + 2 балла за расчет соотношения + 5 баллов за расчет массы и плотности. Всего 9 баллов.
8. 1 балл за объяснение, по 1 баллу за каждое из направлений. Всего 3 балла

Итого 25 баллов

Задача 1 (автор Каргов С. И.)

1. Количество газа, пропущенного через жидкость, равно $n_1 = \frac{PV}{RT}$.

Количество унесённого газом пара жидкости равно $n_2 = \frac{m}{M}$, где M – молярная масса жидкости.

Мольная доля пара жидкости в образовавшейся газовой смеси равна

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{m}{M} + \frac{pV}{RT}} = \frac{1}{1 + \frac{pVM}{mRT}}.$$

Парциальное давление пара жидкости в образовавшейся газовой смеси равно

$$p^* = x_2 \cdot p = \frac{1}{1 + \frac{pVM}{mRT}} \cdot p = \frac{1}{1 + A} \cdot p, \text{ где } A = \frac{pVM}{mRT}.$$

$$2. p^* = \frac{1}{1 + \frac{pVM}{mRT}} \cdot p = \frac{1}{1 + \frac{101325 \cdot 0,01 \cdot 154}{0,64 \cdot 8,314 \cdot 383}} \cdot 101325 = 1306 \text{ Па.}$$

3. Парциальное давление пара гераниола в смеси в водяным паром равно

$$p_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \cdot p = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_2}{M_2} + \frac{m_1}{M_1}} \cdot p = \frac{1}{1 + \frac{m_1 M_2}{m_2 M_1}} \cdot p,$$

где p – общее давление, m_1, m_2 – массы и M_1, M_2 – молярные масса воды и гераниола соответственно, откуда

$$p_2 = \frac{1}{1 + \frac{m_1 M_2}{m_2 M_1}} \cdot p = \frac{1}{1 + \frac{94,5 \cdot 154}{5,5 \cdot 18}} \cdot 101325 = 684 \text{ Па.}$$

Система оценивания

1. За правильный вывод формулы 8 баллов
2. За правильный расчёт 5 баллов
3. За правильный вывод формулы 8 баллов, за правильный расчёт 4 балла

Итого 25 баллов

Задача 2 (автор Ерёмин В. В.)

1. Самая распространённая молекула во Вселенной – H_2 . Она образуется при столкновении атомов H, число которых – наибольшее среди всех элементов во Вселенной.

2. Молекула $HC_{11}N$ – линейная: $H-(C\equiv C)_5-C\equiv N$.

3. Из уравнения Аррениуса следует:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{5000}{8,31} \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{40} \right) = 45,$$

$$k_2 / k_1 = 4,0 \cdot 10^{19}.$$

4. Молекула HCN более устойчива, чем молекула HNC, в льюисовой структуре которой соседствуют два атома с противоположными зарядами:



Константа равновесия $HNC \rightleftharpoons HCN$:

$$\ln K = -\frac{G^\circ(HCN) - G^\circ(HNC)}{RT} = \frac{65500}{8,31 \cdot 40} = 197.$$

$$K = n(HCN) / n(HNC) = 3,8 \cdot 10^{85}.$$

5. То, что молекулы HCN и HNC присутствуют в звёздных скоплениях в равных количествах, свидетельствует в пользу кинетического контроля. При термодинамическом контроле весь HNC превратился бы в более устойчивый HCN.

6. За 1000 лет произойдёт 26000 столкновений, образуется $26000 / 6,02 \cdot 10^{23} = 4,3 \cdot 10^{-20}$ моль H_2 , и выделится $4,3 \cdot 10^{-20} \cdot 436000 = 1,9 \cdot 10^{-14}$ Дж теплоты.

Изменение температуры рассчитаем по формуле: $\Delta T = Q / (C_m n)$, где n – количество льда в молях, C_m – его молярная теплоёмкость.

$$\text{Количество льда: } n(H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{0,92 \cdot (100 \cdot 10^{-7})^3}{18} = 5,1 \cdot 10^{-17} \text{ моль.}$$

$$\Delta T = \frac{1,9 \cdot 10^{-14}}{5,1 \cdot 10^{-17} \cdot 34,7} = 11 \text{ К.}$$

Система оценивания

1. 2 балла
2. 4 балла (2 за структуру и 2 за геометрическую форму)
3. 4 балла
4. 6 баллов (2 за устойчивость и 4 за расчет соотношения)
5. 1 балл
6. 8 баллов (4, если есть фрагменты правильного расчета)

Итого 25 баллов

Задача 1 (авторы Гарифуллин Б. С., Бачева А. В.)

1. Молекулярная масса тирозина ($C_9H_{11}NO_3$) составляет 181 г/моль. Однако использовать ее в расчетах нельзя, так как в состав тиреоглобулина входит не свободная аминокислота, а ее остаток, образующийся при формировании пептидных связей, то есть нужно вычесть массу одной молекулы воды. Следовательно, на один остаток тирозина приходится 163 г/моль, поэтому:

$$n(\text{тирозин}) = \frac{163 \cdot 115}{660000} = 2,8\%$$

2. Как уже говорилось в условии, единственным источником иода для щитовидной железы может быть иодид-ион I^- , который ею аккумулируется для последующего синтеза гормонов. Поэтому протекает следующая реакция:



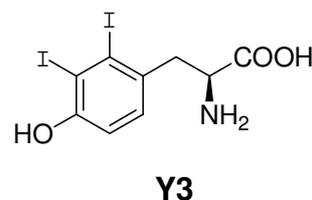
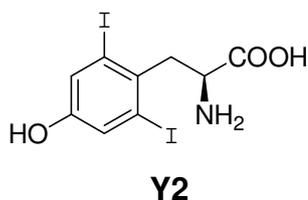
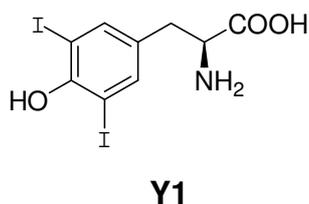
3. Рассчитаем состав T_4 :

$$\begin{aligned} n(C) \div n(H) \div n(N) \div n(I) \div n(O) &= \\ &= \frac{23,19}{12,01} \div \frac{1,43}{1,01} \div \frac{1,80}{14,01} \div \frac{65,34}{126,9} \div \frac{100 - 23,19 - 1,80 - 1,99 - 65,34}{16} = \\ &= 15 \div 11 \div 1 \div 4 \div 4 \end{aligned}$$

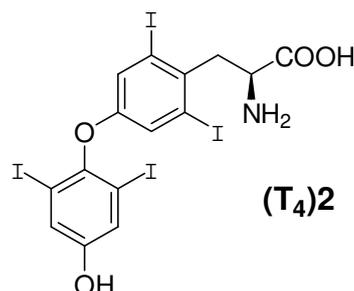
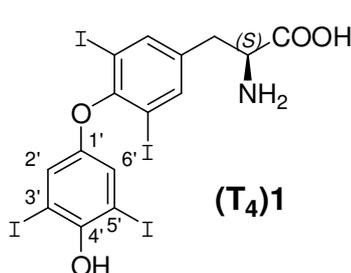
Нетто-формула – $C_{15}H_{11}I_4NO_4$, причем она совпадает с истинной, так как формально тироксин образуется после четырёх реакций иодирования. Также можно заметить, что индекс 3 в обозначение трииодтиронина – T_3 обозначает число атомов иода в молекуле; по аналогии, T_4 содержит четыре атома иода.

Так как тироксин является α -аминокислотой, то он должен содержать группу $-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, то есть $C_3H_6NO_2$. Наличие интактной (немодифицированной) метиленовой группы можно предположить из-за крайне выраженных стерических препятствий для взаимодействия с крупной функциональной группой на этапе трансферазной реакции (реакции синтеза идут в белке!). Остаток – $C_{12}H_5I_4O_2$. С учетом схемы синтеза T_4 , все 12 атомов углерода должны находиться в составе двух бензольных фрагментов. При этом на остаток $C_{12}H_5I_4O_2$ приходится три типа атомов водорода и 2 типа атомов иода.

Рассмотрим реакции иодирования остатков тирозина. Понятно, что иодирование протекает по бензольному кольцу с образованием в конечном итоге остатка аминокислоты Y – дииодтиронина. Теоретически возможны три продукта иодирования:

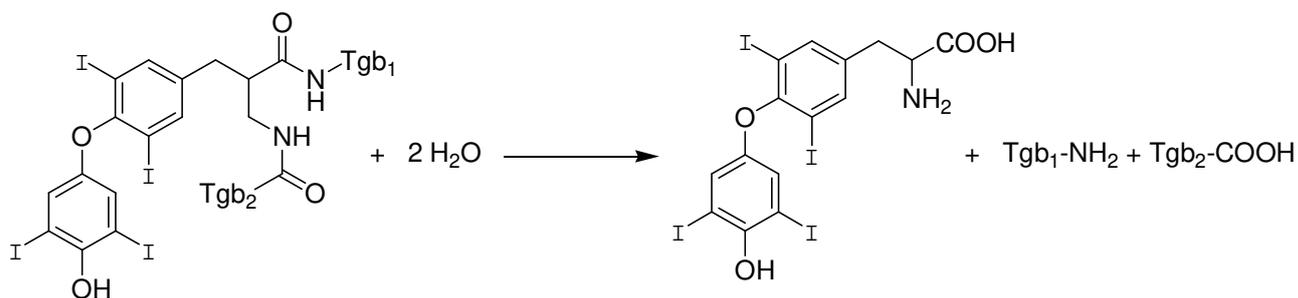


Вариант **Y3** при соединении двух таких фрагментов даст большее, чем требуется для T_4 число типов атомов водорода и иода. Остаются варианты **Y1** и **Y2**, которые с учетом симметрии молекулы и наличия одной фенольной группы предполагают возможность следующих структур T_4 :

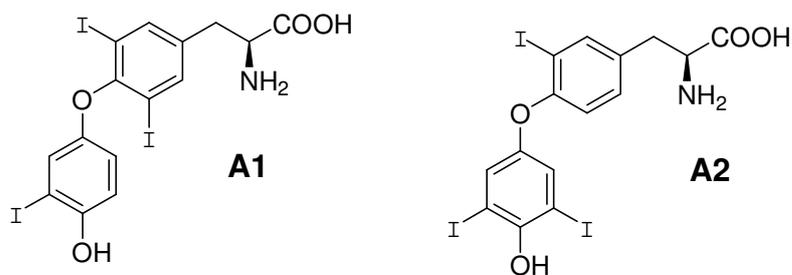


Так как тироксин является субстратом 5'-деиодиназы, и нумерация атомов углерода нижнего бензольного кольца начинается с атома, соединенного с кислородом, который связывает два кольца, то единственно верными вариантами являются структуры **Y1** и **(T₄)1**. Stereoхимия определяется тем, что все аминокислоты, участвующие в построении белков являются *L*-изомерами (в том числе тирозин), а пептидная цепь Tgb в ходе синтеза аминокислотных остатков гормонов остается интактной.

4. Последней реакцией синтеза свободного T_4 (в виде аминокислоты, а не ее остатка) является реакция гидролиза обеих пептидных связей, формируемых аминогруппой и карбоксильной группой T_4 в составе тиреоглобулина:



5. Возможны два продукта монодеиодирования тироксина:



Однако только **A1** может образовываться при переносе фрагмента соединения **X** на аминокислотный остаток **Y** в составе Tgb (для **A2** все ровно наоборот – оно образуется при переносе фрагмента **Y** на аминокислотный остаток **X**). Для специалистов по номенклатуре подсказкой опять может служить название фермента 5'-деиодиназы.

6. Рассчитаем состав соединения **Z**. Соотношение атомов иода и углерода для него составляет:

$$n(\text{C}) \div n(\text{I}) = \frac{47,34}{12,01} \div \frac{35,73}{126,9} = 14 \div 1$$

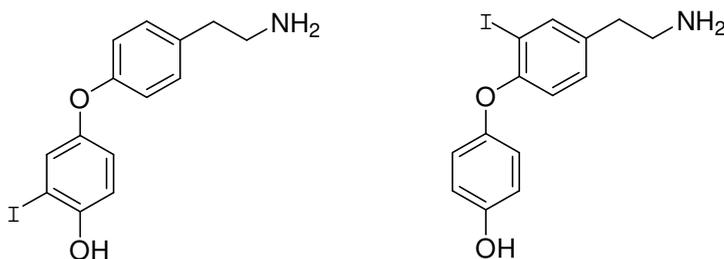
Тем самым, по сравнению с тироксином, **Z** содержит на один атом углерода и три атома иода меньше. Остаток (за вычетом иода и углерода) имеет молекулярную массу 60 г/моль. Нетрудно видеть, что имеется только одно осмысленное решение неопределенного уравнения

$$14 \cdot k + 16 \cdot m + 1 \cdot n = 60.$$

$$\text{Это } k=1, m=2, n=14.$$

Отсюда формула **Z** – C₁₄H₁₄I₃O₂.

Тремя этапами образования **Z** из T₃ служат две реакции деиодирования (формально замена 2I на 2H) и декарбоксилирования (–CO₂). Поэтому возможны две структуры **Z**:



7. Проникать через цитоплазматическую мембрану пептидные гормоны не могут вследствие своих размеров (для кальцитонина – 32 аминокислотных остатка) и гидрофильности, поэтому они опосредуют свое действие, связываясь с рецепторами, расположенными в мембране. Тироксин и трийодтиронин относительно небольшие молекулы, обладающие достаточной липофильностью, чтобы проходить через внешнюю мембрану и достигать рецепторов, находящихся внутри клетки.

Система оценивания

1. 2 балла при расчете на остаток тирозина, в случае расчета на тирозин – 1 балл
2. 2 балла
3. 7 баллов: 4 балла за Y, 2 балла за тироксин, 1 балл за стереохимию
4. 2 балла
5. 5 баллов
6. 5 баллов
7. 2 балла

Итого 25 баллов

Задача 2 (автор Бачева А. В.)

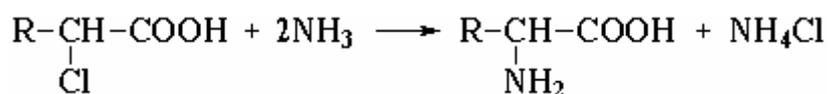
1) Вещество X, получающееся при превращении пирофосфата, это H_3PO_4 , фосфорная кислота

Схема реакции фосфорной кислоты с молибдатом аммония:



2) Вещество А – аминокислота, ее общая формула в незаряженном виде $NH_2-CHR-COOH$. В водном растворе при нейтральных значениях pH формула аминокислоты выглядит следующим образом: $NH_3^+-CHR-COO^-$

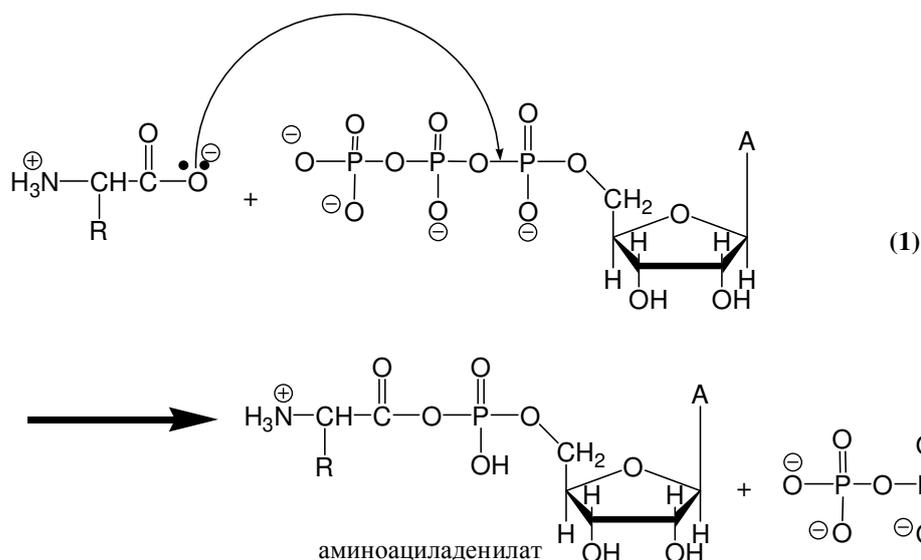
Схема реакции получения аминокислоты аминоллизом альфа-галогид-карбоновых кислот в водном растворе:



3) В реакции (1) участвует карбоксильная группа аминокислоты, затем в реакции (2) участвует гидроксильная группа тРНК и в реакции (3) аминогруппа одной аминоацил-тРНК атакует карбонильный углерод другой аминоацил-тРНК.

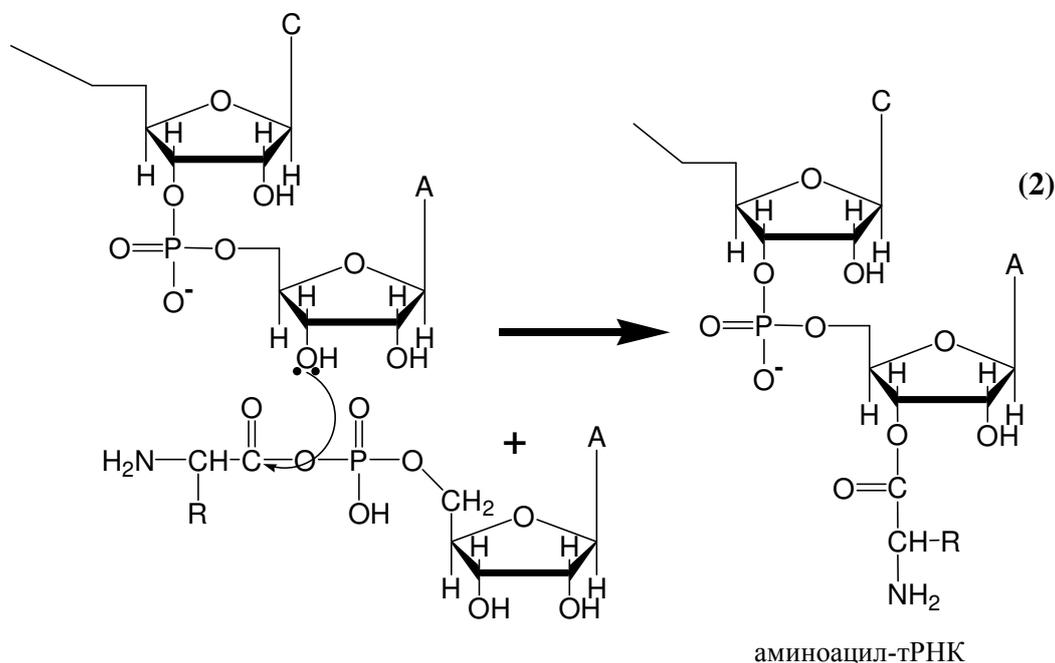
4) В реакции (1) получается смешанный ангидрид, затем в реакции (2) получается сложный эфир, и в реакции (3) – амид (пептид).

В реакции (1) карбоксильная группа аминокислоты реагирует с первой (альфа) пирофосфатной связью в АТФ, образуя смешанный ангидрид, который называется аминоациладенилат и пирофосфат:

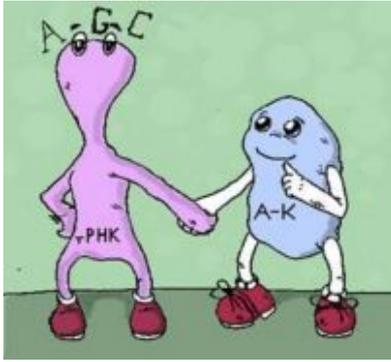


Эту реакцию «активации» аминокислоты катализирует фермент, который называется аминоацил-тРНК-синтетаз.

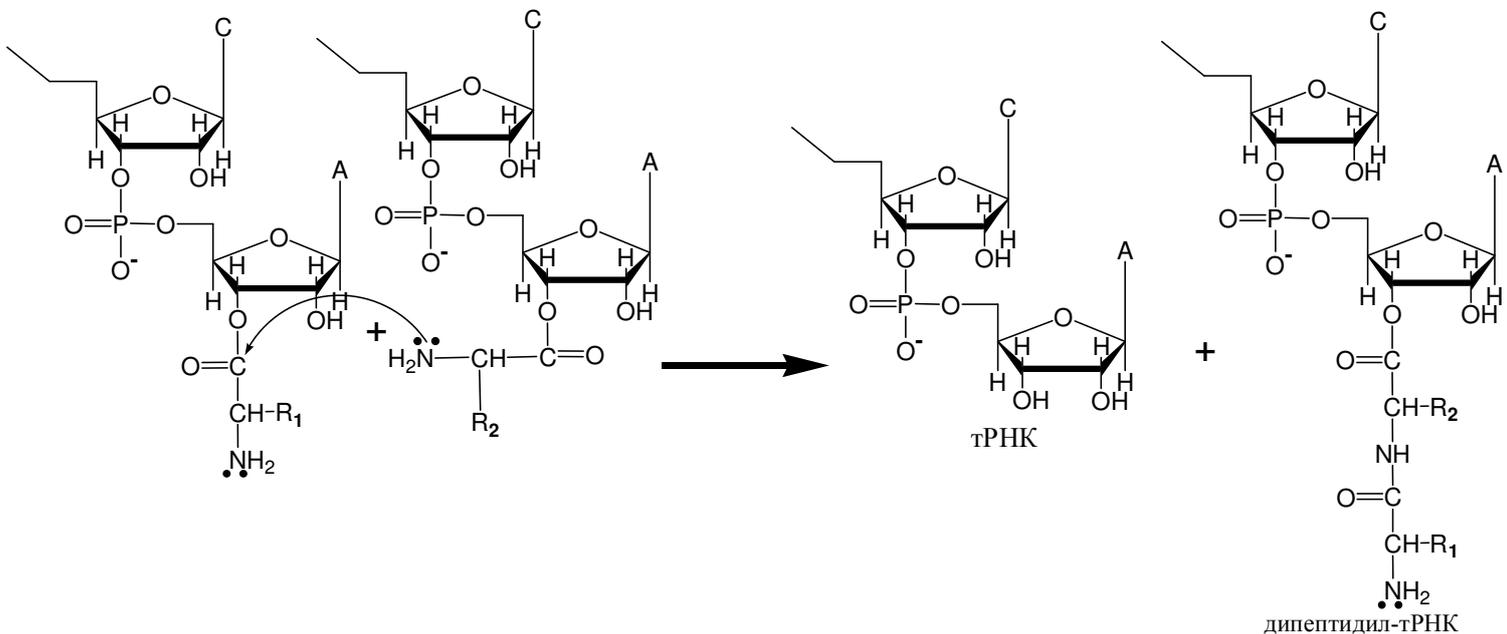
В реакции 2 свободная 3'-гидроксильная группа рибозы последнего нуклеотида тРНК атакует карбонильный атом аминоациладенилата, «активированной» аминокислоты. В результате получается аминоацил-тРНК и AMP.



Поскольку в реакции участвует только гидроксильная группа рибозы последнего рибонуклеотида, то достаточно изобразить только эту рибозу, указав, куда продолжается сахарофосфатный остов молекулы тРНК. Полученная таким образом аминоацил-тРНК транспортирует аминокислоту в рибосому.



Реакция 3, которая происходит уже на рибосоме, заключается в атаке аминогруппой второй аминокислоты по карбонильному углероду первой аминокислоты:



Таким образом, N- концевая аминогруппа синтезирующегося белка остается нетронутой, и растущим является С-конец белковой молекулы.

5) Гетероциклические основания тРНК нужны для 1) формирования структуры РНК и 2) для комплементарного взаимодействия участка из трех нуклеотидов тРНК, который называется антикодон, с тремя нуклеотидами мРНК (кодоном); при этом выбирается, какая аминокислота будет встроена в пептидную цепь.

б) Рассчитаем количество аминокислот, входящих в состав пепсиногена:

$$40400/110 = 367 \text{ аминокислот.}$$

Поскольку известно, что одну аминокислоту кодирует так называемый кодон, состоящий из трех нуклеотидов, то длина мРНК составляет

$$367 \cdot 3 = 1101 \text{ нуклеотид, } 1101 \cdot 0,34 = 374,34 \text{ нм. То есть почти полмикрона!}$$

Зная скорость синтеза, можно посчитать время, за которое идет синтез пепсиногена на рибосоме: $1101 \text{ нуклеотид} / 20 \text{ нукл/сек} = 55,05 \text{ секунд}$.

Таким образом, клетке требуется примерно одна минута, чтобы синтезировать средний по размеру белок.

7) Фермент 1 – синтаза, катализирует образование новых связей с использованием АТФ. Этот фермент называется аминоацил-тРНК-синтетаза. Можно также сказать, что фермент 1 каждый раз (реакции 1 и в реакции 2) работает как трансфераза, но суммарно он конечно синтетаза, катализирующая образование сложноэфирной связи за счет энергии гидролиза АТФ. Фермент 2 – гидролаза, катализирует гидролиз пиррофосфата. Этот фермент называется пиррофосфатаза. Он необходим, чтобы сдвигать равновесие реакции (1), убирая один из ее продуктов. Рибосома в данном случае выступает как трансфераза, катализируя перенос аминокислоты с аминоацил-тРНК1 на аминоацил-тРНК2.

Система оценивания:

1. 2 балла
2. 4 балла
3. 3 балла
4. 7 баллов, по 1 баллу за каждую стадию и за каждый класс соединений. И 1 балл за растущий С-конец белка.
5. 2 балла
6. 4 балла
7. 3 балла

Итого 25 баллов.