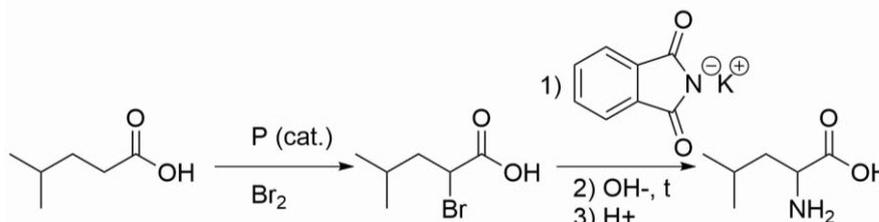
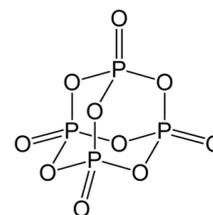
**Задание 1. (автор Н.В. Рубан).**

- Первичная структура белка формируется из аминокислот.
- Обозначим массу легкой субъединицы за  $x$ . Тогда масса тяжелой субъединицы составит  $2 \cdot x$ . Антитела IgG состоят из двух тяжелых и двух легких субъединиц, а их общая масса составляет 150 кДа:  $150 = 2 \cdot x + 2 \cdot 2 \cdot x = 6 \cdot x \Rightarrow x = 25$  кДа – масса легкой цепи. Масса тяжелой цепи  $25 \cdot 2 = 50$  кДа.
- Leu** – лейцин, 2-амино-4-метилпентановая кислота.



- В состав мРНК входят аденозинмонофосфат (АМФ), гуанозинмонофосфат (ГМФ), цитидинмонофосфат (СМФ), и уридинмонофосфат (УМФ).
- В состав нуклеотидов входят кислотные остатки фосфорной кислоты. Тогда вещество **X** –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ортофосфорная кислота), **Z** – P (фосфор), **Y** –  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (здесь можно  $\text{P}_2\text{O}_5$ , оксид фосфора(V)).

Уравнения реакций: **1:**  $4\text{P} + 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{600-900^\circ\text{C, cat}} \text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{H}_2$ ; **2:**  $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4$ .  
Структурная формула  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  приведена на рис. справа (структура  $\text{P}_2\text{O}_5$  не засчитывается).



- Сахара состоят из атомов С, Н и О. Обозначим количество атомов кислорода в составе дезоксирибозы за  $x$ , тогда количество атомов кислорода в рибозе составляет  $x+1$ . Составим уравнения для массовых долей кислорода в каждом из сахаров:

$$w(\text{O})_{\text{дезоксирибоза}} = 0,477 = \frac{16 \cdot x}{16 \cdot x + m}; \quad w(\text{O})_{\text{рибоза}} = 0,533 = \frac{16 \cdot (x + 1)}{16 \cdot (x + 1) + m}$$

где  $m$  – суммарная масса атомов С и Н в сахарах.

Выразим  $m$  через  $x$ , воспользовавшись уравнением для дезоксирибозы;

$$16x = 0,477 \cdot (16x + m) \Rightarrow m = 17,54x$$

и подставим в уравнение для выражения массовой доли кислорода в рибозе:

$$w(\text{O})_{\text{рибоза}} = 0,53 = \frac{16 \cdot (x + 1)}{16 \cdot (x + 1) + 17,54x} \Rightarrow 1,87x = 7,472 \Rightarrow x = 3,99 \sim 4$$

Вычислим суммарную массу атомов С и Н в рибозе и дезоксирибозе:  $m = 17,54 \cdot x = 70$  г/моль.

Единственная комбинация атомов С и Н, соответствующая правилам органической химии и обладающая суммарной атомной массой 70 г/моль, это  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ . Таким образом, формула дезоксирибозы –  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ , формула рибозы –  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

- Вычислим среднее значение ИС для вакцины «Спутник V»:  $x_{\text{среднее}} = (80 + 66 + 73)/3 = 219/3 = 73$ .

Вычислим квадраты отклонений для каждого из участников вакцинации:

Алиса:  $(80 - 73)^2 = 49$ , София:  $(66 - 73)^2 = 49$ , Роберт:  $(73 - 73)^2 = 0$ .

$$\sigma^2 = (49 + 49 + 0)/3 = 32,66 \Rightarrow \sigma_{\text{спутник V}} = 5,7.$$

Аналогично для вакцины «Pfizer-BioNTech COVID-19»:  $x_{\text{среднее}} = (80 + 79 + 55)/3 = 216/3 = 72$ .

Джереми:  $(55 - 72)^2 = 289$ , Кэрлайн:  $(79 - 72)^2 = 49$ , Лэнс:  $(82 - 72)^2 = 100$ .

$$\sigma^2 = (289 + 49 + 100)/3 = 146 \Rightarrow \sigma_{\text{pfizer}} = 12,1.$$

- Уравнение прямой:  $y = k \cdot x + b$ . По точке с концентрацией IgG = 0 определяем свободный член  $b = 0,15$ .

По координатам каждой из оставшихся точек вычисляем коэффициент  $k = (y-b)/x$ :

<b>y</b>	11,15	52,65	106,15
<b>x</b>	100	500	1000
<b>k</b>	0,11	0,105	0,106

Среднее значение  $k_{\text{cp}} = (0,11 + 0,105 + 0,106)/3 = 0,107$ .

Тогда в разбавленном образце плазмы крови Роберта содержится:

$x = (y-b)/k_{\text{cp}} = (73-0,15)/0,107 = 680,8$  нг/мл  $\Rightarrow$  с учетом разбавления общее содержание антител IgG к SARS-Cov-2 в плазме крови Роберта составляет  $680,8 \cdot 50 = 34040$  нг/мл = 0,0340 мг/мл.

9. По условию, молекулярная масса антител IgG составляет ~ 150 кДа, т.е. около 150000 а.е.м. Значения концентраций в мг/мл и в г/л совпадают. Поделив содержание антител IgG к SARS-Cov-2 в плазме крови Роберта в г/л на молярную массу, получим молярную концентрацию  $C = 0,034/150000 = 2,27 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

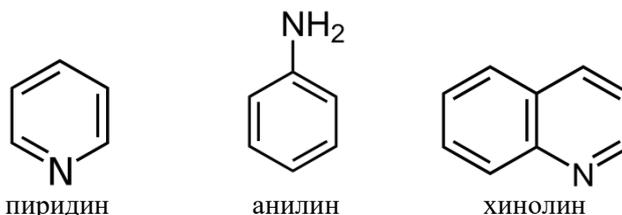
10. В XVIII веке было замечено, что люди, которые пострадали от менее вирулентной коровьей оспы, оказывались невосприимчивыми к натуральной оспе. 14 мая 1796 года Эдвард Дженнер проверил свою гипотезу, привив Джеймса Фиппса, восьмилетнего сына своего садовника. По тем временам это был революционный эксперимент: он привил коровью оспу мальчику и доказал, что тот стал невосприимчивым к натуральной оспе — последующие попытки (более двадцати) заразить мальчика человеческой оспой были безуспешными. Он соскрёб гной с пузырьков оспы на руках Сары Нельмес, доярки, которая заразилась коровьей оспой от коровы по имени Блоссом, и втёр его в две царапины на руке здорового ребёнка. Шкура той коровы теперь висит на стене медицинской школы Святого Георгия в Лондоне. Фиппс был 17-м случаем, описанным в первой статье Дженнера о вакцинации. Дженнер не мог поставить этот эксперимент на себе, так как знал, что сам он давно невосприимчив к натуральной оспе.

### Система оценивания:

1. Аминокислоты 1 б.	1 б.
2. Расчёт средних масс субъединиц IgG по 1 б.	1*2 = 2 б.
3. Структурные формулы веществ A и Leu по 1 б., два названия Leu по 1 б.	1*2+1*2 = 4 б.
4. Расшифровка названий мономеров по 1 б.	1*4 = 4 б.
5. Формулы веществ X, Y и Z по 1 б., уравнения реакций по 1 б. Структурная формула $P_4O_{10}$ 1 б. (структура $P_2O_5$ 0 б.)	1*3+1*2+1 = 6 б.
6. Расчет брутто-формул рибозы и дезоксирибозы по 2 б.	2*2 = 4 б.
7. Расчёт средних значений по 1 б., среднеквадратичного отклонения по 3 б.	1*2+3*2 = 8 б.
8. Вычисление коэффициента b 1 б., вычисление коэффициента k в каждой точке по 0,5 б., $k_{cp}$ 0,5 б., расчет концентрации антител с использованием b и $k_{cp}$ 3 б. (расчет без учета b минус (-) 1 б., по одному k без усреднения -1 б., ошибка в размерностях -1 б., расчет по точке с графика не более 0,5 б.)	1+0,5*4+3 = 6 б.
9. Расчет молярной концентрации антител (моль/л) 2 б.	2 б.
10. Происхождение названия 1 б.	1 б.
<b>Всего:</b>	<b>38 баллов.</b>

### Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1. Несложно заметить, что только одно вещество из таблицы (X) является газом при комнатной температуре. Следовательно, X – аммиак. Чтобы оказаться в пиролизной воде, вещество должно хорошо в этой воде растворяться, иначе оно попадет в смолу. Таким образом, пиридин – это  $C_5H_5N$ . Формула родоначальника класса ароматических аминов (они же анилины) точно не  $C_9H_7N$ , следовательно, Y – анилин,  $C_6H_5N$  – хинолин. Структурные формулы:



2. Молярная концентрация  $C_M = \omega_i \cdot \rho / M_i = 0,1 \cdot 1066 / 98 = 1,088$  моль/л.

По первой ступени серная кислота диссоциирует как сильный электролит:  $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ ,  $\alpha = 1$ .

Поэтому  $C_{H^+ (1 ступени)} = C_{HSO_4^-} = 1,088$  моль/л.

По второй ступени серная кислота электролит средней силы:  $HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ .  $K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 10^{-1,9} = 0,0126$ .

Пусть  $x$  – концентрация в растворе ионов  $[SO_4^{2-}]$ . Тогда  $0,0126 = \frac{(1,088+x)x}{1,088-x}$ , откуда  $x = 0,0122$  моль/л =  $[SO_4^{2-}]$ .

$[HSO_4^-] = 1,088 - 0,0122 = 1,0758$  моль/л,  $[H^+] = 1,088 + 0,0122 = 1,1002$  моль/л,  $pH = -\lg 1,1002 = -0,04$ .

$\alpha(HSO_4^-) = \frac{[HSO_4^-]}{C(H_2SO_4)} = \frac{1,0758}{1,088} = 0,989$ ;  $\alpha(SO_4^{2-}) = 1 - 0,989 = 0,011$ . Уравнения реакций:

$NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$  – гидросульфат аммония;  $C_5H_5N + H_2SO_4 = (C_5H_5NH)HSO_4$  – гидросульфат пиридиния.

3. Молярная концентрация насыщенного раствора сульфата аммония равна  $C_{насыщ. p-ра} = \frac{75,4 \times 1350}{132 \times 175,4} = 4,396$  моль/л.

4. Описанный метод титрования называется кислотно – основное титрование или ацидометрия. Окраска анализируемого раствора в точке эквивалентности переходит из оранжевой в соломенно-жёлтую (жёлтую). Этот раствор нельзя титровать щёлочью в присутствии индикатора фенолфталеина, так как фенолфталеин меняет окраску в щелочной среде, а в этих условиях будет частично оттитровываться и катион аммония.

5. Суммарная концентрация титруемых ионов ( $H^+$  и  $HSO_4^-$ ) в аликвоте равна  $[H^+] + [HSO_4^-] = 0,1 \cdot 5,5 / 10 = 0,055$  моль/л. По сути, мы титруем содержащуюся в этом растворе избыточную серную кислоту, которая не прореагировала с основаниями. Титруются по 2 моля протонов на каждый моль кислоты, независимо от того, в какой форме они находятся в конечном растворе – катионов гидроксония или гидросульфат-ионов. Следовательно, суммарная

концентрация избыточной кислоты в растворе составляет  $0,5 \cdot 0,055 = 0,0275$  моль/л. Тогда суммарная концентрация серосодержащих ионов ( $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ), поступивших в раствор из кислоты, равна  $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{к-ты}} = 0,0275$  моль/л.

Обозначим за  $x = [\text{H}^+]$ . Тогда  $[\text{HSO}_4^-] = 0,055 - x$ .  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{к-ты}} = 0,0275 - [\text{HSO}_4^-] = 0,0275 - 0,055 + x = x - 0,0275$ .

Общее количество сульфат-ионов в растворе составит  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \cdot 4,396 + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{к-ты}} = 0,4396 + x - 0,0275 = 0,4121 + x$ .

Для этого раствора имеем  $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 0,0126 = \frac{(0,4121+x)x}{0,055-x}$ , откуда  $x = 1,63 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

$[\text{HSO}_4^-] = 0,055 - 1,63 \cdot 10^{-3} = 0,05337$  моль/л,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,4121 + 1,63 \cdot 10^{-3} = 0,41373$  моль/л.  $\text{pH} = -\lg 1,63 \cdot 10^{-3} = 2,79$ .

$\alpha(\text{HSO}_4^-) = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{0,05337}{0,41373 + 0,05337} = 0,114$ ;  $\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - 0,114 = 0,886$ .

Интересно, что концентрация гидросульфат-ионов в этом растворе оказалась больше, чем концентрация избыточной кислоты, а концентрация сульфат-ионов – меньше, чем концентрация сульфата аммония. Т. е. часть протонов, полученных при диссоциации серной кислоты по 1-й ступени, оказалась израсходована на протонирование сульфат-ионов.

Применяя ту же логику, вычислим требуемые значения для исходного маточного раствора. Суммарная концентрация избыточной серной кислоты, как и суммарная концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ , в этом растворе будут в 10 раз больше.

Обозначим за  $x = [\text{H}^+]$ . Тогда  $[\text{HSO}_4^-] = 0,55 - x$ .  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{к-ты}} = 0,275 - [\text{HSO}_4^-] = 0,275 - 0,55 + x = x - 0,275$ .

Общее количество сульфат-ионов в растворе составит  $[\text{SO}_4^{2-}] = 4,396 + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{к-ты}} = 4,396 + x - 0,275 = 4,121 + x$ .

Для этого раствора имеем  $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 0,0126 = \frac{(4,121+x)x}{0,55-x}$ , откуда  $x = 1,68 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

$[\text{HSO}_4^-] = 0,55 - 1,68 \cdot 10^{-3} = 0,548$  моль/л,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 4,121 + 1,68 \cdot 10^{-3} = 4,123$  моль/л.  $\text{pH} = -\lg 1,68 \cdot 10^{-3} = 2,77$ .

$\alpha(\text{HSO}_4^-) = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{0,548}{4,121 + 0,548} = 0,117$ ;  $\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - 0,117 = 0,883$ .

Получается, что при такой высокой концентрации сульфат-ионов наш маточный раствор является буферным раствором для системы  $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , и его pH практически не изменился при разбавлении раствора в 10 раз. Заметим, что как в 1-м, так и во 2-м случаях можно было производить расчеты по приближенным формулам или уравнению Гендерсона, ответы были бы очень близки к тем, что мы получили в своих расчетах.

**6.** Определим pH раствора, в котором молекулярная форма пиридина имеет долю 0,99.

$K(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+) = \frac{[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]} = 10^{-5,2} = 6,31 \cdot 10^{-6}$ .  $\alpha(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = \frac{K(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+)}{[\text{H}^+] + K(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+)}$ ,

$0,99 = \frac{6,31 \cdot 10^{-6}}{[\text{H}^+] + 6,31 \cdot 10^{-6}}$ ,  $[\text{H}^+] = 6,374 \cdot 10^{-8}$  моль/л.  $\text{pH} = -\lg(6,374 \cdot 10^{-8}) = 7,2$ .

Определим концентрацию  $\text{NH}_3$  в нейтрализаторе.

$K(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9,25} = 5,62 \cdot 10^{-10}$ .  $[\text{NH}_4^+] = 2C_{\text{насыщ. р-ра}} = 2 \cdot 4,396 = 8,792$  моль/л,

$[\text{NH}_3] = \frac{5,62 \cdot 10^{-10} \cdot 8,792}{6,374 \cdot 10^{-8}} = 0,0775$  моль/л.

**7.** Судя по описанию и свойствам, газом **Z** является углекислый газ. Уравнения реакций:

$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{A}$ ;  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{B}$ ;  $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NH}_2\text{COONH}_4 - \text{B}$  - карбамат аммония.

**8.**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{HSO}_4$  – гидросульфат анилина либо  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$  – сульфат анилина;  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_9\text{H}_7\text{NHHSO}_4$  – гидросульфат хинолина либо  $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{SO}_4$  – сульфат хинолина.

### Система оценивания:

1. Соответствия по 1 б., структурные формулы по 1 б.	$1 \cdot 4 + 1 \cdot 3 = 7$ б.
2. Концентрация, доли форм и pH по 2 б., уравнения реакций по 1 б., названия по 1 б.	$2 \cdot 4 + 1 \cdot 4 = 12$ б.
3. Концентрация сульфата аммония 2 б.	2 б.
4. Название метода, переход окраски по 1 б., объяснение про фенолфталеин 1 б.	$1 \cdot 3 = 3$ б.
5. Доли форм и pH для каждого из растворов по 2 б.	$2 \cdot 3 \cdot 2 = 12$ б.
6. Концентрация аммиака и pH по 2 б.	$2 \cdot 2 = 4$ б.
7. Формулы <b>A-B</b> по 1 б., уравнения реакций по 1 б., название соли <b>B</b> 1 б.	$1 \cdot 3 + 1 \cdot 3 + 1 = 7$ б.
8. Уравнения реакций по 1 б., названия по 1 б.	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 4$ б.
<b>Всего:</b>	<b>51 балл.</b>

### Задание 3. (автор А.С. Романов).

1. Одним из возможных решений является ряд:

Цвет	Красный	Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Синий	Фиолетовый
Соединение	$\text{CoSO}_4$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CrCl}_2^*$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^*$	$\text{TiCl}_3$

\* Отличие синего цвета от голубого довольно субъективно, поэтому за правильный ответ принимаются все вещества, водные растворы которых обладают цветом от синего до голубого.

2. Начнем решение с расчета молярных масс элементов **X** и **Y**.

Определение элемента **X**. В условии задачи указано, что вещество **X<sub>1</sub>** является бинарным и содержит кислород, то есть скорее всего является оксидом. Поэтому для расчета используем **X<sub>1</sub>**, представив его формулу как **X<sub>2</sub>O<sub>n</sub>**.

$$\omega(\mathbf{X}) = \frac{2M(\mathbf{X})}{16n+2M(\mathbf{X})} = 0,6322, M(\mathbf{X}) = 13,75n, \text{ где } n - \text{ степень окисления элемента } \mathbf{X}.$$

Единственное разумное решение получаем при  $n = 4$ ,  $M(\mathbf{X}) = 55$  г/моль,  $\mathbf{X} = \mathbf{Mn}$ .

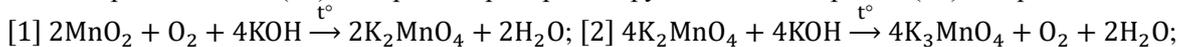
Определение элемента **Y**. По условию задачи, **Y<sub>1</sub>** является металлом, который сгорает в кислороде с образованием оксида **Y<sub>4</sub>** с известной массовой долей кислорода. Рассчитаем молярную массу элемента **Y**.

$$\omega(\mathbf{Y}) = \frac{2M(\mathbf{Y})}{16m+2M(\mathbf{Y})} = 1 - \omega(\mathbf{O}) = 0,5604, M(\mathbf{Y}) = 10,2m, \text{ где } m - \text{ степень окисления элемента } \mathbf{Y}.$$

Единственным разумным решением является  $m = 5$ ,  $M(\mathbf{Y}) = 51$  г/моль,  $\mathbf{Y} = \mathbf{V}$ .

3. Пирролюзит (минерал **MnO<sub>2</sub>**) окисляется кислородом в щелочном расплаве с образованием манганата(VI) калия – **K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>**. При нагревании расплава **KOH** с **K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>** без доступа кислорода постепенно образуется гипоманганат калия голубого цвета – **K<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub>**.

Электролиз щелочного раствора **K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>** – основной способ промышленного получения перманганата калия. В кислой среде манганат(VI) быстро диспропорционирует на оксид марганца(IV) и перманганат-ион.

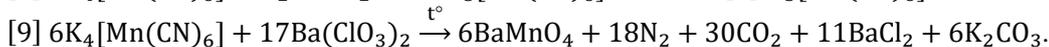
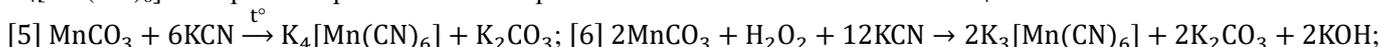


Исходя из массовой доли кислорода, можно вычислить формулу **X<sub>5</sub>**:

$$\omega(\mathbf{O}) = \frac{16n}{M(\mathbf{X}_5)} = 0,4174, M(\mathbf{X}_5) = 38,33n \text{ г/моль}. \text{ При } n = 3, \text{ получаем целую } M(\mathbf{X}_5) = 115 \text{ г/моль}.$$

При вычитании молярной массы одного атома марганца и трех атомов кислорода получаем, что молярная масса остатка равняется 12 г/моль. Тогда **X<sub>5</sub> = MnCO<sub>3</sub>** (родохрозит).

При кипячении карбоната марганца(II) с цианидом калия образуется гексацианоманганат(II) калия, который окисляется на влажном воздухе до гексацианоманганата(III) калия. При действии сильного окислителя (**NOCl**) в неводном растворителе (**DMF**) на красный **K<sub>3</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>]** можно получить желтый **K<sub>2</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>]**. При сплавлении **K<sub>4</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>]** с хлоратом бария возможно образование синего пигмента – **BaMnO<sub>4</sub>**:



На состав комплексов **X<sub>7</sub>**, **X<sub>9</sub>** можно выйти при помощи данных о выходах и массах.

Расчет состава **X<sub>7</sub>**. Предположим, что в состав **X<sub>7</sub>** входит только один атом марганца, тогда с учетом выхода получим его молярную массу:

$$0,6 \cdot n(\text{MnCO}_3) = n(\mathbf{X}_7) = \frac{0,6 \cdot 2,34}{M(\text{MnCO}_3)} = \frac{4}{M(\mathbf{X}_7)}, M(\mathbf{X}_7) = 328 \text{ г/моль}.$$

Представив формулу **X<sub>7</sub>** как **K<sub>x</sub>[Mn(CN)<sub>y</sub>]**, закончим расчет состава этого комплекса:  $328 = 39x + 26y + 55$ .

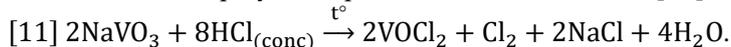
Единственным целым решением является набор  $x = 3$ ,  $y = 6$ . Значит **X<sub>7</sub> = K<sub>3</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>]**.

Расчет состава **X<sub>9</sub>**. Бесцветным бинарным газом, который выделяется в ходе описанной реакции, может быть только **NO**. При этом количество вещества этого газа скорее всего равняется количеству вещества, прореагировавшего **NOCl**. Тогда с учетом выхода рассчитаем стехиометрическое соотношение, в котором реагируют **K<sub>3</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>]** и **NOCl**.

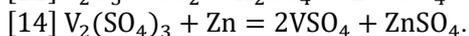
$$n(\text{NOCl}) = n(\text{NO}) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 0,26 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 0,0105 \text{ моль}, n(\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6])_{\text{прореаг}} = \frac{4 \cdot 0,86}{328} = 0,0105 \text{ моль}.$$

Поскольку вещества **K<sub>3</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>]** и **NOCl** реагируют в соотношении 1:1, а **NOCl** является одноэлектронным окислителем, то нетрудно понять, что **X<sub>9</sub> = K<sub>2</sub>[Mn(CN)<sub>6</sub>]**. При этом состав **X<sub>9</sub>** можно подтвердить аналогично предыдущему пункту:  $M(\mathbf{X}_9) = \frac{3 \cdot M(\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6])}{4 \cdot 0,86} \approx 289 \text{ г/моль}.$

В первом пункте мы рассчитали, что **Y = V** и получили, что **Y<sub>1</sub> = V(простое в-во)**. Подвергая металлический ванадий окислительной щелочной плавке, можно получить ванадат(V) натрия, который при кипячении с концентрированной соляной кислотой образует хлористый ванадил – **VOCl<sub>2</sub>**. [10]  $2\text{V} + 5\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NaVO}_3 + 5\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O};$



В п. 1 было получено, что в **Y<sub>4</sub>** ванадий проявляет высшую с.о., которая равна +5, значит **Y<sub>4</sub> = V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. Сернистый газ восстанавливает **V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** в кислой среде до сульфата ванадила, который при помощи гидразина можно восстановить до **V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**. При взаимодействии **V<sup>+3</sup>** с атомарным водородом (который образуется при взаимодействии цинка с серной кислотой) можно получить раствор, содержащий **V<sup>+2</sup>**, акваионы ионы которого придают раствору бледно-фиолетовый цвет:



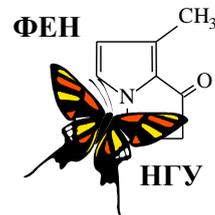
Состав **Y<sub>5</sub>** можно подтвердить расчетом:

$$\omega(\mathbf{Y}) = \frac{n \cdot M(\mathbf{Y})}{M(\mathbf{Y}_5)} = 1 - \omega(\mathbf{O}) = 0,5092, M(\mathbf{Y}) = M(\mathbf{V}) = 51 \text{ г/моль}, M(\mathbf{Y}_5) = 163n.$$

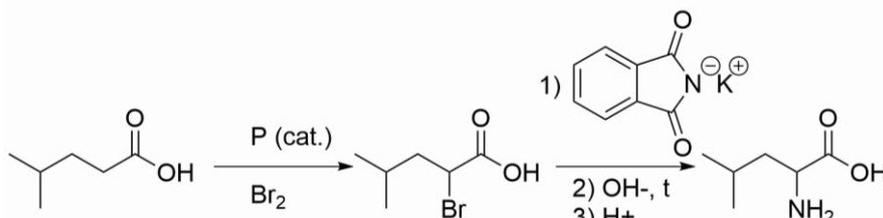
Предполагая наличие сульфат-иона в составе **Y<sub>5</sub>** и количество атомов ванадия равным единице, находим, что





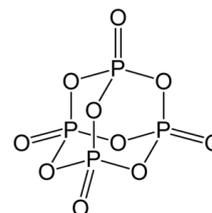
**Задание 1. (автор Н.В. Рубан).**

- Первичная структура белка формируется из аминокислот.
- Обозначим массу легкой субъединицы за  $x$ . Тогда масса тяжелой субъединицы составит  $2 \cdot x$ . Антитела IgG состоят из двух тяжелых и двух легких субъединиц, а их общая масса составляет 150 кДа:  $150 = 2 \cdot x + 2 \cdot 2 \cdot x = 6 \cdot x \Rightarrow x = 25$  кДа – масса легкой цепи. Масса тяжелой цепи  $25 \cdot 2 = 50$  кДа.
- Leu** – лейцин, 2-амино-4-метилпентановая кислота.



- В состав нуклеотидов входят кислотные остатки фосфорной кислоты. Тогда вещество **X** –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ортофосфорная кислота), **Z** – P (фосфор), **Y** –  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (здесь можно  $\text{P}_2\text{O}_5$ , оксид фосфора(V)).

Уравнения реакций: **1:**  $4\text{P} + 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{600-900^\circ\text{C, cat}} \text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{H}_2$ ; **2:**  $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4$ . Структурная формула  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  приведена на рис. справа (структура  $\text{P}_2\text{O}_5$  не засчитывается).



- $\Delta E_2 = \Delta E_{\text{сумм.}} - \Delta E_1 = -46,5 + 30,5 = -16$  кДж/моль.
- Количество моль АТФ составляет:  $n = 40 \cdot 1000 / 507 = 78,9$  моль.  $E = \Delta E_{\text{сумм.}} \cdot 78,9 = 3668$  кДж  $\Rightarrow 1 = 3668 / 850 = 4,3$  км.
- Сахара состоят из атомов С, Н и О. Обозначим количество атомов кислорода в составе дезоксирибозы за  $x$ , тогда количество атомов кислорода в рибозе составляет  $x+1$ . Составим уравнения для массовых долей кислорода в каждом из сахаров:

$$w(\text{O})_{\text{дезоксирибоза}} = 0,477 = \frac{16 \cdot x}{16 \cdot x + m}; \quad w(\text{O})_{\text{рибоза}} = 0,533 = \frac{16 \cdot (x + 1)}{16 \cdot (x + 1) + m}$$

где  $m$  – суммарная масса атомов С и Н в сахарах.

Выразим  $m$  через  $x$ , воспользовавшись уравнением для дезоксирибозы;

$$16x = 0,477 \cdot (16x + m) \Rightarrow m = 17,54x$$

и подставим в уравнение для выражения массовой доли кислорода в рибозе:

$$w(\text{O})_{\text{рибоза}} = 0,53 = \frac{16 \cdot (x + 1)}{16 \cdot (x + 1) + 17,54x} \Rightarrow 1,87x = 7,472 \Rightarrow x = 3,99 \sim 4$$

Вычислим суммарную массу атомов С и Н в рибозе и дезоксирибозе:  $m = 17,54 \cdot x = 70$  г/моль.

Единственная комбинация атомов С и Н, соответствующая правилам органической химии и обладающая суммарной атомной массой 70 г/моль, это  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ . Таким образом, формула дезоксирибозы –  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ , формула рибозы –  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

- Уравнение прямой:  $y = k \cdot x + b$ . По точке с концентрацией IgG = 0 определяем свободный член  $b = 0,15$ .

По координатам каждой из оставшихся точек вычисляем коэффициент  $k = (y-b)/x$ :

<b>y</b>	11,15	52,65	106,15
<b>x</b>	100	500	1000
<b>k</b>	0,11	0,105	0,106

Среднее значение  $k_{\text{ср}} = (0,11 + 0,105 + 0,106) / 3 = 0,107$ .

Тогда в разбавленном образце плазмы крови Роберта содержится:

$x = (y-b)/k_{\text{ср}} = (73-0,15)/0,107 = 680,8$  нг/мл  $\Rightarrow$  с учетом разбавления общее содержание антител IgG к SARS-Cov-2 в плазме крови Роберта составляет  $680,8 \cdot 50 = 34040$  нг/мл = 0,0340 мг/мл.

Проведем аналогичные расчеты для других привитых пациентов и получим, что в крови Алисы содержится 0,0373 мг/мл, в крови Софии – 0,0307 мг/мл, в крови Джереми – 0,0256 мг/мл, в крови Кэролайн – 0,0368 мг/мл, в крови Лэнса – 0,0382 мг/мл IgG к SARS-Cov-2.

- По условию, молекулярная масса антител IgG составляет  $\sim 150$  кДа, т.е. около 150000 а.е.м. Значения концентраций в мг/мл и в г/л совпадают. Поделив содержание антител IgG к SARS-Cov-2 в плазме крови Роберта в г/л на молярную массу, получим молярную концентрацию  $C = 0,034 / 150000 = 2,27 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

**10.** В XVIII веке было замечено, что люди, которые пострадали от менее вирулентной коровьей оспы, оказывались невосприимчивыми к натуральной оспе. 14 мая 1796 года Эдвард Дженнер проверил свою гипотезу, привив

Джеймса Фиппса, восьмилетнего сына своего садовника. По тем временам это был революционный эксперимент: он привил коровью оспу мальчику и доказал, что тот стал невосприимчивым к натуральной оспе — последующие попытки (более двадцати) заразить мальчика человеческой оспой были безуспешными. Он соскрёб гной с пузырьков оспы на руках Сары Нельмес, доярки, которая заразилась коровьей оспой от коровы по имени Блоссом, и втёр его в две царапины на руке здорового ребёнка. Шкура той коровы теперь висит на стене медицинской школы Святого Георгия в Лондоне. Фиппс был 17-м случаем, описанным в первой статье Дженнера о вакцинации. Дженнер не мог поставить этот эксперимент на себе, так как знал, что сам он давно невосприимчив к натуральной оспе.

### Система оценивания:

1. Аминокислоты 1 б.	1 б.
2. Расчёт средних масс субъединиц IgG по 1 б.	1*2 = 2 б.
3. Структурные формулы веществ A и Leu по 1 б., два названия Leu по 1 б.	1*2+1*2 = 4 б.
4. Формулы веществ X, Y и Z по 1 б., уравнения реакций по 1 б. Структурная формула P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 1 б. (структура P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0 б.)	1*3+1*2+1 = 6 б.
5. Расчет ΔE <sub>2</sub> 2 б.	2 б.
6. Расчет расстояния, которое можно преодолеть 3 б.	3 б.
7. Расчет брутто-формул рибозы и дезоксирибозы по 2 б.	2*2 = 4 б.
8. Вычисление коэффициента b 1 б., вычисление коэффициента k в каждой точке по 0,5 б., k <sub>ср</sub> 0,5 б., расчет концентрации антител с использованием b и k <sub>ср</sub> по 1,5 б. каждый (расчет без учета b минус (-) 0,5 б. каждый, по одному k без усреднения -0,5 б. каждый, ошибка в размерностях -0,5 б., расчет по точке с графика не более 0,5 б. каждый)	1+0,5*4+1,5*6 = 12 б.
9. Расчет молярной концентрации антител (моль/л) 2 б.	2 б.
10. Происхождение названия 1 б.	1 б.
<b>Всего:</b>	<b>37 баллов.</b>

### Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1.  $m(p-ра\ 75) = 1000 \times 1,67 \times 1000 = 1,67 \times 10^6$  г,  $m(i,75) = 1,67 \times 10^6 \times 0,75 = 1,2525 \times 10^6$  г,  
 $m(i,96) = m(i,75) = 1,2525 \times 10^6$  г,  $m(p-ра96) = 1,2525 \times 10^6 / 0,96 = 1,30469 \times 10^6$  г.  
 $V(96) = 1,30469 \times 10^6 / 1,836 = 0,7106 \times 10^6$  мл или  $0,7106$  м<sup>3</sup>.  
 $m(H_2O) = 1,67 \times 10^6 - 1,30469 \times 10^6 = 0,36531 \times 10^6$  г,  $V(H_2O) = 0,36531 \times 10^6 / 1 = 0,36531 \times 10^6$  мл.

Нужно вливать концентрированную серную кислоту в воду, но никак не наоборот.

2. Пусть объём разбавленной кислоты равен  $V_y$  мл.

$$m(p-раY) = V_y \times \rho_y, m(i, Y) = V_y \times \rho_y \times Y \times 10^{-2}.$$

$$m(i, X) = m(i, Y) = V_y \times \rho_y \times Y \times 10^{-2}, m(p-раX) = V_y \times \rho_y \times Y / X. V(X) = V_y \times \rho_y \times Y / (X \times \rho_x).$$

$$m(H_2O) = V_y \times \rho_y - V_y \times \rho_y \times Y / X, V(H_2O) = V_y \times \rho_y - V_y \times \rho_y \times Y / (X \times 1), V(X) / V(H_2O) = Y / (\rho_x \times (X - Y)).$$

3. Проверим выведенную формулу по данным пункта 1.

$$V(96) / V(H_2O) = 75 / (1,836 \times (96 - 75)) = 1,945 = 0,7106 \times 10^6 / 0,36531 \times 10^6.$$

а) Для приготовления 10% раствора:  $V(75) / V(H_2O) = 10 / (1,67 \times (75 - 10)) = 0,092$ .

Для приготовления 6% раствора:  $V(75) / V(H_2O) = 6 / (1,67 \times (75 - 6)) = 0,052$ .

4. Молярная концентрация  $C_M = \omega_1 \cdot \rho / M_i = 0,1 \cdot 1066 / 98 = 1,088$  моль/л.

По первой ступени серная кислота диссоциирует как сильный электролит:  $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ ,  $\alpha = 1$ .

Поэтому  $C_{H^+(1\ ступени)} = C_{HSO_4^-} = 1,088$  моль/л.

По второй ступени серная кислота электролит средней силы:  $HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ .  $K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 10^{-1,9} = 0,0126$ .

Пусть  $x$  – концентрация в растворе ионов  $[SO_4^{2-}]$ . Тогда  $0,0126 = \frac{(1,088+x)x}{1,088-x}$ , откуда  $x = 0,0122$  моль/л =  $[SO_4^{2-}]$ .

$[HSO_4^-] = 1,088 - 0,0122 = 1,0758$  моль/л,  $[H^+] = 1,088 + 0,0122 = 1,1002$  моль/л,  $pH = -\lg 1,1002 = -0,04$ .

$\alpha(HSO_4^-) = \frac{[HSO_4^-]}{C(H_2SO_4)} = \frac{1,0758}{1,088} = 0,989$ ;  $\alpha(SO_4^{2-}) = 1 - 0,989 = 0,011$ . Уравнения реакций:

$NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$  – гидросульфат аммония;  $C_5H_5N + H_2SO_4 = (C_5H_5NH)HSO_4$  – гидросульфат пиридиния.

5. Молярная концентрация насыщенного раствора сульфата аммония равна  $C_{насыщ. p-ра} = \frac{75,4 \times 1350}{132 \times 175,4} = 4,396$  моль/л.

6. Описанный метод титрования называется кислотно – основное титрование или ацидометрия. Окраска анализируемого раствора в точке эквивалентности переходит из оранжевой в соломенно-жёлтую (жёлтую.). Этот раствор нельзя титровать щёлочью в присутствии индикатора фенолфталеина, так как фенолфталеин меняет окраску в щелочной среде, а в этих условиях будет частично оттитровываться и катион аммония.

7. Суммарная концентрация титруемых ионов ( $H^+$  и  $HSO_4^-$ ) в аликвоте равна  $[H^+] + [HSO_4^-] = 0,1 \times 5,5 / 10 = 0,055$  моль/л. По сути, мы титруем содержащуюся в этом растворе избыточную серную кислоту, которая не прореагировала с основаниями. Титруются по 2 моля протонов на каждый моль кислоты, независимо от того, в какой форме они находятся в конечном растворе – катионов гидроксония или гидросульфат-ионов. Следовательно, суммарная концентрация избыточной кислоты в растворе составляет  $0,5 \times 0,055 = 0,0275$  моль/л. Тогда суммарная концентрация серосодержащих ионов ( $HSO_4^-$  и  $SO_4^{2-}$ ), поступивших в раствор из кислоты, равна  $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]_{к-ты} = 0,0275$  моль/л.

Обозначим за  $x = [H^+]$ . Тогда  $[HSO_4^-] = 0,055 \cdot x$ .  $[SO_4^{2-}]_{к-ты} = 0,0275 - [HSO_4^-] = 0,0275 - 0,055x = x - 0,0275$ .

Общее количество сульфат-ионов в растворе составит  $[SO_4^{2-}] = 0,1 \cdot 4,396 + [SO_4^{2-}]_{к-ты} = 0,4396 + x - 0,0275 = 0,4121 + x$ .

Для этого раствора имеем  $K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 0,0126 = \frac{(0,4121+x)x}{0,055-x}$ , откуда  $x = 1,63 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

$[HSO_4^-] = 0,055 \cdot 1,63 \cdot 10^{-3} = 0,05337$  моль/л,  $[SO_4^{2-}] = 0,4121 + 1,63 \cdot 10^{-3} = 0,41373$  моль/л.  $pH = -\lg 1,63 \cdot 10^{-3} = 2,79$ .

Интересно, что концентрация гидросульфат-ионов в этом растворе оказалась больше, чем концентрация избыточной кислоты, а концентрация сульфат-ионов – меньше, чем концентрация сульфата аммония. Т. е. часть протонов, полученных при диссоциации серной кислоты по 1-й ступени, оказалась израсходована на протонирование сульфат-ионов.

Применяя ту же логику, вычислим требуемые значения для исходного маточного раствора. Суммарная концентрация избыточной серной кислоты, как и суммарная концентрация ионов  $H^+$  и  $HSO_4^-$ , в этом растворе будут в 10 раз больше.

Обозначим за  $x = [H^+]$ . Тогда  $[HSO_4^-] = 0,55 \cdot x$ .  $[SO_4^{2-}]_{к-ты} = 0,275 - [HSO_4^-] = 0,275 - 0,55x = x - 0,275$ .

Общее количество сульфат-ионов в растворе составит  $[SO_4^{2-}] = 4,396 + [SO_4^{2-}]_{к-ты} = 4,396 + x - 0,275 = 4,121 + x$ .

Для этого раствора имеем  $K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 0,0126 = \frac{(4,121+x)x}{0,55-x}$ , откуда  $x = 1,68 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

$[HSO_4^-] = 0,55 \cdot 1,68 \cdot 10^{-3} = 0,548$  моль/л,  $[SO_4^{2-}] = 4,121 + 1,68 \cdot 10^{-3} = 4,123$  моль/л.  $pH = -\lg 1,68 \cdot 10^{-3} = 2,77$ .

Получается, что при такой высокой концентрации сульфат-ионов наш маточный раствор является буферным раствором для системы  $HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ , и его pH практически не изменился при разбавлении раствора в 10 раз. Заметим, что как в 1-м, так и во 2-м случаях можно было производить расчеты по приближенным формулам или уравнению Гендерсона, ответы были бы очень близки к тем, что мы получили в своих расчетах.

8. Определим pH раствора, в котором молекулярная форма пиридина имеет долю 0,99.

$$K(C_5H_5NH^+) = \frac{[C_5H_5N] \cdot [H^+]}{[C_5H_5NH^+]} = 10^{-5,2} = 6,31 \cdot 10^{-6}. \alpha(C_5H_5N) = \frac{K(C_5H_5NH^+)}{[H^+] + K(C_5H_5NH^+)}$$

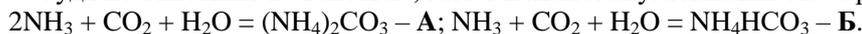
$$0,99 = \frac{6,31 \cdot 10^{-6}}{[H^+] + 6,31 \cdot 10^{-6}}, [H^+] = 6,374 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л. } pH = -\lg(6,374 \cdot 10^{-8}) = 7,2.$$

Определим концентрацию  $NH_3$  в нейтрализаторе.

$$K(NH_4^+) = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9,25} = 5,62 \cdot 10^{-10}. [NH_4^+] = 2C_{\text{насыщ. р-ра}} = 2 \cdot 4,396 = 8,792 \text{ моль/л,}$$

$$[NH_3] = \frac{5,62 \cdot 10^{-10} \cdot 8,792}{6,374 \cdot 10^{-8}} = 0,0775 \text{ моль/л.}$$

9. Судя по описанию и свойствам, газом **Z** является углекислый газ. Уравнения реакций:



#### Система оценивания:

1. Объемы кислоты и воды по 2 б., порядок смешивания 1 б.	2*2+1 = 5 б.
2. Вывод формулы 3 б.	3 б.
3. Проверка формулы 1 б., соотношения по 1 б.	1+1*2 = 3 б.
4. Концентрация, доли форм и pH по 2 б., уравнения реакций по 1 б., названия по 1 б.	2*4+1*4 = 12 б.
5. Концентрация сульфата аммония 2 б.	2 б.
6. Название метода, переход окраски по 1 б., объяснение про фенолфталеин 1 б.	1*3 = 3 б.
7. Верный расчет pH для каждого из растворов по 3 б. (достаточно ответов 2,8)	3*2 = 6 б.
8. Концентрация аммиака и pH по 2 б.	2*2 = 4 б.
9. Формулы А-Б по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1*2+1*2 = 4 б.
<b>Всего:</b>	<b>42 балла.</b>

#### Задание 3. (автор А.С. Романов).

1. Одним из возможных решений является ряд:

Цвет	Красный	Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Синий	Фиолетовый
Соединение	CoSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub> *	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	TiCl <sub>3</sub>

\* Отличие синего цвета от голубого довольно субъективно, поэтому за правильный ответ принимаются все вещества, водные растворы которых обладают цветом от синего до голубого.

2. Начнем решение с расчета молярных масс элементов **X** и **Y**.

Определение элемента **X**. В условии задачи указано, что вещество **X**<sub>1</sub> является бинарным и содержит кислород, то есть скорее всего является оксидом. Поэтому для расчета используем **X**<sub>1</sub>, представив его формулу как **X**<sub>2</sub>O<sub>n</sub>.

$$\omega(X) = \frac{2M(X)}{16n+2M(X)} = 0,6322, M(X) = 13,75n, \text{ где } n - \text{ степень окисления элемента } X.$$

Единственное разумное решение получаем при  $n = 4$ ,  $M(X) = 55$  г/моль, **X = Mn**.

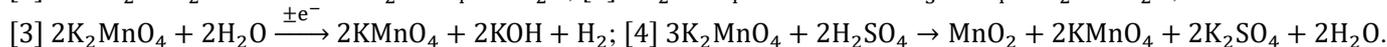
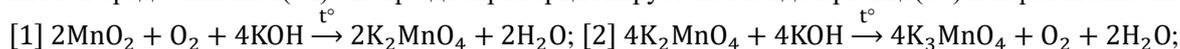
Определение элемента **Y**. По условию задачи, **Y**<sub>1</sub> является металлом, который сгорает в кислороде с образованием оксида **Y**<sub>4</sub> с известной массовой долей кислорода. Рассчитаем молярную массу элемента **Y**.

$$\omega(Y) = \frac{2M(Y)}{16m+2M(Y)} = 1 - \omega(O) = 0,5604, M(Y) = 10,2m, \text{ где } m - \text{ степень окисления элемента } Y.$$

Единственным разумным решением является  $m = 5$ ,  $M(\mathbf{Y}) = 51$  г/моль,  $\mathbf{Y} = \mathbf{V}$ .

3. Пирролюзит (минерал  $\text{MnO}_2$ ) окисляется кислородом в щелочном расплаве с образованием манганата(VI) калия –  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . При нагревании расплава  $\text{KOH}$  с  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  без доступа кислорода постепенно образуется гипоманганат калия голубого цвета –  $\text{K}_3\text{MnO}_4$ .

Электролиз щелочного раствора  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  – основной способ промышленного получения перманганата калия. В кислой среде манганат(VI) быстро диспропорционирует на оксид марганца(IV) и перманганат-ион.

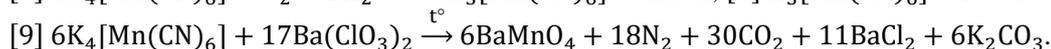
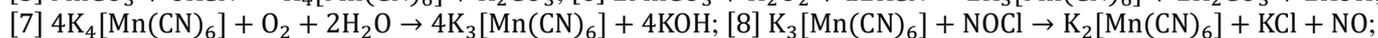
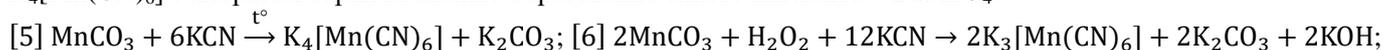


Исходя из массовой доли кислорода, можно вычислить формулу  $\mathbf{X}_5$ :

$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{M(\mathbf{X}_5)} = 0,4174, M(\mathbf{X}_5) = 38,33n \text{ г/моль}. \text{ При } n = 3, \text{ получаем целую } M(\mathbf{X}_5) = 115 \text{ г/моль}.$$

При вычитании молярной массы одного атома марганца и трех атомов кислорода получаем, что молярная масса остатка равняется 12 г/моль. Тогда  $\mathbf{X}_5 = \text{MnCO}_3$  (родохрозит).

При кипячении карбоната марганца(II) с цианидом калия образуется гексацианоманганат(II) калия, который окисляется на влажном воздухе до гексацианоманганата(III) калия. При действии сильного окислителя ( $\text{NOCl}$ ) в неводном растворителе ( $\text{DMF}$ ) на красный  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  можно получить желтый  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . При сплавлении  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  с хлоратом бария возможно образование синего пигмента –  $\text{BaMnO}_4$ :



На состав комплексов  $\mathbf{X}_7$ ,  $\mathbf{X}_9$  можно выйти при помощи данных о выходах и массах.

Расчет состава  $\mathbf{X}_7$ . Предположим, что в состав  $\mathbf{X}_7$  входит только один атом марганца, тогда с учетом выхода получим его молярную массу:

$$0,6 \cdot n(\text{MnCO}_3) = n(\mathbf{X}_7) = \frac{0,6 \cdot 2,34}{M(\text{MnCO}_3)} = \frac{4}{M(\mathbf{X}_7)}, M(\mathbf{X}_7) = 328 \text{ г/моль}.$$

Представив формулу  $\mathbf{X}_7$  как  $\text{K}_x[\text{Mn}(\text{CN})_y]$ , закончим расчет состава этого комплекса:  $328 = 39x + 26y + 55$ .

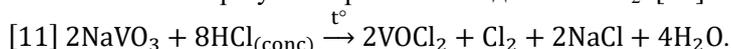
Единственным целым решением является набор  $x = 3$ ,  $y = 6$ . Значит  $\mathbf{X}_7 = \text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ .

Расчет состава  $\mathbf{X}_9$ . Бесцветным бинарным газом, который выделяется в ходе описанной реакции, может быть только  $\text{NO}$ . При этом количество вещества этого газа скорее всего равняется количеству вещества, прореагировавшего  $\text{NOCl}$ . Тогда с учетом выхода рассчитаем стехиометрическое соотношение, в котором реагируют  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  и  $\text{NOCl}$ .

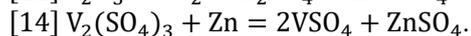
$$n(\text{NOCl}) = n(\text{NO}) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 0,26 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 0,0105 \text{ моль}, n(\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6])_{\text{прореаг}} = \frac{4 \cdot 0,86}{328} = 0,0105 \text{ моль}.$$

Поскольку вещества  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  и  $\text{NOCl}$  реагируют в соотношении 1:1, а  $\text{NOCl}$  является одноэлектронным окислителем, то нетрудно понять, что  $\mathbf{X}_9 = \text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . При этом состав  $\mathbf{X}_9$  можно подтвердить аналогично предыдущему пункту:  $M(\mathbf{X}_9) = \frac{3 \cdot M(\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6])}{4 \cdot 0,86} \approx 289 \text{ г/моль}$ .

В первом пункте мы рассчитали, что  $\mathbf{Y} = \mathbf{V}$  и получили, что  $\mathbf{Y}_1 = \mathbf{V}$  (простое в-во). Подвергая металлический ванадий окислительной щелочной плавке, можно получить ванадат(V) натрия, который при кипячении с концентрированной соляной кислотой образует хлористый ванадил –  $\text{VOCl}_2$ . [10]  $2\text{V} + 5\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NaVO}_3 + 5\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;



В п. 1 было получено, что в  $\mathbf{Y}_4$  ванадий проявляет высшую с.о., которая равна +5, значит  $\mathbf{Y}_4 = \text{V}_2\text{O}_5$ . Сернистый газ восстанавливает  $\text{V}_2\text{O}_5$  в кислой среде до сульфата ванадила, который при помощи гидразина можно восстановить до  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ . При взаимодействии  $\text{V}^{+3}$  с атомарным водородом (который образуется при взаимодействии цинка с серной кислотой) можно получить раствор, содержащий  $\text{V}^{+2}$ , акваионы ионы которого придают раствору бледно-фиолетовый цвет:



Состав  $\mathbf{Y}_5$  можно подтвердить расчетом:

$$\omega(\mathbf{Y}) = \frac{n \cdot M(\mathbf{Y})}{M(\mathbf{Y}_5)} = 1 - \omega(\text{O}) = 0,5092, M(\mathbf{Y}) = M(\text{V}) = 51 \text{ г/моль}, M(\mathbf{Y}_5) = 163n.$$

Предполагая наличие сульфат-иона в составе  $\mathbf{Y}_5$  и количество атомов ванадия равным единице, находим, что молярная масса остатка равняется молярной массе кислорода. Следовательно,  $\mathbf{Y}_5 = \text{VOSO}_4$ .

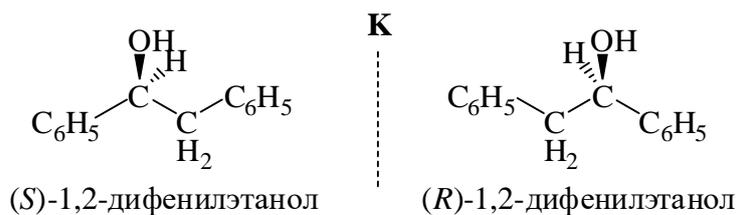
Для удобства формулы зашифрованных соединений сведены в таблицу:

Шифр	$\mathbf{X}_1$	$\mathbf{X}_2$	$\mathbf{X}_3$	$\mathbf{X}_4$	$\mathbf{X}_5$	$\mathbf{X}_6$
Формула	$\text{MnO}_2$	$\text{K}_2\text{MnO}_4$	$\text{K}_3\text{MnO}_4$	$\text{KMnO}_4$	$\text{MnCO}_3$	$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$
Шифр	$\mathbf{X}_7$	$\mathbf{X}_8$	$\mathbf{X}_9$	$\mathbf{Y}_1$	$\mathbf{Y}_2$	$\mathbf{Y}_3$
Формула	$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	$\text{BaMnO}_4$	$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	$\text{V}$	$\text{NaVO}_3$	$\text{VOCl}_2$
Шифр	$\mathbf{Y}_4$	$\mathbf{Y}_5$	$\mathbf{Y}_6$	$\mathbf{Y}_7$	-	-
Формула	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{VOSO}_4$	$\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{VSO}_4$	-	-



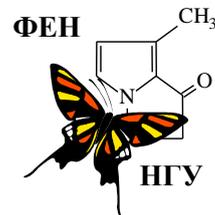
группе бензальдегида **A**. Циангидрины являются предшественниками важных классов соединений – α-гидроокислот и β-аминоспиртов. Так при кислотном гидролизе нитрильной группы соединения **L** образуется миндальная кислота **N**, а восстановление **L** водородом на палладиевом катализаторе приводит к получению 2-амино-1-фенилэтанола **M**.

4. Из соединений **A-O** асимметрический атом углерода содержат вещества **K-O**. Пары энантиомеров соединения **K** выглядят следующим образом.



**Система оценивания:**

1. Фамилия ученого 1 б.	<b>1 б.</b>
2. Структурные формулы веществ <b>A-O</b> по 1 б.	<b>1*15 = 15 б</b>
3. Названия веществ <b>A-H</b> по 1 б.	<b>1*8 = 8 б</b>
4. Хиральные соединения <b>K-O</b> по 1 б. (неверное соединение – штраф -1 б., но в целом за этот вопрос не меньше нуля баллов), формулы энантиомеров по 1 б	<b>1*5+1*2 = 7 б</b>
<b>Всего:</b>	<b>31 балл.</b>

**Задание 1. (автор Н.В. Рубан).**

1. Обозначим массу легкой субъединицы за  $x$ . Тогда масса тяжелой субъединицы составит  $2*x$ . Антитела IgG состоят из двух тяжелых и двух легких субъединиц, а их общая масса составляет 150 кДа:  $150 = 2*x + 2*2*x = 6*x \Rightarrow x = 25$  кДа – масса легкой цепи. Масса тяжелой цепи  $25*2 = 50$  кДа.

2. Пусть масса лейцина составляет 100 г, тогда масса углерода в его составе – 54,9 г. Количество моль  $n(C) = 54,9/12 = 4,575$  моль. Аналогично вычислим количество моль H, O и N:  $n(H) = 9,91/1 = 9,91$  моль;  $n(O) = 24,3/16 = 1,519$  моль;  $n(N) = 0,764$  моль.

Количество атомов  $N = N_A * n \Rightarrow$  соотношение атомов в молекуле равно соотношению их молей. Вычислим соотношение молей C:H:O:N, поделив на  $n(N)$ :

$n(C)/n(N) = 6$ ;  $n(H)/n(N) = 13$ ;  $n(O)/n(N) = 2 \Rightarrow$  брутто формула лейцина:  $C_6H_{13}NO_2$ .

3. Наиболее известная трехосновная неорганическая кислота, соединения которой могут входить в состав живых организмов – фосфорная. Если предположить, что вещество **W** является бинарным и в его состав входят только фосфор и водород, то массовая доля фосфора составит 91,2. Тогда молекулярная масса вещества **W** составит  $M(W) = 31/0,912 = 34 \Rightarrow$  вещество **W** –  $PH_3$  (фосфин).

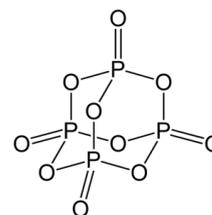
Аналогично вычислим массу вещества **U**:  $M(U) = 31/0,2255 = 137,5 \Rightarrow$  вещество **U** –  $PCl_3$ .

Тогда вещество **X** –  $H_3PO_4$  (ортофосфорная кислота), **Z** – P (фосфор), **Y** –  $P_4O_{10}$  (здесь можно  $P_2O_5$ , оксид фосфора(V)).

Уравнения реакций: **1**:  $4P + 5O_2 = P_4O_{10}$ ; **2**:  $P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$ ; **3**:  $4P + 6HCl = 2PH_3 + 2PCl_3$ ;

**4**:  $PH_3 + 8HNO_3 = H_3PO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$ .

Структурная формула  $P_4O_{10}$  приведена на рис. справа (структура  $P_2O_5$  засчитывается за половину).



**4**.  $\Delta E_2 = \Delta E_{\text{сумм.}} - \Delta E_1 = -46,5 + 30,5 = -16$  кДж/моль.

**5**. Количество моль АТФ составляет:  $n = 40*1000/507 = 78,9$  моль.  $E = \Delta E_{\text{сумм.}} * 78,9 = 3668$  кДж  $\Rightarrow 1 = 3668/850 = 4,3$  км.

**6**. Сахара состоят из атомов C, H и O. Обозначим количество атомов кислорода в составе дезоксирибозы за  $x$ , тогда количество атомов кислорода в рибозе составляет  $x+1$ . Составим уравнения для массовых долей кислорода в каждом из сахаров:

$$w(O)_{\text{дезоксирибоза}} = 0,477 = \frac{16 * x}{16 * x + m}; \quad w(O)_{\text{рибоза}} = 0,533 = \frac{16 * (x + 1)}{16 * (x + 1) + m}$$

где  $m$  – суммарная масса атомов C и H в сахарах.

Выразим  $m$  через  $x$ , воспользовавшись уравнением для дезоксирибозы;

$$16x = 0,477*(16x + m) \Rightarrow m = 17,54x$$

и подставим в уравнение для выражения массовой доли кислорода в рибозе:

$$w(O)_{\text{рибоза}} = 0,53 = \frac{16 * (x + 1)}{16 * (x + 1) + 17,54x} \Rightarrow 1,87x = 7,472 \Rightarrow x = 3,99 \sim 4$$

Вычислим суммарную массу атомов C и H в рибозе и дезоксирибозе:  $m = 17,54*x = 70$  г/моль.

Единственная комбинация атомов C и H, удовлетворяющая соотношению 1:2 и обладающая суммарной атомной массой 70 г/моль, это  $C_5H_{10}$ . Таким образом, формула дезоксирибозы –  $C_5H_{10}O_4$ , формула рибозы –  $C_5H_{10}O_5$ .

**7**. Уравнение прямой:  $y = k*x + b$ . По точке с концентрацией IgG = 0 определяем свободный член  $b = 0,15$ .

По координатам каждой из оставшихся точек вычисляем коэффициент  $k = (y-b)/x$ :

<b>y</b>	11,15	52,65	106,15
<b>x</b>	100	500	1000
<b>k</b>	0,11	0,105	0,106

Среднее значение  $k_{\text{ср}} = (0,11 + 0,105 + 0,106)/3 = 0,107$ .

Тогда в разбавленном образце плазмы крови Роберта содержится:

$x = (y-b)/k_{\text{ср}} = (73-0,15)/0,107 = 680,8$  нг/мл  $\Rightarrow$  с учетом разбавления общее содержание антител IgG к SARS-Cov-2 в плазме крови Роберта составляет  $680,8*50 = 34040$  нг/мл = 0,0340 мг/мл.

Проведем аналогичные расчеты для других провакцинированных пациентов и получим, что в крови Алисы содержится 0,0373 мг/мл, в крови Софии – 0,0307 мг/мл, в крови Джереми – 0,0256 мг/мл, в крови Кэролайн – 0,0368 мг/мл, в крови Лэнса – 0,0382 мг/мл IgG к SARS-Cov-2.

**8**. Концентрация антител IgG в крови Роберта составляет 0,0340 мг/мл. 1 л = 1000 мл  $\Rightarrow$  Общая масса антител в его крови  $m(\text{IgG}) = 5000*0,0340 = 170$  мг.

9.  $V = \Delta C / \Delta t \Rightarrow V_1 (\text{Вася}) = (0,04 - 0,0395) / 31 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{л} \cdot \text{день})$ .  $V_2 (\text{Вася}) = (0,0395 - 0,038) / 31 = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{л} \cdot \text{день})$ .  
 $V_{\text{ср}} (\text{Вася}) = (0,04 - 0,038) / 62 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{л} \cdot \text{день})$ .

$V_1 (\text{Леша}) = (0,033 - 0,0318) / 31 = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{л} \cdot \text{день})$ .  $V_2 (\text{Леша}) = (0,0318 - 0,031) / 31 = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{л} \cdot \text{день})$ .

$V_{\text{ср}} (\text{Леша}) = (0,033 - 0,031) / 62 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{л} \cdot \text{день})$ .

10. По условию, молекулярная масса антител IgG составляет  $\sim 150 \text{ кДа}$ , т.е. около 150000 а.е.м. Значения концентраций в мг/мл и в г/л совпадают. Поделив содержание антител IgG к SARS-Cov-2 в плазме крови Леша в г/л на молярную массу, получим молярную концентрацию  $C = 0,033 / 150000 = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{л}$ .

11. В XVIII веке было замечено, что люди, которые пострадали от менее вирулентной коровьей оспы, оказывались невосприимчивыми к натуральной оспе. 14 мая 1796 года Эдвард Дженнер проверил свою гипотезу, привив Джеймса Фиппса, восьмилетнего сына своего садовника. По тем временам это был революционный эксперимент: он привил коровью оспу мальчику и доказал, что тот стал невосприимчивым к натуральной оспе — последующие попытки (более двадцати) заразить мальчика человеческой оспой были безуспешными. Он соскрёб гной с пузырьков оспы на руках Сары Нельмес, доярки, которая заразилась коровьей оспой от коровы по имени Блоссом, и втёр его в две царапины на руке здорового ребёнка. Шкура той коровы теперь висит на стене медицинской школы Святого Георгия в Лондоне. Фиппс был 17-м случаем, описанным в первой статье Дженнера о вакцинации. Дженнер не мог поставить этот эксперимент на себе, так как знал, что сам он давно невосприимчив к натуральной оспе.

### Система оценивания:

1. Расчёт средних масс субъединиц IgG по 1 б.	1*2 = 2 б.
2. Расчет брутто-формулы лейцина 2 б.	2 б.
3. Формулы веществ X, Y, W и Z по 1 б., уравнения реакций по 1 б. Структурная формула $P_4O_{10}$ 1 б. (структура $P_2O_5$ 0,5 б.)	1*4+1*4+1 = 9 б.
4. Расчет $\Delta E_2$ 2 б.	2 б.
5. Расчет расстояния, которое можно преодолеть 3 б.	3 б.
6. Расчет брутто-формул рибозы и дезоксирибозы по 2 б. Формула рибозы $CH_2O$ 0 б.	2*2 = 4 б.
7. Вычисление коэффициента b 1 б., вычисление коэффициента k в каждой точке по 0,5 б., $k_{\text{ср}}$ 0,5 б., расчет концентрации антител с использованием b и $k_{\text{ср}}$ по 1,5 б. каждый (расчет без учета b минус (-) 0,5 б. каждый, по одному k без усреднения -0,5 б. каждый, ошибка в размерностях -0,5 б., расчет по точке с графика не более 0,5 б. каждый)	1+0,5*4+1,5*6 = 12 б.
8. Расчет общей массы IgG 2 б.	2 б.
9. Расчет скоростей по 0,5 б. за каждую	0,5*3*2 = 3 б.
10. Расчет молярной концентрации антител (моль/л) 2 б.	2 б.
11. Происхождение названия 1 б.	1 б.
<b>Всего:</b>	<b>42 балла.</b>

### Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1.  $m(\text{p-ра } 75) = 1000 \times 1,67 \times 1000 = 1,67 \times 10^6 \text{ г}$ ,  $m(i, 75) = 1,67 \times 10^6 \times 0,75 = 1,2525 \times 10^6 \text{ г}$ ,

$m(i, 96) = m(i, 75) = 1,2525 \times 10^6 \text{ г}$ ,  $m(\text{p-ра } 96) = 1,2525 \times 10^6 / 0,96 = 1,30469 \times 10^6 \text{ г}$ .

$V(96) = 1,30469 \times 10^6 / 1,836 = 0,7106 \times 10^6 \text{ мл}$  или  $0,7106 \text{ м}^3$ .

$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,67 \times 10^6 - 1,30469 \times 10^6 = 0,36531 \times 10^6 \text{ г}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}) = 0,36531 \times 10^6 / 1 = 0,36531 \times 10^6 \text{ мл}$ .

Нужно вливать концентрированную серную кислоту в воду, но никак не наоборот.

2. Пусть объём разбавленной кислоты равен  $V_y \text{ мл}$ .

$m(\text{p-ра } Y) = V_y \times \rho_y$ ,  $m(i, Y) = V_y \times \rho_y \times Y \times 10^{-2}$ .

$m(i, X) = m(i, Y) = V_y \times \rho_y \times Y \times 10^{-2}$ ,  $m(\text{p-ра } X) = V_y \times \rho_y \times Y / X$ .  $V(X) = V_y \times \rho_y \times Y / (X \times \rho_x)$ .

$m(\text{H}_2\text{O}) = V_y \times \rho_y - V_y \times \rho_y \times Y / X$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}) = V_y \times \rho_y - V_y \times \rho_y \times Y / (X \times 1)$ ,  $V(X) / V(\text{H}_2\text{O}) = Y / (\rho_x \times (X - Y))$ .

3. Проверим выведенную формулу по данным пункта 1.

$V(96) / V(\text{H}_2\text{O}) = 75 / (1,836 \times (96 - 75)) = 1,945 = 0,7106 \times 10^6 / 0,36531 \times 10^6$ .

а) Для приготовления 10% раствора:  $V(75) / V(\text{H}_2\text{O}) = 10 / (1,67 \times (75 - 10)) = 0,092$ .

Для приготовления 6% раствора:  $V(75) / V(\text{H}_2\text{O}) = 6 / (1,67 \times (75 - 6)) = 0,052$ .

4. Молярная концентрация  $C_M = \omega_i \cdot \rho / M_i = 0,1 \cdot 1066 / 98 = 1,088 \text{ моль}/\text{л}$ .

5. Уравнение реакции:  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .  $n_{\text{газа}} = \frac{110000 \times 10}{8,314 \times 333} = 397,318 \text{ моль}$ . Рассчитаем начальные количества поглощаемых газов:  $n_{\text{ам.}} = 397,318 \times 0,01 = 3,973 \text{ моль}$ ,  $n_{\text{воды.}} = 397,318 \times 0,02 = 7,946 \text{ моль}$ .

Рассчитаем поглощённые количества аммиака и воды:

$\Delta n_{\text{ам}} = 3,873 \times 0,9 = 3,576 \text{ моль}$ ,  $\Delta n_{\text{воды}} = 7,946 \times 0,7 = 5,562 \text{ моль}$ .

Рассчитаем количество прореагировавшей серной кислоты:  $\Delta n_{\text{кислоты}} = 3,576 / 2 = 1,788 \text{ моль}$ .

Пусть масса концентрированной кислоты x г. Тогда  $m_{\text{кислоты}} = 0,75x \text{ г}$ , а масса воды в ней:  $m_j = 0,25x \text{ г}$ .

Примем массу маточного раствора за y г.  $m_{\text{кислоты мат.}} = 0,06y \text{ (г)}$ .

Масса воды и соли ( $m_z$ ) в маточном растворе составит:  $m_z = 0,94y \text{ (г)}$ .

Примем массу соли в маточном растворе за z (г), а массу воды за w (г), тогда  $0,94y = z + w$ .

$$S_{\text{соли}} = \frac{m(\text{соли}) \times 100}{m(\text{H}_2\text{O})}, 75,4 = \frac{z \times 100}{w}.$$

Решим систему:

$$w = 0,536y,$$

$$z = 0,404y.$$

Составим баланс по воде маточного раствора:  $m(\text{H}_2\text{O}_{\text{мат.}}) = m(\text{H}_2\text{O}_{\text{кислоты 75\%}}) + \Delta m(\text{H}_2\text{O}_{\text{газа}})$ ,  
 $0,536y = 0,25x + 5,562 \times 18$ ,  $0,536y = 0,25x + 100,116$ .

Составим баланс по серной кислоте:  $m_{\text{кислоты}} = \Delta m_{\text{кислоты}} + m_{\text{кислоты мат.}}$ ,  $0,75x = 1,788 \times 98 + 0,06y$ .

Решим систему уравнений:

$$0,536y = 0,25x + 100,116$$

$$0,75x = 175,224 + 0,06y.$$

$$x = 258,209 \text{ г. } y = 307,217 \text{ г.}$$

Найдём объём 75% кислоты:  $V(75\% \text{ кислоты}) = 258,209/1,67 = 154,616 \text{ мл.}$

Найдём массу выпавших кристаллов соли, составив баланс соли:

$$\Delta n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ мат.}) + n_{\text{крис.}}, \Delta n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \Delta n_{\text{кислоты}} = 1,788 \text{ моль,}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ мат.}) = 0,404 \times 307,217/132 = 0,940 \text{ моль,}$$

$$n_{\text{крис.}} = 1,788 - 0,94 = 0,848 \text{ моль, } m_{\text{крис.}} = 0,848 \times 132 = 111,90 \text{ г.}$$

6. Уравнения реакций:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,



Поскольку что сульфат аммония сокристаллизуется с сульфатами металлов в мольном отношении 1:1, общая формула шенитов будет  $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot w_1\text{H}_2\text{O}$ , а квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot w_2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислим  $w_1$  и  $w_2$ .

По условию, в шенитах  $\text{H}/\text{O} = 10/7 = (8+2w_1)/(8+w_1)$ , откуда  $w_1 = 6$ . Общая формула шенитов  $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
 В квасцах  $\text{H}/\text{O} = 7/5 = (8+2w_2)/(16+w_2)$ , откуда  $w_2 = 24$ . Общая формула квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  или, если сократить индексы в два раза,  $(\text{NH}_4)\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

7. Уравнения реакций: 1)  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{kt, t}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ , 2)  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,

3)  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ , 4)  $4\text{NH}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ , 5)  $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ .

8. Уравнения реакций: 6)  $\text{NH}_3 + \text{HClO}_3 = \text{NH}_4\text{ClO}_3$ , 7)  $3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{GaCl}_3 = \text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,

8)  $2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CuSO}_4 \text{ изб.} = (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 9)  $2\text{NH}_3 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Система оценивания:

1. Объемы кислоты и воды по 2 б., порядок смешивания 1 б.	2*2+1 = 5 б.
2. Вывод формулы 3 б.	3 б.
3. Проверка формулы 1 б., соотношения по 1 б.	1+1*2 = 3 б.
4. Концентрация кислоты 2 б.	2 б.
5. Уравнение реакции 1 б., объем кислоты 10 б. ( $n_{\text{газа}}$ 1 б., $\Delta n_{\text{ам}}$ 1 б., $\Delta n_{\text{воды}}$ 1 б., $\Delta n_{\text{кислоты}}$ 1 б., $\Delta m(\text{H}_2\text{O}_{\text{газа}})$ 1 б., $V(75\% \text{ кислоты})$ 5 б.), масса сульфата аммония 5 б. ( $\Delta n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ или $\Delta m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ 1 б., $n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ мат.})$ или $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ мат.})$ 2 б., $m_{\text{крис.}}$ 2 б.)	1+10+5 = 16 б.
6. Уравнения реакций по 1 б., общие формулы по 2 б.	1*3+2*2 = 7 б.
7-8. Уравнения реакций по 1 б.	1*9 = 9 б.
<b>Всего:</b>	<b>45 баллов.</b>

### Задание 3. (автор А.С. Романов).

1. Одним из возможных решений является ряд:

Цвет	Красный	Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Синий	Фиолетовый
Соединение	$\text{CoSO}_4$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CrCl}_2^*$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^*$	$\text{TiCl}_3$

\* Отличие синего цвета от голубого довольно субъективно, поэтому за правильный ответ принимаются все вещества, водные растворы которых обладают цветом от синего до голубого.

2. Начнем решение с расчета молярных масс элементов **X** и **Y**.

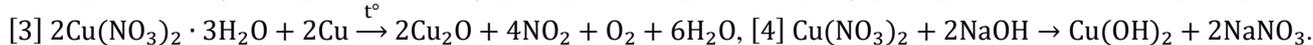
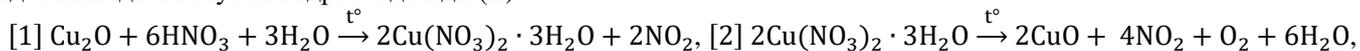
Определение элемента **X**. В условии задачи указано, что вещества **X**<sub>1</sub>, **X**<sub>3</sub> являются бинарными, содержат кислород и являются одними из основных компонентов оксидных минералов. Значит вещества **X**<sub>1</sub>, **X**<sub>3</sub> являются оксидами, поэтому для расчета будем представлять их формулы как **X**<sub>2</sub>O<sub>n</sub>. Воспользуемся массовой долей кислорода в **X**<sub>1</sub>:  $\omega(\text{X}) = \frac{2M(\text{X})}{16n+2M(\text{X})} = 1 - 0,1111 = 0,8889$ .  $M(\text{X}) = 64n$ , где  $n$  – степень окисления элемента **X**.

Единственное разумное решение получаем при:  $n = 1$ ,  $M(\text{X}) = 64$  г/моль, **X** = **Cu**.

Определение элемента **Y**: По условию задачи, **Y**<sub>1</sub> является металлом, который сгорает в хлоре с образованием хлорида **Y**<sub>4</sub> с известной прибавкой к массе. Рассчитаем молярную массу элемента **Y**, представив формулу **Y**<sub>4</sub> как **YCl**<sub>n</sub>:  $M(\text{Y}) = \frac{35,5n}{1,902} \Rightarrow M(\text{Y}) = 18,66n$ .  $M(\text{Y}) = 18,66n$ , где  $n$  – степень окисления элемента **Y**. Единственным подходящим решением является:  $n = 3$ ,  $M(\text{Y}) = 56$  г/моль, **Y** = **Fe**.

3. Куприт (минерал **Cu**<sub>2</sub>O) окисляется азотной кислотой с образованием ярко-синего раствора нитрата меди (II), который при упаривании раствора выпадает в виде тригидрата. При нагревании твердого тригидрата нитрата меди (II) происходит разложение с образованием черного **CuO** (осн. комп. минерала тенорита), который при сплавлении с металлической медью образует кирпично-красный **Cu**<sub>2</sub>O. При действии натриевой щелочи на нитрат меди (II) в

осадок выпадает голубой гидроксид меди (II):



При помощи массовой доли кислорода можно получить формулу  $\text{X}_2$ :

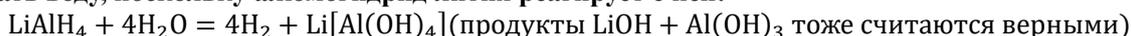
$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{M(\text{X}_2)} = 0,5950. M(\text{X}_2) = 26,89n \text{ г/моль.}$$

При  $n = 9$ , получаем целую  $M(\text{X}_2) = 242 \text{ г/моль}$ . При вычитании молярной массы девяти атомов кислорода, атома меди и двух атомов азота получаем, что молярная масса остатка равняется  $6 \text{ г/моль}$ , что соответствует шести атомам водорода. Тогда  $\text{X}_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

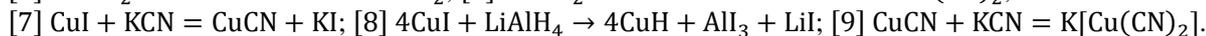
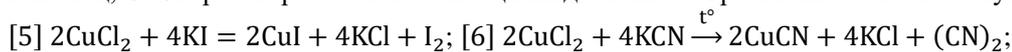
Поскольку  $\text{X}_6$  является продуктом реакции  $\text{X}_4$  с соляной кислотой, то оно содержит хлорид меди (II) и скорее всего является кристаллогидратом, так как имеет в своем составе кислород. Рассчитаем формулу вещества  $\text{X}_6$ :

$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{135+18n} = 0,1871 \Rightarrow n = 2. \text{X}_6 = \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Ион меди  $2+$  является слабым окислителем в водном растворе и окисляет иодид-ион до молекулярного иода, а при нагревании с раствором цианида калия окисляет и его до ядовитого газа дициана. Движущей силой этих реакций является образование нерастворимых  $\text{CuI}$  и  $\text{CuCN}$  соответственно.  $\text{CuCN}$  менее растворим, чем  $\text{CuI}$ , поэтому протекает реакция ионного обмена. Из иодида меди (I) может быть получен гидрид меди (I) при действии на него избытком пиридин-эфирного раствора алюмогидрида лития. **В качестве растворителя нельзя использовать воду, поскольку алюмогидрид лития реагирует с ней:**



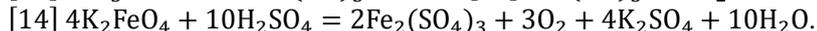
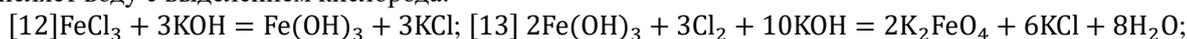
Наконец,  $\text{CuCN}$  растворяется в избытке цианида калия с образованием соответствующей комплексной соли:



В первом пункте мы рассчитали, что  $\text{Y} = \text{Fe}$  и получили, что  $\text{Y}_1 = \text{Fe}$  (простое в-во). Растворяя железо в соляной кислоте, можно получить хлорид железа (II), который при взаимодействии с избытком раствора цианида калия образует желтую кровяную соль:



В п. 2 было получено, что в  $\text{Y}_4$  железо принимает с.о. равную  $+3$ , значит  $\text{Y}_4 = \text{FeCl}_3$ . Химическая реакция между  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KOH}$  приводит к образованию оранжевого (ржавого) осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который постепенно реагируя с хлором и калиевой щелочью постепенно растворяется с образованием  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , который в кислой среде быстро окисляет воду с выделением кислорода:



$$\text{Состав } \text{Y}_7 \text{ можно подтвердить расчетом: } \omega(\text{O}) = \frac{n \cdot M(\text{O})}{M(\text{Y}_7)} = 0,4800. M(\text{Y}_7) = 33,33n.$$

Предполагая наличие сульфат-иона в составе  $\text{Y}_7$ , находим, что при наличии трех сульфат-ионов молярная масса  $\text{Y}_7 = 400 \text{ г/моль}$ . Следовательно,  $\text{Y}_7 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Для удобства, формулы зашифрованных соединений сведены в таблицу:

Шифр	$\text{X}_1$	$\text{X}_2$	$\text{X}_3$	$\text{X}_4$	$\text{X}_5$	$\text{X}_6$
Формула	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Шифр	$\text{X}_7$	$\text{X}_8$	$\text{X}_9$	$\text{X}_{10}$	$\text{Y}_1$	$\text{Y}_2$
Формула	$\text{CuI}$	$\text{CuCN}$	$\text{CuH}$	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$	$\text{Fe}$	$\text{FeCl}_2$
Шифр	$\text{Y}_3$	$\text{Y}_4$	$\text{Y}_5$	$\text{Y}_6$	$\text{Y}_7$	-
Формула	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{K}_2\text{FeO}_4$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	-

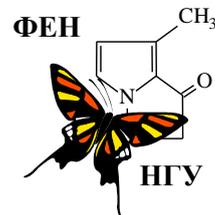
4. Возможный ряд соединений представлен в таблице:

Цвет	Красный	Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Синий	Фиолетовый
Соединение	$\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{CuH}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{FeO}_4$

5. Слово Rain в переводе на русский язык означает дождь. Явление радуги как раз можно наблюдать до или после дождя. Еще один вариант связи: «Rain» - это часть английского слова «Rainbow», которое и обозначает радугу.

**Система оценивания:**

1. Правильный подбор одного раствора к каждому цвету по 1 б.	1*7 = 7 б.
2. Символы элементов X и Y – по 2 б., формулы веществ $\text{X}_1 - \text{X}_{10}$ , $\text{Y}_1 - \text{Y}_7$ по 1 б.	2*2 + 1*17 = 21 б.
3. Уравнения реакций по 1 б., алюмогидрид реагирует с водой 1 б., это уравнение 1 б.	1*14 + 1 + 1 = 16 б.
4. Правильный подбор одного вещества к каждому цвету по 1 б. (неправильный -0,5 б., но в сумме не меньше нуля баллов за пункт)	1*7 = 7 б.
5. Связь с радугой 1 б.	1 б.
<b>Всего:</b>	<b>52 балла.</b>

**Задание 1. (автор Н.В. Рубан).**

1. Обозначим массу легкой субъединицы за  $x$ . Тогда масса тяжелой субъединицы составит  $2 \cdot x$ . Антитела IgG состоят из двух тяжелых и двух легких субъединиц, а их общая масса составляет 150 кДа:  $150 = 2 \cdot x + 2 \cdot 2 \cdot x = 6 \cdot x \Rightarrow x = 25$  кДа – масса легкой цепи. Масса тяжелой цепи  $25 \cdot 2 = 50$  кДа.

2. Пусть масса лейцина составляет 100 г, тогда масса углерода в его составе – 54,9 г. Количество моль  $n(C) = 54,9/12 = 4,575$  моль. Аналогично вычислим количество моль H, O и N:  $n(H) = 9,91/1 = 9,91$  моль;  $n(O) = 24,3/16 = 1,519$  моль;  $n(N) = 0,764$  моль.

Количество атомов  $N = N_A \cdot n \Rightarrow$  соотношение атомов в молекуле равно соотношению их молей. Вычислим соотношение молей C:H:O:N, поделив на  $n(N)$ :

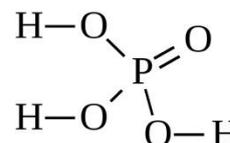
$n(C)/n(N) = 6$ ;  $n(H)/n(N) = 13$ ;  $n(O)/n(N) = 2 \Rightarrow$  брутто формула лейцина:  $C_6H_{13}NO_2$ .

3. Наиболее известная трехосновная неорганическая кислота, соединения которой могут входить в состав живых организмов – фосфорная. Поскольку кислота 3-х основная  $n(H) = 3 \Rightarrow M(X) = 3/0,0306 = 98$  г/моль  $\Rightarrow X = H_3PO_4$ . Тогда вещество **Z** – фосфор P, **Y** – оксид фосфора(V)  $P_2O_5$ , **Q** – пентахлорид фосфора  $PCl_5$ , **X** – ортофосфорная кислота  $H_3PO_4$ .

Уравнения реакций: **1:**  $4P + 5O_2 = P_4O_{10}$  (или  $2 P_2O_5$ ); **2:**  $P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$ ,

**3:**  $2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$ , **4:**  $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$ .

Структурная формула  $H_3PO_4$  приведена на рис. справа.



**4.**  $\Delta E_2 = \Delta E_{\text{сумм.}} - \Delta E_1 = -46,5 + 30,5 = -16$  кДж/моль.

**5.** Количество моль АТФ составляет:  $n = 40 \cdot 1000/507 = 78,9$  моль.  $E = \Delta E_{\text{сумм.}} \cdot 78,9 = 3668$  кДж  $\Rightarrow l = 3668/850 = 4,3$  км.

**6.** Сахара состоят из атомов C, H и O. Обозначим количество атомов кислорода в составе дезоксирибозы за  $x$ , тогда количество атомов кислорода в рибозе составляет  $x+1$ . Составим уравнения для массовых долей кислорода в каждом из сахаров:

$$w(O)_{\text{дезоксирибоза}} = 0,477 = \frac{16 \cdot x}{16 \cdot x + m}; \quad w(O)_{\text{рибоза}} = 0,533 = \frac{16 \cdot (x + 1)}{16 \cdot (x + 1) + m}$$

где  $m$  – суммарная масса атомов C и H в сахарах.

Выразим  $m$  через  $x$ , воспользовавшись уравнением для дезоксирибозы;

$$16x = 0,477 \cdot (16x + m) \Rightarrow m = 17,54x$$

и подставим в уравнение для выражения массовой доли кислорода в рибозе:

$$w(O)_{\text{рибоза}} = 0,53 = \frac{16 \cdot (x + 1)}{16 \cdot (x + 1) + 17,54x} \Rightarrow 1,87x = 7,472 \Rightarrow x = 3,99 \sim 4$$

Вычислим суммарную массу атомов C и H в рибозе и дезоксирибозе:  $m = 17,54 \cdot x = 70$  г/моль.

Единственная комбинация атомов C и H, удовлетворяющая соотношению 1:2 и обладающая суммарной атомной массой 70 г/моль, это  $C_5H_{10}$ . Таким образом, формула дезоксирибозы –  $C_5H_{10}O_4$ , формула рибозы –  $C_5H_{10}O_5$ .

**7.** Уравнение прямой:  $y = k \cdot x + b$ . По точке с концентрацией IgG = 0 определяем свободный член  $b = 0,15$ .

По координатам каждой из оставшихся точек вычисляем коэффициент  $k = (y-b)/x$ :

<b>y</b>	11,15	52,65	106,15
<b>x</b>	100	500	1000
<b>k</b>	0,11	0,105	0,106

Среднее значение  $k_{\text{ср}} = (0,11 + 0,105 + 0,106)/3 = 0,107$ .

Тогда в разбавленном образце плазмы крови Роберта содержится:

$x = (y-b)/k_{\text{ср}} = (73-0,15)/0,107 = 680,8$  нг/мл  $\Rightarrow$  с учетом разбавления общее содержание антител IgG к SARS-Cov-2 в плазме крови Роберта составляет  $680,8 \cdot 50 = 34040$  нг/мл = 0,0340 мг/мл.

Проведем аналогичные расчеты для других привакцинированных пациентов и получим, что в крови Алисы содержится 0,0373 мг/мл, в крови Софии – 0,0307 мг/мл, в крови Джереми – 0,0256 мг/мл, в крови Кэролайн – 0,0368 мг/мл, в крови Лэнса – 0,0382 мг/мл IgG к SARS-Cov-2.

**8.** Концентрация антител IgG в крови Роберта составляет 0,0340 мг/мл. 1 л = 1000 мл  $\Rightarrow$  Общая масса антител в его крови  $m(\text{IgG}) = 5000 \cdot 0,0340 = 170$  мг.

**9.**  $V = \Delta C/\Delta t \Rightarrow V_1(\text{Вася}) = (0,04 - 0,0395)/31 = 1,6 \cdot 10^{-5}$  г/(л\*день).  $V_2(\text{Вася}) = (0,0395 - 0,038)/31 = 4,8 \cdot 10^{-5}$  г/(л\*день).  $V_{\text{ср}}(\text{Вася}) = (0,04 - 0,038)/62 = 3,2 \cdot 10^{-5}$  г/(л\*день).

$V_1(\text{Леша}) = (0,033 - 0,0318)/31 = 3,9 \cdot 10^{-5}$  г/(л\*день).  $V_2(\text{Леша}) = (0,0318 - 0,031)/31 = 2,6 \cdot 10^{-5}$  г/(л\*день).

$V_{\text{ср}}(\text{Леша}) = (0,033 - 0,031)/62 = 3,2 \cdot 10^{-5}$  г/(л\*день).

10. По условию, молекулярная масса антител IgG составляет  $\sim 150$  кДа, т.е. около 150000 а.е.м. Значения концентраций в мг/мл и в г/л совпадают. Поделив содержание антител IgG к SARS-Cov-2 в плазме крови Леши в г/л на молярную массу, получим молярную концентрацию  $C = 0,033/150000 = 2,2 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

11. В XVIII веке было замечено, что люди, которые пострадали от менее вирулентной коровьей оспы, оказывались невосприимчивыми к натуральной оспе. 14 мая 1796 года Эдвард Дженнер проверил свою гипотезу, привив Джеймса Фиппса, восьмилетнего сына своего садовника. По тем временам это был революционный эксперимент: он привил коровью оспу мальчику и доказал, что тот стал невосприимчивым к натуральной оспе — последующие попытки (более двадцати) заразить мальчика человеческой оспой были безуспешными. Он соскрёб гной с пузырьков оспы на руках Сары Нельмес, доярки, которая заразилась коровьей оспой от коровы по имени Блоссом, и втёр его в две царапины на руке здорового ребёнка. Шкура той коровы теперь висит на стене медицинской школы Святого Георгия в Лондоне. Фиппс был 17-м случаем, описанным в первой статье Дженнера о вакцинации. Дженнер не мог поставить этот эксперимент на себе, так как знал, что сам он давно невосприимчив к натуральной оспе.

**Система оценивания:**

1. Расчёт средних масс субъединиц IgG по 1 б.	1*2 = 2 б.
2. Расчет брутто-формулы лейцина 2 б.	2 б.
3. Формулы веществ X, Y, Q и Z по 1 б., уравнения реакций по 1 б. Структурная формула H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 б.	1*4+1*4+1 = 9 б.
4. Расчет ΔE <sub>2</sub> 2 б.	2 б.
5. Расчет расстояния, которое можно преодолеть 3 б.	3 б.
6. Расчет брутто-формул рибозы и дезоксирибозы по 2 б. Формула рибозы CH <sub>2</sub> O 0 б.	2*2 = 4 б.
7. Вычисление коэффициента b 1 б., вычисление коэффициента k в каждой точке по 0,5 б., k <sub>ср</sub> 0,5 б., расчет концентрации антител с использованием b и k <sub>ср</sub> по 1,5 б. каждый (расчет без учета b минус (-) 0,5 б. каждый; по одному k без усреднения -0,5 б. каждый; ошибка в размерностях -0,5 б., расчет по точке с графика не более 0,5 б. каждый).	1+0,5*4+1,5*6 = 12 б.
8. Расчет общей массы IgG 2 б.	2 б.
9. Расчет скоростей по 0,5 б. за каждую	0,5*3*2 = 3 б.
10. Расчет молярной концентрации антител (моль/л) 2 б.	2 б.
11. Происхождение названия 1 б.	1 б.
<b>Всего:</b>	<b>42 балла.</b>

**Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).**

1.  $m(p-ра\ 75) = 1000 \times 1,67 \times 1000 = 1,67 \times 10^6$  г,  $m(i,75) = 1,67 \times 10^6 \times 0,75 = 1,2525 \times 10^6$  г,  
 $m(i,96) = m(i,75) = 1,2525 \times 10^6$  г,  $m(p-ра96) = 1,2525 \times 10^6 / 0,96 = 1,30469 \times 10^6$  г.  
 $V(96) = 1,30469 \times 10^6 / 1,836 = 0,7106 \times 10^6$  мл или  $0,7106$  м<sup>3</sup>.  
 $m(H_2O) = 1,67 \times 10^6 - 1,30469 \times 10^6 = 0,36531 \times 10^6$  г,  $V(H_2O) = 0,36531 \times 10^6 / 1 = 0,36531 \times 10^6$  мл.  
 Нужно вливать концентрированную серную кислоту в воду, но никак не наоборот.

2. Пусть объём разбавленной кислоты равен  $V_y$  мл.  
 $m(p-раY) = V_y \times \rho_y$ ,  $m(i,Y) = V_y \times \rho_y \times Y \times 10^{-2}$ .  
 $m(i,X) = m(i,Y) = V_y \times \rho_y \times Y \times 10^{-2}$ ,  $m(p-раX) = V_y \times \rho_y \times Y / X$ .  $V(X) = V_y \times \rho_y \times Y / (X \times \rho_x)$ .  
 $m(H_2O) = V_y \times \rho_y - V_y \times \rho_y \times Y / X$ ,  $V(H_2O) = V_y \times \rho_y - V_y \times \rho_y \times Y / (X \times 1)$ ,  $V(X) / V(H_2O) = Y / (\rho_x \times (X - Y))$ .

3. Проверим выведенную формулу по данным пункта 1.  
 $V(96) / V(H_2O) = 75 / (1,836 \times (96 - 75)) = 1,945 = 0,7106 \times 10^6 / 0,36531 \times 10^6$ .  
 а) Для приготовления 10% раствора:  $V(75) / V(H_2O) = 10 / (1,67 \times (75 - 10)) = 0,092$ .  
 Для приготовления 6% раствора:  $V(75) / V(H_2O) = 6 / (1,67 \times (75 - 6)) = 0,052$ .

4. Молярная концентрация  $C_M = \omega_i \cdot \rho / M_i = 0,1 \cdot 1066 / 98 = 1,088$  моль/л.

5. Уравнение реакции:  $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$ .  
 $n_{газа} = 10000 / 25,17 = 397,3$  моль. Рассчитаем начальные количества поглощаемых газов:  
 $n_{ам.} = 397,3 \times 0,01 = 3,973$  моль,  $n_{воды.} = 397,3 \times 0,02 = 7,946$  моль.  
 Рассчитаем поглощённые количества аммиака и воды:  
 $\Delta n_{ам} = 3,873 \times 0,9 = 3,576$  моль,  $\Delta n_{воды} = 7,946 \times 0,7 = 5,562$  моль.  
 Рассчитаем количество прореагировавшей серной кислоты:  $\Delta n_{кислоты} = 3,576 / 2 = 1,788$  моль.  
 Масса кислоты составит:  $m_{кислоты} = 98 \times 1,788 = 175,210$  (г),  $m_{75\%р-ра} = 175,210 / 0,75 = 233,612$  (г).  
 Масса воды составит:  $m(H_2O_{кислоты\ 75\%}) = 233,612 \times 0,25 = 58,403$  г.  
 Найдём объём 75% кислоты:  $V(75\% \text{ кислоты}) = 233,612 / 1,67 = 139,90$  мл.  
 Составим баланс по воде маточного раствора:  
 $m(H_2O_{мат.}) = m(H_2O_{кислоты\ 75\%}) + \Delta m(H_2O_{газа})$ ,  $m(H_2O_{мат.}) = 58,403 + 5,562 \times 18 = 158,519$  г.  
 $m((NH_4)_2SO_4 \text{ мат.}) = 0,754 \times 158,519 = 119,523$  г,  $m_{мат.} = 158,519 + 119,523 = 278,042$  г.  
 Найдём массу выпавших кристаллов соли, составив баланс соли:

$\Delta n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ мат.}) + n_{\text{крис.}}$ ,  $\Delta n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \Delta n_{\text{кислоты}} = 1,788$  моль,  
 $n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ мат.}) = 119,523 / 132 = 0,906$  моль,  $n_{\text{крис.}} = 1,788 - 0,906 = 0,883$  моль,  $m_{\text{крис.}} = 0,883 \times 132 = 116,488$  г.

6. Уравнения реакций:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 $3\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$  или  $3\text{NH}_4\text{HSO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{NH}_3$ .

Поскольку сульфат аммония сокристаллизуется с сульфатами металлов в мольном отношении 1:1, общая формула шёнитов будет  $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot w_1\text{H}_2\text{O}$ , а квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot w_2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислим  $w_1$  и  $w_2$ .

По условию, в шёнитах  $\text{H}/\text{O} = 10/7 = (8+2w_1)/(8+w_1)$ , откуда  $w_1 = 6$ . Общая формула шёнитов  $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
 В квасцах  $\text{H}/\text{O} = 7/5 = (8+2w_2)/(16+w_2)$ , откуда  $w_2 = 24$ . Общая формула квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  или, если сократить индексы в два раза,  $(\text{NH}_4)\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

7. Уравнения реакций: 1)  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{kt, t}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ , 2)  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 3)  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ , 4)  $4\text{NH}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ , 5)  $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ .

8. Уравнения реакций: 6)  $\text{NH}_3 + \text{HClO}_3 = \text{NH}_4\text{ClO}_3$ , 7)  $3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3 = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 8)  $2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CuSO}_4 \text{ изб.} = (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 9)  $2\text{NH}_3 + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Система оценивания:

1. Объемы кислоты и воды по 2 б., порядок смешивания 1 б.	2*2+1 = 5 б.
2. Вывод формулы 3 б.	3 б.
3. Проверка формулы 1 б., соотношения по 1 б.	1+1*2 = 3 б.
4. Концентрация кислоты 2 б.	2 б.
5. Уравнение реакции 1 б., объем кислоты 10 б. ( $n_{\text{газа}}$ 1 б., $\Delta n_{\text{ам}}$ 2 б., $\Delta n_{\text{воды}}$ 2 б., $\Delta n_{\text{кислоты}}$ 2 б., $m_{\text{кислоты}}$ 1 б., $m_{75\% \text{ р-ра}}$ 1 б., $V(75\% \text{ кислоты})$ 1 б., масса сульфата аммония 5 б. ( $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ мат.})$ 2 б., $m_{\text{крис.}}$ 3 б.)	1+10+5 = 16 б.
6. Уравнения реакций по 1 б., общие формулы по 2 б.	1*3+2*2 = 7 б.
7-8. Уравнения реакций по 1 б.	1*9 = 9 б.
<b>Всего:</b>	<b>45 баллов.</b>

### Задание 3. (автор А.С. Романов).

1. Одним из возможных решений является ряд:

Цвет	Красный	Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Синий	Фиолетовый
Соединение	$\text{CoSO}_4$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CrCl}_2^*$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^*$	$\text{TiCl}_3$

\* Отличие синего цвета от голубого довольно субъективно, поэтому за правильный ответ принимаются все вещества, водные растворы которых обладают цветом от синего до голубого.

2. Начнем решение с расчета молярных масс элементов **X** и **Y**.

Определение элемента **X**. В условии задачи указано, что вещества **X**<sub>1</sub>, **X**<sub>3</sub> являются бинарными, содержат кислород и являются одними из основных компонентов оксидных минералов. Значит вещества **X**<sub>1</sub>, **X**<sub>3</sub> являются оксидами, поэтому для расчета будем представлять их формулы как **X**<sub>2</sub>O<sub>n</sub>. Воспользуемся массовой долей кислорода в **X**<sub>1</sub>:  $\omega(\text{X}) = \frac{2M(\text{X})}{16n+2M(\text{X})} = 1 - 0,1111 = 0,8889$ .  $M(\text{X}) = 64n$ , где  $n$  – степень окисления элемента **X**.

Единственное разумное решение получаем при:  $n = 1$ ,  $M(\text{X}) = 64$  г/моль, **X** = **Cu**.

Определение элемента **Y**: По условию задачи, **Y**<sub>1</sub> является металлом, который сгорает в хлоре с образованием хлорида **Y**<sub>4</sub> с известной прибавкой к массе. Рассчитаем молярную массу элемента **Y**, представив формулу **Y**<sub>4</sub> как **YCl**<sub>n</sub>:  $M(\text{Y}) = \frac{35,5n}{1,902} \Rightarrow M(\text{Y}) = 18,66n$ .  $M(\text{Y}) = 18,66n$ , где  $n$  – степень окисления элемента **Y**. Единственным подходящим решением является:  $n = 3$ ,  $M(\text{Y}) = 56$  г/моль, **Y** = **Fe**.

3. Куприт (минерал **Cu**<sub>2</sub>O) окисляется азотной кислотой с образованием ярко-синего раствора нитрата меди (II), который при упаривании раствора выпадает в виде тригидрата. При нагревании твердого тригидрата нитрата меди (II) происходит разложение с образованием черного **CuO** (осн. комп. минерала тенорита), который при сплавлении с металлической медью образует кирпично-красный **Cu**<sub>2</sub>O. При действии натриевой щелочи на нитрат меди (II) в осадок выпадает голубой гидроксид меди (II).

[1]  $\text{Cu}_2\text{O} + 6\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ , [2]  $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,

[3]  $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu} \xrightarrow{\text{t}^\circ} 2\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , [4]  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaNO}_3$ .

При помощи массовой доли кислорода можно получить формулу **X**<sub>2</sub>:

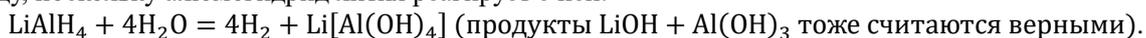
$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{M(\text{X}_2)} = 0,5950. M(\text{X}_2) = 26,89n \text{ г/моль.}$$

При  $n = 9$ , получаем целую  $M(\text{X}_2) = 242$  г/моль. При вычитании молярной массы девяти атомов кислорода, атома меди и двух атомов азота получаем, что молярная масса остатка равняется 6 г/моль, что соответствует шести атомам водорода. Тогда **X**<sub>2</sub> = **Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O**.

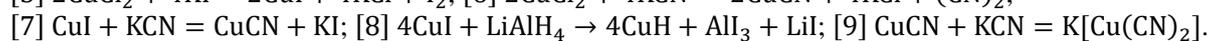
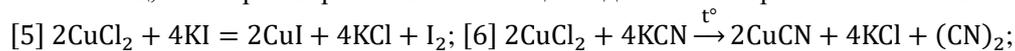
Поскольку **X**<sub>6</sub> является продуктом реакции **X**<sub>4</sub> с соляной кислотой, то оно содержит хлорид меди (II) и скорее всего является кристаллогидратом, так как имеет в своем составе кислород. Рассчитаем формулу вещества **X**<sub>6</sub>:

$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{135+18n} = 0,1871 \Rightarrow n = 2. \text{X}_6 = \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Ион меди 2+ является слабым окислителем в водном растворе и окисляет иодид-ион до молекулярного иода, а при нагревании с раствором цианида калия окисляет и его до ядовитого газа дициана. Движущей силой этих реакций является образование нерастворимых CuI и CuCN соответственно. CuCN менее растворим, чем CuI, поэтому протекает реакция ионного обмена. Из иодида меди(I) может быть получен гидрид меди(I) при действии на него избытком пиридин-эфирного раствора алюмогидрида лития. В качестве растворителя нельзя использовать воду, поскольку алюмогидрид лития реагирует с ней:



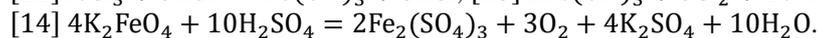
Наконец, CuCN растворяется в избытке цианида калия с образованием соответствующей комплексной соли:



В первом пункте мы рассчитали, что  $\mathbf{Y} = \mathbf{Fe}$  и получили, что  $\mathbf{Y}_1 = \mathbf{Fe}$  (простое в-во). Растворяя железо в соляной кислоте, можно получить хлорид железа(II), который при взаимодействии с избытком раствора цианида калия образует желтую кровавую соль:



В п. 2 было получено, что в  $\mathbf{Y}_4$  железо принимает с.о. равную +3, значит  $\mathbf{Y}_4 = \mathbf{FeCl}_3$ . Химическая реакция между  $\text{FeCl}_3$  и KOH приводит к образованию оранжевого (ржавого) осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который, реагируя с хлором и калиевой щелочью, постепенно растворяется с образованием  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , который в кислой среде окисляет воду с выделением кислорода:



Состав  $\mathbf{Y}_7$  можно подтвердить расчетом:  $\omega(\text{O}) = \frac{n \cdot M(\text{O})}{M(\mathbf{Y}_7)} = 0,4800$ .  $M(\mathbf{Y}_7) = 33,33n$ .

Предполагая наличие сульфат-иона в составе  $\mathbf{Y}_7$ , находим, что при наличии трех сульфат-ионов молярная масса  $\mathbf{Y}_7 = 400$  г/моль. Следовательно,  $\mathbf{Y}_7 = \mathbf{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Для удобства формулы зашифрованных соединений сведены в таблицу:

Шифр	$\mathbf{X}_1$	$\mathbf{X}_2$	$\mathbf{X}_3$	$\mathbf{X}_4$	$\mathbf{X}_5$	$\mathbf{X}_6$
Формула	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Шифр	$\mathbf{X}_7$	$\mathbf{X}_8$	$\mathbf{X}_9$	$\mathbf{X}_{10}$	$\mathbf{Y}_1$	$\mathbf{Y}_2$
Формула	$\text{CuI}$	$\text{CuCN}$	$\text{CuH}$	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$	$\text{Fe}$	$\text{FeCl}_2$
Шифр	$\mathbf{Y}_3$	$\mathbf{Y}_4$	$\mathbf{Y}_5$	$\mathbf{Y}_6$	$\mathbf{Y}_7$	-
Формула	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{K}_2\text{FeO}_4$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	-

4. Возможный ряд соединений представлен в таблице:

Цвет	Красный	Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Синий	Фиолетовый
Соединение	$\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{CuH}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{FeO}_4$

5. Слово Rain в переводе на русский язык означает дождь. Явление радуги как раз можно наблюдать до или после дождя. Еще один вариант связи: «Rain» - это часть английского слова «Rainbow», которое и обозначает радугу.

**Система оценивания:**

1. Правильный подбор одного раствора к каждому цвету по 1 б.	$1 \cdot 7 = 7$ б.
2. Символы элементов X и Y – по 2 б., формулы веществ $\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_{10}$ , $\mathbf{Y}_1 - \mathbf{Y}_7$ по 1 б.	$2 \cdot 2 + 1 \cdot 17 = 21$ б.
3. Уравнения реакций по 1 б.	$1 \cdot 14 = 14$ б.
4. Правильный подбор одного вещества к каждому цвету по 1 б. (неправильный -0,5 б., но в сумме не меньше нуля баллов за пункт)	$1 \cdot 7 = 7$ б.
5. Связь с радугой 1 б.	1 б.
<b>Всего:</b>	<b>50 баллов.</b>