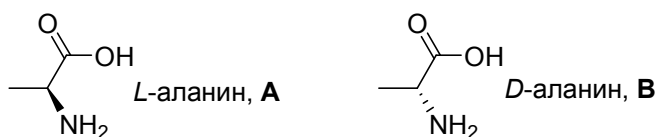


РАЗДЕЛ I. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1-2. Мольное соотношение О и N для аминокислоты **A** составляет 2:1. Среди канонических аминокислот отсутствуют диаминодикарбоновые, поэтому **A** содержит по одной амино- и карбоксильной группе. Молекулярная масса углеводородного остатка в **A** составляет 43 г/моль, что однозначно соответствует трем атомам С и семи атомам Н. Отсюда для канонической α -аминокислоты возможна только структура *L*-аланина.

B также содержит углеводородный остаток C_3H_7 , а на остальные элементы приходится 46 г/моль. Это соответствует двум атомам кислорода и одному атому азота. Поскольку *L*-аланин не склонен к олигомеризации, **B** является изомером **A**. Ферментативное получение любого структурного изомера аланина в одну стадию из него самого невозможно. Поэтому **B** – стереоизомер **A**, *D*-аланин, образующийся при каталитическом действии фермента аланин-рацемазы (класс изомераз).

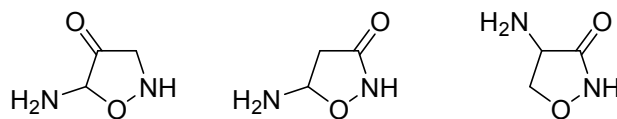


Молекулярная масса **C** составляет 88 г/моль при наличии в его структуре 3 атомов О. На безкислородный остаток приходится 40 г/моль, что соответствует C_3H_4 (**C**, исходя из схемы реакции, не содержит азот). Отсюда **C** – пировиноградная кислота, $CH_3C(O)COOH$, которая не содержит хиральных атомов С и образуется при окислительном дезаминировании обоих стереоизомеров аланина (структуры **A** – **C** по 0.5 балла, правильный выбор класса фермента – 1 балл; всего 2.5 балла).

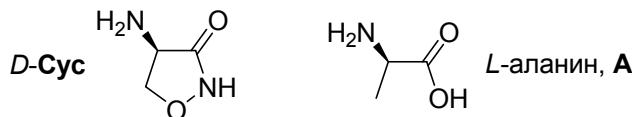
3. Исходя из формулы **C₅H₉N** и набора связей, указанных в условии, данное вещество содержит одну двойную связь и один цикл. В составе **C₅H₉N** один из атомов О входит в состав карбонильной группы, второй же должен быть связан и с атомом N, и с атомом С: С–О–N. Наличие двух связей С–С однозначно указывает на фрагмент С–С–С. При комбинации с предыдущим фрагментом получаем следующую последовательность: С–С–С–О–N. Отсутствие связей N–N и наличие двух связей С–N свидетельствует в пользу экзоциклической аминогруппы, что приводит к окончательной структуре (2 балла):



4. С учетом максимальной удаленности атомов О и N можно предложить три формулы, удовлетворяющие условию (по 0.5 балла за структуру; всего 1.5 балла):



5. Сравнение *L*-аланина и трех вариантов из п. 4 приводит к структуре **Сус** (2 балла):



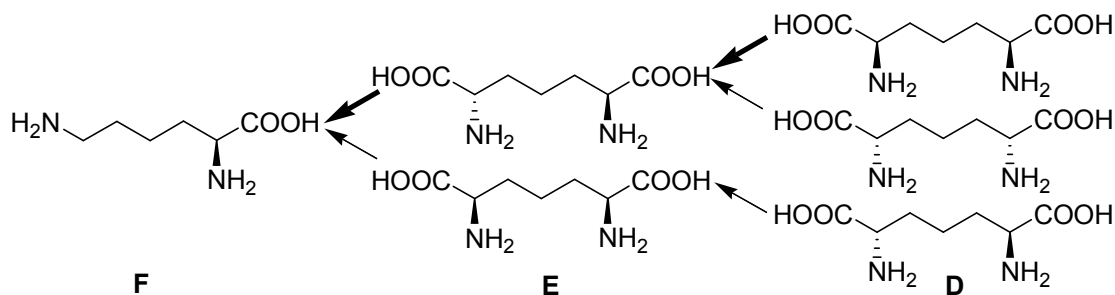
6. **Е**, будучи аминокислотой, должна содержать amino- и карбоксильные группы. Так как атомы N в структуре **Е** эквивалентны, то данное соединение содержит две идентичные аминогруппы. То же самое касается и карбоксильных групп. С учетом того, что **Е** выступает непосредственным предшественником канонической аминокислоты **Ф**, высока вероятность наличия в структуре **Е** двух фрагментов - $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$. После выделения фрагментов остается три атома С и шесть атомов Н. С учетом числа типов атомов С и Н единственно возможная структура (без стереоизомерии) дана ниже.

Наличие идентичного паттерна типов атомов в структурах аминокислот **Д** и **Е** приводит к заключению, что они являются оптическими изомерами (в отношении **Д** применима та же логика, что и для **Е**).

Расчетным путем нетрудно определить предположительную молекулярную массу аминокислоты **Ф**. Она отличается от таковой для **Е** на 44 г/моль, что соответствует декарбоксилированию на этапе перехода **Е** в **Ф**. **Ф** – аминокислота *L*-лизин:



Для определения формул всех возможных диастереомеров можно изобразить три метаболических пути. Существующий в действительности путь выделен жирным (структуры **Д** – **Ф** по 0.5 балла; всего 3 балла):

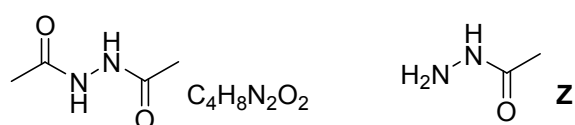


7. Так как **Е** – **Ф** содержат дополнительные (помимо участвующих в образовании пептидных связей) аминогруппы, а диастереомеры диаминопимелиновой кислоты

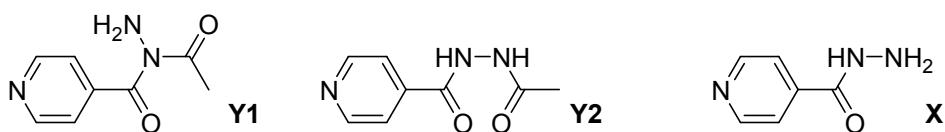
еще и карбоксильные группы, то все три аминокислоты могут быть использованы для формирования 3D-структуры клеточной стенки (по 0.5 балла за E – F; всего 1.5 балла).

8. Исходя из данных условия, можно определить структурную формулу W₂. Для каждого из 4-х типов атомов (C, H, N, O) можно составить следующее уравнение (на примере C): пусть W₂ содержит x атомов C, тогда справедливо следующее уравнение: 6 + x = 6 + 4 – x, решение: x = 2.

Решая аналогично три других уравнения, получаем формулу W₂ – C₂H₃O. Единственным разумным вариантом в данном случае будет являться ацетильный остаток CH₃CO. C₄H₈N₂O₂, согласно приведенным в условии уравнениям реакций, содержит две ацетильные группы. Тем самым, на остаток приходится по два атома N и H – N₂H₂. С учетом эквивалентности атомов N, единственной структурой для конечного продукта метаболизма изониазида будет являться нижеследующая: Двигаясь в обратном порядке, легко определить структурную формулу Z (по уравнению реакции 3)

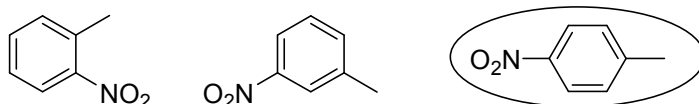


Так как изониазид – производное изоникотиновой кислоты, то структура C₆H₅NO₂ определяется однозначно: это сама изоникотиновая кислота. Рассуждая аналогично, можно установить все неизвестные соединения. В то же время для Y невозможно на основании данных условия сделать выбор между двумя структурами. Структура изониазида определяется однозначно (по 0.75 балла за X – Z по 0.75 балла; всего 3 балла):

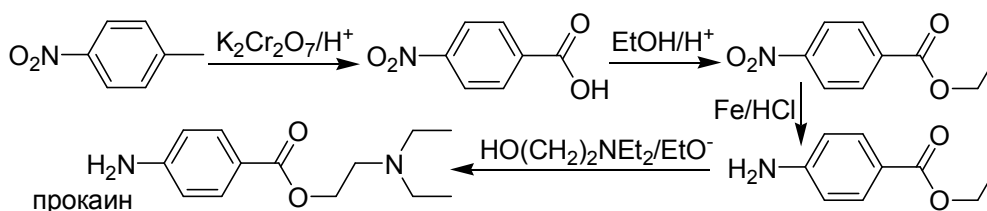


Задача 2 (автор Головки Ю.С.)

1. Существует три изомерных нитротолуола. В силу наличия наибольшего числа элементов симметрии минимальное число сигналов в ПМР-спектре будет иметь *para*-нитротолуол (3 структуры по 0.25 балла, 0.25 балла за выбор, всего 1 балл):

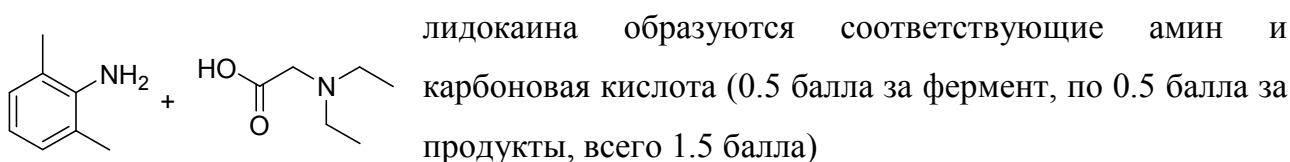


2. Синтез прокаина включает окисление метильной группы до карбоксильной, этерификацию последней до этилового эфира, восстановление нитрогруппы до аминогруппы, а завершается переэтерификацией:



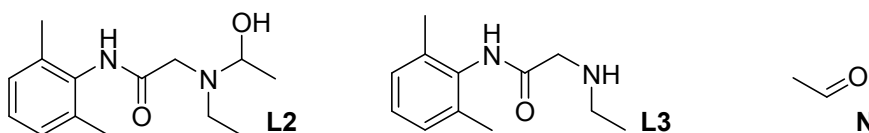
Продукт содержит ароматическое кольцо и аминофрагмент, разделенные цепью, включающей сложноэфирную связь (по 0.5 балла за структуры, всего 2 балла).

3. При метаболизме прокаина образуется метаболит $C_7H_7NO_2$. Брутто-формула указывает на содержание ароматического фрагмента. Его образование в результате одностадийного ферментативного процесса позволяет предположить, что это *para*-аминобензойная кислота. Подходящим ферментом является гидролаза. Тогда в случае

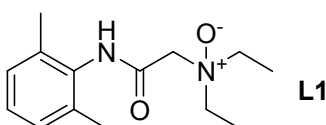


4. Цитохром P450 катализирует окислительный метаболизм. Двукратное повторение однотипных стадий приводит к дидеэтилированию. Соотношение в L1 и L2 $N(C) : N(O) = 7 : 1$, что с учетом формулы конечного продукта указывает на состав $C_{14}H_xN_yO_2$. Значит, окисление с участием цитохрома приводит к введению в субстрат дополнительного атома кислорода, а брутто-формула N равна уполовиненной разности между составом лидокаина + 2O и конечного продукта, а именно C_2H_4O .

При деэтилировании должно происходить гидроксирование алкильной группы в α -положении к азоту (легкое отщепление N).



Любое внедрение кислорода в субстрат по атому углерода будет приводить к изменению числа, мультиплетности либо положения сигналов в спектре. Тогда процесс должен затрагивать гетероатом, но не приводить к нарушению целостности структуры. Единственный вариант – образование N-оксида (по 1 баллу за структуру, всего – 4 балла):



5. Из-за наличия более лабильной (по сравнению с амидной) сложноэфирной связи скорость снижения концентрации прокаина в плазме крови будет выше, чем для лидокаина (0.5 балла за выбор, 1 балл за обоснование, всего 1.5 балла).

6. Для слабой кислоты ВН^+ , диссоциирующей по схеме $\text{ВН}^+ = \text{В} + \text{Н}^+$, имеем:

$$K_a = \frac{[\text{В}][\text{Н}^+]}{[\text{ВН}^+]}. \text{ Откуда } \alpha(\text{В}) = \frac{[\text{В}]}{[\text{ВН}^+] + [\text{В}]} = \frac{K_a}{K_a + [\text{Н}^+]} \text{ и } \alpha(\text{ВН}^+) = \frac{[\text{Н}^+]}{K_a + [\text{Н}^+]}.$$

Подставляя необходимые для расчета величины, имеем (выкладки 0.5 балла, значения 1 балл, всего 1.5 балла):

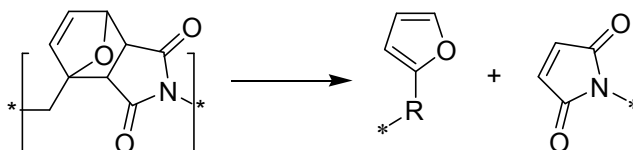
	доля В, %	доля ВН^+ , %
лидокаин	28	72
прокаин	3	97

7. В момент локального введения препарата его метаболизмом можно пренебречь. Тогда исходное вещество может находиться в трех формах: молекулярной, ионизированной и связанной. Пока стационарное состояние не достигнуто, согласно условию фармацевтический эффект (Ef) должен нарастать пропорционально внутриклеточной концентрации ионизированной формы $Ef = k_1[\text{ВН}^+]_{in} = k_1\alpha(\text{ВН}^+)C_{in}$. С другой стороны доза препарата распределится внутри клетки, вне ее и по каналам, причем сперва препарат должен проникнуть в клетку, а уж затем связаться с рецептором, поэтому для начального этапа $C_0 = C_{in} + C_{out}$. А поскольку диффузия описывается кинетикой первого порядка по молекулярной форме, то $\frac{dC_{out}}{dt} = -k_2\alpha(\text{В})C_{out}$, откуда $C_{in} = C_0(1 - e^{-k_2\alpha(\text{В})t})$. Известно, что при малых x , $e^x \approx 1 + x$, поэтому $C_{in} = k_2\alpha(\text{В})C_0t$. Тогда $Ef = k_1k_2\alpha(\text{ВН}^+)\alpha(\text{В})C_0t$. Из всех входящих в выражение величин от рН зависят только функции мольной доли, поэтому $Ef = const \cdot \alpha(\text{ВН}^+)\alpha(\text{В}) = const \frac{K_a[\text{Н}^+]}{(K_a + [\text{Н}^+])^2} = const \cdot \alpha(\text{В})(1 - \alpha(\text{В}))$. Исследуя полученное соотношение на экстремумы, находим, что $Ef = \max \Rightarrow \alpha(\text{В}) = 1/2 \Leftrightarrow K_a = [\text{Н}^+]$. Для лидокаина $\text{pH}_{opt} = 7.8$ (вывод формулы 2 балла, значение 0.5 балла, всего 2.5 балла).

8. Терапевтический эффект наблюдается, когда какая-то пороговая доля каналов занята анестетиком. Поэтому для более быстрого достижения эффекта следует максимально интенсифицировать первую стадию – проникновение молекул анестетика в клетку. Этому способствует повышение доли молекулярной формы, а значит, локальное повышение рН, на практике достигаемое добавлением раствора гидрокарбоната натрия (1 балл).

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

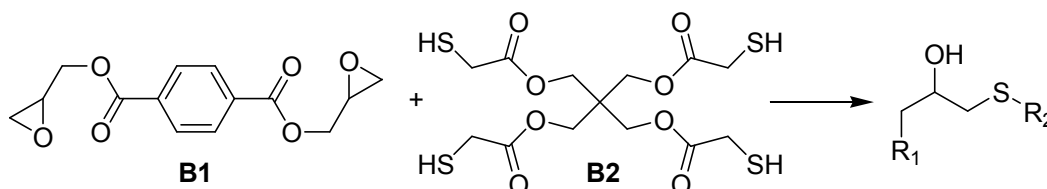
1. В ходе реакции Дильса-Альдера из 1,3-диена и диенофила образуется соединение, содержащее циклогексеновый цикл. Анализ структуры **A** позволяет записать схему ретро-реакции Дильса-Альдера (1 балла):



2. Определим брутто-формулу **B1**. $n(\text{C}) : n(\text{O}) : n(\text{H}) = (60.44/12.01) : (34.50/16.00) : (5.07/1.008) = 7 : 3 : 7$ ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3$). С учетом формулы фталевой кислоты $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ и ограничения по молекулярной массе, полученная формула должна быть удвоена – $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Степень ненасыщенности **B1** соответствует 8 кратным связям и/или циклам. Очевидно, 4 из них относятся к бензольному кольцу, 2 – к эпоксидным циклам и 2 – к сложноэфирным группам. Единственный сигнал ароматических протонов позволяет предположить пара-дизамещение в кольце. Тогда формула **B1** может быть записана как $(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{COOC}_3\text{H}_5\text{O})_2$. С учетом эпоксидных циклов получаем структуру, приведенную на схеме реакции.

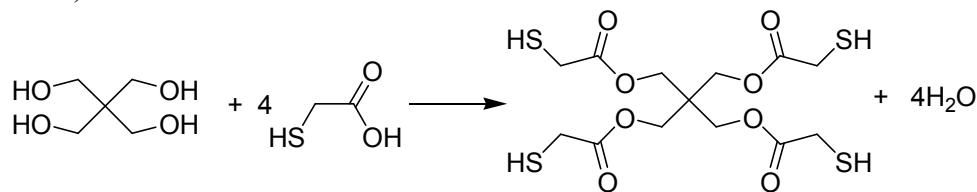
Аналогичные вычисления для **B2** дают $n(\text{C}) : n(\text{O}) : n(\text{H}) : n(\text{S}) = 13 : 8 : 20 : 4$ или $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_4$. С учетом количества тиольных групп простейшая формула совпадает с истинной. В молекуле содержатся 4 тиольные группы; количества всех атомов, кроме углерода, кратны 4. Тогда, с учетом симметрии для **B2** подходит формула $\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_4$. Отсюда легко получить возможную структуру **B2**.

При реакции **B1** и **B2** тиол атакует эпоксид по механизму нуклеофильного замещения с раскрытием цикла. В силу полифункциональности компонентов такая конденсация происходит многократно и приводит к сшитому полимеру.



Примечание: для **B1** и **B2** возможны и другие структуры, помимо наиболее вероятных, которые приведены в решении. Полным баллом оценивается любая из структур, не противоречащая условию (по 0.5 балла за расчеты для **B1** и **B2**, по 1 баллу за структуры **B1**, **B2** и продукта реакции, всего 4 баллов).

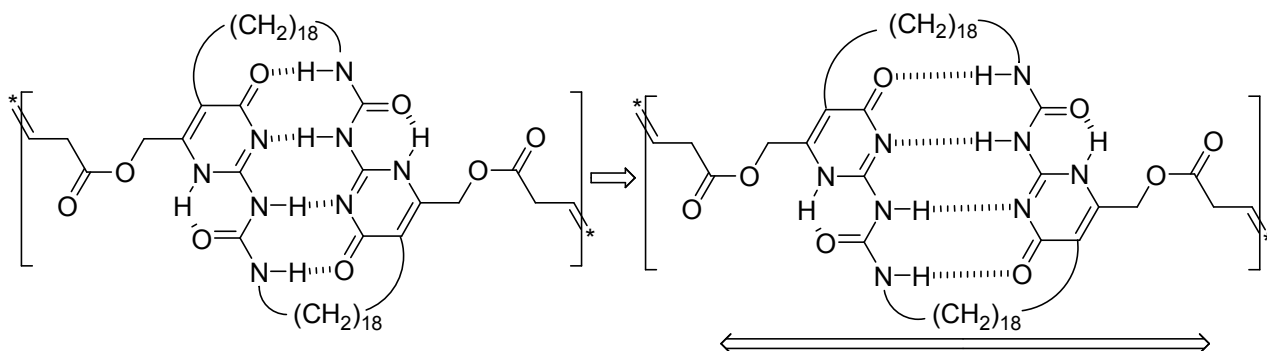
3. (1.5 балла)



4. Количество (моль) функциональных групп в 1 г вещества численно равно количеству этих групп в молекуле, деленному на молярную массу вещества. Значит, для **B1** $n(\text{эпокси}) = 2/278.25 = 7.19 \cdot 10^{-3}$ моль/г, а для **B2** $n(\text{SH}) = 4/432.57 = 9.25 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Стехиометрия по эпокси- и тиольным группам достигается при $m(\text{B1}) : m(\text{B2}) = 9.25 : 7.19 \approx 1.29 : 1$ (2 балла).

5. По стехиометрии в полиэфир введено $3.0 / 1.29 = 2.3\%$ **B2** по массе. С учетом соотношения плотностей полимера и мономеров объемная доля последних равна $(3.0 + 2.3) / 1.25 / ((3.0 + 2.3) / 1.25 + 94.4 / 1.1) \approx 4.7\%$. За счет введения низкомолекулярных добавок прочность полимера понизилась до 95.3% от исходной (2 балла).

6. В мономерном звене **C** могут образоваться максимум 6 водородных связей (см. схему, атомы Н выделены), 4 из которых способны изменять длину и обратимо разрушаться при растяжении полимера, определяя его прочность (2 балла).



7. $M(\text{C}) = 977.3$ г/моль (на звено). В полимере объемом 1 см^3 образуется водородных связей: $N(\text{H}) = 1 \cdot 0.9/977.3 \cdot 4 = 3.7 \cdot 10^{-3}$ моль. Их суммарная энергия равна 73.7 Дж. Приравняв эту энергию к потенциальной энергии тела в поле тяготения $E = mgh$, получим, что если вся энергия падающей плиты тратится на разрыв водородных связей, то максимальная высота падения плиты равна $73.7 / (1 \cdot 9.8) = 7.5$ м. (2.5 балла).

В реальности, конечно, устойчивость материала к нагрузкам зависит не только от приложенной энергии, но и от скорости воздействия (подводимая энергия должна успевать перераспределяться по всему объему образца). Кроме этого, на прочность реального материала влияет и взаимная ориентация цепей полимера.

РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы Серяков С.А., Маринчук А.И.)

1. $1 \text{ мм рт.ст.} = \frac{101325 \text{ Па}}{760} = 133.3 \text{ Па}$ (0.5 балла).

2. а) Вычислим $\ln(p/p_0)$, вспомнив, что температура кипения воды 100°C (1.5 балла):

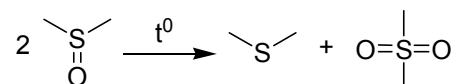
$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{44010}{8.31} \left(\frac{1}{273+17} - \frac{1}{273+100} \right) = -4.06; p = \exp(-4.06)p_0 = 0.0172p_0 = 13 \text{ мм. рт.ст.}$$

б) Выразим T для ДМСО (1.5 балла):

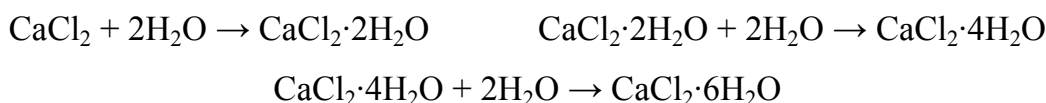
$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot \ln \frac{p}{p_0}} = \frac{273+189}{1 - \frac{8.31 \cdot (273+189)}{57280} \cdot \ln 0.1} \approx 400\text{K}; t = T - 273 = 127^\circ\text{C}$$

Понижение температуры кипения составит $\Delta t = t - t_0 = 189 - 127 = 62^\circ\text{C}$.

в) При термоллизе ДМСО происходит перенос одного из атомов между молекулами: на это указывают отличия в составе образующихся веществ и их молярное соотношение. ДМСО не может отдать соседней молекуле атом водорода или углерода, поскольку это повлечет за собой возникновение радикалов, атом серы связан с тремя различными атомами и тоже не может быть перемещен. Переносимым между молекулами атомом является атом кислорода, при этом сера диспропорционирует $2\text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{+2} + \text{S}^{-2}$ (1 балл, всего 4 балла):

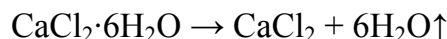


3. а) При использовании CaCl_2 в качестве осушителя происходит образование кристаллогидратов (по 1 баллу за каждую стадию):



дальнейшее поглощение воды приводит к расплыванию кристаллов.

Для регенерации осушителя его достаточно прокалить (1 балл):



б) В качестве осушителей могут быть использованы H_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, CaO ; нежелательно использовать заведомо ядовитые, взрывчатые и летучие вещества (по 1 баллу за каждое из 2-х веществ, всего 6 баллов за п. 3).

4. Скорость реакции можно представить в виде $v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \approx \frac{\Delta c}{t}$, где c – концентрация неблагоприятных веществ. Из уравнения Вант-Гоффа следует, что (1.5 балла):

$$\frac{v_1}{v_2} \approx \frac{\tau_2}{\tau_1} = \gamma^{\frac{t_1-t_2}{10}} \Rightarrow \tau_2 = \tau_1 \cdot \gamma^{\frac{t_1-t_2}{10}} = 60 \text{ ч} \cdot 2^{0.7} \approx 97.5 \text{ ч}$$

5. а) Определим давление пара в скороварке (1.5 балла):

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{44010}{8.31} \left(\frac{1}{273+112} - \frac{1}{273+100} \right) = 0.442; p = 1.56 \text{ атм}$$

б) Рассуждая по аналогии с п. 4 (1.5 балла):

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} \approx \frac{v_1}{v_2} = \gamma^{\frac{t_1-t_2}{10}}; \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \approx \frac{t_1-t_2}{10} \ln \gamma; \ln \gamma \approx 10 \cdot \frac{\ln \tau_2 / \tau_1}{t_1-t_2} = 10 \cdot \frac{\ln 20 / 30}{100-104} = 1.014; \gamma \approx 2.76.$$

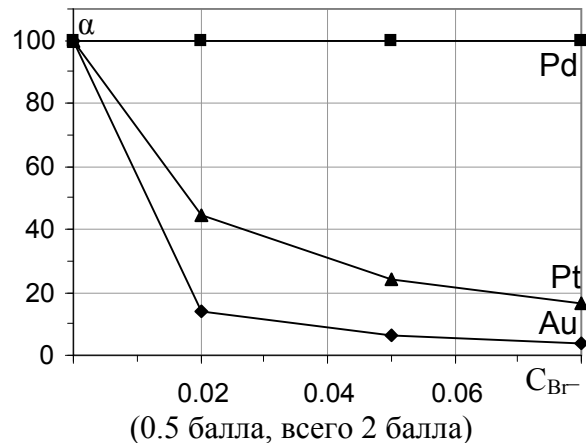
Задача 2 (авторы Швед Е.Н., Розанцев Г.М.)

1. Для Pd: $k_{\text{эксп}} = k_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_{\text{Br}^-} = 0$ ($k_{\text{эксп}}$ не зависит от C_{Br^-}). В случае Au и Pt решается система уравнений $k_{\text{эксп.1}} = k_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{Br}^-1} \cdot k_{\text{Br}^-}$ и $k_{\text{эксп.2}} = k_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{Br}^-2} \cdot k_{\text{Br}^-}$: $k_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \cdot 10^{-5}$; $k_{\text{Br}^-} = 5 \cdot 10^{-3}$ для Pt и $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$; $k_{\text{Br}^-} = 150$ для Au (всего 3 балла).

2. Вклад $\alpha = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{k_{\text{эксп}}}$ %. (0.5 балла)

C_{Br^-} , моль/л	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
α , %			
Au	14.3	6.2	4.0
Pd	100	100	100
Pt	44.4	24.2	16.7

(1 балл)



3. $W = k_3 C_{\text{A}(\text{H}_2\text{O})_2^{(n+1)+}} C_{\text{Br}^-}$

$$\frac{dC_{\text{A}(\text{H}_2\text{O})_2^{(n+1)+}}}{d\tau} = 0, \text{ тогда } k_3 C_{\text{A}(\text{H}_2\text{O})_2^{(n+1)+}} C_{\text{Br}^-} = k_2 C_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}}$$

$$\frac{dC_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}}}{d\tau} = 0, \text{ тогда } k_1 C_{\text{ACl}^{n+}} C_{\text{H}_2\text{O}}^2 = k_{-1} C_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}} + k_2 C_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}} \text{ и } C_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}} = \frac{k_1 C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{k_{-1} + k_2} C_{\text{ACl}^{n+}}$$

$$W = \frac{k_2 k_1 C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{k_{-1} + k_2} C_{\text{ACl}^{n+}} = k_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{ACl}^{n+}} \quad (k_{\text{эксп}} = k_{\text{H}_2\text{O}}). \text{ (всего 1.5 балла)}$$

4. Для 2 потока: $W_2 = k_5 C_{\text{AClBr}(\text{H}_2\text{O})^{(n-1)+}}$

$$\frac{dC_{\text{AClBr}(\text{H}_2\text{O})^{(n-1)+}}}{d\tau} = 0, \text{ тогда } k_5 C_{\text{AClBr}(\text{H}_2\text{O})^{(n-1)+}} = k_4 C_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}} C_{\text{Br}^-}$$

$$\frac{dC_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}}}{d\tau} = 0, \text{ тогда } k_1 C_{\text{ACl}^{n+}} C_{\text{H}_2\text{O}}^2 = (k_{-1} + k_2) C_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}} + k_4 C_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}} C_{\text{Br}^-} \text{ и}$$

$$C_{\text{ACl}(\text{H}_2\text{O})_2^{n+}} = \frac{k_1 C_{\text{H}_2\text{O}}^2 C_{\text{ACl}^{n+}}}{k_{-1} + k_2 + k_4 C_{\text{Br}^-}}$$

$$W_2 = \frac{k_1 k_4 C_{H_2O}^2}{k_{-1} + k_2 + k_4 C_{Br^-}} C_{ACl^{n+}} C_{Br^-} = k_{Br^-} C_{Br^-} C_{ACl^{n+}} \quad (k_{-1} \gg k_4 C_{Br^-}) \quad (2 \text{ балла})$$

Для первого потока $W_1 = k_{H_2O} C_{ACl^{n+}}$, для реакции (1)

$$W = W_1 + W_2 = (k_{H_2O} + k_{Br^-} C_{Br^-}) C_{ACl^{n+}} \quad (k_{\text{эсп}} = k_{H_2O} + C_{Br^-} k_{Br^-}). \quad (1 \text{ балл})$$

Отсутствие второго потока в механизме реакции (2) объясняется стерическим фактором: этильные группы блокируют атаку М ионом Br^- (0.5 балла, всего 3.5 балла).

5. По мере роста α : Au–Pt–Pd. Поток с k_{H_2O} включает вначале разрыв связи М–Cl, а затем образование М–Br. Прочность связи М–Cl падает в ряду Au–Pt–Pd, о чем свидетельствуют величины потенциалов ионизации, поэтому в этом же ряду растет α (1 балл).

6. Величины ΔH^\ddagger почти одинаковые, поэтому более высокая скорость у Au, вызвана большим значением ΔS^\ddagger и меньшим ΔG^\ddagger (1 балл).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$\Delta G_{Au}^\ddagger = 55 + 298 \cdot 17 \cdot 10^{-3} = 60.1 \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta G_{Pt}^\ddagger = 58 + 298 \cdot 96 \cdot 10^{-3} = 86.6 \text{ (кДж/моль)} \quad (1.5 \text{ балла, всего 2.5 балла})$$

7. В случае диаграммы А лимитирующим скорость является процесс образования связи М–Br, а в случае В – процесс разрыва связи М–Cl. Более прочная связь Au–Hal, поэтому Au соответствует диаграмма В (1.5 балла).

Задача 3 (автор Головки Ю.С.)

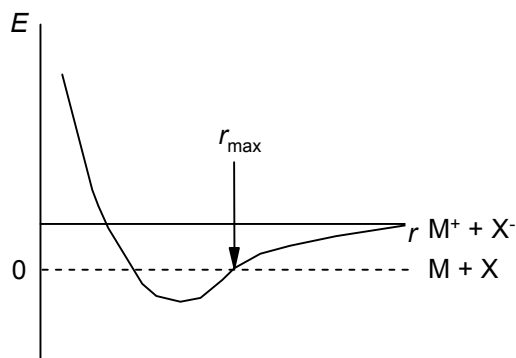
1. На больших расстояниях между ионами действуют преимущественно кулоновские силы притяжения, и энергия системы при сближении частиц понижается. Однако при дальнейшем сближении возрастает роль межъядерного отталкивания и, в особенности, обменного взаимодействия электронов, что приводит к кривой с минимумом (отвечающим равновесному межъядерному расстоянию) (1.5 балла).

2. Процесс образования молекулы $M + X = MX$ можно представить в виде трех стадий: $M = M^+ + e^-$, $X + e^- = X^-$, $M^+ + X^- = MX$. Поэтому $E(r) = E_k + IE - EA$. Очевидно, что образование частицы будет энергетически выгодным при понижении полной энергии системы (в данном случае $E(r) < 0$).

Из схемы следует, что поскольку $z_1 = -z_2 = 1$, то $-\frac{k}{r_{\text{max}}} + IE - EA = 0$. Откуда $r_{\text{max}} = \frac{k}{IE - EA}$.

Например, для NaF $r_{\max} = \frac{2.30 \cdot 10^{-28}}{(5.14 - 3.45) \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}} = 8.53 \cdot 10^{-10}$ м. Проводя аналогичный расчет для оставшихся галогенидов, находим (3.5 балла):

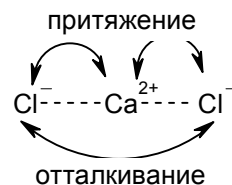
молекула	NaF	KF	NaCl	KCl
r_{\max} , нм	0.85	1.62	0.94	1.97



3. При указанном в условии межъядерном расстоянии энергия кулоновского притяжения $E_k = k \frac{z_1 z_2}{r_{12}} = -\frac{2.30 \cdot 10^{-28}}{2.51 \cdot 10^{-10}} = -9.16 \cdot 10^{-19}$ Дж. Тогда $E(r) = E_k + IE - EA = -9.16 \cdot 10^{-19} + (5.14 - 3.61) \cdot 1.60 \cdot 10^{-19} = -6.71 \cdot 10^{-19}$ Дж, что эквивалентно энергии образования -404 кДж/моль (2 балла).

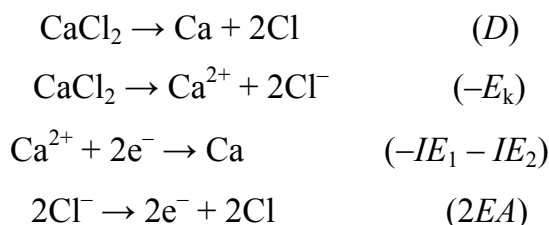
4. Основной причиной столь существенного отличия являются многочастичные взаимодействия (в случае кристалла данный ион окружен несколькими ионами противоположного знака, что приводит к дополнительной стабилизации системы и выделению большей энергии при ее образовании из атомов) (1 балл).

5. Для изолированной «ионной молекулы» из трех атомов типа CaCl_2 следует ожидать линейной конфигурации в силу минимизации отталкивания противоположно заряженных анионов. Именно наличие попарных кулоновских взаимодействий усложняет задачу, поскольку необходимо учитывать не только притяжение противоположно заряженных ионов, но и отталкивание анионов.



Соответственно $E_k = 2E_{(\text{Ca}^{2+}\text{Cl}^-)} + E_{(\text{Cl}^-\text{Cl}^-)} = 2 \cdot \frac{-2k}{r} + \frac{k}{2r} = \frac{-7k}{2r} = \frac{7}{4} E_{(\text{Ca}^{2+}\text{Cl}^-)} = -17.13$ эВ.

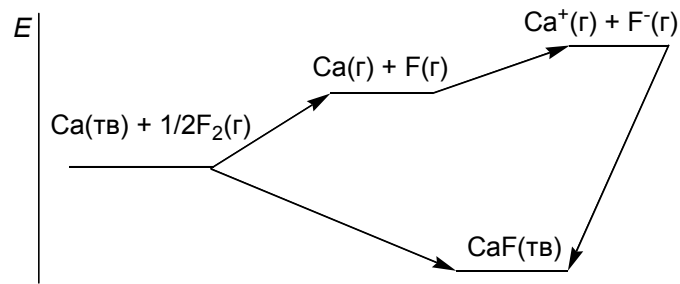
Учитывая, энергию какого процесса следует найти, имеем (4 балла за п. 5):



$$D = -E_k - IE_1 - IE_2 + 2EA = (17.13 - 6.15 - 11.92 + 2 \cdot 3.61) = 6.28 \text{ эВ} = 605 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

6. CaF может превратиться в CaF_2 в результате реакции диспропорционирования: $2\text{CaF} \rightarrow \text{Ca} + \text{CaF}_2$. Для вывода о возможности соответствующего превращения оценим его энтальпию: $\Delta_r H = \Delta_f H(\text{CaF}_2) - 2\Delta_f H(\text{CaF})$. Первая из величин приведена в

условии, а вторую следует оценить из термодинамического цикла (поскольку энергия решетки отвечает процессу ее разрушения до изолированных ионов).



Откуда $\Delta_f H(\text{CaF}) = \Delta_f H(\text{Ca,г}) + \Delta_f H(\text{F,г}) + IE(\text{Ca}) - EA(\text{F}) - \Delta_{\text{кр}} H(\text{CaF}) = 178 + 79 + (6.15 - 3.45) \cdot 1.60 \cdot 10^{-19} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} - 820 = -303$ кДж/моль. $\Delta_r H = -1221 - 2 \cdot (-303) = -615$ кДж/моль. При столь существенной отрицательной энтальпии реакции энтропийный фактор не может оказать серьезного влияния, и CaF будет неустойчив по отношению к превращению в CaF_2 .

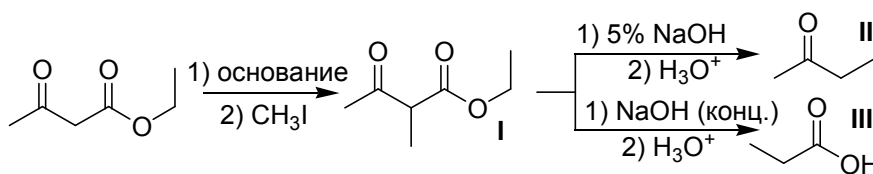
И действительно, молекулы типа CaF существуют только в газовой фазе при высоких температурах (3 балла).

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

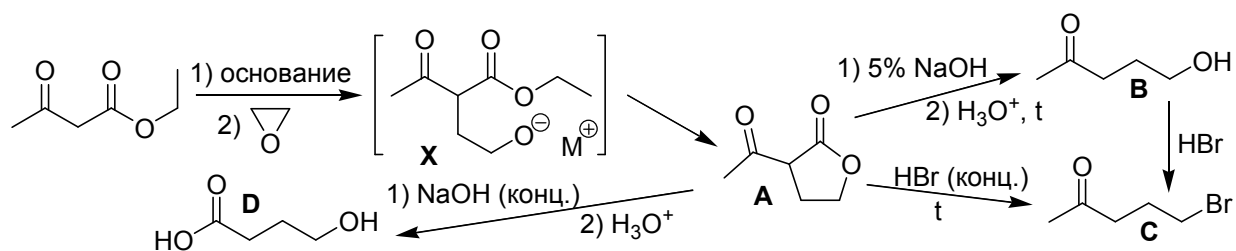
Задача 1 (автор Швед Е.Н.)

1. Чем ниже кислотные свойства HX , тем выше основные свойства NaX . Поэтому для образования енолята нужно брать HX с $\text{pK}_a > 11$. Это $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ и NaN (2 основания по 0.5 балла, всего 1 балл).

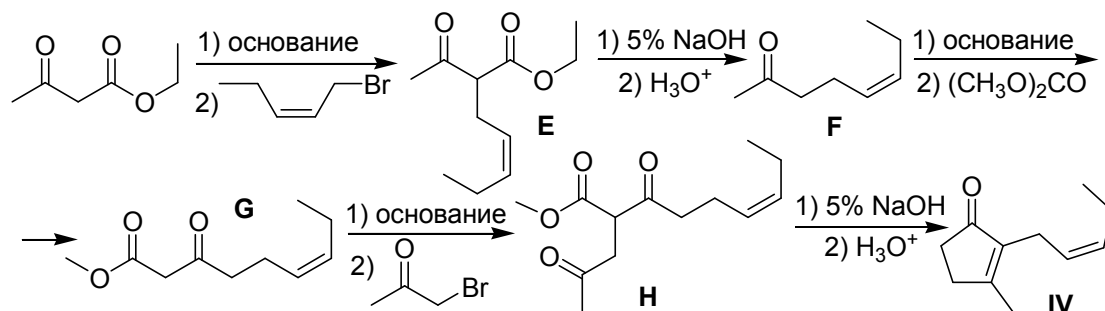
2. Депротонирование **ЕАА** протекает по группе CH_2 , связанной с двумя электроноакцепторными заместителями. Метилирование этого аниона приводит к образованию этилового эфира 2-метил-3-оксобутановой кислоты (**I**). При обработке **I** разбавленным раствором щелочи с последующим подкислением реакционной смеси образуется соединение **II**, содержащее 8 протонов – изолированную метильную группу и фрагмент CH_2CH_3 ; при действии концентрированной щелочи продуктом является соединение **III**, в котором имеется фрагмент CH_2CH_3 и протон, сигнал которого в спектре ПМР находится в очень слабом поле. Этими соединениями могут быть только метилэтилкетон (**II**) и пропионовая кислота (**III**) (3 структурных формулы по 1 баллу, всего 3 балла).



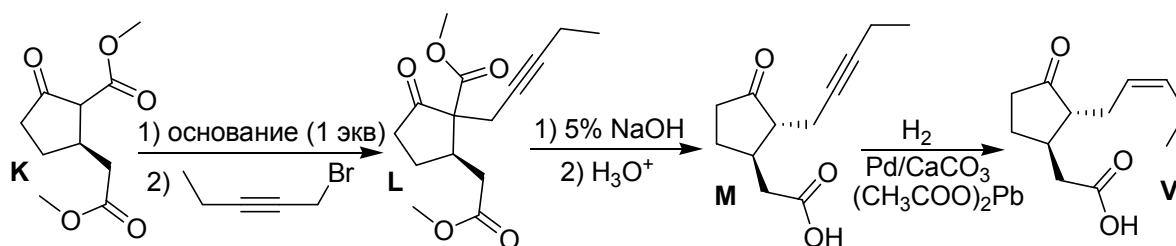
3. При взаимодействии **ЕАА** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$) с окисью этилена ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) образуется продукт с формулой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$. Следовательно, реакция сопровождается отщеплением $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (молекулы этанола). Окись этилена алкилирует енолят-ион, образованный из **ЕАА**, аналогично метилиодиду. Образующийся при этом анион **X** внутримолекулярно атакует карбонильный атом углерода, что и приводит к отщеплению EtOH и образованию α -ацетил- γ -бутиролактона (**A**). Обработка **A** разбавленным раствором щелочи с последующим подкислением реакционной смеси приводит к гидролизу лактона и декарбоксилированию по реакции, аналогичной реакции образования **II** из **I** с образованием 5-гидроксипентан-2-она (**B**). Соответствующая реакция с HBr дает 5-бромопентан-2-он, что полностью согласуется с приведенными спектральными данными, показывающими присутствие в молекуле изолированной метильной группы и фрагмента $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$. Наконец, реакция с конц. NaOH аналогична превращению **I** в **III**, т.е. должна приводить к образованию соответствующей кислоты (структуры **A – D** и **X** по 1 баллу, всего 5 баллов).



4. Первая стадия синтеза *цис*-жасмона – алкилирование ацетоуксусного эфира, вторая – гидролиз сложного эфира и декарбоксилирование. Далее идет депротонирование **F** и введение в молекулу новой сложноэфирной группы. Поскольку депротонирование метиленовой группы будет вести к образованию **E**, можно сделать вывод, что **G** – продукт модификации метильной группы. При этом образуется новое производное ацетоуксусного эфира, которое снова подвергается алкилированию и декарбоксилированию. В данном случае процесс сопровождается внутримолекулярной альдольно-кратоновой конденсацией.



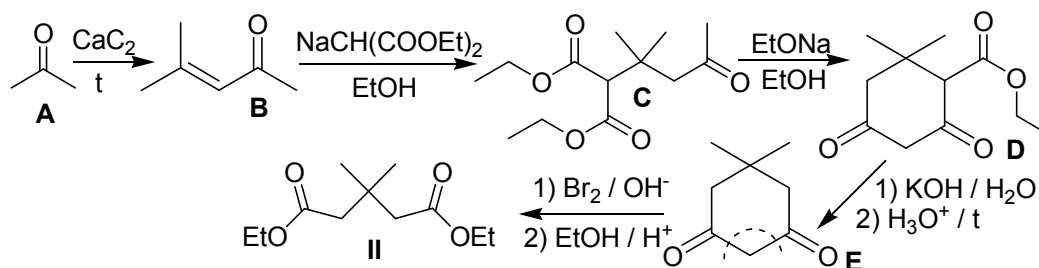
Для определения структур **K** – **M** необходимо вначале нарисовать структурную формулу **V** по названию этого соединения, а затем рассмотреть стадии, ведущие к его получению (ретросинтетический подход). Последняя стадия синтеза **V** – очевидно, восстановление тройной связи $C\equiv C$ в *цис*-алкен. Поскольку синтез жасминовой кислоты включает в себя алкилирование производного ацетоуксусного эфира, можно сделать вывод, что стадия **K** → **L** представляет собой именно этот процесс, а стадия **L** → **M** – реакции гидролиза и декарбоксилирования. Карбоксильная группа, присутствующая в молекуле **M**, в **K** и **L** должна была быть в виде сложного эфира, т.к. в ином случае основание расходовалось бы на нейтрализацию кислоты. Учитывая молекулярную формулу **K**, мы можем теперь написать все структурные формулы:



Нужно отметить, что стереохимия атома углерода в циклопентаноне, связанного со сложноэфирной группой, не может быть однозначно определена в случае соединений **K** и **L** (8 структурных формул по 0.75 балла, всего 6 баллов).

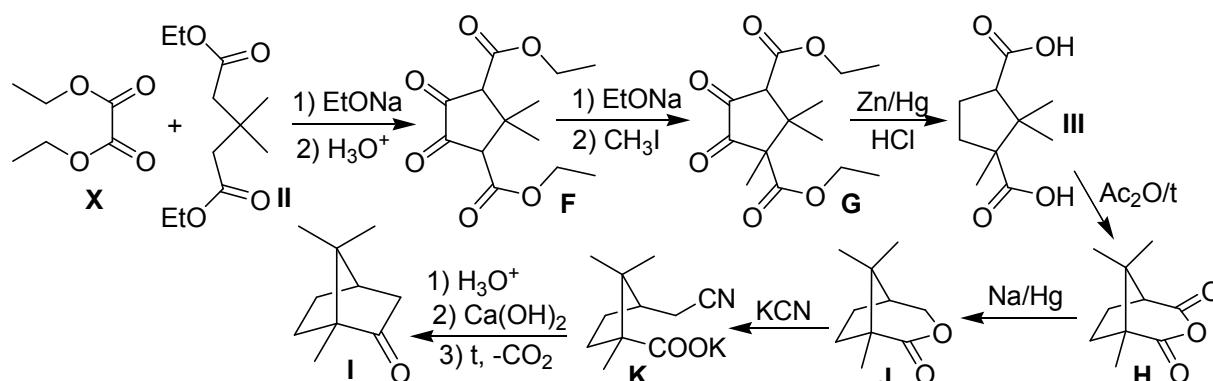
Задача 2 (автор Бахтин С.Г.)

1. По данным элементного состава **A** имеет формулу $(C_3H_6O)_n$. Поскольку **C** содержит 13 атомов углерода, а образуется из **B**, имеющего в 2 раза больше атомов углерода, чем **A**, и диэтилмалоната (7 атомов углерода), можно сделать вывод, что $n = 1$. Тогда **A** либо ацетон, либо пропаналь. Приведенное на схеме промежуточное соединение **II** содержит две метильные группы (фрагмент, имеющийся в молекуле ацетона). Значит, **A** – ацетон, а **B** – окись мезитила, образующаяся из ацетона при действии сильного основания – карбида кальция. Образование **C** из **B** представляет собой присоединение по Михаэлю ($C_6 + C_7 = C_{13}$), а превращение **C** в циклическое соединение **D** сопровождается отщеплением C_2H_6O . Это может быть только при внутримолекулярной конденсации в результате атаки енолят-иона на атом углерода сложноэфирной группы, причем в конденсации участвует α - CH_3 группа, а не α - CH_2 , поскольку в первом случае образуется шестичленный цикл, а во втором – напряженный четырехчленный. Образовавшийся продукт подвергали гидролизу, декарбосилированию, а затем галоформному расщеплению. Итак:



Из молекулярной формулы и данных ЯМР можно сделать вывод, что соединение **X** содержит две эквивалентные этильные группы и еще один тип атомов углерода. Единственно возможный вариант – диэтилоксалат. При этом реакция **X** с соединением **II** сопровождается отщеплением двух молекул C_2H_6O . В **X** нет кислотных протонов, необходимых для конденсации, а в **II** – две метиленовые группы в α -положении к карбонильным группам. Следовательно, образуется циклический продукт, что подтверждается структурой соединения **III**. Далее происходит метилирование **F** и восстановление кето-групп по Клемменсену. Из структуры **III**

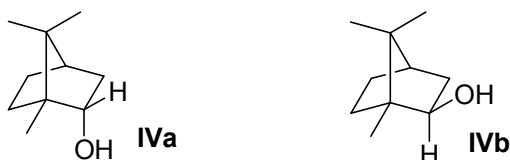
можно сделать вывод, что при метилировании была введена именно одна метильная группа. При обработке дикислоты, способной к образованию циклического ангидрида, Ac_2O происходит отщепление воды с образованием ангидрида **H** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$). На следующей стадии ангидрид превращается в соединение, содержащее на 2 атома водорода больше и на один атом кислорода меньше и способное реагировать с KCN , причем гидролиз продукта дает дикислоту, кальциевая соль которой при кетонизации превращается в камфору. Это позволяет определить оставшиеся интермедиаты в синтезе (11 структурных формул по 1 баллу, всего 11 баллов).



2. Соединения **X** и **II** являются симметричными. Десимметризация происходит на стадии образования **G** из **F**. Следовательно, для получения оптически активной камфоры именно на этой стадии требуется использовать хиральный депротонирующий реагент или катализатор (1 балл).

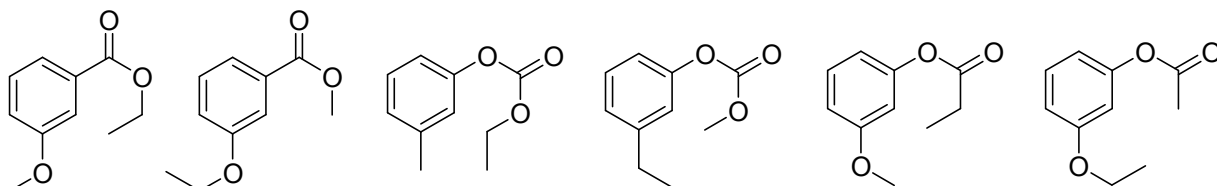
3. Вследствие наличия мостика, фиксирующего геометрию молекулы, циклогексановый фрагмент находится в конформации ванны (1 балл).

4. В образовавшемся спирте OH группа может иметь *экзо*-конфигурацию (то есть находиться со стороны метиленового мостика) или *эндо*-конфигурацию (OH группа направлена в сторону большего фрагмента $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$). *Экзо*-изомер образуется в результате атаки карбонильной группы гидрид-ионом с *эндо*-стороны; *эндо*-изомер – при атаке гидрид-ионом с *экзо*-стороны. Однако подход гидридного реагента с *экзо*-стороны затруднен из-за стерического препятствия, создаваемого одной из геминальных метильных групп, что подтверждается более высокой селективностью реакции с использованием более объемного восстановителя. Значит, в смеси преобладает продукт с *экзо*-расположением OH (2 балла).

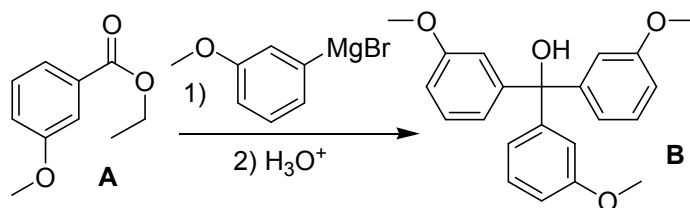


Задача 3 (автор Кандаскалов Д.В.)

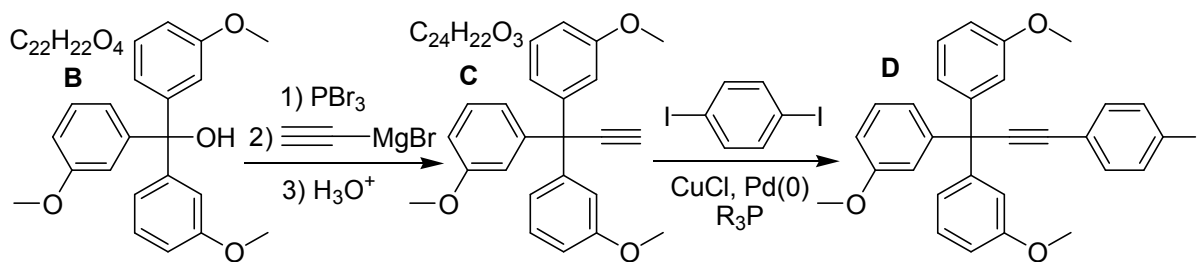
1. Соединение **A** является дизамещенным производным бензола, содержащим изолированную метильную и этильную группы ($C_6H_4 + CH_3 + C_2H_5$) согласно ЯМР 1H . Остается один атом углерода и три кислорода. Это карбонильная группа $C=O$ и два атома кислорода. Перебор возможных вариантов дает следующие структуры (для примера приведены мета-изомеры) (6 структур по 0.75 балла, всего 4.5 балла):



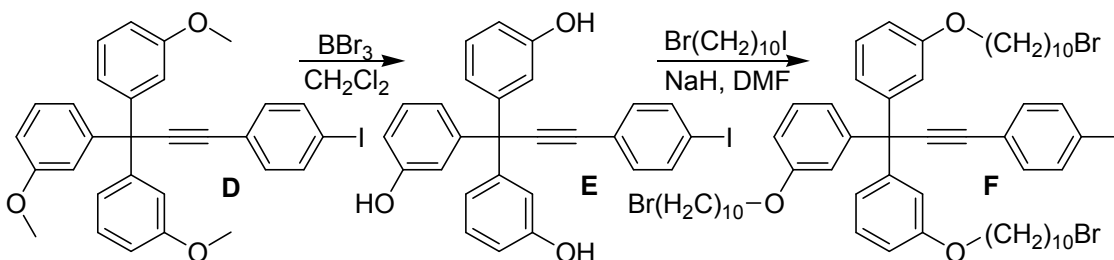
2. Молекула **B** имеет ось симметрии 3-го порядка. Это возможно только в том случае, если при взаимодействии реактива Гриньяра со сложным эфиром получился триарилкарбинол, содержащий три одинаковых заместителя. Отсюда **A** может быть либо этиловым эфиром 3-метоксибензойной кислоты, либо алкил(арил)карбонатом. Однако кислотный гидролиз карбонатов является необратимым процессом, т.к. протекает с выделением CO_2 . Итак,



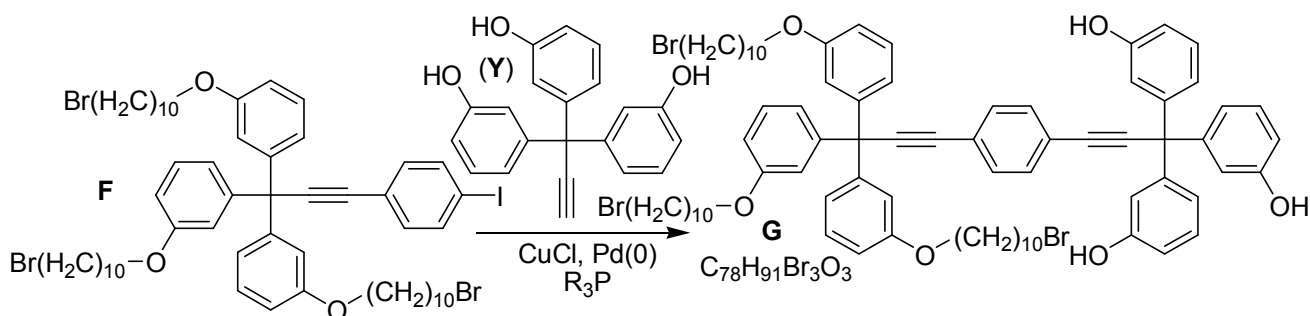
Полученный спирт **B** превращается в бромид при действии PBr_3 . Действие ацетиленмагнийбромида приводит к образованию вещества **C** ($C_{24}H_{22}O_3$), которое имеет на 2 атома углерода больше и на один атом кислорода меньше, чем **B**. Следовательно, **C** содержит фрагмент $C\equiv CH$ вместо HO -группы, присутствующей в **B**. Следующая стадия представляет собой реакцию Соногаширы. В принципе она может давать как продукт состава 1:1, так и продукт 2:1. Так как на схеме далее имеется превращение, которое аналогично обсуждаемому (те же реагенты, сходные субстраты), можно сделать вывод, что при образовании **D** образуется продукт состава 1:1.



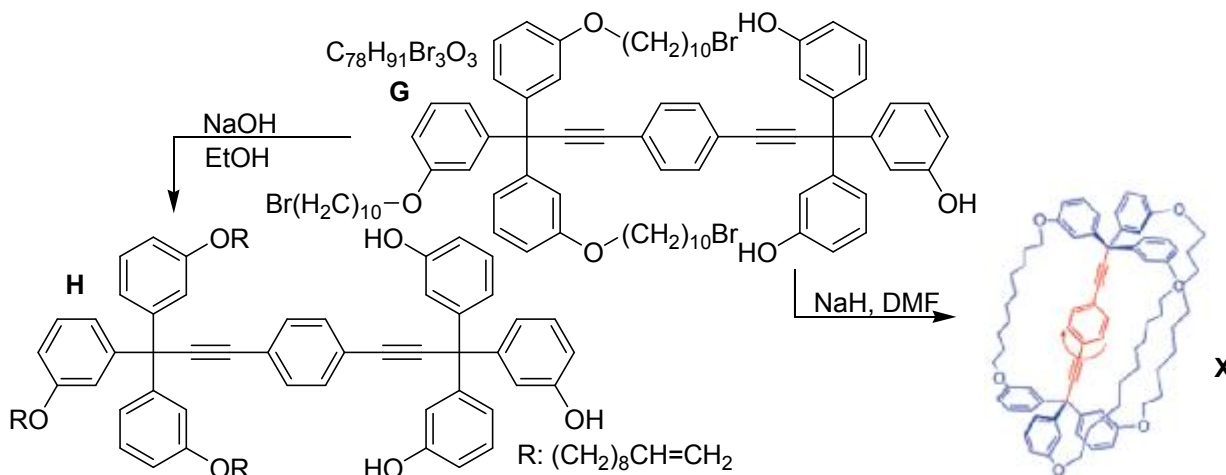
Стадия **D** → **E** – это деметилирование с образованием фенола, который далее алкилируется в присутствии сильного основания с образованием вещества **F**.



Образование вещества **Y** – это также деметилирование, но вещества **C**. При взаимодействии **Y** с **F** протекает реакция Соногаширы с образованием вещества **G**.



При действии сильного основания **G** теряет три молекулы HBr , превращаясь в молекулярный гироскоп **X** ($\text{C}_{78}\text{H}_{88}\text{O}_6$). С другой стороны, при использовании спиртового раствора NaOH отщепляется три молекулы HBr , и образуется соответствующий триен, о чем говорит быстрое обесцвечивание продуктом бромной воды и разбавленного раствора KMnO_4 (10 веществ по 1 баллу, всего 10 баллов).



3. Ротором служит бензольное кольцо в центре молекулы, а статором цепочка с тройными связями, которая соединена с роторным бензольным кольцом (0.5 балла).

РАЗДЕЛ IV. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Беклемишев М.К.)

1. При добавлении к анализируемому раствору аликвоты соли серебра выпадает AgCl: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ (0.5 балла). Избыток серебра, оставшийся в растворе, оттитровывают: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow$ (0.5 балла). При достижении конечной точки титрования появляется розовое окрашивание тиоцианатных комплексов железа(III): $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_n^{(n-3)+}$ (0.5 балла). При этом 5.5 мл 0.0500М тиоцианата соответствуют 5.5 мл 0.0500М AgNO₃, т.е. на образование осадка AgCl затрачено $20.0 - 5.5 = 14.5$ мл нитрата серебра, т.е. хлорида было $14.5 \text{ мл} \cdot 0.05\text{М} = 7.25 \cdot 10^{-4}$ моль (1 балл).

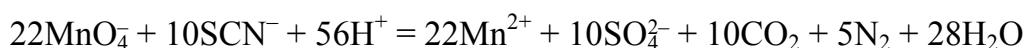
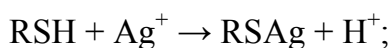
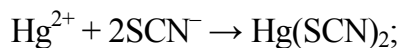
2. а) Согласно п. 1, возможно определение методом осадительного титрования даже хлорид-иона, образующего наиболее растворимую соль серебра, поэтому бромид и цианид также будут успешно оттитрованы (произведения растворимости AgBr и AgCN ниже, чем AgCl, при этом все соли имеют одинаковый состав). Ответ: $0.030 + 0.040 + 0.050 = 0.120\text{М}$ (1 балл).

б) Цианид частично улетучится в виде HCN, частично гидролизуеться до формамида. Иодат в кислой среде окислит бромид до брома, причем оба галогена улетучатся при нагревании: $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{Br}^- \rightarrow \text{I}_2 \uparrow + 5\text{Br}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла). Избыток иодата будет восстановлен фосфористой кислотой до иода, который также будет отогнан: $2\text{IO}_3^- + 5\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 \uparrow + 5\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла). Следовательно, будет оттитрован только хлорид. Ответ: 0.03М (0.5 балла).

в) В присутствии кислоты цианид будет удален: $\text{H}^+ + \text{CN}^- \rightarrow \text{HCN} \uparrow$ или $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCONH}_2$ (0.5 балла здесь или в п. б). Оттитрована будет сумма хлорида и бромида: $0.030 + 0.040 = 0.070\text{М}$ (0.5 балла).

д) Поскольку выделяется аммиак, реакцию окисления цианида пероксидом в щелочной среде следует записать так: $\text{CN}^- + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_3$ (1 балл). Бромид при этом не окисляется. Оттитрованы будут хлорид и бромид. Ответ: 0.070М (0.5 балла).

3. Мешающие процессы: комплексообразование ртути с тиоцианатом и серебра с меркаптаном, окисление тиоцианата перманганатом (по 1 баллу за ион при наличии реакции, итого 3 балла):



4. Оценим объем суспензии хлорида серебра в конечной точке титрования: $V = 10 + 20 + 5.5 = 35.5$ мл. Учтем, что тиоцианат серебра менее растворим, чем хлорид. После того, как добавлено количество тиоцианата, связавшее всё серебро, избыток тиоцианата начинает расходоваться на взаимодействие с хлоридом серебра, который частично растворяется, а тиоцианат серебра осаждается. Поэтому для появления окраски после точки эквивалентности недостаточно добавить только $7.1 \cdot 10^{-4}$ мл 0.05M тиоцианата (что соответствует $3.55 \cdot 10^{-5}$ ммоль / 35.5 мл = $1 \cdot 10^{-6}\text{M}$ SCN^-). Найдем, какая часть введенного количества тиоцианата ($n_{\text{SCN}} = 5.5 \text{ мл} \cdot 0.05\text{M} = 0.275$ ммоль) прореагировала с хлоридом. Для этого из произведений растворимости найдем равновесную концентрацию хлорида, соответствующую равновесной концентрации тиоцианата $1 \cdot 10^{-6}\text{M}$: $[\text{Cl}^-] = K_{\text{AgCl}} / [\text{Ag}^+] = K_{\text{AgCl}} \cdot [\text{SCN}^-] / K_{\text{AgSCN}} = 1.6 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (2 балла). В насыщенном водном растворе AgCl без тиоцианата равновесная концентрация хлорида составила бы всего лишь: $(K_{\text{AgCl}})^{1/2} = 1.3 \cdot 10^{-5}\text{M}$, т.е. большая часть хлорида вытеснена в раствор тиоцианатом. Поэтому количество избыточного тиоцианата равно: $[\text{Cl}^-] \cdot V = 1.6 \cdot 10^{-4}\text{M} \times 35.5 \text{ мл} = 5.8 \cdot 10^{-3}$ ммоль, или 0.12 мл 0.05M раствора (2 балла). Результат определения хлорида с учетом этой погрешности: $(14.50 + 0.12) \text{ мл} \cdot 0.05\text{M} = 7.31 \cdot 10^{-4}$ моль; относительная погрешность определения: $(7.31 - 7.25) / 7.25 = 0.8\%$ (0.5 балла).

Задача 2 (автор Чулкин П.В.)

1. $A = \epsilon cl, c = \frac{0.4}{9200 \cdot 1} = 4.348 \cdot 10^{-5}\text{M}$ (1 балл).

2. $(\text{Kt}^+\text{Pic}^-)_{\text{org}} + \text{Cl}_{\text{aq}}^- = (\text{Kt}^+\text{Cl}^-)_{\text{org}} + \text{Pic}_{\text{aq}}^-, K_{\text{Pic}^-}^{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{KtCl}]_{\text{o}}[\text{Pic}^-]_{\text{aq}}}{[\text{KtPic}]_{\text{o}}[\text{Cl}^-]_{\text{aq}}}$.

Так как объемы фаз равны, то $[\text{Pic}^-]_{\text{aq}} = [\text{KtCl}]_{\text{o}} = 4.348 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

$[\text{Kt}^+\text{Pic}^-]_{\text{o}} = 0.05 - 4.348 \cdot 10^{-5} = 4.996 \cdot 10^{-2}\text{M}, [\text{Cl}^-] = 0.01 - 4.348 \cdot 10^{-5} = 9.957 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

$K_{\text{Pic}^-}^{\text{Cl}^-} = \frac{(4.348 \cdot 10^{-5})^2}{4.996 \cdot 10^{-2} \cdot 9.957 \cdot 10^{-3}} = 3.80 \cdot 10^{-6}$

3. $K_{\text{Pic}^-}^{\text{AuCl}_4^-} = \frac{[\text{KtAuCl}_4]_{\text{o}}[\text{Pic}^-]_{\text{aq}}}{[\text{KtPic}]_{\text{o}}[\text{AuCl}_4^-]_{\text{aq}}}$. В межфазном обмене участвуют ионы: Cl^- , $[\text{AuCl}_4]^-$ и Pic^- .

Их концентрации связаны уравнением $\frac{[\text{KtCl}]_{\text{o}}[\text{Pic}^-]_{\text{aq}}}{[\text{KtPic}]_{\text{o}}[\text{Cl}^-]_{\text{aq}}} = 3.80 \cdot 10^{-6}$ и уравнениями материального баланса:

$[\text{KtCl}]_{\text{o}} + [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 0.01;$

$[\text{KtAuCl}_4]_{\text{o}} + [\text{AuCl}_4^-]_{\text{aq}} = 1 \cdot 10^{-4};$

$[\text{KtPic}]_{\text{o}} + [\text{Pic}^-]_{\text{aq}} = 0.05;$

$[\text{KtAuCl}_4]_{\text{o}} + [\text{KtCl}]_{\text{o}} + [\text{KtPic}]_{\text{o}} = 0.05.$

$[\text{Pic}^-] = A / \epsilon l$. Из пяти уравнений находим значения пяти переменных:

$$[\text{KtPic}] = 4.990 \cdot 10^{-2} \text{M}; \quad [\text{KtAuCl}_4] = 8.097 \cdot 10^{-5} \text{M}; \quad [\text{KtCl}] = 1.903 \cdot 10^{-5} \text{M};$$

$$[\text{Pic}^-] = 9.946 \cdot 10^{-5} \text{M}; \quad [\text{AuCl}_4^-] = 1.903 \cdot 10^{-5} \text{M}; \quad [\text{Cl}^-] = 9.981 \cdot 10^{-3} \text{M}.$$

$$K_{\text{Pic}^-}^{\text{AuCl}_4^-} = \frac{8.097 \cdot 10^{-5} \cdot 9.946 \cdot 10^{-5}}{4.990 \cdot 10^{-2} \cdot 1.903 \cdot 10^{-5}} = 8.48 \cdot 10^{-3} \text{ (4.5 балла)}.$$

$$4. \quad K_{\text{Cl}^-}^{\text{AuCl}_4^-} = \frac{[\text{KtAuCl}_4]_{\text{o}} [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}}{[\text{KtCl}]_{\text{o}} [\text{AuCl}_4^-]_{\text{aq}}} = K_{\text{Pic}^-}^{\text{AuCl}_4^-} / K_{\text{Pic}^-}^{\text{Cl}^-} = 2.23 \cdot 10^3 \text{ (2 балла)}.$$

5. Из водного раствора экстрагируются только комплексные анионы, поскольку связанные хлорид-ионы уже присутствуют в органической фазе в максимальной концентрации. В водной фазе должно остаться 0.01% золота, $[\text{AuCl}_4^-]_{\text{aq}} = 1.00 \cdot 10^{-8} \text{M}$. В водный раствор за счет обмена перейдут хлорид-ионы, и их общая концентрация станет равна $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 0.0100 + 0.9999 \cdot 10^{-4} = 1.010 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Пусть необходимый объем органической фазы равен V . В органическую фазу экстрагируется $n(\text{Au}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{M} \cdot 0.9999 \cdot 0.1 \text{ л} = 9.999 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$.

$$[\text{KtAuCl}_4]_{\text{o}} = \frac{9.999 \cdot 10^{-6}}{V}, \quad \frac{\frac{9.999 \cdot 10^{-6}}{V} \cdot 1.010 \cdot 10^{-2}}{\left(0.05 - \frac{9.999 \cdot 10^{-6}}{V}\right) \cdot 1.00 \cdot 10^{-8}} = 2.23 \cdot 10^3,$$

$$[\text{KtCl}]_{\text{o}} = 0.050 - \frac{9.999 \cdot 10^{-6}}{V},$$

откуда $V = 90.7 \text{ мл}$ (4.5 балла).

Задача 3 (авторы Иванов Д.Т., Бибин А.В.)

1. Сульфаты бария, стронция и свинца нерастворимы в воде, а вольфрам образует нерастворимую вольфрамовую кислоту, поэтому эти металлы окажутся в осадке после обработки образца серной кислотой. В растворе остаются сульфаты иттрия и цезия. После обработки раствора гидроксидом натрия в осадок выпадет гидроксид иттрия, ион цезия же останется в растворе. Таким образом, под **F** зашифрован цезий, под **E** – иттрий.

При обработке осадка 1 (Sr, Pb, W, Ba) щелочью в осадке останутся барий и стронций, тогда как вольфрам и свинец перейдут в раствор в виде вольфрамата и плюмбита. После обработки раствора 2 карбонатом аммония концентрация гидроксид-ионов будет снижена за счет связывания их ионами аммония, и свинец из плюмбита будет осажден в виде основного карбоната (элемент **C** – свинец), а в растворе 5 останется вольфрам (элемент **D**).

При обработке раствора 4 раствором хромата в осадок выпадает хромат бария (элемент **A**). Хромат стронция (элемент **B**) тоже малорастворим, но его произведение растворимости значительно выше, чем хромата бария, поэтому он выпадает только при $\text{pH} > 7$ (по 0.25 балла за каждый правильный элемент, всего 1.5 балла).

2. Образование осадка 1:



Растворение осадка 1 (по 0.5 балла за реакцию):



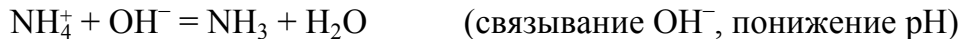
Растворение осадка 2 (неоднократная обработка сульфатов Ba и Sr содовым раствором позволяет перевести их в карбонаты, которые затем растворяют в кислоте):



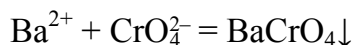
(1 балл за реакции растворения осадка 2)



Образование осадка 4:

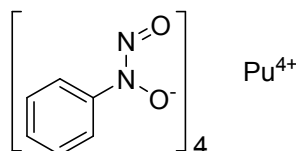


Образование осадка 5 (0.5 балла, всего 5.5 баллов за п. 2):



3. $^{239}\text{Pu} \rightarrow ^{240}\text{Pu}$ и $^{240}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Pu}$ – (n, γ) реакции, в которых происходит захват одного нейтрона с испусканием γ -излучения; $^{241}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Am}$ – β^- -распад; $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ – α -распад (по 0.25 балла за реакцию, всего 1 балл).

4. (1 балл за правильную структуру)



5. По приведенным в условии данным можно найти мольную долю изотопа ^{241}Pu . Так как β^- -распад не приводит к изменению массы образца, а (n, γ) реакции не протекают (т.к. источников нейтронов в образце нет), то изменение массы образца обусловлено α -распадом ^{241}Am : $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np} + \alpha$

$m(\alpha) = m_2 - m_3$; $N(^{237}\text{Np}) = \frac{m_2 - m_3}{4} \cdot N_A = 3.01 \cdot 10^{19}$ частиц. Так как и ^{237}Np , и ^{241}Am образуются из ^{241}Pu , можно записать $N(^{237}\text{Np}) + N(^{241}\text{Am}) + N(^{241}\text{Pu}) = N_0(^{241}\text{Pu})$, где $N_0(^{241}\text{Pu})$ – начальное содержание ^{241}Pu в образце,

$N(^{241}\text{Pu}) = N_0(^{241}\text{Pu}) \cdot e^{-\lambda_{\text{Pu}} t}$ – количество нераспавшегося ^{241}Pu , а

$N(^{241}\text{Am}) = N_0(^{241}\text{Pu}) \frac{\lambda_{\text{Pu}}}{\lambda_{\text{Am}} - \lambda_{\text{Pu}}} (e^{-\lambda_{\text{Pu}} t} - e^{-\lambda_{\text{Am}} t})$ – количество нераспавшегося ^{241}Am .

Значения констант распада λ для плутония и америция (если время измерено в годах) будут равны, соответственно, 0.05251 и 0.001513. Тогда для $t = 25$ лет получим:

$$N_0(^{241}\text{Pu}) = \frac{N(^{237}\text{Np})}{1 - e^{-\lambda_{\text{Pu}} t} - \frac{\lambda_{\text{Pu}}}{\lambda_{\text{Am}} - \lambda_{\text{Pu}}} (e^{-\lambda_{\text{Pu}} t} - e^{-\lambda_{\text{Am}} t})} = 1.82 \cdot 10^{21}.$$

Тогда $m(^{241}\text{Pu}) = \frac{N_0(^{241}\text{Pu})}{N_A} \cdot M(^{241}\text{Pu}) = 0.7286$ г, а $x(^{241}\text{Pu}) = \frac{m(^{241}\text{Pu})}{m_1} = 24.3\%$.

Количество ^{240}Pu найдем, используя соотношение $x = 0.0168y^2$: $y(^{240}\text{Pu}) = \sqrt{\frac{24.3}{0.0168}} = 38.0\%$

Отсюда $z(^{239}\text{Pu}) = 100\% - 24.3\% - 38.0\% = 37.7\%$ (4.5 балла за решение и по 0.5 балла за правильное процентное содержание каждого изотопа).

РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Розанцев Г.М.)

$$1. \quad \text{Me} \rightarrow \text{MeCl}_n \quad \frac{3.90}{M_{\text{Me}}} = \frac{4.79}{0.9(M_{\text{Me}} + 35.5n)} \quad M_{\text{Me}} = 97.4n$$

при $n = 2$, $M_{\text{Me}} = 194.8$ г/моль; $\text{Me} - \text{Pt}$, $\text{MeCl}_n - \text{PtCl}_2$, $\text{B} - \text{H}_2\text{PtCl}_4$ (2 балла).

$$\text{A, C и D} - \text{Pt}_a(\text{NH}_3)_b\text{Cl}_c, \text{ тогда } \nu_{\text{Pt}} : \nu_{\text{N}} = \nu_{\text{Pt}} : \nu_{\text{NH}_3} = \frac{65.0}{195} : \frac{9.33}{14} = 1 : 2; a = 1, b = 2, c = 2$$

(с учетом степени окисления +2 у Pt).

Эмпирическая формула $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, молекулярная $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_n$ (1 балл).

Для C, $\Delta t_c = \frac{1000 \cdot m \cdot K}{M_c \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}$; для бинарного электролита A изотонический коэффициент

$$i = 0.9 \cdot (2 - 1) + 1 = 1.9, \text{ а } \Delta t_A = \frac{1.9 \cdot 1000 \cdot m \cdot K}{M_A \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}, \frac{\Delta t_A}{\Delta t_c} = \frac{1.9 \cdot 1000 \cdot m \cdot K \cdot M_c \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_A \cdot 1000 \cdot m \cdot K \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$0.9 = \frac{1.9M_c}{M_A}, M_A = 2.1M_c, \text{ значит } n = 2 \text{ (1 балл).}$$

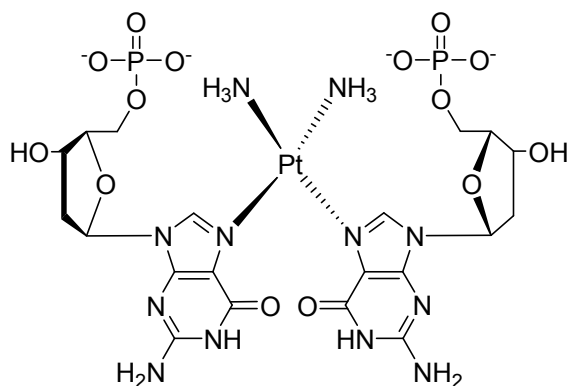
Молекулярные формулы C и D – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, A – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (с учетом к.ч. = 4 и правильной формы катиона и аниона) (1 балл, всего 5 баллов).

2. Гибрилизация dsp^2 – квадрат (0.5 балла)

В A – обычные длины связей $\text{Pt}-\text{N} = 2.00 \text{ \AA}$; $\text{Pt}-\text{Cl} = 2.33 \text{ \AA}$; в C за счет транс-влияния связи отличаются от обычных $\text{Pt}-\text{N} = 2.07 \text{ \AA}$; $\text{Pt}-\text{Cl} = 2.25 \text{ \AA}$ (0.5 балла); а в D связи $\text{Pt}-\text{N}$ и $\text{Pt}-\text{Cl}$ обычные (за структуры 2 балла, всего 3 балла):

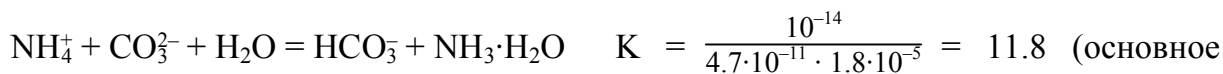
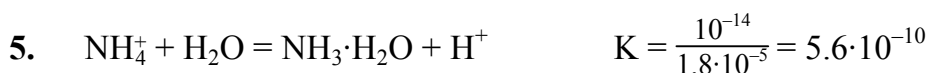


3. Структурная формула комплекса, ингибирующего рост раковых клеток (1 балл):



4. $\text{Pt} + \text{Cl}_2 = \text{PtCl}_2$; $\text{PtCl}_2 + 2\text{Cl}^- = \text{PtCl}_4^{2-}$ (красный анион)



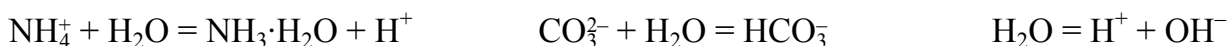


равновесие, самая большая K). (0.5 балла)

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = x \text{ M}; [\text{NH}_4^+] = 0.2 - x \text{ M}; [\text{CO}_3^{2-}] = 0.1 - x \text{ M}.$$

$$K = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x^2}{(0.2-x)(0.1-x)} = 11.8 \quad [\text{NH}_4^+] = 0.107 \text{ M}; [\text{CO}_3^{2-}] = 0.007 \text{ M}.$$

Для расчета pH следует рассмотреть равновесия:

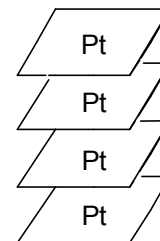


$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_w \cdot [\text{NH}_4^+]}{K_b \cdot [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_2}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_b \cdot [\text{NH}_4^+] + K_w \cdot K_b \cdot K_2}{K_b \cdot K_2 + [\text{CO}_3^{2-}] \cdot K_b}} = 6.3 \cdot 10^{-10} \text{ M}; \text{pH} = 9.2 \quad (1 \text{ балл, всего 2 балла})$$

6. Квазиодномерная структура с цепочкой атомов Pt:

В случае **A** образуется связь Pt–Pt (короткое расстояние **Me–Me** = 3.24 Å). Орбитали, участвующие в образовании связи Pt–Pt, уменьшают запрещенную зону и электропроводность растет (1 балл).



7. Образование связей Pt–Pt уменьшает Δ и увеличивает длину поглощенного света. В результате поглощения в красном диапазоне возникает дополнительная зеленая окраска (1 балл).

Задача 2 (авторы Розанцев Г.М., Шварцман В.Е.)

1. Цвет неметалла в твердой фазе (серый) и в растворе коричневый (полярный растворитель), фиолетовый (неполярный растворитель) указывают на иод. Тогда

$$Y + \frac{n}{2} \text{I}_2 = Y\text{I}_n \quad \frac{1.985}{M_Y} = \frac{2.512 \cdot 2}{253.8 \cdot n}, \quad M_Y = 100.3n; \quad n = 2, \quad M_Y = 200.6 \text{ г/моль}$$



$$v_{\text{KI}} = \frac{3.286}{166} = 0.0198 \text{ моль}, \quad v_{\text{HgI}_2} = \frac{4.497}{454.4} = 0.0099 \text{ моль}; \quad v_{\text{KI}} : v_{\text{HgI}_2} = 2 : 1, \quad \mathbf{B} - \text{K}_2\text{HgI}_4.$$

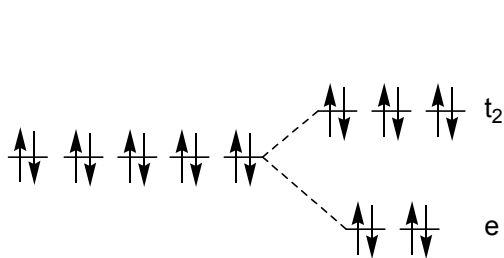
$$v_{\text{K}_2\text{HgI}_4} : v_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0.0099 : \frac{4.942}{249.7} = 1 : 2, \quad \mathbf{A} - \text{Cu}_2\text{HgI}_4 \quad (4 \text{ балла}).$$



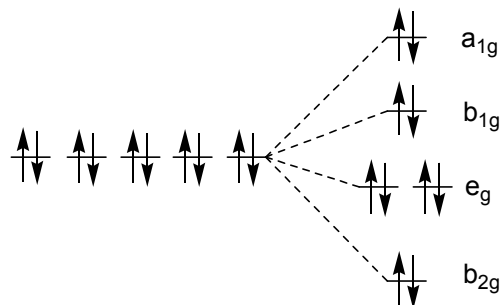
(за реакции 3 балла, всего 7 баллов)

2. $\text{HgI}_2(\text{к}) = \text{HgI}_2(\text{ж}) \quad \Delta H^0 = 102.7 - 105.4 = -2.7 \text{ (кДж/моль)} \quad (1 \text{ балл})$
 $\Delta S^0 = 177.3 - 184.0 = -6.7 \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)} \quad (1 \text{ балл}); \quad T = \frac{2700}{6.7} = 403\text{К} \text{ (130}^\circ\text{С)} \quad (1 \text{ балл})$

3. **D(к) – тетраэдр** **D(ж) – тетрагональная бипирамида**

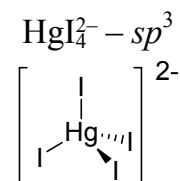


(1 балл)



(1 балл, всего 2 балла)

4. Термохромизм не зависит от перехода $e - t_2$, т.к. d -орбитали полностью заполнены (Hg^{2+} , $\text{Cu}^+ - d^{10}$). Термохромизм не вызван переносом заряда с Γ на Hg^{2+} , т.к. у **B** нет окраски.



- Термохромизм связан с переносом заряда Hg^{2+} , $\text{Cu}^+ - \text{Hg}^+$, Cu^{2+} , т.к. в $\text{Cu}_2\text{HgI}_4(\text{к})$ и $\text{Cu}_2\text{HgI}_4(\text{кор})$ разные расстояния $\text{Hg} - \text{Cu}$ (2 балла, всего 3 балла).

(1 балл)

Задача 3 (автор Панин Р.В.)

1. $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ (1 балл)

2. Реакция, по сути, представляет собой обычную реакцию окисления перманганатом калия перекиси водорода в кислой среде с той лишь разницей, что образующийся в качестве промежуточного продукта $\text{Mn}(+4)$ не восстанавливается дальше, а связывается в гетерополианион.

Чтобы установить формулу гетерополисоединения, необходимо провести следующие вычисления: $M_{\text{смеси}} = D \cdot M(\text{C}_2\text{H}_2) = 2/3 \cdot 26 = 17.33 \text{ г/моль}$

При термоллизе не происходит изменения степеней окисления элементов. Исходя из этого, мы можем предположить, что два газа, которые выделяются в реакции, являются аммиаком и водой. Это согласуется также и с тем, что $M_{\text{смеси}}$ меньше 18 г/моль, т.е. у одного из газов смеси молярная масса меньше 18 г/моль.

Зная $M_{\text{смеси}}$, можем определить ее состав:

$$M_{\text{смеси}} = \chi(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) + \chi(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \quad \chi(\text{NH}_3) + \chi(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

Решая эту систему уравнений из двух уравнений с двумя неизвестными находим, что $\chi(\text{NH}_3) = 2/3$; $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 1/3$.

Следовательно, на 2 моль NH_3 приходится 1 моль H_2O . Из этого следует, что на 1 моль атомов N приходится 4 моль атомов H. Это позволяет сделать предположение, что исходное соединение содержало катионы аммония NH_4^+ .

Теперь найдем соотношение атомов марганца и молибдена в гетерополи-соединении **D** (0.5 балла):

$$\text{Mn}_a\text{Mo}_b \quad a : b = \frac{w(\text{Mn})}{M(\text{Mn})} : \frac{w(\text{Mo})}{M(\text{Mo})} = 0.065 : 0.585 = 1 : 9, \text{ т.е. } \text{MnMo}_9$$

Если предположить, что в состав гетерополисоединения **D** входит один атом марганца, то в общем виде можно записать соединение **D**: $(\text{NH}_4)_y\text{MnMo}_9\text{O}_z$.

Выразим z : по принципу электронейтральности число атомов кислорода в данном соединении должно быть $z = \frac{y}{2} + 2 + 9 \cdot 3 = \frac{y}{2} + 29$. **D** – $(\text{NH}_4)_y\text{MnMo}_9\text{O}_{(y/2+29)}$

На атомы азота, водорода и кислорода суммарно по массе приходится: $100 - 3.57 - 56.13 = 40.3\%$. Поэтому мы можем найти значение y :

$(\text{NH}_4)_y\text{O}_{(y/2+29)}\text{MnMo}_9$. Соотношение фрагмента $(\text{NH}_4)_y\text{O}_{(y/2+29)}$ и MnMo_9 :

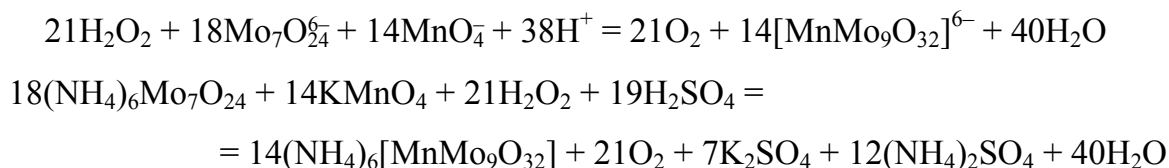
$$1 : 1 = \frac{w((\text{NH}_4)_y\text{O}_{(y/2+29)})}{M((\text{NH}_4)_y\text{O}_{(y/2+29)})} \cdot \frac{w(\text{MnMo}_9)}{M(\text{MnMo}_9)} = \frac{40.3}{18y + 29 \cdot 16 + 8y} \cdot \frac{59.7}{919} \quad y = 6 \quad (1.5 \text{ балла})$$

Итак, формула гетерополисоединения имеет вид $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]$

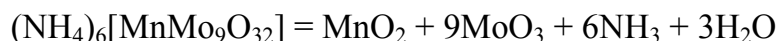
Примечание: можно предложить и другое решение. По принципу электронейтральности (см. выше) $z = y/2 + 29$. Принимая во внимание, что 3.57% соответствуют массе 54.94 (один атом марганца), то 40.3% соответствует массе 620.19. Отсюда можно записать второе уравнение: $18.04y + 16z = 620.19$. Решая систему уравнений:

$$\begin{cases} z = y/2 + 29 \\ 18.04y + 16z = 620.19 \end{cases}, \text{ получаем } y = 6, z = 32.$$

Теперь можно записать уравнение реакции образования гетерополисоединения (1 балл):

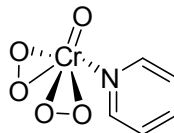
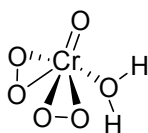


Реакция термоллиза (0.5 балла, всего 4 балла):

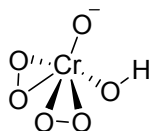


3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{CrO}_6 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1 балл)

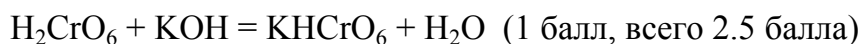
Нетрудно догадаться, что аддукт с пиридином имеет формулу $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Тогда становится очевидным, что H_2CrO_6 – это $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$. Данные ПМР-спектроскопии подтверждают, что H_2CrO_6 не содержит гидроксильных групп. Структурные формулы можно представить следующим образом (по 0.5 балла, всего 2 балла):



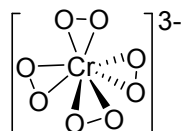
4. Мольное отношение Cr : К в соли **A** равно $\frac{0.276}{52} : \frac{0.208}{39.1} = 0.0053 : 0.0053 = 1 : 1$, также известно, что соединение содержит и водород. Поэтому можно предположить, что в сильнощелочной среде имеет место частичное депротонирование H_2CrO_6 с образованием $KHCrO_6$ (соль **A**) (1 балл за формулу, 0.5 балла за строение):



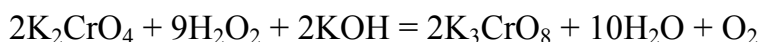
Тогда уравнение реакции синтеза **A** может быть записано следующим образом:



5. Аналогичные п. 5 рассуждения показывают, что соотношение числа атомов $Cr : K : O = \frac{17.5}{52} : \frac{39.5}{39.1} : \frac{100 - 17.5 - 39.5}{16} = 0.3365 : 1.0102 : 2.6875 = 1 : 3 : 8$. Вспоминая, что пероксидные соединения *d*-металлов в щелочной среде, как правило, содержат анионные группировки $[M(O_2^{2-})_4]^{z-}$, то можно предположить, что соль **B** имеет состав $K_3[Cr(O_2)_4]$, т.е. K_3CrO_8 . Анион CrO_8^{3-} имеет форму додекаэдра (1 балл за формулу, 0.5 балла за строение):

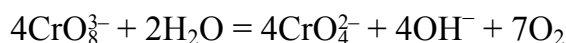


Синтез K_3CrO_8 производится по реакции (1 балл, всего 2.5 балла):



6. Поскольку речь идет о пероксидных соединениях, очевидно, что имеется в виду кислород O_2 (1 балл).

Как известно, степень окисления хрома +5 в водном растворе неустойчива, а степень окисления +6 в кислой среде менее стабильна, чем в щелочной. Поэтому логично предположить, что в щелочной среде будет идти окисление до высшей степени окисления, а в кислой среде будет образовываться $Cr(+3)$.



Видно, что на 2 моль CrO_8^{3-} во второй реакции выделяется 5 моль O_2 , а в первой 3.5 моль O_2 , то есть на $(1.5 / 5) \cdot 100\% = 30\%$ меньше (2 балла, всего 3 балла).