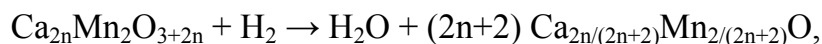


РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Серяков С.А.)

1. Как нетрудно увидеть, при переходе от ряда $\text{Ca}_{2n}\text{Mn}_2\text{O}_{3+2n}$ к ряду $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ катионный состав не меняется, значит $x = 2/(2n+2)$, уравнение реакций восстановления:



$$M_r(\text{Ca}_{2n}\text{Mn}_2\text{O}_{3+2n}) = M_r(\text{O}) \cdot 100\% / \Delta m_{\text{обп}}\% \text{ и}$$

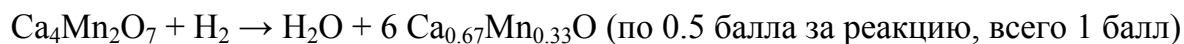
$$n \approx [M_r(\text{Ca}_{2n}\text{Mn}_2\text{O}_{3+2n}) - M_r(\text{Mn}_2\text{O}_3)] / M_r(\text{CaO}), \text{ тогда}$$

$$M_r(\mathbf{A1}) = 269.8 \text{ г/моль} \quad n = 1 \quad \mathbf{A1} = \text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5 \quad \mathbf{A2} = \text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$$

$$M_r(\mathbf{B1}) = 380.9 \text{ г/моль} \quad n = 2 \quad \mathbf{B1} = \text{Ca}_4\text{Mn}_2\text{O}_7 \quad \mathbf{B2} = \text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$$

(по 0.5 балла за вещество, всего 2 балла)

2. Уравнения реакций:



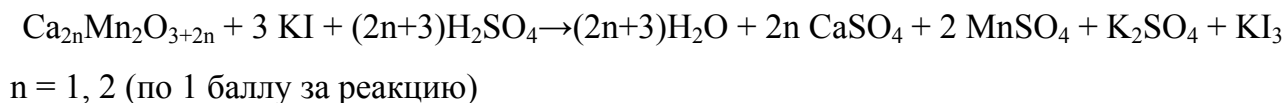
3. а) Например, гомологические ряды алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и сульфанов H_2S_n (0.5 балла)

б) Разница между n и $n+1$ членами - Ca_2O_2 . (0.5 балла)

4. а) Степень окисления Mn +3, электронная конфигурация $3d^4$. (0.5 балла)

б) Для d -элементов, с электронной конфигурацией, отличной от d^0 , d^5 , d^{10} , характерно искаженное октаэдрическое координационное окружение, благоприятствующее уменьшению отталкивания лигандов и d -электронов. (0.5 балла)

Уравнения реакций, лежащих в основе иодометрического определения Mn^{+3} :



Первая реакция – растворение образца, вторая – окислительно-восстановительное титрование выделившегося в ходе первой реакции иода, с использованием крахмала в качестве индикатора конечной точки титрования.

(всего 3.5 балла)

5. а) По рисунку: $a = 2 \cdot (R_{\text{катион}} + R_{\text{анион}})$, откуда $R_{\text{катион}} = 0.5 a - R_{\text{анион}}$

$$R(\text{Mn}^{2+}) = 2.22 \text{ \AA} - 1.40 \text{ \AA} = 0.72 \text{ \AA}, R(\text{Ca}^{2+}) = 2.40 \text{ \AA} - 1.40 \text{ \AA} = 1.00 \text{ \AA} \text{ (по 0.5 балла)}$$

б) Закон Вегарта также выполняется для крайних членов ряда (CaO и MnO), значит

$$\begin{cases} a_{MnO} = (p + k \cdot x)_{x=1} = p + k \cdot 1 = p + k \\ a_{CaO} = (p + k \cdot x)_{x=0} = p + 0 = p \end{cases}, \text{откуда } \begin{cases} p = a_{CaO} \\ k = (a_{MnO} - a_{CaO}) \end{cases} p = 4.80 \text{ \AA}, k = -0.36 \text{ \AA}.$$

(1 балл)

с) При восстановлении $Ca_2Mn_3O_8$ образуется $Ca_{0.4}Mn_{0.6}O$, $x = 0.6$,

$$a' = 4.80 \text{ \AA} - 0.6 \cdot 0.36 \text{ \AA} \approx 4.58 \text{ \AA}. \text{ (0.5 балла)}$$

d) Причина состоит в неустойчивости степени окисления Cr^{2+} и Fe^{2+} в структуре «NaCl». (1 балл) (ответы **v**, **vii**)

6. а) $M_r(x) = (1-x) \cdot 40.0 + x \cdot 54.9 = 14.9 \cdot x + 40.0$ г/моль. (0.5 балла)

б) $d(x) = 6.64 \cdot (14.9 \cdot x + 40.0) / (4.80 - 0.36 \cdot x)^3$. (1 балл)

с) $d(x_0) = 6.64 \cdot (14.9 \cdot 0.53 + 40.0) / (4.80 - 0.36 \cdot 0.53)^3 = 3.25$ г/см³. (0.5 балла)

7. а) $Mn^{2+} 3d^5$: $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.9$ м.Б. (0.5 балла)

б) когда все 6 вершин октаэдра MnO_6 будут связаны с октаэдрами CaO_6 – магнитное взаимодействие прекратится, кратность позиций кальция – 1/6 (по условию), число ионов Ca^{2+} в расчете на один октаэдр MnO_6 $N_{Ca} = 6 \cdot 1/6 = 1$, т.е. $x_{max} = 1/(1+1) = 0.5$. (1.5 балла)

Задача 2 (авторы Сычев Ю.Н., Андриуцэ Е.Н.)

1. В соответствии с правилом сдвига – стабильный изотоп цирконий, порядковый номер 40. (0.5 балла)

2. $\lambda_1 \times N_1 = \lambda_2 \times N_2 = \dots \lambda_i \times N_i$. (1 балл)

3. $a \times i$, где a – активность любого члена этого ряда. (0.5 балла)

4. С периодом полураспада ^{90}Sr – 28 лет. (0.5 балла)

5. Будет составлять половину от равновесной, т.е. 0.5. (2.5 балла)

6. Через 10 периодов полураспада (280 суток). (2.5 балла)

7. График – горизонтальная линия (параллельная оси абсцисс). (0.5 балла)

8. Определить скорость распада образца $(\frac{dN}{dt})$, число атомов ^{90}Sr в этом образце

(N). (0.5 балла)

9. Возможный вариант расчета:

$$\frac{dN}{dt} = a = \lambda N \quad T_{1/2} \times \lambda = 0.693 = \ln 2 \text{ (2.5 балла)}$$

10. Измерение правильнее проводить через время не менее 280 часов (см. 6) (1 балл)

11. I_2, Zr (грязный). (0.5 балла)

12. $Zr + 2I_2 \rightarrow ZrI_4$ (0.5 балла)

13. Электрическим током. (0.5 балла)

14. $ZrI_4 \rightarrow Zr + 2I_2$ (0.5 балла)

15. Вещества, образующие летучие иодиды при умеренных температурах, которые могут распадаться при высоких температурах. Например: Ti, Hf . (0.5 балла)

16. Такие реакции называются транспортными. (0.5 балла)

Задача 3 (автор Розанцев Г.М.)

1. $v_{Ba}:v_O = \frac{51.3}{137} : \frac{24.0}{16} = 0.375:1.5 = 1:4$; $C_A = \frac{m_A}{M_A V}$; $m_A = \frac{1.570}{0.98} = 1.602(\text{г})$;

$$M_A = \frac{1.602}{0.2 \cdot 0.03} = 267(\text{г/моль}) \text{ (0.25 балла).}$$

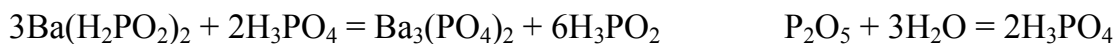
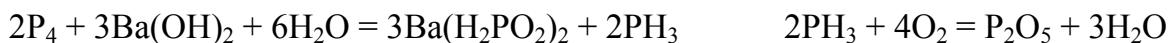
Так как при нагревании **A** образуется H_2O , то в составе **A** есть водород. Тогда формула **A**: $BaX_aH_bO_4$; $267 = 137 + 64 + aM_X + b$; $M_X = \frac{66 - b}{a}$. При действии на **A** кислоты

D образуется одноосновная кислота **F**. Значит a , как минимум, равно 2, а $M_X = 33 - 0.5b$. При $b = 4$ $M_X = 31(\text{г/моль})$ **X** — P. (0.25 балла)

(при $b = 2$ $M_X = 32$ — у серы нет соответствующей кислоты, а при $a = 3$ невозможно подобрать анион с водородом). Таким образом **A** — $Ba(H_2PO_2)_2$; **B** — белый фосфор (P_4 ,

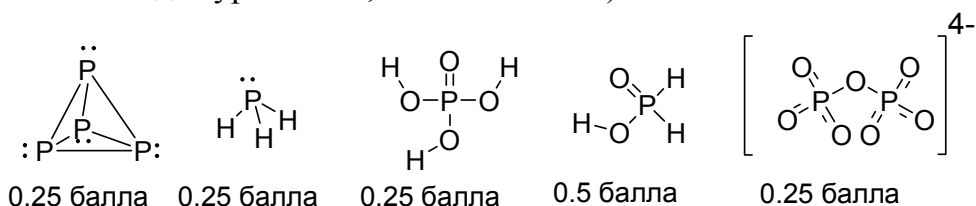
так как $v_B = v_C$); **C** — PH_3 ; **D** — H_3PO_4 ; **E** — фосфат ($xBaO \cdot yP_2O_5$; $61,2 = \frac{137x \cdot 100}{153x + 141y}$; $x = 2y$)

$Ba_2P_2O_7$; **F** — H_3PO_2 . (за каждую формулу **A-F** по 0.25 балла, всего 1.5 балла)

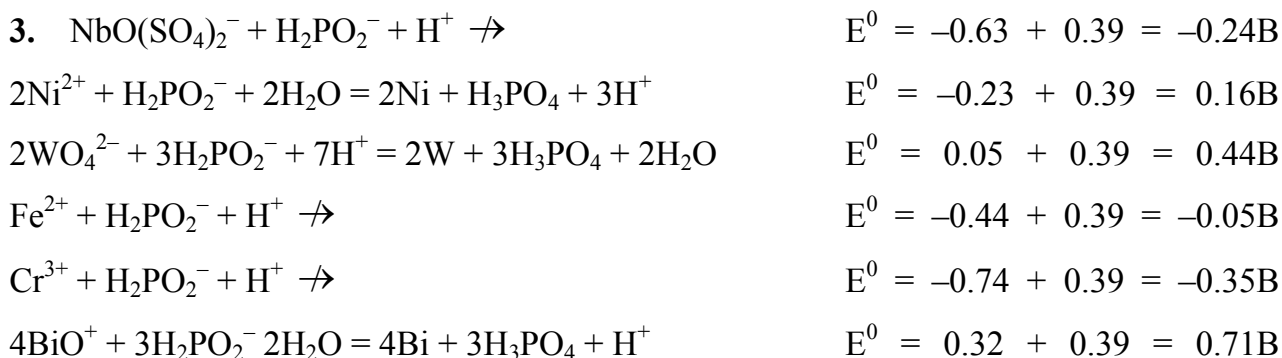


(по 0.25 балла за каждое уравнение, всего 1.5 балла)

2.



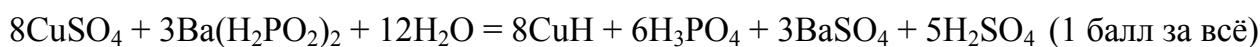
В H_3PO_2 две связи P—H ковалентные, практически неполярные. Они не диссоциируют, в отличие от связей O—H, которые заметно ионные (0.5 балла).



(всего 3балла)

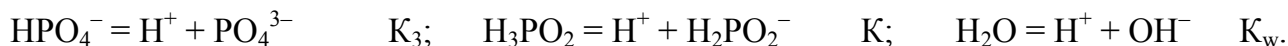
4. Так как $W_{\text{Cu}} \sim 100\%$, то вторым элементом может быть очень легкий водород

$(\text{Cu}_x\text{H}_y): \frac{64x \cdot 100}{64x + y} = 98.46 \quad x = y \quad \mathbf{G} — \text{CuH};$



5. $v_A = \frac{1.570}{267} = 5.88 \cdot 10^{-3}$ (моль); $v_{\Gamma} = 8 \cdot 10^{-2} \cdot 0.0495 = 3.96 \cdot 10^{-3}$ (моль);

N	$2\text{H}_3\text{PO}_4$	$+ 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$= \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$+ 6\text{H}_3\text{PO}_2$
	0.00396	0.00588	0	0
	0.00392	0.00588	0.00196	0.01176
	0.00004	0	0.00196	0.01176
C	$\frac{4 \cdot 10^{-5}}{0,0495} = 8.08 \cdot 10^{-4}$			$\frac{0.01176}{0.0495} = 0.2376$
	(0.5 балла)			(0.5 балла)



$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_2^-] + [\text{OH}^-] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$

$[\text{H}^+] = \frac{C_{\Gamma} (K_1[\text{H}^+]^2 + 2K_1K_2[\text{H}^+] + 3K_1K_2K_3)}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} + \frac{K_1C_E}{K_1 + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ (2.5 балла);

Так как $K_d \gg K_w$, а $C_F \gg C_D$, то pH определяется диссоциацией F. Тогда:

$[\text{H}^+] \approx \frac{C_E \cdot K}{K + [\text{H}^+]};$

$[\text{H}^+]^2 + 5,9 \cdot 10^{-2}[\text{H}^+] - 1,4 \cdot 10^{-2} = 0;$

$[\text{H}^+] = 0,09244 \quad \text{pH} = 1,03$ (1 балл).



В отличие от PH_3 , P_2H_4 воспламеняется и частично сгорает до красного фосфора.

РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Беклемишев М.К.)

1, 2. Рассчитаем количество брома, выделившегося при стандартизации раствора А после реакции с КВг. Реакция:



(После достижения точки эквивалентности образуется осадок Hg_2Br_2) Т.е. 2 моль бромидов эквивалентны 1 моль Hg_2^{2+} . В таком случае количество выделившегося брома в пересчете на бромид *фактически* составило:

$$2C_{\text{Hg}} \times V_{\text{Hg}} = 2 \times 0.1000 \times 4.80 \times 10^{-3} = 9.60 \times 10^{-4} \text{ моль} \quad (0.5 \text{ балла}).$$

Поскольку препарат КВг был химически чистым, в качестве первого приближения будем считать, что он содержит 100% КВг. Тогда в аликвоте раствора бромидов калия *должно* содержаться:

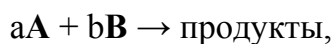
$$(m_{\text{КВг}}/M_{\text{КВг}}) \times 0.01 \text{ л} = 9.566 \times 0.01/119 = 8.039 \times 10^{-4} \text{ моль КВг},$$

т.е. выделилось брома в $9.60 \times 10^{-4}/8.04 \times 10^{-4} = 1.195 \approx 1.2$ раза больше, чем могло быть введено с КВг (даже при его 100%-ном содержании). Избыточный бром мог возникнуть только из вещества А. Допустим, А – бромат, тогда он окисляет бромид по уравнению:



т.е. 5 моль Вr^- эквивалентны 3 моль Вr_2 , или 1 моль Вr^- соответствует 1.2 моль Вr^0 , что и наблюдается.

Теперь проверим предположение о том, что А – бромат калия, используя данные о взаимодействии А и В. Если уравнение реакции записать в виде



то условие эквивалентности при титровании запишется в виде $an_{\text{В}} = bn_{\text{А}}$ (3)

($n_{\text{А}}$ и $n_{\text{В}}$ – число молей А и В). Учитывая, что $n_{\text{А}} = m_{\text{А}}/M_{\text{А}}$ и $n_{\text{В}} = m_{\text{В}}/M_{\text{В}}$ (где М – молекулярные массы), а также $m_{\text{А}} = C_{\text{А}}V_{\text{А}}$ из данных титрования, запишем (1) в виде:

$$M_{\text{А}} \times a/b = M_{\text{В}} \times m_{\text{А}}/m_{\text{В}} = M_{\text{В}} C_{\text{А}}V_{\text{А}}/m_{\text{В}} \quad (4)$$

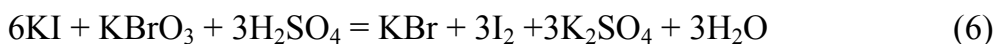
Поскольку при окислении В образуется иод, можно предполагать, что В – иодид. По условию, это соль калия, т.е. В = КI, $M_{\text{В}}=166$ г/моль, а стехиометрический коэффициент при А равен единице ($a = 1$). Подставляя известные величины в (4), получим:

$$M_{\text{А}}/b = 27.8 \quad (5)$$

Перебор значений b от 1 до 10 (в пределах возможного числа электронов, принимаемых одной частицей) дает ряд значений M_A :

27.8; 55.6; 83.4; 111.2; 139.0; 166.8; 194.6; 222.4; 250.2; 278.0

среди которых значение $166.8 \approx 167$ соответствует бромату калия. При этом $b = 6$, т.е. бромат восстанавливается до бромида, а не до брома (иначе было бы $b=5$). Таким образом, предположение о том, что **A** – бромат калия, удовлетворяет и первому условию задачи, а уравнение реакции между **A** и **B** следующее:



(1.5 балла за догадку о KBrO_3 + 1 балл за уравнение)

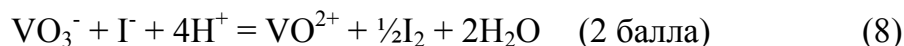
Реакция между **B** и пероксидом:



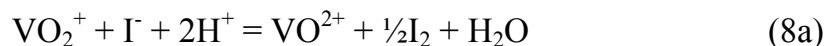
(1.5 б. за догадку о KI + 0.5 б. за уравнение)

Убедившись, что **A** – бромат, можно рассчитать содержание KBr в образце бромида калия. В соответствии со стехиометрией реакции, бромиду эквивалентно только $5/6$ выделившегося брома, или $5/6 \times 9.60 \times 10^{-4} = 8.00 \times 10^{-4}$ моль Br^0 . По теории должно быть 8.039×10^{-4} моль, т.е. фактическое содержание KBr в препарате составляет $8.00 / 8.04 = 99.5\%$ (1.5 балла).

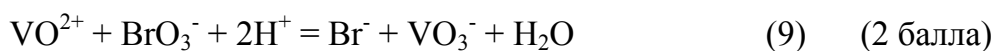
3. а) Каталитическое действие ванадия может проявиться, если он будет взаимодействовать с одним из участников реакции, образуя соединение, реагирующее со вторым участником, причем все это будет происходить быстрее, чем прямая реакция **A** + **B**. Поскольку в ванадате(V) ванадий окислиться не может, можно предполагать, что он восстанавливается, т.е. взаимодействует с иодидом, например, по реакции:



Другой вариант записи этого же процесса (т.к. в кислой среде существует некоторое количество диоксованадия):



Далее ванадий(V) регенерируется окислением ванадила броматом:



Подразумевается, что в реальности записанные реакции также многостадийны.

б) В соответствии со стехиометрией реакции (6), $20 \text{ мл} \times C_B$ моль/л **B** = $15 \text{ мл} \times 6 \times 0.01$ моль/л **A**, откуда $C_B = 0.9/20 = 4.50 \times 10^{-2} \text{ М}$ (1 балл).

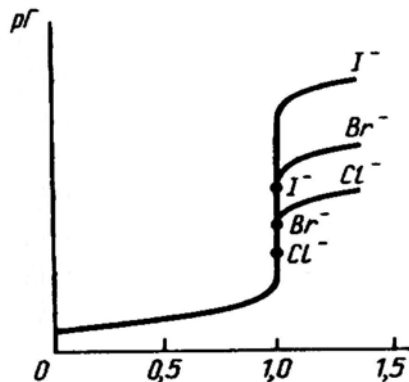
в) По кинетическому закону действия масс, скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ. Поскольку от опыта 1 к опыту 2 изменяется только концентрация ванадия, а концентрации остальных компонентов постоянны, последние можно включить в константу скорости. Независимо от того, какая из реакций (8, 9) наиболее медленная, скорость суммарной реакции (6) можно выразить, как $w = \text{const} \times [V(V)]$,

т.е. скорость должна быть пропорциональна первой степени концентрации ванадия C_V . Поскольку без катализатора реакция практически не идет, при $C_V = 0$ скорость реакции $w = 0$, т.е. график зависимости $w = f(C_V)$ проходит через начало координат.

Таким образом, $w_1 = \text{const} \times C_{V1}$ и $w_2 = \text{const} \times C_{V2}$, откуда $w_1/w_2 = C_{V1}/C_{V2}$ и $C_{V2} = C_{V1} \times w_2/w_1 = 0.1 \text{ мг/л} \times 26/33 = 0.079 \text{ мг/л}$ (1.5 балла).

Задача 2 (автор Кебец П.А.)

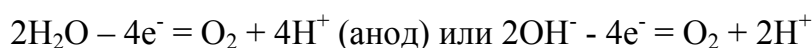
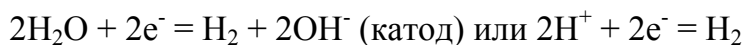
1. В данном случае имеет место осадительное титрование галогенид-ионов ионами серебра, генерируемыми из серебряного электрода. При одинаковых концентрациях титруемого иона скачок титрования тем выше, чем меньше произведение растворимости осадка. Величины $[Г^-]_1$ до начала титрования для всех трех солей равны, а в перетитрованном растворе (после точки эквивалентности) концентрация галогенида $[Г^-] = \text{PP}(\text{AgГ})/[\text{Ag}^+]$. При равной степени перетитрованности, т.е. при равных избыточных $[\text{Ag}^+]$, остаточная концентрация галогенида пропорциональна $\text{PP}(\text{AgГ})$. Соответственно, чем ниже значение $\text{PP}(\text{AgГ})$, тем меньше $[Г^-]$ и тем выше pГ_2 и разница $\text{pГ}_2 - \text{pГ}_1$ (являющаяся мерой скачка титрования). (2 балл).



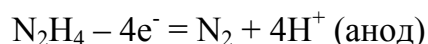
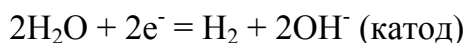
Уравнения реакций (1.5 балла):



2. А. При электрохимическом разложении воды протекают следующие процессы на электродах (1 балл):



В. При электрохимическом разложении гидразина на электродах протекают следующие процессы (2 балла):

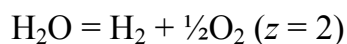


Закон Фарадея можно записать следующим образом:

$$Q = n \cdot z \cdot F,$$

где Q – количество израсходованного электричества, Кл; n – количество вещества, подвергшегося электрохимической реакции, моль; z – число электронов, участвующих в реакции в расчете на 1 молекулу вещества подвергшегося электрохимическому превращению; F – постоянная Фарадея.

Определим количество электричества, пошедшего на титрование (x), исходя из данных для водородно-кислородного кулометра:

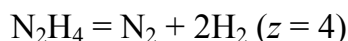


$$9.65 \cdot 10^4 \times 2 \text{ Кл} \quad - \quad 33600 \text{ см}^3$$

$$x \text{ Кл} \quad - \quad 16.8 \text{ см}^3,$$

$$\text{откуда } x = 96.5 \text{ Кл}$$

Определим объем газа (y), образовавшегося при использовании азотно-водородного кулометра. Разложение гидразина протекает в соответствии с реакцией:



$$9.65 \cdot 10^4 \times 4 \text{ Кл} \quad - \quad 67200 \text{ см}^3$$

$$96.5 \text{ Кл} \quad - \quad y \text{ см}^3,$$

$$y = 16.8 \text{ см}^3 \text{ (2 балла)}$$

$$\text{С. } n(\Gamma) = 96.5 \text{ Кл} / 9.65 \cdot 10^4 \text{ Кл} = 0,001 \text{ моль.}$$

Галогенид ионы оттитровываются в порядке соответствующем увеличению ПР(AgГ): Γ^- , Br^- , Cl^- . Исходя из стереохимии всех трех реакций осаждения 1:1, количества галогенид ионов в растворе пропорциональны времени титрования до точки эквивалентности: $n(\text{Cl}^-):n(\text{Br}^-):n(\Gamma^-) = 5:3:2$. Таким образом, $n(\text{Cl}^-) = 0.0005$ моль, $n(\text{Br}^-) = 0.0003$ моль, $n(\Gamma^-) = 0.0002$ моль и, соответственно, концентрации солей в растворе равны 0.25, 0.15 и 0.10 моль/л (3 балла).

Пусть в растворе присутствовали соли общей формулы $\text{Me}\Gamma_m$

$$0.025 \cdot 35.45 m + 0.015 \cdot 79.9 m + 0.01 \cdot 126.9 m + 0.05 \cdot M(\text{Me})/m = 4.5$$

$$0.05 \cdot M(\text{Me})/m = 4.5 - 3.35 m$$

$m = 1$, т.к. другие варианты не имеют смысла.

Отсюда $M(\text{Me}) = 23$, т.е. это были соли натрия (2 балл).

D. Силу тока можно рассчитать из уравнения (1.5 балла):

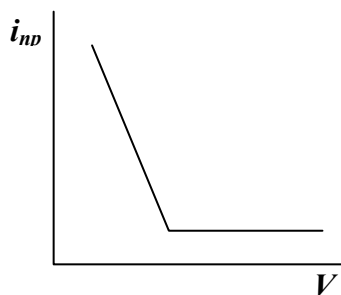
$$Q = I \cdot t \quad 96.5 = 600 \cdot I,$$

$$I = 0.16 \text{ A}$$

Задача 3 (автор Беклемишев М.К.)

1. Сначала в растворе присутствует электроактивный компонент – гексацианоферрат(II), поэтому регистрируемый ток окисления гексацианоферрата уменьшается по мере добавления цинка. После точки эквивалентности (т.э.) весь гексацианоферрат связан в осадок, а цинк электрохимически не активен при данном потенциале, поэтому ток более не меняется. Кривая приведена на рис. 4 (3 балла).

2. $2C_{\text{Fe}} \times V_{\text{Fe}} = C_{\text{Zn}} \times V_{\text{Zn}}$. Отсюда $C_{\text{Zn}} = 2 \times 0.0036 \times 5.0 / 2.5 = 0.0144 \text{ M}$ (2 балла).



3. Поскольку до т.э. тока нет, а восстанавливаться на электроде, согласно условию, должна только медь(II), она, вероятно, связывается в осадок либо восстанавливается титруемым веществом. Этому требованию отвечают олово(II), сульфит и иодид (по 1 баллу, всего 3 б.).

4. а) Для определения сульфида в присутствии оксалата **Рис. 4.** следует работать при потенциалах, при которых достигается предельный ток окисления сульфида, но еще не происходит разряда оксалата, т.е. около 0.5 В, как это видно из рис. 3 (1.5 балла). Вид получаемой при этом кривой приведен на рис. 4 (2 балла).

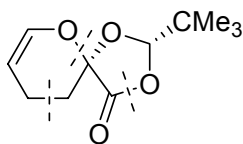
б) И оксалат, и сульфид разряжаются при потенциале выше 0.75 В (но не выше потенциала разложения воды) – например, 1.0 В (2 балла). Получили кривую титрования качественно такого же вида, как на рис. 4 (1.5 балла). (С количественной точки зрения кривая титрования $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{S}^{2-}$ будет отличаться, т.к. сила предельного тока в начале титрования будет выше, чем при потенциале 0.5 В, за счет большей концентрации электроактивных компонентов. Кроме того, нисходящий участок может быть не прямолинейным, поскольку осаждаются две различные соли.)

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

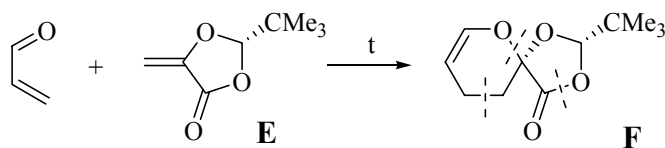
Задача 1 (автор Трушков И.В.)

1. Все три конечных продукта представляют собой циклические кетали, причем в двух случаях последней стадией, очевидно, является образование кетала внутримолекулярной циклизацией дигидроксикетона (или его реакционноспособного производного, например, дигидроксикетала).

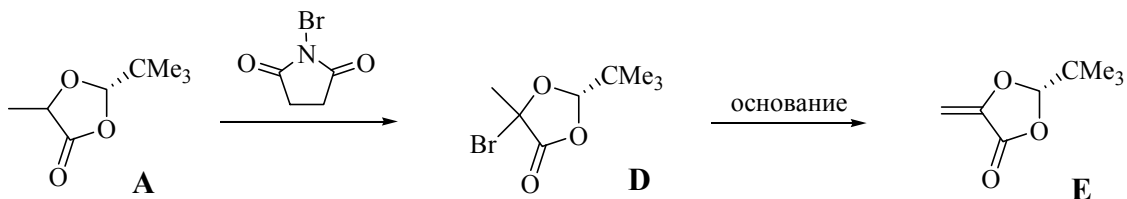
Начнем расшифровку схемы с синтеза соединения **F**. С учетом приведенного метода синтеза, эту молекулу можно разделить на три составляющих:



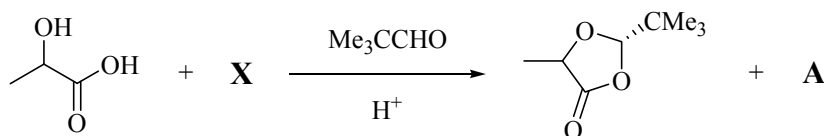
Действительно, последняя стадия синтеза **F** представляет собой взаимодействие между веществом **E** и акролеином. Образующийся продукт содержит шестичленный цикл, составной частью которого является акролеин. Видно, что **F** – продукт реакции Дильса-Альдера между акролеином (выступающим в качестве диеновой компоненты) и соответствующим алкеном **E**. Отсюда можно определить структуру **E** (1.5 балла):



Алкен **E** был получен из **A** с использованием последовательности реакций бромирование-дегидробромирование. Это позволяет определить формулы **A** и **D** (1.5 балла за каждую):

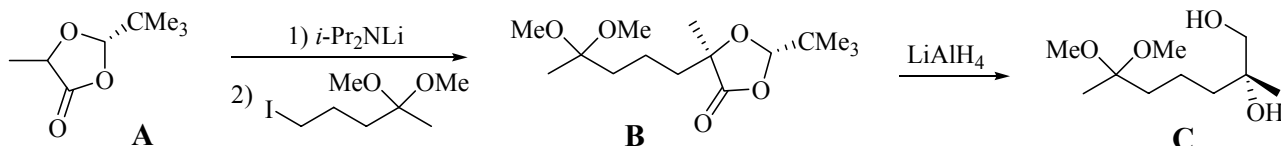


Соединение **A** (разновидность кетала) было получено из **X** в результате кислотно-катализируемой реакции с пивалевым альдегидом Me_3CCHO . Отсюда определяем, что исходное соединение **X** представляет собой D- или L-форму 2-гидроксипропионовой (молочной) кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. (1 балл)

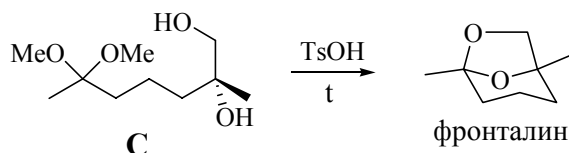


В природе образуются оба энантиомера молочной кислоты, хотя более известно образование D-изомера из D-глюкозы.

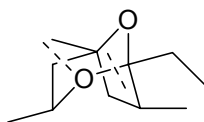
Обратимся теперь к синтезу фронталина. При обработке **A** диизопропиламидом лития и алкилировании енолят-иона образуется соединение **B**, восстановление которого алюмогидридом лития приводит к расщеплению сложноэфирной связи с образованием молекулы **C**, являющейся дигидроксикеталем.



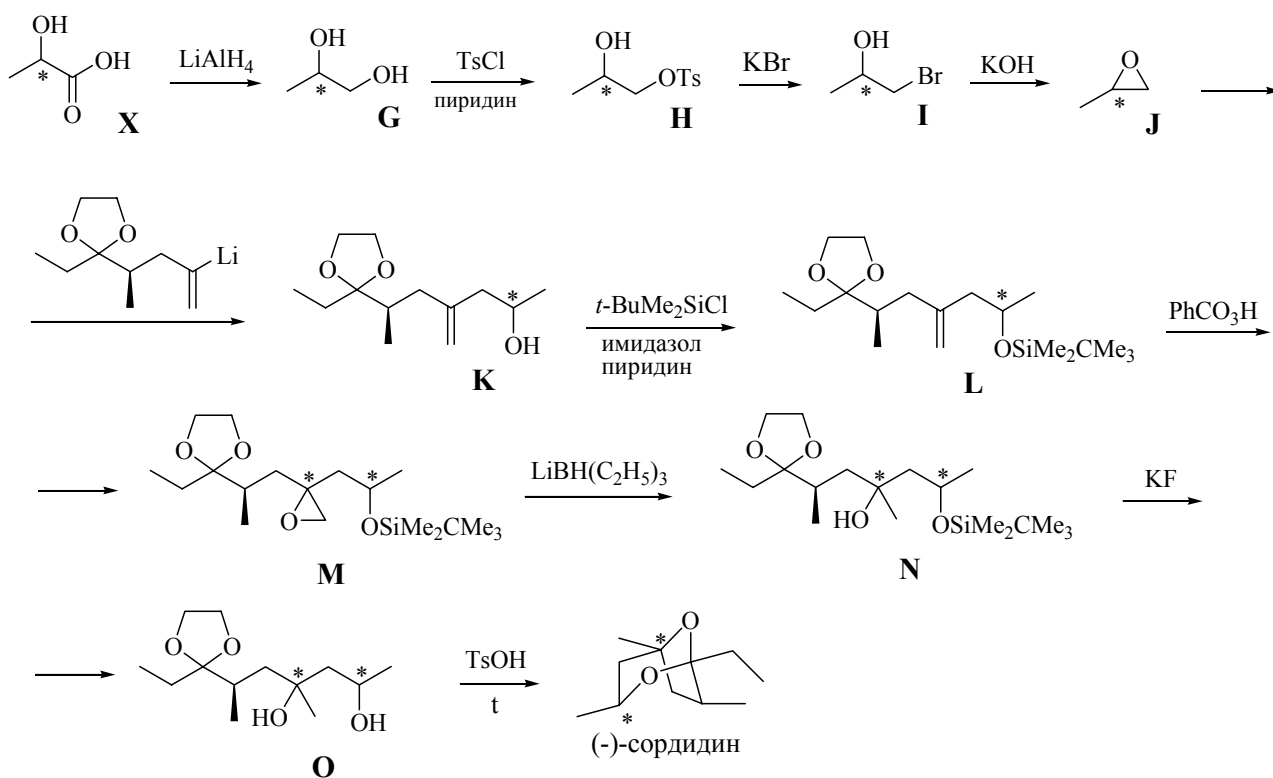
Обработка **C** *n*-толуолсульфокислотой приводит к расщеплению исходного кеталя и образованию нового (равновесие сдвигается в нужном направлении в результате отгонки относительно легко кипящего метанола и предпочтительности образования пяти- и шестичленных циклов). (структуры **B** и **C** – по 1.5 балла)



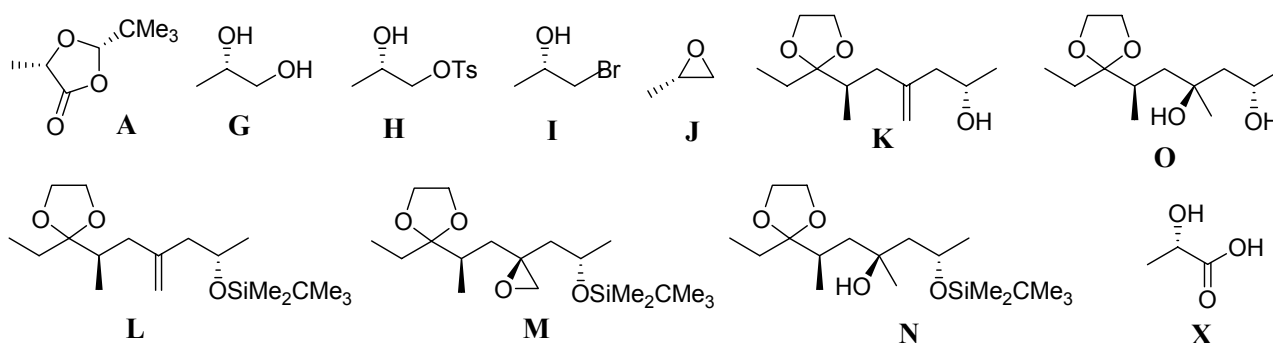
Стереохимию нового хирального центра в молекулах **B** и **C** можно однозначно вывести из структуры фронталина (при получении его из **C** стереохимия хирального центра не меняется). Эта стереохимия определяется хиральным центром, несущим *трет*-бутильную группу, но не исходной стереохимией молекулы молочной кислоты, т.к. при образовании енолят-иона возможна изомеризация хирального центра. Поэтому для определения точной стереохимии этого центра необходимо рассмотреть синтез (-)-сордидина, молекулу которого можно разделить на две составляющие – фрагмент молочной кислоты и углеродный скелет виниллитиевого реагента, использовавшегося для превращения **J** в **K**:



Расшифруем схему синтеза сордидина:



В ходе этих превращений стереохимия хирального центра в молекуле **X** и стереохимия вновь образованного хирального центра не изменяются. Поскольку абсолютная стереохимия хиральных центров в молекуле (-)-кордидина известна (*S* для центров, отмеченных звездочкой), получаем, что **X** – (*S*)-молочная кислота (1 балл); хиральный центр, образующийся при эпексидировании, также имеет (*S*)-конфигурацию. Теперь мы можем написать структуры соединений **A**, **G-O**, **X** (структуры **B-E** были определены нами ранее):



(по 0.5 балла за структуры **G-O**; всего 4.5 балла)

2. **X** – (*S*)-молочная кислота (1 балл).

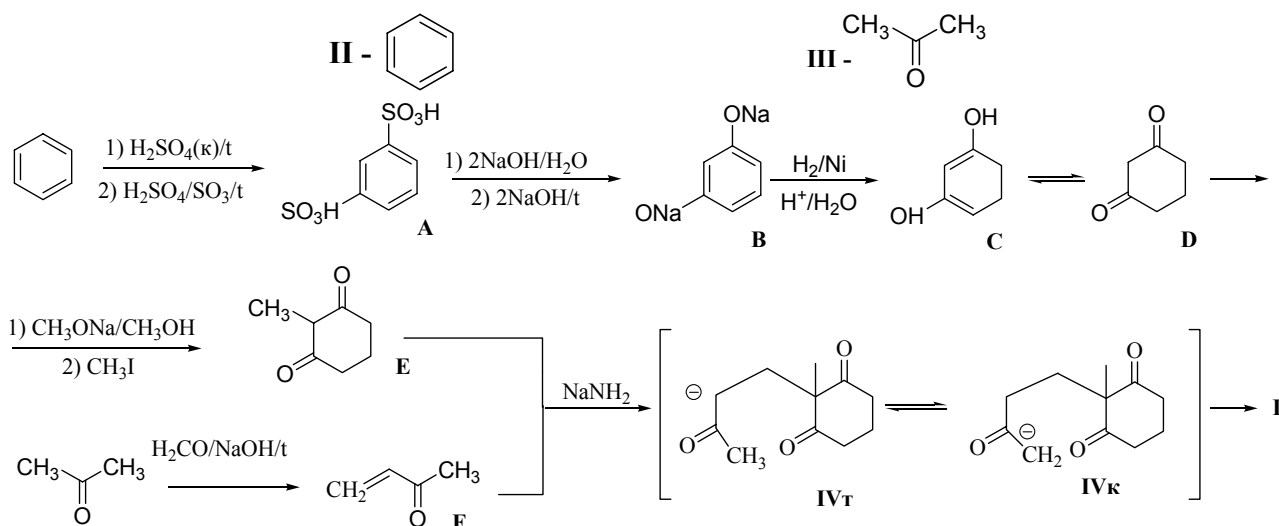
Задача 2 (автор Швед Е.Н.)

1. Простейшая формула **II**: $\nu_C:\nu_H = \frac{92.3}{12} : 7.7 = 7.69 : 7.7 = 1:1$;

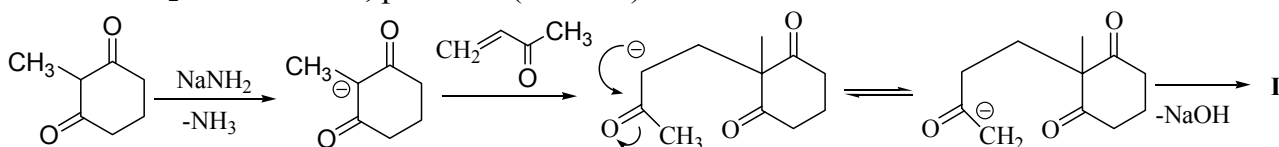
II – $(\text{CH})_n$

Простейшая формула **III**: $\nu_C:\nu_O:\nu_H = \frac{62 \cdot 1}{12} : \frac{27 \cdot 6}{16} : 10 \cdot 3 = 5.18 : 1.73 : 10.3 = 3 : 1 : 6$; **III** – $(C_3H_6O)_m$.

Соединение **I** содержит 11 атомов углерода: один из CH_3I , один из CH_2O . Единственный вариант, при котором **II** и **III** в сумме являются источником девяти атомов углерода, – это $m = 1$, а $n = 6$. Тогда **II** – C_6H_6 , **III** – C_3H_6O . В ПМР спектрах **II** и **III** имеется по одному синглету, т.е. атомы водорода в них эквивалентны. (всего 6 баллов)

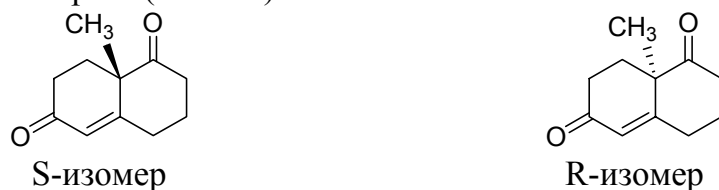


2. $NaNH_2$ – основание, реагент. (3 балла)

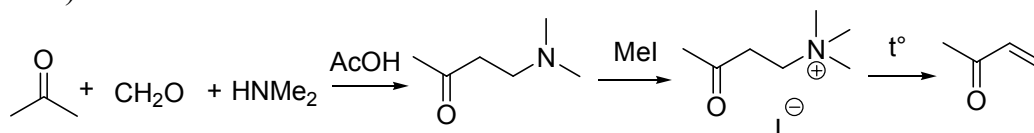


3. Для увеличения выхода **I** сначала **E** переводят в анион действием $NaNH_2$, а затем в реакцию вводят **F** (0,5 балла).

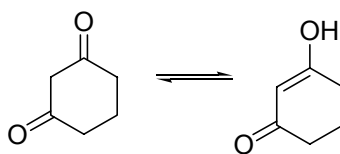
4. Оптические изомеры **I** (2 балла):



5. (1 балл).

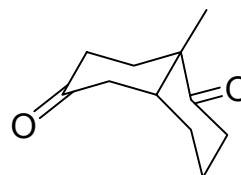
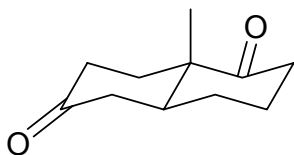


6. За счет того, что циклогександион–1,3 сильно енолизovan, ПМР спектр будет иметь более сложный вид, а в ИК спектре будет присутствовать полоса поглощения OH группы ($3300-3500\text{cm}^{-1}$). (0.5 балл)



7. транс-декалиновая система,
конформационно жесткая (1 балл)

цис-декалиновая система,
конформационно гибкая (1 балл)



Задача 3 (автор Туков А.А.)

1. В структуре вещества **X** отсутствуют –ОН или –СООН группы, иначе они бы давали в ИК-спектре широкие полосы поглощения при 3100-3500 см⁻¹. Широкая полоса около 1800 см⁻¹ указывает на карбонильную группу (0.5 балла). Так как **X** реагирует со щелочью, то это может быть галогенангидрид (R-COHal), ангидрид (R-CO-O-OC-R), сложный эфир или лактон карбоновой кислоты. Рассмотрим первый вариант:



$$M_{\text{R-COHal}} = 0.049 / (0.115 \cdot 0.5 \cdot 8.7 \cdot 10^{-3}) = 98 \text{ г/моль}$$

Hal	M(COHal), г/моль	M(R), г/моль	R
F	47	51	C ₄ H ₃ -
Cl	63.5	34.5	?
Br	>98	<0	-

Заместителями состава C₄H₃ могут быть HC≡C–CH=CH– или H₂C=CH–C≡C–.

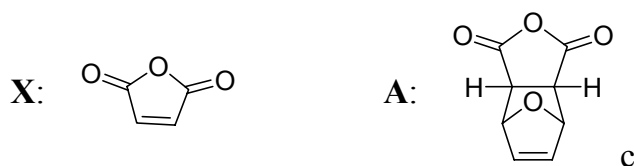
Однако соответствующий им гипотетический фторангидрид исключается при подробном анализе ИК-спектра (тройная связь –C≡C– давала бы полосу поглощения при 2100-2200 см⁻¹), а также при рассмотрении возможных реакций.

Сложный эфир или лактон тоже не удовлетворяют результатам титрования, т.к. в реакции нейтрализации они реагируют как одноосновные кислоты. Получаем M(RCOOR') = 49 г/моль, а M(R+R') = 49 – M(–COO–) = 5 г/моль. Соответствующий заместитель не существует.

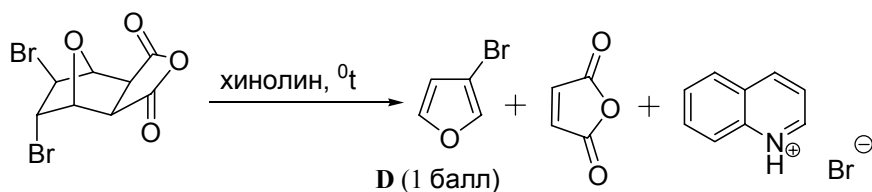


$$M_{\text{R-CO-O-OC-R}} = 0.049 / (0.115 \cdot 0.5 \cdot 8.7 \cdot 10^{-3}) = 98 \text{ г/моль (1 балл)}.$$

$M(-CO-O-OC-)=72$ г/моль. Следовательно $M(R)=(2*49-72)/2=13$ г/моль. Подходит заместитель $-CH=$, следовательно, **X** – малеиновый ангидрид. Тогда **A** – продукт диенового синтеза. (**X** – 1 балл, **A** – 0.5 балла)



2. **A** присоединяет бром по двойной связи. При нагревании с хинолином происходит элиминирование HBr с циклораспадом (ретро-реакцией Дильса-Альдера).



Установим структуру **B**. Продукт, аналогичный **A**, или же возможный продукт ацилирования не удовлетворяют результатам бромирования (**E** содержит 3 атома брома). Руководствуясь химическими свойствами пиррола, можно предположить следующие структуры **B**:

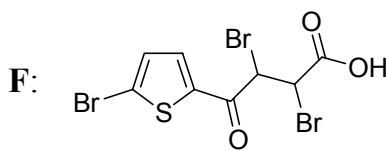
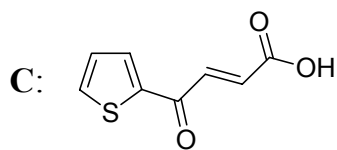


Но соединение **1** при бромировании давало бы тетрабром-производное. Таким образом, приходим к структурам **B** и **E** (дополнительные атомы углерода появляются в результате ацилирования этанола ангидридной группой) (**B** - 1 балл, **E** - 0.5 балла):

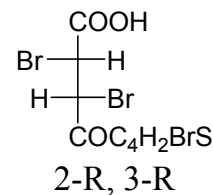
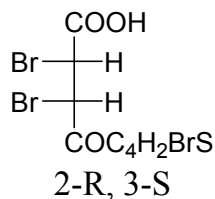
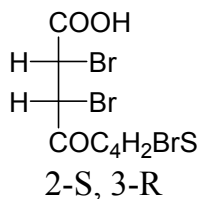
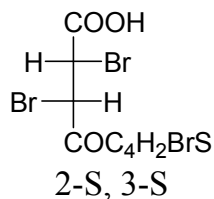


Структура вещества **C** может быть установлена на основании химических свойств тиофена или по ПМР спектру. Сигнал при 12.6 м.д. соответствует протону карбоксильной группы. Три сигнала при 7.94, 7.66 и 7.12 м.д. с единичной интенсивностью соответствуют трем протонам тиофеного кольца, а дублет дублетов (6.84, 6.88, 7.28, 7.24 м.д.) соответствует двум протонам двойной связи $-HC=CH-$. Заметим, что величина константы спин-спинового взаимодействия (J_{4-6}) этих

протонов указывает на транс-конфигурацию двойной связи. Итак, **C** – 3-тиофеноил-проп-Е-ен-2-овая кислота. **F** – продукт бромирования. (**C** – 1 балл, **F** – 0.5 балла).



F имеет два асимметрических атома углерода. Для него возможно существование $2^2 = 4$ оптических изомеров: (по 0.25 балла за каждый изомер и по 0.25 балла за абсолютную конфигурацию)



Вещество **F** представляет собой 50% 2-R, 3-S и 50% 2-S, 3-R-изомера т.к. бромирование двойной связи углерод-углерод всегда происходит как анти-присоединение, а соединение **C** имеет *транс*-конфигурацию двойной связи. (1 балл).

3.

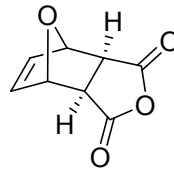
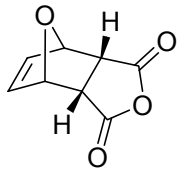
Образование А. [4+2] циклоприсоединение (0.5 балла) Диеновый синтез или реакция Дильса-Альдера (0.25 балла). Фуран проявляет здесь свойства типичного 1,3-диена.

Образование В. *Относительно пиррола* это ароматическое электрофильное замещение (S_{EAr}) (0.5 балла). *Однако относительно малеинового ангидрида* — 1,4-нуклеофильное присоединение (A_N) или Реакция Михаэля. (0.25 балла) Пиррол выступает как C-нуклеофил.

Образование С. *Относительно тиофена* это ароматическое электрофильное замещение (S_{EAr}) (0.5 балла) или ацилирование по Фриделю-Крафтсу (0.25 балла). Катализатор – кислоты Льюиса, например $AlCl_3$ (0.25 балла) Тиофен выступает как типичное ароматическое соединение.

Образование D. Элиминирование E2 с последующим циклораспадом (0.5 балла). Хинолин выступает в качестве основания, отщепляя HBr . Далее происходит ретро-реакция Дильса-Альдера. Данная закономерность отражает увеличение ароматичности в ряду фуран-пиррол-тиофен (0.5 балла).

4. В реакции фурана с **X** могут образовываться *эндо*- или *экзо*-изомер.
эндо- (1 балл) *экзо*- (1 балл)



РАЗДЕЛ IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Серяков С.А.)

1. Две эквивалентные формы могут быть записаны лишь для моноаниона кислоты: $\Omega_0 = 1, \Omega_1 = 2, \Omega_2 = 1$, по формуле получим: $\Delta S_{12} = \Delta S_2 - \Delta S_1 = R \cdot \ln [\Omega_0 \Omega_2 / \Omega_1^2] = -RT \cdot \ln [2^2 / 1 \cdot 1]$, но $-RT \cdot \ln [K_2 / K_1] = -T \cdot \Delta S_{12}$, т.к. $(\Delta H_{12})_\infty = 0$, откуда $(K_1 / K_2)_{\text{энтроп}} = 4$. (1.5 балла)

2. $\Delta G_{12} = -RT \cdot \ln [K_1 / K_2] = \Delta H_{12} - T \cdot \Delta S_{12}$, используя рассчитанное выше значение ΔS_{12} , получим: $\Delta H_{12} = -RT \cdot \ln [K_1 / 4K_2]$, с другой стороны $\Delta H_{12} = - (N_A \cdot e^2) / (4\pi \epsilon \epsilon_0 r)$, значит

$$r = (N_A \cdot e^2) / (4\pi \epsilon \epsilon_0 RT \cdot \ln [K_1 / 4K_2]) \approx 0.469 \text{ \AA}. \text{ (1.5 балла)}$$

3. Структуры диссоциированных форм $C_4H_2O_4$ приведены ниже: (по 0.75 балла за структуру)



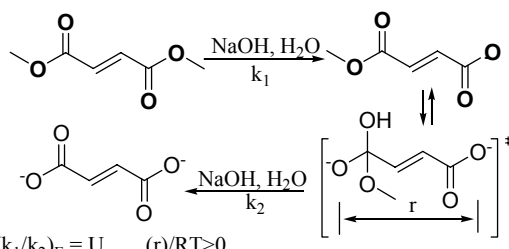
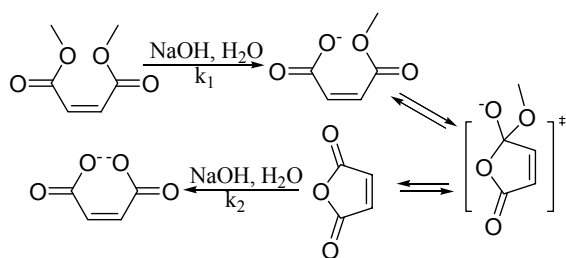
Как видно, для структуры моноаниона ее нельзя нарисовать с делокализованными $C=C$ связями, это отражает тот факт, что электронная плотность кольца в нем сосредоточена вблизи OH -группы и молекула искажена. Потеря H^+ сопровождается повышением симметрии и делокализацией эл. плотности, что делает дианион значительно стабильнее моноаниона.

4. Заметим, что в случае E -изомера как видно из соотношения констант все должно описываться в рамках пп № 1 и 2. В моноанионе Z - ΔH_{12} увеличивает водородная связь:



(1 балл – структура моноаниона Z , остальные по 0.5)

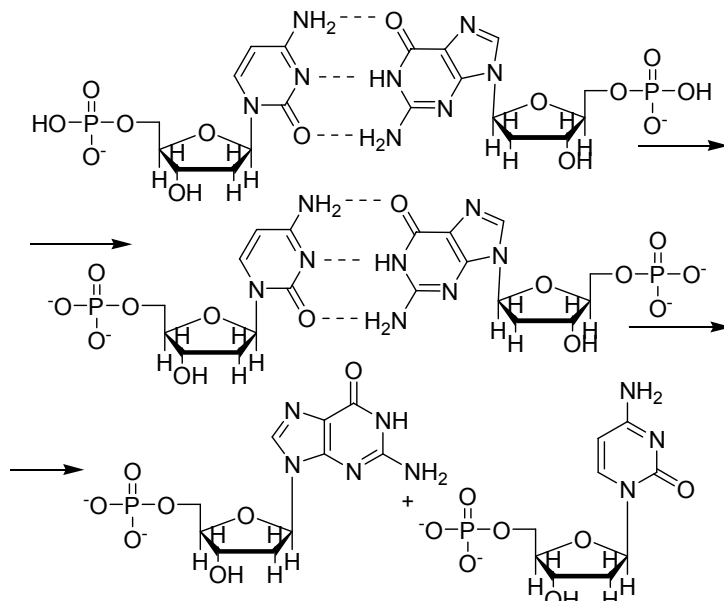
5. Различие в кинетике щелочного гидролиза связано с возможностью внутримолекулярного нуклеофильного замещения с анхимерным содействием (S_{Ni}) для Z -изомера, когда фактически k_2 определяется скоростью гидролиза малеинового ангидрида. E -изомер по второй стадии гидролизуеться, через стадию дианиона, что существенно замедляет ход процесса: (по 2 балла за верные механизмы процессов)



$$\ln(k_1/k_2)_E = U_{\text{кулон}}(r)/RT > 0$$

б. а) Расхождение кривых связано с процессом диссоциации дианиона кислоты:

При этом происходит разрыв водородных связей между азотистыми основаниями. Кислотно-основные реакции протекают быстрее, чем диссоциация и ассоциация и кривые расходятся. (1.5 балла)



б) по причине, рассмотренной в п № 2 недиссоциированный дианион является более сильным основанием, чем диссоциированный, последний может взятъся лишь при титровании соли ДНК – кислотой и точка эквивалентности её лежит в более кислой среде. Значит верхняя (А) кривая соответствует титрованию соли ДНК кислотой, а нижняя (В): ДНК – щелочью. (0.5 балла)

в) т.к. число водородных связей между С и G – 3, а между А и Т только 2, тогда суммарный заряд, требующийся для разрыва связей, уменьшится. Обе точки эквивалентности сместятся в кислую область. Площадь петли уменьшится, т.к. $S \sim \Delta S_{\text{по циклу}} \sim A_{\text{разр. связей}}$ (III закон термодинамики). (по 1 баллу за правильный ответ на каждый из вопросов)

Задача 2 (авторы Новиков Ф. Н., Матусевич О. В.)

1. При растворении кристалла из перечисленных процессов происходят: разрушение кристаллической решетки и гидратация ионов. (0.5 балла)

2. Из определения константы кислотности — $[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+]$ Из определения рН — $[\text{H}^+] = 10^{(-\text{pH})}$. Тогда $[\text{H}^+] = 10^{-8.2}$.

Далее $\alpha = K_{a2} / (K_{a2} + [\text{H}^+]) = 0.007295$. Теперь можно вычислить концентрацию карбонат-иона $[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha \cdot 0.008 = 6 \cdot 10^{-5}$. (1 балл)

3. Сначала определим уравнение функции зависимости растворимости от обратной температуры. Очевидно, для уравнения прямой достаточно любых двух точек. (Хотя правильнее было бы провести расчет, используя среднеквадратичное отклонение). Возьмем, например, первую и вторую точки. Тогда имеем систему уравнений:

<p style="text-align: center;">Кальцит</p> $k_1 \left(\frac{1}{T_1} \right) + b_1 = A_1 \quad k_1 = \frac{A_1 - A_2}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$ $k_1 \left(\frac{1}{T_2} \right) + b_1 = A_2 \quad b_1 = \frac{A_1 \cdot \frac{1}{T_2} + A_2 \cdot \frac{1}{T_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$	<p style="text-align: center;">Арагонит</p> $k_2 \left(\frac{1}{T_1} \right) + b_2 = A_1 \quad k_2 = \frac{A_1 - A_2}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$ $k_2 \left(\frac{1}{T_2} \right) + b_2 = A_2 \quad b_2 = \frac{A_1 \cdot \frac{1}{T_2} + A_2 \cdot \frac{1}{T_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$
--	---

Тогда растворимости (2.5 балла)

в-во\температура (°C)	90	20	4
кальцит	$1.74 \cdot 10^{-4}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$
арагонит	$1.86 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$

4. Сначала рассчитаем концентрацию карбоната во всех трех формах. Т. к.

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 0.008 \quad \text{и} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 6 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{а } [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / K_{a1} K_{a2} \quad c_x = 0.0081 (\text{моль/л}) \quad (1.5 \text{ балла})$$

5. Суммируя энергию образования поверхности и химическую работу имеем:

$$\Delta \omega_{\text{общ}} = \sigma S + \frac{V_{\text{крист}}}{V_m} \cdot (\mu_v - \mu_x)$$

Т.к. зародыш имеет форму шара, то подставляем вместо площади S площадь шара, а вместо объема $V_{\text{крист}}$ объем шара:

$$\Delta \omega_{\text{общ}} = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4 \cdot \pi r^3}{3 V_m} \cdot (\mu_v - \mu_x)$$

Т.к. образующийся зародыш находится в равновесии с раствором, то химические потенциалы в зародыше и растворе равны, а работа образования этого зародыша максимальна:

$$\Delta \omega_{\text{общ}} = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4 \cdot \pi r^3}{3 V_m} \cdot (\mu_v - \mu_r)$$

Так как работа максимальна, значит, ее производная по радиусу равна 0:

$$0 = 8\pi r \sigma + \frac{12 \cdot \pi r^2}{3 V_m} \cdot (\mu_v - \mu_r)$$

Решая уравнение, имеем

$$r = 2\sigma V_m / (\mu_v - \mu_r).$$

Тогда, подставляя выражение для зависимости химических потенциалов от концентрации, имеем:

$$r = 2\sigma V_m / RT \ln\left(\frac{c_v}{c_x}\right).$$

Насыщенный раствор карбоната имеет концентрацию $6 \cdot 10^{-5}$, тогда:

$$r = 2\sigma V_m / RT \ln(C_v / 8.1 \cdot 10^{-3}),$$

а отношение радиусов:

$$r_{\kappa} / r_a = \ln(C_{v_a} / 8.1 \cdot 10^{-3}) / \ln(C_{v_{\kappa}} / 8.1 \cdot 10^{-3})$$

В итоге имеем отношение радиусов при 20⁰С — 1.117, при 4⁰С — 1.133 (4.5 балла)

6. Подставляем выражение для радиуса критического зародыша в формулу работы образования зародыша, имеем:

$$\Delta \omega_C = \frac{16\pi\sigma^3 (V_m)^2}{3|\Delta\mu|^2} = \frac{16\pi\sigma^3 (V_m)^2}{3(RT \ln(6 \cdot 10^{-5} / C_x))^2}$$

Отношение энергий также не зависит от температуры.

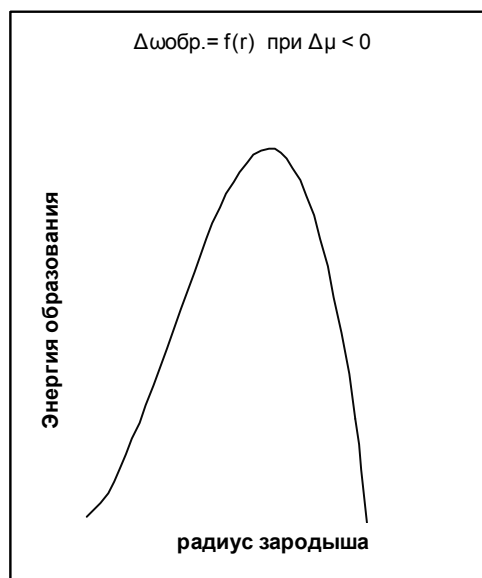
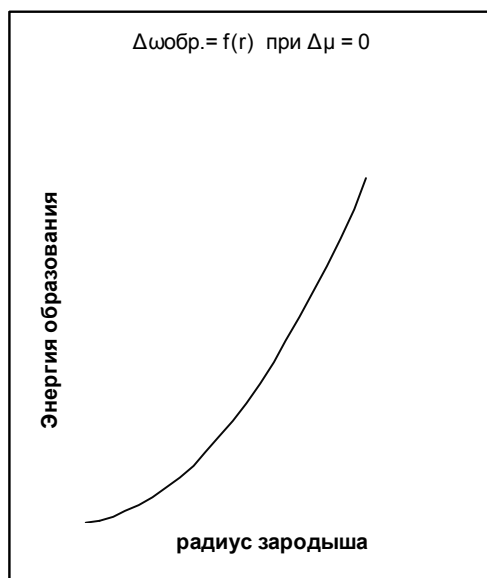
$$\Delta w_{\kappa} / \Delta w_a = (\ln(C_{v_a} / 8.1 \cdot 10^{-3}) / \ln(C_{v_{\kappa}} / 8.1 \cdot 10^{-3}))^2$$

В итоге, имеем отношение радиусов при 20⁰С — 1.243, при 4⁰С — 1.283.

Можно сделать вывод, что самый лучший жемчуг будет образовываться при низких температурах, во-первых, потому, что при низких температурах замедляется рост образовавшихся кристаллов, а во-вторых, потому, что соотношение энергий образования зародыша кальцита и арагонита больше. Это действительно так — лучший жемчуг находят в северных реках. (3 балла)

$$7. \Delta \omega_{\text{общ}} = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4 \cdot \pi r^3}{3V_n} \cdot (\mu_v - \mu_r) = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4 \cdot \pi r^3}{3V_n} \cdot \Delta \mu$$

При $\Delta \mu = 0$ график парабола. При $\Delta \mu \neq 0$ график имеет максимум в точке образования критического зародыша. (2 балла)



РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1 (автор Гладилин А.К.)

1. Поскольку в условии сказано, что:

- молекула CO_2 , высвобождающаяся из **A**, происходит из глицина;
- B** содержит свободную аминогруппу;
- в результате реакции получения **A** высвобождается CoA-SH ,

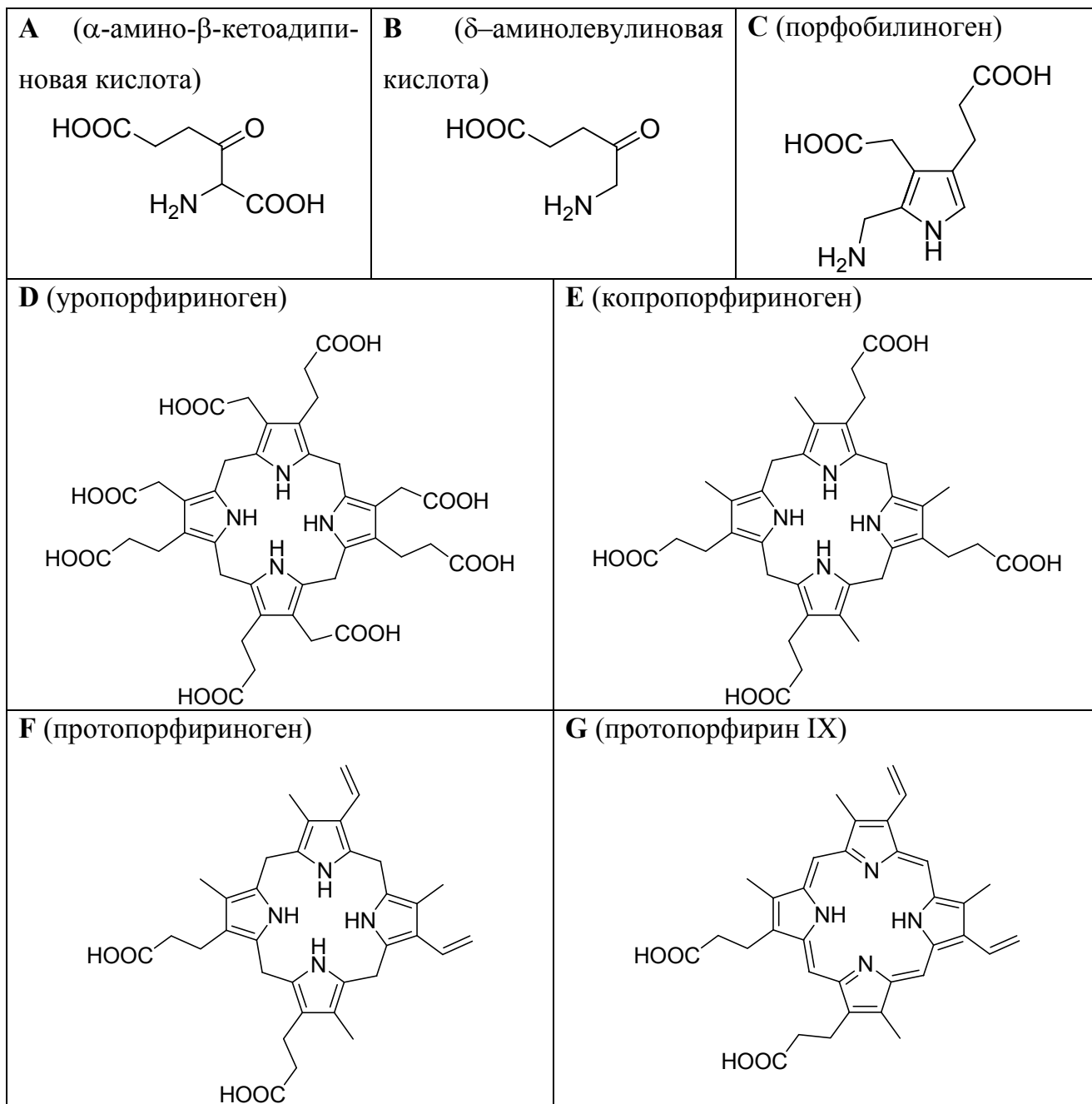
то единственно возможный вариант – это присоединение α -углерода глицина к карбонильному углероду сукцината. **D** образуется при конденсации 4 молекул **C** и далее по цепочке никаких реакций конденсации не осуществляется. Следовательно, вещество **C** должно содержать гетероцикл, построенный из 4 атомов углерода и 1 атома азота. В свою очередь **C** образуется при конденсации двух молекул **B**. Атом азота в цикле происходит из δ -аминогруппы одной из молекул δ -аминолевулиновой кислоты. Тогда в состав кольца должны входить γ - и δ -углеродные атомы той же молекулы δ -аминолевулиновой кислоты. Источником кислорода в воде, образующейся в результате реакции, может быть только γ -углеродный атом, а δ -углеродный атом и δ -аминогруппа – только источниками водорода. Следовательно, во второй молекуле δ -аминолевулиновой кислоты нам надо найти расположенные по соседству атомы углерода, один из которых входит в состав карбонильной группы, а второй – в состав метиленовой, при этом карбонильная группа должна быть расположена от карбоксильной группы дальше, чем метиленовая. Поскольку при образовании **C** высвобождаются две молекулы воды, мы приходим к тому, что в составе **C** присутствует пиррольное кольцо, которое на биосинтетическом пути к гему уже изменяться не будет.

G отличается от гема только тем, что не содержит железа. Следовательно, **G** – протопорфирин. **D** и **G** различаются:

- заместителями в пиррольных кольцах (**D** содержит 4 ацетатных и 4 пропионатных заместителя, а **G** – 2 пропионатных, 2 винильных и 4 метильных)
- мостиками, соединяющими кольца (в **D** метиленовые мостики, а в **G** – метильные).

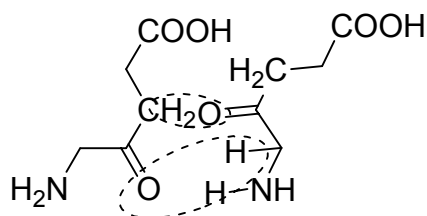
Для образования 4 метильных заместителей необходимо декарбоксилирование 4 ацетатных заместителей, для образования 2 винильных заместителей необходимо декарбоксилирование 2 пропионатных заместителей и потеря 4 водородов, для

превращения метиленовых мостиков в метильные необходима потеря 6 водородов. Наконец, внутримолекулярное перемещение ацетатного и пропионатного заместителей в одном из колец осуществляется под действием косинтетазы. Таким образом, мы можем идентифицировать все промежуточные соединения.



(7 баллов, по 1 баллу за каждое соединение)

2. Как следует из рассуждений, приведенных в ответе на вопрос 1, единственно возможный вариант отщепления двух молекул воды от двух молекул δ -аминолевулиновой кислоты при образовании порфобилиногена таков:



Тогда 100 % молекул H_2O содержат ^{18}O (1 балл).

3. Рассуждая так же, как в ответе на вопрос 2, получаем: $\text{D} : \text{H} = 1 : 3$ (1 балл)

4. Количество d -электронов у железа в формах пероксидазы (2 балла, по 0.4 балла за каждый правильный ответ):

Форма пероксидазы	H	I	K	J	M
Количество d -электронов у железа	5	3	4	6	2

5. Формальная степень окисления железа в форме **I** +5, а в форме **H** +3.

Следовательно, формы **I** и **K** реагируют с одноэлектронными донорами.

N H_2O	O $\text{Ph}-\ddot{\text{O}}$	P H_2O	Q $\text{Ph}-\ddot{\text{O}}$
----------------------------------	---	----------------------------------	---

Примечание. Продукты **P** и **Q** можно поменять местами. 2 балла (по 0.5 балла за каждый продукт).

6. $2 \text{H} (\text{Fe}^{3+}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{J} (\text{Fe}^{2+}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (0.5 балла)

7. Уравнения реакции синтеза формы **M** пероксидазы

Кислород:	$\text{J} (\text{Fe(II)}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{M} (\text{Fe(II)-O-O})$
Пероксид водорода:	$\text{K} (\text{Fe(IV)=O}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{M} (\text{Fe(II)-O-O}) + \text{H}_2\text{O}$
Супероксид-анион-радикал:	$\text{H} (\text{Fe(III)}) + \text{O}_2^- \rightarrow \text{M} (\text{Fe(II)-O-O})$

(1.5 балла, по 0.5 балла за каждую реакцию).

Задача 2 (авторы Мелик-Нубаров Н.С., Гладилин А.К.)

1. Наибольшая степень нескомпенсированности межмолекулярных взаимодействий на поверхности раздела фаз будет при контакте воды с вакуумом.

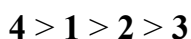
Поверхностная энергия в этом случае будет наибольшей (0.5 балла).

- на границе раздела между водой и воздухом
- на границе раздела между гексаном и воздухом
- на границе раздела между вакуумом и водой

2. Диэтиловый эфир полярнее, чем гексан, и способен образовывать водородные связи с водой. Поэтому поверхностная энергия будет больше на границе раздела между гексаном и водой (0.5 балла).

- на границе раздела между водой и диэтиловым эфиром
- на границе раздела между водой и гексаном

3. Склонность ПАВ к адсорбции на поверхности раздела фаз тем выше, чем больше его гидрофобная часть, и чем меньше по размерам и больше по гидрофильности его полярная часть (1 балл).



4. Полиэтиленоксид гидратируется в водной среде за счет образования водородных связей, поэтому додециловый эфир полиэтиленгликоля 20 в водной среде содержит очень большую полярную головку и короткий жирный радикал. АОТ, наоборот, имеет маленькую полярную головку и объемный жирный радикал. Наибольший выигрыш энергии будет наблюдаться, когда додециловый эфир полиэтиленгликоля 20 будет образовывать сферические мицеллы. Наоборот, АОТ не сможет образовать сферические мицеллы, поскольку в этом случае размеров полярной головки не хватит для полного экранирования гидрофобной области от контакта с водой. Поэтому АОТ более склонен к образованию цилиндрических и даже дискообразных ассоциатов (2 балла, по 1 баллу за каждый правильный ответ).

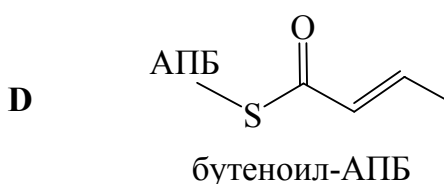
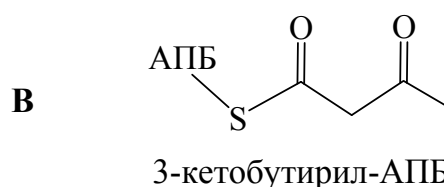
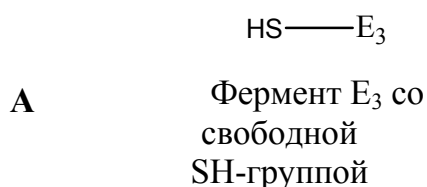
ПАВ	Форма ассоциатов	
	Сферическая	Цилиндрическая
додециловый эфир полиэтиленгликоля 20	√	
АОТ		√

5. Если ПАВ растворим в обеих жидкостях, то при добавлении его в двухфазную систему «гексан-вода» он будет распределяться между фазами, в результате чего его адсорбция на поверхности раздела будет снижена. Поэтому более эффективным стабилизатором эмульсии будет ПАВ, способный растворяться только в воде (1 балл).

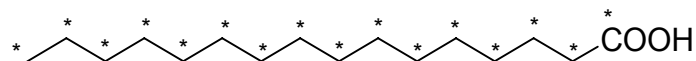
ПАВ растворим в обеих фазах

ПАВ растворим только в воде

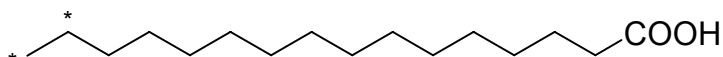
6. Формулы соединений А-Д. (4 балла, по 1 баллу за каждое соединение)



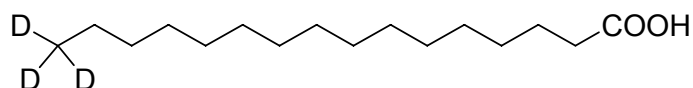
7. А. При биосинтезе пальмитиновой кислоты, атомы углерода, изначально входившие в состав ацетил-СоА, окажутся в положениях 15 и 16. Все остальные атомы углерода будут происходить из малонил-СоА, который в норме (то есть в условиях, когда он не вводится в систему искусственно) предварительно образуется из того же ацетил-СоА. Следовательно, в данном случае пальмитиновая кислота окажется меченой по всем атомам углерода (1.5 балла):



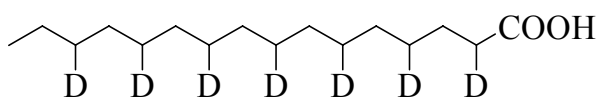
В. При данных условиях малонил-СоА в среде уже присутствует, следовательно, отпадает необходимость в его синтезе из ацетил-СоА. В то же время, меченый ацетил-СоА включится в часть (но не все!) молекулы пальмитиновой кислоты. Соответственно, метка будет обнаружена в положениях 15 и 16 (1.5 балла):



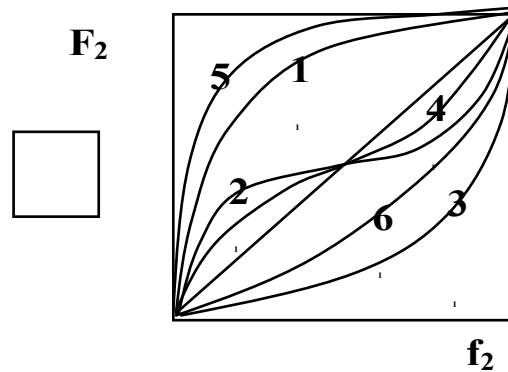
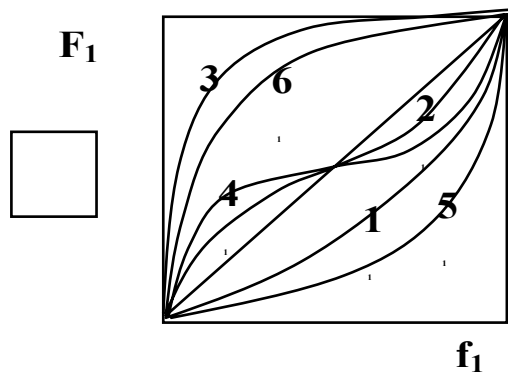
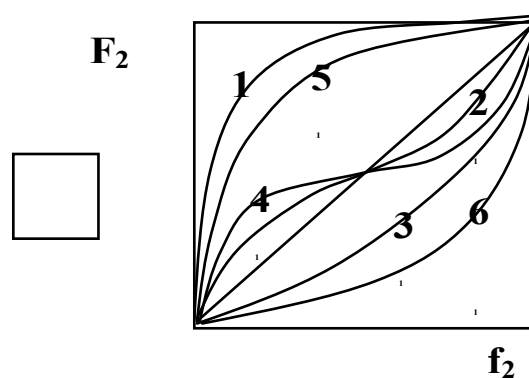
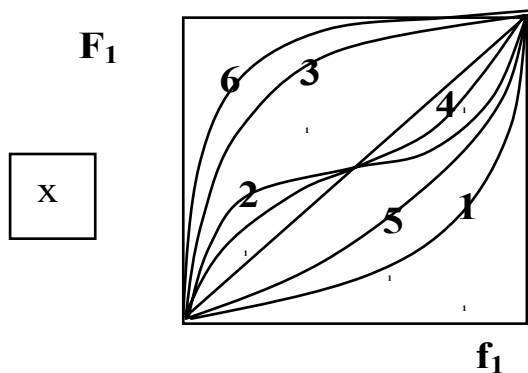
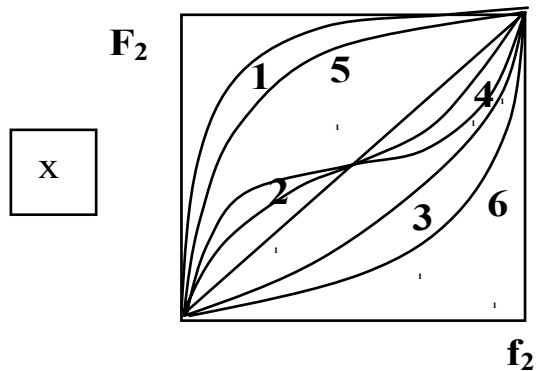
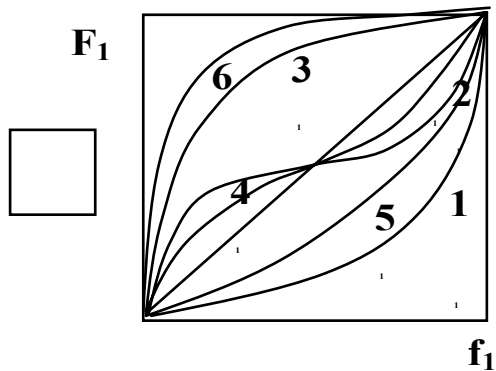
8. А. Условия в данном случае аналогичны случаю 7В. Соответственно, атомы дейтерия могут быть обнаружены только при 15 и 16 атомах углерода. Из рассмотрения последовательности реакций, катализируемых синтазным комплексом, следует, что водороды при C₁₅ происходят из NADPH, а метильная группа единственного ацетил-СоА, вовлеченного в биосинтез, остается неизменной при протекании биокаталитического цикла. Следовательно, ответ (1.5 балла):



В. Поскольку ацетил-СоА немеченый, при C₁₆ будут атомы водорода. Малонил-СоА присутствует в среде в избытке, следовательно, его биосинтез из ацетил-СоА не требуется. Как установлено в п. 8А, водороды при каждом нечетном атоме С происходят из NADPH. В кетоацильном производном при атоме углерода, который на одно положение ближе к АПБ, чем карбонильный углерод, будет два атома дейтерия. Однако один из них будет впоследствии удален при образовании еноильного производного и далее заменен на атом водорода при втором восстановлении. Следовательно (1.5 балла):



6. (3 балла)



7. Мгновенный состав сополимера равен составу смеси сомономеров во всем интервале конверсий в случае $r_1 = r_2 = 1$, которого нет в таблице. Однако для пар 2 и 4 можно получить сополимеры, мгновенный состав которых равен составу смеси сомономеров при $f_1=0.5$, $F_1=0.5$. Ответ: Пары 2 и 4 (1.5 балла).