

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**Задача Н-1 (Куриленко К. А.)**

1. Из предложенной схемы видно, что элементы **A** и **B** образуют двухатомные молекулы A_2 и B_2 . Исходя из этого, можно сделать вывод, что каждое из них может быть галогеном, O_2 или N_2 . Однако при этом **B** образует к тому же трехатомную молекулу B_3 , поэтому этим элементом может быть только кислород (**B** – кислород, B_3 – озон).

Элемент **A** найдем по его массовой доле в **I**. Составим уравнение

$$0,8161 = \frac{2 \cdot M(A)}{2 \cdot M(A) + 16 \cdot n}, \text{ где } n\text{-валентность } A.$$

Решая его, получаем $M(A) = 35,5n$

Если $n = 1$, то $M(A) = 35,5 \Rightarrow A - Cl \Rightarrow I - Cl_2O$

Если $n = 2$, то $M(A) = 71 \Rightarrow$ элемента с такой молярной массой нет

Если $n = 3$, то $M(A) = 106,5 \Rightarrow Pd$ (но он не образует двухатомных молекул).

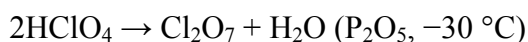
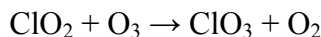
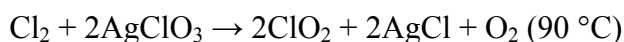
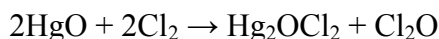
Аналогично проверяем соединения **II–IV**.

A – Cl **II** – ClO_2

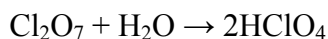
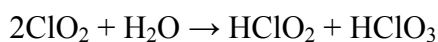
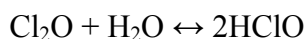
B – O **III** – ClO_3

I – Cl_2O **IV** – Cl_2O_7

2. Реакции получения **I–IV**



3. При взаимодействии оксидов хлора с водой образуются кислоты:



Названия кислот:

$HClO$ – хлорноватистая

$HClO_2$ – хлористая

$HClO_3$ – хлорноватая

$HClO_4$ – хлорная

4. Высокая температура плавления ClO_3 обусловлена тем, что трехокись хлора частично обладает ионным типом связи. Высокая степень димеризации и ионности связи позволяет предложить строение данного димера – $[ClO_2]^+[ClO_4]^-$.

5. Молекулы Cl_2O и ClO_2 имеют угловое строение молекулы, в то время как Cl_2O_7 образуется из двух тетраэдров $[\text{ClO}_4]$, объединенных общей вершиной атома кислорода.
6. Оксид хлора (IV) используется главным образом для отбеливания или стерилизации различных материалов (бумажной массы и др.).

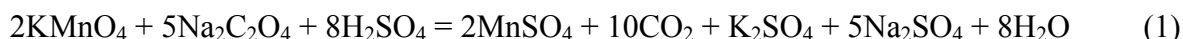
Система оценивания:

1. 4 вещества + 2 элемента = $4 \cdot 1$ балл + $2 \cdot 1$ балл = 6 баллов
2. 4 реакции = $4 \cdot 1$ балл = 4 балла
3. 4 реакции + 4 названия = $4 \cdot 1$ балл + $4 \cdot 1$ балл = 8 баллов
4. Ионность связи + строение = 2 балл + 1 балл = 3 балла
5. Геометрия = $3 \cdot 1$ балл = 3 балла
6. Применение II = 1 балл за любое разумное объяснение применения.

Итого **25 баллов**

Задача Н-2 (Костин В. В., Белый Т. С.)

Кристаллическое фиолетовое вещество с сильными окислительными свойствами, используемое в аналитической химии, может представлять собой только KMnO_4 (соединение А). Похожими свойствами обладает феррат калия K_2FeO_4 , однако данное соединение стабильно только в сильнощелочных растворах. Кроме того, оно не используется в аналитической химии. Взаимодействие KMnO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в среде разбавленной H_2SO_4 используется для установления точной концентрации (стандартизации) раствора перманганата калия.



Вещество В – MnSO_4

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – сильный окислитель и способен окислить Mn^{2+} до MnO_4^- в присутствии ионов Ag^+ , выступающих в роли катализатора.



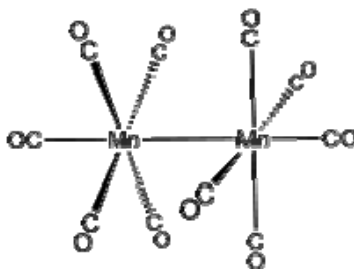
При добавлении $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ к твёрдому KMnO_4 образуется ангидрид марганцевой кислоты – Mn_2O_7 (вещество F), обладающий цветовым дихроизмом – Mn_2O_7 имеет разную окраску в проходящем (красный) и отражённом свете (зелёный). При добавлении избытка H_2SO_4 образуется соль оксокатиона манганила $[\text{MnO}_3]^+$ (подобно тому, как ванадий или хром в кислой среде в высшей степени окисления существуют в форме VO_2^+ и CrO_2^{2+}) – $[\text{MnO}_3]\text{HSO}_4$ (вещество G).





При электролизе водного раствора MnSO_4 на катоде выделяется металлический марганец. Элемент **X** – Mn.

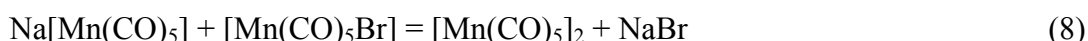
Под давлением CO марганец превращается в декакарбонил димарганца $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (вещество **D**). Состав высших карбонилы переходных металлов хорошо определяется 18-электронным правилом Сиджвика. Электронная конфигурация марганца – $[\text{Ar}]3d^54s^2$, число валентных электронов $5 + 2 = 7$ (нечётное число), каждая молекула CO является донором двух электронов. Тогда состав карбонила $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Всего $7 + 5 \cdot 2 + 1 = 18$, т. к. есть ординарная связь Mn–Mn. Строение: две квадратные пирамиды $\text{Mn}(\text{CO})_5$, соединённые связью Mn–Mn.



Декакарбонил димарганца восстанавливается амальгамой натрия до соединения $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (вещество **E**), в котором марганец находится в степени окисления -1 .

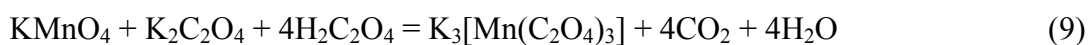


При бромировании $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ связь Mn–Mn разрывается и образуется соединение $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (вещество **K**), в котором степень окисления марганца равна $+1$.



Определим состав комплекса **J** – он, вероятно, моноядерный, значит, его молярная масса равна $M = 54,9 / 0,1259 = 436$ г/моль. Найдём количество калия в комплексе. $y = 436 \cdot 0,2688 / 39,1 = 2,99 \approx 3$. Оксалат-анион находится в избытке, логично предположить, что образуется оксалатный комплекс. Рассчитаем количество оксалата в комплексе. Его массовая доля $\omega = 1 - 0,2688 - 0,1259 = 0,6053$, $M(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 88$ г/моль, тогда количество оксалата в комплексе $z = 436 \cdot 0,6053 / 88 = 3$. Образуется комплекс состава $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (вещество **J**), в котором стабилизирован марганец в степени окисления $+3$.

Заметим, что оксалат-анион является бидентатным лигандом, следовательно, марганец в данном соединении имеет координационное число 6, что для него весьма характерно.



Система оценивания

1. 9 соединений по 1 баллу = 9 баллов.

2. реакции (1), (2), (3), (7) и (8) по 1 баллу = 6 баллов. Реакции (4), (5) и (9) по 2 балла = 6 баллов.

Всего 12 баллов.

3. 2 степени окисления по 2 баллу = 4 балла.

ИТОГО – 25 баллов

Задача Н-3 (Сальников О. Г., Емельянов В. А.)

1. Так как у элемента **X** нет *d*-электронов, то выбор ограничен первыми тремя периодами Периодической системы. Более того, из ограничения по молярной массе соединений следует, что атомная масса **X** не может быть больше, чем $200 \cdot 0,0953$ (содержание **X** в соли **E**) = 19 а. е. м. А этому условию удовлетворяют только первые 9 элементов Периодической системы. Тезис о многообразии степеней окисления позволяет с уверенностью отказаться от 7 из 9 этих элементов и оставить на рассмотрение только углерод и азот. Попробуем посчитать молярную массу соединений в расчете на один моль атомов **C** или **N**:

$M = M_X/\omega$, г/моль	A	B	B	Г	Д	E	Y
X = N	85,0	69,0	91,9	53,0	61,0	146,9	33,0
X = C	72,8	59,1	78,8	45,4	52,3	126,0	28,3

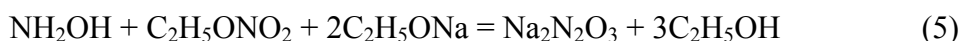
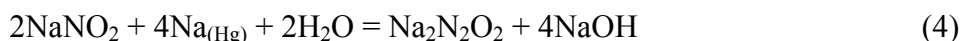
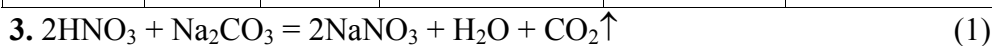
Видно, что для углерода молярные массы большинства соединений получаются явно нецелыми (в отличие от азота). Больших погрешностей из-за округлений мы получить не могли, поскольку содержание элемента **X** в соединениях задано с высокой точностью. Можно попробовать увеличивать число атомов **X** в формульной единице, не забывая, что мы ограничены молярной массой в 200 г/моль. В любом случае, у нас есть еще подсказки: в состав солей входят только три элемента, то есть натрий, кислород и элемент **X**, а в названии **Y** есть гидроксигруппа. Попробуем подобрать сочетания элементов для полученных молярных масс:

B-во	A	B	B	Г	Д	E	Y
X = N	85,0 NaNO ₃	69,0 NaNO ₂	91,9 Na ₂ NO ₂	53,0 NaNO	61,0 NaNO _{1,5}	146,9 Na ₃ NO ₄	33,0 NH ₂ OH
X = C	72,8 NaCO _{2,36}	59,1 NaCO _{1,5}	78,8 NaCO _{2,74}	45,4 NaCO _{0,65}	52,3 NaCO _{1,08}	126,0 Na ₂ CO _{4,25}	28,3*6 C ₆ O ₄ (OH) ₂

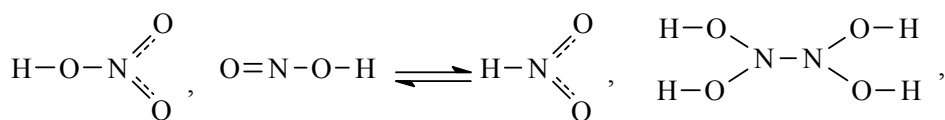
Теперь точно видно, что для углерода невозможно найти разумные варианты для всех случаев, а вот для азота везде получились целые или полуцелые числа атомов. Итак, **X** – азот. Рассчитанные нами брутто-формулы веществ приведены в таблице. Тот факт, что соединение **Б** (NaNO_2) получается при восстановлении **А** (NaNO_3) свинцом должен окончательно убедить нас в правильности сделанного выбора.

2.

В-во	А	Б	В	Г	Д	Е	У
Формула	NaNO_3	NaNO_2	(Na_2NO_2) $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$	(NaNO) $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$(\text{NaNO}_{1,5})$ $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$	Na_3NO_4	NH_2OH
Название	нитрат натрия	нитрит натрия	ортонитроксид натрия	гипонитрит натрия	метанитроксид натрия	ортонитрат натрия	гидроксил- амин



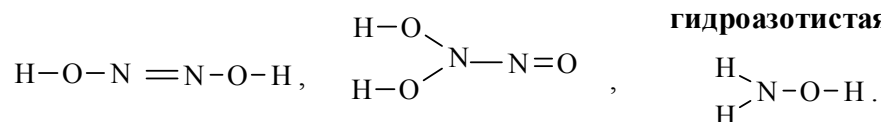
4.



А (азотная)

Б (азотистая)

В (нитроксидная или гидроазотистая)



Г (азотноазотистая)

Д (азотноазотная или метанитроксидная)

У

Система оценивания:

- | | |
|--|-------------|
| 1. Установление азота 2,5 балла, 7 брутто-формул по 1 баллу | 9,5 баллов; |
| 2. Семь названий по 0,5 балла | 3,5 балла; |
| 3. Шесть уравнений реакций по 1 баллу | 6 баллов; |
| 4. Семь структурных формул по 0,5 балла, 5 названий по 0,5 балла | 6 баллов. |

ИТОГО – 25 баллов.

Задача Н-4 (Никитин С. В., Ильин М. А.)

1. Соединения А–Г на 100,0 % состоят из атомов одного элемента, следовательно, они являются простыми веществами. Заметим, что В и Г простые вещества, образованные одним и тем же элементом (Z), т. е. являются аллотропными модификациями. Две газообразные (при н. у.) аллотропные модификации, одна из которых бесцветна, другая – светло-голубая, могут образованы атомами кислорода, т. е. В – молекулярный кислород (дискислород, O₂), Г – озон (трикислород, O₃).

Простым веществом А – желтоватым газом (при н. у.) может быть молекулярный фтор (F₂). Определить бесцветный газ (при н. у.) Б анализируя только лишь качественные характеристики, приведенные в условии задачи, «сходу» определить нельзя. Можно лишь отметить, что это соединение является малореакционноспособным (не взаимодействует ни при каких условиях ни с кислородом, ни с озоном). Можно рассчитать его атомную массу исходя из содержания элементов в любом из бинарных его соединений (соединений I–V). Попробуем провести этот расчет для соединения I – фторида Y, формулу которого можно записать в виде YF_n.

$$\omega(F) = \frac{19,00 \cdot n}{19,00 \cdot n + A_r(Y)} = 0,2245 \Rightarrow 19,00 \cdot n = 4,266 \cdot n + 0,2245 \cdot A_r(Y) \Rightarrow A_r(Y) = 65,63 \cdot n$$

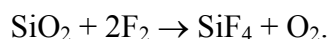
При $n = 2$ получаем единственный разумный вариант – ксенон ($A_r(Y) = 131,3$ а. е. м.), Б – Хе.

2. Структурные формулы дискислорода и озона приведены ниже.

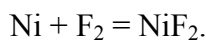


Наличие двух неспаренных электронов на дважды вырожденных разрыхляющих π^* -орбиталях объясняет парамагнетизм дискислорода.

3. Фтор активно взаимодействует с компонентами как «обычного», так и кварцевого стекла:

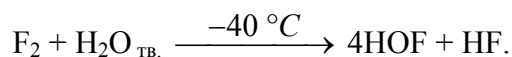


Применение никеля для изготовления реакционных сосудов при работе с фтором обусловлено тем, что в атмосфере фтора никель покрывается тонкой плотной пленкой соответствующего фторида, которая существенно замедляет дальнейшую реакцию:

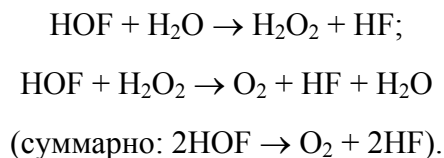


4. Уравнения реакций газообразного фтора с водой при различных условиях:





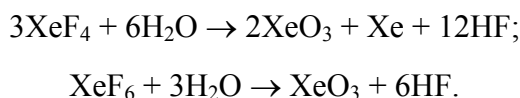
«Кислота» α – HOF – фторооксигенат (0) водорода (название «фторноватистая кислота» является некорректным), степени окисления элементов: H^+ , O^0 , F^- . В водном растворе HOF не проявляет кислотных свойств, вместо этого он самопроизвольно разлагается:



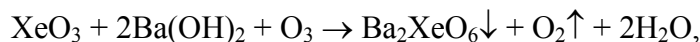
5-6. При нагревании газообразного фтора с избытком ксенона до $400\text{ }^\circ\text{C}$ в запаянном никелевом сосуде образуется соединение **I** – дифторид ксенона, XeF_2 .

Использование избытка фтора может приводить к образованию тетрафторида ксенона, XeF_4 (соединение **II**, используется объёмное соотношение $\text{F}_2 : \text{Xe} \sim 5 : 1$) или гексафторида ксенона, XeF_6 (соединение **III**, используется объёмное соотношение $\text{F}_2 : \text{Xe} \sim 20 : 1$).

При осторожном гидролизе XeF_4 или XeF_6 холодной водой образуется очень взрывоопасный триоксид ксенона, XeO_3 (соединение **IV**):



Для получения взрывчатого тетраоксида ксенона, XeO_4 (соединение **V**) используют двухстадийный синтез. Сначала XeO_3 в водном растворе гидроксида бария окисляют озоном (при этом степень окисления Xe с +6 повышается до высшей +8):



затем малорастворимый перксенат бария обрабатывают холодной концентрированной серной кислотой:

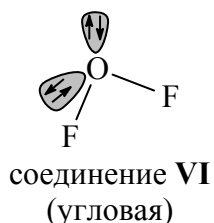
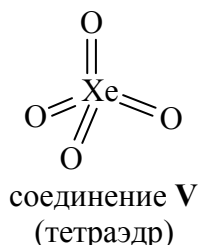
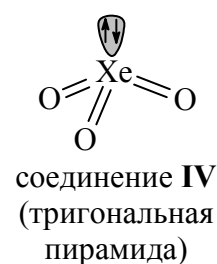
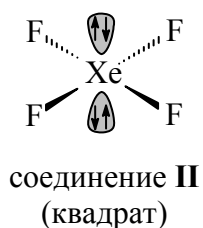


При пропускании газообразного фтора через очень разбавленный (1-2 %) холодный раствор гидроксида натрия образуется дифторид кислорода, OF_2 (соединение **VI**):

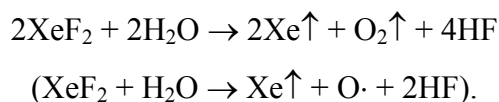


Пропусканием тихого электрического разряда через смесь газообразных фтора и кислорода в (объёмном соотношении $\sim 1 : 1$) при охлаждении до $-183\text{ }^\circ\text{C}$ можно получить дифторид дикислорода, O_2F_2 (соединение **VII**).

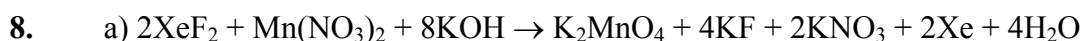
Пространственное строение молекул соединений **I–VII** представлено ниже (для **I–VI** в скобках приведены названия геометрических фигур, образованных атомами в пространстве).



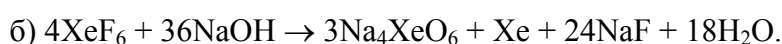
7. Гидролиз XeF_2 в чистой воде протекает довольно медленно согласно уравнению:



Происходящее при этом подкисление реакционной среды вызывает в первый момент окрашивание лакмуса в красный цвет. Дальнейшее обесцвечивание полученного раствора происходит вследствие окисления лакмуса (вспомните отбеливающее действие хлорной воды на окрашенную ткань) как содержащимся еще в растворе некоторым количеством XeF_2 , так и озоном или пероксидом водорода, образующихся в следовых количествах при гидролизе.



или



Система оценивания:

1. Элементы **X–Z** – $0,5 \times 3 = 1,5$ балла

Соединения **A–Г** – $0,5 \times 4 = 2$ балла

2. Структурные формулы **B** и **Г** – $0,5 \times 2 = 1$ балл

Выбор парамагнитной частицы – $0,5$ балла

3. Уравнения реакций F_2 с кварцевым и «обычным» стеклом – $0,5 \times 2 = 1$ балл

Объяснение использования никелевой посуды – $0,5$ балла

4. Уравнения реакций F_2 с жидкой водой и льдом – $0,5 \times 2 = 1$ балл

Название «кислоты» **α** – $0,5$ балла

Степени окисления всех элементов в «кислоте» **α** – $0,5 \times 3 = 1,5$ балла

Нехарактерность кислотных свойств для α – 0,5 балла

Уравнение реакции разложения α (любое из уравнений) – 0,5 балла

5. Молекулярные формулы I–VII – $0,5 \times 7 = 3,5$ балла

Пространственное строение молекул I–VII – $0,5 \times 7 = 3,5$ балла

Названия геометрических фигур для I–VI – $0,5 \times 6 = 3$ балла

6. Уравнения реакций [1–5] – $0,5 \times 5 = 2,5$ балла

7. Уравнение реакции гидролиза – 0,5 балла

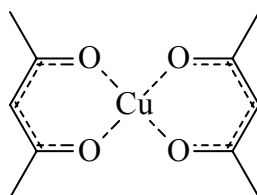
Объяснение поведения лакмуса – 0,5 балла

8. Уравнения реакций – $0,5 \times 2 = 1$ балл

ИТОГО – 25 баллов

Задача Н-5 (Можаров С. А.)

1. Ацетил-ацетонат двухвалентной меди – $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ – имеет следующее строение:



2. Катион, обнаруженный в масс-спектре раствора X, является двухзарядным, следовательно, его молекулярная масса $2 \cdot 335.91 = 671.82$ г/моль, что значительно больше, чем молекулярная масса любого иона, присутствующего в изначальном растворе:

Cu^{2+}	63.55
$\text{acac}^- (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$	99.11
$\text{L}^- (\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S})$	272.4
BF_4^-	86.8

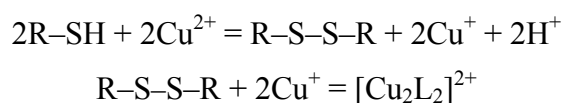
Можно предположить, что обнаруженный в масс-спектре катион является димером или состоит из двух или более приведенных выше ионов. В первом случае состав катиона можно определить при сопоставлении значения 335.91 с массами ионов, присутствующих в растворе:

	X	$335.91 - X$	
Cu^{2+}	65.55	272.36	L
$\text{acac}^- (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$	99.11	236.8	?
$\text{L}^- (\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S})$	272.4	63.51	Cu
BF_4^-	86.8	249.11	?

Следовательно, **X** содержит катион $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{2+}$.

Во втором случае к аналогичному заключению можно прийти при переборе вариантов, содержащих два лиганда **L**. Если предположить, что катион **X** содержит только один фрагмент **L**, то любая разумная комбинация оставшихся ионов не будет иметь достаточной массы.

Анализ химических свойств участников реакции образования **X** также соответствует найденной брутто-формуле катиона. В условии указано, что **X** является комплексным соединением, которое, очевидно, содержит медь. Далее можно заметить, что лиганд L^- содержит сульфидный фрагмент $-\text{SH}$ – достаточно сильный восстановитель, способный вступать в окислительно-восстановительную реакцию с ионом Cu^{2+} . Никаких других фрагментов, способных играть роль сильного восстановителя, в исходных растворах нет. Образующиеся ионы меди (I) образуют хелатный комплекс с продуктом реакции:



3. Дальнейшие рассуждения следует построить на осмыслении возможных химических процессов, происходящих при взаимодействии **X** с компонентами воздуха. Учитывая присутствие одновалентной меди в соединении **X**, самым очевидным предположением будет окисление меди (I) кислородом воздуха. На окисление также указывает изменение окраски с желтой на зеленовато-синюю, характерной для одно- и двухвалентной меди соответственно. Однако, предположение об участии кислорода в этой реакции приводит к тупику при анализе значения массы молекулярного иона соединения **Y**. Сравнивая известные данные о масс-спектрах растворов **X** и **Y**, можно заметить, что приведенные в условии отношения молекулярной массы к заряду отличаются на $379.91 - 335.91 = 44$ г/моль, что точно соответствует молекулярной массе углекислого газа. Значит, одновалентная медь в соединении **X** окисляется не кислородом, а менее активным CO_2 , который к тому же присутствует в воздухе в гораздо меньшей концентрации! Этот факт и стал неожиданностью для исследователей.

Реакция образования осадка с участием ионов лития скорее всего является обычной реакцией обмена с образованием малорастворимой соли **Z**. Относительно небольшая молекулярная масса **Z** позволяет исключить наличие тяжелого лиганда **L** и определить ее состав методом перебора. Согласно условию, **Z** не содержит бора и фтора, поэтому брутто-формула **Z** – $\text{Li}_x\text{C}_y\text{O}_z$

$$6.94x + 12.01y + 16z = 101.9$$

- | | | | |
|------------|------------------------|--------------------|---|
| a) $x = 1$ | $12.01y + 16z = 94.96$ | $y = 7.9 - 1.33z$ | нет решений |
| b) $x = 2$ | $12.01y + 16z = 88.02$ | $y = 7.33 - 1.33z$ | $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – оксалат |
| c) $x = 3$ | $12.01y + 16z = 81.08$ | $y = 6.75 - 1.33z$ | нет решений |

$$d) x = 4 \quad 12.01y + 16z = 74.14 \quad y = 6.17 - 1.33z \quad \text{нет решений}$$

Таким образом, поглощенный CO_2 превращается в оксалат-ион.

Для определения состава Y нужно учесть, что по условию это соединение состоит из одного катиона и четырех однозарядных ионов BF_4^- . Таким образом, катион соединения Y является четырехзарядным, и его молекулярная масса $4 \cdot 379.91 = 1519.64$. Это немного больше, чем удвоенная масса катиона X ($2 \cdot 671.82 = 1343.64$). Разумно предположить, что катион соединения Y содержит две структурные единицы катиона X (Cu_4L_4), а оставшаяся масса приходится на поглощенный углекислый газ. Количество поглощенных молекул CO_2 $n = (1519.64 - 1343.64) / 44 = 4$, что соответствует двум оксалат-ионам $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Формула Y – $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{BF}_4)_4$. Прийти к этой формуле можно было также с помощью уравнения электронейтральности, зная заряд оксалат-иона и валентность меди.

4. Связывание углекислого газа в столь мягких условиях может быть использовано для нейтрализации выбросов CO_2 в атмосферу в результате деятельности человека. В условиях повышенного интереса к охране окружающей среды, описанный процесс можно рассматривать как возможное решение.

Однако проблема заключается в том, что для регенерации комплекса X необходимо использовать электролиз. В настоящее время большинство электроэнергии в мире производится путем сжиганием угля, что сопровождается выбросами CO_2 . Использование такой энергии для связывания углекислого газа не имеет никакого смысла. Для того, чтобы подобные процессы стали полезными на глобальном уровне, необходимо параллельно увеличивать долю более «чистой» электроэнергии (энергия солнца, ветра и др.).

С другой стороны, описанные процессы можно использовать для получения оксалатов из воздуха. Оксалат лития может быть сконвертирован в диметилноксалат, из которого в промышленности получают другие продукты, например метилгликолят. Получение различных органических веществ из воздуха – активно развивающееся направление в химии, направленное на уменьшение зависимости химической промышленности от нефти, газа и угля.

(Источник – *Science*, 2010, **327**, 313)

Система оценивания:

1. Состав ацетилацетоната меди – 2 балла.

Структурная формула ацетилацетоната меди – 2 балла. Всего 4 балла.

2. Состав катиона X – 3 балла.

Обоснование – 2 балла.

Уравнение реакции образования X – 2 балла. Всего 7 баллов.

3. Состав **Y** с расчетами – 4 балла.

Состав **Z** с расчетами – 4 балла,

Необычные свойства **X** – 2 балла. Всего 10 баллов.

4. Использование **X** для поглощения CO_2 с указанием на недостаток – 2 балла.

Указание на получение оксалатов из воздуха – 2 балла. Всего 4 балла.

ИТОГО – 25 баллов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**Задача ФХ-1 (Каргов С. И.)****1. Скорости реакций:**

$$r_1 = k_1[A][A], \quad r_2 = k_{-1}[A^*][A], \quad r_3 = k_2[A^*].$$

Из равенства скоростей образования и распада молекул A^* следует, что $r_1 = r_2 + r_3$, или

$$k_1[A][A] = k_{-1}[A^*][A] + k_2[A^*],$$

откуда

$$[A^*] = \frac{k_1[A][A]}{k_2 + k_{-1}[A]}.$$

Тогда выражение для скорости образования продукта в мономолекулярной реакции:

$$r = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A][A]}{k_2 + k_{-1}[A]} = k_{\text{eff}}[A],$$

где $k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_2 + k_{-1}[A]}$ – эффективная константа скорости, которая, как видно из формулы,

зависит от концентрации (или давления) газа.

Из полученного выражения видно, что порядок реакции является промежуточным между первым и вторым.

2. Величина, обратная эффективной константе скорости, равна

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{k_2 + k_{-1}[A]}{k_1 k_2 [A]} = \frac{1}{k_1 [A]} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2}.$$

Таким образом, строя график зависимости $\frac{1}{k_{\text{eff}}}$ от $\frac{1}{[A]}$, мы должны получить прямую, наклон

которой будет равен $\frac{1}{k_1}$.

3. При высоких давлениях, когда концентрации газа $[A]$ велика, $k_{-1}[A] \gg k_2$, величиной k_2 в знаменателе можно пренебречь, и выражение для скорости реакции переходит в уравнение кинетики первого порядка:

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][A]}{k_2 + k_{-1}[A]} \approx \frac{k_1 k_2 [A][A]}{k_{-1}[A]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A].$$

При низких давлениях, когда концентрации газа $[A]$ мала, $k_{-1}[A] \ll k_2$, величиной $k_{-1}[A]$ в знаменателе можно пренебречь, и выражение для скорости реакции переходит в уравнение кинетики второго порядка:

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][A]}{k_2 + k_{-1}[A]} \approx \frac{k_1 k_2 [A][A]}{k_2} = k_1 [A]^2.$$

4. Давление перехода соответствует условию $k_2 = k_{-1}[A]$, откуда

$$[A]_{\text{перехода}} = \frac{k_2}{k_{-1}}.$$

Тогда для давления перехода получаем выражение:

$$p_{\text{перехода}} = [A]_{\text{перехода}} RT = \frac{k_2}{k_{-1}} RT.$$

Система оценивания:

- 10 баллов (3 балла за выражения для скоростей трёх стадий, 3 балла за выражение для скорости образования продукта, 2 балла за порядок, 2 балла за выражение для эффективной константы).
- 4 балла.
- 6 баллов (по 3 балла за каждый порядок).
- 5 баллов.

ИТОГО – 25 баллов

Задача ФХ-2 (Ерёмин В. В.)

1. Формула криптанда – $C_{2x+6}H_{4x+12}O_xN_2$, где $x = m + n + p$. Вещество X – комплекс натрия с криптаном. Пусть криптан связывает a атомов натрия, тогда уравнение реакции комплекса X с водой имеет вид:



$$v(H_2) = 82.0 / 22400 = 3.66 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$v(X) = 3.66 \cdot 10^{-3} / (a/2)$$

$$M(X) = 211a$$

Минимальная молярная масса криптанда соответствует $m = n = p = 1$ и равна 272 г/моль.

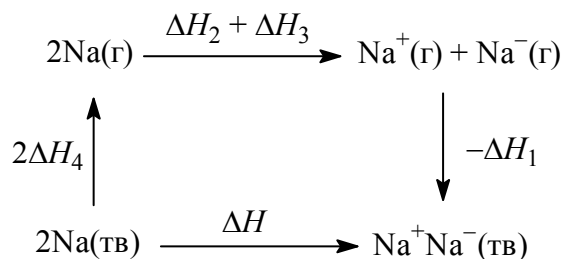
Поэтому минимальное значение $a = 2$, тогда уравнение

$$2 \cdot 23 + (2x+6) \cdot 12 + (4x+12) + 16x + 28 = 211 \cdot 2$$

дает $x = 6$. Наиболее вероятные значения: $m = n = p = 2$.

Макроциклический лиганд криптан (2,2,2) связывает катион натрия. Вещество X состоит из катиона $[(2,2,2) \cdot Na]^+$ и аниона Na^- .

2. Из термохимического цикла



следует:

$$\Delta H = 2\Delta H_4 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1 = 2 \cdot 108 + 496 + (-53) - 602 = 57 \text{ кДж/моль.}$$

Изменение энтропии в твердофазной реакции невелико, поэтому энтропийный фактор в этой реакции большой роли не играет. Термодинамическая невыгодность реакции (2) объясняется большой положительной энтальпией реакции.

3. В реакции



разрываются довольно слабые связи иона Na^+ с гидратной оболочкой и образуются прочные донорно-акцепторные связи с шестью атомами О и двумя атомами N макроциклического лиганда. Следовательно, теплота выделяется, $\Delta H < 0$.

В результате реакции из двух частиц в растворе образуется 7, энтропия возрастает: $\Delta S > 0$.

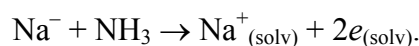
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Оба фактора – и энтальпийный, и энтропийный приводят к большому отрицательному значению ΔG : $\Delta G < 0$. Связывание иона Na^+ макроциклическим лигандом термодинамически очень выгодно и стабилизирует ионную пару $[(2,2,2) \cdot \text{Na}]^+ \text{Na}^-$.

4. 1) Ион Na^- должен быть очень сильным двухэлектронным восстановителем:



2) Аналогично щелочным металлам, вещество X может растворяться в жидком аммиаке. Раствор может иметь синий цвет из-за образования сольватированных электронов из Na^- :

**Система оценивания:**

1. 8 баллов.
2. 9 баллов (8 – за расчет и 1 за термодинамическую невыгодность)
3. 4 балла (по 1 баллу за каждый знак и 1 балл за объяснение).
4. 4 балла (по 2 балла за свойство, за реакцию с водой – 1 балл вместо 2).

ИТОГО – 25 баллов

Задача ФХ-3 (Ерёмин В. В.)

$$1. \quad r = k [A] [B] = k_{\text{эксп}} [A],$$

$$k_{\text{эксп}} = k [B]$$

2. Координационное число железа в обоих комплексах равно 6. В DMSO донорный атом – S, в MPz^+ – нейтральный атом N, имеющий неподеленную пару электронов.

3. Обозначим исходный комплекс $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DMSO}^{3-} = \text{R}$, продукт $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MPz}^{2-} = \text{P}$, интермедиат $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-} = \text{I}$. При равновесии:

$$k_1[\text{R}]_{\text{eq}} = k_{-1}[\text{I}][\text{DMSO}]$$

$$k_2[\text{I}][\text{MPz}^+] = k_{-2}[\text{P}]_{\text{eq}}$$

Исключая из этих уравнений концентрацию интермедиата [I], находим:

$$[\text{P}]_{\text{eq}} = [\text{R}]_{\text{eq}} \frac{k_1 k_2 [\text{MPz}^+]}{k_{-1} k_{-2} [\text{DMSO}]}$$

4. Запишем выражение для $k_{\text{эксп}}$ в виде:

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k_1 k_2 [\text{MPz}^+] + k_{-1} k_{-2} [\text{DMSO}]}{k_2 [\text{MPz}^+] + k_{-1} [\text{DMSO}]} = k_1 + \frac{k_{-2} - k_1}{k_2 [\text{MPz}^+] + k_{-1} [\text{DMSO}]} k_{-1} [\text{DMSO}]$$

Из него видно, что при больших $[\text{MPz}^+]$

$$k_{\text{эксп}} \rightarrow k_1,$$

а функция будет убывающей, если второе слагаемое, где $[\text{MPz}^+]$ в знаменателе, положительно, то есть $k_{-2} > k_1$.

Система оценивания:

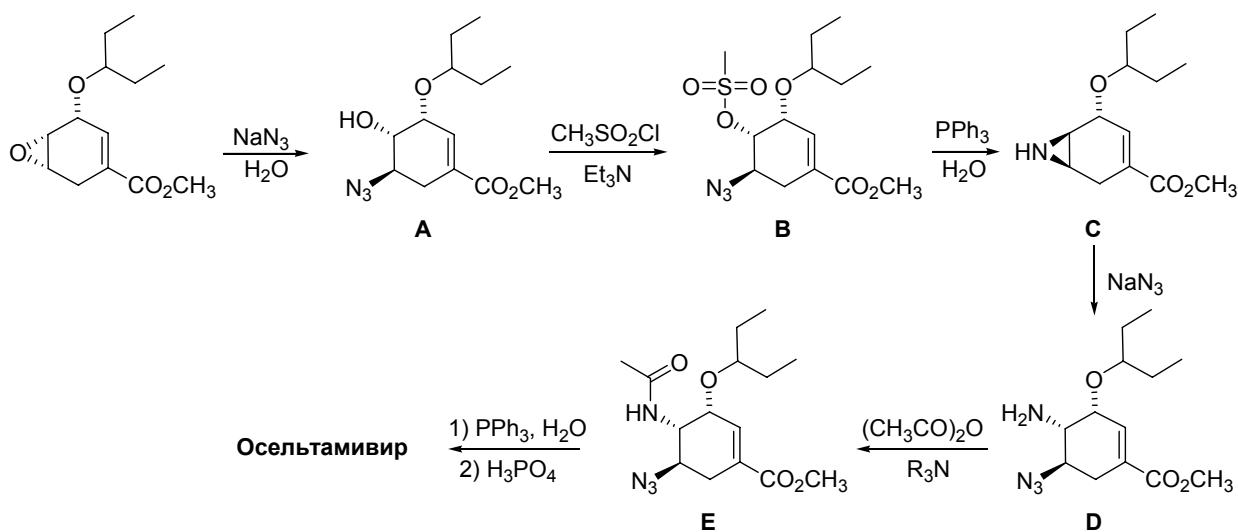
- 2 балла – по 1 баллу за выражение для скорости и $k_{\text{эксп}}$.
- 4 балла (по 1 – за каждое КЧ и каждый правильный донорный атом, за каждый лишний донорный атом –1).
- 8 баллов (если ответ неверный, то по 2 балла за каждое правильное условие равновесия).
- 11 баллов (3балла за предельное значение и 8 баллов за правильное объяснение убывания).

ИТОГО – 25 баллов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

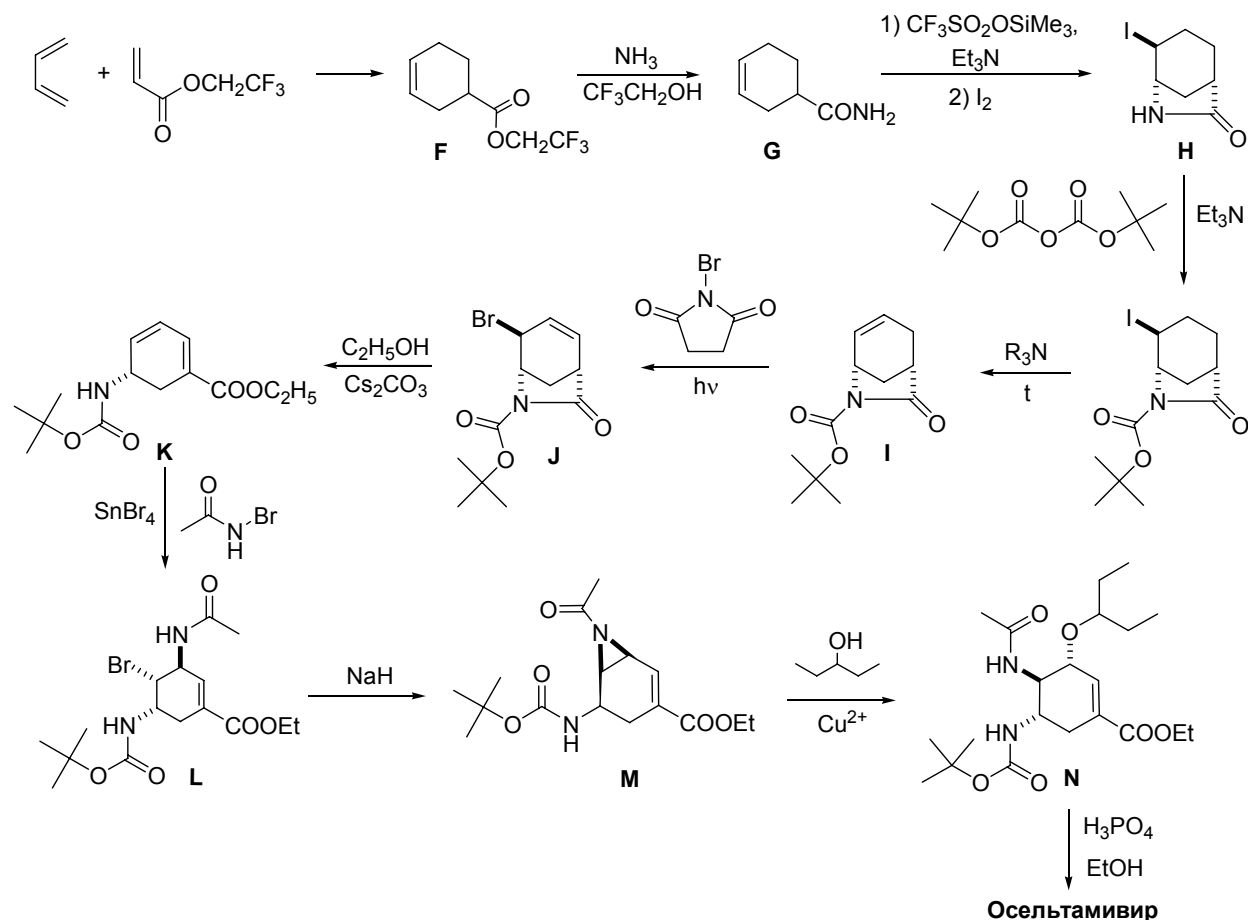
Задача О-1 (Седов И. А., Трушков И. В.)

1. Первая стадия реакции представляет собой раскрытие трехчленного цикла нуклеофилом. Как указано в условии, это – пример S_N2 реакции. Нуклеофил атакует по менее затрудненному атому, наблюдается инверсия конфигурации при реагирующем атоме углерода. Образовавшийся гидроксиазид **A** превращали в метилсульфонат **B**, который далее обрабатывали трифенилфосфином и водой. Продукт **C** имеет молекулярную формулу $C_{13}H_{21}NO_3$, то есть по сравнению с исходным эпоксидом содержит группу NH вместо атома кислорода. Поскольку в ходе указанных превращений ни эфирная, ни сложноэфирная группа изменяться не могут, можно сделать вывод, что в **C** эпоксидный атом кислорода заменен на атом азота, т. е. **C** – соответствующий азиридин. При взаимодействии с азидом натрия он реагирует аналогично эпоксиду с образованием аминоазида **D**, ацилирование которого дает амид **E**. Действием трифенилфосфина и воды азид восстанавливается в амин (в случае реакции **B** этот процесс сопровождался внутримолекулярным нуклеофильным замещением), а на последней стадии происходит гидролиз сложного эфира с образованием целевой соли.

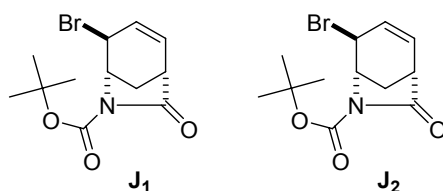


2. На первой стадии происходит реакция Дильса-Альдера, затем сложный эфир **F** превращают в амид **G** ($C_7H_{11}NO$). На стадии превращения **G** в **H** происходит введение в молекулу атома иода и удаление атома водорода. Это – результат электрофильного присоединения иода по двойной связи, после чего амидный атом азота выступает в качестве нуклеофила, давая бициклический продукт сопряженного присоединения. По сравнению с **H** соединение **I** имеет больше на 5 атомов углерода, два атома кислорода и семь атомов водорода, но не имеет иода. В результате реакции **H** с ди(*tert*-бутил)карбонатом образуется соединение, приведенное на схеме в условии. Его молекулярная формула – $C_{12}H_{18}INO_3$. Следовательно, его превращение в **I** –

отщепление HI. При этом в соответствии с правилом Бредта может образоваться только алкен, в котором мостиковый атом углерода не является sp^2 -гибридизованным.



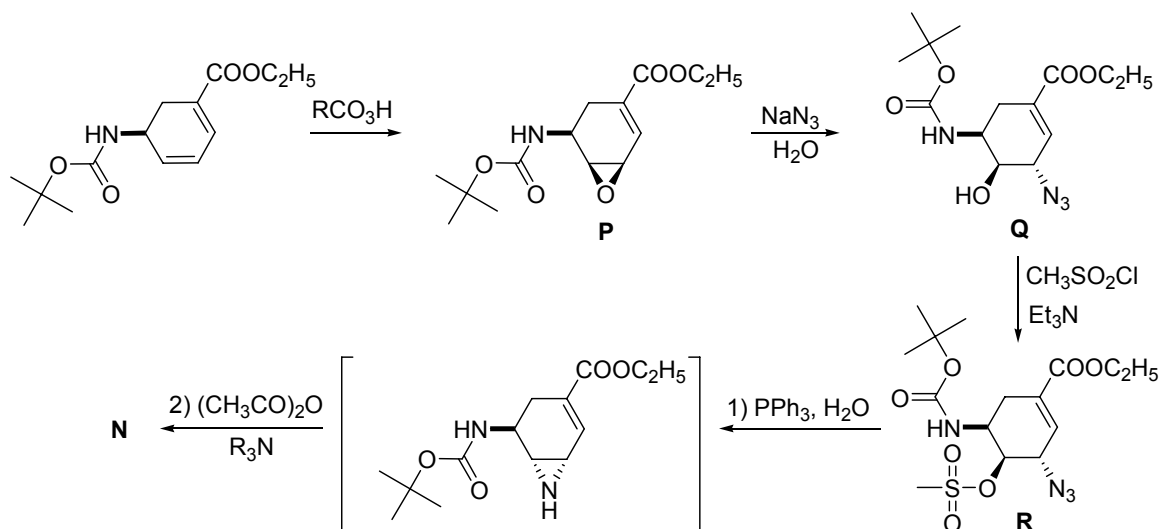
N-бромсукцинимид бромует соединение **I** в аллильное положение, при этом можно предположить две возможные структуры **J**:



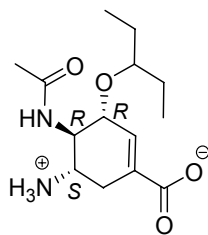
Под действием основания в этиловом спирте происходит отщепление HBr и расщепление циклического амида с образованием этилового эфира (**K** содержит на два атома углерода, атом кислорода и 4 атома водорода больше, чем **I**). Превращение **K** в **L** сопровождается введением в молекулу двух атомов углерода, атома азота, атома кислорода и трех атомов водорода. Единственный источник этих атомов – N-бромацетамид. Следовательно, он присоединяется по двойной связи (в молекуле **L** присутствует атом брома) с последующим элиминированием HBr. Выбрать правильное направление присоединения, а заодно и отбросить возможность образования **J₂** при бромировании **I** позволяет указанный в условии факт, что в **J** и **L** атомы брома находятся при одном и том же атоме углерода. В то же время в осельтамивире ацетамидная группа находится не у того же атома углерода, что в **L**. Миграция ацетамидной

группы к соседнему атому осуществляется через образование азиридина **M**, трехчленный цикл которого раскрывается под действием пентан-3-ола. На последней стадии происходит удаление защитной группы.

3. Соединение **Q** имеет формулу $C_{14}H_{22}N_4O_5$, то есть содержит на три атома азота, атом водорода и атом кислорода больше, чем исходное соединение. Очевидно, это группы $-OH$ и $-N_3$, причем вторая стадия аналогична первой стадии из первой схемы. Значит, **P** – эпоксид, а **Q** – гидроксиазид. Превращение **Q** в **R** – реакция образования из спирта метансульфоната. Далее, как и на первой схеме, трифенилфосфин и вода восстанавливают азид в амин, а последний тут же внутримолекулярно замещает метансульфонат с образованием азиридина. Ацилирование этого азиридина дает **M**.



4-5. Карбоксилэстераза, как можно догадаться по названию, расщепляет сложные эфиры.



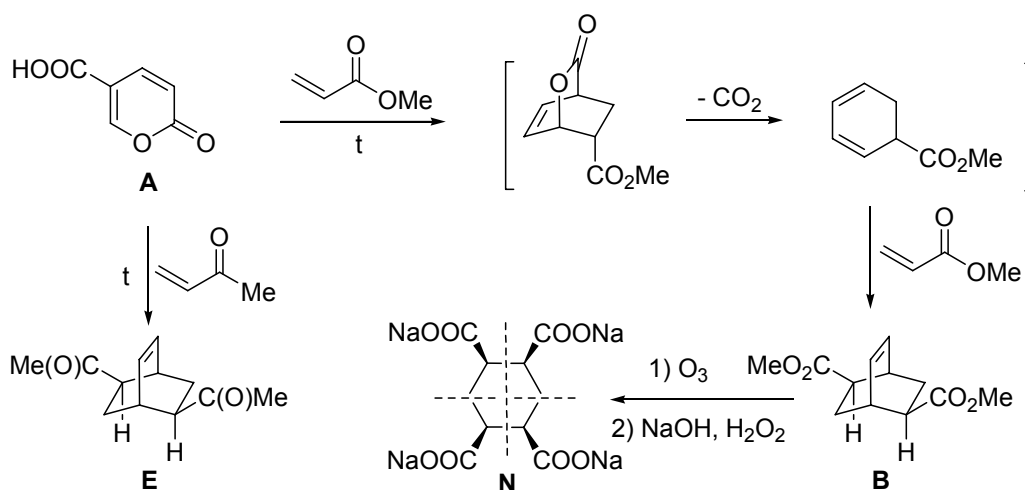
Стереосцентры в осельтамивире и продукте его гидролиза имеют абсолютные конфигурации, указанные на рисунке выше.

Система оценивания:

1. Структурные формулы соединений **A–E** по 2 балла. Всего 10 баллов.
2. Структурные формулы соединений **F–N** по 1 баллу. Всего 9 баллов.
3. Структурные формулы соединений **P–R** по 1 баллу. Всего 3 балла.
4. Формула продукта гидролиза – 1 балл.
5. Абсолютные конфигурации хиральных атомов – 2 балла.

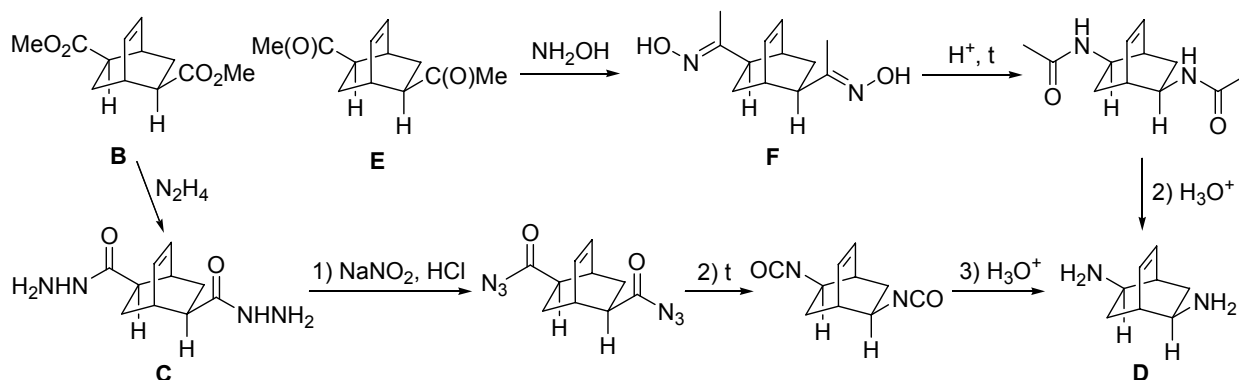
Задача О-2 (Кандаскалов Д. В., Трушков И. В.)

1. Соединение **В** имеет формулу $C_{12}H_{16}O_4$, а соединение **Е** – $C_{12}H_{16}O_2$. Они образуются по аналогичным реакциям, но в одном случае **А** реагирует с метилакрилатом ($C_4H_6O_2$), а в другом – метилвинилкетонем (C_4H_6O). Эти соединения являются типичными диенофилами в реакции Дильса–Альдера (диеновый фрагмент присутствует в структуре кумаловой кислоты). Поскольку состав **В** отличается от состава **Е** на два атома кислорода, можно сделать вывод, что в каждом случае в реакцию вступило 2 эквивалента диенофила. Так как **А** имеет формулу $C_6H_4O_4$, в ходе превращения **А** в **В** и **Е** теряется два атома углерода и 4 атома кислорода. Очевидно, это происходит в результате отщепления двух молекул CO_2 . Одна молекула отщепляется в результате декарбоксилирования **А** (или первичного продукта его взаимодействия с диенофилом). Вторая отщепляется от аддукта реакции Дильса–Альдера, в результате чего вновь появляется диеновая система, после чего происходит вторая реакция Дильса–Альдера. С формальной точки зрения может образоваться несколько продуктов, но только два из них имеют ось симметрии второго порядка. Теперь нам нужно выбрать один из двух изомерных продуктов. При озонировании **В** с последующим окислительным расщеплением двойная связь превращается в две группы COO^- . В ходе обработки озонида щелочным раствором перекиси водорода также происходит гидролиз сложноэфирных групп. Таким образом, **Н** представляет собой соль циклогексан-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты. В случае *экзо*-изомера образуется продукт, имеющий ось симметрии 2-го порядка, но не имеющий плоскостей симметрии. В случае *эндо*-изомера образуется продукт, имеющий две плоскости симметрии. Итак,

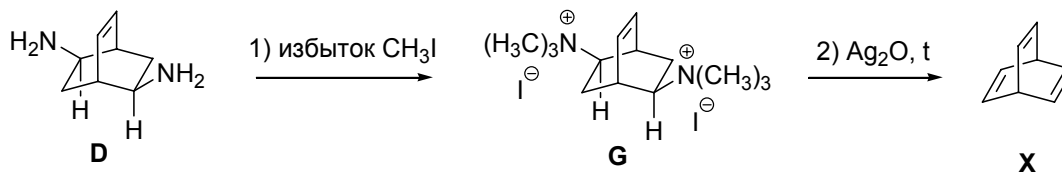


Соединение **Д** имеет на 4 атома углерода меньше, чем **В**, не содержит кислорода, но содержит 2 атома азота. Учитывая факт, что **Д** также имеет ось симметрии 2-го порядка, можно сделать вывод, что вместо групп $-CO_2Me$ в **Д** присутствуют группы $-NH_2$. Это происходит в результате

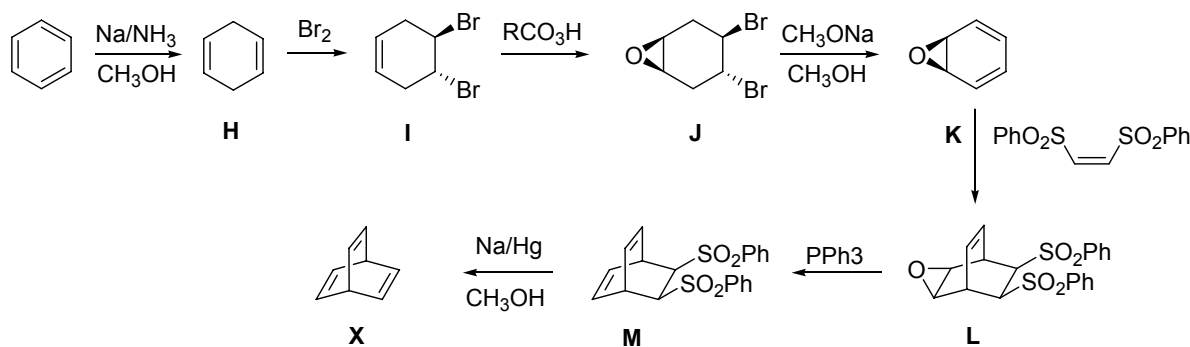
последовательного замещения метокси-групп на фрагменты NHNH_2 (образование гидразида **C**), нитрозирования гидразида с образованием азидов, перегруппировки Курциуса и гидролиза изоцианата. С другой стороны, **D** образуется из **E** в результате реакции дикетона с гидроксиламином с образованием диоксиима **F** и последующей перегруппировки Бекмана.



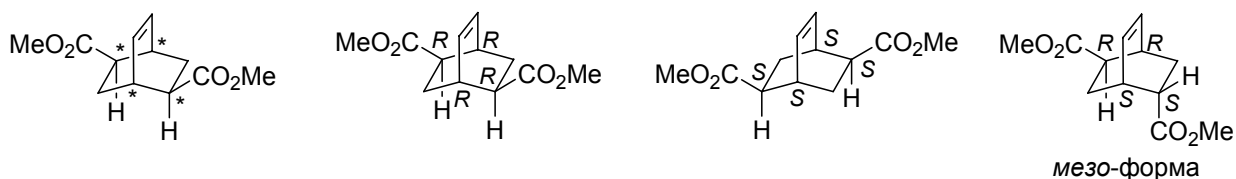
По сравнению с соединением **D** в баррелене меньше на два атома азота и 6 атомов водорода. Следовательно, баррелен образуется из **D** в результате отщепления двух молекул аммиака. Этот процесс, однако, осуществляется более сложным образом. Вначале **D** метилируется с образованием бис(триметиламмониевой) соли **G**, нагревание которой с основанием приводит к элиминированию по Гофману.



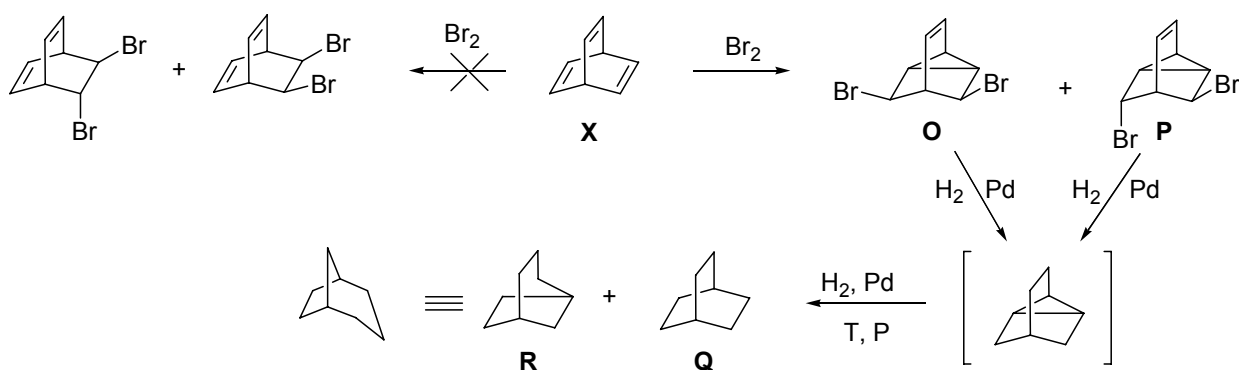
Рассмотрим теперь синтез итальянских химиков. Первая реакция – это восстановление бензола по Берчу, приводящее к образованию 1,4-дигидробензола **H**. На следующей стадии происходит присоединение одной (как следует из формулы **I**) молекулы брома. Образовавшийся дибромалкен эпоксируется надкислотой по реакции Прилежаева (соединение **J**), после чего при действии основания происходит элиминирование двух молекул HBr (что следует из формулы **K**) с образованием сопряженного диена **K**. Этот диен вступает в реакцию Дильса–Альдера с 1,2-бис(фенилсульфонил)этиленом. Продукт **L** имеет формулу $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$, т. е. содержит на один атом кислорода больше, чем **M**. Можно сделать вывод, что при действии трифенилфосфина отщепляется атом кислорода эпоксида с образованием связи $\text{C}=\text{C}$. Последняя стадия сопровождается удалением 12 атомов углерода, 10 атомов водорода, 4 атомов кислорода и 2 атомов серы, что соответствует удалению двух групп $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$.



2. Хотя соединение **B** имеет 4 хиральных центра, вследствие высокой симметрии молекулы имеется только 3 стереоизмера:

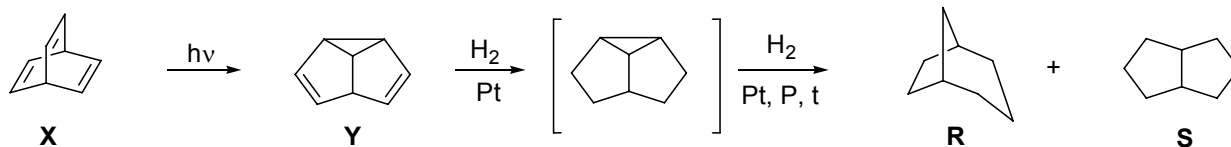


3. Учитывая симметрию **Q**, его формулу можно написать, даже не решив предыдущую часть задачи. Два типа атомов водорода в соотношении 6 : 1 могут быть в молекуле состава C_8H_{14} только в случае бицикло[2.2.2]октана. Это позволяет предположить, что по крайней мере один из двух продуктов (**O** или **P**) образуется при простом присоединении брома к двойной связи $C=C$ в **X**, т. к. оба при гидрировании (которое сопровождается гидрогенолизом связи $C-Br$) дают **Q**. Однако образующиеся при этом продукты (как в случае *анти*-присоединения, так и в случае *син*-присоединения) имеют по 4 типа атомов водорода, что не удовлетворяет условию задачи. Образование двух изомерных продуктов при гидрировании **O** или **P** говорит о том, что скелеты **Q** и **R** отличаются. Значит, **Q** – результат восстановительного расщепления одной связи $C-C$, а **R** – другой. Такое расщепление возможно в циклопропанах.



4. Соединение **Y** имеет формулу C_8H_8 , включает в себя 8 групп CH , причем эти группы можно разбить на 5 типов. Единственная структура, удовлетворяющая этим условиям, - трициклическое соединение, содержащее фрагмент циклопропана и два пятичленных цикла (см. схему ниже). При гидрировании этого соединения сперва восстанавливаются две двойные связи, а потом гидрируется циклопропан. В трехчленном цикле имеется два типа связей. Раскрытие одной из

них ведет к бицикло[3.2.1]октану **R**, раскрытие второй – к бицикло[3.3.0]октану (**S**), имеющему три типа атомов углерода. Формулу **S** можно определить и просто из соображений симметрии (бициклический алкан, три типа атомов углерода).



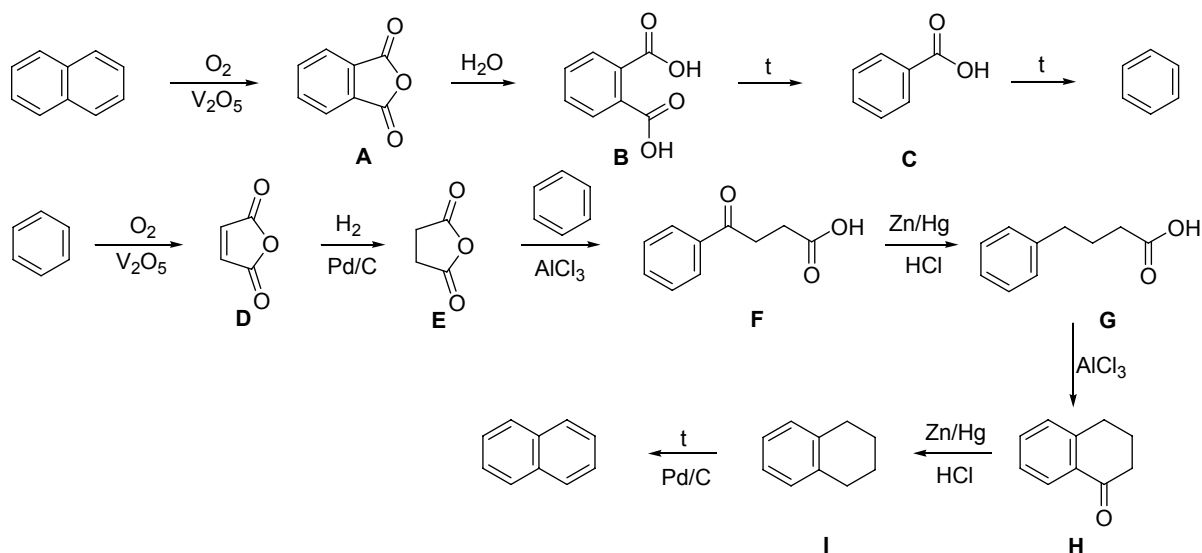
Система оценивания:

1. 13 структурных формул по 1 баллу. Всего 13 баллов.
2. Число хиральных центров – 1 балл. Число стереоизомеров – 1 балл. Всего 2 балла.
3. 4 структурных формулы по 2 балла. Всего 8 баллов.
4. Структурные формулы соединений **S** и **Y** по 1 баллу. Всего 2 балла.

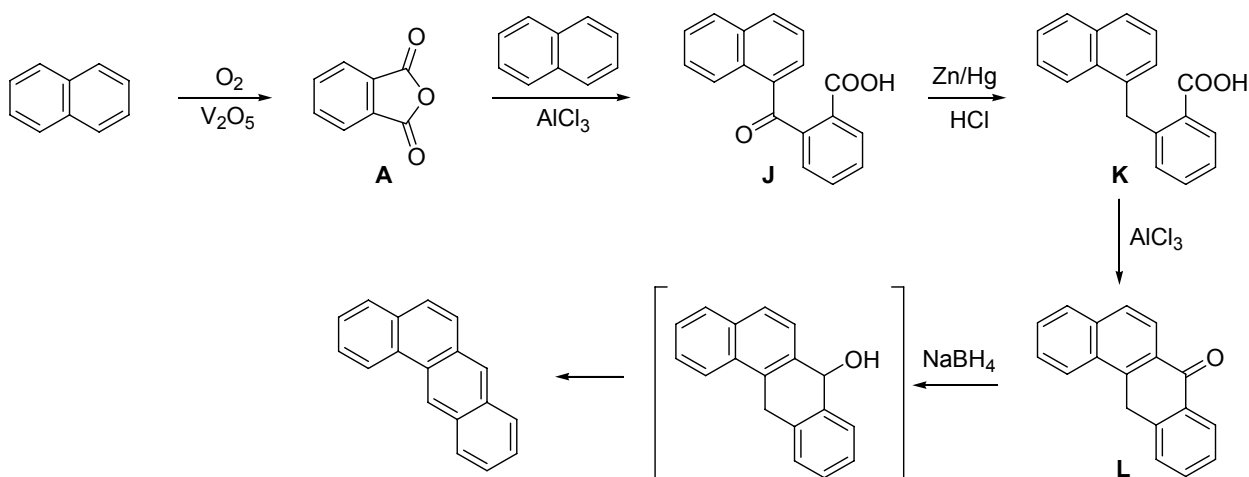
ИТОГО – 25 баллов.

Задача О-3 (С.Г.Бахтин):

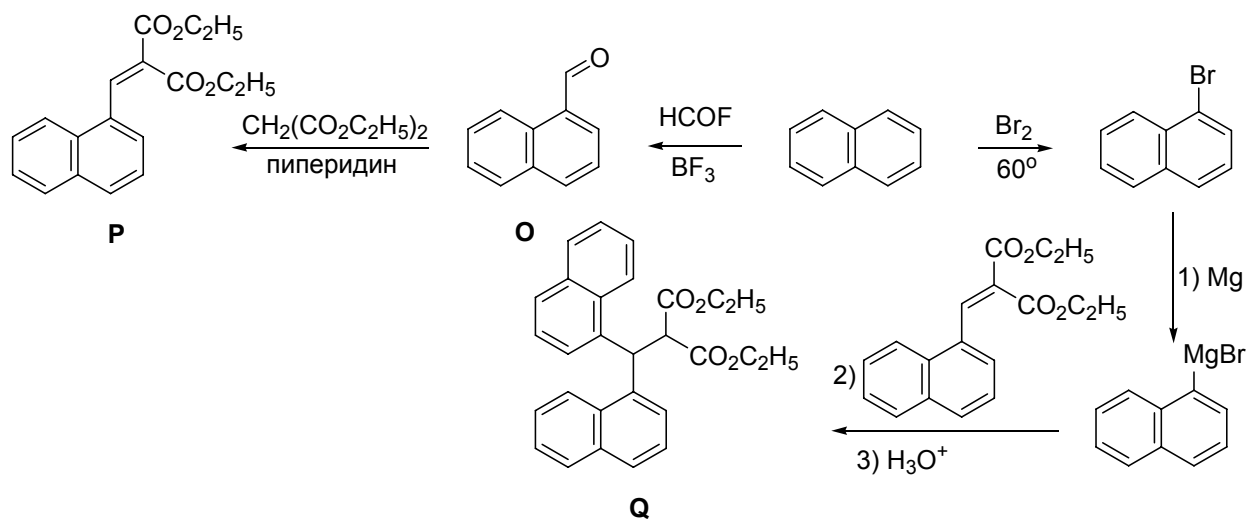
1. Соединение **A** получено окислением нафталина, т.е. содержит углерод, водород и кислород. Исходя из содержания элементов, его формула – $C_8H_4O_3$. Аналогично определяем формулу **D** как $C_4H_2O_3$. Это – фталевый (**A**) и малеиновый (**D**) ангидриды, соответственно. Гидролиз фталевого ангидрида дает фталевую кислоту **B**, двухступенчатое декарбосилирование которой приводит к образованию бензола. Гидрирование малеинового ангидрида дает янтарный ангидрид (**E**), который ацилирует бензол по Фриделю-Крафтсу с образованием **F**. Восстановление **F** по Клемменсену дает 4-фенилмасляную кислоту (**G**). Синтез завершают внутримолекулярное ацилирование по Фриделю-Крафтсу, восстановление кетогруппы и каталитическое дегидрирование **I**.



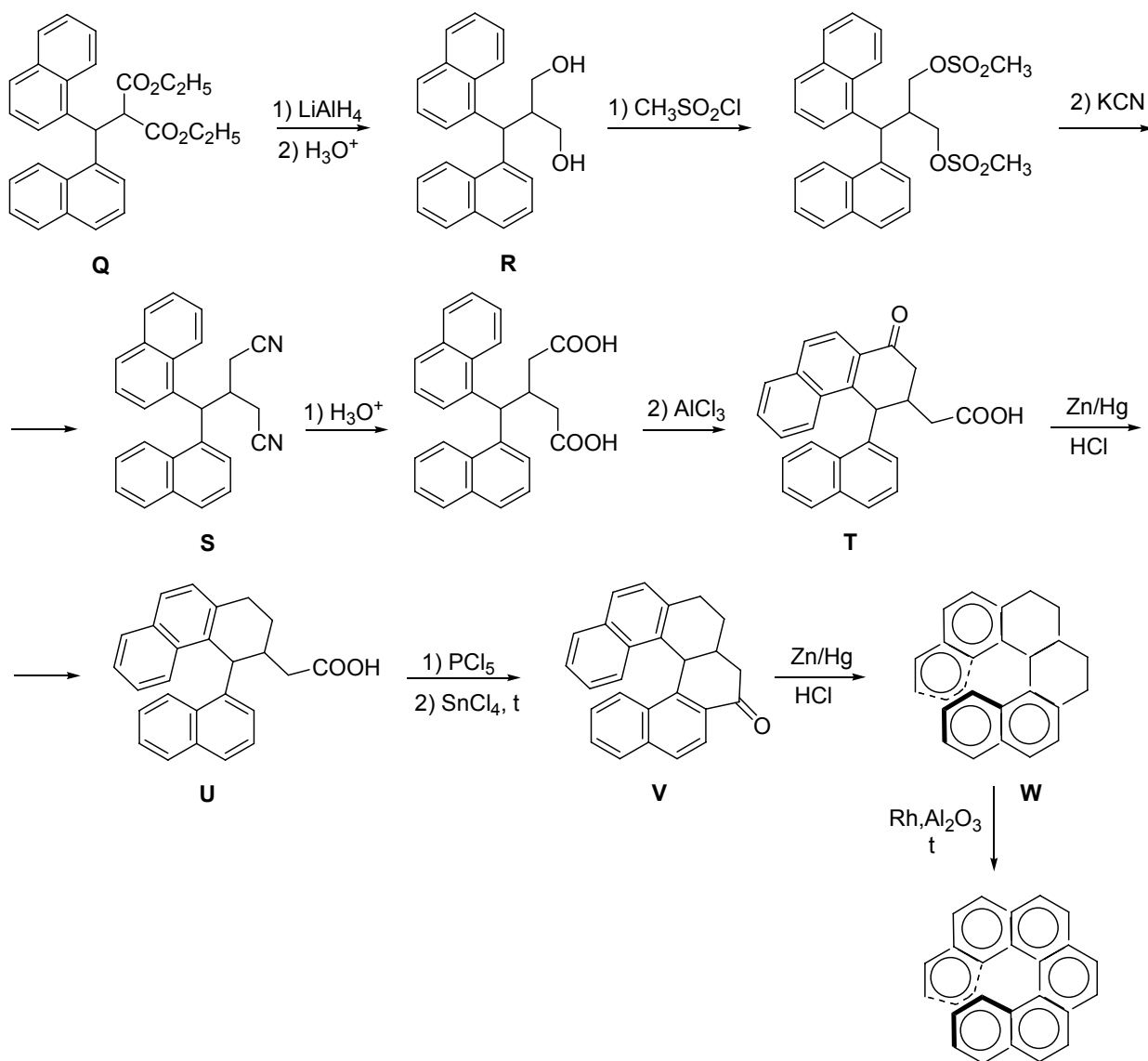
2. Получение соединений **J** – **L** основывается на реакциях, аналогичных описанным выше. Следует отметить, что внутримолекулярное ацилирование **K** идет в *орто*-положение (а не в соседнее ароматическое ядро, как может показаться при альтернативном написании структуры **K**), так как только в этом случае получится шестичленный цикл. Кето-группа в **L** восстанавливается до спиртовой под действием NaBH_4 , но образовавшийся спирт *in situ* отщепляет воду, т.к. это приводит к формированию длинной сопряженной ароматической системы в **M**, охватывающей всю молекулу.



3. Формула **P** отличается от формулы нафталина на 8 атомов углерода, 10 атомов водорода и 4 атома кислорода. Последние, очевидно, приходят из диэтилмалоната, формула которого $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. Тогда недостающий атом углерода должен войти в молекулу на стадии образования **O**. Поскольку **P** содержит на 2 атома водорода меньше, чем нафталин и диэтилмалонат, вместе взятые, они, по-видимому, отщепляются в виде молекулы воды в ходе конденсации **O** с малонатом (конденсация Кневенагеля). Тогда **O** – нафталинкарбальдегид, причем альдегидная группа находится в α -положении, поскольку формилирование, бромирование и большинство других реакций электрофильного замещения в нафталине идут именно в α -положение. Реактив Гриньяра, образовавшийся из **N** после реакции с магнием, может взаимодействовать с **P** (это α,β -непредельное карбонильное соединение) по пути 1,2 – или 1,4-присоединения. Но дублет в спектре ЯМР ^1H имеет только 1,4-продукт.



Дальнейшие стадии получения гелицена включают восстановление сложноэфирных групп до спиртовых и замещение OH-групп на цианогруппы. Для этого спиртовые группы в молекуле **R** сначала превращают в метансульфонатные, являющиеся хорошими уходящими группами в S_N2 реакциях и поэтому легко замещающиеся при действии CN^- . Далее проводят гидролиз нитрильной группы до кислоты. Последующие реакции аналогичны приведенным выше превращениям.



4. Молекула гелицена имеет спиральную форму, а спираль не совпадает со своим зеркальным отображением (*т.н.* левые и правые спирали). Поэтому гелицен существует в виде двух энантиомеров.

Система оценивания

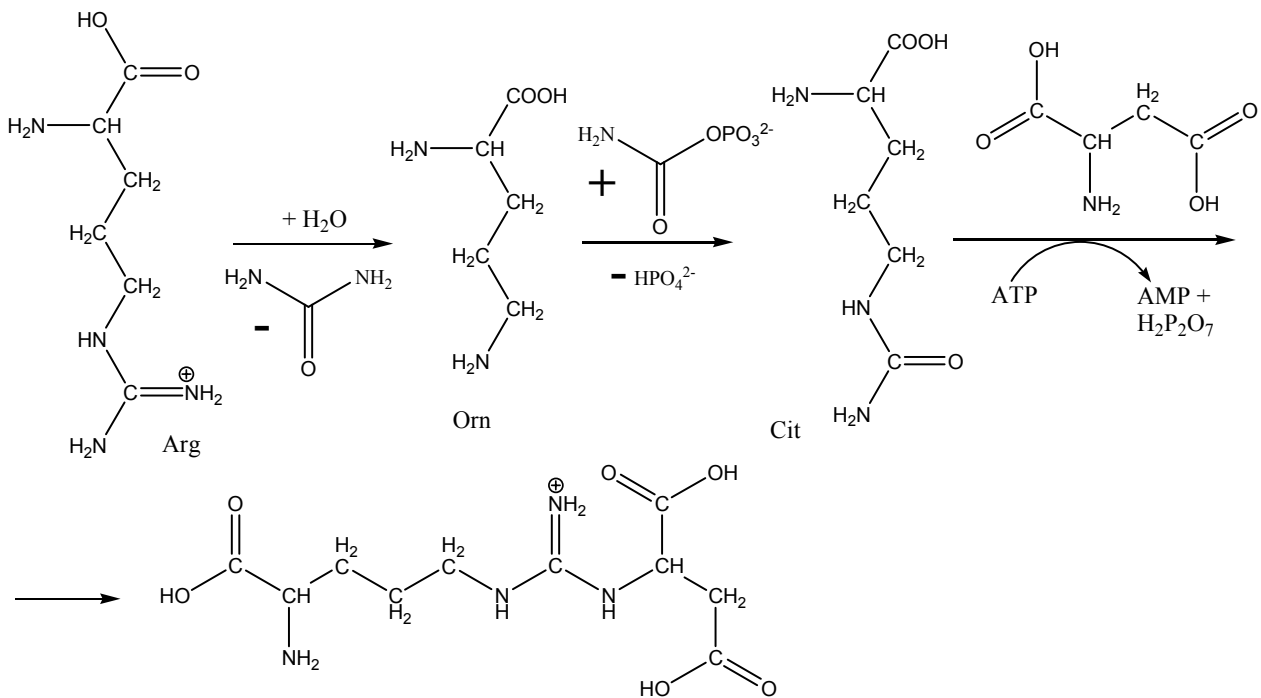
1. Структурные формулы соединений **A-I** – по 1 баллу. Всего 9 баллов.
2. Структурные формулы соединений **J-M** – по 1 баллу. Всего 4 балла.
3. Структурные формулы соединений **N-W** – по 1 баллу. Всего 10 баллов.
4. 2 балла.

ИТОГО: 25 баллов

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

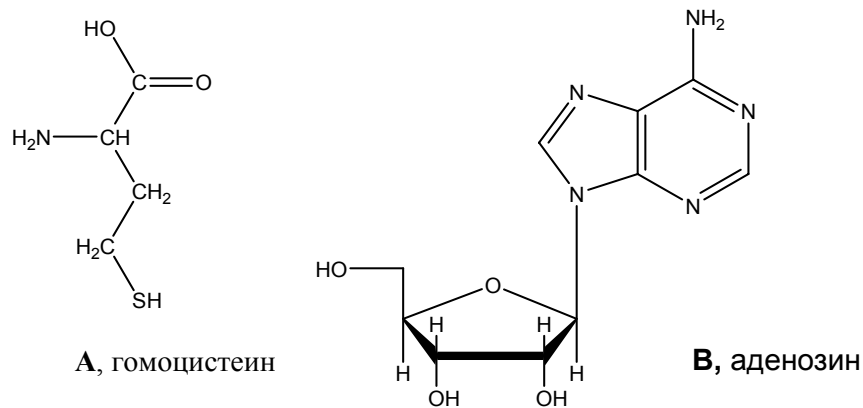
Задача ХиЖ-1 (Гладилин А. К., Бачева А. В.)

1. На первой стадии происходит гидролиз с отщеплением мочевины, в результате чего гуанидогруппа аргинина превращается в аминогруппу орнитина. Поскольку массы аргинина и цитруллина в щелочной среде одинаковы, а положительный заряд на гуанидо-группе аргинина не снимается даже в сильнощелочной среде, то можно рассчитать, что NH_2 группа по массе эквивалентна атому кислорода, следовательно:

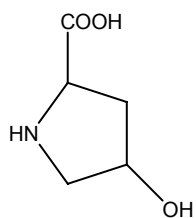


2. П

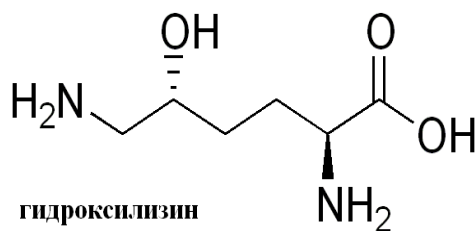
од действием акцептора метильных групп происходит разрыв связи метионин-аденозин. Поскольку акцептор метилируется, то в результате получается гомоцистеин (А), то есть гомолог цистеина с боковой цепью, удлиненной на одну CH_2 -группу; и аденозин (В).



3. Окисление пролина в присутствии 2-кетоглутаровой кислоты приводит к гидроксипролину (С):



гидроксипролин

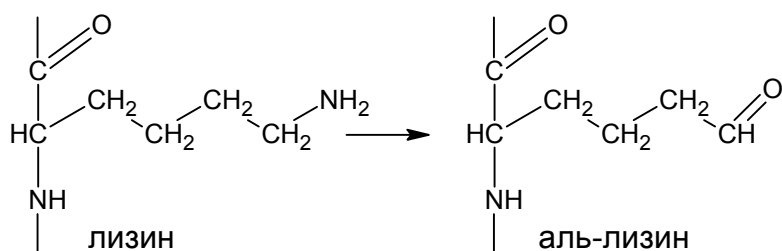


гидроксилизин

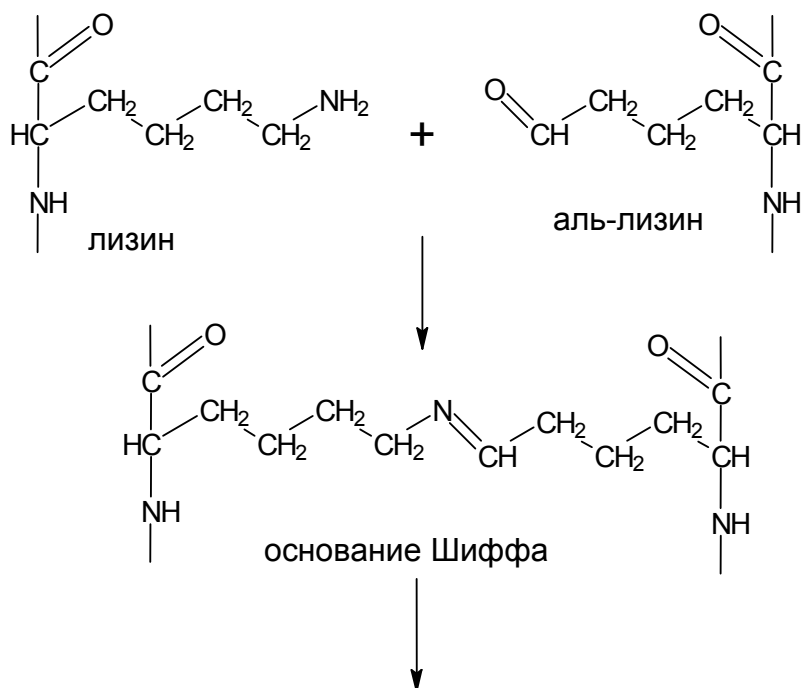
Аналогично, из лизина получается гидроксизин.

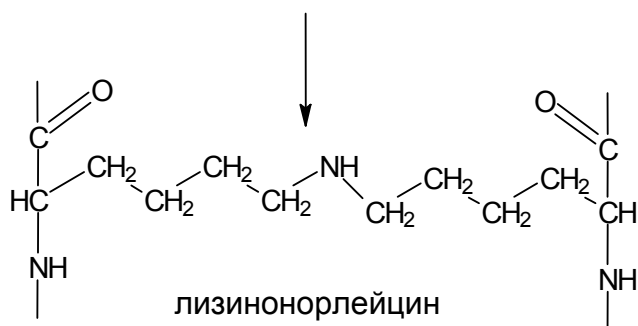
4. OH-группы гидроксипролина и гидроксизина участвуют в образовании водородных связей.

5. На первой стадии лизиноксидаза превращает аминогруппу лизина в альдегидную группу аль-лизина:



Затем аминогруппа лизина реагирует с альдегидной группой аль-лизина, образуя основания Шиффа, и таким образом две полипептидные цепи «сшиваются» друг с другом. При восстановлении основания Шиффа получается лизинонорлейцин:





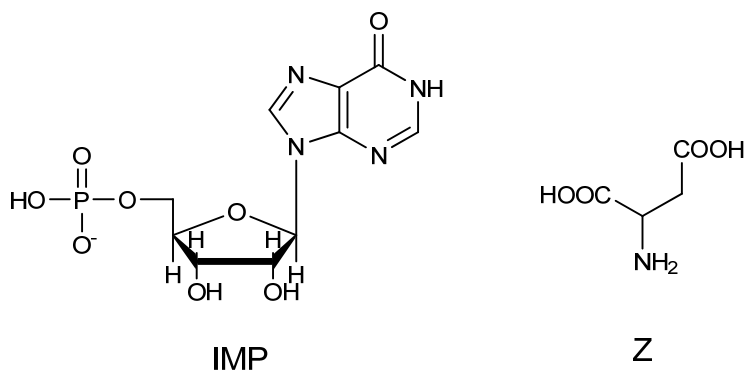
Система оценивания:

1. 7 баллов: по 2 балла за орнитин и цитруллин и 3 балла за аргининосукцинат
2. 4 балла: по 2 балла за каждое вещество
3. 6 баллов: по 3 балла за каждое вещество
4. 2 балла
5. 6 баллов: по 2 балла за аль-лизин, основание Шиффа, и лизиннорлейцин.

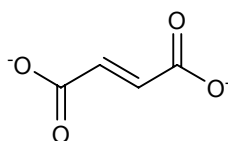
ИТОГО – 25 баллов.

Задача ХиЖ-2 (Седов И. А).

1. По приведенной в условии задачи формулы AMPS нетрудно догадаться, что **Z** – аспарагиновая кислота. Следовательно, структурные формулы IMP и **Z** выглядят следующим образом:

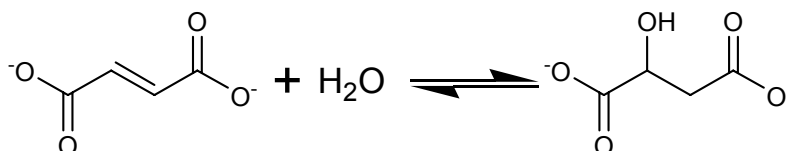


2. **X** – фумарат:

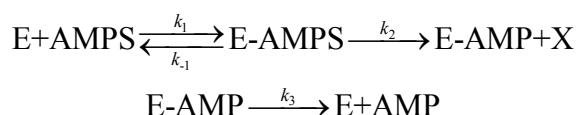


Фумаровая кислота за счет транс-конфигурации более устойчива, чем ее цис-изомер – малеиновая кислота, которая превращается в фумаровую при нагревании. Яблочная кислота, образование которой также можно бы было предположить, дегидратируется ниже 200 °С, кроме того, фермент в этом случае был бы гидролазой, а не лиазой.

3. Y – малат, анион яблочной кислоты (оксиянтарной или гидроксипутандиовой), который получается при гидратации фумарата:



4. В начальный момент времени, когда концентрации AMP и X равны нулю, две обратные реакции не идут, следовательно, кинетическую схему можно записать в виде:



При этом скорость третьей стадии будет равна скорости второй (концентрация E-AMP стационарна), а значит,

$$v = k_2[\text{E-AMPS}] = k_3[\text{E-AMP}].$$

Из условия стационарности концентрации E-AMPS следует, что

$$k_1[\text{E}][\text{AMPS}] - (k_2 + k_{-1})[\text{E-AMPS}] = 0,$$

кроме того, можно записать уравнение материального баланса для всех форм фермента:

$$[\text{E}] = [\text{E}]_0 - [\text{E-AMPS}] - [\text{E-AMP}] = [\text{E}]_0 - \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)[\text{E-AMPS}],$$

откуда

$$\begin{aligned} [\text{E-AMPS}] &= \frac{k_1[\text{E}]_0[\text{AMPS}]}{k_2 + k_{-1} + k_1\left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)[\text{AMPS}]}; \\ v = k_2[\text{E-AMPS}] &= \frac{\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}[\text{E}]_0[\text{AMPS}]}{\frac{k_2 k_3 (k_2 + k_{-1})}{k_1 (k_2 + k_3)} + [\text{AMPS}]} \end{aligned}$$

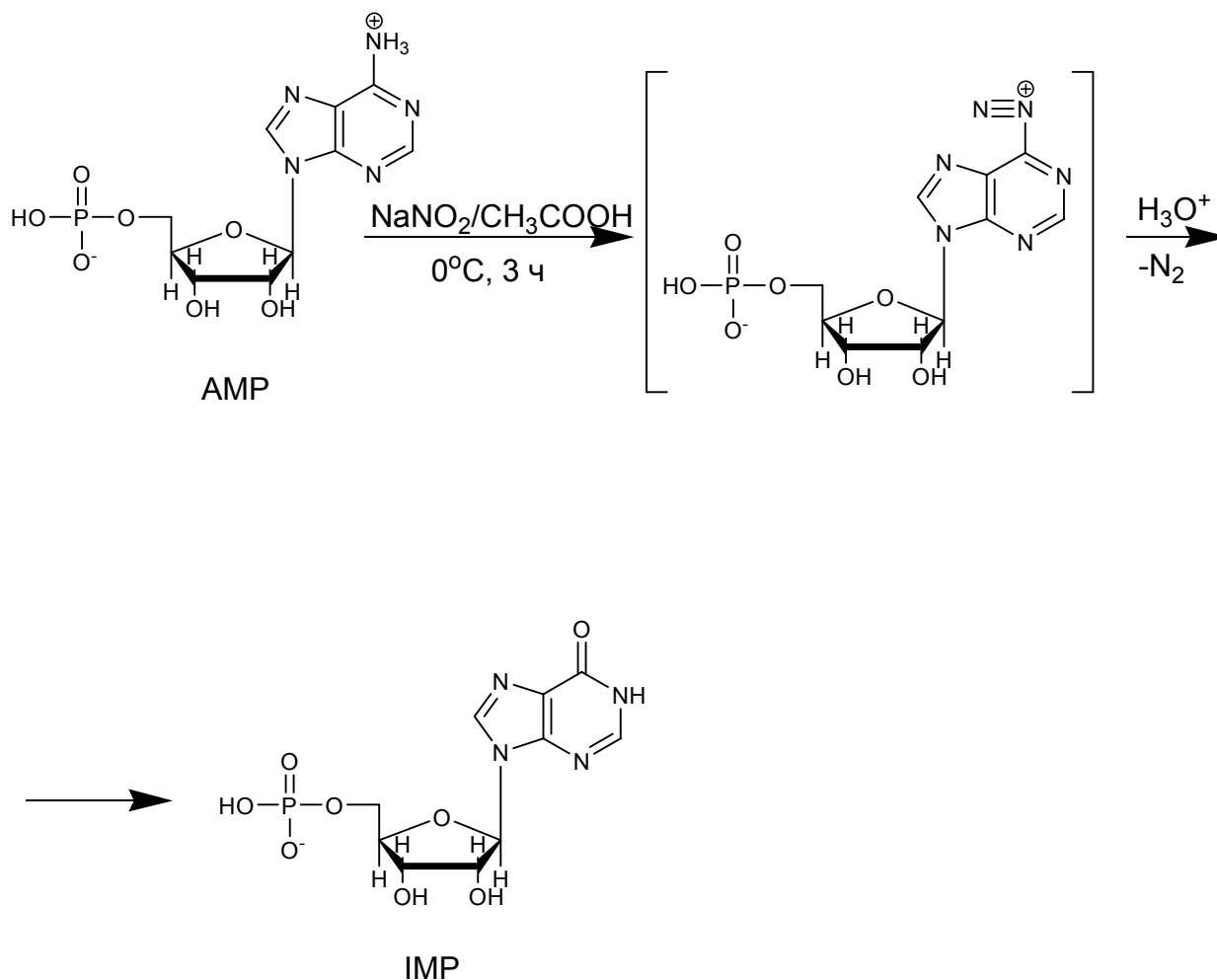
И если выразить k и K_M через константы скоростей отдельных стадий реакции:

$$k = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}, K_M = \frac{k_2 k_3 (k_2 + k_{-1})}{k_1 (k_2 + k_3)}.$$

то выражение для скорости реакции примет искомый вид:

$$v = \frac{k[E]_0[AMPS]}{K_M + [AMPS]}$$

5. Низкомолекулярный реагент – это азотистая кислота HNO_2 . На самом деле для превращения в IMP на AMP действуют нитритом натрия NaNO_2 в кислой среде, при значении $\text{pH} < 4$. Схема протекающей реакции:



Система оценивания:

1. За правильные формулы $2 \cdot 2 = 4$ бала, за название 2 балла. Всего 6 баллов.
2. За правильную формулу 2 балла. За малеиновую и яблочную кислоты по 1баллу. Всего 4 балла.
3. За структурную формулу Y 1 балл, за уравнение реакции 1 балл. Всего 2 балла.
4. За правильный вывод формулы 4 балла, за выражения для k и K_M по 2 балла. Всего 8 баллов.
5. За правильный реагент 2 балла. За схему реакции 2 балла. За диапазон значений pH 1 балл. Всего 5 баллов.

ИТОГО – 25 баллов.

Задача ХиЖ-3 (Можаров С. А., Нехорошев Е. Е.)

1. Для начала можно предположить, что **А**, **Б** и **В** относятся к классу простейших бинарных водородных соединений вида ЭН_n , где n – валентность элемента Э. Массовая доля водорода в этом случае может быть записана в виде:

$$\omega(H) = \frac{n}{M(\text{Э}) + n}$$

Решения данного уравнения при различных значениях n приведены в таблице:

n	$M(\text{Э})$		
	А	Б	В
$n = 1$	4,68	15,95 (O)	8,01
$n = 2$	9,36 (Be)	31,9 (S)	16,02 (O)
$n = 3$	14,04 (N)	47,85 (Ti)	24,03 (Mg)
$n = 4$	18,72 (F)	63,8 (Cu)	32,04 (S)
Формула соединения	NH_3	H_2S	H_2O

Решения для веществ **Б** и **В**: сероводород и вода соответственно. Остальные элементы, указанные в таблице, не образуют водородных соединений с указанными валентностями. Веществу **Б** может также соответствовать пероксид водорода H_2O_2 , однако это вещество является жидкостью при нормальных условиях, что противоречит условию задачи.

Для вещества **А** подходит только аммиак NH_3 . Другой вариант – гидрид бериллия – является твердым веществом, что противоречит условию задачи.

А – NH_3 , **Б** – H_2S , **В** – H_2O .

2. По аналогии с приведённым в условии примером Земной атмосферы, можно сделать вывод, что первый облачный слой на Юпитере состоит из жидкого или твёрдого аммиака, так как аммиак – единственное из приведенных в условии веществ, содержание которого в зонах I и II различается.



При указанных условиях аммиак должен существовать в твердом виде. Однако ввиду отсутствия в условии данных о температурах плавления и кипения жидкий аммиак тоже засчитывается как правильный ответ.

Для определения состава второго облачного слоя следует обратить внимание на совпадение изменений объемных долей сероводорода и аммиака:

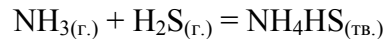
$$\Delta\omega_V(\text{NH}_3) = 0,026 - 0,0224 = 0,0036$$

$$\Delta\omega_V(\text{H}_2\text{S}) = 0,0036$$

При одинаковых условиях 1 моль идеального газа занимает одинаковый объем вне зависимости от состава. Нетрудно показать, что в этом случае объемные доли компонентов равны их мольным долям и не зависят от давления:

$$\omega_V(X) = \frac{V(X)}{V_{\text{общ}}} = \frac{n(X)RT}{p} \times \frac{p}{n_{\text{общ}}RT} = \frac{n(X)}{n_{\text{общ}}}$$

Опираясь на эту аналогию, одинаковое изменение разности объемных долей H_2S и NH_3 при переходе из зоны III в зону II логично объяснить тем, что эти газы образуют химическое соединение с мольным соотношением 1 : 1, то есть гидросульфид аммония, из кристаллов которого состоит облачный слой 2:

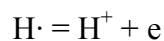
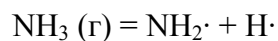
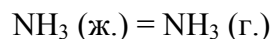
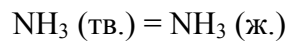


3. Третий слой облаков должен включать в себя воду, так как в условии сказано, что вода присутствует в зоне IV и практически отсутствует в зоне III. При 5 °C и атмосферном давлении вода должна существовать в жидком виде. Более высокое давление (6–8 атмосфер) должно способствовать конденсации водяных паров и препятствовать формированию льда (так как лед занимает больший объем).

Следующий шаг в рассуждении – учёт присутствия в аммиака и сероводорода. Оба газа хорошо растворимы в воде при 5 °C и высокое давление (6–8 атм.) увеличивает их растворимость. Наличие заметных концентраций NH_3 и H_2S в зоне III и отсутствие в ней воды указывает на избыток NH_3 и H_2S . Таким образом, облачный слой 3 должен состоять из капель воды, насыщенных сероводородом и аммиаком и, возможно, продуктами их взаимодействия.

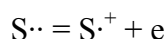
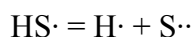
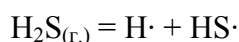
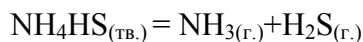
4. Расширение Солнца и поглощение им Юпитера несомненно приведет к резкому увеличению температуры. Согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры должны происходить эндотермические процессы, такие как разрушение молекулярных и межмолекулярных связей, а также ионизация.

Возможные уравнения реакций для слоя 1:



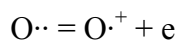
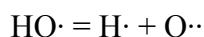
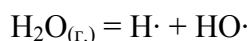
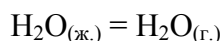
Также возможны различные реакции рекомбинации радикалов, объединение атомов азота в термостабильные молекулы N_2 с последующей ионизацией, а также образование двух и многозарядных ионов.

Уравнения реакций для слоя 2:



Уравнения реакций с участием молекул аммиака указаны выше.

Уравнения реакций для слоя 3:



Примечание: Согласно современным моделям, через 5 миллиардов лет Солнце расширится приблизительно до орбиты Земли и не поглотит Юпитер. Однако за пределами Солнечной Системы известны сотни планет, похожих на Юпитер, и расположенных очень близко к своим звёздам. Таким образом, гипотетическая ситуация поглощения Юпитера расширяющейся звездой имеет аналогии в космосе.

Литература: K. Lodders, V. Fegley, *Icarus* 2002, **155** (2), p. 393

Система оценивания:

1. Определение **A**, **B** и **B** – по 3 балла (всего 9 баллов).
2. Состав 1-го и 2-го облачных слоев – по 2 балла (всего 4 балла). Уравнения реакций с указанием агрегатного состояния участников – по 1 баллу (всего 2 балла). Объяснение разницы объемных долей вещества **A** в зонах II и III – 4 балла. Всего 10 баллов.
3. Состав третьего облачного слоя – 2 балла. Обоснование – 1 балл. Всего 3 балла.
4. Вывод об увеличении температуры и протекании эндотермических процессов – 1 балл. Уравнения реакций (не менее четырех) – по 0,5 балла за каждое уравнение, максимум – 2 балла. Всего 3 балла.

ИТОГО – 25 баллов