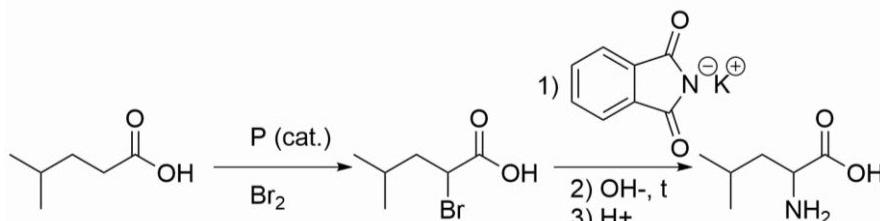
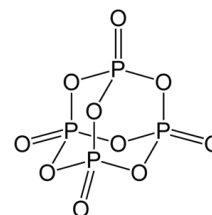
**Задание 1. (автор Н.В. Рубан).**

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



- В состав нуклеотидов входят кислотные остатки фосфорной кислоты. Тогда вещество **X** – H_3PO_4 (ортофосфорная кислота), **Z** – P (фосфор), **Y** – P_4O_{10} (здесь можно P_2O_5 , оксид фосфора(V)).

Уравнения реакций: **1:** $4\text{P} + 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{600-900^\circ\text{C, cat}} \text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{H}_2$; **2:** $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4$. Структурная формула P_4O_{10} приведена на рис. справа (структура P_2O_5 не засчитывается).



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

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

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

Выразим m через x , воспользовавшись уравнением для дезоксирибозы;

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

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

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

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

Единственная комбинация атомов С и Н, соответствующая правилам органической химии и обладающая суммарной атомной массой 70 г/моль, это C_5H_{10} . Таким образом, формула дезоксирибозы – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, формула рибозы – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$.

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

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

y	11,15	52,65	106,15
x	100	500	1000
k	0,11	0,105	0,106

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

Тогда в разбавленном образце плазмы крови Роберта содержится:

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

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

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

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

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

Система оценивания:

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

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

1. $m(\text{p-ра } 75) = 1000 \times 1,67 \times 1000 = 1,67 \times 10^6 \text{ г}$, $m(i, 75) = 1,67 \times 10^6 \times 0,75 = 1,2525 \times 10^6 \text{ г}$,
 $m(i, 96) = m(i, 75) = 1,2525 \times 10^6 \text{ г}$, $m(\text{p-ра } 96) = 1,2525 \times 10^6 / 0,96 = 1,30469 \times 10^6 \text{ г}$.
 $V(96) = 1,30469 \times 10^6 / 1,836 = 0,7106 \times 10^6 \text{ мл}$ или $0,7106 \text{ м}^3$.
 $m(\text{H}_2\text{O}) = 1,67 \times 10^6 - 1,30469 \times 10^6 = 0,36531 \times 10^6 \text{ г}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 0,36531 \times 10^6 / 1 = 0,36531 \times 10^6 \text{ мл}$.

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

2. Пусть объём разбавленной кислоты равен V_y мл.

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

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

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

3. Проверим выведенную формулу по данным пункта 1.

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

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

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

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

По первой ступени серная кислота диссоциирует как сильный электролит: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$, $\alpha = 1$.

Поэтому $C_{\text{H}^+(1 \text{ ступени})} = C_{\text{HSO}_4^-} = 1,088 \text{ моль/л}$.

По второй ступени серная кислота электролит средней силы: $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-1,9} = 0,0126$.

Пусть x – концентрация в растворе ионов $[\text{SO}_4^{2-}]$. Тогда $0,0126 = \frac{(1,088+x)x}{1,088-x}$, откуда $x = 0,0122 \text{ моль/л} = [\text{SO}_4^{2-}]$.

$[\text{HSO}_4^-] = 1,088 - 0,0122 = 1,0758 \text{ моль/л}$, $[\text{H}^+] = 1,088 + 0,0122 = 1,1002 \text{ моль/л}$, $\text{pH} = -\lg 1,1002 = -0,04$.

$\alpha(\text{HSO}_4^-) = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{C(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1,0758}{1,088} = 0,989$; $\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = 1 - 0,989 = 0,011$. Уравнения реакций:

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4$ – гидросульфат аммония; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{HSO}_4$ – гидросульфат пиридиния.

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

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

7. Суммарная концентрация титруемых ионов (H^+ и HSO_4^-) в аликвоте равна $[\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] = 0,1 \times 5,5 / 10 = 0,055 \text{ моль/л}$. По сути, мы титруем содержащуюся в этом растворе избыточную серную кислоту, которая не прореагировала с основаниями. Титруются по 2 моля протонов на каждый моль кислоты, независимо от того, в какой форме они находятся в конечном растворе – катионов гидроксония или гидросульфат-ионов. Следовательно, суммарная концентрация избыточной кислоты в растворе составляет $0,5 \times 0,055 = 0,0275 \text{ моль/л}$. Тогда суммарная концентрация серосодержащих ионов (HSO_4^- и SO_4^{2-}), поступивших в раствор из кислоты, равна $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{к-ты}} = 0,0275 \text{ моль/л}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

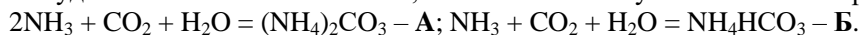
$$0,99 = \frac{6,31 \cdot 10^{-6}}{[H^+] + 6,31 \cdot 10^{-6}}, [H^+] = 6,374 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л. } pH = -\lg(6,374 \cdot 10^{-8}) = 7,2.$$

Определим концентрацию NH_3 в нейтрализаторе.

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

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

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



Система оценивания:

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

Задание 3. (автор А.С. Романов).

1. Одним из возможных решений является ряд:

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

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

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

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

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

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

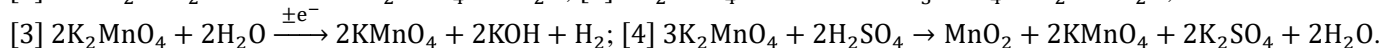
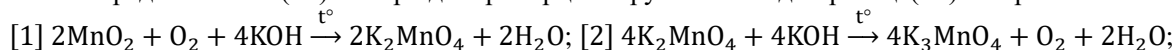
Определение элемента **Y**. По условию задачи, **Y**₁ является металлом, который сгорает в кислороде с образованием оксида **Y**₄ с известной массовой долей кислорода. Рассчитаем молярную массу элемента **Y**.

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

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

3. Пирролюзит (минерал MnO_2) окисляется кислородом в щелочном расплаве с образованием манганата(VI) калия – K_2MnO_4 . При нагревании расплава KOH с K_2MnO_4 без доступа кислорода постепенно образуется гипоманганат калия голубого цвета – K_3MnO_4 .

Электролиз щелочного раствора K_2MnO_4 – основной способ промышленного получения перманганата калия. В кислой среде манганат(VI) быстро диспропорционирует на оксид марганца(IV) и перманганат-ион.

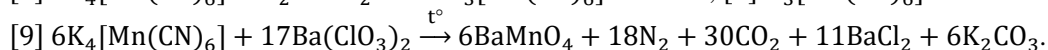
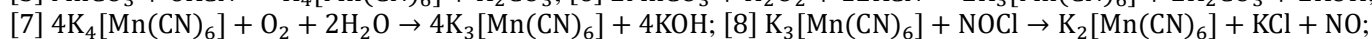
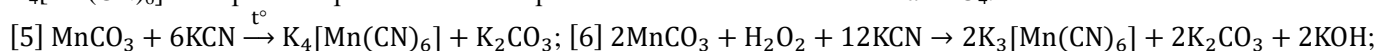


Исходя из массовой доли кислорода, можно вычислить формулу \mathbf{X}_5 :

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

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

При кипячении карбоната марганца(II) с цианидом калия образуется гексацианоманганат(II) калия, который окисляется на влажном воздухе до гексацианоманганата(III) калия. При действии сильного окислителя (NOCl) в неводном растворителе (DMF) на красный $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ можно получить желтый $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$. При сплавлении $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ с хлоратом бария возможно образование синего пигмента – BaMnO_4 :



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

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

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

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

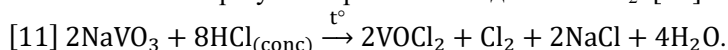
Единственным целым решением является набор $x = 3$, $y = 6$. Значит $\mathbf{X}_7 = \text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$.

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

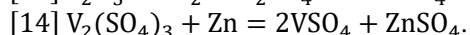
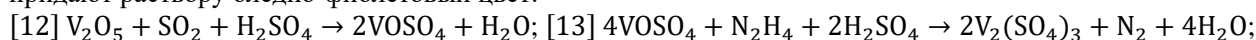
$$n(\text{NOCl}) = n(\text{NO}) = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 0,26 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 0,0105 \text{ моль}, n(\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6])_{\text{прореаг}} = \frac{4 \cdot 0,86}{328} = 0,0105 \text{ моль}.$$

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

В первом пункте мы рассчитали, что $\mathbf{Y} = \mathbf{V}$ и получили, что $\mathbf{Y}_1 = \mathbf{V}$ (простое в-во). Подвергая металлический ванадий окислительной щелочной плавке, можно получить ванадат(V) натрия, который при кипячении с концентрированной соляной кислотой образует хлористый ванадил – VOCl_2 . [10] $2\text{V} + 5\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NaVO}_3 + 5\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O};$



В п. 1 было получено, что в \mathbf{Y}_4 ванадий проявляет высшую с.о., которая равна +5, значит $\mathbf{Y}_4 = \text{V}_2\text{O}_5$. Сернистый газ восстанавливает V_2O_5 в кислой среде до сульфата ванадила, который при помощи гидразина можно восстановить до $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$. При взаимодействии V^{+3} с атомарным водородом (который образуется при взаимодействии цинка с серной кислотой) можно получить раствор, содержащий V^{+2} , акваионы ионы которого придают раствору бледно-фиолетовый цвет:



Состав \mathbf{Y}_5 можно подтвердить расчетом:

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

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

Для удобства формулы зашифрованных соединений сведены в таблицу:

Шифр	\mathbf{X}_1	\mathbf{X}_2	\mathbf{X}_3	\mathbf{X}_4	\mathbf{X}_5	\mathbf{X}_6
Формула	MnO_2	K_2MnO_4	K_3MnO_4	KMnO_4	MnCO_3	$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$
Шифр	\mathbf{X}_7	\mathbf{X}_8	\mathbf{X}_9	\mathbf{Y}_1	\mathbf{Y}_2	\mathbf{Y}_3
Формула	$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	BaMnO_4	$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	V	NaVO_3	VOCl_2
Шифр	\mathbf{Y}_4	\mathbf{Y}_5	\mathbf{Y}_6	\mathbf{Y}_7	-	-
Формула	V_2O_5	VOSO_4	$\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$	VSO_4	-	-

4. Возможный ряд соединений представлен в таблице:

Цвет	Красный	Оранжевый	Желтый	Зеленый	Голубой	Синий	Фиолетовый
Соединение	$K_3[Mn(CN)_6]$	V_2O_5	$K_2[Mn(CN)_6]$	K_2MnO_4 $VOCl_2$ $VOSO_4^*$	K_3MnO_4	$BaMnO_4$ $VOSO_4 \cdot 3H_2O^*$	$KMnO_4$ $K_4[Mn(CN)_6]$

* Безводный $VOSO_4$ зеленого цвета, а его тригидрат $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ – синий. Отнесение $VOSO_4$ к синим веществам является ошибкой.

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

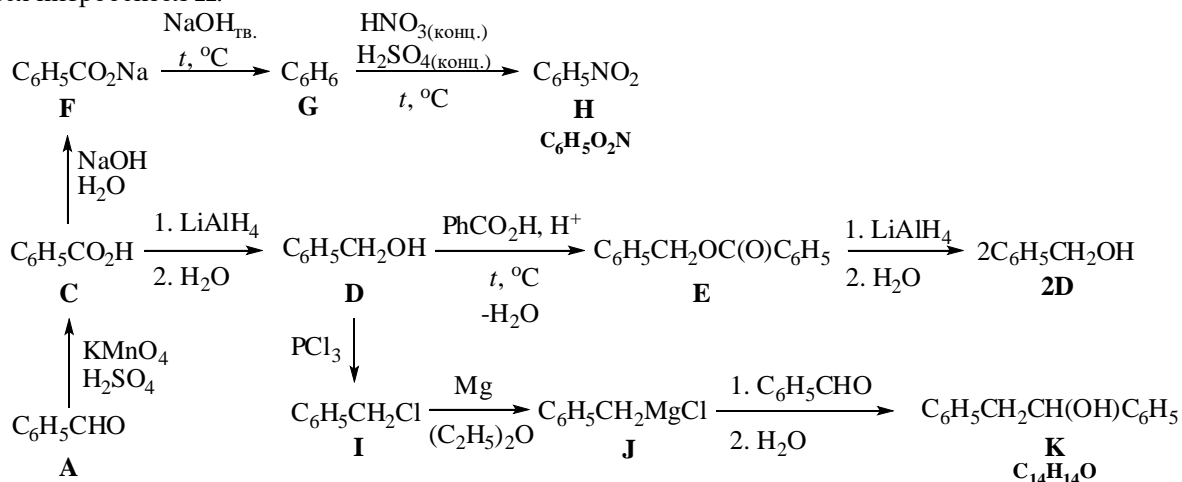
Система оценивания:

1. Правильный подбор одного раствора к каждому цвету по 0,5 б.	$0,5 \cdot 7 = 3,5$ б.
2. Символы элементов X и Y – по 2 б., формулы веществ $X_1 - X_9$, $Y_1 - Y_7$ по 1 б.	$2 \cdot 2 + 1 \cdot 16 = 20$ б.
3. Уравнения реакций по 1 б.	$1 \cdot 14 = 14$ б.
4. Правильный подбор одного вещества к каждому цвету по 0,5 б. (неправильный -0,5 б., но в сумме не меньше нуля баллов за пункт)	$0,5 \cdot 7 = 3,5$ б.
5. Связь с радугой 1 б.	1 б.
Всего:	42 балла.

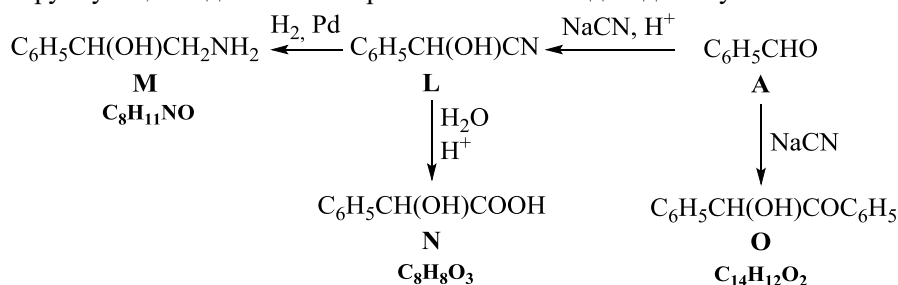
Задание 4. (авторы И.В. Кочетыгов, В.Н. Конев).

1. Углеводород, выделенный Майклом Фарадеем из светильного газа, – бензол. Его циклическую структурную формулу, имеющую вид правильного шестиугольника, в 1865 г предложил немецкий химик Фридрих Август Кекуле.

2-3. Поскольку единственным продуктом конденсации двух молей вещества А является 1 моль соединения О, имеющего молекулярную формулу $C_{14}H_{12}O_2$, следовательно, молекулярная формула вещества А C_7H_6O . При окислении бензальдегида А кислородом воздуха или подкисленным раствором перманганата калия образуется бензойная кислота С. При обработке водным раствором гидроксида натрия бензойной кислоты С образуется бензоат натрия F, который широко используется в качестве консерванта. Сплавление бензоата натрия F с твердой щелочью приводит к декарбосилированию с получением бензола G. При нитровании бензола нитрующей смесью получается нитробензол H.



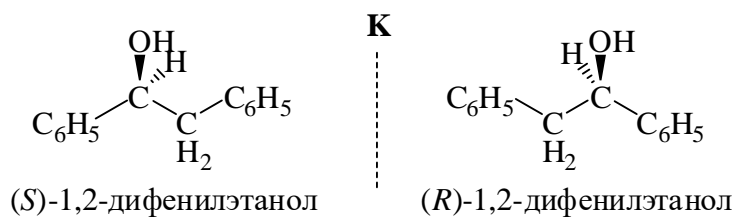
При восстановлении бензойной кислоты С таким сильным восстановителем, как алюмогидрид лития, получается бензиловый спирт D. Кислотно-катализируемое взаимодействие бензойной кислоты С и бензинового спирта D является реакцией этерификации, продуктом которой является сложный эфир – бензилбензоат E. Восстановлением бензилбензоата E действием алюмогидрида лития можно получить 2 моля бензинового спирта D. Альдегиды, не содержащие атомов водорода у атома углерода, соседнего с карбонильной группой, вступают в бензоиновую конденсацию, катализируемую цианид-анионом. При этом из бензальдегида получается бензоин O.



Описание физических и токсических свойств вещества B однозначно указывает на циановодород: $H-C \equiv N$ (еще есть подсказка про циангидрины). Циангидрин L образуется в результате присоединения циановодорода к альдегидной

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

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



Система оценивания:

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