

II теоретический тур

Неорганическая химия

Задача 1 (автор Новиков Ф.Н.)

1. Выделение одного и того же объема газа при действии кислоты, не являющейся окислителем, и при термическом разложении свидетельствует о том, что в исходном веществе содержится карбонат в количестве, равном количеству выделившегося углекислого газа:

$$v(\text{CO}_2) = \frac{1.350}{22.4} = 0.06 \text{ моль.}$$

При действии соляной кислоты (900°C) остается твердый остаток. Здесь возможны два варианта:

1). В осадок выпадает нерастворимый компонент ереванита. Вероятнее всего, это оксид кремния, количество которого равно:

$$v(\text{SiO}_2) = \frac{3.61}{60} = 0.06 \text{ моль.}$$

Тогда остаток после прокаливания ереванита представляет собой силикат.

Найдем молярную массу металла в силикате:

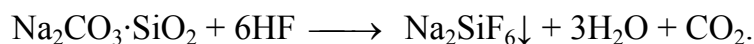
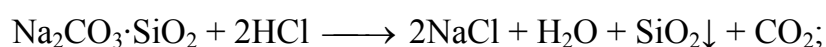
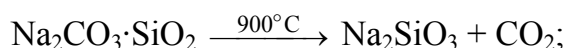
$$M(\text{Me}) = \frac{7.32 - 76 \cdot 0.06}{0.06} = 46 \text{ г/моль}$$

При такой молярной массе наиболее подходящий вариант металла – натрий. Отсюда вероятный состав ереванита – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

2). Ереванит дает с хлорид-ионом осадок. Потенциально в составе могли бы быть Ag^+ , Hg_2^{2+} , но маловероятно, что для производства стекол используются вещества, содержащие в качестве одного из основных компонентов серебро или одновалентную ртуть. Расчеты подтверждают невозможность выпадения в осадок хлоридов.

Итак, наиболее вероятный состав ереванита $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Запишем уравнение термического разложения ереванита и уравнения его взаимодействия с HCl и HF :



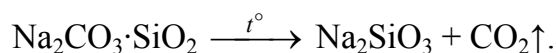
Подтвердим наше предположение о составе ереванита расчетами для третьей реакции.

Поскольку $\nu(\text{SiO}_2) = 0.06$ моль, значит и $\nu(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 0.06$ моль. Тогда

$$m(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 0.06 \cdot 188 = 11.28 \text{ г},$$

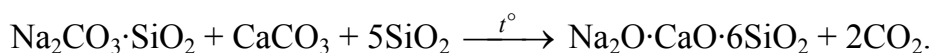
что примерно соответствует массе выпавшего осадка. Так как Na_2SiF_6 малорастворим, то полученные данные удовлетворяют условию.

2. Жидкое стекло (раствор Na_2SiO_3 в воде) можно получить растворением прокаленного ереванита в воде. Прокаливание ереванита:

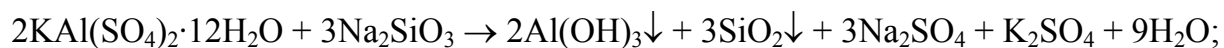


Из жидкого стекла может быть выделено индивидуальное вещество $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Оконное стекло состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ можно получить из ереванита, например, сплавлением его с карбонатом кальция и оксидом кремния по реакции:



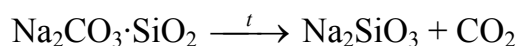
3. Рассмотрим процессы, происходящие при «выращивании сада» на примере добавления к жидкому стеклу алюмо- и хромокалиевых квасцов. После добавления твердых квасцов начинается их растворение, сопровождающееся взаимным гидролизом двух солей:



Однако для растворения твердых квасцов в концентрированном растворе жидкого стекла требуется некоторое время. Процесс растворения происходит постепенно: сначала растворяется небольшая часть, происходит гидролиз и вокруг крупинки квасцов образуется твердая корка из осадка гидроксида металла. Далее под этой коркой постепенно растворяется следующая порция, внутри корки за счет осмоса повышается давление и через некоторое время она рвется.

Этот процесс повторяется многократно. В результате образуются «деревья» сложной формы. Наиболее красивые кристаллы получаются, если для «выращивания неорганического сада» взять нитраты, растворимость которых максимальна. В этом случае за счет осмоса возникают наибольшие перепады давления, и образуются кристаллы («деревья») наиболее причудливой формы.

4. Для протекания реакции



необходимо, чтобы $\Delta G_{\text{реакции}}$, равное

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H - T\Delta S,$$

было меньше нуля.

Рассчитаем ΔH и ΔS реакции:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{прод}} - \Delta H_{\text{реак}} = -1535.0 - 393.5 + 2030 = 101.5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \Delta S_{\text{прод}} - \Delta S_{\text{реак}} = 113.9 + 213.7 - 183 = 144.6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Тогда температура, при которой возможна реакция:

$$T = \frac{101500}{144.6} = 702\text{К}$$

5. Структурные формулы оксидов и значения $\angle\text{ОЭО}$:

SO_3 имеет треугольную конфигурацию, $\angle\text{OSO} = 120^\circ$;

CO_2 имеет линейную конфигурацию, $\angle\text{OCO} = 180^\circ$;

SO_2 имеет угловую конфигурацию, $\angle\text{OSO} = 119^\circ$, т.к. у S(IV) имеется неподеленная электронная пара;

NO_2 имеет угловую конфигурацию, $\angle\text{ONO} = 134^\circ$, так как вместо электронной пары имеется только один электрон;

6. Координационное число кремния равно 4 (координационное число увеличивается при переходе от углерода к кремнию, аналогично увеличивается координационное число при переходе от азота к фосфору). Поэтому каждый атом кремния окружают четыре атома кислорода. Далее необходимо определить заряд аниона. В случае жидкого стекла анион двухзарядный. Поэтому имеем два концевых атома кислорода, оставшиеся два атома ($4 - 2$) – мостиковые.

	Кординационное число кремния	Число мостиковых атомов на атом Si	Число концевых атомов на атом Si
Жидкое стекло	4	2	2

Задача 2 (автор *Серяков С.А.*)

1. Поскольку связи **Hal-Hal** не учитываются при расчете KЧ(Hal) , и мы знаем число атомов металла в ближайшем координационном окружении металла в структурах, тогда для произвольного валового состава M_xHal_y и известных KЧ(M) (за вычетом металлов-соседей) и KЧ(Hal) справедливо равенство:

$$\text{KЧ(M)} \cdot x = \text{KЧ(Hal)} \cdot y.$$

Таким образом, так как для **B**, **C** и **D** известны величины KЧ , которые постоянны для **M** и **Hal**, мы можем посчитать $y/x = n$ для формул MHal_n :

y/x	$(8-2)/2 = 3$	$(8-4)/2 = 2$	$(6-5)/1 = 1$
Состав	B = MHal₃	C = MHal₂	D = MHal₁

Зная стехиометрический состав галогенидов, можем выразить молярную массу металла через молярную массу галогена.

$$\omega(\text{Hal})_{\text{B}} = 3 \cdot M(\text{Hal}) / (M(\text{M}) + 3 \cdot M(\text{Hal}));$$

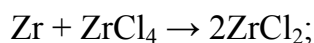
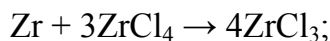
$$M(\text{M}) = [100\% / \omega(\text{Hal})_{\text{B}} - 1] \cdot 3 \cdot M(\text{Hal}).$$

Hal	F	Cl	Br	I
M	48.75 (Ti)	91.1 (Zr)	205.3 (Tl)	325.9 (нет)

Расчет состава галогенида **A** для металла **M** – Ti, Zr и Tl – приводит к следующим результатам: TiF₄, ZrCl₄ и TlBr₄ (бессмысленный вариант). От Ti необходимо отказаться в силу ряда обстоятельств: соединения Ti (I) неизвестны, для Ti нехарактерно образование кластеров, F⁻-содержащие кластеры очень редки, т.к. этот лиганд их дестабилизирует, кроме того, состав соединений приведен с точностью до второго знака, а отличие в M(Ti) и расчетного значения около – 1 г/моль.

Итак, галогениды: **A** – ZrCl₄, **B** – ZrCl₃, **C** – ZrCl₂, **D** – ZrCl.

2. Уравнения реакций получения галогенидов:



3. Координационный полиэдр (КП) из ZrCl₆ в галогенидах **A** и **B** – октаэдр, т.к. по условию кластер Zr₆¹²⁺ из атомов металла в **C** построен так, что каждый атом металла имеет 4 соседних атома, при этом все атомы металла эквивалентны. **A** и **B** имеют цепочечное строение, причем для **A** из 6 атомов хлора ближайшего окружения часть не принадлежит другим КП. Две связи M–M, более короткие, чем связь Zr–Cl, свидетельствуют о сочленении двух соседних КП по ребрам, так что от одного КП в продолжении цепочки участвуют 4 атома Cl, а 2 атома Cl КП не делит с соседними.

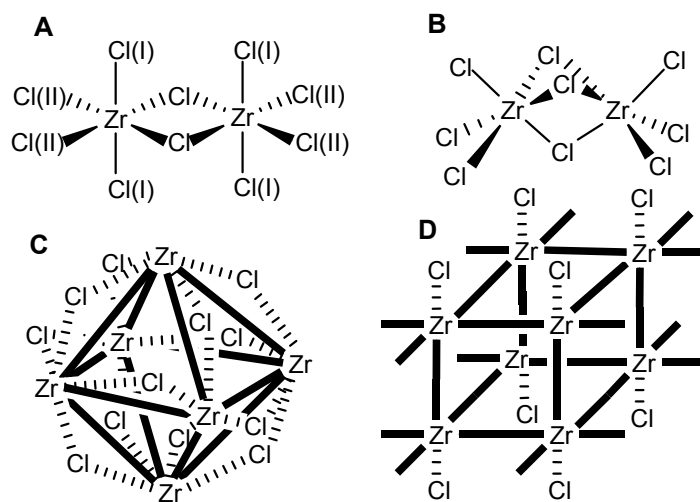
Галогенид **B** также состоит из октаэдров ZrCl₆, и, чтобы соблюдалась эквивалентность атомов хлора, необходимо сочленение соседних КП по граням.

Галогенид **C** в основе содержит кластерную группировку Zr₆, для 12 атомов хлора условие КЧ = 2 и эквивалентность достигается размещением последних с внешней стороны ребер октаэдра Zr₆.

Сетка из эквивалентных атомов металла, заполняющая всю плоскость, может быть из правильных треугольников, квадратов и шестиугольников. КЧ(Zr) в плоскости слоя для этих случаев составляет 6, 4 и 3. Второй слой может располагаться прямо под первым или под центрами пустот первого, тогда число связей Zr–Zr будет:

Рисунок слоя	Треугольник	Квадрат	Шестиугольник
Под верхним слоем	КЧ = 7 (6 + 1)	КЧ = 5 (4 + 1)	КЧ = 4 (3 + 1)
Под пустотами	КЧ = 9 (6 + 3)	КЧ = 8 (4 + 4)	КЧ = 9 (3 + 6)

Таким образом, атомы располагаются квадрат под квадратом, атомы хлора дублируют положение атомов металла с внешних сторон металлической плоскости-сетки, дополняя композиции до «бутерброда», где КЧ(Zr) = 6. Все структуры представлены на рисунке ниже:



4. Предполагаемая молярная масса C' равна:

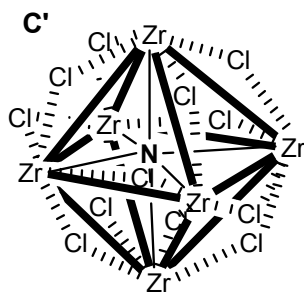
$$M(C') = 35.5 \cdot n / 0.503 = 70.576 \cdot n,$$

где n – число атомов хлора на 1 моль соединения.

Заметим, что в структуре ничего не изменилось (по сравнению с C) по данным условиям, кроме КЧ(Zr), да и содержание хлора изменилось мало. Для $n = 12$ $M = 986.1$, а $M(C) = 972.6$, разница между ними составляет

$$\Delta M = 986.1 - 972.6 = 14.5 \text{ г/моль.}$$

Инертный газ может быть не таким уж инертным, ведь эта величина близка к $M(N)$, а азот упоминался в условии. Изменение КЧ сразу для 6 атомов при введении одного в структуру возможно, когда он встанет в полость между ними (см. ниже). Интересно, что это открытие позволило провести направленный синтез соединений, содержащих в полости H, Be – O, Cr, Mn, Fe, Co



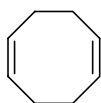
Задача 3 (авторы *Розанцев Г.М., Швед Е.Н.*)

1. Так как $\omega(C) : \omega(H) = n$, то n можно найти из уравнения:

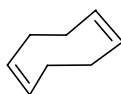
$$\frac{12n}{14n-4} : \frac{2n-4}{14n-4} = n;$$

отсюда $n = 8$. Значит, углеводород – C_8H_{12} .

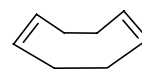
Из данных ПМР следует: C_8H_{12} имеет два вида протонов в соотношении 2 : 1, т.е. 8 протонов относятся к протонам алканового типа ($\delta = 2.36$ м.д.) и 4 – к алкеновым ($\delta = 5.57$ м.д.). Два сигнала при 12 протонах, а также условия получения – циклизация алкадиена – указывают на симметричное строение цикла, т.е. это – *цис,цис*-циклооктадиен-1,5, имеющий две конформации: кресло и ванна.



цис,цис-изомер



кресло



ванна

2. Согласно схеме (1), в состав комплекса **A** входят следующие элементы: bX , bC_nH_{2n-4} и $3b + 2b - 2b^2 = (5b - 2b^2) Cl$. Таким образом, **A** имеет следующую бруттоформулу: $bX \cdot bC_8H_{12} \cdot (5b - 2b^2)Cl$.

Тогда из выражения для $\omega(X)$

$$\omega(X) = \frac{b \cdot A(X)}{b \cdot A(X) + b \cdot 108.2 + (5b - 2b^2) \cdot 35.45} = 0.4173$$

атомная масса металла **X**

$$A(X) = 204.4 - 50.77b.$$

При $b = 2$ получаем $A(X) = 204.4 - 50.77 \cdot 2 = 102.9$ г/моль, следовательно, **X** – это *d*-металл родий (Rh).

При $b = 3$ получаем $A(X) = 204.4 - 50.77 \cdot 3 = 52.09$ г/моль; **X** – *d*-металл Cr, однако это решение не подходит, так как $[Cr(C_8H_{12})Cl]_2$ был бы парамагнитным.

Согласно схеме (2) и условию $b = 2$, брутто-формула комплекса **B** имеет вид: $\mathbf{Z} \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{12} \cdot \mathbf{Y} \cdot 3\text{Cl}$. Так как в комплексе **B** $\omega(\text{C}) = \omega(\mathbf{Z})$:

$$\frac{16 \cdot 12.01}{M(\mathbf{B})} = \frac{A(\mathbf{Z})}{M(\mathbf{B})},$$

то атомная масса $A(\mathbf{Z}) = 192.2$ г/моль; следовательно, **Z** – это *d*-металл иридий (Ir).

3. В комплексе **B** $\omega(\mathbf{Z}) = 1.619 \omega(\mathbf{Y})$, тогда $A(\mathbf{Z}) = 1.619 A(\mathbf{Y})$. Отсюда

$$A(\mathbf{Y}) = \frac{A(\mathbf{Z})}{1.619} = \frac{192.2}{1.619} = 118.7 \text{ г/моль};$$

Y – это металл Sn. SnCl_2 – восстановитель в реакции (1); восстановитель и анионный лиганд (SnCl_3^-) в реакции (2).

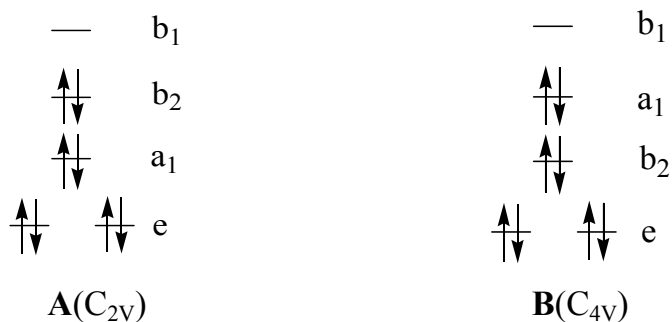
4. Формула комплекса **A** – $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$, КЧ(Rh) = 4 (C_8H_{12} – бидентатный, а Cl – монодентатный лиганды); степень окисления равна +1.

Формула комплекса **B** – $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{SnCl}_3]$, КЧ(Ir) = 5 (SnCl_3^- – монодентатный лиганд); степень окисления +1; в случае дентатности 2 структура C_8H_{12} такова:



5. В исходном веществе RhCl_3 родий находится в d^2s -гибридном состоянии; в комплексе **A** – в dsp^2 . В исходном веществе Na_2IrCl_6 иридий находится в d^2sp^3 -гибридном состоянии; в комплексе **B** – в dsp^3 .

6. В комплексе **A** полиэдр – искаженный квадрат, а в комплексе **B** – квадратная пирамида.



искаженный квадрат

квадратная пирамида

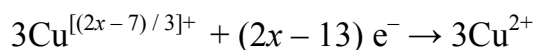
Аналитическая химия

Задача 1 (автор Ревенко М.Д.)

1. Средний заряд атома меди n в молекуле $YBa_2Cu_3O_x$ рассчитывается с учетом принципа электронейтральности, поскольку степени окисления остальных элементов известны (Y^{3+} , Ba^{2+} , O^{2-}):

$$\begin{aligned} (+3) + 2 \cdot (+2) + 3 \cdot (n) + x \cdot (-2) &= 0 \\ n &= (2x - 7) / 3. \end{aligned}$$

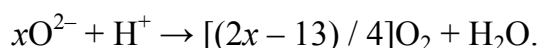
Тогда полуреакция восстановления меди со средним формальным зарядом ($n+$) до Cu^{2+} будет иметь вид:



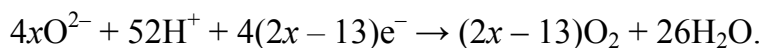
Превращение кислорода, входящего в состав ВТСП-керамики, происходит двумя путями: часть O^{2-} окисляется до молекулярного кислорода O_2 , а другая часть будет входить в состав образующейся воды. Количество выделившегося кислорода определяется количеством принятых электронов в полуреакции восстановления меди. Поскольку одна молекула кислорода образуется при отщеплении 4 электронов, количество молей кислорода, образовавшегося при растворении одного моля $YBa_2Cu_3O_x$, будет в 4 раза меньше количества присоединенных медью электронов, то есть

$$(2x - 13) / 4.$$

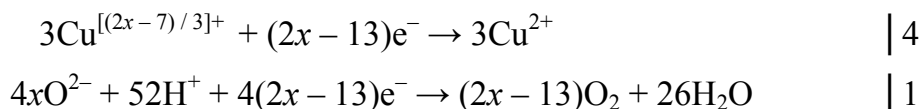
Тогда схема второй полуреакции может быть записана как



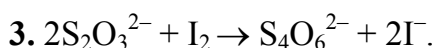
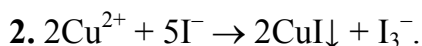
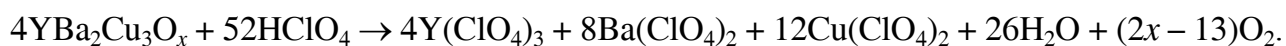
После приведения к целым числам молей и уравнивания числа атомов получается вторая полуреакция:



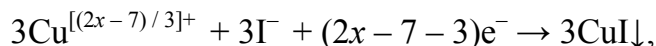
Объединяя эти две полуреакции и уравнивая количества отданных и принятых электронов, можно определить стехиометрические коэффициенты



и написать окончательное уравнение:

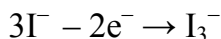


4. В присутствии KI и кислоты каждый атом меди со средним зарядом $(2x - 7) / 3$ взаимодействует с иодид-ионом с образованием иодида меди (I) согласно схеме:

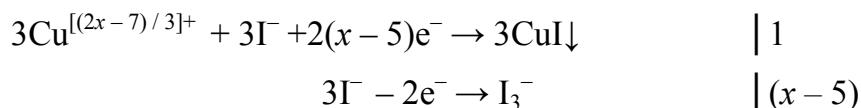


т.е. 3 атома меди со средним зарядом $(2x - 7) / 3$ присоединяют $2(x - 5)$ электронов.

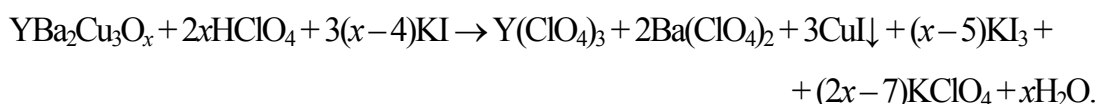
Иодид-ионы превращаются в трийодид-ион I_3^- в соответствии со схемой:



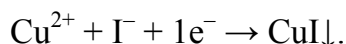
После объединения этих двух полуреакций определяют коэффициенты



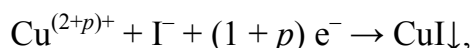
и получают окончательное уравнение:



5. Из уравнений реакций растворения ВТСП-керамики и титрования выделившегося иода видно, что в результате обработки пробы в варианте **A** причиной появления иода является взаимодействие ионов Cu^{2+} с иодид-ионом. Фактор эквивалентности меди f в данном случае будет $f_A = 1$, а эквивалент меди $E_A = M(\text{Cu})$ согласно уравнению



В случае обработки пробы по второму способу полуреакция превращения меди имеет вид:



и фактор эквивалентности меди $f_B = 1 / (1 + p)$. В этом случае эквивалент меди будет равен $E_B = M(\text{Cu}) / (1 + p)$. Таким образом, в опыте **B** увеличивается объем необходимого для титрования иода.

Число эквивалентов иода ($v(1/2 \text{I}_2)$) определяют из объемов пошедшего на титрование тиосульфата V_A и V_B согласно выражениям:

$$v_A(1/2 \text{I}_2) = c_T \cdot V_A;$$

$$v_B(1/2 \text{I}_2) = c_T \cdot V_B.$$

После выражения количества молей меди в опытах **A** и **B** в виде

$$v_A(\text{Cu}) = m_A / M(\text{Cu}),$$

$$v_B(\text{Cu}) = m_B(1 + p) / M(\text{Cu})$$

и приравнивания их к предыдущим получают систему двух уравнений с двумя неизвестными (p и c_T).

$$\begin{cases} m_A / M(\text{Cu}) = c_T \cdot V_A, \\ m_B(1 + p) / M(\text{Cu}) = c_T \cdot V_B. \end{cases}$$

Разделив друг на друга левые и правые части, получают уравнение с одним неизвестным (p):

$$m_A / m_B(1 + p) = V_A / V_B,$$

из которого

$$p = \frac{V_B m_A - V_A m_B}{V_A m_B}.$$

Важным достоинством метода является то, что для определения параметра p не требуется знание концентрации рабочего раствора тиосульфата c_T .

6. Значение x рассчитывают аналогично п.1:

$$(+3) + 2 \cdot (+2) + 3 \cdot (+2 + p) + x \cdot (-2) = 0,$$

$$2x = 7 + 3 \cdot (2 + p),$$

откуда

$$x = \frac{7}{2} + \frac{3}{2}(2 + p)$$

7. Конкретные значения p и x находят по данным титрования:

$$p = \frac{V_B m_A - V_A m_B}{V_A m_B} = \frac{22.17 \cdot 0.1134 - 17.02 \cdot 0.1231}{17.02 \cdot 0.1231} = 0.2;$$

$$x = \frac{7}{2} + \frac{3}{2}(2 + p) = 3.5 + 1.5 \cdot (2 + 0.2) = 6.8.$$

Задача 2 (автор *Беклемишев М.К.*)

1. Константа диссоциации уксусной кислоты

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Материальный баланс по ацетату:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Из соображений электронейтральности $c_{\text{Na}^+} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$; концентрациями H^+ и OH^- (по сравнению с концентрациями CH_3COO^- и Na^+) можно пренебречь. Тогда

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + c_{\text{Na}^+}.$$

С учетом этого выражение для константы диссоциации можно записать в виде:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_a + \lg [CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = -\lg K_a + \lg c_{Na^+} / (c_{CH_3COOH} - c_{Na^+}).$$

По условию $\lg K_a = -4.76$, т.е. при $\lg (C_{Na^+} / (C_{CH_3COOH} - C_{Na^+})) = 0$ получим:

$$-\lg[H^+] = \text{pH} = -\lg K_a = 4.76,$$

что удовлетворяет требованиям условия, поскольку требуется создать $\text{pH} = 4.7 \pm 0.1$.

Предположение $\lg (C_{Na^+} / (C_{CH_3COOH} - C_{Na^+})) = 0$ равносильно

$$c_{Na^+} / (c_{CH_3COOH} - c_{Na^+}) = 1,$$

или

$$c_{Na^+} = c_{CH_3COOH}.$$

В реальности же имеем для исходных концентраций растворов, наоборот,

$$c_{NaOH} = 2c_{CH_3COOH},$$

т.е. для достижения нужного соотношения кислоты и щелочи ($2c_{Na^+} = c_{CH_3COOH}$) нужно подавать кислоты (0.1 М раствора) вчетверо больше, чем щелочи (0.2 М раствора). Для этого подходят только трубки на 660 и 165 мкл/мин ($660 = 4 \cdot 165$). Раствор НРС фактически лишь разбавляет буфер, несущественно меняя значение его pH.

2. При выборе длины волны для определения малых концентраций металла нужно стремиться, чтобы разность поглощения комплекса и свободного реагента была максимальной, что достигается для светофильтра 460 нм.

Расчет предела обнаружения. Из спектра комплекса видно, что концентрации кобальта $3 \cdot 10^{-5}$ М соответствует $A \approx 0.83$ (при 460 нм). Следует вычесть сигнал не участвующего в комплексообразовании реагента. В соответствии с составом комплекса, его количество втрое превышает количество металла, т.е. концентрация реагента равна $9 \cdot 10^{-5}$ М. Таким образом, из ~ 0.3 единиц оптической плотности, соответствующей поглощению реагента, останется $0.3 \cdot (2 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-5}) / 2 \cdot 10^{-4} = 0.17$ единиц, т.е. комплексу соответствует $\sim (0.83 - 0.17) \approx 0.66$ единиц. По условию, минимальная фиксируемая оптическая плотность (т.е. сигнал, превышающий сигнал свободной НРС, всегда присутствующей в потоке) составляет 0.001. Так как по условию градуировочная зависимость всюду линейна, оптическая плотность, равная 0.001, соответствует

$$3 \cdot 10^{-5} \cdot 0.001 / 0.66 \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ М кобальта.}$$

3. Для определения максимальных количеств кобальта длина волны 460 нм подойдет плохо, поскольку наряду с ростом сигнала за счет образования комплекса будет убывать поглощение свободного реагента, и градуировочная зависимость на этом участке будет идти все более полого. Например, уже при $5 \cdot 10^{-5}$ М кобальта им будет связано $1.5 \cdot 10^{-4}$ М НРС, т.е. сигнал самой НРС снизится на $\sim 0.25 \cdot (1.5 \cdot 10^{-4} / 2 \cdot 10^{-4}) \approx 0.19$ единиц. Суммарный сигнал понизится на эту же величину.

Таким образом, при концентрациях металла, меньших утроенной концентрации реагента, но сопоставимых с ней, будет иметь место занижение сигнала. Поэтому можно пожертвовать чувствительностью (величина сигнала будет вполне достаточной для определения столь высоких концентраций) и выбрать светофильтр 490 нм: при этой длине волны реагент практически не поглощает, и всего вышесказанного можно не опасаться. Кроме того, меньшие абсолютные значения оптической плотности обеспечат лучшее соблюдение законов светопоглощения, т.е. линейной связи поглощения и концентрации.

4. Если константа устойчивости комплекса бесконечно велика, сигнал перестанет линейно возрастать с ростом концентрации металла только при стехиометрической нехватке реагента, т.е. при $c_{Co} \geq 2 \cdot 10^{-4} / 3 = 6.7 \cdot 10^{-5}$ М. По условию задачи имеем $4 \cdot 10^{-5}$ М.

Значение сигнала для $5 \cdot 10^{-5}$ М металла:

$$0.35 \cdot 5 / 3 = 0.58$$

(0.35 – значение сигнала для $3 \cdot 10^{-5}$ М из рисунка).

Степень комплексообразования:

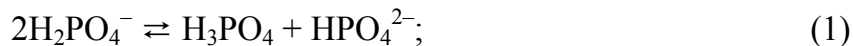
$$A / 0.58 = 0.55 / 0.58 = 0.948 \text{ (94.8\%)}$$

Иными словами, 5.2% металла не связано в высший комплекс и, вероятнее всего, находится в основном виде $Co(NRC)_2$. Подставим полученные величины в выражение константы устойчивости по последней ступени с учетом расхода НРС на комплексообразование:

$$K = \frac{[CoR_3]}{[CoR_2][R]} = \frac{94.8}{5.2 \cdot (2 \cdot 10^{-4} - 3.5 \cdot 10^{-5})} = 3.6 \cdot 10^5 \approx 4 \cdot 10^5$$

Задача 3 (автор Кебец П.А.)

1. В первых двух точках эквивалентности имеем дело с раствором амфолита (NaH_2PO_4 или Na_2HPO_4). При этом в растворе для первой точки эквивалентности наблюдается следующее равновесие:



характеризующееся константой:

$$K = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} = \frac{K_2}{K_1}.$$

Рассмотрим константу диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]};$$

запишем это выражение в виде

$$\frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]};$$

возведем обе части в квадрат и получим выражение, равное константе равновесия (1):

$$\frac{K_2^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} = \frac{K_2}{K_1};$$

отсюда $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$.

В итоге для первой точки эквивалентности:

$$\text{pH}_1 = 0.5(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 0.5(2.12 + 7.20) = 4.66.$$

Аналогичным образом для второй точки эквивалентности получим:

$$\text{pH}_2 = 0.5(\text{p}K_2 + \text{p}K_3) = 0.5(7.20 + 11.90) = 9.55.$$

В третьей точке эквивалентности в растворе присутствует Na_3PO_4 , и имеет место следующее равновесие:



характеризующееся константой:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{Na}_3\text{PO}_4) - [\text{OH}^-]}.$$

Отсюда:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0;$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c(\text{Na}_3\text{PO}_4)}}{2};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c(\text{Na}_3\text{PO}_4)}}.$$

Концентрация Na_3PO_4 с учетом разбавления при титровании:

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = c(\text{H}_3\text{PO}_4) / 4 = 0.025 \text{ M};$$

константа равновесия:

$$K_b = K_w / K_3 = 10^{-14} / 1.26 \cdot 10^{-12} = 7.9 \cdot 10^{-3}.$$

Подставляя числовые значения в выражение для $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{-7.9 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7.9 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7.9 \cdot 10^{-3} \cdot 0.025}},$$

получаем: $[\text{H}^+] = 9.4 \cdot 10^{-13}$, следовательно, для третьей точки эквивалентности:

$$\text{pH}_3 = -\lg(9.4 \cdot 10^{-13}) = 12.03$$

2. Сравнивая значения pT индикаторов (она же конечная точка титрования) и значение pH в точках эквивалентности, получаем, что в обоих случаях раствор фосфорной кислоты не дотитровывается до точки эквивалентности, т.е. мы имеет отрицательную погрешность титрования: $\Delta = (c_{\text{PO}_4^{3-}} - c_{\text{Na}^+}) / c_{\text{PO}_4^{3-}} = 1 - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / c_{\text{PO}_4^{3-}} = 1 - f$, где f – степень оттитрованности. При недотитровании фосфорной кислоты по первой и второй ступеням раствор представляет собой буферную систему.

Применим уравнение Гендерсона-Хассельбаха:

$$[\text{H}^+] = K_i \frac{c(\text{кисл})}{c(\text{осн})} = K_i \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_i \frac{c_{\text{PO}_4} - [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_i \frac{(1-f)}{f}.$$

В то же время, в конечной точке титрования имеем $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}}$, отсюда:

$$10^{-\text{pT}} = K_i \frac{(1-f)}{f};$$

$$\Delta = 1 - f = \frac{10^{-\text{pT}}}{(10^{-\text{pT}} + K_i)}.$$

Рассчитаем погрешность титрования при титровании с метиловым оранжевым:

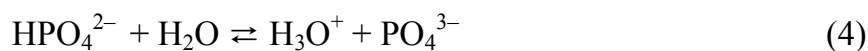
$$\Delta = 10^{-4} / (10^{-4} + 7.52 \cdot 10^{-3}) = 0.013 \text{ (или 1.3\%)}$$

Погрешность титрования с фенолфталеином:

$$\Delta = 10^{-9} / (10^{-9} + 6.31 \cdot 10^{-3}) = 0.016 \text{ (или 1.6\%)}$$

Таким образом, индикаторная погрешность титрования в присутствии метилового оранжевого будет ниже.

3. Буферными называют системы, поддерживающие постоянным определенное значение какого-либо параметра при изменении состава системы. В данном случае речь идет о кислотном буфере, образованном сопряженной парой $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ (кислота / основание).



Оба равновесия сильно сдвинуты влево, поскольку в растворе находятся достаточные количества как гидрофосфат-, так и фосфат-ионов. Константа равновесия (4) является константой кислотности HPO_4^{2-} :

$$K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = K_3 \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Поскольку равновесия сдвинуты влево, можно в первом приближении считать, что $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx c(\text{HPO}_4^{2-})$ и $[\text{PO}_4^{3-}] \approx c(\text{PO}_4^{3-})$, поэтому

$$[\text{H}^+] = K_3 \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{PO}_4^{3-})};$$

$$\text{pH} = \text{p}K_3 + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{PO}_4^{3-})}.$$

Это соотношение называется уравнением Гендерсона-Хассельбаха.

$$\text{pH} = \text{p}K_3 = 11.90.$$

4. pH при разбавлении буферного раствора не изменяется.

5. Исходя из определения

$$\pi = \frac{dc(\text{кисл})}{d\text{pH}}$$

и учитывая, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, $c_{\text{буф}} = [\text{кисл}] + [\text{осн}]$ (уравнение материального баланса), получаем:

$$\pi = \frac{dc}{d\text{pH}} = \frac{dc}{d(-\lg[\text{H}^+])} = -2.3 \frac{dc}{d \ln[\text{H}^+]} = -2.3[\text{H}^+] \frac{dc}{d[\text{H}^+]}$$

Учитывая, что $[\text{кисл}] = c(\text{буф}) - [\text{осн}]$, имеем:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c(\text{буф}) - [\text{осн}]}{[\text{осн}]} = K_a \left(\frac{c(\text{буф})}{[\text{осн}]} - 1 \right).$$

Дифференцируя по $[\text{осн}]$, получаем:

$$\frac{d[\text{H}^+]}{d[\text{осн}]} = -K_a \frac{c(\text{буф})}{[\text{осн}]^2}.$$

Подставляя полученные выражения в уравнение для π , получаем:

$$\pi = -2.3[\text{H}^+] \frac{d[\text{осн}]}{d[\text{H}^+]} = -2.3K_a \frac{[\text{кисл}]}{[\text{осн}]} \left(-\frac{[\text{осн}]^2}{K_a c(\text{буф})} \right) = 2.3 \frac{[\text{кисл}][\text{осн}]}{c(\text{буф})},$$

$$\pi = 2.3 \frac{[\text{кисл}][\text{осн}]}{[\text{кисл}] + [\text{осн}]} \approx 2.3 \frac{c(\text{кисл})c(\text{осн})}{c(\text{кисл}) + c(\text{осн})}$$

Таким образом,

$$\pi = \frac{2.3 \cdot 0.5 \cdot 0.5}{0.5 + 0.5} = 0.575.$$

6. Буферная емкость выражается через концентрации компонентов следующим образом:

$$\pi = 2.3 \frac{c(\text{кисл})c(\text{осн})}{c(\text{кисл}) + c(\text{осн})}$$

Поскольку концентрации сопряженных пар в растворах №1 и №2 равны, то буферные емкости также будут равны.

7. Рассматривая зависимость буферной емкости от концентраций компонентов буферного раствора, имеем:

$$\pi = 2.3 \frac{c(\text{кисл})c(\text{осн})}{c(\text{кисл}) + c(\text{осн})} = 2.3\alpha(\text{кисл})\alpha(\text{осн})c(\text{буф}),$$

где $\alpha(\text{кисл})$ и $\alpha(\text{осн})$ – мольные доли кислоты и основания.

Приравнивая первую производную (например, по $\alpha(\text{кисл})$) этого уравнения к нулю, получаем:

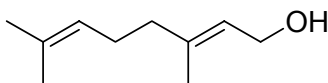
$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{d\alpha(\text{кисл})} &= 2.3c(\text{буф}) \frac{d[\alpha(\text{кисл})\alpha(\text{осн})]}{d\alpha(\text{кисл})} = \\ &= 2.3c(\text{буф}) \frac{d[\alpha(\text{кисл})(1 - \alpha(\text{кисл}))]}{d\alpha(\text{кисл})} = 2.3c(\text{буф})(1 - 2\alpha(\text{кисл})). \end{aligned}$$

Отсюда $\alpha(\text{кисл}) = 0.5$, т.е. $\alpha(\text{осн}) = 0.5$. Таким образом, буферная емкость максимальна при равном соотношении компонентов буферного раствора.

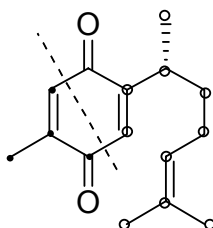
Органическая химия

Задача 1 (автор Трушков И.В.)

1. Гераниол:

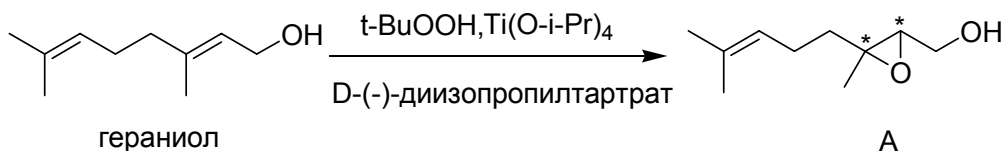


2. Простейший анализ структуры куркухинона показывает, что она включает в себя элементы структур гераниола и карбенового комплекса **2** (четыре атома хинонового фрагмента, отделенные прерывистой линией, вошли в соединение **1** из комплекса **2**).



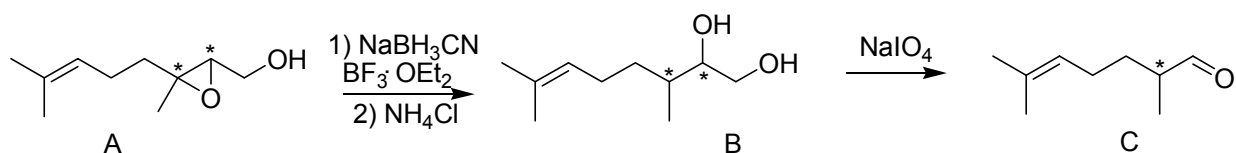
Для подтверждения этого вывода рассмотрим схему синтеза куркухинона.

Как следует из условия, первая стадия на этой схеме представляет собой процесс асимметрического эпоксидирования*. Поскольку в структуре **1** сохраняется двойная связь гераниола C(6)=C(7), ясно, что на этой стадии происходит эпоксидирование связи C(2)–C(3) в молекуле гераниола (звездочкой обозначены возникающие в ходе реакции хиральные центры).

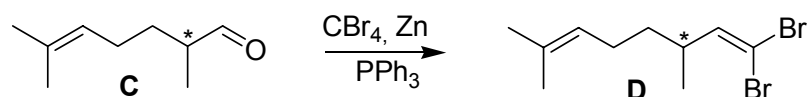


На второй стадии происходит восстановительное раскрытие эпоксиды, при этом цианоборгидрид натрия выступает в качестве нуклеофила, являясь источником гидрид-иона. Поскольку на третьей стадии продукт реагирует с периодатом натрия, можно сделать вывод, что в результате раскрытия цикла образуется 1,2-диол, а не соответствующий 1,3-изомер. При действии периодата натрия происходит расщепление 1,2-диола с образованием соответствующего альдегида:

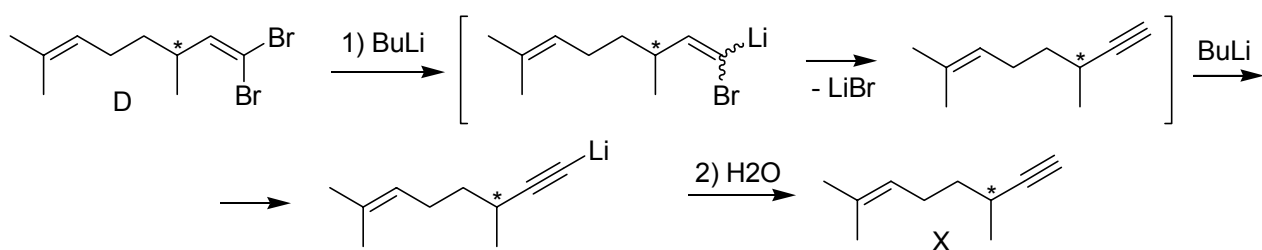
* За вклад в развитие асимметрического синтеза в 2001 г. К.Б. Шарплесс удостоен Нобелевской премии.



Таким образом, продукт, образующийся после этой стадии, содержит только девять атомов углерода. Поскольку на последней стадии (взаимодействие с бутиллитием с последующим гашением водой) увеличение длины цепи на один атом углерода невозможно, ясно, что такое увеличение происходит на стадии реакции альдегида с CBr_4 . Действительно, взаимодействие альдегида с алкилированным производным трифенилфосфина – хорошо известная реакция Виттига. Тогда можно предположить, что в данном случае PPh_3 реагирует с CBr_4 с образованием $\text{Br}_3\text{C}-\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$. В присутствии цинка, способствующего отщеплению брома с образованием ильда $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CBr}_2$, взаимодействие этой системы с альдегидом протекает аналогично реакции Виттига (этот процесс называют реакцией Кори-Фукса):



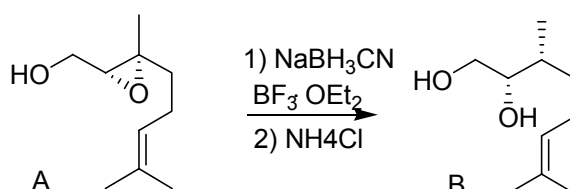
Как отмечалось в условии, соединение **X** является углеводородом. Реакция дибромиды **D** с бутиллитием приводит к обмену одного атома брома на литий; образующийся карбеноид подвергается перегруппировке с образованием терминального алкина, депротонирующегося в условиях реакции с бутиллитием. Гашение реакционной смеси водой ведет к образованию алкина **X**:



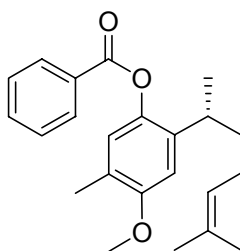
Таким образом, мы установили (без учета стереохимии) структуры соединений **A**, **B**, **C**, **D** и **X**. Поскольку хиральный центр в молекуле (–)-куркухинона имеет (R)-конфигурацию, а превращения $\text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{X}$ не затрагивают хиральный центр и не изменяют относительное старшинство заместителей при этом центре, очевидно, что все эти соединения также имеют (R)-конфигурацию.

Определим теперь, какова абсолютная конфигурация хиральных центров в соединении **A**. Взаимодействие эпоксидов с нуклеофилами протекает как реакция нук-

леофильного замещения, причем уходящей группой является эпоксидный кислород. Это означает, что в случае реакции S_N1 должна происходить рацемизация, а при реакции S_N2 конфигурация при атоме углерода, связанном с образующейся гидроксильной группой, сохраняется, а при атоме углерода, взаимодействующем с нуклеофилом, обращается. Учитывая абсолютную конфигурацию хирального атома в молекуле куркуина, получаем:



Нам осталось определить структуры интермедиата **Y**, а также соединений **V**, **W** и **Z**. Соединение **Z** имеет формулу $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3$, а (-)-куркуинон – $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Разница равна $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$. Бензоилирование **Y** с образованием **V** и **W** приводит к изменению структурной формулы на $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$. Тогда избыточные (по сравнению с куркуином) один атом углерода и четыре атома водорода являются следствием того, что: а) **Z** имеет на одну степень ненасыщенности меньше, т.е. является восстановленной формой хинона (гидрохиноном) и б) бензоилированию подвергается только одна фенольная группа, поскольку вместо второй молекула содержит метокси-группу. Последнее утверждение поддерживается структурой исходного карбенового комплекса **2**. Различие в структуре куркуина и **Z** вызвано разными условиями окисления: хинон образуется при действии сильного окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, а не при мягком окислении кислородом воздуха. Тогда структура **Z**:



В условии сказано, что **V** и **W** – диастереомеры. В мягких условиях они окисляются с образованием одного и того же продукта. Учитывая структуры **X**, **Z** и **2**, единственным возможным объяснением является предположение, что это диастереомерные комплексы **Z** с карбонилем хрома. Точный их состав определяем, исходя из содержания кислорода в **V** и **W**.

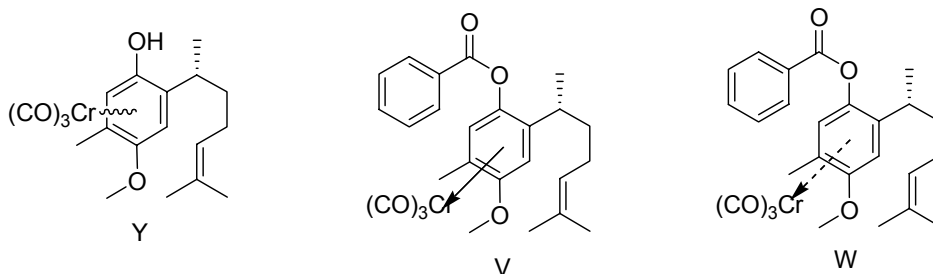
Комплекс $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_n$ имеет молекулярную массу

$$23 \cdot 12 + 28 + 3 \cdot 16 + 52 + 28n = 404 + 28n;$$

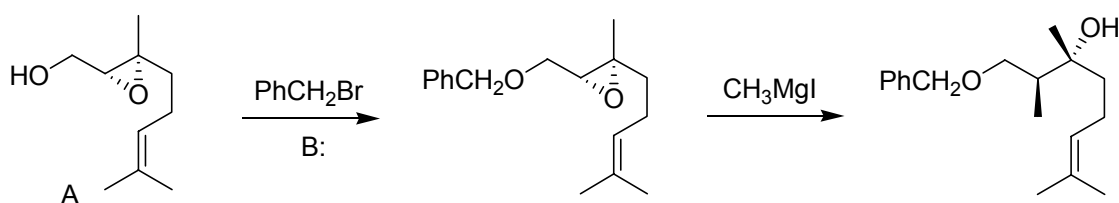
вклад кислорода $16(3 + n)$; решая уравнение

$$16(3 + n) / 404 + 28n = 0.1967,$$

получаем $n = 3$.



3. На первой стадии происходит обычное образование простого эфира по Вильямсону. На второй стадии эпоксид подвергается нуклеофильному раскрытию под действием реактива Гриньяра. Обычно нуклеофилы атакуют эпоксида по S_N2 механизму, то есть атака протекает с тыла и идет по наименее затрудненному атому углерода в соответствии с порядком реакционной способности в реакциях S_N2 (первичный > вторичный > третичный). Значит, в отсутствие кислоты Льюиса основным (единственным) продуктом будет продукт атаки нуклеофила по C(2):



Атака по более затрудненному атому углерода в присутствии кислоты Льюиса (BF_3) является результатом координации BF_3 по эпоксидному атому кислорода. Поэтому на атомах углерода C(2) и C(3) развивается положительный заряд, причем заряд при третичном атоме C(3) значительно больше, в результате чего нуклеофил атакует именно этот атом углерода.

4. Суммарный выход (-)-куркухинона из гераниола равен

$$0.87 \cdot 0.86 \cdot 0.95 \cdot 0.62 \cdot 0.99 \cdot 0.80 = 0.349 \text{ (или 34.9\%)},$$

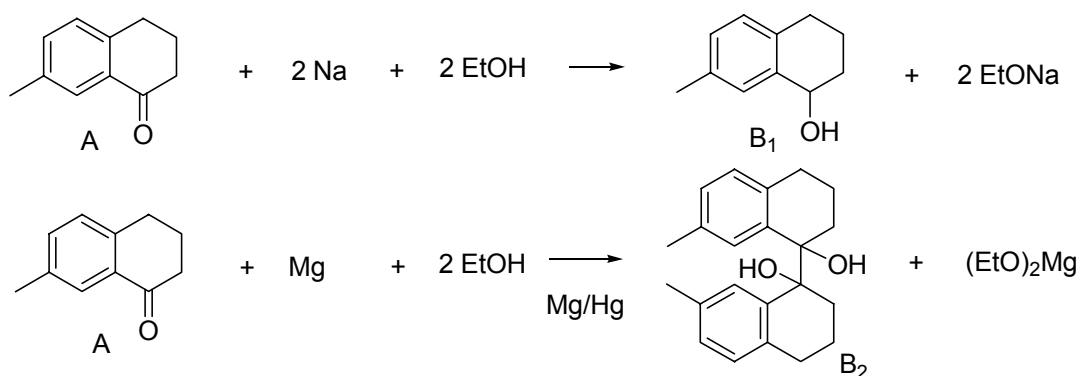
следовательно, из 2.000 г гераниола можно получить

$$2.000 \cdot 0.349 \cdot 232 / 154 = 1.05 \text{ г куркухинона.}$$

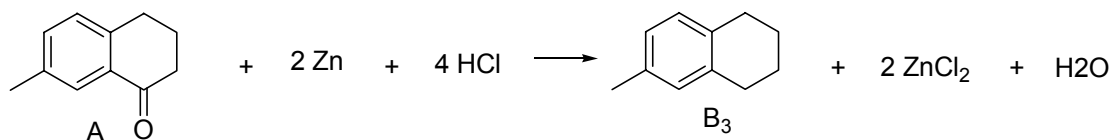
Задача 2 (автор Чернов О.В.)

1. Поскольку массовая доля кислорода при взаимодействии кетона **A** с натрием в спирте и с амальгамой натрия в спирте меняется незначительно, можно сделать вывод, что в результате реакции изменяется лишь число атомов водорода, но не соот-

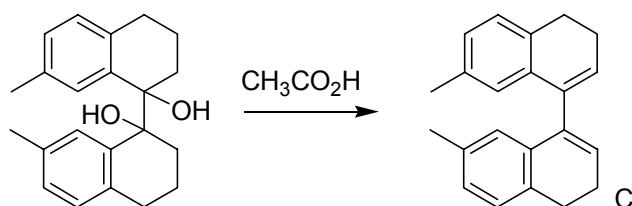
ношение C : O. Следовательно, мы имеем дело с двумя реакциями восстановления. При этом в обоих процессах бензольное кольцо не затрагивается, в реакции участвует карбонильная группа. Один продукт восстановления – спирт, другим продуктом, удовлетворяющим указанным условиям, не может быть вещество, содержащее то же число атомов углерода. Реакция восстановления амальгамой магния протекает как процесс переноса электрона от натрия к кетону, в результате чего образуется анион-радикал кетона. Две такие частицы реагируют друг с другом, образуя димер. Таким образом, мы имеем следующие реакции:



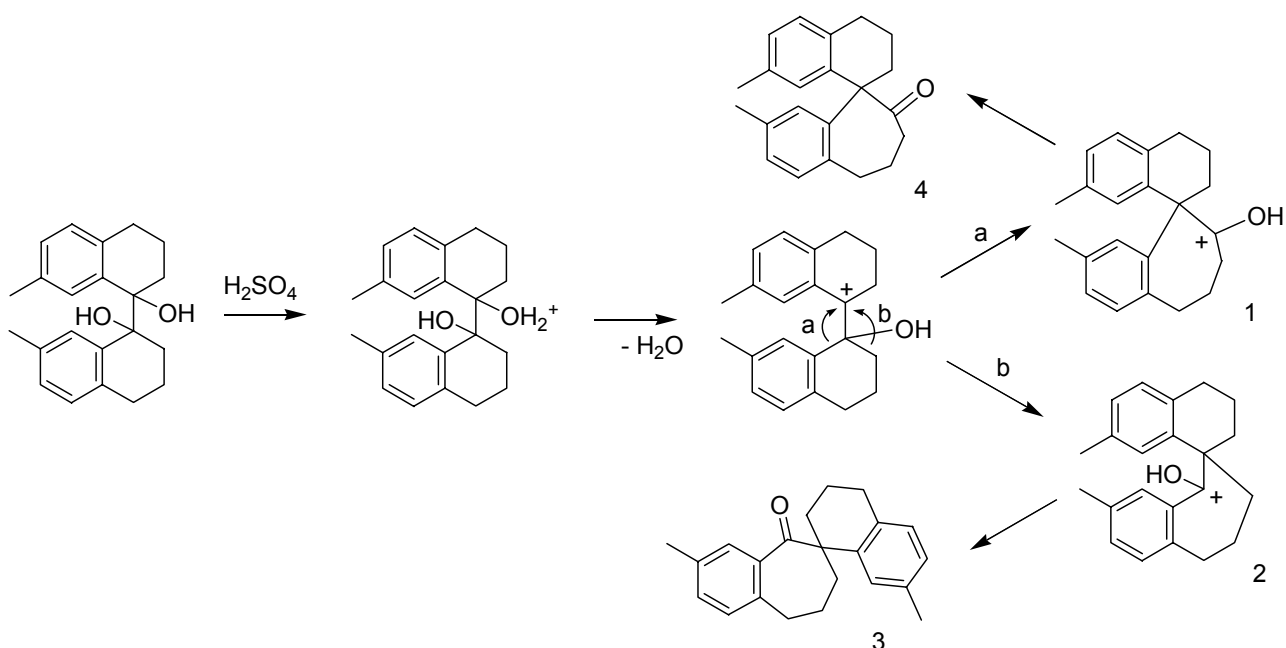
При обработке амальгамой цинка в соляной кислоте происходит восстановление кетонов в алканы (реакция Клемменсена):



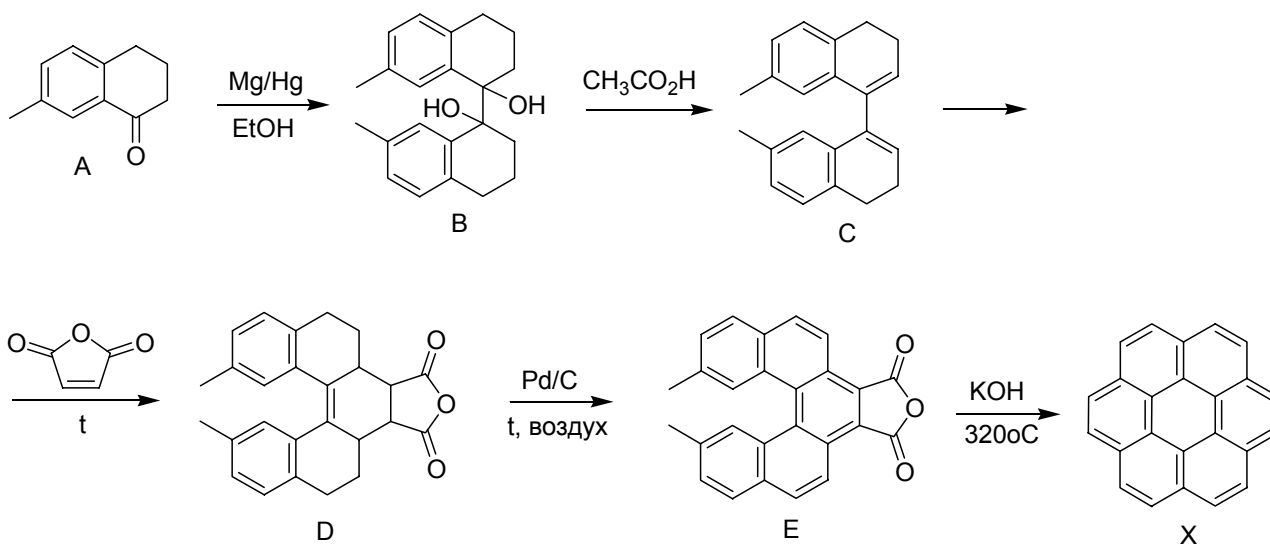
Поскольку уксусная кислота, очевидно, не взаимодействует с 7-метилтетралин-ом, можно сделать вывод, что продуктом **B** не может быть соединение **B3**. Соединения **B1** и **B2** в реакции с уксусной кислотой могут давать либо сложные эфиры (для чего, вообще говоря, требуется катализ сильной кислотой), либо продукты дегидратации. Поскольку соединение **C** далее реагирует с малеиновым ангидридом, логично предположить, что это – реакция Дильса-Альдера. Следовательно, **C** – диен. Тогда **B** – молекула **B2**.



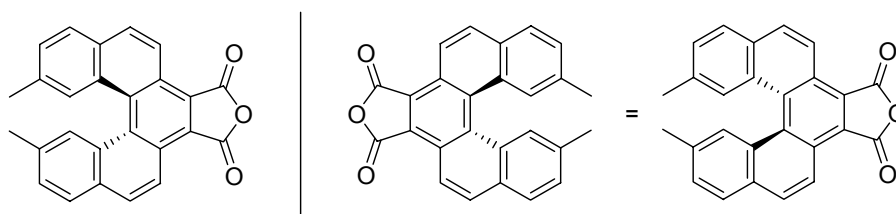
2. При действии сильных кислот 1,2-диолы (пинаконы) подвергаются пинаколиновой перегруппировке. Так как исходный диол симметричен, протонирование любого атома кислорода протекает равновероятно. Напротив, возможно два направления перегруппировки в образующемся карбокатионе. Катион **1** менее стабилен, чем катион **2**, т.к. последний представляет собой катион бензильного типа, что обеспечивает его дополнительную стабилизацию. Поэтому реакция протекает преимущественно через образование катиона **2**. В результате преимущественно образуется спирокетон **3**, а спирокетон **4** является минорным продуктом.



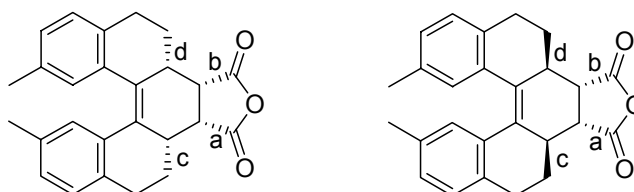
3. Диен **C** реагирует с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера. Образующийся аддукт **D** при нагревании на воздухе с палладием на угле подвергается ароматизации с образованием **E**. Последняя стадия необычна: если декарбоксилирование при нагревании является типичным процессом, то предсказать дегидроциклизацию, ведущую к **X**, довольно сложно. Низкий выход на этой стадии говорит об образовании и других продуктов реакции. Однако структура соединения **X** однозначно следует из структуры **E** и условия реакции, по которому соединение **X** имеет симметрию молекулы бензола и единственный сигнал в спектре ПМР:



4. Соединение **E** может существовать в виде двух энантиомеров как результат спиральной хиральности:

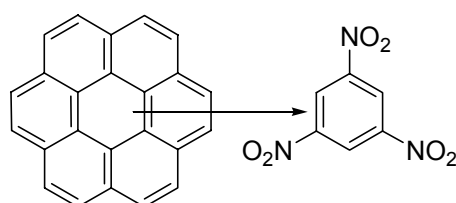


В соединении **D** наряду со спиральной хиральностью имеется 4 хиральных атома углерода. Однако согласно механизму реакции Дильса-Альдера конфигурация этих центров взаимосвязана: *цис*-расположение связей **a** и **b** и *цис*-расположение связей **c** и **d**:



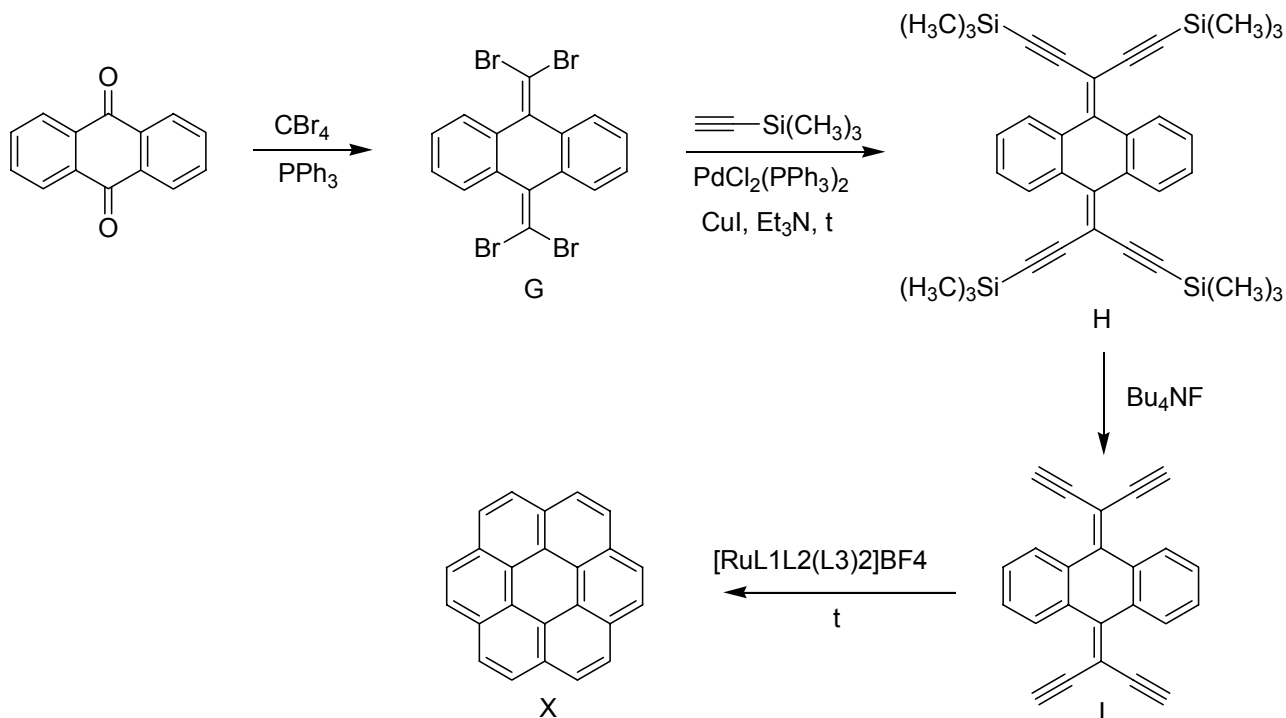
Таким образом, образуются два диастереомера **D**, каждый в виде двух энантиомеров. Всего – 4 стереоизомера.

5. Соединение **X** образует с 1,3,5-тринитробензолом комплекс с переносом заряда (π -комплекс):



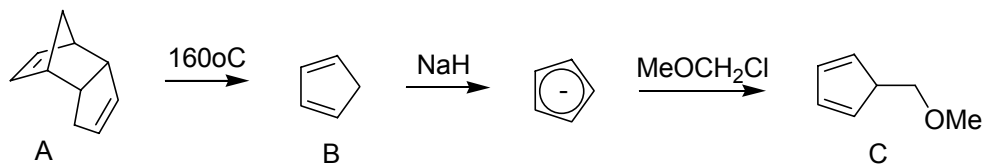
6. Формула соединения **I** – $C_{24}H_{12}$, т.к. **I** является изомером **X**. Далее, известно, что кремний имеет очень высокую склонность к образованию соединений со фтором.

Поэтому можно сделать вывод, что Bu_4NF применяется на стадии **H** \rightarrow **I** для удаления силильной группы (групп), введенной (введенных) в субстрат с ацетиленовым фрагментом. Даже не зная реакций Кори-Фукса и Соногаширы, использовавшихся на первых двух стадиях, можно сделать вывод, что из симметричного антрахинона получается только одно симметричное соединение, которое могло бы циклизироваться* в высокосимметричный продукт **X**, что позволяет расшифровать схему синтеза:



Задача 3 (автор Багдасарян Д.А.)

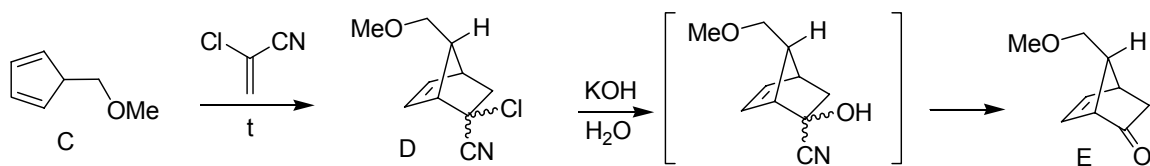
1. Из молекулярной формулы и отмеченных химических свойств понятно, что соединение **B** – цикlopentadiен, а **A** – его димер (**B** образуется из **A** в результате процесса, обратного реакции Дильса-Альдера). Под действием сильного основания цикlopentadiен легко депротонируется; образовавшийся анион проявляет нуклеофильные свойства и реагирует с алкилгалогенидом, замещая галогенид-ион:



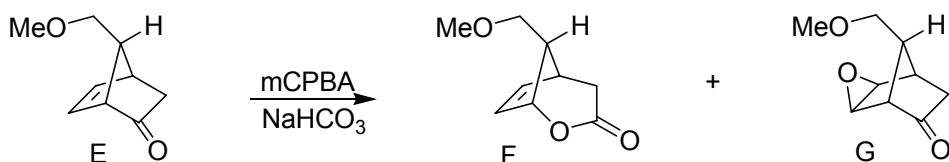
Образовавшееся соединение **C** вступает в реакцию Дильса-Альдера с α -хлоракрилонитрилом. Цианогруппа гидролизуется водной щелочью относительно медленно, зато активует нуклеофильное замещение хлорид-иона с образованием

* Известно немало примеров циклизации ацетиленов под действием комплексов переходных металлов, например, образование производных бензола, цикlopentadiенона, циклооктатетраена.

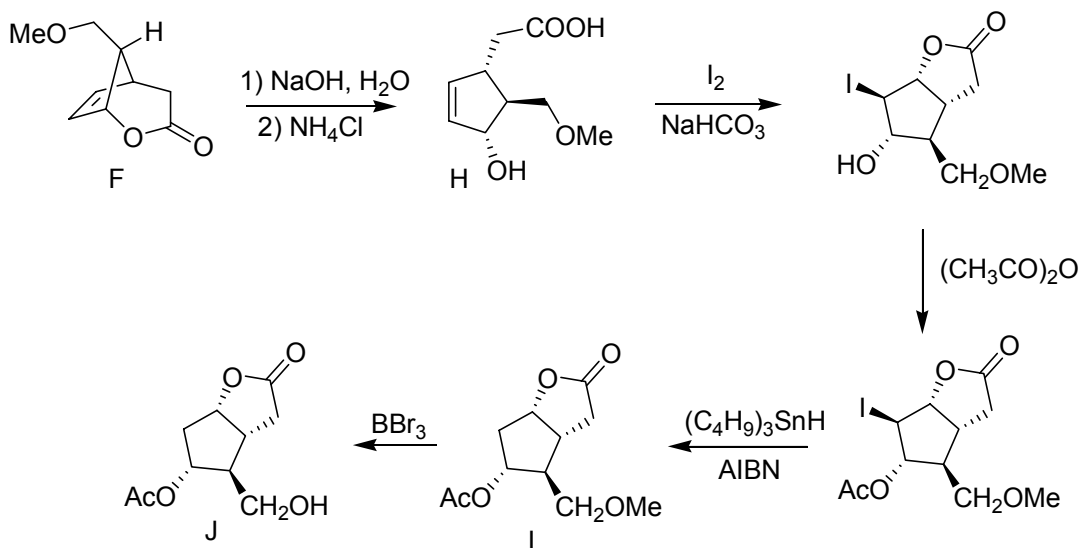
циангидрина, который в условиях реакции неустойчив и расщепляется с образованием кетона **E**.



Далее кетон **E** окисляют *m*-хлорнадбензойной кислотой. При этом образуются два изомера состава $C_9H_{12}O_3$. Поскольку при обработке **E** щелочным раствором H_2O_2 образуется только один из них, а реакция с CF_3CO_3H ведет к другому, можно понять, что эти два изомера образуются различными путями, т.е. не являются стереоизомерами. Так как формула **E** имеет вид $C_9H_{12}O_2$, один из них, очевидно, является эпокси-дом; другой – продуктом окисления кетона по Байеру-Виллигеру. Для эпокси-дирования по Прилежаеву, как известно, используются надкислоты, т.е. **G** – эпоксид. Следовательно, **F** – циклический сложный эфир (лактон).

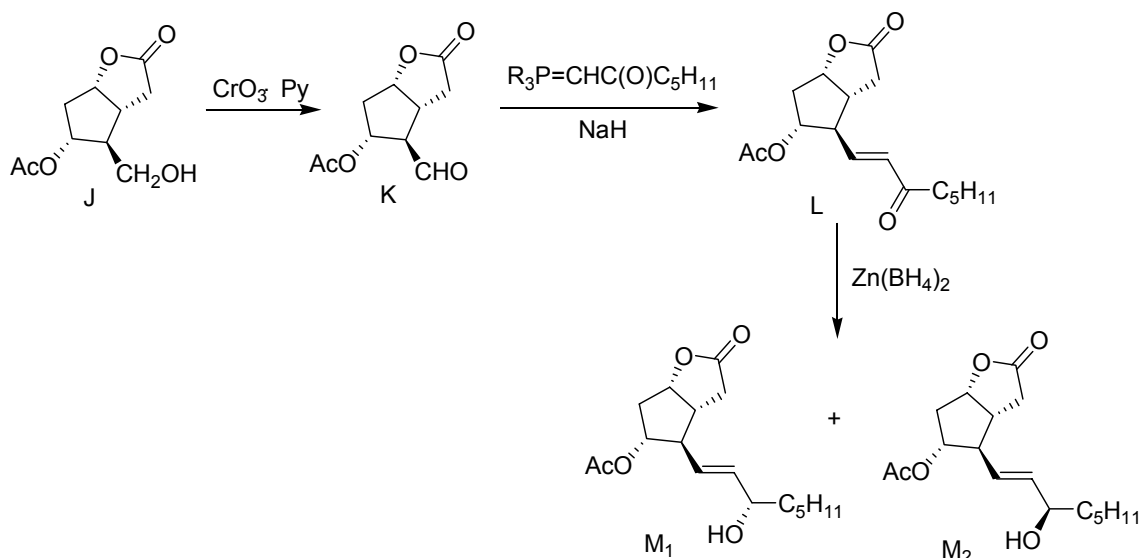


Лактон **F** гидролизуется при действии водного раствора щелочи; при действии на продукт **I**₂ происходит иодолактонизация. Две стадии превращения образовавшегося лактона в **J** очевидны: $(CH_3CO)_2O$ ацетилирует OH группу; удаление метильной группы ($-CH_2OMe \rightarrow -CH_2OH$) протекает при действии BBr_3 . Тогда *n*- Bu_3SnH в сочетании с радикальным инициатором используется для удаления из молекулы иода:

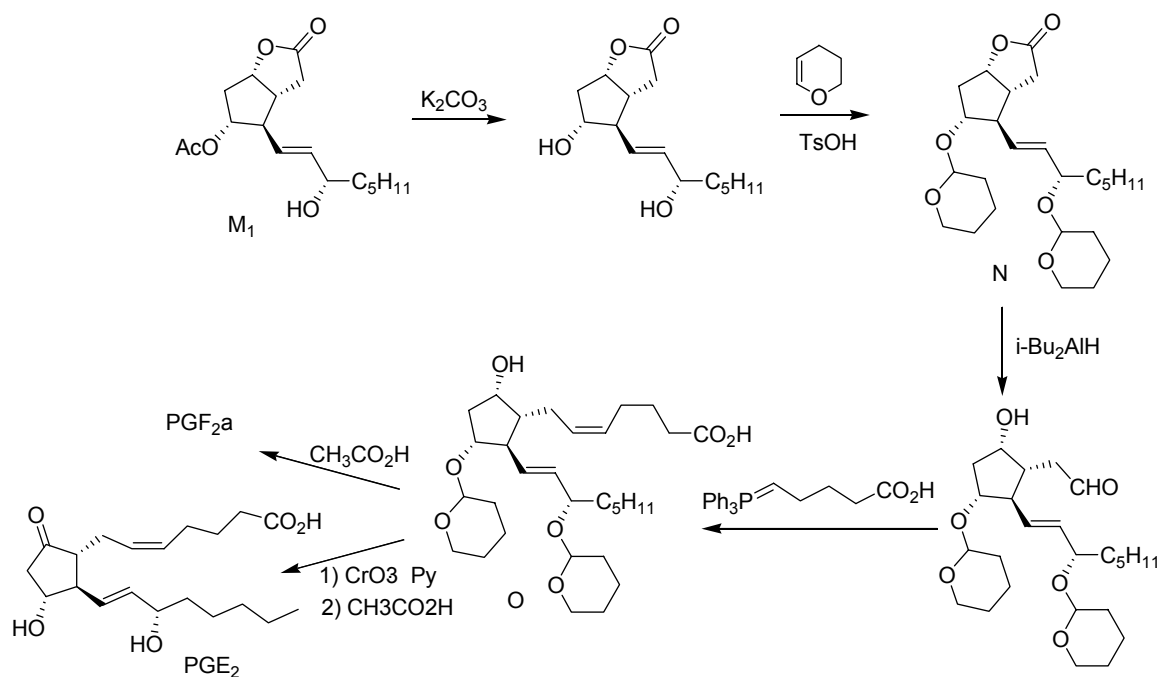


Бициклический продукт **J** окисляется действием CrO_3 до альдегида **K**, после чего вступает в реакцию Виттига с образованием енона **L**. Восстановление последнего

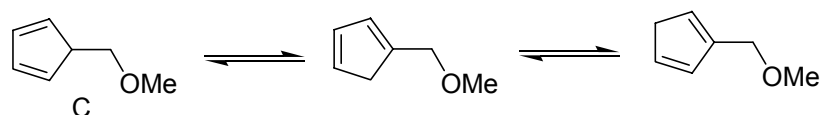
боргидридом цинка дает диастереомеры состава $C_{17}H_{26}O_5$. Из структур **L** и **PGF_{2α}** можно сделать вывод, что **M** – изомерные аллиловые спирты, причем конфигурация OH группы в **M1** та же, что в **PG**:



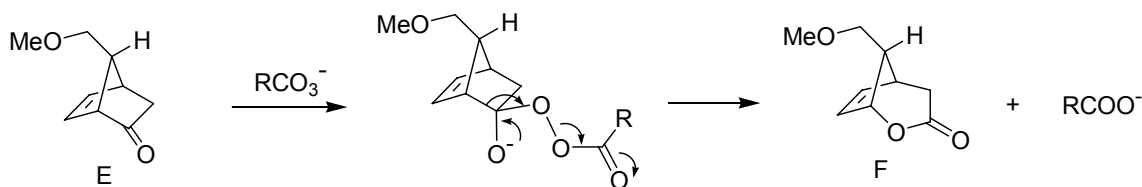
Обработка **M1** карбонатом калия, очевидно, ведет к гидролизу сложного эфира. В **M1** имеется две сложноэфирных группы: алкилацетат и лактон. Обе они могут подвергаться гидролизу. Поскольку дальнейшие превращения, ведущие к простагландинам, затрагивают лактон, можно сделать вывод, что при действии K_2CO_3 происходит селективный гидролиз группы $ROAc$ с образованием соответствующего спирта (гидролиз более затрудненного лактона протекает существенно медленнее). Далее при действии $i-Bu_2AlH$ лактон восстанавливается в альдегидную группу, которая подвергается реакции Виттига. Из структуры **PGF_{2α}** видно, что в последнюю реакцию вступает альдегид, образующийся именно из лактонового фрагмента. Чтобы альдегид не взаимодействовал со спиртовыми группами (после гидролиза **M1** молекула представляет собой диол) с образованием ацеталя или полуацеталя, эти группы защищают действием дигидропирана в присутствии кислотного катализатора. После проведения реакции Виттига тетрагидропиранильную защиту снимают обработкой кислотой. Таким образом, оставшиеся стадии в синтезе **PG** имеют вид:



2. При комнатной температуре происходит быстрая изомеризация моноалкилзамещенного цикlopentадиена с образованием смеси из трех продуктов:



3. Механизм образования соединения **F**:



Науки о живом и химия полимеров

Задача 1 (авторы *Новиков Ф.Н., Гладиллин А.К.*)

1. Моносахарид **C** – продукт гидролиза *D*-сахарозы, следовательно, является гексозой. Моносахариды **C** и **B** могут взаимно превращаются друг в друга, следовательно, **B** – также гексоза.

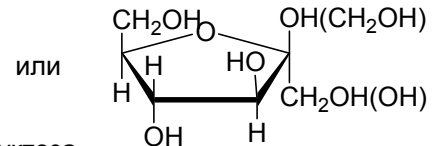
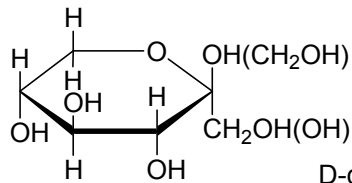
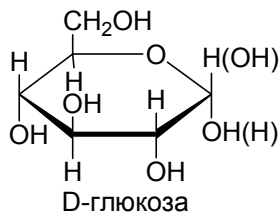
Молекулярная масса одноуглеродного фрагмента CH_2O составляет 30 г/моль. Отсюда количество атомов углерода в трисахариде **X**:

$$(504 + 2 \cdot 18) / 30 = 18,$$

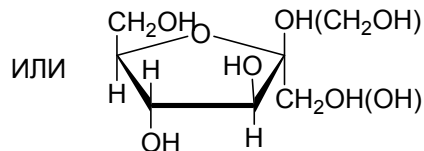
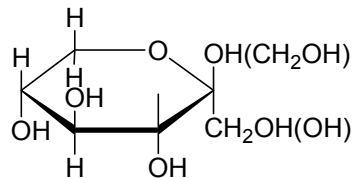
а в каждом моносахариде – **A**, **B**, и **C**:

$$18 / 3 = 6.$$

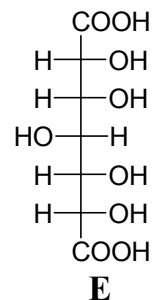
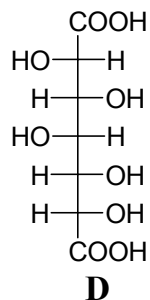
2. Вещества, образующиеся при гидролизе *D*-сахарозы, в проекции Хеурса:



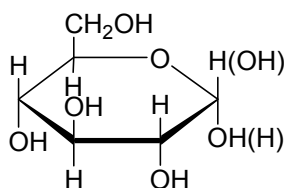
3. После обработки трисахарида **X** иодистым метилом с последующим гидролизом в мягких условиях было получено 1,3,4,6-тетраметилпроизводное моносахарида **C**. Следовательно, для связи с моносахаридом **B** в моносахариде **C** задействована гидроксильная группа при втором атоме углерода. Отсюда следует, что моносахарид **C**, скорее всего, кетоза. Поскольку **C** полностью идентичен одному из продуктов гидролиза *D*-сахарозы, то **C** – *D*-фруктоза (хотя еще нельзя окончательно исключить вариант, что **C** – альдоза *D*-глюкоза):



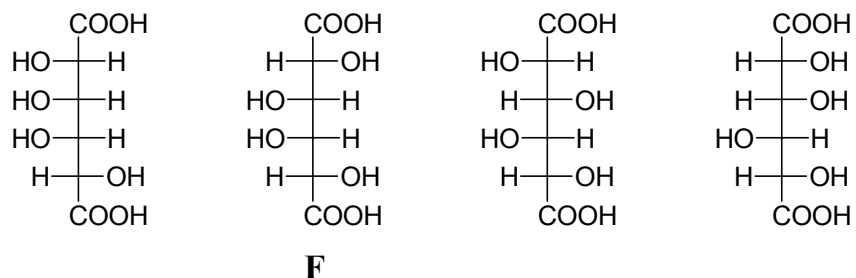
4. Дикарбоновые кислоты **D** и **E** были получены из моносахарида **B** в результате циангидринного синтеза и последующего окисления. В слабощелочной среде наблюдается взаимопревращение **B** и *D*-фруктозы, следовательно, моносахарид **B** – либо *D*-манноза, либо *D*-глюкоза. Однако, исходя из *D*-маннозы, невозможно получить оптически неактивную дикарбоновую кислоту. Следовательно, моносахарид **B** – *D*-глюкоза, моносахарид **C** – *D*-фруктоза, а дикарбоновые кислоты **D** и **E** представляют собой:



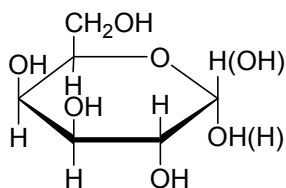
5. Моносахарид **B** в проекции Хеурса:



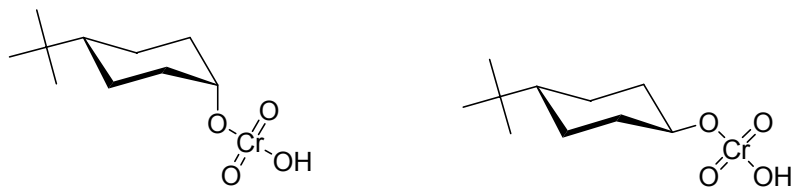
6. Если *D*-треозу подвергнуть двум последовательным циклам циангидринного синтеза с последующим окислением, то образуется четыре стереоизомера, но лишь один из них оптически неактивен (**F**):



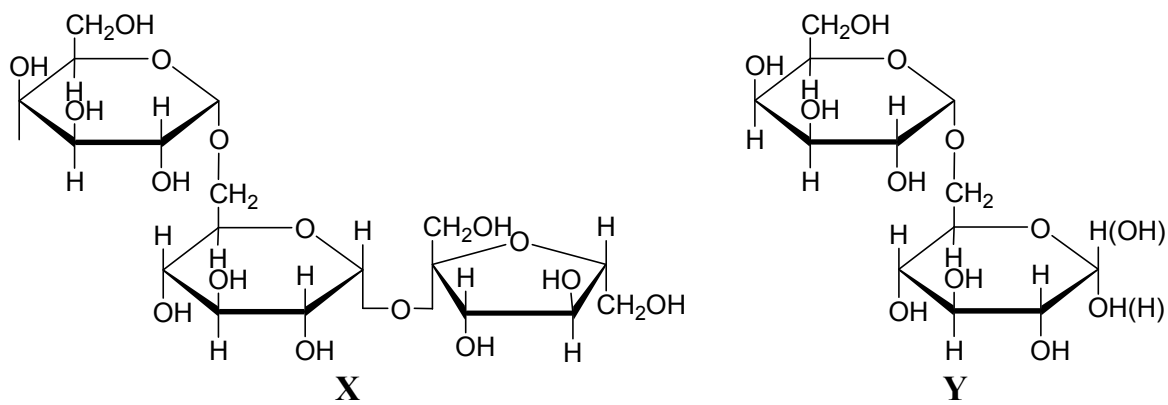
7. Моносахарид **A** (*D*-галактоза) в проекции Хеуорса:



8. Варианты интермедиата окисления 4-трет бутилциклогексан-1-ола хромовым ангидридом (трет-бутильная группа выполняет роль якоря, закрепляющего конформацию). Соединение с наименьшей энергией имеет экваториально расположенную хроматную группу:



9. Анализ данных по метилированию продуктов гидролиза позволяет заключить, что моносахариды связаны друг с другом следующим образом: **C** связан с **B** через 2-й атом углерода; **A** связан с **B** через 1-й атом углерода; **B** связан с **C** через 1-й атом углерода; **B** связан с **A** через 6-й атом углерода:



10. Основная причина высокой распространенности производных *D*-глюкозы в природе заключается в том, что число заместителей в экваториальном положении у *D*-глюкозы в пиранозной форме максимально.

Задача 2 (автор *Гарифуллин Б.Н.*)

1. Определим формулу аминокислоты **Y**:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = \frac{37.70}{12} : \frac{4.71}{1} : \frac{7.33}{14} : \frac{100 - 37.70 - 4.71 - 7.33}{16} = 6 : 9 : 1 : 6 .$$

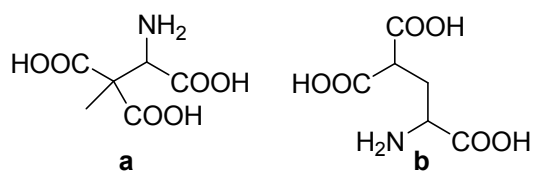
Брутто-формула – $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$, которая совпадает с истинной, т.к. молекулярная масса $M = 191$ г/моль (менее 200).

Согласно условию, одна из аминокислот – **X** или **Y** – является каноничной, а значит по определению α -аминокислотой. С другой стороны, ни амино-, ни карбоксильная группы при α -атоме углерода не могут участвовать в реакции, катализируемой E_1 , иначе это привело бы к расщеплению образуемых ими пептидных связей в модифицируемом белке. Следовательно, и вторая из аминокислот содержит аминогруппу в α -положении, и обе аминокислоты имеют в своих структурах фрагмент – $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$.

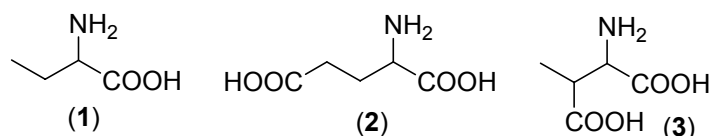
Отметим, что витамин **K** не взаимодействует с углекислым газом, так как в ходе реакций, катализируемых E_2 - E_4 , не происходит выделения CO_2 или образования продуктов реакций, содержащих дополнительные одноуглеродные фрагменты.

Боковая группа аминокислоты **Y** – $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$. Исходя из того, что одним из субстратов реакции, ускоряемой E_1 , является углекислый газ, не взаимодействующий с витамином **K**, логично предположить, что образование **rY** происходит путем реакции(ий) карбоксилирования радикала аминокислоты **X** (фермент вряд ли способен катализировать несколько типов реакций одновременно). Кроме того, на это указывает наличие четырех атомов кислорода (в канонических их не более двух) в составе ненасыщенного заместителя соединения **Y**. Для исключения аминокислот, содержащих одну карбоксильную группу в составе радикала, необходимо понимать, что аминокислоты **X** и **Y** имеют достаточно близкое строение, и представлять, какие функциональные группы присутствуют в канонических аминокислотах.

Тогда, если **Y** содержит еще две карбоксильные группы помимо находящейся при α -атоме углерода, условию удовлетворяют две структуры:



2. Исходя из полученных выше вариантов для соединения **Y**, а также из того, что реакция, ускоряемая E_1 , представляет собой или моно-, или дикарбоксилирование **rX** (в условии представлены схемы, а не уравнения реакций цикла витамина К), можно предложить три возможные структуры аминокислоты **X**:



Соединение **3** включает два хиральных центра, поэтому полностью удовлетворяют условию только структуры **1** или **2**.

3. Выбор между соединениями **a** и **b** мы можем сделать, только соотнеся их структуры с возможными вариантами исходной аминокислоты **X**:

Варианты аминокислоты X	Варианты аминокислоты Y	
	Структура a	Структура b
1	+ (2CO ₂)	+ (2CO ₂)
2	–	+ (1CO ₂)

Здесь «+» и «–» означают, что данная аминокислота может или не может быть соответственно предшественником данного варианта аминокислоты **Y** по реакции карбоксилирования; в скобках указано число необходимых реакций карбоксилирования.

Соединение **1** имеет изоэлектрическую точку в нейтральной, а не в кислой области, характерной для вариантов **a**, **b** и **2**. Поэтому:



X – глутаминовая кислота

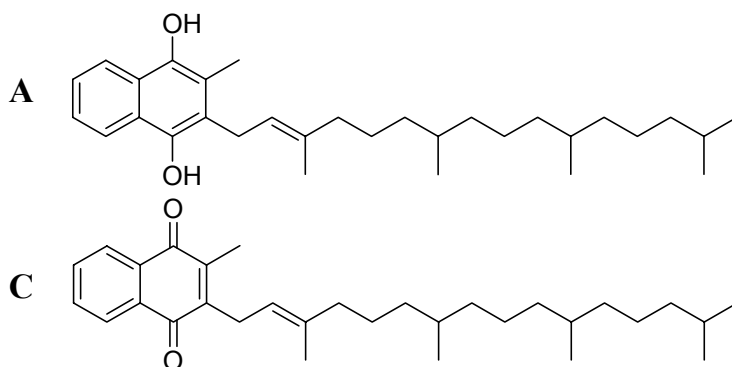
Y – γ -карбоксиглутаминовая кислота (Gla)

4. Для определения структуры производных витамина К – соединений **A** – **C** – необходимо детально изучить представленный в условии цикл витамина. Понятно, что одним из соединений **A–C** является хиноновая форма витамина К, формула которого приведена в условии, иначе цикл должен был бы иметь ответвление, отражаю-

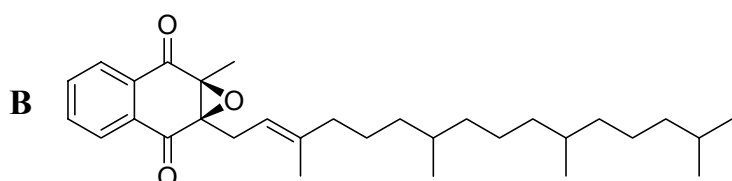
щее метаболизм поступающего с пищей филлохинона до одного из основных компонентов цикла.

С учетом того, что, во-первых, переход $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A}$ представляет собой двухэтапное восстановление через промежуточный метаболит \mathbf{C} соединения \mathbf{B} , а во-вторых, хорошо известным свойством хинонов является их восстановление до гидрохинонов (можно провести аналогию, например, с бензохиноном), легко предположить, что в цикл витамина входит его гидрохиноновая форма.

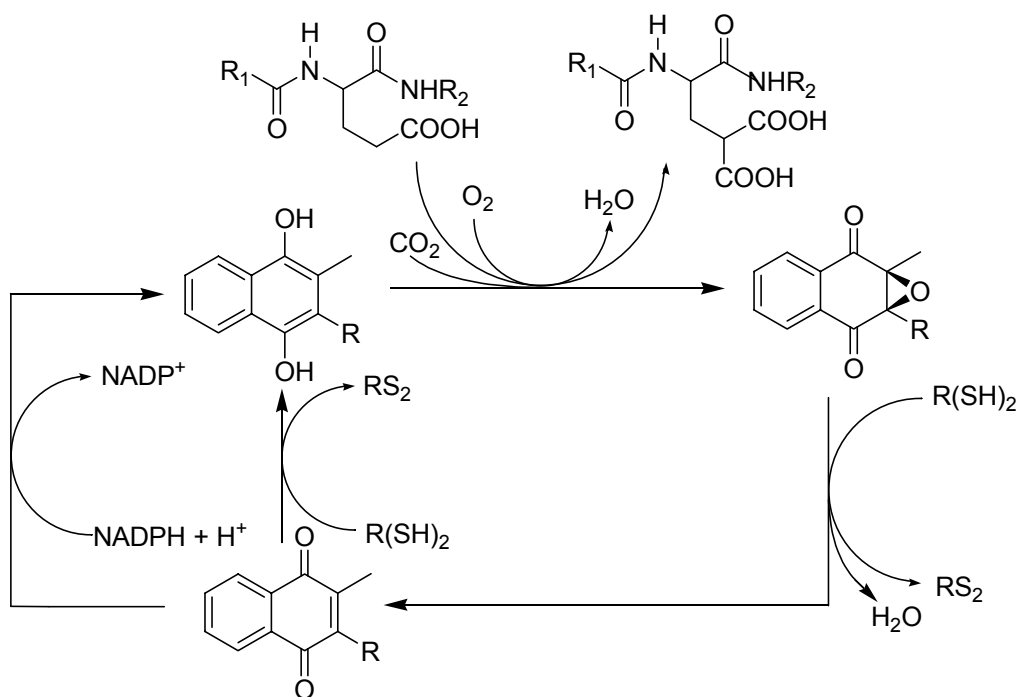
В то же время реакция, катализируемая E_1 , протекает с участием молекулярного кислорода, который, как мы выяснили, не взаимодействует с \mathbf{rX} , а реакция, катализируемая E_2 , в свою очередь, сопровождается выделением молекулы воды. Это означает, что наиболее окисленное соединение \mathbf{B} содержит дополнительный атом кислорода и, следовательно, не может быть хиноновой формой витамина \mathbf{K} . Отсюда:



Соединение \mathbf{B} – эпоксид, так как оно содержит в своей структуре, согласно условию, три цикла и формируется из гидрохиноновой формы витамина \mathbf{K} по реакции с кислородом. Присоединение кислорода по двойной связи в полиизопреноидной цепи противоречит условию (фитильный радикал не изменяется в ходе всего цикла), так что остается единственный вариант – образование 2,3-эпоксида витамина \mathbf{K} :



Тогда цикл витамина \mathbf{K} выглядит следующим образом (\mathbf{R} – фитильный остаток):



Открытие витамина К в начале 30-х годов прошлого века датским биологом Хенриком Дамом отмечено Нобелевской премией по физиологии и медицине за 1943 г.

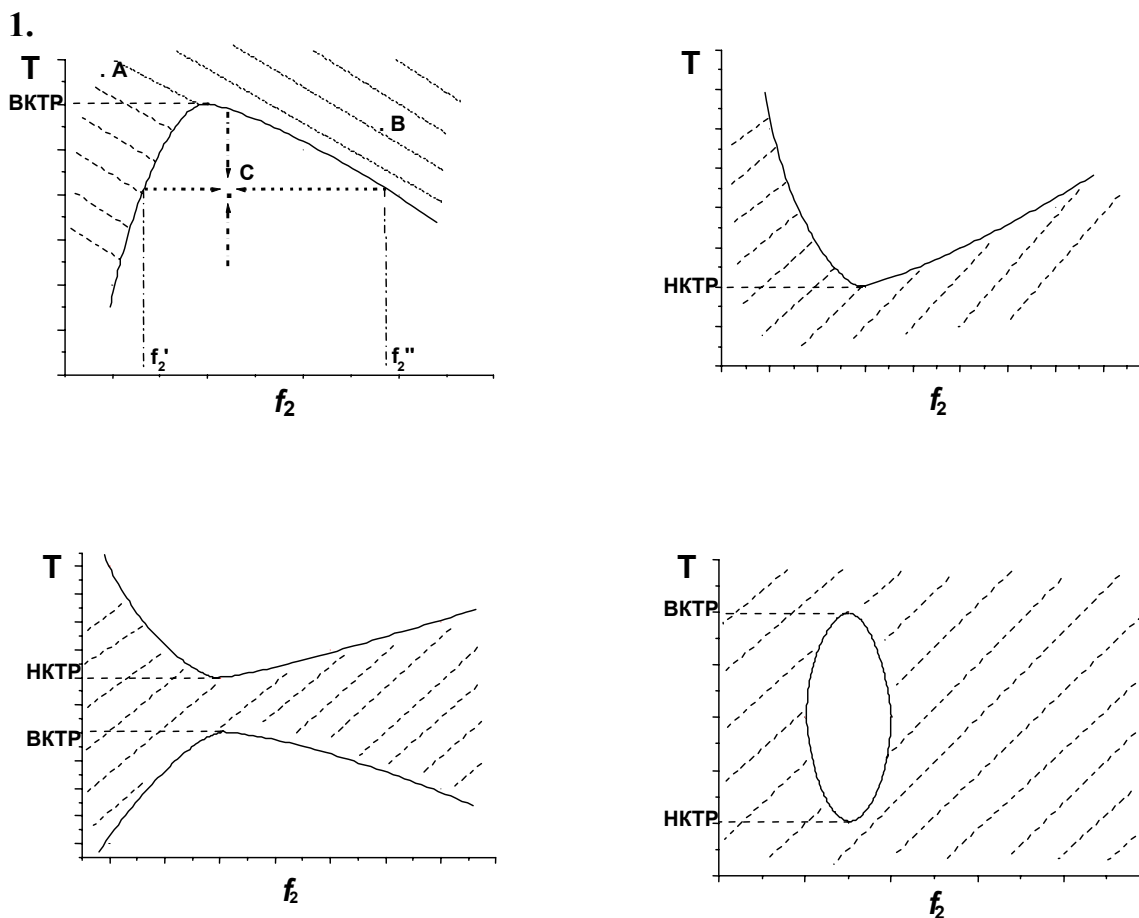
5. Все факторы свертывания крови за исключением ионов кальция представляют собой крупные белково-углеводные молекулы, взаимодействие между которыми будет в незначительной степени зависеть от наличия или отсутствия в факторе II остатков Glu. В то же время ионы Ca^{2+} с высокой степенью сродства связываются с ионизированными остатками (при pH крови 7.3-7.4) γ -карбоксихлутаминовой кислоты (здесь можно провести простую аналогию с ацетатом и оксалатом кальция), в отличие от взаимодействия с остатками глутаминовой кислоты.

6. Согласно условию, процесс ингибирования ферментов E_2 и E_3 цикла витамина К является обратимым. При использовании гипотетического препарата 2,3-эпоксида витамина К реакция, катализируемая E_2 , конечно, протекает со значительно меньшей скоростью, чем в отсутствие ингибитора. Метаболит С в таких условиях будет образовываться в количестве, явно не достаточном ни для включения реакции, ускоряемой E_4 , ни для значимого конкурирования с варфарином по реакции, катализируемой E_3 . Это означает, что концентрация метаболита А, непосредственно участвующего в реакции с E_1 , в клетке существенно не изменится, что в условиях состоявшегося кровотечения может оказаться фатальным.

Использование препарата хиноновой формы витамина К оправдано, поскольку значительное повышение его концентрации в клетке (в организм вводится доза витамина, гораздо большая по сравнению с суточной потребностью), во-первых, запускает реакцию, катализируемую E_4 , а во-вторых, в некоторой степени ускоряет реакцию, катализируемую E_3 , вследствие обратимости ингибирующего действия варфарина. Также понятно, что гипотетический препарат гидрохиноновой формы витамина К (соединение А) будет наиболее эффективен в таких условиях.

Фармакологические препараты разрабатываются не только с позиций теоретических предпосылок их действия, но и с учетом стабильности во внешних условиях, легкости получения, дозирования, оптимального поступления в организм из места введения. Именно из-за таких «второстепенных» соображений, в медицинской практике получил распространение только препарат хиноновой формы витамина К – фитоменадион, хотя он заведомо менее эффективен, чем гидрохиноновая форма витамина К.

Задача 3 (автор Скобелева В.Б.)



Рассмотрим график на левом верхнем рисунке. Область выше кривой соответствует однофазной гомогенной системе. Например, в точке **A** (раствор полимера в низкомолекулярной жидкости), правило фаз Гиббса имеет вид

$$1 + C = 2 + 1,$$

откуда $C = 2$, т.е. температуру и состав можно одновременно менять без изменения числа фаз в системе.

Аналогичные выводы можно сделать для точки **B** (раствор низкомолекулярной жидкости в полимере).

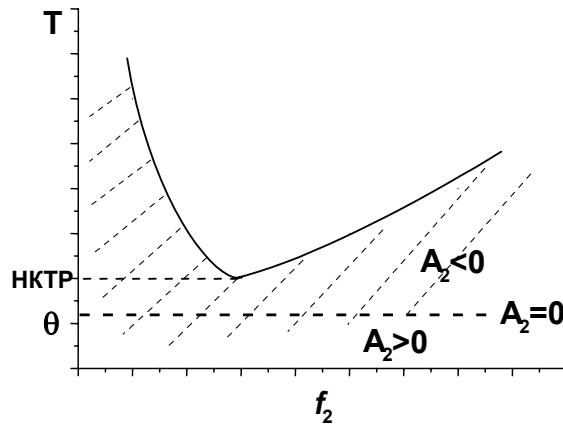
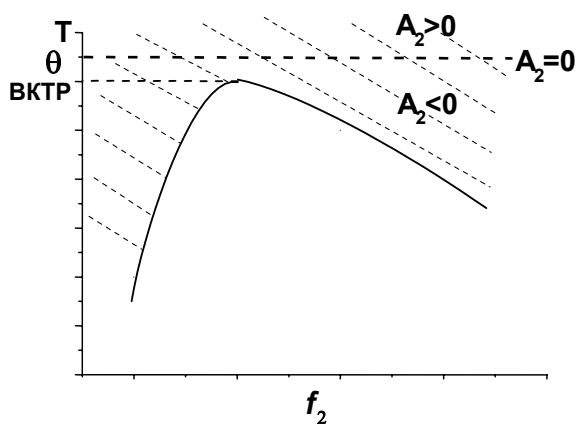
Область под кривой отвечает двухфазной гетерогенной системе. Так, в точке **C** система расслаивается на две фазы: раствор полимера в жидкости состава f_2' и раствор жидкости в полимере состава f_2'' , а из правила фаз следует

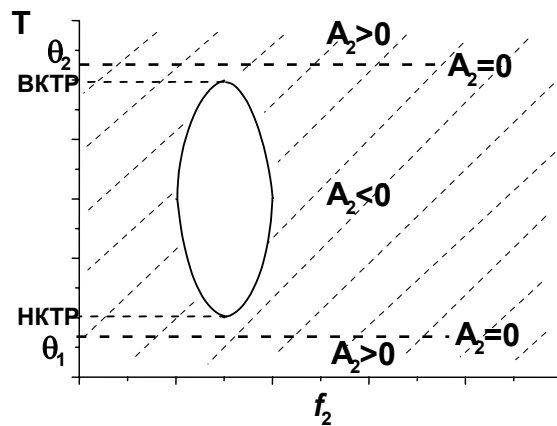
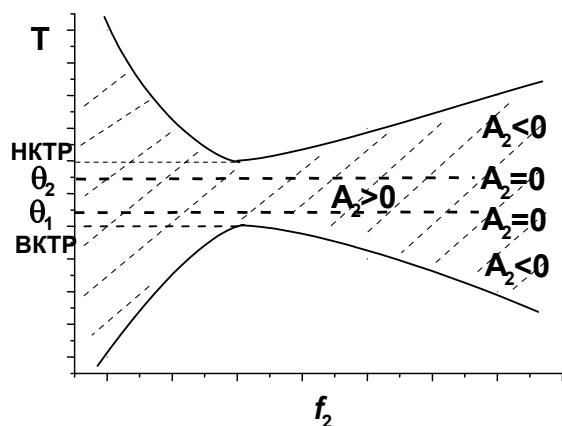
$$2 + C = 2 + 1,$$

откуда $C = 1$. Следовательно, каждой температуре соответствует определенная концентрация вещества в каждой фазе, т.е. одна переменная (температура или состав) полностью определяет состояние системы. При этом свойства системы не зависят от пути достижения равновесия: разбавление, концентрирование, охлаждение или нагревание (на рисунке показано стрелками вокруг точки **C**).

Аналогичные рассуждения справедливы и для других графиков.

2. При $T = \theta$ ($A_2 = 0$) раствор полимера ведет себя как идеальный, и система не близка к расслоению, поэтому θ -температура лежит выше ВКТР и ниже НКТР. Система близка к расслоению при $T < \theta$ для систем с ВКТР и при $T > \theta$ для систем с НКТР. Таким образом, $A_2 < 0$ при $T < \theta$ для систем с ВКТР и при $T > \theta$ для систем с НКТР; $A_2 > 0$ при $T > \theta$ для систем с ВКТР и при $T < \theta$ для систем с НКТР.





3. Из приведенных соотношений истинными являются следующие:

$$\begin{aligned}
 (A_2)_a < 0, (A_2)_b > 0; & \quad (M_2)_c = (M_2)_d; \\
 (A_2)_a < (A_2)_d; & \quad (M_2)_c < (M_2)_b; \\
 (A_2)_c = 0, (A_2)_d < 0; & \quad (M_2)_b > (M_2)_d; \\
 (A_2)_a < (A_2)_c; & \quad (M_2)_a < (M_2)_c \\
 (A_2)_d < (A_2)_b; & \quad (M_2)_a < (M_2)_b
 \end{aligned}$$

4. Зависимость $(\pi/c_2) = f(c_2)$ представляет собой уравнение прямой линии:

$$y = ax + b,$$

где $y = \pi/c_2$; $a = A_2$; $x = c_2$; $b = \frac{RT}{M_2}$.

Для растворителя **a** имеем:

$$\begin{aligned}
 \pi/c_2 &= A_2 \cdot 1 + \frac{RT}{M_2} \quad (\text{при } c_2 = 1 \text{ г/л}); \\
 \pi/c_2 &= A_2 \cdot 2 + \frac{RT}{M_2} \quad (\text{при } c_2 = 2 \text{ г/л}).
 \end{aligned}$$

Вычтя из первого уравнения второе и подставив все данные из таблицы, получим:

$$A_2 = 1.22 \cdot 10^{-2} - 1.83 \cdot 10^{-2} = -0.61 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{л/г}^2;$$

так как $A_2 < 0$, растворитель **a** – плохой.

Проделав подобные вычисления для растворителя **b**, получим:

$$A_2 = 4.88 \cdot 10^{-2} - 3.66 \cdot 10^{-2} = 1.22 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{л/г}^2;$$

$A_2 > 0$, значит, растворитель **b** – хороший.

5. Молекулярная масса полимера из уравнения прямой линии:

$$M_2 = \frac{RT}{b}.$$

Рассчитаем значение $b = y - ax$ для растворителя **a** при $c_2 = 1$ и 2 г/л:

$$b = 1.83 \cdot 10^{-2} - A_2 \cdot 1 = 1.83 \cdot 10^{-2} - (-0.61 \cdot 10^{-2}) \cdot 1 = 2.44 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/г};$$

$$b = 1.22 \cdot 10^{-2} - A_2 \cdot 2 = 1.22 \cdot 10^{-2} - (-0.61 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 = 2.44 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/г}.$$

Молекулярная масса полимера

$$M_2 = \frac{RT}{b} = \frac{8.314 \cdot 293}{2.44 \cdot 10^{-2}} = 99836 \text{ г/моль}.$$

Повторим расчет $b = y - ax$ для растворителя **b**:

$$b = 3.66 \cdot 10^{-2} - A_2 \cdot 1 = 3.66 \cdot 10^{-2} - (1.22 \cdot 10^{-2}) \cdot 1 = 2.44 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/г};$$

$$b = 4.88 \cdot 10^{-2} - A_2 \cdot 2 = 4.88 \cdot 10^{-2} - (1.22 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 = 2.44 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/г}.$$

Молекулярная масса полимера:

$$M_2 = \frac{RT}{b} = \frac{8.314 \cdot 293}{2.44 \cdot 10^{-2}} = 99836 \text{ г/моль}$$

Физическая химия

Задача 1 (автор *Розанцев Г.М.*)

$$1. \Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Для реакции $A_{(тв)} \rightleftharpoons A_{(г)}$ константа равновесия $K = p(A_{(г)})$, поэтому

$$\Delta G^0 = -RT \ln p(A_{(г)}).$$

С другой стороны,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Если принять, что ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от T , то

$$-RT \ln p(A_{(г)}) = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

откуда

$$\ln p(A_{(г)}) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Таким образом, в координатах $\ln p - 1/T$ зависимость будет линейной.

Для реакции $a\text{MeCl}_{n(тв)} \rightarrow (\text{MeCl}_n)_{a(г)}$:

$$\Delta H_1^0 = -654 + 397a;$$

$$\Delta S_1^0 = 537 - 142a;$$

$$\ln p((\text{MeCl}_n)_{a(г)}) = 64.59 - 17.10a + \frac{78662}{T} - \frac{47751a}{T}. \quad (1)$$

Для реакции $(\text{MeCl}_n)_{a(г)} \rightarrow a\text{MeCl}_{(г)}$:

$$\Delta H_2^0 = -253a + 654;$$

$$\Delta S_2^0 = 344a - 537.$$

Для реакции $\text{MeCl}_{n(\text{тв})} \rightarrow \text{MeCl}_{n(\text{г})}$:

$$\Delta H_3^0 = -253 + 397 = 144 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta S_3^0 = 344 - 142 = 202 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$\ln p(\text{MeCl}_n) = 24.30 - \frac{17320}{T}. \quad (2)$$

2. При $T = 273 + 277 = 550 \text{ К}$

$$\ln p(\text{MeCl}_n) = 24.30 - \frac{17320}{550},$$

откуда $p = 7.534 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$. Тогда

$$p(\text{MeCl}_n)_{a(\text{г})} = p_{\text{об}} - p(\text{MeCl}_n) = 0.8062 - 7.534 \cdot 10^{-4} = 0.8054 \text{ атм}.$$

Из уравнения (1) имеем:

$$\ln p((\text{MeCl}_n)_{a(\text{г})}) = -0.2164 = 64.59 - 17.10a + 143.02 - 86.82a,$$

откуда $a = 2$.

Из уравнений (1) и (2) видно, что при 550 К $v((\text{MeCl}_n)_2) \gg v(\text{MeCl}_n)$, и последним можно пренебречь. Тогда количество и масса хлорида составляют:

$$v((\text{MeCl}_n)_2) = \frac{0.8054 \cdot 0.1}{0.082 \cdot 550} = 1.7858 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$m((\text{MeCl}_n)_2) = 5.8370 - 5.2561 = 0.5809 \text{ г}.$$

Вычисляем молекулярную массу хлорида:

$$M((\text{MeCl}_n)_2) = \frac{0.5809}{1.7858 \cdot 10^{-3}} = 325.3 \text{ г/моль}.$$

С другой стороны,

$$325.3 = 2 \cdot A(\text{Me}) + 71n,$$

отсюда $A(\text{Me}) = 162.65 - 35.5n$.

При $n = 3$ $A(\text{Me}) = 56.15 \text{ г/моль}$, значит металл **Me** – железо Fe; его хлориды FeCl_3 и Fe_2Cl_6 .

3. Начало самопроизвольного протекания процесса: $\Delta G^0 = 0$, значит $\Delta H^0 = T \cdot \Delta S^0$ и $T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$.

Для реакции $2\text{FeCl}_{3(\text{г})} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{г})}$

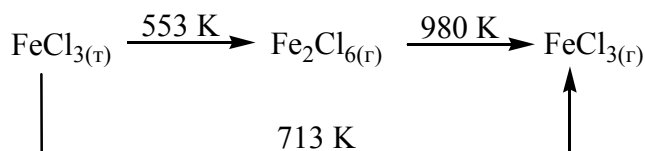
$$T_1 = \frac{-654000 + 2 \cdot 397000}{537 - 2 \cdot 142} = 553.4 \text{ К}.$$

Для реакции $\text{Fe}_2\text{Cl}_{6(\text{г})} \rightarrow 2\text{FeCl}_{3(\text{г})}$

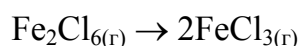
$$T_2 = \frac{-2 \cdot 253000 + 654000}{2 \cdot 344 - 537} = 980.1 \text{ К.}$$

Для реакции $\text{FeCl}_{3(\text{г})} \rightarrow \text{FeCl}_{3(\text{л})}$

$$T_3 = \frac{-253000 + 397000}{344 - 142} = 712.9 \text{ К.}$$



4. При $T = 727 + 273 = 1000 \text{ К}$ в основном протекает реакция



$$K_2 = \frac{p_{\text{FeCl}_3}^2}{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}};$$

$$\ln K_2 = \frac{151}{8.314} - \frac{148000}{8.314 \cdot 1000},$$

откуда $K_2 = 1.435 \text{ атм.}$ Тогда:

$$p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{0.8054 \cdot 1000}{550} = 1.464 \text{ (атм);}$$

$$p_{\text{FeCl}_3} = \frac{7.534 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{550} = 1.370 \cdot 10^{-3} \text{ (атм).}$$

Подставляем численные значения в выражение для K_2 :

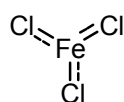
$$1.435 = \frac{(1.370 \cdot 10^{-3} + 2p)^2}{1.464 - p},$$

из которого $p = 0.5672 \text{ (атм).}$ Тогда:

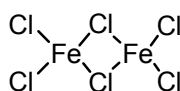
$$p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = 1.464 - 0.5672 = 0.8968 \text{ (атм);}$$

$$p_{\text{FeCl}_3} = 1.37 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 0.5672 = 1.1358 \text{ (атм).}$$

5. Структурные формулы молекул, присутствующих в газовой фазе:



FeCl_3



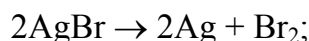
Fe_2Cl_6

6. В основном FeCl_3 , так как эта молекула – более сильный акцептор пары от Cl^- из молекулы хлорида цезия.

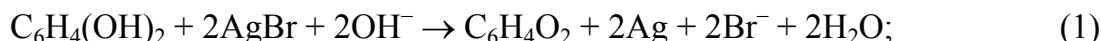
7. Для кинетического режима ($E_a > 25$ кДж/моль) скорость реакции зависит от давления, а для диффузионного режима ($E_a < 20$ кДж/моль) скорость реакции от давления не зависит. Значит, режим данной реакции – диффузионный.

Задача 2 (автор *Хвалюк В.Н.*)

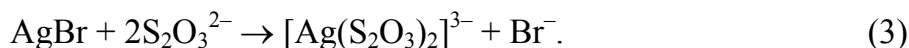
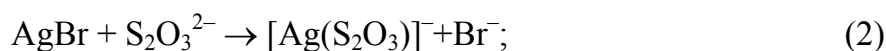
1. Экспонирование:



проявление:



закрепление:



2. а) для реакции (2):

$$\Delta G_2^0 = -486 - 104 + 514 + 97 = 21 \text{ кДж/моль};$$

для реакции (3):

$$\Delta G_3^0 = -1027 - 104 + 2 \cdot 514 + 97 = -6 \text{ кДж/моль},$$

следовательно, протекает реакция (3), т.к. $\Delta G_3^0 < 0$. Образующийся при закреплении комплекс – $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

б) для реакции (1):

$$\Delta G_1^0 = -91 - 2 \cdot 104 - 2 \cdot 237 + 222 + 2 \cdot 97 + 2 \cdot 157 = -43 \text{ кДж/моль};$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_1^0}{nF} = \frac{43000}{2 \cdot 96500} = 0.223 \text{ В};$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{OH}^-}^2 \cdot a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{Br}^-}^2} = 0.223 + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{OH}^-}^2;$$

$$E = 0.223 - 0.059 \cdot \text{pOH};$$

$$\text{pOH} = \frac{0.223}{0.059} = 3.78;$$

следовательно, $\text{pH} = 10.22$

3. Исходя из условия задачи, масса AgBr :

$$m_{\text{AgBr}} = 2.8 \cdot \frac{188}{108} = 4.87 \text{ г.}$$

Объем и масса 1 МК AgBr равны соответственно:

$$V = (4.2 \cdot 10^{-5})^3 = 7.41 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3;$$

$$m_{\text{МК}} = 6.47 \cdot 7.41 \cdot 10^{-14} = 4.79 \cdot 10^{-13} \text{ (г)}.$$

Отсюда число МК AgBr, содержащихся на 1 см^2 фотослоя, составляет:

$$n = \frac{4.87}{100^2 \cdot 4.79 \cdot 10^{-13}} = 1.02 \cdot 10^9.$$

4. Для получения изображения $D = 0.5$, надо, чтобы

$$m_{\text{Ag}} = \frac{5.0 \cdot 0.5}{100^2 \cdot 1} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ г}.$$

Так как $m_{\text{МК}} = 4.79 \cdot 10^{-13}$ г, то после проявления образуется:

$$m_{\text{Ag}} = \frac{4.79 \cdot 10^{-13} \cdot 108}{188} = 2.75 \cdot 10^{-13} \text{ г}.$$

Тогда число МК:

$$n = \frac{2.5 \cdot 10^{-4}}{2.75 \cdot 10^{-13}} = 9.09 \cdot 10^8.$$

Для образования ЦЧ Ag_4 при квантовом выходе 1 надо, чтобы 1 МК поглотил 4 кванта света. Тогда на 1 см^2 должно быть поглощено

$$4 \cdot 9.09 \cdot 10^8 = 3.64 \cdot 10^9 \text{ квантов света}.$$

Энергия кванта света составляет

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{550 \cdot 10^{-9}} = 3.61 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/квант}.$$

Тогда на 1 см^2

$$E = 3.61 \cdot 10^{-19} \cdot 3.64 \cdot 10^9 = 1.32 \cdot 10^{-9} \text{ Дж}.$$

Время экспонирования:

$$t = \frac{1.32 \cdot 10^{-9}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2.63 \cdot 10^{-7} \text{ с}.$$

5. Для $D = 0.5$ $E = 1.32 \cdot 10^{-9}$ Дж, а для $D = 0.1$

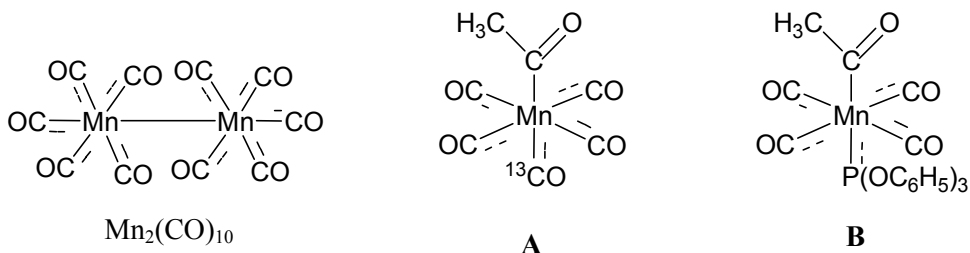
$$E = \frac{1.32 \cdot 10^{-9} \cdot 0.1}{0.5} = 2.64 \cdot 10^{-10} \text{ (Дж) на } 1 \text{ см}^2,$$

отсюда

$$S_{D_{0+0.1}} = \frac{1}{E} = \frac{1}{2.64 \cdot 10^{-10}} = 3.79 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{Дж}.$$

Задача 3 (автор *Швед Е.Н.*)

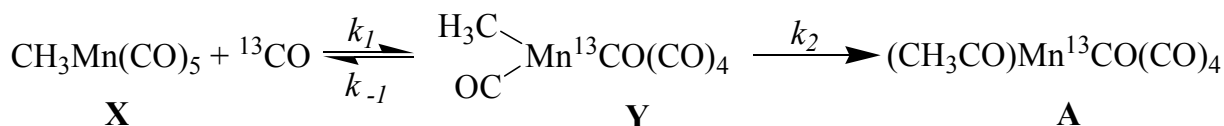
1. Большие значения $\nu(\text{CO})$ указывают на то, что в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ нет мостиковых групп CO.



интермедиат 2

интермедиат 1

2. Схема двухстадийного механизма реакции (1):



Кинетическое уравнение этой реакции:

$$\frac{dc(\text{A})}{dt} = W = k_2 \cdot c(\text{Y}) = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot c(\text{X}) \cdot c(\text{CO}) = k \cdot c(\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5) \cdot c(\text{CO})$$

3. Выражение скорости $\frac{dc(\text{B})}{dt}$ для реакции (2):

$$\frac{dc(\text{B})}{dt} = W = k_4 \cdot c(\text{Z}) \cdot c(\text{L}) - k_{-4} \cdot c(\text{B}) .$$

Условие стационарности $\frac{dc}{dt} = 0$; отсюда

$$k_3 \cdot c(\text{X}) + k_{-4} \cdot c(\text{B}) = k_{-3} \cdot c(\text{Z}) + k_4 \cdot c(\text{Z}) \cdot c(\text{L}) ;$$

$$W = k_4 \cdot c(\text{L}) \cdot \frac{k_3 \cdot c(\text{X}) + k_{-4} \cdot c(\text{B})}{k_{-3} + k_4 \cdot c(\text{L})} - k_{-4} \cdot c(\text{B}) .$$

4. Если реакция (2) идет почти до конца, то произведение $k_{-4} \cdot c(\text{B})$ стремится к нулю. Тогда:

$$W = \frac{k_4 \cdot c(\text{L}) \cdot k_3}{k_{-3} + k_4 \cdot c(\text{L})} \cdot c(\text{X}) = k_{\text{exp}} \cdot c(\text{X}) ;$$

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_4 \cdot c(\text{L}) \cdot k_3}{k_{-3} + k_4 \cdot c(\text{L})} ;$$

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{k_{-3}}{k_4 \cdot k_3} \cdot \frac{1}{c(\text{L})} + \frac{1}{k_3} .$$

В координатах $\frac{1}{k_{\text{exp}}}$ от $\frac{1}{c(L)}$ будет прямая линия.

5. Для расчета k_3 и k_{-3} / k_4 составим систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} 2427.2 &= \frac{40 \cdot k_{-3}}{k_4 \cdot k_3} + \frac{1}{k_3} \\ 1025.6 &= \frac{k_{-3}}{k_4 \cdot k_3} + \frac{1}{k_3} \end{aligned} \right\}$$

решив которую, имеем: $k_3 = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; $k_{-3} / k_4 = 3.60 \cdot 10^{-2}$.

6. Так как первая стадия одинакова, то независимо от природы лиганда:

$$k_3 \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}.$$

Задача 4 (авторы *Маринчук А.И., Серяков С.А.*)

1. Параметр кубической ячейки равен:

$$a = d(1,0,0) = \lambda / (2\sin\theta(1,0,0)) = 1.5406 / (2\sin(10.361^\circ)) = 4.283 \text{ \AA}.$$

2. Атомы кислорода в ячейке занимают центры всех шести граней, поэтому каждый из них принадлежит одновременно двум ячейкам, следовательно, на одну элементарную ячейку приходится три атома кислорода (можно формально считать, что только $\frac{1}{2}$ каждого атома принадлежит рассматриваемой ячейке, то есть всего в ячейке находятся $\frac{1}{2} \cdot 6 = 3$ атома). Атомы бария занимают все вершины элементарной ячейки, каждая из вершин относится к восьми ячейкам, а общее их количество тоже восемь. Атом титана находится внутри ячейки, поэтому целиком ей и принадлежит. Таким образом, формула этого соединения – BaTiO_3 .

3. Ba^{2+} и Ni^{2+} : $t \sim 0.91$, но заряда катионов не хватит, чтобы погасить избыточный заряд анионов. *Нет.*

La^{3+} и Mn^{3+} : $t \sim 0.92$; для La^{3+} характерны высокие координационные числа. *Да.*

Zn^{2+} и Ti^{4+} : $t \sim 0.75$; образуется другой структурный тип. *Нет.*

Ag^+ и Nb^{5+} : $t \sim 0.87$; Ag^+ не образует структур с координационным числом больше четырех. *Нет.*

4. При растяжении кубической ячейки $\text{Ba}_a\text{Ti}_b\text{O}_c$ вдоль векторов (x, y, z) будут получаться:

а) $(1;0;0)$ – тетрагональная: кубическая ячейка «вытягивается» только вдоль одной из осей;

б) (1;1;0) – ромбическая: катион смещается по диагонали, т.е. эта диагональ «вытягивается»; таким образом, из квадрата получается ромб, а стороны образующейся ячейки будут являться диагоналями ромба;

с) (1;1;1) – гексагональная: при повороте куба относительно диагонали (направление (1;1;1)) на 120° он переходит сам в себя, а в процессе растяжения вдоль этой же оси для образующейся искаженной фигуры возможность данного поворота сохраняется, поэтому стороны новой ячейки, перпендикулярные этой оси, будут одинаковы.

При закаливании соединения $\text{Ba}_a\text{Ti}_b\text{O}_c$ была получена тетрагональная ячейка, так как для нее $d_{1,0,0}$ и $d_{0,1,0}$ совпадают; а $d_{0,0,1}$ от них отличается; в гексагональной ячейке $d_{1,0,0}$, $d_{0,1,0}$ и $d_{0,0,1}$ (абсолютные величины векторов исходной кубической ячейки, которые связаны операцией симметрии) остаются равными между собой; в остальных случаях произойдет расщепление на большее число пиков (d_{hkl} – межплоскостное расстояние, перпендикулярное направлению h, k, l).

5. Преобразуя данные в задаче формулы, несложно получить значения h, k, l (ниже формула для N дана с точностью до некоторой константы, которую можно подобрать, учитывая тот факт, что N должно равняться единице):

$$d = \lambda / 2 \sin \theta;$$

$$N = \text{const} / d_{hkl}^2.$$

2θ	$d(\text{Å})$	h	k	l	$a(\text{Å})$	2θ	$d(\text{Å})$	h	k	l	$a(\text{Å})$
18.918	4.6871	1	1	1	8.1183	55.367	1.6580	4	2	2	8.1225
21.879	4.0590	2	0	0	8.1180	59.040	1.5633	3(5)	3(1)	3(1)	8.1231
31.159	2.8680	2	2	0	8.1119	64.899	1.4356	4	4	0	8.1210
38.353	2.3450	2	2	2	8.1233	68.253	1.3730	5	3	1	8.1228
44.599	2.0300	4	0	0	8.1200	69.352	1.3539	4(6)	4(0)	2(0)	8.1234
48.817	1.8640	3	3	1	8.1250	73.720	1.2841	6	2	0	8.1214
50.166	1.8170	4	2	0	8.1259	77.961	1.2245	6	2	2	8.1224

В двух случаях выбор индексов h, k, l при одном и том же значении N неоднозначен, однако это не влияет на дальнейший расчет, поэтому достаточно выбрать одну подходящую тройку значений.

Так как на рентгенограмме присутствуют отражения с нечетной суммой индексов, тип решетки – гранецентрированная кубическая (ГЦК).

Значение параметра ячейки считаем как среднее арифметическое из рассчитанных значений: $a = 8.1214 \text{ \AA}$, хотя в принципе для ответа на вопрос достаточно вычислить его всего лишь по одной линии.