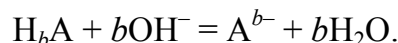
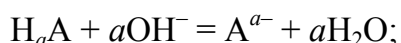


## Задача 1 (автор Головки Ю.С.)

1. Запишем в общем виде реакции нейтрализации искомым многоосновных кислот:



Численные данные позволяют рассчитать эквивалент кислот в данных условиях (их истинная молярная масса кратна эквиваленту).

$$M(\mathbf{A}) = \frac{1.00}{0.5 \cdot 44.4} \cdot 10^3 \cdot a = 45.0 \cdot a \text{ (г/моль)} \quad M(\mathbf{B}) = \frac{1.00}{0.5 \cdot 40.8} \cdot 10^3 \cdot b = 49.0 \cdot b \text{ (г/моль)}$$

Следует учесть, что данные кислоты образуют нерастворимые кальциевые соли. Тогда вещество **A** – щавелевая кислота, для **B** возможны варианты – серная либо фосфорная (нейтрализация фосфорной кислоты в присутствии фенолфталеина идет по двум ступеням, поскольку гидрофосфат – крайне слабая кислота с  $pK_a = 12$ , что сопоставимо с кислотностью воды).

Соль **A1** представляет собой гидрат оксалата кальция (наличие в составе малорастворимого вещества водорода, в то время как кислые соли по аналогии с гидрокарбонатами хорошо растворимы). Это подтверждается и дериватографическим исследованием (три пика соответствуют последовательно дегидратации, разложению оксалата и термолузу карбоната). Тогда состав **A1** можно записать как  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

Высокотемпературный остаток – оксид кальция, а значит:

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}) = (128.1 + 18.0y) = \frac{M(\text{CaO})}{0.384} = 146.1 \text{ г/моль. Откуда } y = 1, \text{ и массовая}$$

доля водорода в точности соответствует приведенной. **A1** –  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (вивеллит).

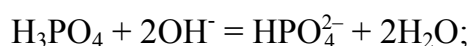
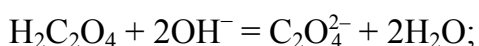
Взаимодействие **B1**, как с кислотами, так и со щелочами, свидетельствует о кислой природе соли и позволяет сделать выбор в пользу фосфорной кислоты (камень не может быть образован гидросульфатом кальция). Потенциально это вещество может быть гидратом, тогда его состав –  $\text{Ca}(\text{H}_a\text{PO}_4)_a \cdot b\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 1$  или  $2$ ). Должно выполняться условие:

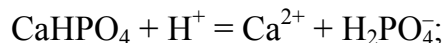
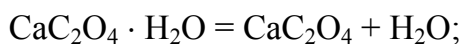
$$40.1 + a \cdot (95.0 + a) + 18.0 \cdot b = 40.1 / 0.233 = 172.1, \text{ откуда } a = 1, b = 2.$$

Вещество **B1** –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (брушит). Структуры кислот:



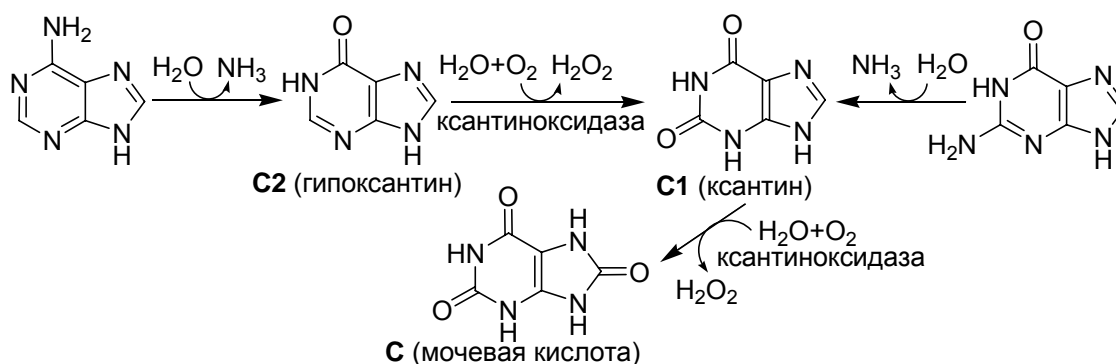
Уравнения реакций:





2. Добавление цитрата (тризамещенной соли лимонной кислоты) может привести только к возрастанию pH, а значит к переводу кислот **A** и **B** в анионы, образующие лишь менее растворимые кальциевые соли. Вовлечение цитрата в цикл Кребса никак не влияет на растворимость камней. Их растворение здесь достигается путем образования растворимых хелатных комплексов цитрата кальция.

3. Мочевая кислота в организме образуется в результате следующей последовательности реакций:



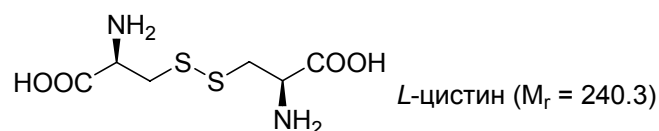
4. Не поглощенным щелочью газообразным продуктом полного сгорания природной аминокислоты является азот. Его количество составляет:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{100 \cdot 101.4}{8.3145 \cdot (273.15 + 20)} = 4.160 \text{ ммоль}$$

В состав белого осадка обязательно входит карбонат кальция. Если осадок образован исключительно данным веществом, его количество равно  $3500 / 100.1 = 34.97$  ммоль, откуда  $\text{C} : \text{N} = 4.20 : 1$ .

Такое нецелочисленное соотношение невозможно для канонических аминокислот, следовательно, осадок представлял собой смесь веществ. Учитывая элементный состав, помимо карбоната кальция в состав осадка мог входить лишь сульфит, и речь идет об одной из серосодержащих аминокислот.

Если исходить из общей формулы  $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , то молярная масса соединения составит  $\frac{1000}{2 \cdot 4.160} = 120.2$  г/моль, и на заместитель приходится 46.1 г/моль, что с учетом обсуждавшегося состава может отвечать лишь фрагменту  $\text{CH}_2\text{S}$ . Но такой фрагмент был бы радикалом. Следовательно, аминокислота представляет собой продукт димеризации таких частиц – цистин.



Это подтверждается и расчетом массы осадка:  $(6 \cdot 100.1 + 2 \cdot 120.2) \frac{1000}{240.3} = 3500$  мг.

5. Аминокислоты представляют собой амфотерные соединения. В нейтральной среде в полярных растворителях они существуют преимущественно в цвиттер-ионной форме. Максимум содержания этой формы (и минимум растворимости) достигается в изоэлектрической точке. Поскольку цистин содержит равное число карбоксильных и аминогрупп, изоэлектрическая точка будет располагаться в слабокислой среде из-за их взаимного влияния (справочное значение  $pI$  5.0). С ростом доли солевых форм растворимость цистина будет возрастать, и реальную ситуацию описывает U-образный график. Поскольку  $pH$  7 соответствует восходящей ветви графика, для предотвращения образования таких камней кислотность следует уменьшать.

## Задача 2 (автор Серяков С.А.)

1. Уравнение реакции разложения  $Fe_2O_3$ :



2. Константа равновесия для приведенного выше уравнения реакции  $K_p = P(O_2)$ , другие варианты записи  $K_p = [P(O_2)/P^0(O_2)]$  или  $K_p = P(O_2)^{1/4}$  или  $K_p = [P(O_2)/P^0(O_2)]^{1/4}$  ( $P^0(O_2)$  – стандартное давление кислорода над смесью оксидов). Давление будет зависеть от температуры (**г**), не будет зависеть от объёма ампулы (**а**), наличия инертного газа в ампуле (**б**), массового соотношения оксидов в шихте (**в**) и массы шихты (**д**).

3. Расчет термодинамических функций и  $C_p$  для рассматриваемого равновесия при 298 К представлен в таблице:

Величина	Расчет	Результат
$\Delta H_r^0$ , кДж	$-6 \cdot (-824.29) + 4 \cdot (-1118.44) + 0$	471.98
$\Delta S_r^0$ , Дж/моль	$-6 \cdot (87.45) + 4 \cdot (146.45) + 205.02$	266.12
$\Delta C_{p,r}^0$ , Дж/моль	$-6 \cdot (103.77) + 4 \cdot (143.52) + 29.29$	-19.25

Для того, чтобы установить значения этих величин при температуре  $700^\circ C$ , предположим, что  $\Delta C_{p,r}$  изменится незначительно, в таком случае:

$$\Delta H_r = \Delta H_r^0 + \Delta C_{p,r}(T - T^0) \quad \Delta S_r = \Delta S_r^0 + \Delta C_{p,r} \ln(T/T^0),$$

тогда

Величина	Поправка на температуру $T = 973$ К	Результат
$\Delta H_r(T)$ , кДж/моль	$471.98 - 0.01925 \cdot 675$	458.99

$\Delta S_r(T)$ , Дж/(моль·К)	$266.12 - 19.25 \cdot \ln(973 / 298)$	243.34
-------------------------------	---------------------------------------	--------

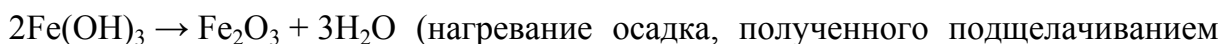
Расчет свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_r(T) = \Delta H_r(T) - T\Delta S_r(T) = 458.99 - 973 \cdot 0.24334 = 222.22 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку  $K_p = P(O_2) = \exp(-\Delta G_r^0(T) / RT)$ , можно подсчитать давление кислорода:

$$P(O_2) = \exp(-222220 / (8.314 \cdot 973)) = 1.176 \cdot 10^{-12} \text{ атм.}$$

4. Оксиды могут быть получены в результате следующих превращений:



растворов солей Fe (III)).

5. Уравнения реакций:



Количество CO составляет величину 0.001 моль, поэтому мы можем рассчитать

мольную долю  $\chi(CO) = \frac{0.001}{10^6 / 22.4 + 0.001} = 2.24 \cdot 10^{-8}$  парциальное давление

$$P(CO) = \chi(CO) \cdot P_{\text{общ}} = 2.24 \cdot 10^{-8} \cdot 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 2.27 \cdot 10^{-3} \text{ Па.} \quad \text{Давление } CO_2$$

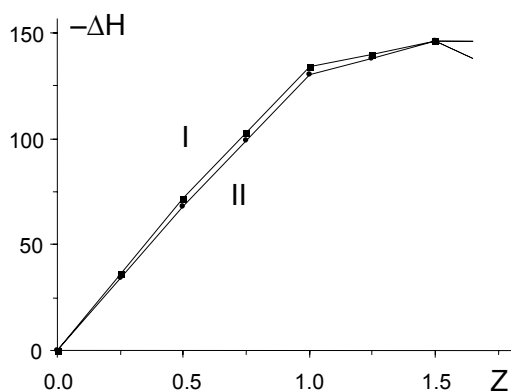
$$1 \text{ атм} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

$$K_p = \frac{P(CO) \cdot P(O_2)^{1/2}}{P(CO_2)}, \quad P(O_2) = \left[ \frac{K_p \cdot P(CO_2)}{P(CO)} \right]^2 = \left[ \frac{9.502 \cdot 10^{-47} \cdot 1.013 \cdot 10^5}{2.27 \cdot 10^{-3}} \right]^2 = 1.80 \cdot 10^{-77} \text{ Па.}$$

### Задача 3 (авторы Розанцев Г.М., Шварцман В.Е.)

1. Так как  $\Delta H^0 = -Q$ , то энтальпию рассчитывают по уравнениям прямых, обрывая расчет в точках пересечения.

Z	0	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
$\Delta H_f^0$	0	-36	-72	-103	-134	-140	-146
$\Delta H_f^0$	0	-34	-68	-99	-130	-138	-146



В среде II выпадают осадки солей  $S \ll 10^{-3}$  (ПК > ПР). В среде I (ПК < ПР) осадки не выпадают, в результате нейтрализации образуются катион щелочи и кислые анионы кислоты.

$$2. \quad (C \cdot V)_A = \left( \frac{m}{E} \right)_F \quad E_F = \frac{m_F}{C_A \cdot V_A} = \frac{0.4445}{0.1 \cdot 0.12} = 37.04 \text{ (г/моль)}.$$

Молярная масса эквивалента катиона щелочи  $E_+ = 37.04 - 17.00 = 20.04$  (г/моль).

При заряде +2:  $A_+ = 20.04 \cdot 2 = 40.08$  (г/моль). Тогда **F** –  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Три линейных участка на зависимости  $Q = f(Z)$  указывают на трехосновную

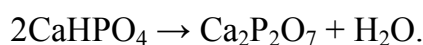
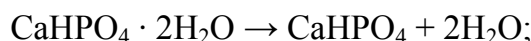
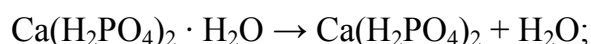
кислоту. Тогда  $(C \cdot V)_A = \left( \frac{m}{E} \right)_B$ .  $E_B = \frac{0.6203}{0.1 \cdot 0.12} = 51.69$  (г/моль). Молярная масса эквивалента

аниона  $E_- = 51.69 - 20.04 = 31.65$  (г/моль). При заряде -3:  $A_- = 31.65 \cdot 3 = 94.95$  (г/моль). Тогда **A** –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

3. Соли **B** –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; **G** –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$  и **D** –  $\text{CaHPO}_4 \cdot b\text{H}_2\text{O}$  (вода конституционная и кристаллизационная удаляется в две стадии).

$$\frac{M_G}{M_D} = \frac{1.465}{1.000} = \frac{234.05 + 18.02 \cdot a}{136.06 + 18.02 \cdot b}; \quad 1.927 = 1.465 \cdot b - a; \quad \text{при } b = 2 \quad a = 1.$$

Тогда соли **G** –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и **D** –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



4. Индивидуальные соединения образуются при Z, соответствующих точкам пересечения прямых. На графике это  $Z = 0.5$ ;  $Z = 1.0$  и  $Z = 1.5$ . Для подтверждения расчетом надо приравнять, например:

$$Q_{I-1} = Q_{I-2} \quad 144 \cdot Z = 10 + 124 \cdot Z \quad Z = 0.5$$

$$\text{или } Q_{II-2} = Q_{II-3} \quad 6 + 124 \cdot Z = 98 + 32 \cdot Z \quad Z = 1 \text{ и т.д.} \quad \text{Тогда:}$$

Среда	Z	Уравнение (по 0.25 балла)	
I	0.5	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{T})} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	(I-1)
II	0.5	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{T})} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}$	(II-1)
I	1.0	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{T})} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	(I-2)
II	1.0	$\text{Ca(OH)}_{2(\text{T})} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$	(II-2)
I и II	1.5	$3\text{Ca(OH)}_{2(\text{T})} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{T})} + 6\text{H}_2\text{O}$	(I-3; II-3)

5. Например:  $\Delta H_{I-1}^0 = -144 \cdot Z$ , при  $Z = 0.5$ ,  $\Delta H_{I-1}^0 = -144 \cdot 0.5 = -72$  кДж на 1 моль  $H_3PO_4$ . Из уравнения I-1:

$$\begin{aligned} \Delta H_{I-1}^0 &= 0.5 \cdot \Delta H_f^0(Ca^{2+}) + \Delta H_f^0(H_2PO_4^-) + \Delta H_f^0(H_2O) - 0.5 \cdot \Delta H_f^0(Ca(OH)_2) - \Delta H_f^0(H_3PO_4); \\ -72 &= -0.5 \cdot 543 - \Delta H_f^0(H_2PO_4^-) - 286 + 1288 + 0.5 \cdot 985; \\ \Delta H_f^0(H_2PO_4^-) &= -1295 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Аналогично из уравнения II-1  $\Delta H_f^0(Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O) = -3411$  кДж/моль;

из I-2  $\Delta H_f^0(HPO_4^{2-}) = -1292$  кДж/моль;

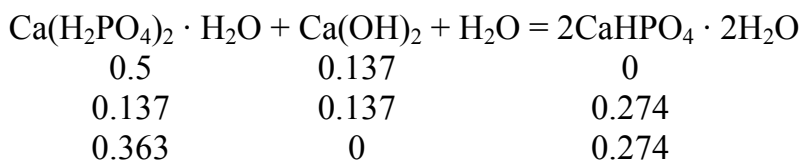
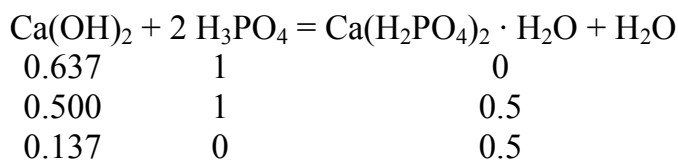
из II-2  $\Delta H_f^0(CaHPO_4 \cdot 2H_2O) = -2403$  кДж/моль;

из I-3 и II-3  $\Delta H_f^0(Ca_3(PO_4)_2) = -4107$  кДж/моль.

6.  $Q = I^2 \cdot R \cdot \tau = 0.1^2 \cdot 100 \cdot 12.75 = 12.75$  (Дж);

$$Q_{II-2} = \frac{12.75 \cdot 0.02}{0.03 \cdot 10^{-4}} = 85000 \text{ (Дж) или } 85 \text{ кДж на 1 моль } H_3PO_4.$$

Тогда  $85 = 6 + 124 \cdot Z$   $Z = 0.637$ . Тогда  $v_A = 1$ ,  $v_F = 0.637$ .



$$\chi(Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O) = \frac{0.363}{0.363 + 0.274} = 0.57 (57\%); \chi(CaHPO_4 \cdot 2H_2O) = 100 - 57 = 43\%.$$

7. В среде I идет диссоциация  $Ca(OH)_2$ ; в среде II ничего не происходит.

#### Задача 4 (авторы Хвалюк В.Н., Павлечко Е.В.)

1. Из того факта, что **A** и **D** содержат кислород с разными массовыми долями, следует, что они сложные. Вторым процесс, в котором участвует **E**, является реакцией разложения, поэтому **E** тоже сложное вещество. Если уравнения (1) и (2) сложить, а результирующее уравнение умножить на 2 и сложить с уравнением (3), то получим

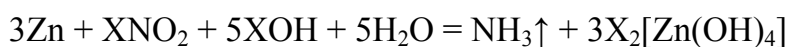
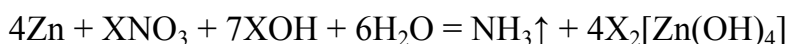


из чего следует (поскольку это реакция разложения), что вещество **C** – сложное. Следовательно, оставшиеся три вещества (**B**, **F** и **G**) являются простыми.

2. Поскольку в реакции (3) **D** превращается в вещество **A**, в котором массовая доля кислорода ниже, чем в **D**, то можно предположить, что это происходит за счет

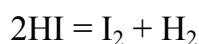
выделения кислорода (**G**). Учитывая, что **B** используется как одно из исходных веществ в реакции (1), очевидно, что вся схема задумывалась для получения простого вещества **F**. Одним из наиболее ценных простых веществ для энергетики является водород (**F**). С учетом состава **F** и **G** из уравнения (4) следует, что вещество **C** – вода. Возгоняющееся простое вещество **B**, образующее темный пар – это иод, тогда **E** – HI. Газ, получающийся при восстановлении **A** и **D** цинковой пылью в щелочном растворе – аммиак. Следовательно, реакция (3) описывает разложение нитрата одновалентного металла до нитрита:  $2XNO_3 = 2XNO_2 + O_2$ ,

а взаимодействие с цинком в щелочной среде описывается уравнениями:

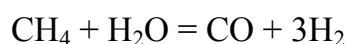
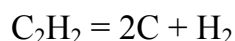
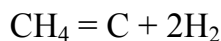


По отношению массовых долей кислорода: **A** –  $LiNO_2$ , а **D** –  $LiNO_3$ .

3. Описаны реакции:



4. Способы получения водорода в промышленности:



$$5. K_{700}(2) = \frac{(0.853 - 0.675)^2 / 4}{0.675^2} = 1.74 \cdot 10^{-2}.$$

$$6. K_{720}(2) = \frac{(0.802 - 0.631)^2 / 4}{0.631^2} = 1.84 \cdot 10^{-2}.$$

$$\Delta H^0(2) = \ln\left(\frac{1.84 \cdot 10^{-2}}{1.74 \cdot 10^{-2}}\right) \cdot \frac{8.314}{(1/700 - 1/720)} = 11.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta S^0(2) = 11700 / 700 + 8.314 \cdot \ln(1.74 \cdot 10^{-2}) = -17.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

7. Средняя скорость реакции (2) при 700 К

$$w_o = \frac{0.853 - 0.846}{5 \cdot 20 \cdot 2} = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$$

Средняя скорость реакции (2) при 720 К

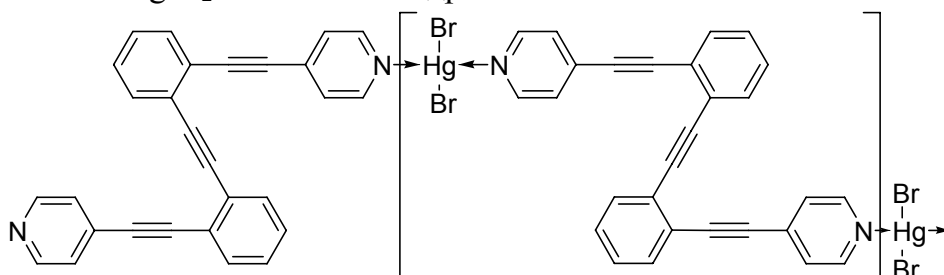
$$w_o = \frac{0.802 - 0.788}{5 \cdot 20 \cdot 2} = 7.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

8. Энергия активации при 700 К

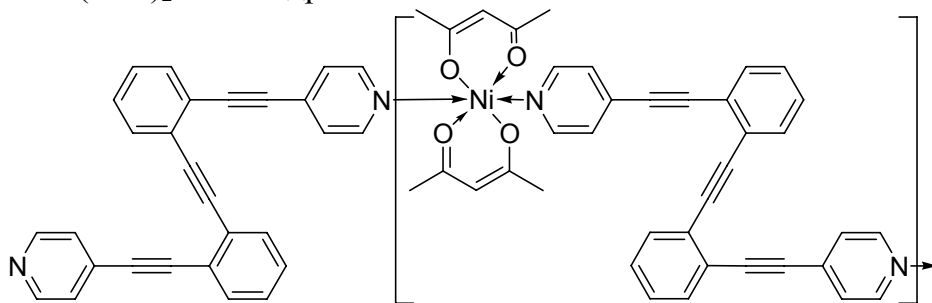
$$E_A = \ln\left(\frac{7.0 \cdot 10^{-5} \cdot 0.853^2}{3.5 \cdot 10^{-5} \cdot 0.802^2}\right) \cdot \frac{8.314}{(1/700 - 1/720)} = 171 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

## Задача 5 (автор Трушков И.В.)

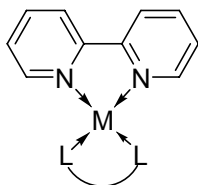
1. Комплекс **X** с  $\text{HgBr}_2$  – плоский квадрат:



Комплекс **X** с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  – октаэдр:



2. а) нет, поскольку в случае 2,2'-бипиридила образуется более устойчивый хелатный комплекс:

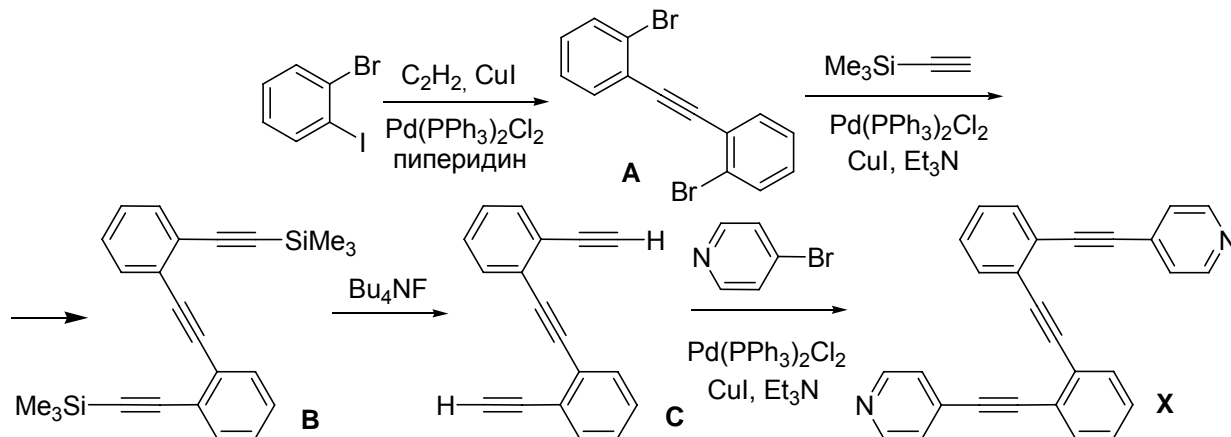


б) да. 4,4'-Бипиридил не способен образовать хелатный комплекс. Поэтому он образует такие же комплексы, как и соединение **X**.

3. Образовавшийся координационный полимер содержит углерод, водород, азот, фтор, кислород и медь. Рассчитаем отношение  $\text{C} : \text{Cu} : \text{H}$  в комплексе:  $(47.92 / 12.01) : (6.50 / 63.55) : (1.96 / 1.01) = 39 : 1 : 19$ . Оно не соответствует простому соотношению между лигандами и медью, согласно которому комплекс должен был бы иметь состав  $(\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2) \cdot \text{Cu} \cdot (\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ . Это позволяет предположить, что полимер образуется в виде сольвата. Поскольку в качестве растворителя использовались метанол и хлороформ, состав комплекса можно описать как  $(\text{C}_{38}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)\text{Cu} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n \cdot (\text{CHCl}_3)_m$ . Соотношение углерода к водороду равно  $(38 + n + m) / (18 + 4n + m) = 39 / 19$ . Из соотношения углерода к меди следует, что  $(38 + n + m) = 39$ . То есть  $n + m = 1$ . Тогда  $39 / (18 + 4n + 1 - n) = 39 / 19$ . Отсюда  $n = 0, m = 1$ . Таким образом, состав координационного полимера  $(\text{C}_{38}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)\text{Cu} \cdot \text{CHCl}_3$ . Молекулярная формула полимера  $\text{C}_{39}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{CuF}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ .



4. Поскольку связь C–I слабее, чем связь C–Br, вначале реакция идет именно по этой связи. Далее триметилсилилацетилен реагирует по связи C–Br. Фторид тетрабутиламмония удаляет защитную силильную группу, после чего осуществляется заключительная реакция Сонагашира:

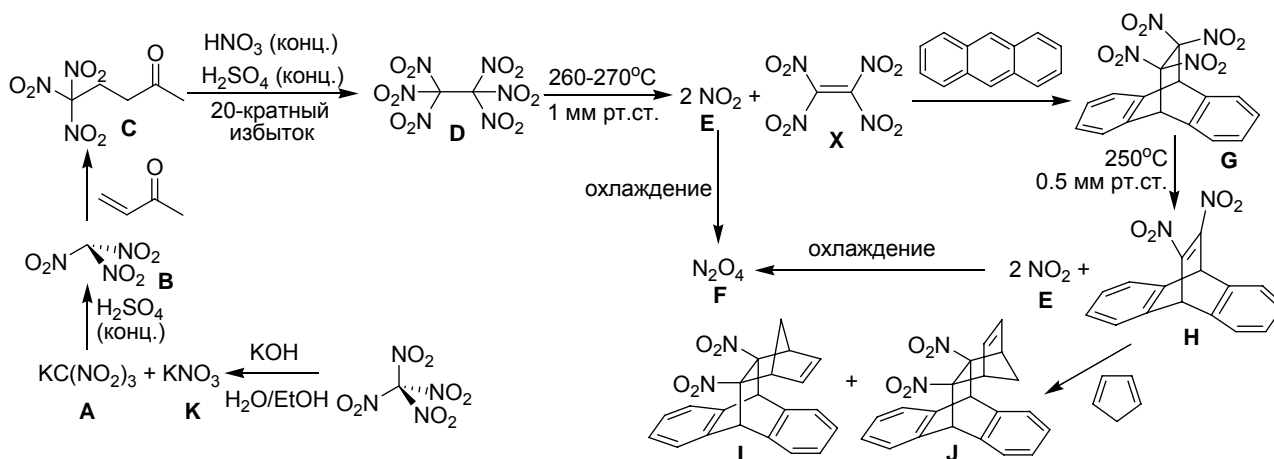


5. Молекулярная масса *o*-бромидбензола равна 282.90. Молекулярная масса полимера  $X \cdot HgBr_2$  равна 740.85. Тогда масса полученного полимера равна  $(0.61 \cdot 0.49 \cdot 1 \cdot 0.61 \cdot 0.64 \cdot 113.2 \cdot 740.85) / (282.9 \cdot 2) = 17.3$  г.

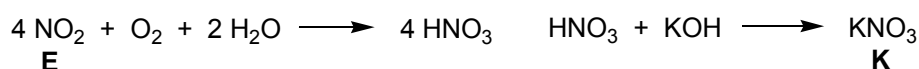
### Задача 6 (автор Будынина Е.М.)

1. 1) Вещество C, синтезированное присоединением вещества B к метилвинилкетону ( $C_4H_6O$ ), имеет состав  $C_5H_7N_3O_7$ . Следовательно, неизвестное соединение B имеет состав  $CHN_3O_6$ , и нетрудно догадаться, что B – это тринитрометан  $HC(NO_2)_3$ . Тринитрометан B получают из тетранитрометана в две стадии: 1)  $C(NO_2)_4$  обрабатывают гидроксидом калия в водно-спиртовой среде и получают калиевую соль тринитрометана A; 2) гидролиз A концентрированной серной кислотой приводит к тринитрометану B. Присоединение тринитрометана B к метилвинилкетону по реакции Михаэля дает 5,5,5-тринитропентан-2-он – вещество C. Деструктивное нитрование кетона C избытком смеси концентрированных азотной и серной кислот приводит к веществу D, которое, согласно условию, содержит атомы углерода одного типа, не содержит атомов водорода и имеет молекулярную массу 300. На основании этих фактов можно сделать вывод, что вещество D – гексанитроэтан, пиролиз которого приводит к образованию X и выделению бурого газа E, который конденсируется в жидкость F. Бурый газ E – это оксид азота (IV)  $NO_2$ , который при охлаждении дает жидкий димер  $N_2O_4$ . Поскольку в результате пиролиза произошло элиминирование двух молекул  $NO_2$  из гексанитроэтана, то

вещество **X** – это тетранитроэтилен. Реакция Дильса-Альдера тетранитроэтилена **X** с антраценом приводит к полициклическому соединению **G**. Вещество **G** в процессе пиролиза элиминирует две молекулы  $\text{NO}_2$  – вещество **E** – и дает динитроалкен **H**, который способен снова вступить в реакцию Дильса-Альдера с циклопентадиеном, приводя к двум изомерным соединениям **I** и **J**.

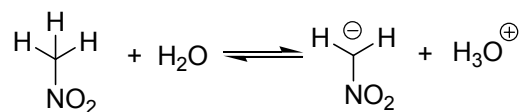


2. При обработке тетранитрометана гидроксидом калия наряду с калиевой солью тринитрометана **A** образуется второй продукт реакции – нитрат калия **K**. Получение нитрата калия **K** из оксида азота (IV) **E**:



3. Стабилизацию анионов обеспечивают нитрогруппы, поэтому с ростом числа нитрогрупп в анионе увеличивается его стабильность. Следовательно, ряд стабильности следующий:  $\overline{\text{C}}(\text{NO}_2)_3 > \overline{\text{C}}\text{H}(\text{NO}_2)_2 > \overline{\text{C}}\text{H}_2\text{NO}_2$ .

4. Диссоциацию нитрометана в воде можно представить уравнением:



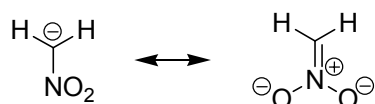
Тогда константа кислотности разбавленного водного раствора нитрометана определяется выражением:  $K_a(\text{CH}_3\text{NO}_2) = \frac{[\overline{\text{C}}\text{H}_2\text{NO}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2]}$

Если принять, что:  $[\overline{\text{C}}\text{H}_2\text{NO}_2] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , то для 1 М водного раствора нитрометана уравнение примет вид:  $K_a(\text{CH}_3\text{NO}_2) = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

Тогда pH указанного раствора можно рассчитать по формуле:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(K_a^{1/2}) = \frac{1}{2} \text{p}K_a = 5.1$$

Для аниона нитрометана можно изобразить следующие резонансные структуры:

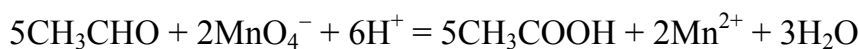
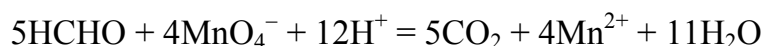


### Задача 7 (автор Беклемишев М.К.)

1. С глицерином:  $\text{HCOOH} + 2\text{HCHO}$ , с 1,2-пропиленгликолем:  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO}$

2.  $\text{HCHO} - 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$ ;  $\text{HCOOH} - 2e^- \rightarrow \text{CO}_2$ ;

$\text{CH}_3\text{CHO} - 2e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{Mn}^{+7} + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ; итого имеем:



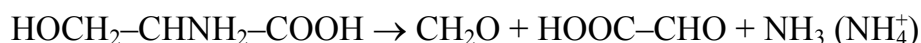
Общая масса смеси:  $m_A = n_{\text{gly}}M_{\text{gly}} + n_{\text{prop}}M_{\text{prop}}$ ; кол-во моль  $1/5 \text{ KMnO}_4$ , затраченных на окисление альдегидных групп:  $n_{\text{ald}} = 4 \cdot 2n_{\text{gly}}$  (два моль  $\text{CH}_2\text{O}$  из глицерина, по  $4e^-$ ) +  $2n_{\text{gly}}$  ( $\text{HCOOH}$  из глицерина,  $2e^-$ ) +  $2n_{\text{prop}}$  ( $\text{CH}_3\text{CHO}$  из пропиленгликоля,  $2e^-$ ) +  $4n_{\text{prop}}$  (1 моль  $\text{CH}_2\text{O}$  из пропиленгликоля,  $4e^-$ ) =  $10n_{\text{gly}} + 6n_{\text{prop}}$ , т.е. получаем систему двух уравнений, решение которой (при  $M_{\text{gly}} = 92$  и  $M_{\text{prop}} = 76$ ):  $n_{\text{prop}} = 0.010$  моль,  $n_{\text{gly}} = 0.0079$  моль.

3. Карбоксильная группа могла либо присутствовать в **В** (а), либо образоваться в ходе окисления; в последнем случае **В** может содержать кислород в виде  $\text{OH}$  и кето-групп (б) или только  $\text{OH}$ -групп (в). Рассмотрим случай (а). Предположим минимальное количество кислородсодержащих групп в составе **В**: 0.001 моль  $-\text{COOH}$  (45 мг) и две гидроксигруппы ( $\equiv\text{C}-\text{OH}$  29 г/моль  $\cdot$  0.002 моль = 58 мг); присутствовал также 0.001 моль азота (14 мг); итого 117 мг, что больше массы **В** (105 мг). Значит, часть кислорода пришла из окислителя или воды при замене аминного атома азота (превратившегося в ион аммония) на кислород (таким образом, аминогруппа ведет себя в реакции Малапрада так же, как спиртовая). Если **В** содержал на один атом кислорода меньше, имеем: 1 ммоль групп  $\equiv\text{C}-\text{OH}$  (29 мг) + 1 ммоль  $\text{CHNH}_2$  (29 мг) + 1 ммоль  $\text{COOH}$  (45 мг) = 103 мг. Чтобы получить требуемые 105 мг, предполагаем группы  $\text{CHOH}$  (30 мг),  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  (30 мг) и  $\text{COOH}$  (45 мг). Поскольку затрачено 6.0 ммоль эквивалентов  $\text{MnO}_4^-$ , титроваться могло либо 3.0 ммоль  $\text{HCOOH} / \text{RCHO}$  (по  $2e^-$ ), либо [1 ммоль формальдегида (по  $4e^-$ ) + 1 ммоль  $\text{HCOOH} / \text{RCHO}$  ( $2e^-$ )]; для найденного состава **В** возможен только второй вариант. Условию удовлетворяет

брутто-формула **В**  $C_3H_7NO_3$  (2-амино-3-гидроксипропионовая или 3-амино-2-гидроксипропионовая кислота).

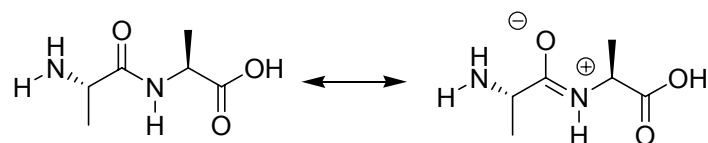
Рассмотрим случай отсутствия карбоксильной группы в исходном **В** (б, в). Тогда молекулярной массе 105 будут отвечать соединения, содержащие на 1 атом кислорода меньше, но на 1 атом углерода больше ( $C_4H_{11}NO_2$ ) Пусть в **В** имелись только гидроксигруппы (случай б), тогда **В** – бутан, содержащий одну амина и две гидроксигруппы. Если бутан неразветвленный и все три группы (две OH и  $NH_2$ ) расположены подряд, то при окислении периодатом образуются  $HCHO$ ,  $HCOOH$  и  $CH_3CHO$ , на титрование которых израсходуется  $4 + 2 + 2 = 8$  ммоль эквивалентов  $KMnO_4$ , что не удовлетворяет условию. Если группы OH и  $NH_2$  расположены не подряд, то образуются формальдегид и альдегид, но необходимой по условию карбоновой кислоты не образуется. В случае производных изобутана, например  $HOCH_2-C(CH_3)NH_2-CH_2OH$ , образуются уксусная кислота и 2 молекулы  $HCHO$ , на окисление которых требуется 8 ммоль перманганата, а  $HC(CH_2OH)_2CH_2NH_2$  не окисляется периодатом натрия. Если в **В** имеется группа  $C=O$  (случай в), то брутто-формулой будет  $C_4H_9NO_2$ , т.е. молекулярная масса будет равна 103, что не отвечает условию. Итак, только кислоты: 2-амино-3-гидроксипропионовая (серин) и 2-гидрокси-3-аминопропионовая удовлетворяют условию.

Схема окисления **В** периодатом:

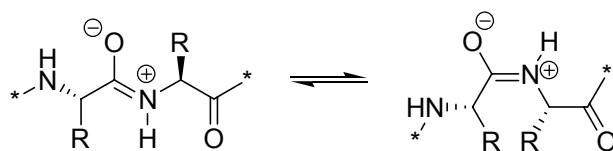


### Задача 8 (авторы Карпушкин Е.А., Беркович А.К., Гладилин А.К.)

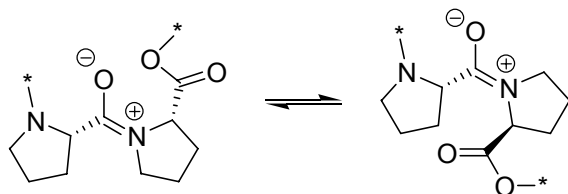
1. Резонанс амидной (пептидной) связи приводит к тому, что связь  $C-N$  основной цепи приобретает частично характер двойной, а значит, вращение вокруг нее затруднено:



2. Для всех приведенных аминокислот, кроме пролина, разница в энергиях цис- и транс-конфигураций амидной связи обусловлена невалентными взаимодействиями аминокислотных остатков (на схеме обозначены символами R):



Разница в энергиях конфигурационных изомеров для этих аминокислот будет существенна. В то же время для полипролина ни для одного из изомеров невалентные взаимодействия атомов аминокислотных остатков не сводятся к взаимодействию объемного заместителя с водородом, и разница в энергиях цис- и транс- изомеров менее существенна. Таким образом, правильный ответ – пролин.



3. В случае термодинамического контроля синтеза соотношение изомеров будет определяться разностью энергий между изомерами, ее можно оценить,

воспользовавшись распределением Больцмана:  $\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{(E_2 - E_1)}{RT}}$ . Так как

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{0.36}{99.64} = 3.61 \cdot 10^{-3}, \text{ а } T = 310 \text{ К, то } \Delta E = -8.314 \cdot 310 \cdot 5.62 = -14.5 \text{ кДж/моль.}$$

4. Карта Рамачандрана на средней диаграмме отвечает наименее пространственно затрудненному дипептиду, так как на ней имеется наибольшее количество разрешенных областей. Дипептид, карта для которого изображена слева – более пространственно затруднен, так как часть областей, разрешенных на средней диаграмме, для него запрещена. Наконец, диаграмма справа отвечает самому пространственно затрудненному дипептиду. Из предложенных аминокислот наименее стерически затруднен дипептид глицина, более затруднен дипептид аланина за счет наличия метильных групп, и самый пространственно затрудненный дипептид пролина. Слева направо приведены карты Рамачандрана для (*L*-Ala–*L*-Ala, *L*-Gly–*L*-Gly, *L*-Pro–*L*-Pro).

5. Для резкого поворота цепи возможны два принципиально разных варианта:

а) аминокислота, располагающаяся в месте резкого поворота цепи полипептида, должна обеспечивать гибкость конструкции, то есть иметь максимальное количество разрешенных углов вращения. (Из сопоставления структур аминокислот очевидно, что это глицин. Это подтверждает и карта Рамачандрана для глицина, приведенная в листе ответов в центре.)

б) поворот может быть обеспечен жестким фрагментом цепи, со строго заданной конформацией – пролин.

6. В силу зеркальной симметрии для левой спирали характерны значения в районе  $\varphi = +60^\circ$ ,  $\psi = +50^\circ$ .

7. А)  $(L-Pro)_n$  Пролин – пространственно затрудненная аминокислота, поэтому образованная ей  $\alpha$ -спираль менее устойчива, чем для поли-*L*-аланина. Кроме того, у него нет N–H связи, атом водорода которой мог бы образовывать стабилизирующую спираль водородную связь. Эти два фактора и приводят к тому, что гомопептид пролина не образует  $\alpha$ -спираль. Из перечисленных в таблице факторов основным будет стерический. Б)  $(L-Val)_n$  Валин – более стерически затрудненная аминокислота, чем аланин. Боковая группа валина не содержит полярных или заряженных заместителей. Поэтому единственным вариантом, объясняющим большую стабильность  $\alpha$ -спирали поливалина могут быть только гидрофобные взаимодействия. В)  $(L-Lys-L-Ala-L-Ala-L-Ala-L-Asp-L-Ala-L-Ala-L-Ala)_n$  В этом случае противоположно заряженные боковые группы лизина и аспарагиновой кислоты должны притягиваться. Так как они разделены тремя незаряженными звеньями аланина, то между ними в спирали будет практически один виток, и их взаимодействие будет стабилизировать спиральную конформацию. Д)  $(L-Ala-D-Ala)_n$  В случае нерегулярного сополимера, построенного из различных оптических изомеров, существование стабильной спиральной конформации невозможно, так как она предполагает регулярное изменение по цепи двугранных углов.