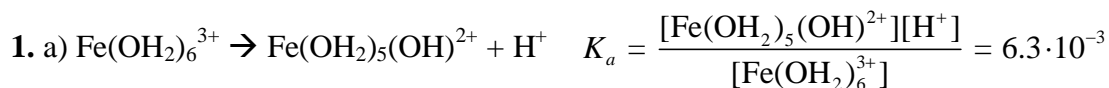


Аналитическая химия

Решение



$$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}] \text{ (далее - } [\text{Fe}^{3+}]) + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}] \text{ (далее - } [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]) = c(\text{Fe}) = 0.010 \text{ М}$$
$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{H}^+] = x$$

Отсюда

$$6.3 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0.01 - x} \Rightarrow x = 5.4 \cdot 10^{-3} \text{ М} = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = 2.3$$

Примечание. В данном случае не работает приближенная формула расчета $[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a c}$, дающая результат 2.1, поскольку константа диссоциации $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]$ велика и нельзя пренебречь x в знаменателе по сравнению с c .

$$\text{б) } K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6.3 \cdot 10^{-38};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = c(\text{Fe}) = 0.010;$$

$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \Rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]\beta, \text{ где } \beta = \frac{K_a}{K_w} = 6.3 \cdot 10^{11} \text{ и } K_w$$
$$= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}.$$

Из приведенных выражений можно получить кубическое уравнение относительно $[\text{OH}^-]$, которое решается, например, методом итераций:

Пусть $[\text{Fe}^{3+}] = x$, $[\text{OH}^-] = y$, тогда

$$x(1 + \beta y) = c \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y}$$

$$K_{sp} = xy^3 \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} \Rightarrow \text{pH} = -\lg K_w + \lg y.$$

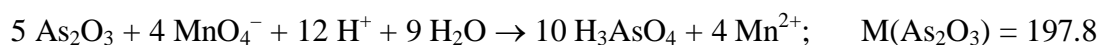
$$\text{Нулевое приближение: } y = 0 \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0.010 \text{ М} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 1.85 \cdot 10^{-12} \text{ М} \Rightarrow \text{pH} = 2.27;$$

$$1\text{-я итерация: } y = 1.85 \cdot 10^{-12} \text{ М} \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0.00462 \text{ М} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ М} \Rightarrow \text{pH} = 2.38;$$

$$2\text{-я итерация: } y = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ М} \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0.00399 \text{ М} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.51 \cdot 10^{-12} \text{ М} \Rightarrow \text{pH} = 2.40 \sim 2.4. \text{ Требуемая точность достигнута.}$$

в) Решается аналогично с использованием $c(\text{Fe}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$. $\text{pH} = 4.3$ (после 4 итераций).

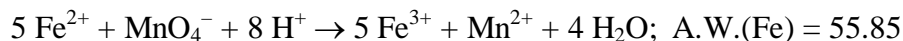
2. Определение концентрации KMnO_4 :



$$c(\text{As}_2\text{O}_3) = 0.2483 / 0.1000 / 197.8 = 0.01255 \text{ M}$$

$$c(\text{KMnO}_4) = 0.01255 / 5 \cdot 10.00 / 12.79 \cdot 4 = 7.850 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Определение Fe(II):



$$c(\text{Fe(II)}) = 7.850 \cdot 10^{-3} \cdot 11.80 / 15.00 \cdot 5 \cdot 55.85 = 1.724 \text{ г/л}$$

$$\omega(\text{Fe(II)}) = (1.724 / 2.505) \cdot 100\% = \mathbf{68.8\%}$$

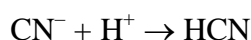
3. а) Из уравнения Нернста (при 25°C):

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}; \quad E = 0.132 + 0.241 = 0.373 \text{ В}; \quad E^\circ = 0.364 \text{ В} \Rightarrow$$

$$\lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = \frac{E - E^\circ}{0.059} = 0.153 \Rightarrow \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 1.42; \quad \omega(\text{Fe(II)}) = 1 / (1 + 1.42) \cdot 100\% =$$

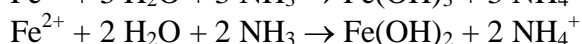
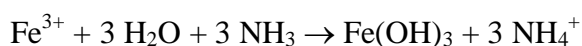
41.3%

б) Аммиак - создание рН (предотвращает образование HCN в кислой среде):



Винная кислота приводит к образованию тартратных комплексов Fe(III) и Fe(II), тем самым предотвращая:

(i) осаждение Fe(OH)₃ и, возможно, Fe(OH)₂ при этом высоком рН:



(ii) образование берлинской лазури в ходе комплексообразования с цианидом (пока есть свободное железо):

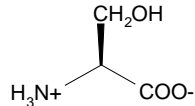


Автор – М.К. Беклемишев

Нервно-паралитический яд и противоядие

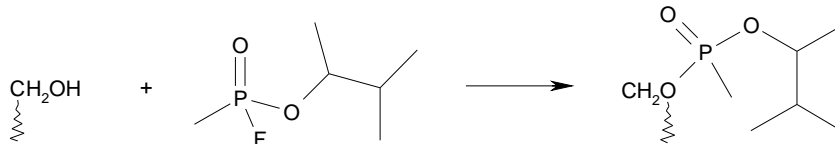
Решение

- $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
- Ингибирование стадии 3 приводит к непрерывному накоплению ацетилхолина без его расходования, в результате чего рецепторы постоянно получают о том, что мышце нужно сокращаться.
- Связывание $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ – фрагмента возможно за счет электростатических взаимодействий. Из перечисленных вариантов только остаток аспарагиновой кислоты несет отрицательный заряд при физиологическом pH, ответ в.
- Формула L-серина:



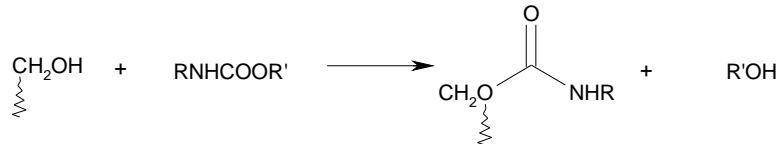
Боковой радикал серина обладает нуклеофильными свойствами. Гидролиз AX – фактически гидролиз сложного эфира, и логично, что под действием нуклеофила его скорость будет увеличиваться. Таким образом, серин участвует в катализе за счет нуклеофильной $-\text{CH}_2\text{OH}$ – группы.

- Зоман содержит мощный электрофильный центр – атом фосфора. При этом лучшей уходящей группой является F:

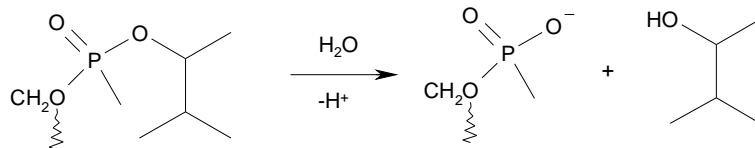


- Хотя VX и не содержит такой хорошей уходящей группы, в нем есть основной центр (третичный амин), который позволяет VX прочно удерживаться электростатически в центре связывания катиона.

- Механизм действия карбаматов похож на механизм действия ФОВ: они также являются электрофилами.

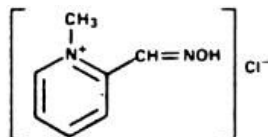


- В результате инактивации фермента ФОВ на нем появляется фосфоэфирная группа. Она может подвергаться гидролизу, что приведет к образованию аниона:



В результате этого в молекуле белка возникнет нескомпенсированный отрицательный заряд, который приведет к необратимым конформационным изменениям. В результате же гидролиза карбаматов (который проходит медленнее) образуется лишь анион карбоновой кислоты, которая намного слабее фосфорной.

- 2-ПАМ содержит две группы, необходимые для регенерации фермента. Положительно заряженный атом азота обеспечивает связывание в анионном центре, в то время как альдоксимная группа выступает в роли нуклеофила и переводит серин обратно в активную форму.



Автор – Зейфман А.А.

Химическая термодинамика

Решение

1. С помощью закона Менделеева-Клапейрона определим, как меняется количество газа в сосуде с температурой

$T, ^\circ\text{C}$	150	200	250	300	350	400
ν , моль	0.1226	0.1233	0.1281	0.1525	0.1902	0.1902

Из таблицы видно, что уже при 350°C соль разложилась полностью, и благодаря этому мы можем определить, сколько воздуха изначально было в сосуде:

$$\nu = 0.1902 - 2 \cdot 1.810 / 53.45 = 0.1225 \text{ моль.}$$

Определим, как меняется константа равновесия реакции, равная $p_{\text{HCl}} p_{\text{NH}_3}$, с температурой. Нужно учесть, что при низкой температуре степень разложения слишком мала, и нельзя определить константу с приемлемой точностью, а при высокой температуре, когда соль полностью разложилась, константа равновесия никоим образом не связана с давлением в сосуде.

$T, ^\circ\text{C}$	150	200	250	300	350	400
K_p , бар ²	-	-	$1.647 \cdot 10^{-3}$	$5.674 \cdot 10^{-2}$	-	-
$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	-	-	27.87	13.67	-	-

В соответствии с условием задачи, энтропия и энтальпия реакции не зависят от температуры, поэтому

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = 176.4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) / T = 284.0 \text{ Дж/моль/К}$$

2. Хлорид аммония относится к структурному типу NaCl (при комнатной температуре, переход к типу CsCl при 184°C). Длина ребра элементарной ячейки равна

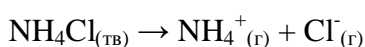
$$a = \sqrt[3]{4 \cdot 53.45 / 1.527 \cdot 10^{-6} / N_A} = 6.149 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Точки соприкосновения ионов находятся в гранях октантов (восьми малых кубов, на которые можно разбить ячейку), поэтому

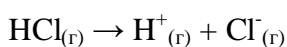
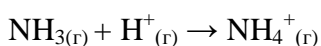
$$r_+ + r_- = \frac{1}{2} a = 3.074 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

В соответствии с формулой Капустинского, энергия кристаллической структуры равна $E = 452.6A$ кДж/моль, где A – постоянная Маделунга.

С другой стороны, реакция



может быть представлена как сумма реакций



В соответствии с законом Гесса, энтальпия реакции $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(\text{г})} + \text{Cl}^-_{(\text{г})}$ равна

$$\Delta H = 176.4 + (338.99 - 219.62) \cdot 4.184 = 675.8 \text{ кДж/моль}$$

$$A = 675.8 / 452.6 = 1.493$$

Причин для отличия теоретической и расчетной констант Маделунга две:

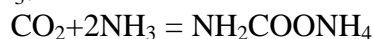
- а) формула Капустинского справедлива для кристалла, образованного шарообразными ионами. В реальном кристалле под действием электростатического поля происходит деформация ионов
- б) из-за частичного переноса заряда между ионами $z_+ = z_- < 1$.

Автор – А.С. Белов

Полный синтез биотина

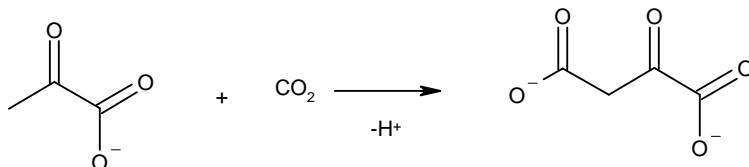
Решение

1. В молекуле биотина присутствует 3 стереоцентра, и поскольку существование мезо-форм невозможно, всего он имеет $2^3=8$ стереоизомеров.
2. Атом углерода в молекуле CO_2 несет частично положительный заряд, и CO_2 является слабым электрофилом. Биотин имеет 3 нуклеофильных центра – атом серы и две NH -группы. Присоединение CO_2 к атому серы представить довольно сложно, в то время как карбоксилирование NH -группы имеет аналогию в неорганической химии – образование карбамата аммония из CO_2 и NH_3 :

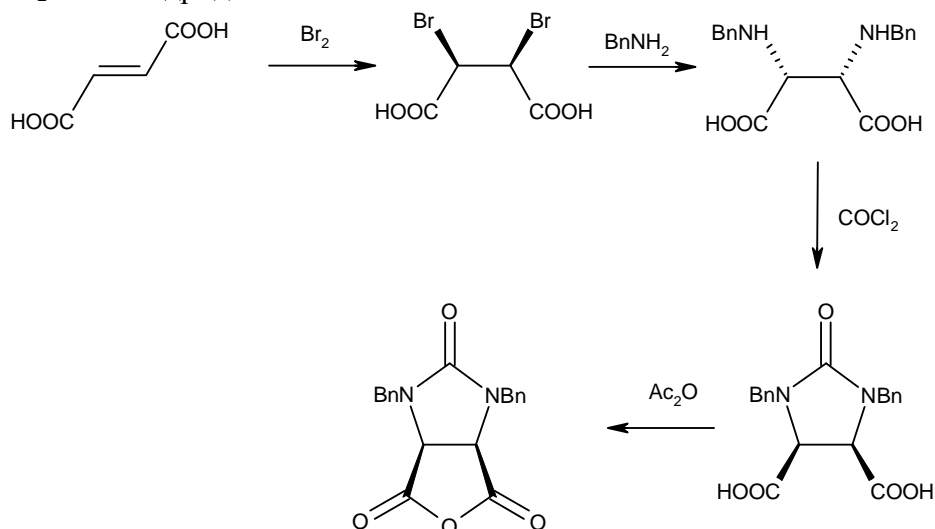


Таким образом, присоединение CO_2 происходит по одной из $-\text{NH}$ -групп.

3. Можно использовать ту же логику, что и при ответе на предыдущий вопрос. Пируват имеет два нуклеофильных центра – карбоксильную и метильную группы (последняя нуклеофильна за счет присутствия рядом CO). Однако карбоксилирование по COO^- -группе приведет к образованию неустойчивого ангидрида, в то время как карбоксилирование по метильной группе дает устойчивый оксалоацетат:

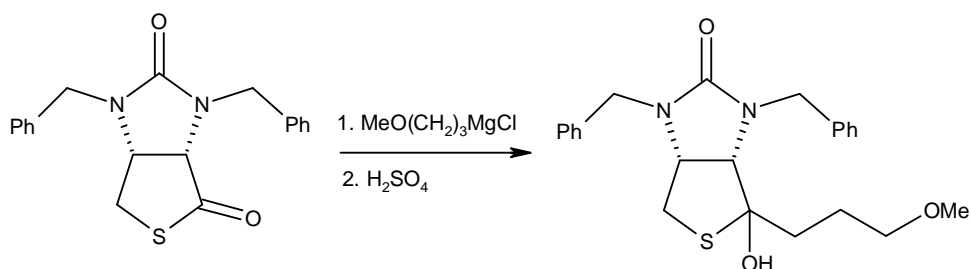


4. На первой стадии происходит транс-присоединение молекулы брома. Далее, при взаимодействии с бензиламином протекает $\text{S}_{\text{N}}2$ нуклеофильное замещение с обращением конфигурации. Под действием COCl_2 происходит замыкание карбаматного цикла, а под действием Ac_2O – ангидридного.

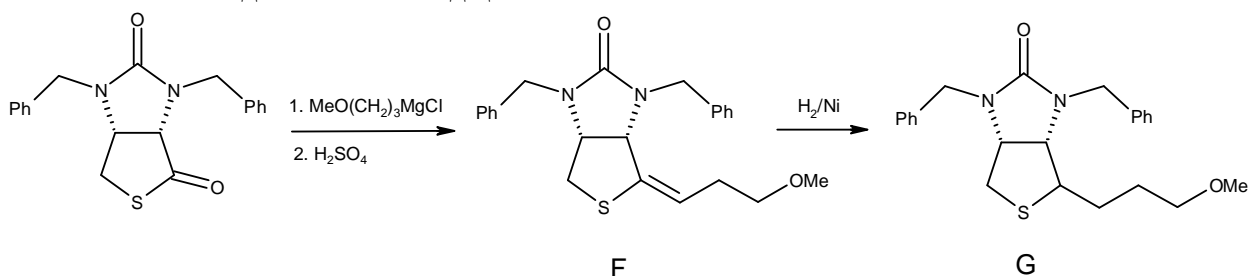


Следует отметить, что при ответе на этот и последующий вопросы многие школьники забывали про стереохимию, либо не указывали направление черточек.

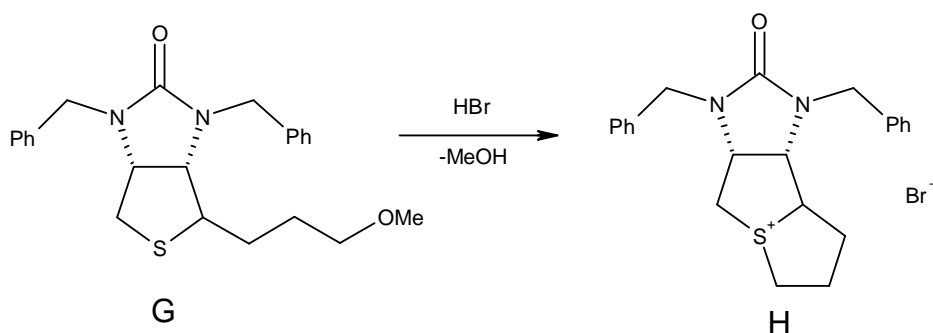
5. В реакции с реактивом Гриньяра потенциально могут участвовать две электрофильные карбонильные группы: карбаматная и тиоэфирная. Выбрать одну из них можно, посмотрев на конечный продукт. В нем остается карбаматный карбонил, в то время как тиоэфирный отсутствует. В результате реакции Гриньяра образуется третичный спирт:



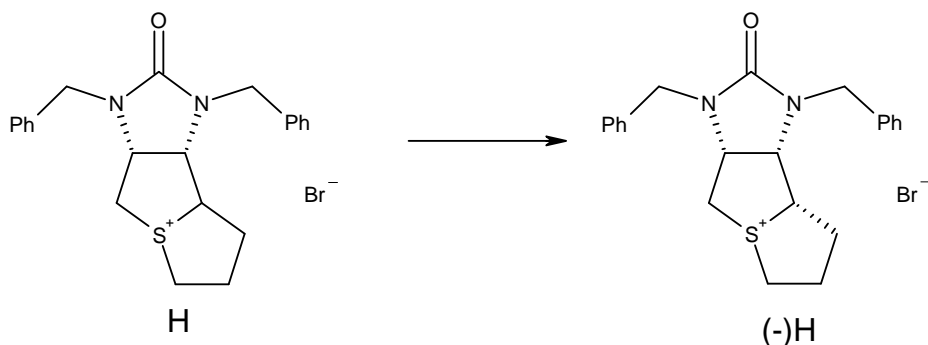
Далее проводится восстановительное гидрирование на никеле. Единственной группой, которую можно восстановить в этом спирте, является карбонильная. Однако условия ее восстановления должны быть существенно иными (гидрирование на металлических катализаторах обычно проводится для восстановления неполярных двойных связей). Тут следует вспомнить, что третичные спирты весьма легко подвергаются дегидратации с образованием алкенов. Положение двойной связи определить достаточно трудно, однако оно не влияет на дальнейший ход цепочки:



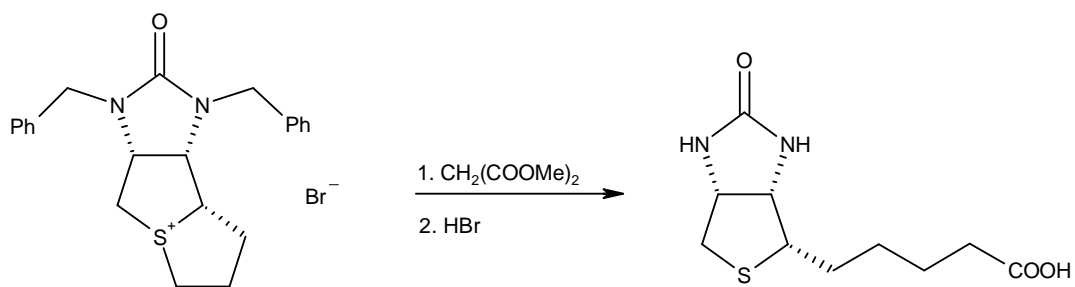
Затем, под действием HBr G отщепляет MeOH и превращается в соль H. Очевидно, что соль H содержит в качестве аниона Br⁻, а также органический катион. Положительный заряд в продукте, образовавшемся из G, несет атом серы (амидные атомы азота недостаточно основны). Отщепление метанола в ходе реакции позволяет предложить для продукта бициклическую структуру:



Далее, разделение энантиомеров приводит к продукту с нужной абсолютной конфигурацией:



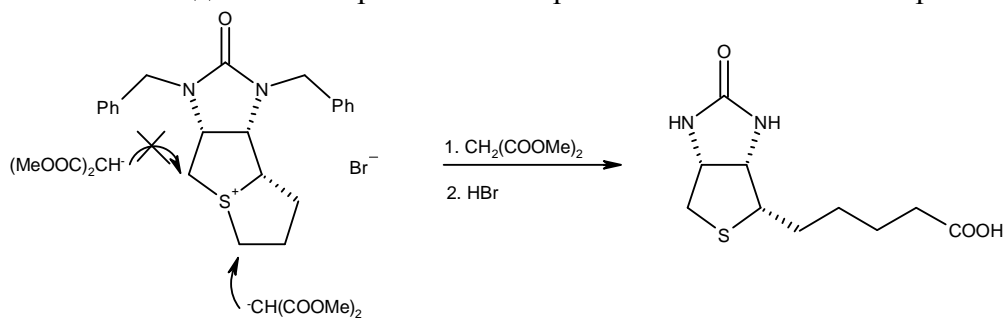
Под действием диметилмалоната происходит раскрытие эписульфиниевого цикла:



(-)H

На этой же стадии происходит снятие защитных бензильных групп.

6. Диметилмалонат-анион может атаковать три атома углерода, связанных с S^+ . Однако наиболее выгодным из стерических соображений оказывается изображенный путь



(-)H

Автор – Зейфман А.А.

Неорганическая химия

Решение

1) Можно рассчитать, что суммарное массовое содержание в А калия, кислорода и водорода составляют лишь 21.9%. Отсюда можно сделать вывод, что в состав соли входят более тяжелые элементы. Анализ способов получения А показывает, что этими элементами, скорее всего, являются иод и хлор. Также можно рассчитать, что $n(\text{K}) : n(\text{O}) : n(\text{H}) = 11.4/39.1 : 9.3/16 : 1.17/1.01 = 0.29 : 0.58 : 1.16 = 1:2:4$. В этом случае формулу соли можно записать как $\text{Kl}_x\text{Cl}_y\text{H}_4\text{O}_2$. Если предположить, что $x=1$, то формула будет иметь вид $\text{KCl}_y\text{H}_4\text{O}_2$. Тогда нетрудно рассчитать, что молярная масса соли составляет $2 \times 16 / 0.093 = 344$ г/моль, откуда $y = (344 - 126.9 - 39.1 - 32 - 4.04) / 35.45 = 4$. Таким образом, искомая соль А – это дигидрат тетрахлориодата калия $\text{K}[\text{ICl}_4] \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Уравнения реакций его получения имеют следующий вид:



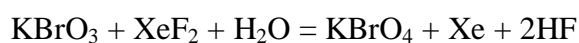
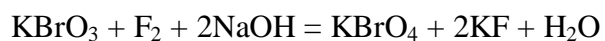
2) Анион $[\text{ICl}_4]^-$ относится к типу по Гиллеспи AB_4E_2 , геометрическая форма – плоский квадрат. Такую же геометрию имеет, например, молекула XeF_4 .

3) Принимая во внимание, что $\text{I}(+3)$ склонен к диспропорционированию на $\text{I}(-1)$ и $\text{I}(+5)$, уравнение записывается следующим образом:



4) Указанная закономерность является проявлением эффекта «вторичной периодичности». Действительно, электроотрицательность хлора выше, чем брома, и хлор является более сильным окислителем, чем бром. Однако, устойчивость и окислительная способность кислородных соединений определяется не только электроотрицательностью галогена, но также и прочностью связи галоген-кислород. Так как связь галоген-кислород носит преимущественно ковалентный характер, для ее рассмотрения целесообразно воспользоваться методом молекулярных орбиталей. Для того, чтобы атомные орбитали образовали молекулярную, они должны быть одинаковыми по симметрии и близкими по энергии. В образовании связей галоген-кислород принимают участие 2р-орбитали кислорода и пр-орбитали галогена. Для хлора разница в энергиях между 3р-орбиталями хлора и 2р-орбиталями кислорода невелика, и связь Cl-O достаточно прочна, в то время как разница в энергиях 4р-орбитали брома и 2р-орбитали кислорода намного больше, отчего связь Br-O становится менее прочной. Это приводит к тому, что все оксиды и

кислоты брома являются очень неустойчивыми и сильными окислителями. В частности, пербромат был синтезирован только в 1968 году. Для получения пербромата пригодны только самые сильные окислители – фтор или фторид ксенона:



5) $\rho = m \text{ ячейки} \times V \text{ ячейки}$, $m \text{ ячейки} = 4 \times (m(\text{K}) + m(\text{I})) = 4 \times (0.0391 \text{ кг/моль} + 0.1269 \text{ кг/моль})/6.02 \times 10^{23} \text{ 1/моль} = 1.1 \times 10^{-24} \text{ кг}$. $V \text{ ячейки} = a^3 = (7.066 \times 10^{-10} \text{ м})^3 = 3.53 \times 10^{-28} \text{ м}^3$.

Отсюда $\rho = 1.1 \times 10^{-24} \text{ кг} / 3.53 \times 10^{-28} \text{ м}^3 = 3116 \text{ кг/м}^3$

$\alpha = V \text{ атомов} / V \text{ ячейки}$. $V \text{ атомов} = 4 \times (V(\text{K}) + V(\text{I})) = 4 \times (4/3\pi r(\text{K})^3 + 4/3\pi r(\text{I})^3) = 16.755 \times (r(\text{K})^3 + r(\text{I})^3) = 16.755 \times 1.3 \times 10^{-29} \text{ м}^3 = 2.18 \times 10^{-28} \text{ м}^3$. $\alpha = 2.18 \times 10^{-28} \text{ м}^3 / 3.53 \times 10^{-28} \text{ м}^3 = 61.8\%$.

Автор – Р.В. Панин