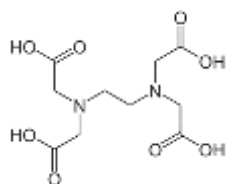


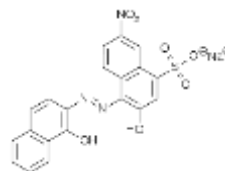
Аналитическая химия

Автор – М.К.Беклемишев

ЭДТА (H_4Y) образует комплексы с двухзарядными ионами металлов состава MY^{2-} .



H_4Y



H_2In

При титровании с помощью ЭДТА используют индикатор эриохромовый черный Т (ЭХЧТ, H_2In), образующий комплексы красного цвета. Сам индикатор в нейтральном и слабощелочном растворе существует в виде иона HIn^- , окрашенного в синий цвет.

1. Как будет изменяться окраска при титровании хлорида бария раствором ЭДТА при pH 10 в присутствии ЭХЧТ? (1 балл)

2. ЭДТА – слабая кислота со следующими последовательными константами кислотности: $K_1 = 1.0 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6.9 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5.5 \cdot 10^{-11}$. Рассчитайте мольную долю $\alpha_{Y^{4-}}$ иона Y^{4-} для pH 7, 9, 10 и 11 и запишите ее в таблицу. (2.5 балла)

pH	7.0	9.0	10.0	11.0
$\alpha_{Y^{4-}}$				

3. Рассчитайте значения условной константы устойчивости β' (усл.) бария с ЭДТА при этих значениях pH (0.1 М буферные растворы), если концентрационная константа устойчивости β (табличное значение при ионной силе 0.1) составляет $5.8 \cdot 10^7$. (2.5 балла)

pH	7.0	9.0	10.0	11.0
β' (усл.)				

4. Рассчитайте величину скачка титрования (соотношение концентраций свободного Ba^{2+} при 95% и 105% добавленного титранта) для этих значений pH. Примите в точке эквивалентности общие концентрации бария и ЭДТА равными 0.01 М; изменением объема раствора при титровании и комплексообразованием бария с индикатором пренебрегите. Заполните таблицу. (3 балла)

pH	7.0	9.0	10.0	11.0
$[Ba^{2+}]_{95\%}$				
$[Ba^{2+}]_{105\%}$				
$[Ba^{2+}]_{95\%} / [Ba^{2+}]_{105\%}$				

5. При каких pH (оцените с точностью 1 ед. pH) можно титровать Ba^{2+} раствором ЭДТА, если при этом концентрация свободного бария в скачке титрования должна уменьшиться не менее чем на три порядка? (1 балл)

Решение

1. В начале титрования цвет определяется цветом комплекса бария с индикатором (красный). Этот цвет сохраняется до конечной точки титрования; когда же ЭДТА полностью заместит индикатор в комплексе, раствор приобретет цвет свободного индикатора (синий).

2. Материальный баланс по Y:

$$c_Y = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

Подставляя сюда концентрации всех форм, выраженные через константы кислотности ЭДТА ($K_1 = [H_3Y^-][H^+] / [H_4Y]$ и т. д.), имеем:

$$\alpha_{Y^{4-}} = 1 / ([H^+]^4 / K_1 K_2 K_3 K_4 + [H^+]^3 / K_2 K_3 K_4 + [H^+]^2 / K_3 K_4 + [H^+] / K_4 + 1).$$

3. Помня, что в выражении $[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} \cdot c_Y$ величина c_Y – это концентрация ЭДТА, не связанного в комплекс с барием (молярная доля $\alpha_{Y^{4-}}$ отражает взаимодействие Y с протонами, но не с барием!), имеем:

$$\beta(\text{табл.}) = [BaY^{2-}] / [Ba^{2+}][Y^{4-}] = [BaY^{2-}] / [Ba^{2+}] \cdot c_Y \cdot \alpha_{Y^{4-}} = \beta^o(\text{усл.}) / \alpha_{Y^{4-}};$$

отсюда $\beta^o(\text{усл.}) = \beta(\text{табл.}) \cdot \alpha_{Y^{4-}}$ (см. табл.).

4. Если 95% бария оттитровано, то $[Ba^{2+}] / c_{Ba} = 1 - 0.95$, где $c_{Ba} = [Ba^{2+}] + [BaY^{2-}] = 0.01$ М. Тогда $[Ba^{2+}] = 0.05 \cdot c_{Ba} = 5 \cdot 10^{-4}$ М, и эта величина не будет зависеть от pH. Если добавлено 105% титранта, можно принять $[BaY^{2-}] \cong c_{Ba} = 0.01$ М. Тогда из выражения для условной константы

$$\beta^o(\text{усл.}) = 0.01 / [Ba^{2+}] \cdot c_Y$$

найдем $[Ba^{2+}]$ при $c_Y = 0.0105$ М (см. табл.)

<i>pH</i>	7.0	9.0	10.0	11.0
$\alpha_{Y^{4-}}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,052	0,36	0,85
$\beta^o(\text{усл.})$	$2,8 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^7$
$[Ba^{2+}]_{95\%}$	$5 \cdot 10^{-4}$			
$[Ba^{2+}]_{105\%}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
$[Ba^{2+}]_{95\%} / [Ba^{2+}]_{105\%}$	15	$1,6 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$

5. Барий можно титровать при pH 9 и выше.

Кошказа

Автор – А.А.Зейфман

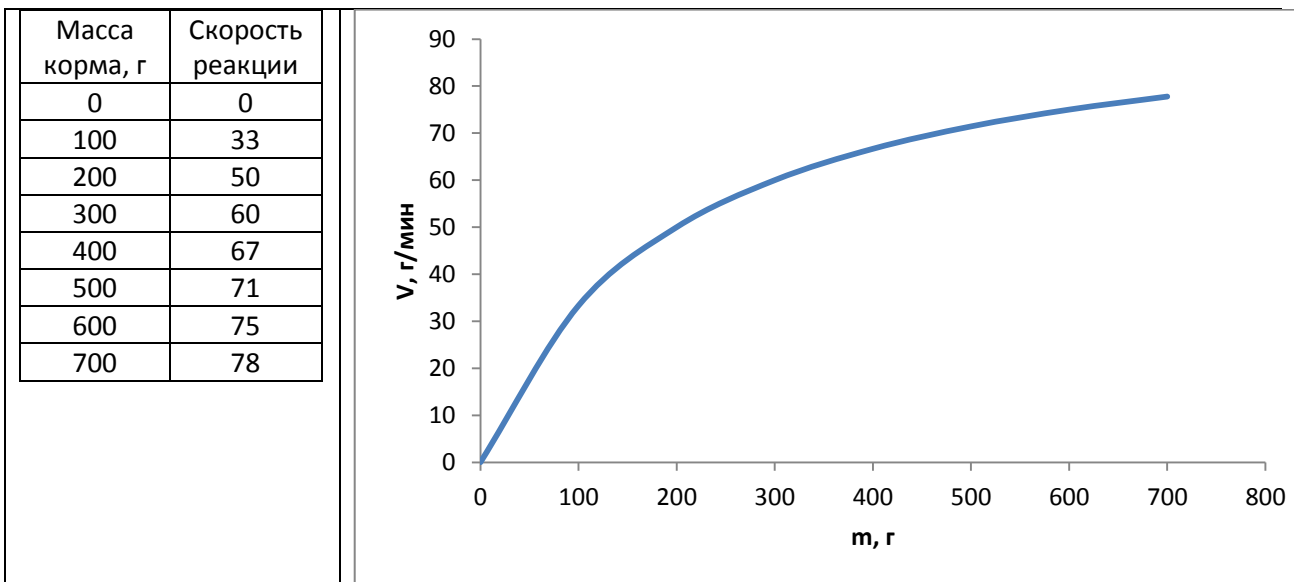
1. Какое основное допущение используется при выводе уравнения Михаэлиса-Ментен?

Основное допущение при выводе уравнения Михаэлиса-Ментен – приближение квазистационарности по фермент-субстратному комплексу (1 балл, ключевое слово – квазистационарность).

2. Запишите уравнение Михаэлиса-Ментен для реакции, катализируемой кошказой (используйте стандартные обозначения).

$V = \frac{V_{max}m}{K_m+m}$, где m – масса корма, K_m – константа Михаэлиса, V_{max} – максимальная скорость реакции. 1 балл, обозначения – любые, критична гиперболическая форма.

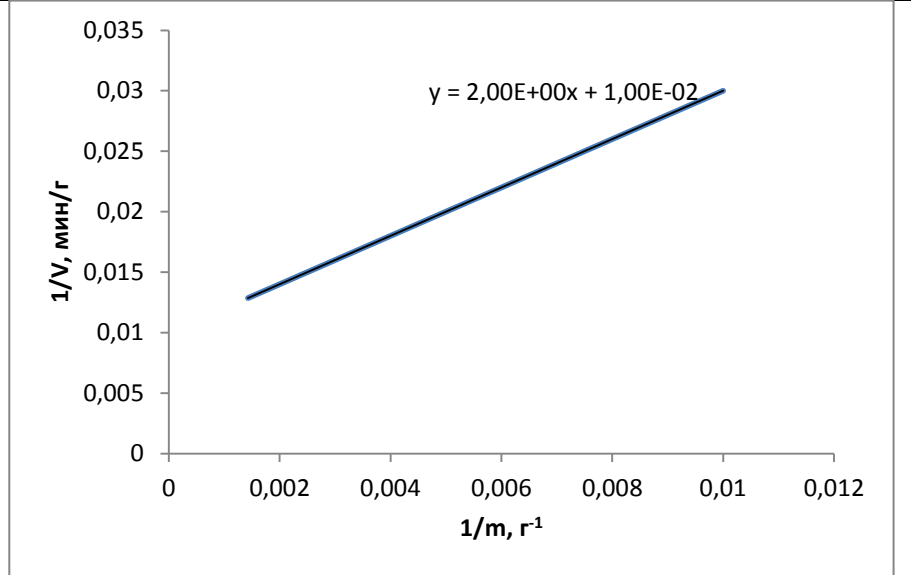
3. На основании данных таблицы постройте зависимость начальной скорости реакции от начального количества корма.



2 балла (за таблицу или за график)

4. Определите параметры K_m и V_m для кошказы (используйте линейризацию Лайнуивера-Берка $1/V - 1/S$).

1/V	1/S
0,01	0,03
0,005	0,02
0,0033	0,0167
0,0025	0,015
0,002	0,014
0,00169	0,0133
0,00143	0,0129



$V_{\max} = 100$ г/мин, $K_m = 200$ г (1 балл за график/таблицу, по 1 баллу за V и K_m , 0.5 балла, если не указана размерность, всего 3 балла)

5. Укажите причину(ы) термической денатурации обычных ферментов:

а. Энтропийная природа гидрофобных взаимодействий – да, т.к. при увеличении температуры энтропийный вклад $T\Delta S$ растёт.

б. Разрыв дисульфидных мостиков – нет, они разрываются под действием восстановителя

с. Усиление электростатических взаимодействий - нет

д. Усиленная агрегация – да, т.к. увеличивается скорость бимолекулярных столкновений.

(по 0.5 балла за каждый правильный ответ, всего 1 балл)

б. Как вы думаете, какой тип ингибирования проявляет мячик? Объясните свой выбор.

Мячик является конкурентным ингибитором, так как связывается только со свободной кошказой (1 балл).

Всего –9 баллов

Химические часы

Автор – А.С.Белов

Решение

1.

Расчет:

Скорость реакции равна

$$r = \frac{1}{2} \Delta[S_2O_3^{2-}]/\Delta t$$

Рассчитаем скорости для приведенных условий:

№	Начальные концентрации, ммоль/л			Время до появления окраски, с	Скорость, моль/л/с
	Fe ³⁺	Г	S ₂ O ₃ ²⁻		
1	3.0	3.0	0.10	231	2.2·10 ⁻⁷
2	3.0	6.0	0.10	57	8.8·10 ⁻⁷
3	6.0	3.0	0.10	119	4.2·10 ⁻⁷
4	6.0	6.0	0.20	60	1.7·10 ⁻⁶
5	6.0	12.0	0.20	15	6.7·10 ⁻⁶
6	12.0	6.0	0.20	28	3.6·10 ⁻⁶

Видно, что реакция имеет первый порядок по железу (III) и второй – по иодиду:

$$r = k [Fe^{3+}][I^-]^2$$

(по 0.75 балла за каждый правильный порядок)

Константа скорости:

№	Начальные концентрации, ммоль/л		скорость, моль/л/с	k, л ² /моль ² /с
	Fe ³⁺	Г		
1	3.0	3.0	2.2·10 ⁻⁷	8.1
2	3.0	6.0	8.8·10 ⁻⁷	8.1
3	6.0	3.0	4.2·10 ⁻⁷	7.8
4	6.0	6.0	1.7·10 ⁻⁶	7.9
5	6.0	12.0	6.7·10 ⁻⁶	7.8
6	12.0	6.0	3.6·10 ⁻⁶	8.3

Среднее значение: 8.0 л²/моль²/с

(1.5 балла за правильное значение константы)

Ответ:

Порядок по Fe^{3+} : 1

Порядок по Γ : 2

Константа скорости: $8.0 \text{ л}^2/\text{моль}^2/\text{с}$

2.

Механизм:



(2 балла за удовлетворяющий результату из вопроса 2 механизм)

Доказательство:

Применим квазиравновесное приближение для первой реакции:

$$[\text{FeI}^{2+}] = K[\text{Fe}^{3+}][\Gamma] \quad (1)$$

Скорость всего процесса определяется лимитирующей стадией:

$$r = k_1[\text{FeI}^{2+}][\Gamma] \quad (2)$$

Комбинируя (1) и (2), получаем:

$$r = k_1 K [\text{Fe}^{3+}] [\Gamma]^2$$

(2 балла за верный результат)

3.

Решение:

а) никогда, т.к. тиосульфата больше чем железа (III)

б) Концентрации веществ сразу после смешения:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 4.8 \text{ мМ}; [\Gamma] = 4.8 \text{ мМ}; [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.48 \text{ мМ}.$$

Скорость реакции равна

$$r = k[\text{Fe}^{3+}][\Gamma]^2 = 8.8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л/с}$$

Время израсходования тиосульфата равно

$$\Delta t = \frac{1}{2}[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] / r = 270 \text{ с}.$$

в) никогда, т.к. тиосульфата больше чем иодида

По 1 баллу за каждый правильный ответ

Ответ:

а) никогда

б) 270 с

в) никогда

Литература

При составлении задачи использована статья

1. Jurica Bauer, Vladislav Tomišić, Petar B. A. Vrkljan. Kinetics and Mechanism of Iodide Oxidation by Iron(III): A Clock Reaction Approach // *J. Chem. Educ.* 2008. V. 85. P. 1123-1125.

Дополнительная литература

2. Jurica Bauer, Vladislav Tomišić, Petar B. A. Vrkljan. The Effect of Temperature and Ionic Strength on the Oxidation of Iodide by Iron(III): A Clock Reaction Kinetic Study. // *J. Chem. Educ.* 2012. V. 89. P. 540-544.

3. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. М.: Экзамен. 2005.

4. Б.В. Романовский. Основы химической кинетики. М.: Экзамен. 2006.

5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк. 1984.

Атом и молекула водорода

(10 баллов)

Автор – В.В.Еремин

Вопрос	1	2	3	4	5
Число баллов	2	2	2	2	2

1. Используя соотношение де Бройля, рассчитайте скорость электрона при движении по первой боровской орбите.
2. При каком минимальном значении главного квантового числа n де бройлевская длина волны электрона в атоме водорода попадет в видимый диапазон 400–700 нм?
3. Энергия диссоциации молекулы водорода $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ равна 4.5 эВ, а энергия диссоциации молекулярного иона водорода $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}^+$ составляет 2.6 эВ. Все частицы находятся в основном электронном состоянии.
 - а) Рассчитайте энергию ионизации молекулы водорода: $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + e$.
 - б) Чему равна максимальная длина волны света, который может вызвать ионизацию молекулярного водорода?
4. Молекула H_2 поглощает УФ свет длиной 110 нм и распадается на атомы H , которые разлетаются в противоположные стороны с одинаковой скоростью относительно исходной молекулы. Чему равна эта скорость?
5. Оцените минимально возможную неопределенность скорости электрона в молекуле H_2 .

Справочные данные:

масса электрона $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг

постоянная Планка $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

скорость света $c = 3.00 \cdot 10^8$ м/с

радиус первой боровской орбиты $a_0 = 0.0529$ нм

Решение

1. $\lambda = 2\pi a_0 = 0.332 \text{ нм}$

$$v = h / (m\lambda) = 6.63 \cdot 10^{-34} / (9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 0.332 \cdot 10^{-9}) = 2.19 \cdot 10^6 \text{ м/с} = \mathbf{2190 \text{ км/с}}$$

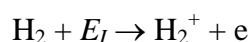
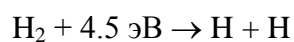
2. Радиус орбиты зависит от главного квантового числа следующим образом:

$$r = a_0 n^2.$$

На орбите помещается n длин волн:

$$2\pi a_0 n^2 = n\lambda$$
$$n = \frac{\lambda}{2\pi a_0} = \frac{400}{2\pi \cdot 0.0529} = \mathbf{1200}$$

3. Рассмотрим термохимический цикл:



$$4.5 + 13.6 = E_I + 2.6$$

$$E_I = \mathbf{15.5 \text{ эВ.}}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{15.5 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} = 8.0 \cdot 10^{-8} \text{ м} = \mathbf{80 \text{ нм}}$$

4. Энергия идет на разрыв связи Н–Н (диссоциацию молекулы) и кинетическую энергию образовавшихся атомов Н:

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{\text{дисс}} + 2 \frac{m_{\text{H}} v^2}{2}$$

$$v = \sqrt{\frac{\frac{hc}{\lambda} - E_{\text{дисс}}}{m_{\text{H}}}} = \sqrt{\frac{\frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{110 \cdot 10^{-9}} - 4.5 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{1.01 \cdot 10^{-3} / (6.02 \cdot 10^{23})}} = 25000 \text{ м/с} = \mathbf{25 \text{ км/с}}$$

5. Неопределенность координаты электрона – порядка половины длины связи, то есть ковалентного радиуса атома Н:

$$\Delta x = 50 \text{ пм.}$$

Минимальная неопределенность скорости электрона

$$\Delta v \geq \frac{\hbar}{2m_e \Delta x} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 50 \cdot 10^{-12}} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ м/с} = \mathbf{1200 \text{ км/с}}$$

Неорганическая химия

Автор – А.А.Дроздов

- 1) Рассчитайте константу диссоциации азотистой кислоты исходя из значений стандартных электродных потенциалов
- 2) Будет ли протекать реакция при смешении равных объемом 2М растворов иодида калия и нитрита натрия? Ответ подтвердите расчетом ЭДС.
- 3) Предложите метод получения гексахлороманганата(IV) калия, имея в распоряжении металлический марганец как источник марганца.

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

$$E^0(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98 \text{ В}$$

$$E^0(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = -0,46 \text{ В}$$

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,01 \text{ В}$$

$$E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}$$

$$E^0(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19 \text{ В.}$$

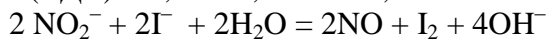
Решение

1) $K = 5,1 \cdot 10^{-4}$

2) $[H^+] = (K_w K_a / c)^{1/2} = 2,26 \cdot 10^{-9}$. $pH = 8,65$

$E(HNO_2/NO) = E^0(HNO_2/NO) - 0,059pH = 0,98 - 0,51 = 0,47$ В

$E(\text{ЭДС}) = 0,47 - 0,536 = -0,067$ В .

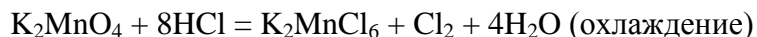


Реакция не идет. Нитрит-ион в данных условиях не может окислить иодид-ион.

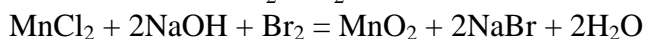
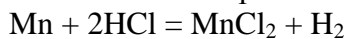
3) Комплекс инертный, его проще всего получить путем восстановления перманганата калия соляной кислотой в присутствии избытка ионов калия:



или по реакции



Манганат или перманганат получают по схеме:



Перманганат калия можно также получить анодным окислением марганца:

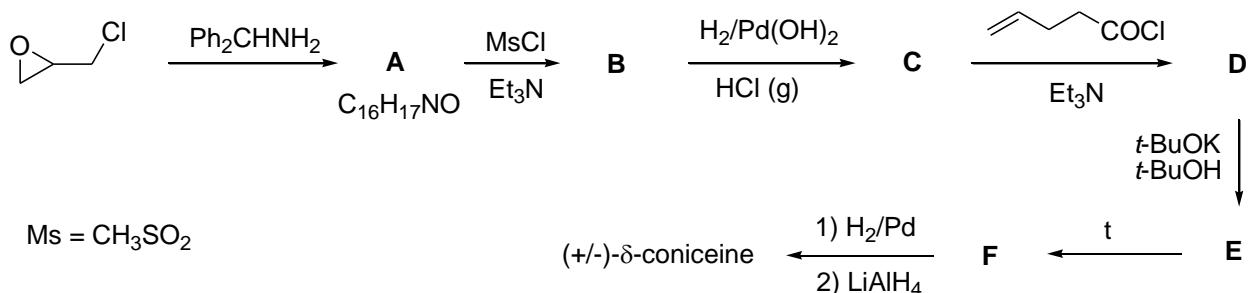


или манганата(VI).

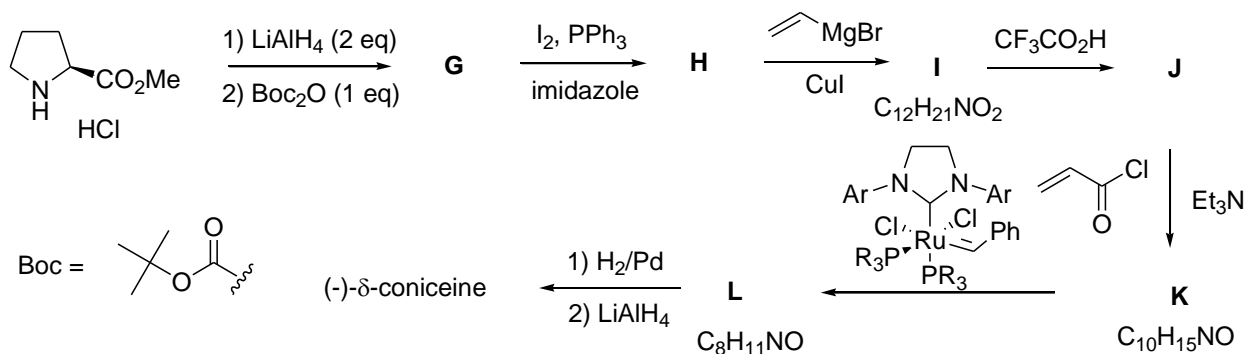
Органическая химия

Автор – И.В.Трушков

Насыщенный бициклический алкалоид δ -коницеин проявляет важную биологическую активность, а также может использоваться для синтеза более сложных биоактивных молекул. Поэтому к настоящему времени разработано несколько методов его синтеза. Один из них приведен ниже. Расшифруйте эту схему, учитывая, что циклические соединения **A-D** имеют плоскость симметрии, а стадия **E** \rightarrow **F** протекает как последовательность двух стадий – электроциклической реакции и циклоприсоединения.



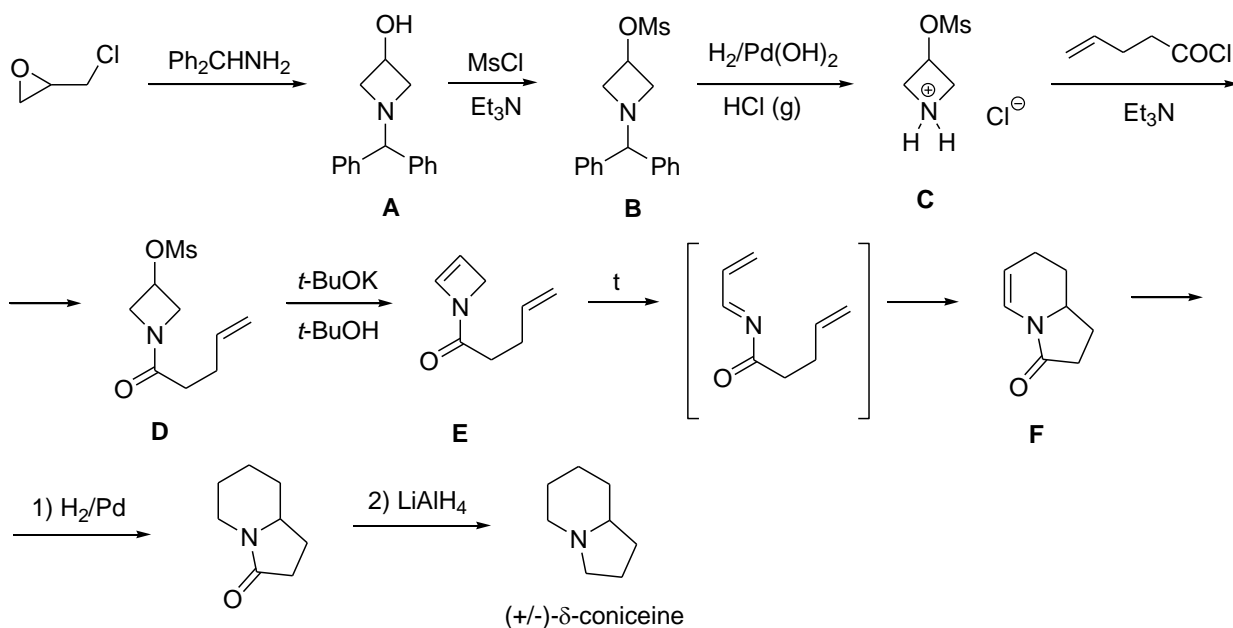
Этот метод приводит к рацемическому δ -коницеину. Оптиически активный природный (-)- δ -коницеин был получен, например, из метилового эфира *L*-пролина:



Расшифруйте эти схемы. Укажите абсолютную конфигурацию хирального атома углерода в (-)- δ -коницеине.

Решение (автор И.В. Трушков):

Все три атома углерода эпихлоргидрина являются электрофильными центрами, способными реагировать с нуклеофилом. Образование циклического соединения в реакции эпихлоргидрина с бензгидриламином говорит о том, что азот прореагировал с двумя атомами углерода с образованием цикла (соединения **C** и **D** не содержат бензгидрильного фрагмента, но все же являются циклическими). Тогда возможно два варианта для **A**: 1-бензгидрил-2-(гидроксиметил)азиридин и 1-бензгидрил-3-гидроксиазетидин. Плоскость симметрии имеет только последнее соединение. На второй стадии группу $-OH$ превращали в $-OMs$. Далее гидрогенолизом в присутствии HCl удаляли бензгидрильную группу (использование HCl необходимо, чтобы предотвратить реакцию между образующимся фрагментом диалкиламина и мезилатом). Ацилирование атома азота в присутствии основания дает амид **D**, который при действии основания подвергается элиминированию. Образующийся при этом ненасыщенный 4-членный цикл при нагревании подвергается электроциклическому раскрытию с образованием 1-аза-1,3-диена, который вступает в реакцию Дильса-Альдера с образованием бициклического соединения **F**, восстановление которого дает рацемический δ -коницеин.



Второй метод начинается с восстановления эфира пролина с образованием соответствующего спирта (пролинола) и защиты атома азота. Обработка спиртов системой I_2/PPh_3 /имидазол приводит к замещению $-OH$ группы на атом иода. Полученный алкилиодид вводили в реакцию кросс-сочетания с винилмедным реагентом с образованием 1-вос-2-аллилпирролидина. Снятие защиты с атома азота и его ацилирование акрилоилхлоридом дают соединение, содержащее две группы $CH=CH_2$,

которое подвергали реакции метатезиса алкенов с образованием бициклического соединения **L**, восстановление которого приводит к (-)- δ -коницеину.

