

Задача 4 (А. И. Жиров)

1. Волхов.

2. Остаток после прокаливания - оксид (ЭO_x). Тогда этому оксиду соответствует простое вещество (Э) в первом титровании массой $2 \times 10 : 100 = 0,200$ г, а во втором титровании $2 \times 21,0 : 100 = 0,420$ г. В обоих случаях мы можем оценить атомную массу Э (в пределах точности эксперимента) при разных значениях x .

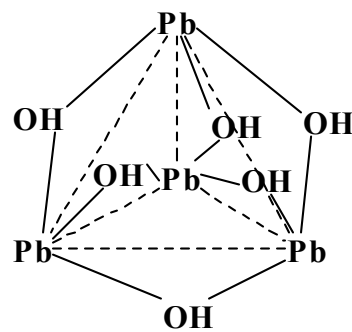
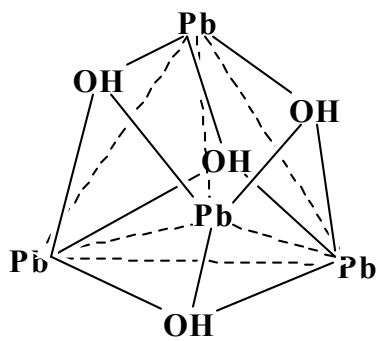
	x	0,5	1	1,5	4/3
I		107	213	320	284
II		105	210	315	280
Э		-	Pb	-	-

Найденный предмет мог быть сделан из свинца. Это согласуется и с довольно высокой плотностью находки.

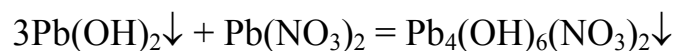
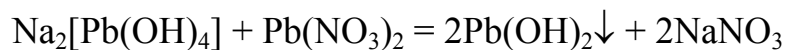
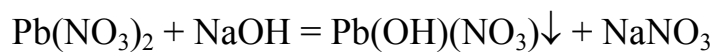
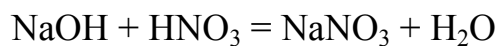
3. В анализируемом растворе может содержаться нитрат свинца и избыток азотной кислоты. Концентрацию азотной кислоты можно оценить из объема щелочи, израсходованной на титрование до появления осадка (прямое титрование - I). Концентрация кислоты составляет $16,6 \times 0,2 : 10 = 0,332$ М (общее количество в 100 мл раствора 0,0332 моль). Концентрация нитрата свинца в этом растворе составляет $2 : 207,2 \times 10 = 0,0965$ М. На осаждение осадка израсходовано $21,5 - 16,6 = 4,9$ мл 0,2М NaOH. Соотношение $\text{Pb}^{2+} : \text{OH}^- = 0,0965 \times 10 : 4,9 \times 0,2 = 0,965 : 0,98 \approx 1 : 1$. Состав осадка $\text{Pb}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, что соответствует массе осадка $286,2 \times 0,965 : 1000 = 0,276$ (г).

Для второго соединения на реакцию с кислотой расходуется $0,332 \times 21 : 0,2 = 34,9$ (мл) NaOH. На осаждение свинца расходуется $50 - 34,9 = 15,1$ мл NaOH. Тогда соотношение во втором осадке составляет $\text{Pb}^{2+} : \text{OH}^- = 0,0965 \times 21 : 15,1 \times 0,2 = 2,03 : 3,02 \approx 2 : 3$. Состав второго осадка $\text{Pb}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, что соответствует его массе $0,0965 \times 21 \times 263,7 : 1000 = 0,534$ (г).

4.



5.



6. Свинцовая вислая печать. (Обратите на них внимание в музеях Великого Новгорода).

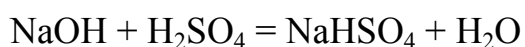
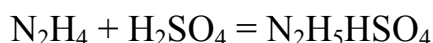
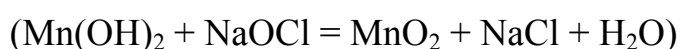
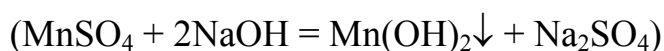
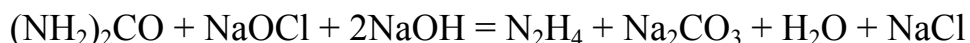
Задача 6 (А. И. Жиров)

1. Белый осадок (0,897 г) - BaSO_4 (в синтезе для нейтрализации использовалась серная кислота). $\nu(\text{BaSO}_4) = 0,00384$ (моль). В 1 г вещества - 0,00769 (моль) сульфат-ионов. Молярная масса (на один сульфат-ион) составляет $1:0,00769 = 130$.

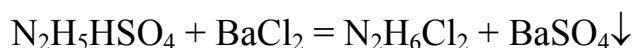
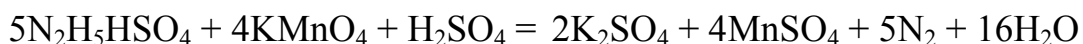
Количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительном взаимодействии, (на один моль сульфат-ионов) составляет $6,15 \times 0,1 \times 130 \times 5 : 100 = 4$ (моль).

Целевой продукт получается при окислении мочевины гипохлоритом натрия в щелочной среде. Так как процессу окисления могут подвергаться только атомы азота (исходная ст. ок. -3), а целевой продукт является четырехэлектронным восстановителем, то в состав продукта должны входить два атома азота (со ст. ок. -2). Тогда по разности можно определить состав целевого продукта. $130 - 96 - 28 = 6$ (что может отвечать только 6 атомам водорода). Состав: $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ или $[\text{N}_2\text{H}_5]^+\text{HSO}_4^-$ – гидросульфат гидрозония, учитывая значение pH раствора, используемого для анализа.

2. Реакции синтеза:



Реакции, используемые для анализа:



3. В 5 г раствора содержится $10,2 \times 0,1 \times 5 : 4 : 1000 \times 130 = 0,166$ (г) $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$.

Растворимость составляет $100 \times 0,166 : 4,834 = 3,43$ (г/100 г воды) или 3,3%.

4. Состав раствора I:

$\nu(\text{NaOH}) = 0,7$; $\nu((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 0,25$; $\nu(\text{MnSO}_4) = 0,0012$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 54$

Состав раствора II:

$$v(\text{NaOH}) = 0,625; v(\text{Cl}_2) = 0,254; v(\text{NaOCl}) = 0,254; m(\text{H}_2\text{O}) = 100$$

Раствор серной кислоты:

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1; m(\text{H}_2\text{O}) = 98$$

По взятому количеству сульфата марганца следует, что в данной реакции (окисления) он является катализатором.

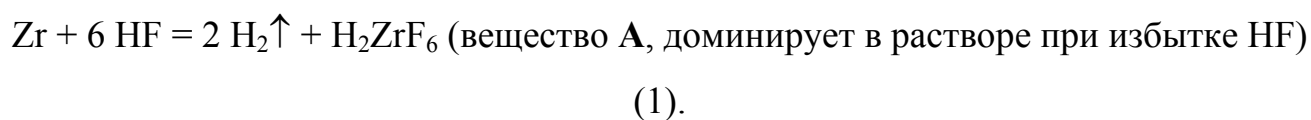
5. Исходя из растворимости гидросульфата гидрозония, оценим, сколько осталось его в водном растворе после синтеза. Для этого просуммируем массу воды (в исходных растворах и образовавшуюся при синтезе).

$m(\text{H}_2\text{O}) = 54 + 100 + 98 + 18 + 9 = 279 \sim 280$ (г). В конечном растворе может остаться

$3,43 \times 2,8 = 9,6$ (г). Общая масса $9,6 + 23 = 32,6$ (г) $v = 0,25$ (моль). Таким образом, данная реакция протекает практически со 100%-ным выходом.

Задача 7 (В. А. Емельянов)

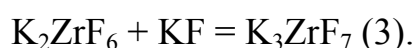
1. Поскольку выход вещества **В** составляет 95 %, то содержание неизвестного металла в нем $(3,04 \cdot 0,95 / 8,98) \cdot 100\% = 32,16\%$. Вещество мономерно, поэтому логично предположить, что на один атом металла в его молекуле приходится целое число атомов калия n . Тогда при молярной массе **В** $39,1 \cdot n / 0,276 = 141,7n$ атомная масса этого металла составит $0,3216 \cdot 141,7n = 45,56n$. Только при $n = 2$ получаем разумное число 91,1, что очень близко к атомной массе циркония, который замечательно подходит к описанным свойствам. Он действительно охотно растворяется в HF с образованием фторида и комплексных фтороциркониевых кислот:



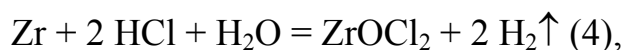
Вещество **В** – гексафторцирконат калия, молекулярная масса которого как раз 283,4 а.е.м:



В соответствии с содержанием циркония в соединении **С** его молекулярная масса составит $91,2 / 0,267 = 341,6$ а.е.м., что отличается от **В** на 58,2 а.е.м., т.е. практически точно на массу молекулы KF. Следовательно, **С** – K_3ZrF_7 , и такой комплекс действительно получается при избытке KF в растворе:



2. При взаимодействии металлического циркония с кислотами, с анионами которых он не дает прочных комплексов, образуются малорастворимые соли катиона цирконила, осаждающиеся на поверхности металла и препятствующие дальнейшему протеканию реакции:

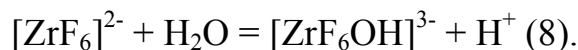


3. Поскольку раствор **В** имеет кислую реакцию, несмотря на то, что комплексная соль образована сильным основанием, можно полагать, что сам комплекс является донором протонов или акцептором гидроксид-ионов. Первое

возможно только после замещения координированного фторид-иона на молекулу воды:

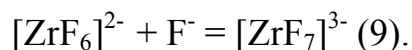


Во втором случае изменяется координационное число циркония, причем фторид-ион не выходит из внутренней сферы:

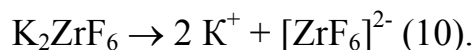


Так как перекристаллизация гексафторцирконата калия сопровождается травлением стекла, для чего необходимо наличие ионов F^- и H^+ , процесс следует описывать уравнениями (6), (7).

Наличие свободного фторид-иона в растворе будет приводить к установлению в растворе равновесия, соответствующего реакции (3):



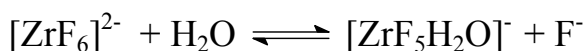
1. При растворении в воде K_2ZrF_6 диссоциирует:



Концентрация катионов K^+ в заданном растворе составляет $2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 0,1$ моль/л.

В соответствии с п.3 в водном растворе устанавливаются равновесия (6), (7) и (9).

Исходя из константы аквафикации, рассчитаем концентрации фторид-иона и моноаквапентафторокомплекса, допуская что дальнейшие их превращения не дадут существенного вклада в материальный баланс:



$$0,05 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$x^2/0,05-x = 2 \cdot 10^{-4} \Rightarrow x \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = [\text{ZrF}_5\text{H}_2\text{O}]^- = [\text{F}^-]. \quad [\text{ZrF}_6]^{2-} = 0,05-x = 0,047 \text{ моль/л.}$$

Аквакомплекс отщепляет H^+ по уравнению (7), причем $[\text{ZrF}_5\text{OH}]^{2-} = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4}$.

$$[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10}.$$

Далее посчитаем концентрацию $[\text{ZrF}_7]^{3-}$:



$$0,047 - y \qquad \qquad 3 \cdot 10^{-3} - y \qquad \qquad y$$

$$y/\{(0,047 - y)(3 \cdot 10^{-3} - y)\} = 0,05 \Rightarrow y \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Сравнивая полученные величины, можно видеть, что исходное допущение было достаточно справедливым, и проведенную оценку равновесных концентраций следует признать корректной.

Задача 9 (Д. С. Перекалин).

1. Кривая I соответствует механизму 1, кривая II – механизму 2.

2. Согласно представленным механизмам можно записать:

Механизм 1 $V_1 = k_1[H_2CO_3] = k_1 \cdot p(H_2CO_3)$

Механизм 2 $V_2 = k_2[H_2CO_3]^*[H_2O]^2$

Поскольку во втором случае концентрацию воды можно считать постоянной и учесть ее в значении k_2 и получаем

$$V_2 = k_2' [H_2CO_3]$$

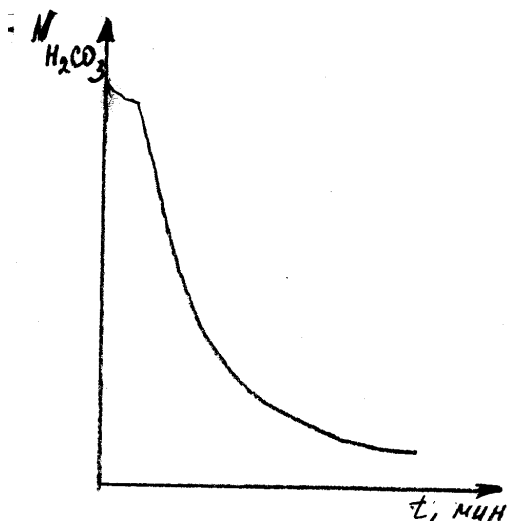
3. Период полураспада (τ) для реакций первого порядка не зависит от концентрации и равен

$$\tau = \ln 2/k = 0,6931/(5,825 \cdot 10^{-3}) = 119 \text{ с}$$

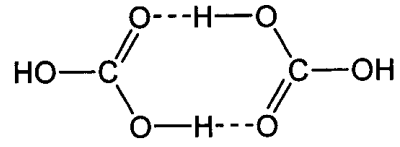
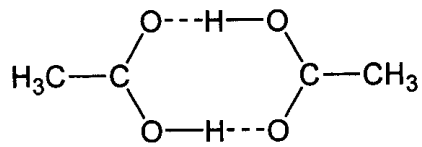
Для сравнения период полураспада безводной угольной кислоты составляет 180 тысяч лет

4 Реакция является автокаталитической, т.к. выделяющаяся при разложении угольной кислоты вода способствует протеканию реакции по механизму 2.

Вначале, когда воды практически нет, скорость распада мала, при накоплении воды скорость реакции резко возрастает.



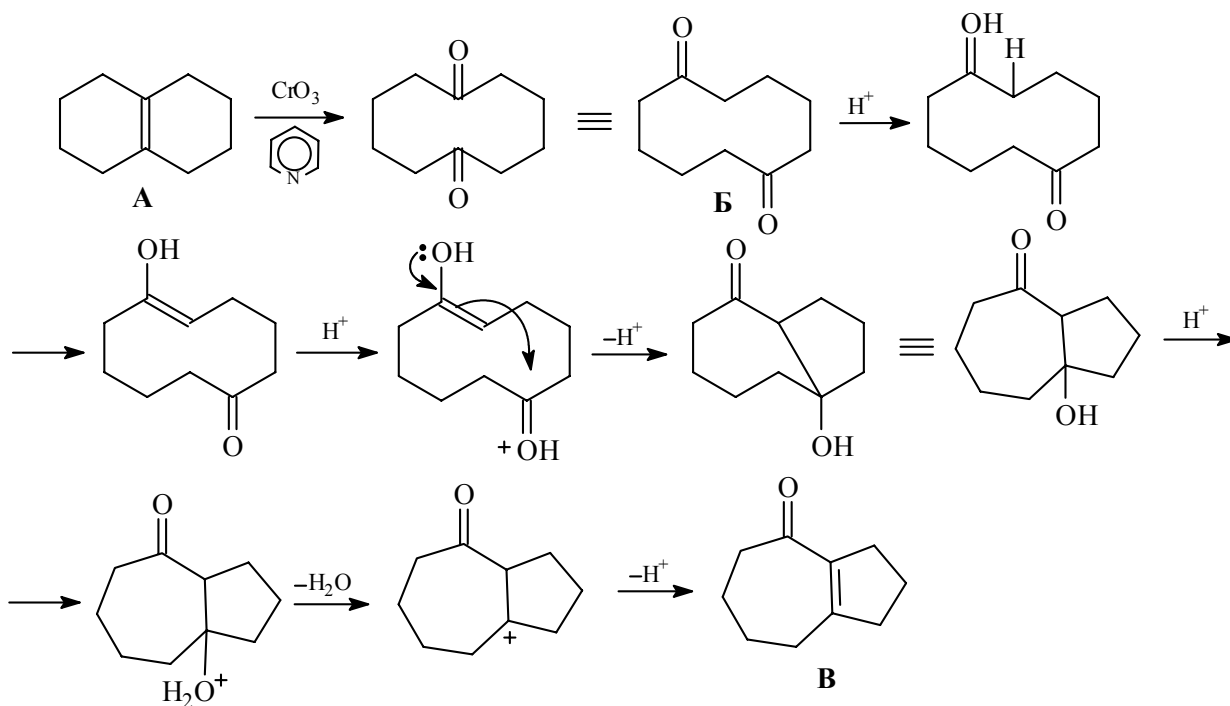
5. Подобный эффект наблюдается у органических карбоновых кислот, например, уксусной, которые образуют димеры в газовой фазе. Аналогично ведет себя и угольная кислота.



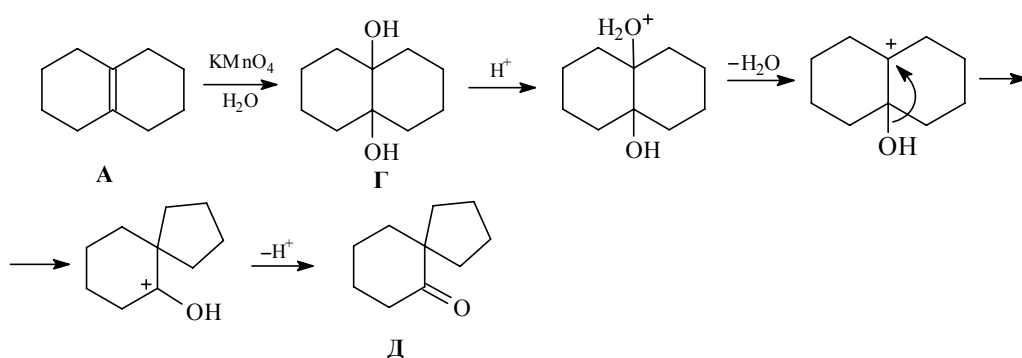
6. Согласно приведенному в условии графику, конечное состояние имеет более низкую энергию, чем исходное, отсюда следует, что реакция экзотермическая.

Задача 11 (В. И. Теренин)

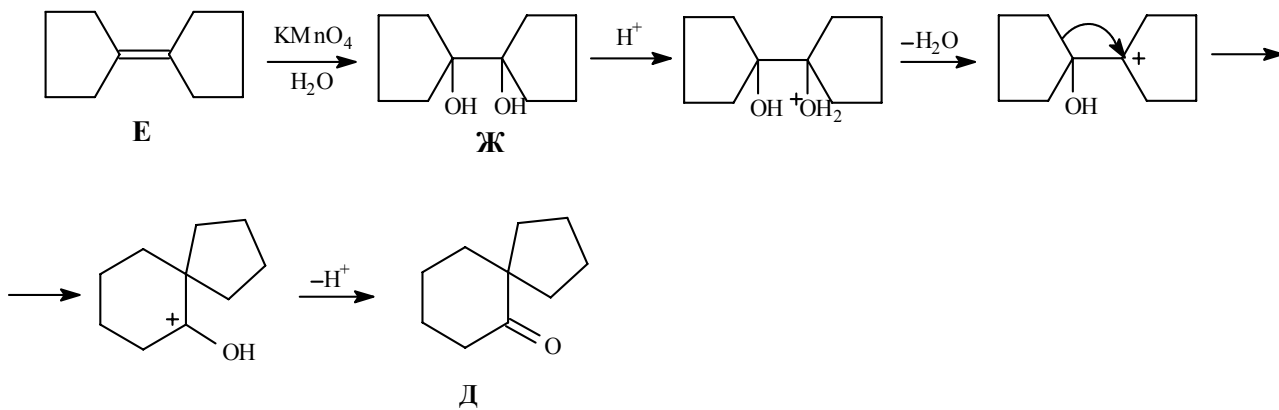
Углеводород **А** – это 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталин. Его окисление оксидом хрома (VI) приводит к 1,6-циклодекандиону **Б**. В результате внутримолекулярной кротоновой конденсации дикетона **Б** образуется соединение **В**.



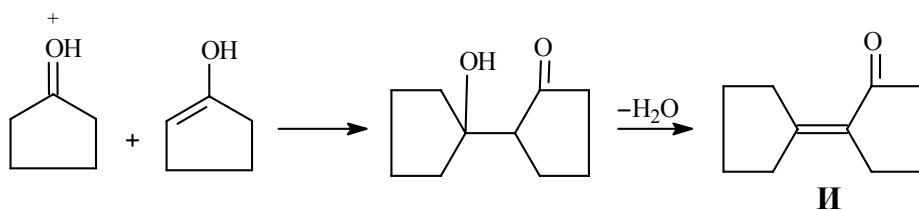
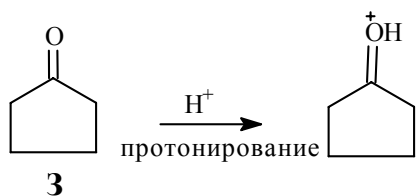
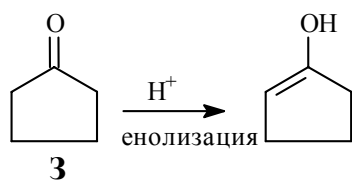
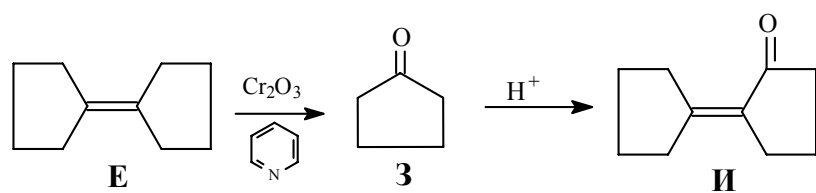
При действии на алкен **А** водного раствора перманганата калия образуется 1,2-диол **Г**, который в кислой среде претерпевает пинаколиновую перегруппировку, в результате чего образуется кетон **Д**.



Углеводород **Е** – это 1,1'-би(циклопенталиден). Водный раствор перманганата калия окисляет этот алкен в 1,2-диол **Ж**. Этот диол в кислой среде претерпевает пинаколиновую перегруппировку по приведенной ниже схеме. В результате перегруппировки образуется кетон **Д**.



Окисление алкена **Е** хромовым ангидридом протекает с разрывом двойной связи, приводя к циклопентанону **З**. Соединение **И** – это продукт кротоновой

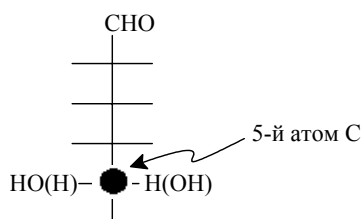


конденсации циклопентанона **З**. Реакция идет по следующей схеме:

Задача 13 (А. А. Зайцев)

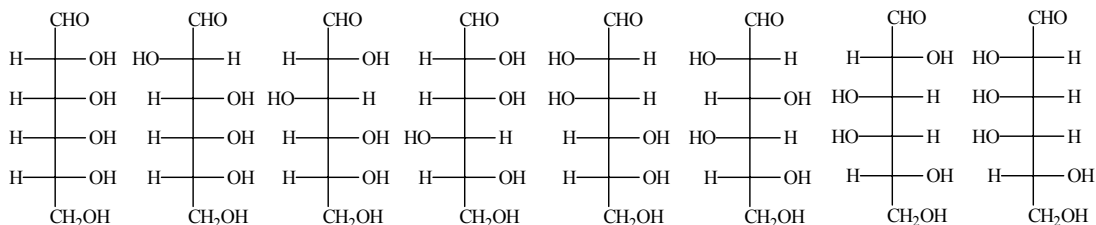
1. В молекуле любой альдогексозы содержится 4 асимметрических атома углерода, значит, всего существует $2^4 = 16$ альдогексоз.

2. Принадлежность к D- или L-ряду определяется конфигурацией асимметрического атома углерода, наиболее удаленного от наиболее окисленной группы (в случае глюкозы - 5-го атома углерода, при этом нумерация начинается от атома углерода альдегидной группы). Если на проекции Фишера по правую сторону от углеродной цепи находится OH-группа, то это – сахар D-ряда, если OH-группа располагается слева, то – L-ряда.

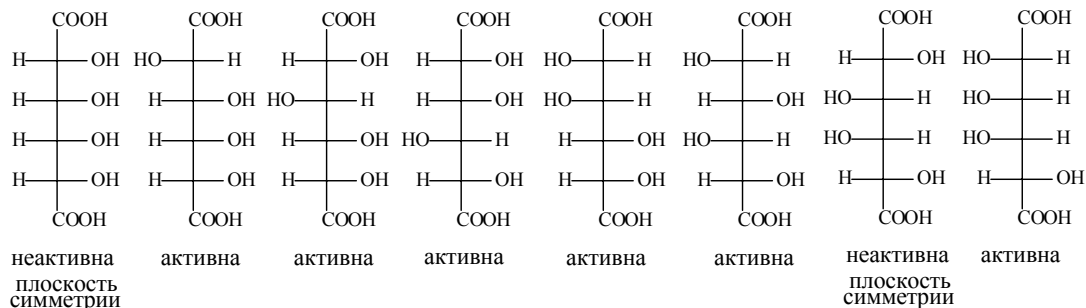


3. Для того чтобы установить конфигурации I-VIII проще всего нарисовать все альдогексозы D-ряда, их продукты окисления, продукты окисления альдопентоз и альдотетроз и составить аналогичную таблицу.

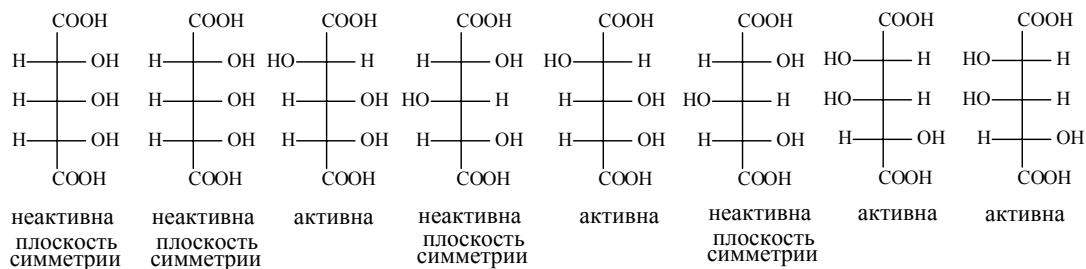
Альдогексозы (обозначим их I'-VIII'):



Сахарные кислоты:



Кислоты из альдопентоз:



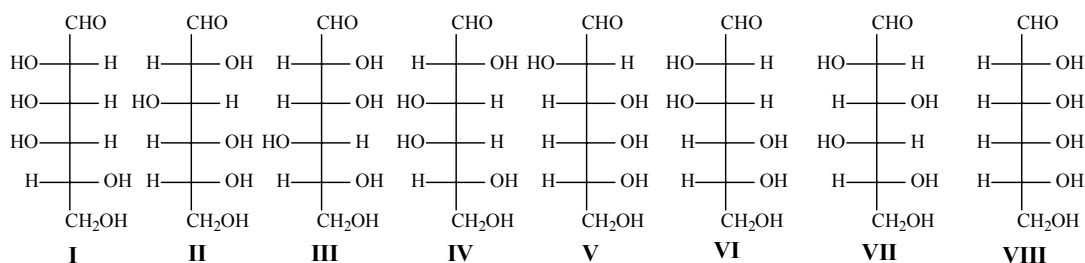
Очевидно, что только одна альдогексоза после восстановления и обратного окисления может образоваться только из тех сахаров, конфигурации углеродных атомов которых не меняются при повороте проекции Фишера на 180° , т.е. – V' и VI'.

Составим аналогичную табличку:

	I'	II'	III'	IV'	V'	VI'	VII'	VIII'
1	–	+	+	+	+	+	–	+
2	–(A')	–(A')	+(B')	–(C')	+(B')	–(C')	+(D')	+(D')
3	2	2	2	2	1	1	2	2

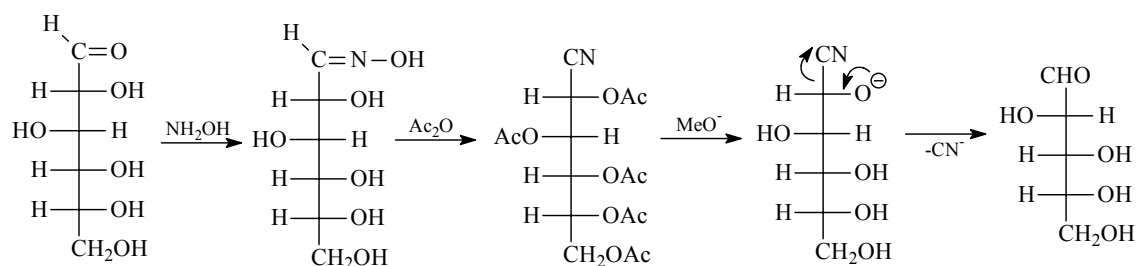
Сопоставляя таблицы, заключаем, что **I = VIII'**, **II = III'**, **III = IV'**, **IV = VII'**, **V = II'**, **VI = V'**, **VII = VI'**, **VIII = I'**.

Итак:



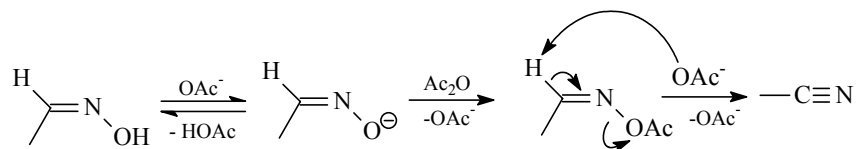
Конечно, Эмиль Фишер в своих работах по установлению конфигурации сахаров использовал не только эти реакции. Среди прочих можно отметить получение озаонов и удлинение цепи.

4.



При действии гидросиламина происходит образование оксима.

Под действием уксусного ангидрида происходит дегидратация оксима – отщепляется вода – получается нитрил, точнее циангидрин (и это главное!), параллельно ацилируются все спиртовые группы – получается эфир уксусной кислоты по всем атомам. Ацетат натрия выполняет роль основания.



При действии метилата натрия происходит гидролиз всех сложноэфирных групп и, самое главное, ращепление циангидрина до альдегида.

5. **VI** – манноза, **IV** – галактоза.

Если кто-то в своё время уже видел названия этих сахаров, то вспомнить их поможет шуточная фраза на английском языке, приведённая в качестве эпиграфа к задаче:

All Altruists Gladly Make Gum In Gallon Tanks – аллоза, альтроза, глюкоза, манноза, гулоза, идоза, галактоза, талоза.

В данном случае названия сахаров таковы: **I** – талоза, **II** – глюкоза, **III** – гулоза, **IV** – галактоза, **V** – альтроза, **VI** – манноза, **VII** – идоза, **VIII** – аллоза.

Задача 14 (И. А. Леенсон)

1. Третья частица отводит избыток кинетической энергии, которой обладали сталкивающиеся атомы иода; без нее новая молекула I_2 не может стабилизироваться и немедленно распадается на атомы.

2. Как видно из условия, давление паров иода при температуре его плавления очень высоко (в 20 раз больше давления паров воды при плавлении льда), поэтому при нагревании кристаллов иода не в замкнутом пространстве они быстро испаряются (возгоняются), не успев расплавиться.

3. По уравнению идеальных газов $P = cRT$ (P – давление, c – концентрация) получаем

$$[I_2] = 4,13 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 2,49 \cdot 10^{18} \text{ атом/см}^3.$$

4. Для равновесия $I_2 \rightleftharpoons 2I$ константа $K = \frac{P_I^2}{P_{I_2}}$, откуда $P_I = \sqrt{KP_{I_2}}$. При температуре

опыта степень термической диссоциации ничтожна, поэтому давление I_2 практически не отличается от 100 мм рт.ст. (0,132 атм) и $P_I = \sqrt{1,1 \times 10^{-15} \times 0,132} = 1,2 \cdot 10^{-8}$ атм. По уравнению $P = cRT$ получаем $[I]_{\text{терм}} = 3,76 \cdot 10^{-10}$ моль/л = $2,3 \cdot 10^{11}$ атом/см³, что на много порядков меньше концентрации, создаваемой лазерными импульсами.

5. В стационарном режиме в интервалах между импульсами (за 10 мкс) должно рекомбинировать 10^{16} атомов иода, т.е. столько же, сколько их образуется при каждом импульсе. Чтобы узнать, сколько атомов иода рекомбинирует за определенное время, необходимо математически описать кинетическую кривую исчезновения атомарного иода. Скорость рекомбинации иода после очередного импульса описывается уравнением 3-го порядка: $v = k_{III}[I]^2[I_2]$, где k_{III} – константа скорости 3-го порядка. Указание (2) в условии наводит на мысль, что здесь можно применить уравнение 2-го порядка. Это возможно, если $[I_2] \gg [I]$, тогда $[I_2]$ практически не меняется в ходе опыта. Это условие действительно выполняется ($2,49 \cdot 10^{18} \gg 10^{16}$). Тогда уравнение скорости рекомбинации иода можно записать в виде $v = k_{II}[I]^2$, где $k_{II} = k_{III}[I_2] = 3 \cdot 10^{-30} \cdot 2,49 \cdot 10^{18} = 7,72 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Из уравнения $1/[I]_{\text{стац.}} - 1/([I]_{\text{стац.}} + 10^{16}) = 1,54 \cdot 10^{-16}$ получаем $[I]_{\text{стац.}} = 0,45 \cdot 10^{16}$.

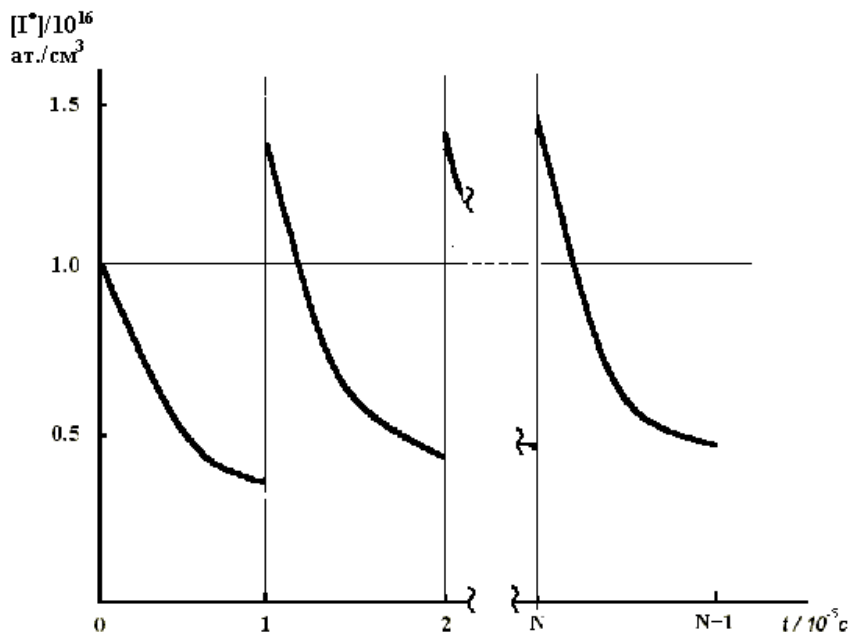
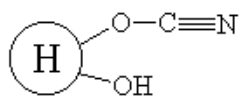


Рис. График зависимости концентрации атомарного иода $[I]$ от времени t, N – номер импульса

6. Сразу после 1-го импульса $[I]_0 = 10^{16}$. Из кинетического уравнения $1/[I] - 1/10^{16} = 2,7,72 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-5} = 1,54 \cdot 10^{-16}$ получаем, что перед вторым импульсом (через $10 \text{ мкс} = 10^{-5} \text{ с}$ после 1-го) $[I] = 0,39 \cdot 10^{16} \text{ (ат/см}^3\text{)}$. Сразу после 2-го импульса $[I]_0 = 1,39 \cdot 10^{16}$; из уравнения $1/[I] - 1/1,39 \cdot 10^{16} = 1,54 \cdot 10^{-16}$ получаем, что перед 3-м импульсом (через 10 мкс после 2-го) $[I] = 0,44 \cdot 10^{16} \text{ (ат/см}^3\text{)}$, т.е. уже после 3-го импульса система почти находится в стационарном режиме.

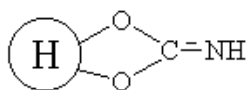
Задача 15 (А. Н. Ведерников, А. К. Гладилин)

1. Соединение А:



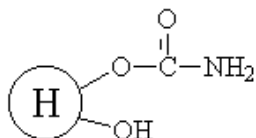
Цианатная группа

1. Соединение Б:



Имидокарбонатная группа

Соединение В:

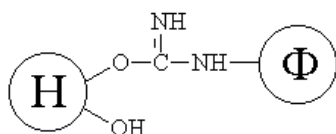


Карбаматная группа

Для соединения В засчитывается и енольная форма.

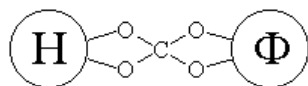
2. -CH₂OH (серин, Ser), -CH(OH)-CH₃ (треонин, Thr),
-CH₂-C₆H₄-OH (тирозин, Tyr), -(CH₂)₄-NH₂ (лизин, Lys),
-(CH₂)₃-NH-C(NH₂)=NH (аргинин, Arg)

3. С NH₂-группой:

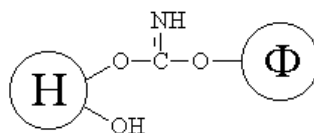


Изомочевина (N,O-диалкил-изомочевина)

С OH-группой:



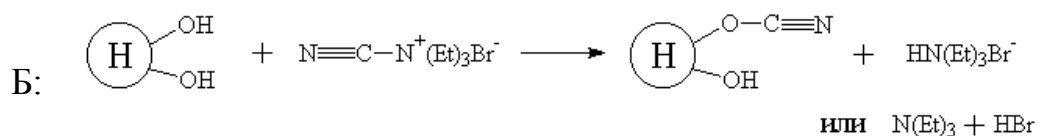
Ортоугольный эфир



Имидокарбонат

- Димеры (и даже полимеры) фермента, поскольку активироваться могут OH-группы не только полисахаридного носителя, но и самого фермента. В результате, имидокарбонатная группа, образовавшаяся на ферменте, может вступить в реакцию с OH- или NH₂-группой другой молекулы фермента.
- Реакция OH-групп полисахаридного носителя с BrCN возможна, только если нуклеофильность гидроксильных групп повышена по сравнению с таковой в водном растворе при нейтральном значении pH. Именно поэтому реакции активации бромцианом обычно проводят при pH 11-12. Однако при таких высоких значениях pH цианат превращается преимущественно в неактивный карбамат. Для того, чтобы повысить выход активного имидокарбоната, необходимо проводить активацию полисахаридного носителя при нейтральных значениях pH. Как было указано выше, нуклеофильность гидроксильных групп при таких значениях pH невысока. Возможный выход – повышение электрофильности циановой группировки. Именно для этого бромциан предварительно вводят в реакцию с триэтиламином.

Правильные ответы: I, III, VI, VII.



8. Продукты взаимодействия активированного носителя с ферментом (см. пункт 4) содержат относительно лабильные связи. Данные связи могут расщепляться под действием нуклеофильных реагентов, в том числе NH_2 -групп другой молекулы фермента. При этом закрепления фермента на носителе происходить не будет, а получится, например (см. реакцию ниже), дзамещенная изомочевина, содержащая лишь остатки фермента. Вероятность образования димеров возрастает при увеличении концентрации фермента и времени проведения реакции.

