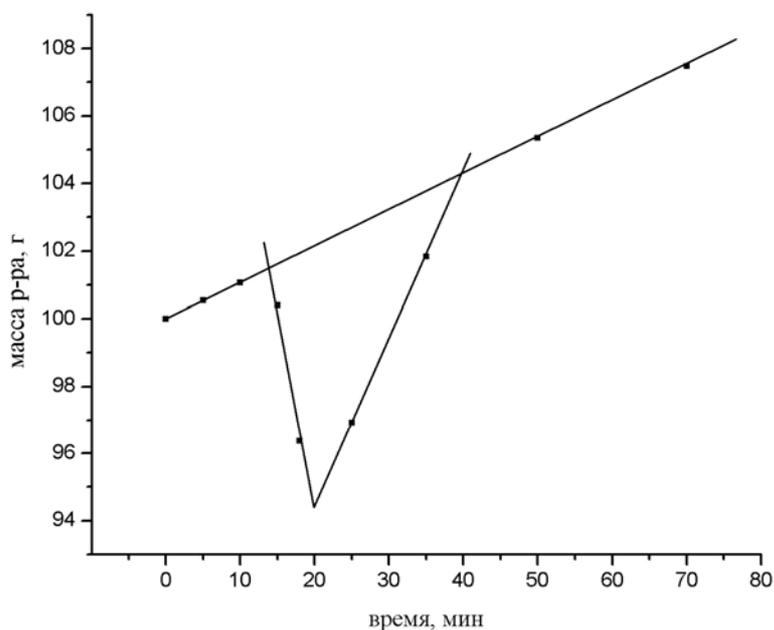


НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

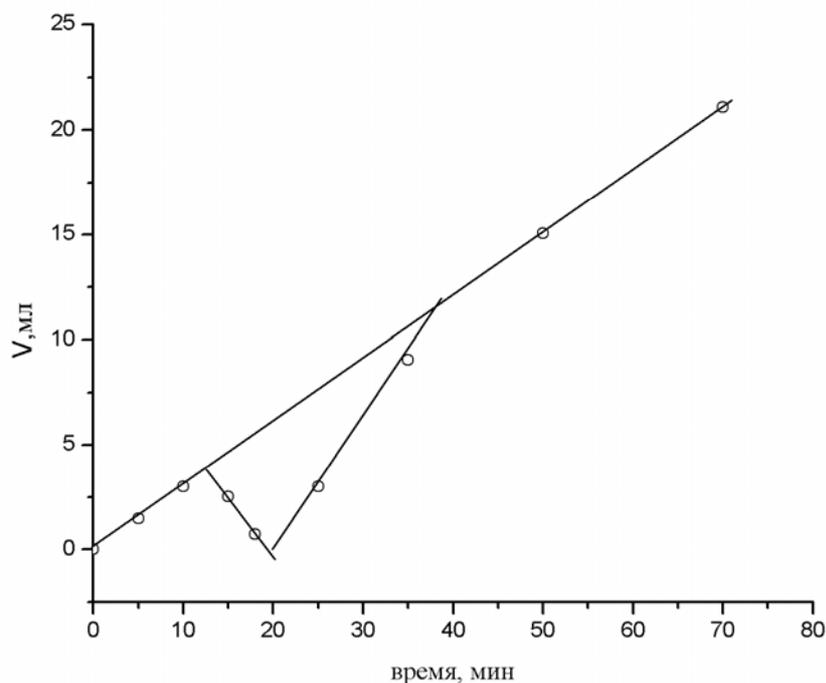
Задача 1. (автор А.И. Жиров)

1 – 2.



Изменение массы раствора (с поправкой на отбор проб)

Газ подается с постоянной скоростью (0,168 г/мин), происходящие химические процессы приводят к образованию осадка (после 17 мин) и дальнейшему его полному растворению (после 40 мин).

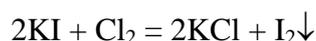
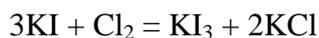


Сходную временную зависимость имеет расход тиосульфата натрия на титрование проб. Следовательно, пропускаемый газ – окислитель. Тиосульфат-ион является одноэлектронным восстановителем, можно определить массу газа, соответствующую 1 моль электронов окислительно-восстановительного процесса: $0,534 : (1,50 \times 0,1 \times 10^{-3} \times 100,534) = 35,4$ (г). Это значение соответствует хлору (двухэлектронный окислитель).

Изменение окраски раствора, выпадение осадка свидетельствует о том, что в растворе мог находиться иодид. Стехиометрия реакции $2\Gamma + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{Cl}\Gamma$ достигается через 20 мин. Масса хлора, поглощенного раствором составит $0,1068 \times 20 = 2,136$ (г) или 0,0301 моль. Количество иодида в растворе 0,0602 моль. Молярная масса иодида составляет 166 г/моль, атомная масса катиона $166 - 127 = 39$. Следовательно, в растворе находился иодид калия в предположении, что весь газ прореагировал с раствором.

3. Скорость пропускания хлора составляет $0,1068 \times 60 = 6,41$ (г/ч) или 0,09 моль/ч.

4. При пропускании хлора в раствор иодида калия могут последовательно образоваться:



Эти реакции являются препаративным путем получения KICl_2 и KICl_4 . (см. “Руководство по неорганическому синтезу” под ред. Г. Брауэра, М., 1985, т.2, стр.343, 345)

Задача 2. (автор С.А. Серяков)

1. Наиболее подходящий вариант **В** – азид, т.к. по условию это вещество бинарное и образовано остатком кислоты и металлом.

Расчет состава для азидов $\text{Э}(\text{N}_3)_x$: $M(\text{Э}) = x \cdot 3 \cdot (A_r(\text{N}) / (0.38) - A_r(\text{N})) = 68.5 \cdot x$ г/моль

| | | | | |
|-----------------|-----------|---------|------------|----------|
| x | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $A_r(\text{Э})$ | 68.5(нет) | 137(Ва) | 205.5(нет) | 274(нет) |

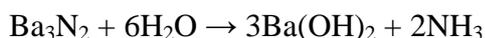
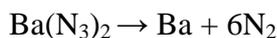
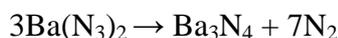
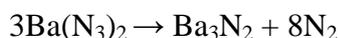
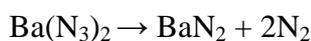
Итак, **В** = $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, **Y** = Ва, расчет состава веществ **D – F**: $n(\text{Ba}):n(\text{N}) = 1:6 \cdot (1 - \Delta m_I / \Delta m_{IV})$;

| | | | |
|----------------------------|----------|----------|----------|
| Вещество: | D | E | F |
| $n(\text{Ba}):n(\text{N})$ | 1:2 | 3:4 | 3:2 |

Значит, **D** = BaN_2 , **E** = Ba_3N_4 , **F** = Ba_3N_2 .

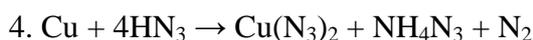
Кислота **X** – HN_3 , поскольку **В** получен по реакции обмена (кроме газообразного соединения и воды нет других продуктов), тогда **A** = BaCO_3 , **C** = CO_2 (Действие HN_3 на другие минералы Ва не приведет к образованию только газа и азидов бария). **J** = NH_3 , **K** = $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Уравнения реакций:



2. Ba^{2+} – ядовит, поэтому, (в отличие от Ca^{2+}) формирование залежей минерала BaCO_3 , благодаря его концентрированию живыми организмами невозможно.

3. Возможно получение Са и Sr. Mg и Be образуют очень устойчивые нитриды, поэтому получить соответствующие простые вещества в условиях IV эксперимента невозможно.



5. уравнения реакций $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с недостатком (а) и с избытком (б) CO_2 :

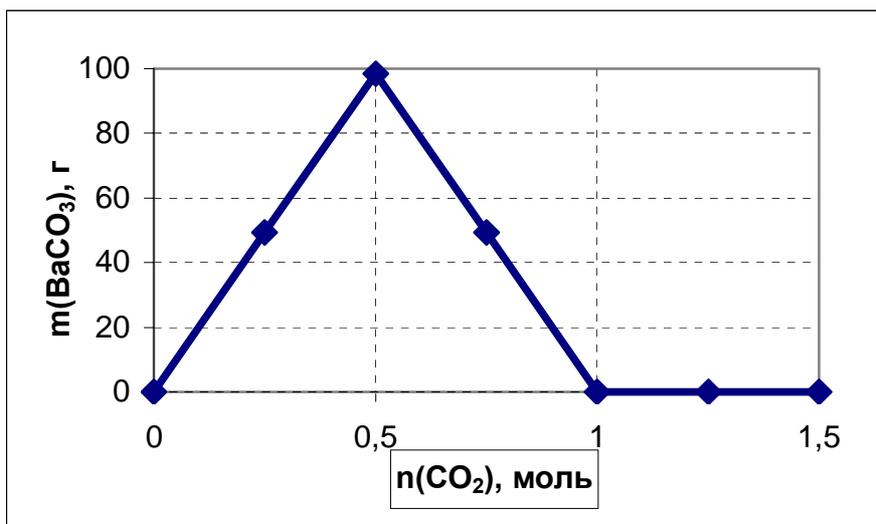


$M(\text{BaCO}_3) = 197$ г/моль

на участке $[0, 0.5]$ моль CO_2 , $m(\text{осадка}) = n(\text{CO}_2) \cdot 197$.

на участке $[0.5; 1]$ моль CO_2 , $m(\text{осадка}) = \{1 - n(\text{CO}_2)\} \cdot 197$.

на участке [1; 1,5] моль CO_2 , $m(\text{осадка}) = 0$.



Задача 3. (автор С.А. Серяков)

1. Для вещества **Е** сумма массовых долей элементов составляет 100%, поэтому сразу можно определить его состав:

$$\omega(\text{O})/A_r(\text{O}) : \omega(\text{Na})/A_r(\text{Na}) = 3,848 : 0,719 = 2 : 1, \text{Е} - \text{Na}_2\text{O}.$$

Аналогичный расчет мольного соотношения натрия и кислорода для веществ **А-Д** приводит к следующим результатам:

| Вещество | А | В | С | Д |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| $\nu(\text{Na}) : \nu(\text{O})$ | 3 : 4 | 1 : 2 | 1 : 1 | 1 : 1 |

Вещества **А-Д** содержат помимо натрия и кислорода еще один элемент, поскольку сумма массовых долей натрия и кислорода для них меньше 100%, а каждое из упомянутых соединений не может содержать более трех элементов по условию.

Пусть молярная масса эквивалента неизвестного элемента в соединениях **А-Д** – \mathcal{E}_i , где $i = 1, 2, 3, 4$ соответственно, тогда, при условии, что наиболее электроотрицательный элемент в этих веществах – кислород, справедливо соотношение:

$$\{\omega_i(\text{O})/8 - \omega_i(\text{Na})/23\} = \{100\% - \omega_i(\text{O}) - \omega_i(\text{Na})\}/\mathcal{E}_i$$

8 г/моль – молярная масса эквивалента (O^{2-}) г/моль, 23 г/моль – молярная масса эквивалента Na^+

Результаты расчетов эквивалентной массы приведены в таблице:

| Вещество | А | В | С | Д |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
| \mathcal{E}_i , г/моль | 2,8 | 4,7 | 7 | 14 |

По определению атомная масса неизвестного элемента $A_r = n_i \cdot \mathcal{E}_i$, где n_i – степень окисления элемента (обычно бывает целым), с другой стороны n_i редко превышает 7. По данным

таблицы элемент мог изменить степень окисления в 5 раз (14/2.8), вполне разумно предположить степень окисления элемента в **D** - +1 элемент, – азот.

Вещества **A-D**(расчет по массовым долям элементов; согласно условию устойчивости веществ следует удвоить молекулярную формулу в случаях **C** и **D**):

| Вещество | A | B | C | D |
|----------|--------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Формула | Na_3NO_4 | NaNO_2 | $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$ | $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ |

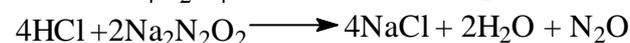
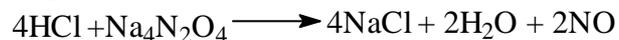
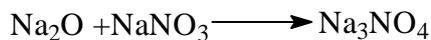
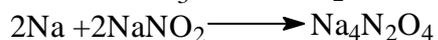
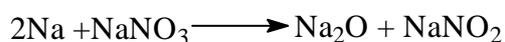
Дальнейшее восстановление **D** металлическим натрием протекает с выделением азота, в результате в смеси остается лишь Na_2O , с другой стороны в смеси присутствует соединение азота, отвечающее степени окисления +5 (Na_3NO_4). Сопоставление количества натрия, необходимого для полного восстановления **X** приводит к уравнению:

$\text{X} + 5\text{Na} \rightarrow \dots$. Это соответствует уравнению реакции восстановления нитрата натрия ($\text{X}=\text{NaNO}_3$) – этот способ получения оксида натрия в том или ином виде применяется до сих пор.

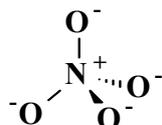
Продукты взаимодействия **B-D** с соляной кислотой представлены в таблице:

| Вещество | F | G | H |
|----------|------------------------|-------------|----------------------|
| Продукт | N_2O_3 | NO | N_2O |

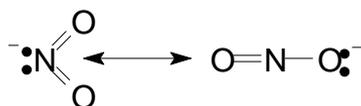
Уравнения проведенных реакций:



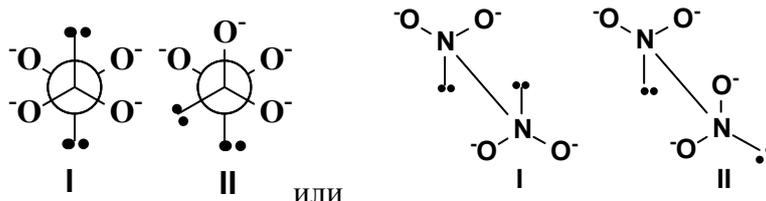
2. Анион **A** – ортонитрат-анион имеет структуру тетраэдра с атомом азота в центре:



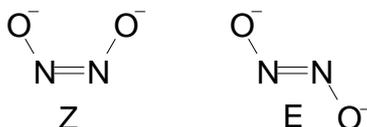
B – нитрит-ион, для которого справедливы 2 мезомерные формы:



Для аниона **C** две заторможенных конформации представлены ниже, наиболее устойчивой из них является та, одноименные заряды в которой наиболее далеки друг от друга(**I**):

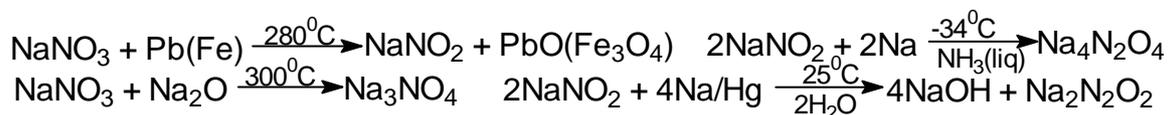


Возможные структуры аниона D:



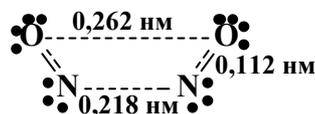
Z – изомер является термодинамически менее стабильным вследствие значительного отталкивания одноименно заряженных атомов кислорода, при Z - конфигурации двойной связи.

3. Возможные способы получения веществ A-D представлены ниже:



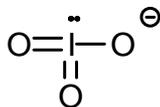
4. Fe(CO)₂(NO)₂ – т.к. Fe не может принять от лигандов более 10 электронов, в соответствии с правилом Сиджвика, CO – донор двух электронов, NO – трех.

5. С двумя фактами: 1) плоский циклический димер, 2) наличие обоих моментов, в полной мере согласуется следующая структура N₂O₂:

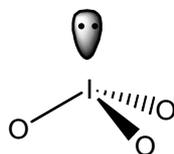


Задача 4. (автор Ю.Н. Медведев)

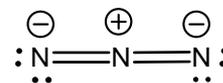
1.



(одна из граничных структур)



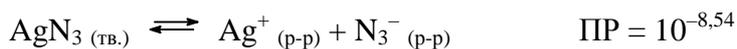
тригональная пирамида



линейная молекула

2. Насыщенными называют растворы, находящиеся в термодинамическом равновесии с твердой фазой. Уравнения равновесных реакций и константы равновесий:

Гетерогенное равновесие между осадком и раствором:

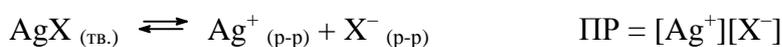


Протолиз анионов:



3. Оба аниона, проявляя основные свойства, подвергаются в воде протолизу (см. п. 2). Уменьшение pH раствора (т.е. подкисление) приведет к увеличению степени протолиза (т.е. к смещению равновесия вправо по принципу Ле Шателье – Брауна) и к увеличению растворимости осадков.

4. Запишем ещё раз уравнения равновесных процессов и константы равновесий:



Без учета протолиза растворимость $s = [\text{Ag}^+] = [\text{X}^-]$. С учетом протолиза:

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] + [\text{HX}].$$

Выразим [HX] из выражения для K_b (или K_a): $[\text{HX}] = \frac{[\text{X}^-][\text{H}^+]}{K_a}$. Тогда:

$$s = [\text{X}^-] + [\text{HX}] = [\text{X}^-] + \frac{[\text{X}^-][\text{H}^+]}{K_a} = [\text{X}^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) = \frac{\text{ПР}}{s} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)$$

(т.к. $[\text{X}^-] = \text{ПР}/[\text{Ag}^+] = \text{ПР}/s$).

$$s^2 = \text{ПР} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)$$

$$\text{Отсюда: } \text{ПР}_{\text{AgN}_3} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HN}_3}}\right) = \text{ПР}_{\text{AgIO}_3} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HIO}_3}}\right)$$

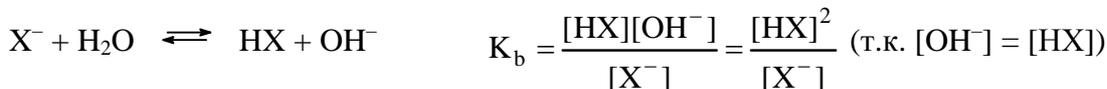
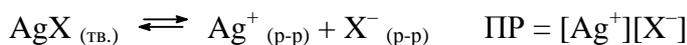
Решая это уравнение относительно $[\text{H}^+]$, получим:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 K_2 (\text{ПР}_1 - \text{ПР}_2)}{K_1 \text{ПР}_2 - K_2 \text{ПР}_1}$$

Подставив значения констант из условия, найдём: $[\text{H}^+] = 1,81 \cdot 10^{-4}$, pH = 3,74.

Растворимость при этом значении pH составит $s_1 = s_2 = 1,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. СТРОГОЕ РЕШЕНИЕ. Без учета протолиза $pH = 7$ и растворимость равна $s = \sqrt{ПП} = 5,37 \cdot 10^{-5}$. Протолиз увеличивает растворимость соли и повышает pH насыщенного раствора. Запишем ещё раз уравнения равновесных процессов и константы равновесий:



С учетом протолиза $s = [Ag^+] = [X^-] + [HX]$. Из выражения для K_b получим $[HX] = \sqrt{K_b \cdot [X^-]}$. Следовательно $[Ag^+] = [X^-] + [HX] = [X^-] + \sqrt{K_b \cdot [X^-]}$.

С учетом этого выражение для ПР запишем так:

$$ПР = [Ag^+][X^-] = ([X^-] + \sqrt{K_b \cdot [X^-]}) \cdot [X^-]$$

$$ПР = [X^-]^2 + \sqrt{K_b} \cdot \sqrt{[X^-]^3}$$

что равносильно уравнению:

$$[X^-]^4 - K_b [X^-]^3 - 2ПР \cdot [X^-]^2 + ПР^2 = 0$$

Подстановка $K_b = 5,25 \cdot 10^{-10}$ и $ПР = 2,88 \cdot 10^{-9}$ даст:

$$[N_3^-]^4 - 5,25 \cdot 10^{-10} [N_3^-]^3 - 5,76 \cdot 10^{-9} \cdot [N_3^-]^2 + 8,29 \cdot 10^{-18} = 0$$

Решение этого уравнения методом последовательных приближений приводит к результату

(в качестве первого приближения взято $[N_3^-] = \sqrt{ПП} = 5,37 \cdot 10^{-5}$):

$$[N_3^-] = 5,42 \cdot 10^{-5}$$

$$[HN_3] = \sqrt{K_b \cdot [N_3^-]} = 1,69 \cdot 10^{-7}$$

$$s = [Ag^+] = [N_3^-] + [HN_3] = 5,44 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[OH^-] = [HN_3] = 1,69 \cdot 10^{-7}$$

$$[H^+] = 5,92 \cdot 10^{-8}$$

$$pH = 7,23$$

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ.

$$K_b = \frac{[HN_3][OH^-]}{[N_3^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[N_3^-]} \quad (\text{т.к. } [OH^-] = [HN_3]), \text{ отсюда } [OH^-]^2 = K_b \cdot [N_3^-].$$

Предположим, что ввиду малой константы протолиза концентрация азид-ионов изменилась не сильно. Тогда $[N_3^-] \approx \sqrt{ПП}$ и $[OH^-]^2 = K_b \cdot [N_3^-] = K_b \cdot \sqrt{ПП}$.

После подстановки констант:

$$[\text{OH}^-]^2 = 2,82 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,68 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{HN}_3] = [\text{OH}^-] = 1,68 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 5,96 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 7,23$$

$$[\text{N}_3^-] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_b} = 5,38 \cdot 10^{-5}$$

$$s = [\text{N}_3^-] + [\text{HN}_3] = 5,40 \cdot 10^{-5}$$

Ответы практически совпадают.

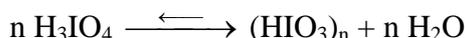
И, наконец, **самое приближительное решение**. Примем, что протолиз практически не изменяет величину pH раствора, а именно $\text{pH} = 7$. Тогда, используя формулу, связывающую растворимость и pH, выведенную в пункте 4, получим:

$$s = \sqrt{PP \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)} = 5,38 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

6. По правилу Полинга HIO_3 – одноосновная кислота с двумя концевыми атомами кислорода $(\text{HO})\text{IO}_2$ – сильная кислота. Оценочное значение $\text{p}K_a \approx -3$. Экспериментальное значение $\text{p}K_a = -\lg(10^{-0,79}) = 0,79$. Это значение можно объяснить, предполагая, что в водном растворе происходит дополнительная гидратация кислоты (образование ортоформы):



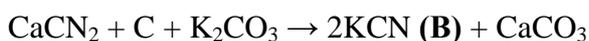
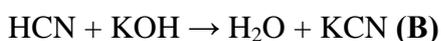
В этой форме кислота является трехосновной кислотой с одним концевым атомом кислорода $(\text{HO})_3\text{IO}$ – кислотой средней силы $\text{p}K_a \approx 2$. Возможны процессы конденсации ортоформы:

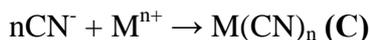


И в этом случае каждый атом иода связан только с одним концевым атомом кислорода (остальные – мостиковые). Равновесие между такими формами может давать промежуточное значение $\text{p}K_a$ ($2 > \text{p}K_a > -3$).

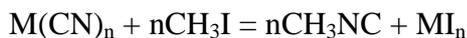
Задача 5. (автор С.А. Серяков)

1. Синтез соединения А из CO и NH_3 и ядовитость аниона X^- (см. вопрос 4) наводят на мысль, что X^- может быть CN^- .

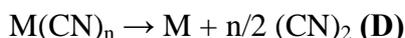




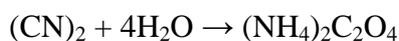
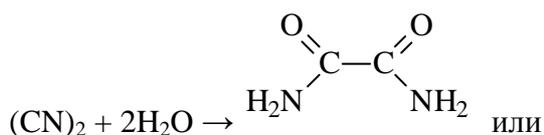
Согласно вопросу 3:



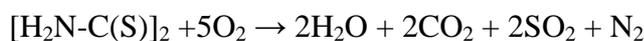
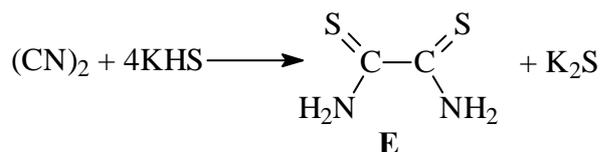
Соединение **D** должно содержать цианидный фрагмент, тогда превращение **C** → **D**:



Гидролиз дициана представляет собой присоединение воды по связи $\text{C}\equiv\text{N}$. Образующийся амид может подвергаться дальнейшему гидролизу, поэтому «1 продукт» или амид или оксалат аммония



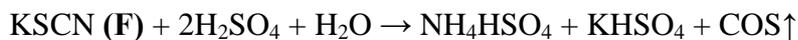
Брутто-формулу вещества **E** ($\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_4$) легко определить по стехиометрии правой части уравнения сгорания. Строение **E** становится понятным, исходя из взаимодействия $(\text{CN})_2$ с KHS (присоединение гидросульфида ионов по связи $\text{C}\equiv\text{N}$):



Взаимодействие $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})]_2$ со щелочью:



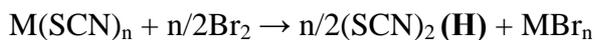
При переборе продуктов этой реакции, которые могут реагировать с серной кислотой, можно остановиться лишь на роданиде калия, т.к. при его взаимодействии с серной кислотой образуется газ с молярной массой 60 г/моль:



Роданид калия реагирует с избытком M^{n+} :



Остальные реакции:



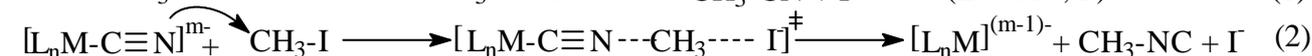
Следовательно,

A – HCN, **B** – KCN, **C** – M(CN)_n, **D** – (CN)₂, **E** – H₂N-C(S)-C(S)-H₂N, **F** – KSCN, **G** – M(SCN)_n, **H** – (SCN)₂. (**X** – CN, **Y** – SCN)

2. Mⁿ⁺ должен образовывать прочные цианиды, способные к термическому разложению, малорастворимые иодиды. Этим условиям удовлетворяют ионы тяжелых металлов, например, Ag⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, Pb²⁺.

3. Обе реакции представляют собой бимолекулярное нуклеофильное замещение у метильного углерода. Нуклеофил преимущественно атакует углерод метильной группы центром с наибольшей электронной плотностью. Отрицательный заряд цианид-иона почти целиком сосредоточен на атоме углерода, поэтому основное направление реакции – образование ацетонитрила по уравнению (1). Цианиды тяжелых металлов – малорастворимые (малодиссоциирующие) соединения, отрицательный заряд углерода скомпенсирован зарядом металла. Единственная альтернатива – взаимодействие по азоту с соответствием с уравнением (2). Более корректное объяснение основано на теории ЖМКО Пирсона.

В соответствии с теорией ЖМКО Р. Пирсона углерод метильной группы CH₃I – мягкая кислота Льюиса и будет реагировать преимущественно с мягкими основаниями. В цианид-ионе отрицательный заряд распределен между азотом и углеродом. Т.к. углерод – более мягкий по Льюису, то преимущественное направление реакции «свободного» цианид-иона – образование ацетонитрила (1). Ионы металлов Mⁿ⁺ – мягкие кислоты Льюиса, связывают CN⁻ по атому углерода в прочный комплекс, поэтому атакуется атом азота в соответствии с (2).



4. CN⁻ – эффективно координируется по железу гемоглобина, блокируя, таким образом, способность связывать кислород. Координация происходит через атом углерода. Устойчивость комплекса с SCN⁻ (связывание через атом серы) невелика и практически не препятствует переносу кислорода, что делает роданид-ион менее ядовитым.

Задача 6. (автор А.И. Жиров)

1.

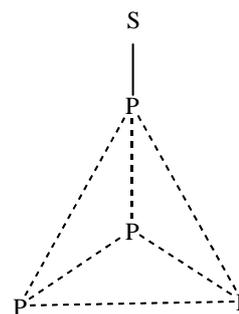
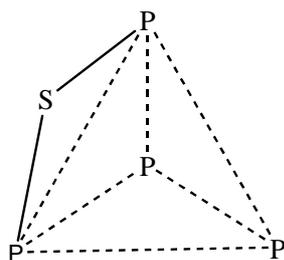
| № | ω(A),% | ω(B),% | z = ω(B)/ ω(A) | y(A _x B _y) = z _i /z ₁ |
|---|--------|--------|----------------|--|
| 1 | 79,43 | 20,57 | 0,2590 | 1 |
| 2 | 65,88 | 34,12 | 0,5181 | 2 |
| 3 | 56,29 | 43,71 | 0,7765 | 3 |

| | | | | |
|---|-------|-------|--------|----|
| 4 | 49,13 | 50,87 | 1,0354 | 4 |
| 5 | 43,59 | 56,41 | 1,294 | 5 |
| 6 | 35,56 | 64,44 | 1,812 | 7 |
| 7 | 27,87 | 72,13 | 2,588 | 10 |

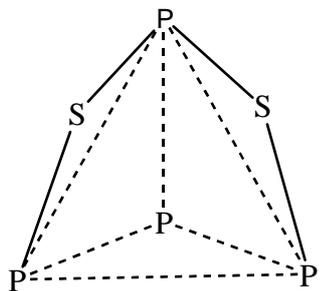
Аналогичный расчет по соотношению $\omega(A)/\omega(B)$ показывает, что во все соединения входит одинаковое количество атомов А ($x = \text{constant}$). Из приведенных данных следует, что для соединений 1 – 4 две связи А – В заменяют одну связь А – А, которых исходно было 6 в простом веществе. Атом В образует две связи с атомами А. Кроме того, в соединениях 5 – 7 появляются связи А – В, где атом В связан только с одним атомом А. Тогда из числа связей в соединении 7 можно определить число атомов А в этих соединениях: $x = 16 - 6 \times 2 = 4$. По составу соединения A_4B_4 (соединение 4) следует, что атомные массы А и В близки, тогда А – фосфор, В – сера.

2. Состав соединений: 1 – P_4S ; 2 – P_4S_2 ; 3 – P_4S_3 ; 4 – P_4S_4 ; 5 – P_4S_5 ; 6 – P_4S_7 ; 7 – P_4S_{10} .

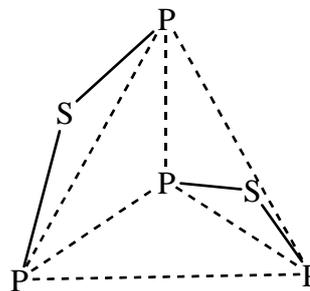
3.



4.

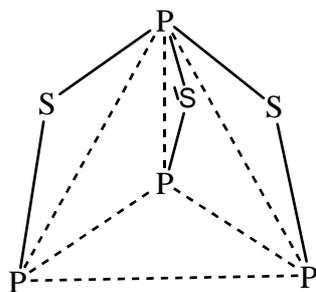


α - P_4S_2 (более полярный)

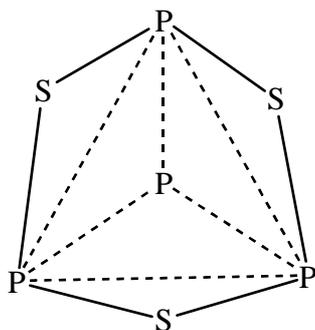


β - P_4S_2 (неполярный)

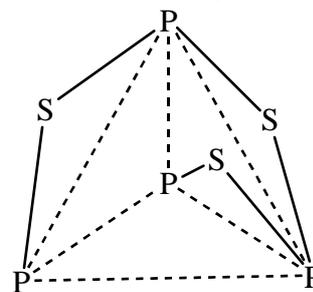
5. Три изомера P_4S_3 (все связи P-S-P по граням тетраэдра):



α -P₄S₃



β -P₄S₃



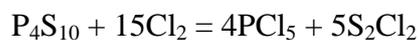
γ -P₄S₃

6. Сероуглерод, CS₂.

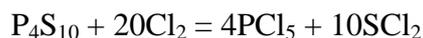
7. Соединение 6 – P₄S₇, обладает самой низкой растворимостью в CS₂. Реакция получения:



8.



Так как пентахлорид фосфора может проявлять свойства кислоты Льюиса, то результатом хлорирования S₂Cl₂ будет SCl₂. Уравнение хлорирования может иметь вид:



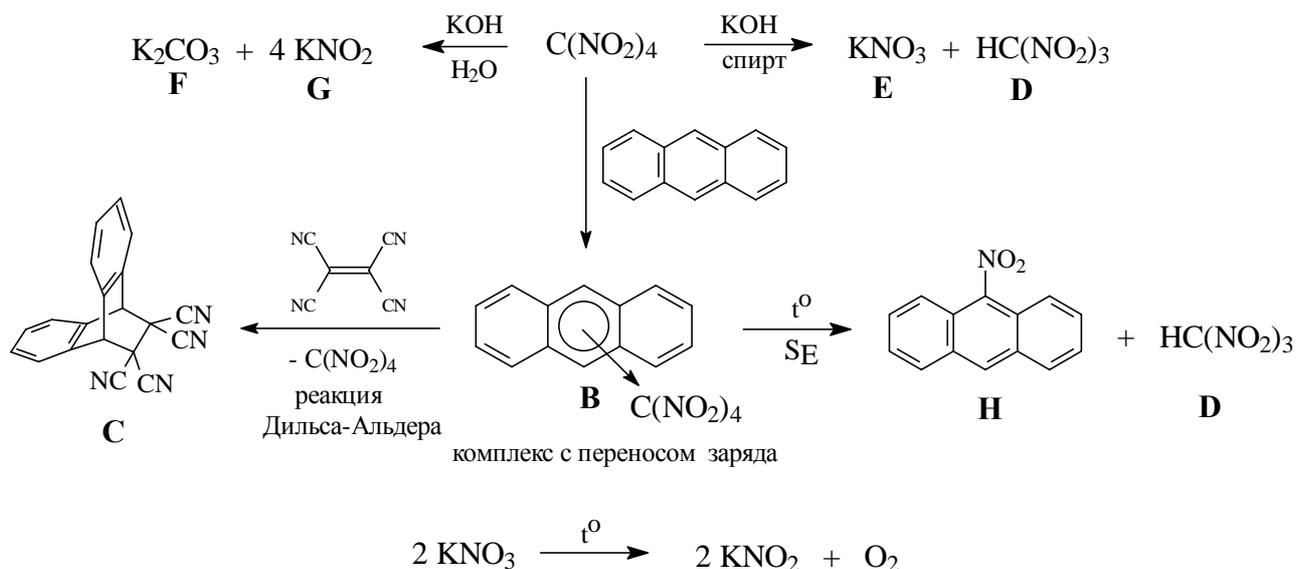
Реакционные продукты будут представлять раствор PCl₅ (в молекулярной форме) в SCl₂ (раствор может содержать избыток хлора).

9. Еще возможны соединения P₄S₆; P₄S₈; P₄S₉.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

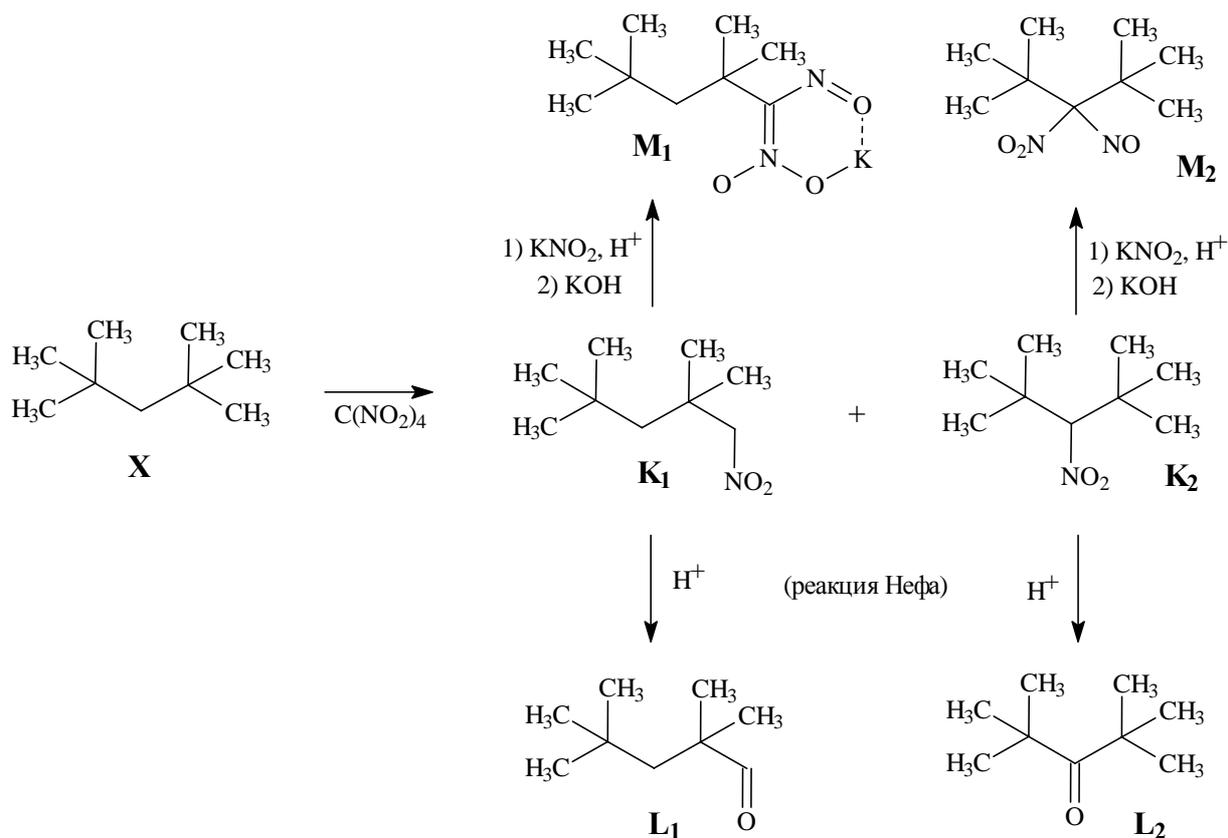
Задача 1 (автор С.А.Серяков)

1. Из последовательности превращений $A \rightarrow B \rightarrow C$ можно предположить, что **B** – аддукт антрацена с **A**, который при добавлении активного диенофила (тетрацианэтилена) обратимо отщепляет нековалентно связанное соединение **A**, образуя стабильный продукт **C** (валовой состав **C** соответствует продукту присоединения тетрацианэтилена к антрацену). Отсюда можно вывести формулу **A**: $A = B (C_{15}H_{10}N_4O_8) + C_6N_4 - C (C_{20}H_{10}N_4) = CN_4O_8$. Единственным устойчивым изомером такого состава является тетранитрометан (т.е. $A = C(NO_2)_4$). Аналогично, легко определяется структура соединения **D**, образующегося при нагревании комплекса антрацена с тетранитрометаном: $D = B (C_{15}H_{10}N_4O_8) - H (C_{14}H_9NO_2) = CHN_3O_6$. **H** – продукт нитрования антрацена, **D** – тринитрометан. При нагревании **A** со спиртовым раствором щелочи образуется **D** и **E**. Даже не зная этой реакции, можно определить, что $E = A + KOH - D = CN_4O_8 + KOH - CHN_3O_6 = KNO_3$. При нагревании KNO_3 разлагается с образованием KNO_2 и O_2 , т.е. $G = KNO_2$. Действительно, при действии KOH в водном растворе тетранитрометан образует карбонат и нитрит калия.



Нагревание **A** с алканом приводит к продуктам свободнорадикального мононитрования алкана **K**. Образование двух изомеров свидетельствует о наличии двух типов протонов в исходном алкане. Об их характере можно судить по тому, что кислоты расщепляют изомерные нитропроизводные **K** до карбонильных соединений **L** (при гидролизе нитроалканов эпоксиды не образуются) с разной скоростью. Поэтому можно сказать, что **X** содержит только первичные и вторичные эквивалентные атомы углерода. (Изомерные соединения $C_9H_{18}O$ не могут быть алиловыми спиртами, эпоксидами или циклоалканами вследствие их неустойчивости в кислой среде и невозможности образования из нитропро-

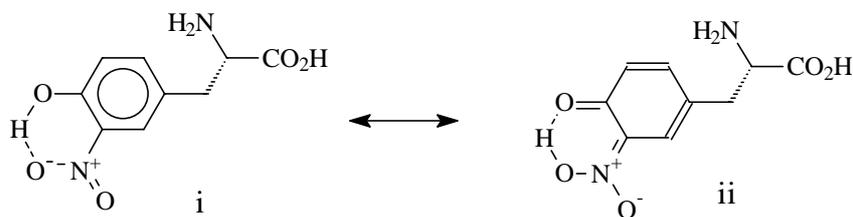
изводных). Единственным изомерным алканом C_9 , подходящим под указанные условия, является 2,2,4,4-тетраметилпентан (**X**). Тогда схема выглядит так:



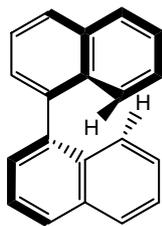
Окраска **M**₁ обусловлена наличием системы сопряженных связей; соединение **M**₂ окрашено в характерный для нитропроизводных зеленый цвет.

2. Отсутствие окраски означает, что с нитрогруппой связан третичный углеродный радикал.

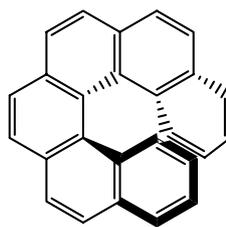
3. Окраска обусловлена вкладом хиноидной структуры (ii), образованию которой способствует внутримолекулярная водородная связь в (i):



4. Примеры таких молекул:



1,1'-бинафтил

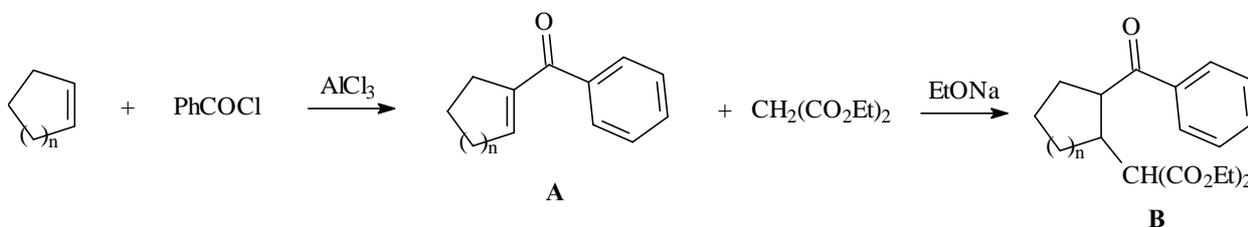


гексагелицен

Задача 2 (Решетова М. Д., Трушков И. В.)

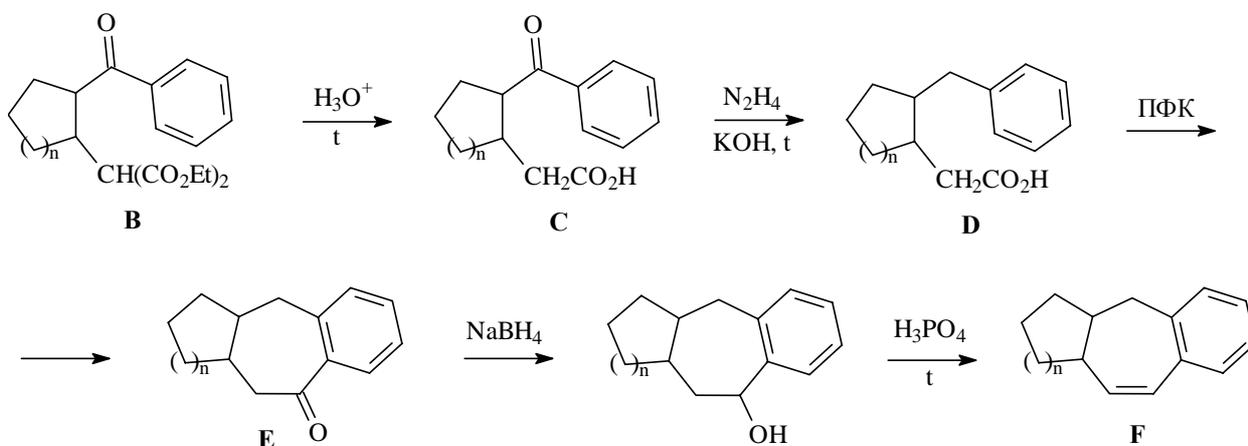
Среди углеводородов синяя окраска характерна только для производных азулена, содержащих конденсированные пяти- и семичленные циклы. Очевидно, ароматическое азуленовое производное образуется при дегидрировании одного из соединений **F** над платиной. Логично предположить, что этим соединением не может быть **F₆**, которое при дегидрировании циклогексанового кольца дает соответствующее производное бензола. Третий углеводород, отличающийся на два атома углерода, не дегидрируется, поскольку при этом должно образоваться антиароматическое соединение.

Рассмотрим теперь схему синтеза. Первая стадия – реакция ацилирования алкенов по Фриделю-Крафтсу (реакция Кондакова). Анион малонового эфира присоединяется к полученным ненасыщенным кетонам по Михаэлю:



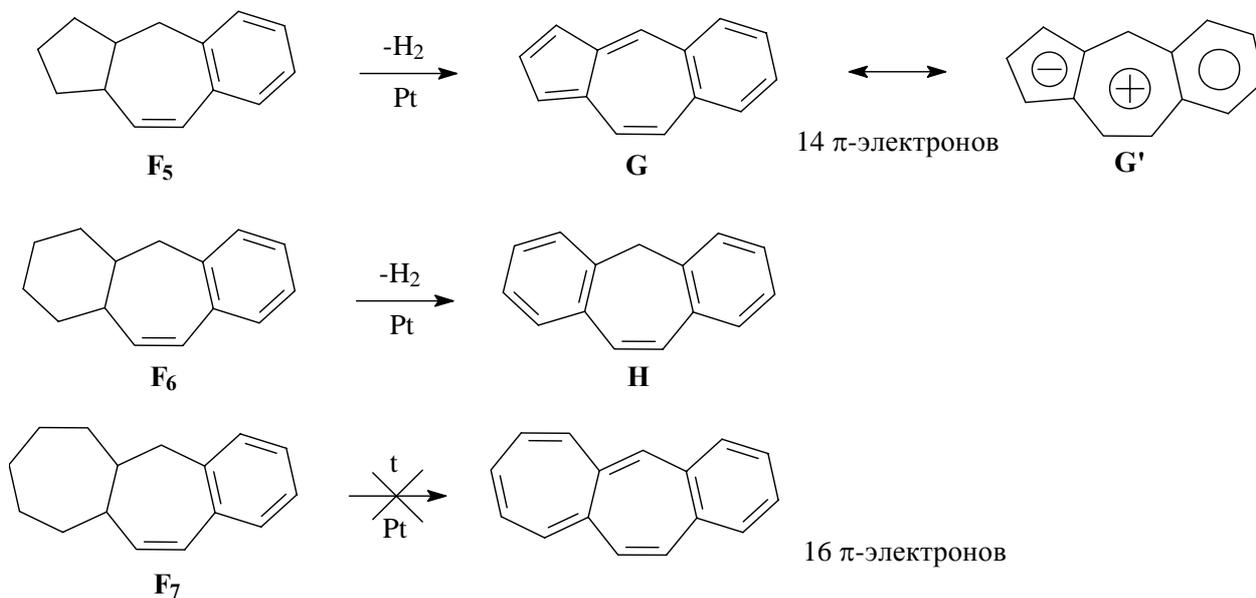
<В зависимости от условий ацилирование алкенов по Кондакову дает либо ненасыщенные кетоны (преимущественно, особенно при нагревании), либо кетохлориды, являющиеся продуктами присоединения ацилхлорида к алкену. Действием аниона малонового эфира такой кетохлорид также превращается в соединение **B**. Оба варианта ответа рассматриваются как правильные.>

Последующие стадии достаточно ясны; они ведут к образованию трех трициклических соединений:

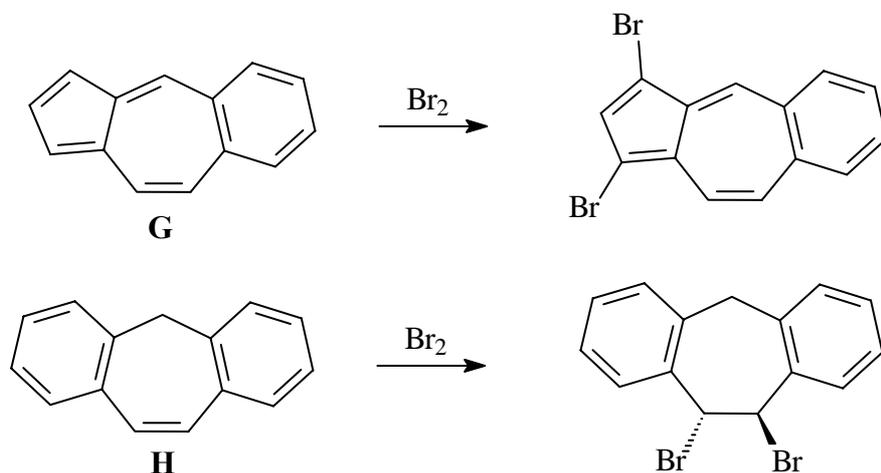


Поскольку центральный цикл содержит 7 атомов углерода, ясно, что производное азулена образуется из **F₅**. Соединение **F₆** превращается в дибензоциклогептатриен; в обоих случаях движущей силой дегидрирования является процесс ароматизации (для **F₅** - всей молекулы;

для **F₆** - шестичленного цикла). Поскольку дегидрирование **F₇** ведет к образованию не ароматического, а антиароматического соединения, реакция является термодинамически невыгодной и не реализуется.



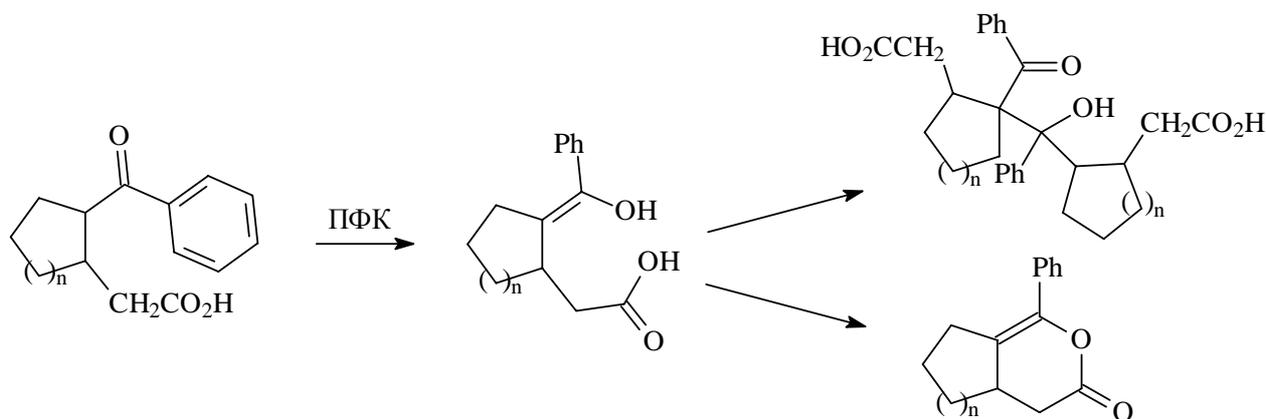
2. Соединение **H** при действии брома образует дибромид в результате обычной реакции электрофильного присоединения. Напротив, соединение **G** реагирует с бромом по реакции ароматического электрофильного замещения. Реакция протекает достаточно легко вследствие вклада биполярной структуры азулена **G'**. Вклад этой структуры определяет и место атаки электрофила:



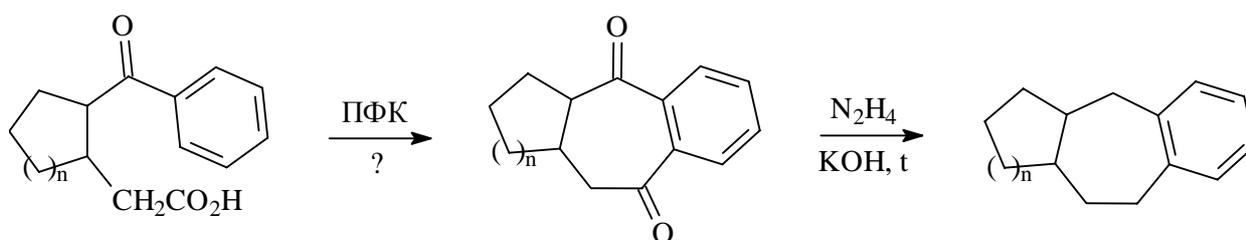
Молекулярные формулы дибромидов: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$ и $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Содержание брома в первой молекуле равно $(2 \times 80) \times 100 / (14 \times 12 + 8 + 2 \times 80) = 47,62\%$, а во второй молекуле – $45,45\%$. Разница в процентном содержании брома составляет $2,17\%$.

3. Нельзя. Во-первых, соединения **C**, в отличие от **D**, дезактивированы по отношению к реакциям электрофильного замещения и будут вступать в реакцию только в жестких усло-

Напротив, алкилкетоны под действием сильных кислот достаточно легко вступают в реакции конденсации, образуя смесь продуктов, например:

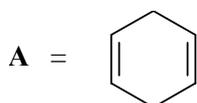


Во-вторых, даже если некоторая часть молекул прореагирует по Фриделю-Крафтсу, образовавшийся дикетон при восстановлении по Кижнеру-Вольфу превратится не в **Е**, а в соответствующее насыщенное производное:



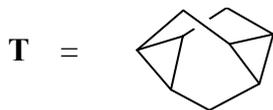
Задача 3 (автор Д. А. Малышев)

Соединение **А** имеет три степени ненасыщенности, т.е. может представлять собой гексатриен, циклогексадиен, бициклогексен или трициклогексан. Из данных ЯМР для соединения **А** следует, что оно содержит 4 атома водорода одного типа и 4 атома другого типа. Этому условию удовлетворяет только 1,4-циклогексадиен.

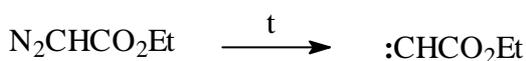


Определение структуры **Т** – более сложная задача. Из схемы его синтеза ясно, что циклогексановое кольцо по-прежнему присутствует в молекуле, поскольку ни на одной из стадий не используются реагенты, ведущие к разрыву С-С связи. Три дополнительных атома углерода, очевидно, вносят в молекулу diazomethane, CH_2N_2 , (один атом) и diazoacetic ester (два атома). Поскольку **В** подвергается щелочному гидролизу, этими двумя атомами не являются атомы углерода этильной группы ($\text{N}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$). Последней стадией синтеза **Т** является восстановление карбонильной группы по Кижнеру-Вольфу. Следовательно, про-

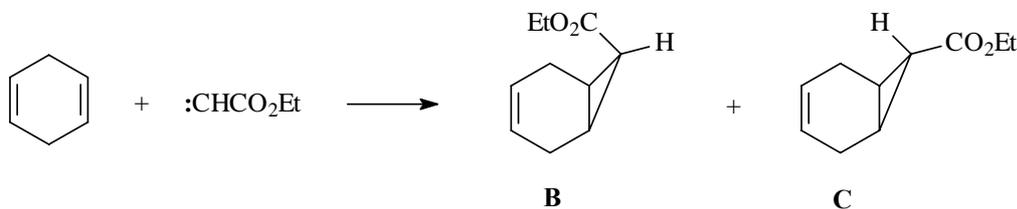
дукт **T** содержит хотя бы одну группу CH_2 . Однако, согласно условию, в этой молекуле имеется 6 атомов водорода одного типа и 6 атомов другого типа. Иначе говоря, молекула содержит не одну, а три группы CH_2 . Можно предположить, что две группы CH_2 1,4-циклогексадиена остались неизменными, тогда еще 6 атомов водорода входят в состав шести групп CH , причем молекула имеет такую симметрию, что группы CH и группы CH_2 идентичны. Это позволяет определить структуру триастерана:



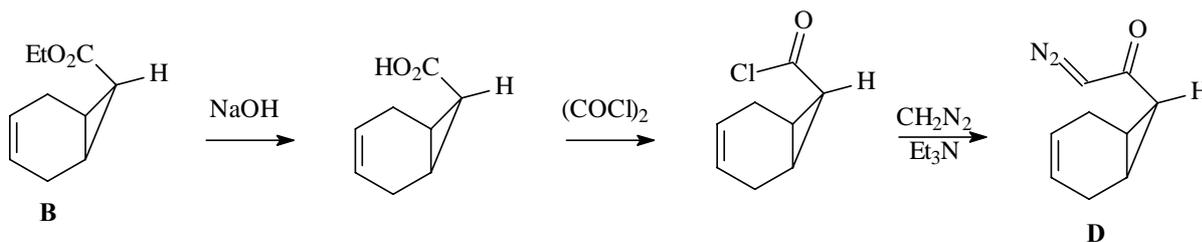
Правильность этого определения подтверждается синтезом. Диазосоединения термически неустойчивы; при нагревании они отщепляют молекулу азота с образованием карбена:



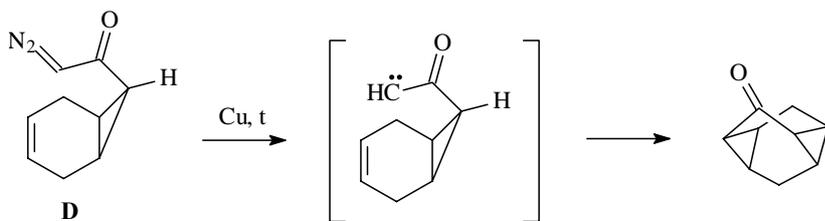
Существует две формы карбенов: синглетная и триплетная. В первой два электрона занимают одну p -орбиталь, а еще одна орбиталь остается свободной; во второй форме на каждой орбитали располагается по одному электрону (бирадикальная форма). Когда реакции образования карбенов катализируются медью, образуется только синглетный карбен, который реагирует с 1,4-циклогексадиеном с образованием циклопропановых производных **B** и **C**, отличающихся ориентацией этоксикарбонильной группы по отношению к циклогексеновому фрагменту (эндо- для **B**, экзо- для **C**).



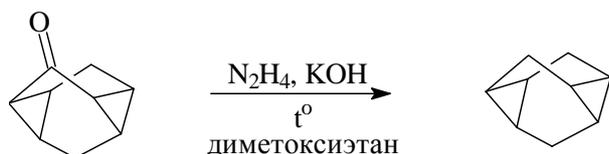
Экзо-изомер **C** термодинамически стабильнее, чем эндо-изомер **B**, поскольку в нем отсутствует отталкивание между этоксикарбонильной группой и атомами водорода циклогексенового фрагмента. Поэтому **C** образуется в большем количестве, чем **B**. Щелочной гидролиз сложного эфира дает карбоновую кислоту, которая превращается последовательно в хлорангидрид и диазокетон **D**:



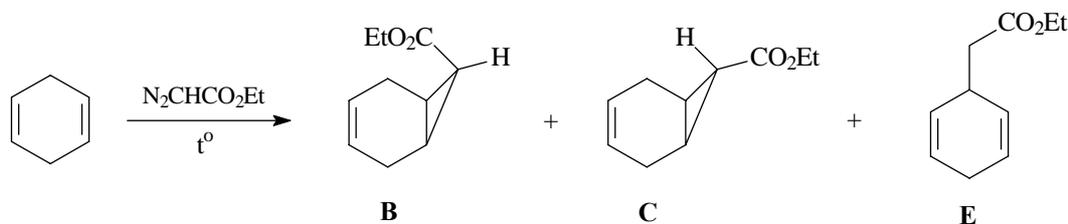
При нагревании диазокетона в присутствии меди образуется синглетный карбен, который внутримолекулярно атакует вторую двойную связь:



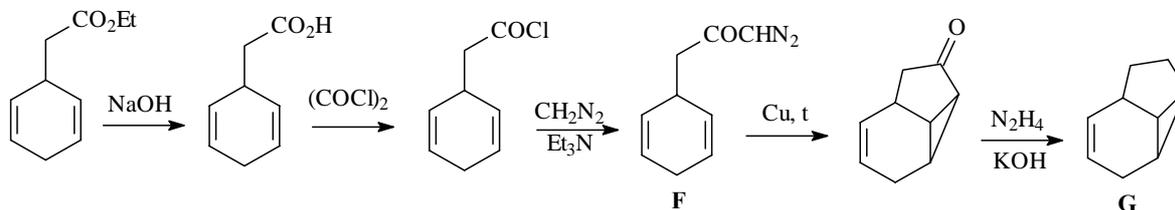
Нагревание с гидразином и основанием ведет к восстановлению полученного кетона в соответствующий углеводород (триастеран):



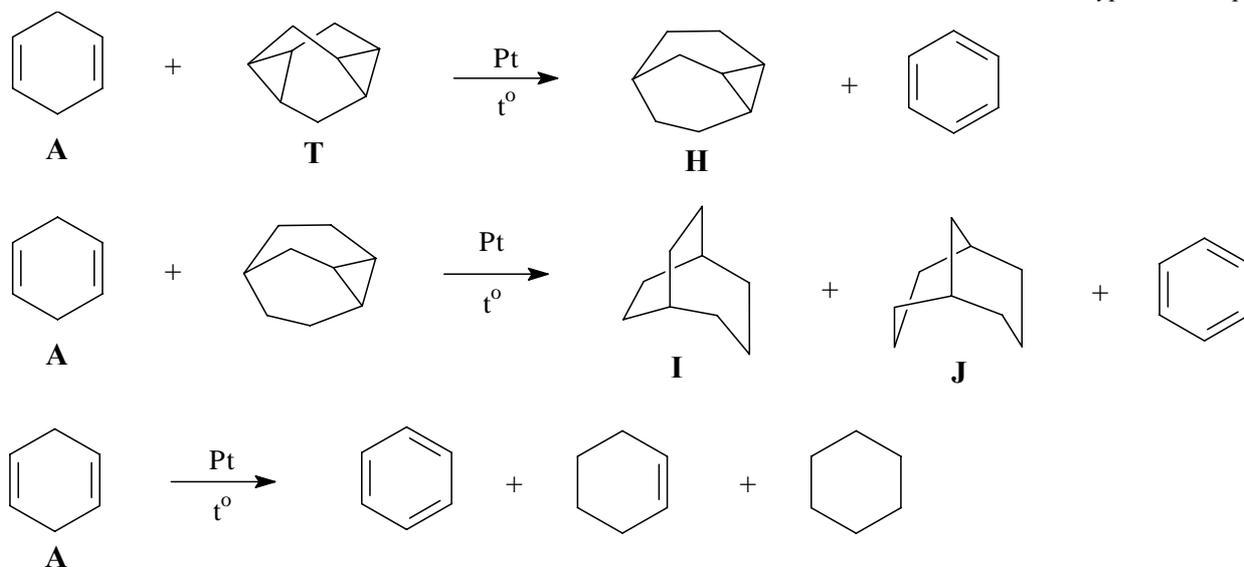
При некатализируемом термоллизе диазоуксусного эфира происходит образование как синглетного, так и триплетного карбена. Поэтому наряду с **B** и **C** образуется продукт внедрения триплетного карбена (бирадикала) по аллильной связи С-Н:



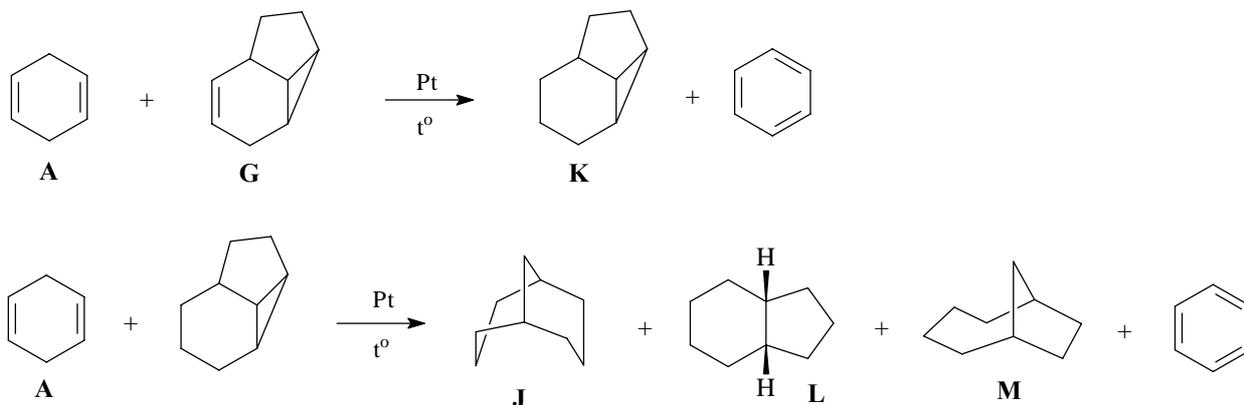
Дальнейшие превращения **E** осуществляются согласно схеме:



Известно, что 1,4-циклогексадиен при нагревании в присутствии платины подвергается дегидрированию, отщепляя молекулу водорода. В запаянной ампуле выделившийся водород вступает в реакцию гидрирования ненасыщенных соединений. Двойная связь С=С гидрируется легче, чем циклопропаны, однако в указанных условиях дегидрирования циклогексадиена легко реагируют обе функции. Поэтому при нагревании триастерана и 1,4-циклогексадиена протекают следующие реакции:

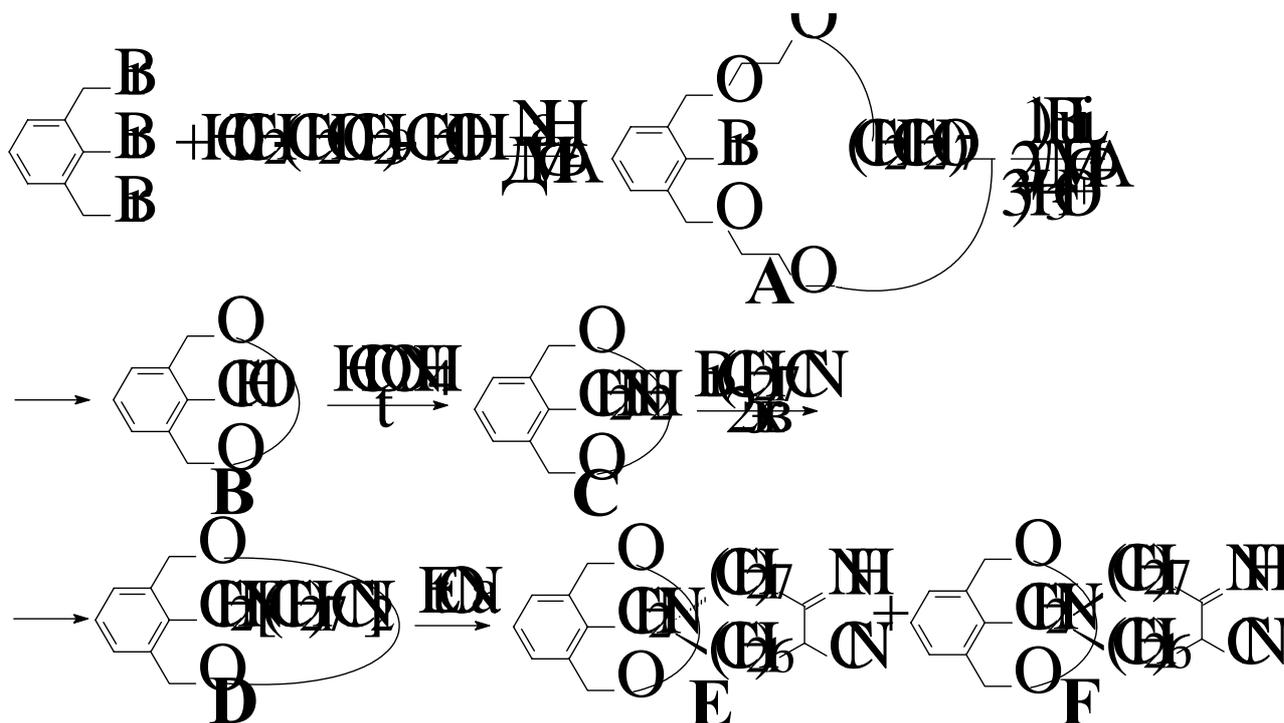


Реакция диспропорционирования циклогексадиена с образованием бензола и циклогексана (через промежуточное образование циклогексена) является основным процессом в данных условиях, поэтому триастеран реагирует лишь частично. Аналогично, при нагревании **A** и **G** восстановление последнего соединения протекает лишь частично из-за конкурентного гидрирования циклогексадиена. При этом образуются **J**, **K**, **L** и **M**.

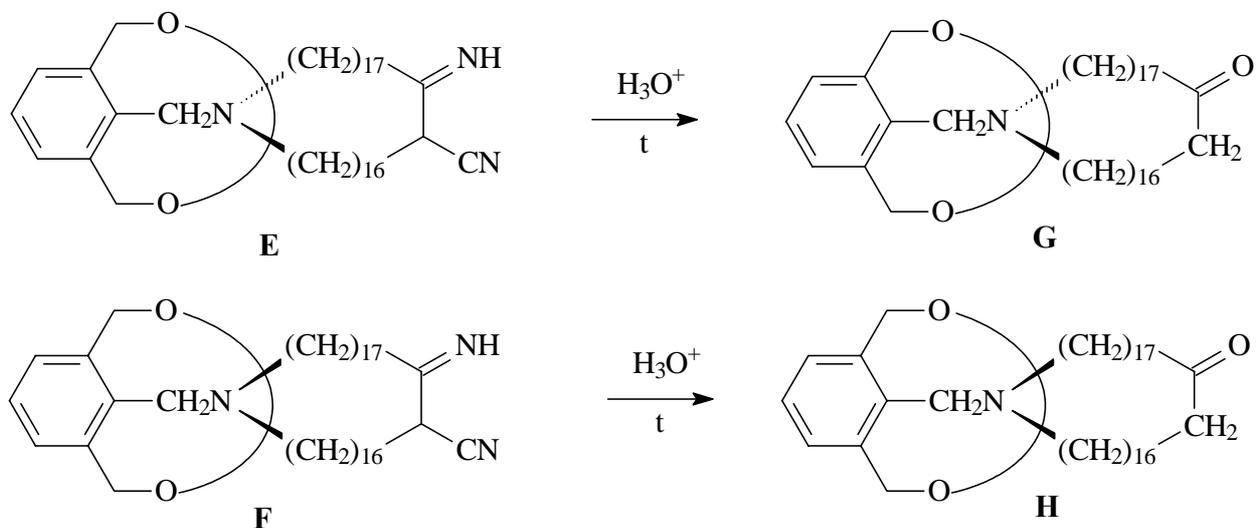


Задача 4 (авторы С. Дышловой, И. В. Трушков)

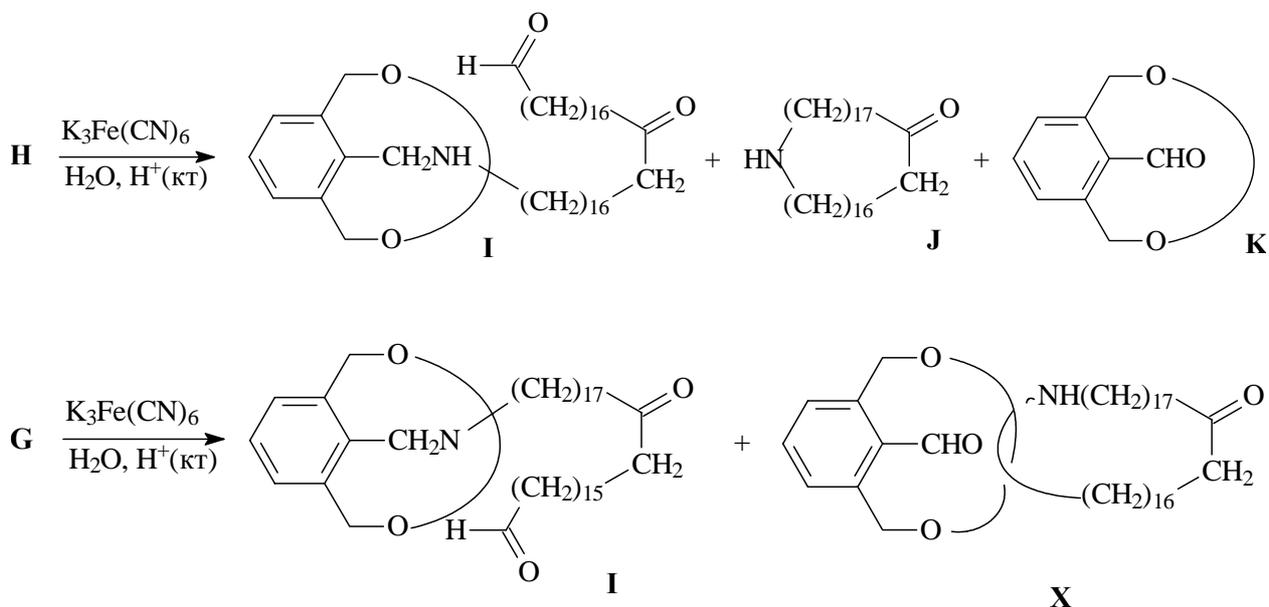
1. Схема синтеза:



Соединение **D** существует в виде смеси превращающихся друг в друга конформационных изомеров, когда две N-алкильные группы расположены по одну и по разные стороны краун-эфирного цикла. Циклизация динитрила под действием основания (реакция Торпа-Циглера) приводит к двум изомерным продуктам **E** и **F**, отличающимся расположением одного цикла относительно другого. Гидролиз этих аддуктов ведет к соответствующим кетокислотам, которые при нагревании декарбоксилируются.

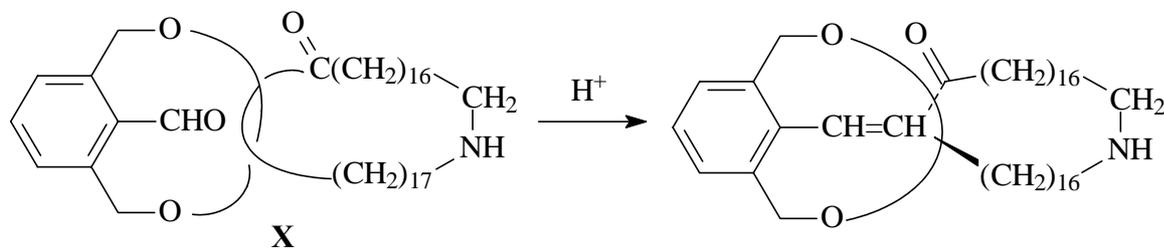


Известно, что $K_3Fe(CN)_6$ является эффективным одноэлектронным окислителем. В синтезированных молекулах **G** и **H** наиболее легко окисляемым центром является аминогруппа. При взаимодействии с $K_3Fe(CN)_6$ эти молекулы превращаются в катион-радикалы, которые в условиях реакции подвергаются расщеплению связи C-N. Поскольку соединения **G** и **H** имеют две неравноценные связи C-N, в обоих случаях образуется смесь продуктов:



2. **X** принадлежит к классу катенанов (от латинского *catena* – цепь). Особенность этих систем в том, что макроциклические молекулы соединены между собой без образования химической связи.

3. В условиях сильного разбавления межмолекулярные реакции протекают заметно медленнее, чем внутримолекулярные. Вторичный амин не образует стабильный продукт при реакции с ароматическим альдегидом (полуаминали неустойчивы, а енамины не образуются). Однако в соединении **X** имеется еще кетогруппа, а два «волшебных кольца» легко вращаются друг относительно друга. Кислота катализирует реакцию альдольно-кетоновой конденсации между альдегидом и енольной формой кетона:



Продукт не является катенаном, поскольку два цикла соединены между собой химической связью.

4. Энтропийный фактор делает более предпочтительным образование менее симметричного изомера **F**. Кроме того, липофильный алкилбромид $Br(CH_2)_{17}CN$ лучше взаимодейству-

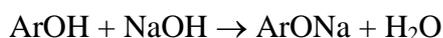
ет с липофильным остатком $(\text{CH}_2)_{17}\text{CN}$ продукта моноалкилирования, чем с краун-эфирным фрагментом $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x$, что также ведет к предпочтительному образованию **F**. На соотношение продуктов будет оказывать влияние растворитель, в котором проводится циклизация.

5. Поскольку катализируемая основанием конденсация динитрила **D** может проходить как внутримолекулярно, так и межмолекулярно, для того, чтобы направить реакцию в желаемом направлении, последнюю проводят в условиях высокого разбавления (метод Циглера), медленно прибавляя малые количества динитрила к раствору основания при интенсивном перемешивании.

Задача 5 (автор И. В. Трушков)

1. Дендролазин оптически неактивен. Можно предположить, что он не содержит асимметрических центров, поскольку природные соединения с хиральными центрами обычно не являются рацематами и оптически активны. Молекула дендролазина содержит один атом кислорода. Это может быть спирт, фенол, простой эфир, карбонильное соединение... Установливаем функциональную группу с помощью качественных реакций.

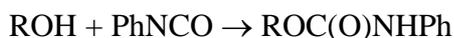
А) **D** не растворяется в щелочах. В молекуле нет фенольной группы.



Б) **D** не растворяется в кислотах. Скорее всего, это не простой эфир (данный вывод не является однозначным).

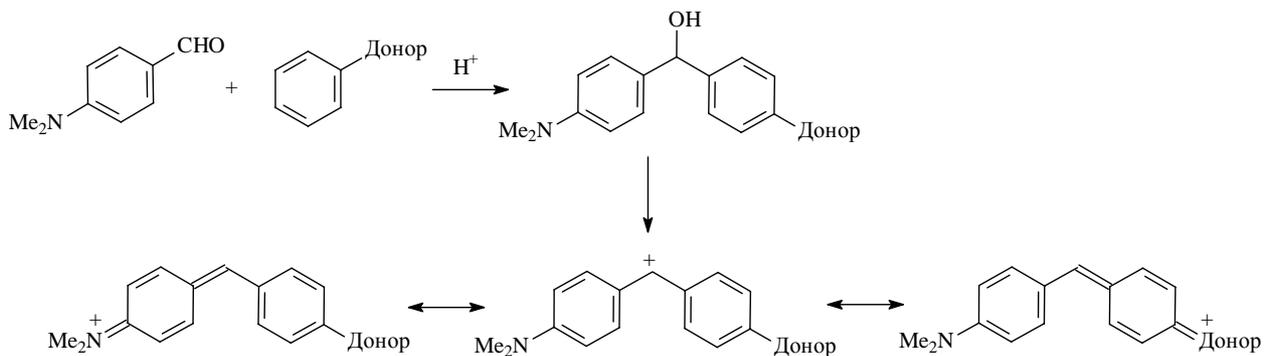
В) Он не реагирует с гидразином. В молекуле не присутствует карбонильная функция (кетон или альдегид). $\text{RR}'\text{C}=\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{RR}'\text{C}=\text{NNH}_2$.

Г) **D** не реагирует с фенилизотиоцианатом. В молекуле нет спиртовой группы.



Д) Полимеризация при хранении и при действии сильных кислот свидетельствует о наличии в молекуле $\text{C}=\text{C}$ связей. Гидрирование ведет к получению тетрагидро- и октагидропроизводных, хотя суммарная ненасыщенность молекулы равна 5. Следовательно, молекула содержит цикл и четыре неравноценные кратные связи (две из них гидрируются легче, чем две оставшиеся).

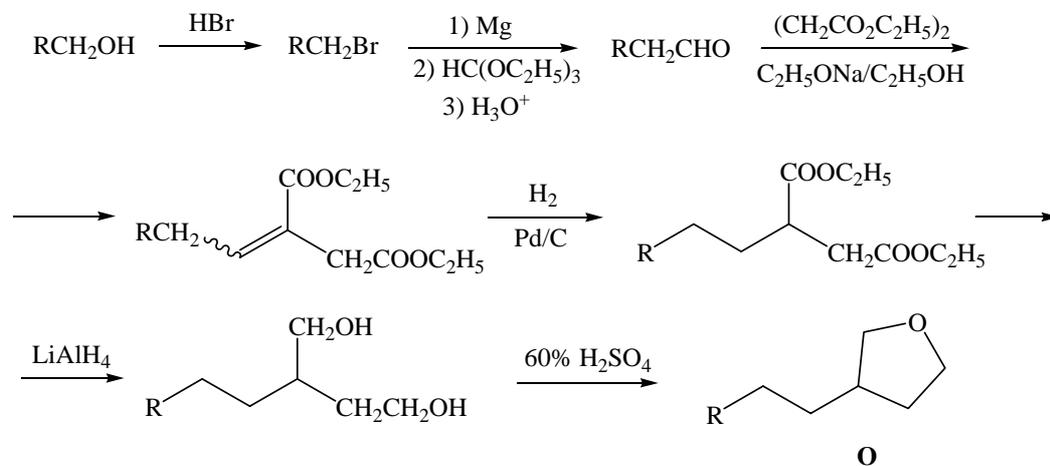
Е) Реакция с реактивом Эрлиха характерна для высокоактивных ароматических соединений (анилины, фенолы, индолы, пирролы, фураны).



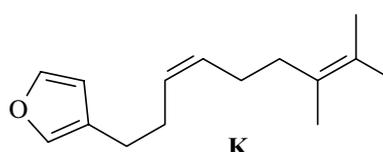
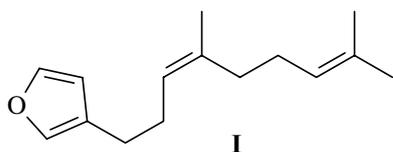
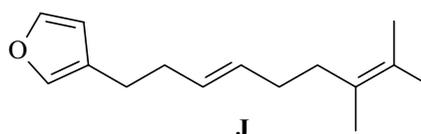
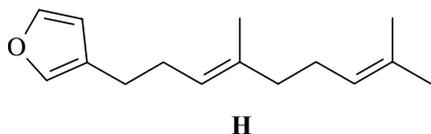
В сочетании с предыдущими качественными реакциями это позволяет предположить, что дендролазин представляет собой замещенный фуран, боковая цепь (цепи) которого содержит две двойные связи.

Ж) Наличие в продуктах его озонлиза ацетона свидетельствует о присутствии группировки $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$, а левулинового альдегида – о наличии фрагмента $=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$. Поскольку в боковой цепи имеются две двойные связи, эти группировки имеют общую двойную связь. При этом возможны две последовательности: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=$ или $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$.

Для определения места замещения в фурановом цикле и углеродного скелета заместителя рассмотрим схему встречного синтеза.

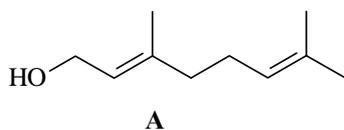


Встречный синтез показывает, что молекула дендролазина представляет собой фуран с заместителем в положении 3. Поскольку заместитель связан с фурановым циклом через группу $-\text{C}-\text{C}-$, из возможных изомеров состава $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, содержащих определенные ранее фрагменты, приведенным условиям удовлетворяют только следующие структуры:



Структуры **J** и **K** не удовлетворяют условию невозможности провести селективное гидрирование с образованием дигидропроизводного, поскольку гидрирование дизамещенной двойной связи $C=C$ протекает намного быстрее, чем гидрирование более затрудненной тетразамещенной двойной связи. Следовательно, структура дендролазина описывается формулами **H** или **I**.

После проведения качественных реакций, гидрирования и озонлиза выделенного соединения авторы предположили, что **D** имеет структуру **H**, поскольку формула $C_{15}H_{22}O$ и наличие указанных фрагментов при озонлизе свидетельствуют о том, что молекула дендролазина представляет собой сесквитерпен, т.е. образована из трех молекул изопрена, а большинство таких производных имеют *E*-геометрию двойной связи. Поэтому в качестве исходного вещества **A** они использовали гераниол:



Доказать, что соединения **A** и **D** действительно представляют собой *E*-изомеры на основании приведенных в условии задачи данных невозможно. Для этого требуются дополнительные эксперименты.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы С.А. Можаров, И.А. Тюльков)

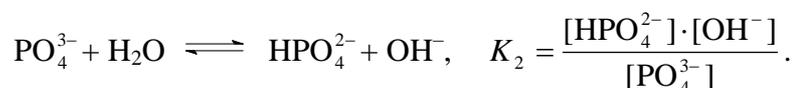
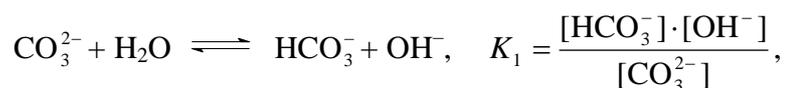
1. Рассчитаем начальные концентрации анионов:

$$V_{\text{р-ра}} = 10 + 0,106 = 10,106 \text{ (л)},$$

$$C_0(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{106 \cdot 0,85 \cdot 0,1}{106 \cdot 10,106} = 0,00841 \text{ М},$$

$$C_0(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{106 \cdot 0,85 \cdot 0,15}{164 \cdot 10,106} = 0,00815 \text{ М}.$$

Гидролиз анионов и соответствующие константы равновесия:



Умножив числитель и знаменатель на $[\text{H}^+]$, можно выразить K_1 и K_2 через известные постоянные:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4},$$

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,5 \cdot 10^{-13}} = 2,86 \cdot 10^{-2}.$$

Для определения равновесных концентраций ионов потребуется еще два уравнения, выражающих материальный баланс по фосфору и углероду:

$$C_0(\text{PO}_4^{3-}) = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}],$$

$$C_0(\text{CO}_3^{2-}) = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-].$$

Концентрация гидроксид-ионов составляет $10^{-(14-11,83)} = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Подставляя в приведенные выше выражения известные величины, получаем систему уравнений:

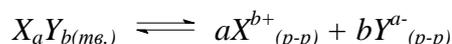
$$\begin{cases} \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot 6,76 \cdot 10^{-3}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 2,13 \cdot 10^{-4}, \\ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot 6,76 \cdot 10^{-3}}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 2,86 \cdot 10^{-2}, \\ [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 0,00815, \\ [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 0,00841. \end{cases}$$

Решая систему, получаем: $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{HCO}_3^-] = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ М}$,
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,59 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

2. Определение возможного состава осадка сводится к проверке условий осаждения всех малорастворимых веществ, которые могут образоваться в ходе обменных реакций (MeCO_3 , $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeHPO_4 , $\text{Me}(\text{OH})_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$). Если произведение начальных концентраций ионов в соответствующих степенях больше значения произведения растворимости, то выпадает осадок. Для нахождения ПР из имеющихся данных необходимо воспользоваться уравнением изотермы химической реакции:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

Для реакций растворения осадка:



произведение растворимости является константой равновесия. Следовательно,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \text{ПР}.$$

При этом $\Delta_r G^\circ = a\Delta_f G^\circ(X^{b+}) + b\Delta_f G^\circ(Y^{a-}) - \Delta_f G^\circ(X_a Y_b)$.

Рассчитаем $\Delta_r G^\circ$ растворения фосфата кальция, используя табличные данные:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) &= 3\Delta_f G^\circ(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta_f G^\circ(\text{PO}_4^{3-}) - \Delta_f G^\circ(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \\ &= -3 \cdot 552,76 - 2 \cdot 1018,81 + 3884,95 = 189,05 \text{ (кДж/моль)}, \end{aligned}$$

$$\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = e^{-\frac{189,05 \cdot 1000}{8,314 \cdot 298}} = 7,27 \cdot 10^{-34}.$$

Проводя аналогичные расчеты, получаем остальные значения ПР:

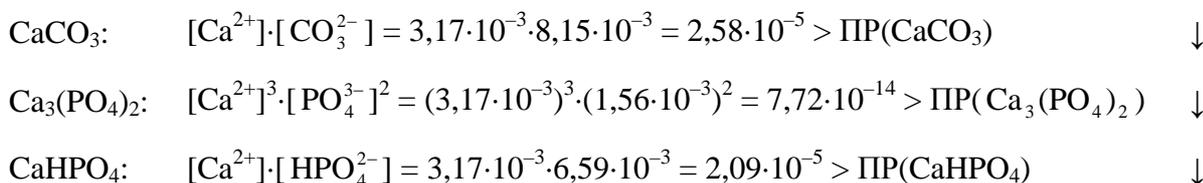
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | CaHPO_4 | CaCO_3 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | MgHPO_4 | MgCO_3 | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ |
|------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| $7,27 \cdot 10^{-34}$ | $1,42 \cdot 10^{-6}$ | $3,84 \cdot 10^{-9}$ | $5,34 \cdot 10^{-6}$ | $1,77 \cdot 10^{-21}$ | $1,31 \cdot 10^{-2}$ | $1,71 \cdot 10^{-5}$ | $1,53 \cdot 10^{-11}$ |

Начальные концентрации катионов:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,5 \cdot 8 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{10}{10,106} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,5 \cdot 8 \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{10}{10,106} = 7,92 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Проверяем условия осаждения:



$$\text{Ca(OH)}_2: [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 3,17 \cdot 10^{-3} \cdot (6,76 \cdot 10^{-3})^2 = 1,44 \cdot 10^{-7} < \text{ПР}(\text{Ca(OH)}_2)$$

$$\text{MgCO}_3: [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 7,92 \cdot 10^{-4} \cdot 8,15 \cdot 10^{-3} = 6,45 \cdot 10^{-6} < \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$$

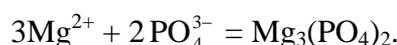
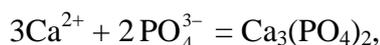
$$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2: [\text{Mg}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (7,92 \cdot 10^{-4})^3 \cdot (1,56 \cdot 10^{-3})^2 = 1,21 \cdot 10^{-15} > \text{ПР}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) \quad \downarrow$$

$$\text{MgHPO}_4: [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] = 7,92 \cdot 10^{-4} \cdot 6,59 \cdot 10^{-3} = 5,21 \cdot 10^{-6} < \text{ПР}(\text{MgHPO}_4)$$

$$\text{Mg(OH)}_2: [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 7,92 \cdot 10^{-4} \cdot (6,76 \cdot 10^{-3})^2 = 3,62 \cdot 10^{-8} > \text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2) \quad \downarrow$$

Возможный состав осадка: CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, Mg(OH)_2 .

3. Исходя из допущения, осадок будет состоять только из ортофосфатов кальция и магния:



Пусть осадилось x моль Ca^{2+} и y моль Mg^{2+} . Используя условие равновесия осадок – раствор, получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} \left(C_o(\text{Ca}^{2+}) - x \right)^3 \cdot \left(C_o(\text{PO}_4^{3-}) - \frac{2}{3}x - \frac{2}{3}y \right)^2 = \text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2), \\ \left(C_o(\text{Mg}^{2+}) - y \right)^3 \cdot \left(C_o(\text{PO}_4^{3-}) - \frac{2}{3}x - \frac{2}{3}y \right)^2 = \text{ПР}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2). \end{cases}$$

Судя по небольшим значениям произведений растворимости фосфатов, осаждение можно считать достаточно полным, то есть $x \approx C_o(\text{Ca}^{2+})$, $y \approx C_o(\text{Mg}^{2+})$. Сопоставляя начальные концентрации ионов, видно, что фосфат-ионы находятся в избытке. Поэтому $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ существенно меньше $[\text{PO}_4^{3-}]$. Таким образом, при расчете $[\text{PO}_4^{3-}]$ можно пренебречь отличием x от $C_o(\text{Ca}^{2+})$ и y от $C_o(\text{Mg}^{2+})$. При этом система уравнений существенно упрощается:

$$\begin{cases} \left(C_o(\text{Ca}^{2+}) - x \right)^3 \cdot \left(C_o(\text{PO}_4^{3-}) - \frac{2}{3}C_o(\text{Ca}^{2+}) - \frac{2}{3}C_o(\text{Mg}^{2+}) \right)^2 = \text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2), \\ \left(C_o(\text{Mg}^{2+}) - y \right)^3 \cdot \left(C_o(\text{PO}_4^{3-}) - \frac{2}{3}C_o(\text{Ca}^{2+}) - \frac{2}{3}C_o(\text{Mg}^{2+}) \right)^2 = \text{ПР}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2). \end{cases}$$

$$\begin{cases} (3,17 \cdot 10^{-3} - x)^3 \cdot (5,51 \cdot 10^{-3})^2 = 7,27 \cdot 10^{-34}, \\ (7,92 \cdot 10^{-4} - y)^3 \cdot (5,51 \cdot 10^{-3})^2 = 1,77 \cdot 10^{-21}. \end{cases}$$

Решая систему, получаем остаточные концентрации катионов:

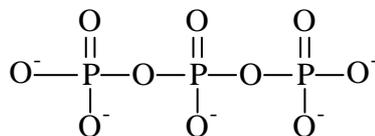
$$[\text{Ca}^{2+}] = 3,17 \cdot 10^{-3} - x = 2,88 \cdot 10^{-10} \text{ М},$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 7,92 \cdot 10^{-3} - y = 3,88 \cdot 10^{-6} \text{ М}.$$

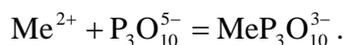
Возможность выпадения CaCO_3 :

$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 2,88 \cdot 10^{-10} \cdot 0,00841 = 2,42 \cdot 10^{-12} < \text{ПР} (CaCO_3)$. Осаждение карбоната кальция при этих условиях невозможно.

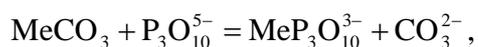
4. Структурная формула триполифосфат-иона:



Действие Calgon вряд ли можно объяснить переходом карбонатов и фосфатов в соответствующие хорошо растворимые кислые соли. Для такого превращения необходима кислая среда, что не может реализоваться в растворе Calgon, содержащего значительное количество соды. Логичным является предположение о комплексообразовании. Действительно, триполифосфат связывает ионы кальция и магния в растворимые комплексные соединения:



Учитывая обратимость ионных реакций в растворе, Calgon также обеспечивает растворение свежесосажденного осадка:



Устойчивые растворимые комплексы с ионами кальция и магния образуют и другие полифосфаты, например, гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$. Можно использовать Трилон Б – динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), – образующий прочные комплексы со всеми многозарядными катионами. Для устранения жесткости из экологических соображений все чаще применяются цеолиты, их действие основано на ионном обмене.

Принципиально другой метод – это борьба с образовавшейся накипью. Для этого заботливые хозяйки чаще всего применяют лимонную кислоту, эффективно растворяющую известь и практически не взаимодействующую с металлическими деталями стиральных машин.

Задача 2 (автор В.А. Емельянов)

1. Как следует из названия, комплекс А имеет состав $(\text{NH}_4)_x[\text{RuNOCl}_5]$, причем x – целое число. Две линии в спектре ЯМР ^{14}N его раствора, очевидно, отвечают координированной нитрозогруппе и иону аммония. Соотношение интенсивностей этих линий ($I_2/I_1 = 2$) показывает, что одной из азотсодержащих частиц в два раза больше, чем другой, откуда

$x = 2$. Таким образом, **A** - $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_5]$. Соединение имеет ионную структуру, построенную из катионов аммония и октаэдрических анионов $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$, содержащих практически линейную группировку (RuNO).

Из данных ИК спектроскопии следует, что все описанные вещества содержат координированную нитрозогруппу. В спектрах ЯМР ^{14}N ей соответствует линия в области химсдвигов $-20 \div -40$ м.д. Все продукты, кроме **A**, содержат еще одну линию в очень узком интервале химсдвигов $-408 \div -410$ м.д., положение которой на 55 м.д. отличается от химсдвига иона аммония. Учитывая также, что вещество **B** получено при взаимодействии **A** с аммиаком, эту линию следует отнести к координированным молекулам аммиака в продуктах **B–D**. Соотношение интенсивностей линий в спектрах ЯМР показывает, что все эти соединения содержат по 4 этих лиганда. Следовательно, все они являются нитрозотетраамминами и фрагмент $(\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4)$, образующийся в реакции [1], сохраняется в ходе дальнейших превращений. Если предположить, что в ходе реакций степень окисления рутения не меняется, то заряд на этом фрагменте (+3) легко вычисляется, исходя из состава **A**. Масса фрагмента $(\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4)$ составляет 199,1 а.е.м.

Рассчитаем молекулярные массы комплексов:

$$\mathbf{A} - (\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_5] - 18 \cdot 2 + 101,1 + 30 + 35,45 \cdot 5 = 344,35 \text{ а.е.м.};$$

$$\mathbf{B} - 344,35 \cdot 1,000 / (2,000 \cdot 0,6) = 286,96 \text{ а.е.м.};$$

$$\mathbf{B} - 286,96 \cdot 1,190 / 1,000 = 341,48 \text{ а.е.м.};$$

$$\mathbf{Г} - 286,96 \cdot 1,064 / 1,000 = 305,33 \text{ а.е.м.};$$

$$\mathbf{D} - 341,48 \cdot (1 - 0,1234) = 299,34 \text{ а.е.м.};$$

Выбор лигандов на оставшуюся незанятой шестую координату комплекса достаточно ограничен (Cl^- , OH^- , H_2O). В качестве внешнесферных анионов, компенсирующих заряд комплексного катиона, могут выступать только хлорид- или гидроксид-ионы. Последнее возможно только в случае соединения **B**, т.к. при синтезе остальных веществ использовалась соляная кислота. Если в состав соединения входят три атома хлора, то оно имеет массу $199,1 + 35,45 \cdot 3 = 305,45$ а.е.м., что с учетом погрешности вычислений совпадает с молекулярной массой **Г**. У вещества **B** эта величина больше на $341,48 - 305,45 = 36,03$ а.е.м., что отвечает двум молекулам воды. **B** не может содержать три атома хлора, а если в его состав входит два таких атома, то остается $286,96 - 199,1 - 35,45 \cdot 2 = 16,96$ а.е.м., причем эта частица скорее всего имеет единичный отрицательный заряд, что хорошо согласуется с массой и зарядом гидроксид-иона.

Таким образом, получаем следующий брутто-состав для соединений **Б–Г** (отметим, что степень окисления рутения и заряд фрагмента $(\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4)$ в ходе реакций действительно не изменились):



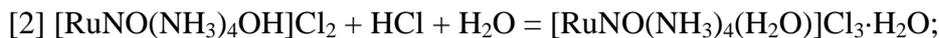
Поскольку 5 координационных мест в комплексах известны, то вещество **Г** – $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Вопрос о том, с каким из изомеров мы имеем дело, решается при анализе спектроскопических данных. Частоты валентных колебаний N–O в **Г** и **А** очень близки, а химсдвиги нитрозогрупп в спектрах ЯМР абсолютно совпадают. Следовательно, и в том и в другом комплексе в *транс*-положении к NO-группе находится координированный хлорид-ион. То есть, **Г** – *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. В веществах **Б** и **В** эти характеристики заметно отличаются друг от друга и от данных для **А** и **Г**. Значит, *транс*-партнеры NO в этих комплексах разные, и это не хлорид-ион. Самый очевидный ответ – в комплексе **Б**, полученном в щелочной среде, таким партнером является координированный гидроксид-ион, а в комплексе **В**, образующемся в солянокислом растворе, – координированная молекула воды. В принципе, есть еще координированный аммиак, но его мы можем поставить в *транс*-положение к нитрозогруппе только в одном из комплексов. Тогда придется признать, что комплекс **Б** при взаимодействии с HCl при комнатной температуре подвергся изомеризации. Это маловероятно, так как температура в реакции [2] значительно меньше, чем в реакции [1]. Если бы *цис*-изомер был более устойчив и изначально образовывался при высокой температуре, то он бы сохранял свое строение и в реакции [2], проходящей при температуре комнатной.

Итак, соединения **Б–Г** имеют ионную структуру, построенную из хлорид-анионов и октаэдрических катионов $\text{транс-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{\text{n}+}$, где X = OH (**Б**), H₂O (**В**), Cl (**Г**). Помимо этого, вещество **В** содержит кристаллизационную молекулу воды, очевидно, связанную водородными связями с координированными молекулами воды и/или аммиака.

2. **Б** – $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ – дихлорид *транс*-гидроксотетраамминнитрозорутения или хлорид *транс*-гидроксотетраамминнитрозилийрутения (II);

В – $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидрат трихлорида *транс*-акватетраамминнитрозорутения или гидрат хлорида *транс*-акватетраамминнитрозилийрутения (II);

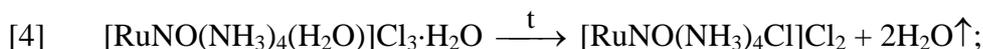
Г – $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – дихлорид *транс*-хлоротетраамминнитрозорутения или хлорид *транс*-хлоротетраамминнитрозилийрутения (II).



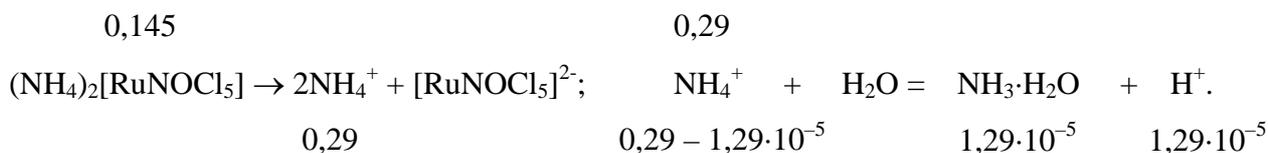
3. Попробуем рассчитать молекулярную массу препарата **Д** из данных по термическому разложению комплекса **В**: $341,45 \cdot (1 - 0,1234) = 299,32$ а.е.м. Спектроскопические данные показывают, что координированные четыре молекулы аммиака и нитрозогруппа в остатке **Д** сохраняются. Попытки рассчитать его брутто-состав не приводят к целым числам анионов Cl^- и OH^- (сумма которых, по-видимому, должна быть равна 3) и молекул воды. Результаты физико-химического исследования (две частоты валентных колебаний N–O, широкая линия азота в NO в спектре ЯМР) наводят на мысль о том, что **Д** является смесью двух комплексов. Разительное несоответствие оценок его растворимости, проведенных разными способами, подтверждает эту гипотезу. Собственно, графа «растворимость» уже позволяет увидеть, что компонентами смеси являются комплексы **Б** и **Г** и даже оценить их соотношение. Полосы валентных колебаний в смеси близки к таковым для индивидуальных комплексов, но несколько смещены друг к другу, что происходит из-за их частичного перекрытия. (Крыло поглощения от второй линии, которое идет вверх, складывается с поглощением вблизи максимума и в сумме, которую мы и наблюдаем, дает значение больше, чем в точке настоящего максимума). В спектре ЯМР линии азота NO для индивидуальных комплексов настолько близки, что в результате их перекрытия мы наблюдаем только одну широкую полосу приблизительно посередине.

Определение соотношения комплексов **Б** и **Г** в продукте **Д** из данных по растворимости будет довольно грубым, поэтому воспользуемся точными данными термического анализа, для которого приведены 5 значащих цифр. Сумма произведений мольных долей компонентов на их молярные массы даст нам среднюю молярную массу смеси, которую мы уже рассчитали. Обозначив за x мольную долю **Б** в смеси, получаем уравнение $287x + 305,45(1 - x) = 299,32$, откуда $x = 0,3322$, $1 - x = 0,6678$.

Таким образом, **Д** – смесь $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (в соотношении 1:2,010). То есть при прокаливании **В** помимо удаления кристаллизационной воды протекают еще два параллельных процесса – отщепление координированной молекулы воды с вхождением хлора в координационную сферу рутения и отщепление хлороводорода с образованием связи Ru–OH (твердофазный гидролиз):

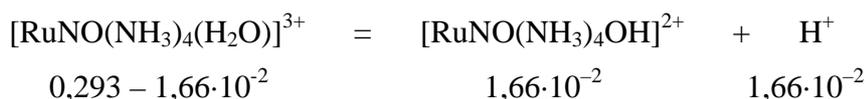
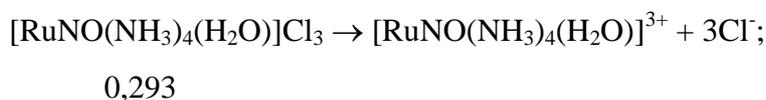


4. Концентрация комплекса **A** в насыщенном растворе $50/344,35 = 0,145$ моль/л, $[H^+] = 10^{-4,89} = 1,29 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При растворении **A** в воде он диссоциирует, а образующийся ион аммония подвергается гидролизу:



Константа равновесия процесса гидролиза $K_h = (1,29 \cdot 10^{-5})^2 / 0,29 = 5,7 \cdot 10^{-10}$.

Концентрация комплекса **B** в насыщенном растворе $100/341,45 = 0,293$ моль/л, $[H^+] = 10^{-1,78} = 1,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При растворении **B** в воде он диссоциирует, а получающийся комплексный катион способен отщеплять протон от координированной молекулы воды с образованием такого же комплексного катиона, какой входит и в состав **B**:



Константа кислотности этого комплекса $K_a = (1,66 \cdot 10^{-2})^2 / (0,293 - 1,66 \cdot 10^{-2}) = 9,97 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-3}$.

5. В состав соединения $[RuNO(NH_3)_3(H_2O)Cl](NO_3)_2$ входит три сорта различных азотсодержащих частиц, поэтому спектр ЯМР ^{14}N его раствора будет содержать как минимум три линии: свободного нитрат-иона (как указано в условии задачи, его химсдвиг принят за ноль), координированной нитрозогруппы и координированных молекул аммиака. Поскольку в этом комплексе в *транс*-положении к нитрозогруппе находится координированная молекула воды, то и химсдвиг и частота валентных колебаний N–O будут близки к таковым для комплекса **B**, как и химсдвиг азота в NH_3^1 . Соотношение интенсивностей линий отвечает мольному соотношению частиц в молекуле:

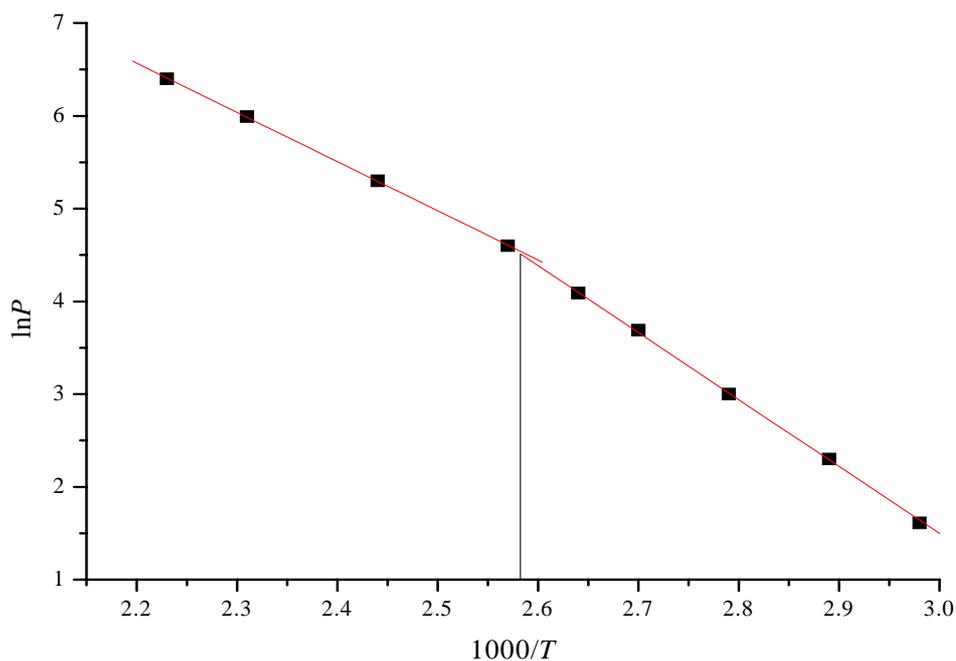
| Химсдвиги (м.д.) и отношения интенсивностей ($I_1/I_2/I_3$) линий, наблюдаемых в спектре ЯМР ^{14}N водного раствора $[RuNO(NH_3)_3(H_2O)Cl](NO_3)_2$ | | | | Частота валентных колебаний N–O (cm^{-1}) в ИК спектре |
|---|-----------|-----------|---------------|--|
| 1-я линия | 2-я линия | 3-я линия | $I_1/I_2/I_3$ | |
| 0 | -20 | -408 | 2/1/3 | 1925 |

¹ Строго говоря, в этом комплексе не все молекулы аммиака эквивалентны и при высоком разрешении 3-я линия должна расщепляться еще на две: от молекулы аммиака, транс-партнером которой является хлорид-ион и от двух молекул аммиака, находящихся в транс-положении друг к другу. Однако эти линии находятся очень близко и, как правило, не разрешаются.

Задача 3 (автор И.А.Леенсон)

1. Логарифмируя приведенное в условии уравнение, получаем $\ln p = \ln p_0 - \Delta H/RT$. Это – уравнение прямой в координатах $\ln p$, $1/T$. Поскольку давление – под знаком логарифма, можно использовать любые единицы давления (в том числе и мм рт.ст.). Записываем таблицу значений $\ln p$ и $1/T$ по которой строим график (по оси абсцисс удобнее откладывать величины $1000/T$).

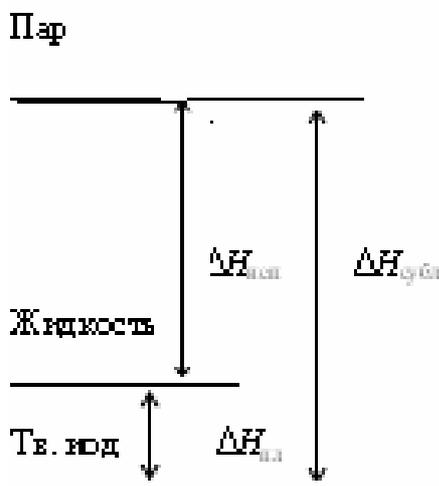
| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 38,7 | 62,2 | 73,2 | 84,7 | 97,5 | 105,4 | 116,5 | 137,3 | 159,8 | 175,2 | |
| T, K | 311,9 | 335,4 | 346,4 | 357,9 | 370,7 | 378,6 | 389,7 | 410,5 | 433,0 | 448,4 | |
| $1000/T$ (K^{-1}) | 3,21 | 2,98 | 2,89 | 2,79 | 2,70 | 2,64 | 2,57 | 2,44 | 2,31 | 2,23 | |
| $p, \text{мм рт.ст.}$ | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 | 200 | 400 | 600 | |
| $\ln p$ | | 0 | 1,61 | 2,30 | 3,00 | 3,69 | 4,09 | 4,61 | 5,30 | 5,99 | 6,40 |



Видно, что график состоит из двух прямолинейных отрезков, отличающихся наклоном. Молекулы иода – не муравьи и строго подчиняются законам, поэтому точки хорошо ложатся на две прямые. Это можно интерпретировать единственным способом: при нагревании иод плавится, поэтому при более низких температурах измеряется равновесное давление паров твердого иода, а при более высоких температурах – жидкого иода. В первом

приближении можно принять, что температуре плавления соответствует точка пересечения двух прямых при $1000/T \approx 2,57 \text{ K}^{-1}$, откуда $T_{\text{пл}} \approx 1/0,00257 \approx 389 \text{ K} \approx 116^\circ\text{C}$ (полученное значение зависит от точности построения графика и может отличаться в ту или другую сторону на несколько градусов; литературные данные: $113,5^\circ\text{C}$). Для более низких температур (точки в правой части графика, равновесие твердый иод – пар) $\text{tg}\alpha \approx -7200 \text{ K}^{-1}$ откуда $\Delta H_{\text{субл}} = R\text{tg}\alpha = 60 \text{ кДж/моль}$ (литературные данные $60,57 \text{ кДж/моль}$).

2. Для более высоких температур (точки в левой части графика, равновесие жидкий иод – пар) $\text{tg}\alpha \approx -5300 \text{ K}^{-1}$, откуда $\Delta H_{\text{исп}} = 44 \text{ кДж/моль}$. Энтальпия плавления иода равна разности теплот сублимации и испарения: $\Delta H_{\text{пл}} = 16 \text{ кДж/моль}$ (литературные данные $15,67 \text{ кДж/моль}$). Соотношение полученных величин представлено на схеме.



Температуре кипения соответствует давление паров над жидким иодом 760 мм. Используя для равновесия жидкость – пар зависимость $\ln p = -5300/T + \ln p_0$ и взяв какую-либо экспериментальную точку (например, $1/T = 2,23 \times 10^{-3}$, $\ln p = 6,40$) можно найти величину $\ln p_0 = 18,22$, а затем из уравнения $\ln p = -5300/T + 18,22$ для $p = 760 \text{ мм}$ ($\ln p = 6,63$) легко найти $T_{\text{кип}} = 457,3 \text{ K} = 184,1^\circ\text{C}$ (литературные данные: $184,35^\circ\text{C}$). Как видим, простейшие построения и расчеты (при хороших экспериментальных данных) позволяют получить некоторые термодинамические свойства с достаточно высокой точностью.

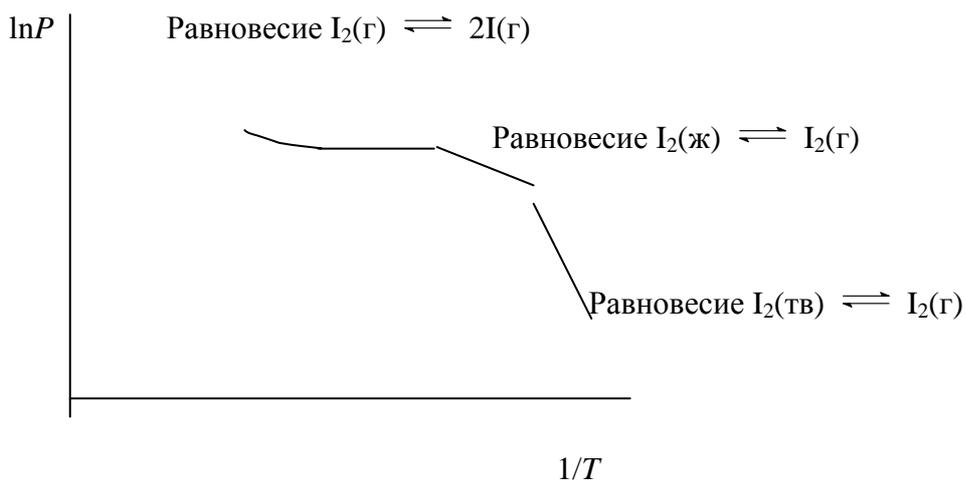
3. В ампуле находится $1/254 = 3,94 \times 10^{-3}$ моль иода. Когда температура достигнет $T_{\text{кип}} = 184,1^\circ\text{C} = 457,3 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$, и в газовую фазу перейдет $n = pV/RT = 1 \times 0,1/(0,082 \times 457,3) = 2,67 \times 10^{-3}$ моль, т.е. примерно 2/3 всего иода. При дальнейшем повышении температуры равновесие жидкость – пар будет быстро смещаться в сторону газообразного иода (p растет экспоненциально), пока не испарятся последние остатки жидкости. До этого момента зависимость давления пара от температуры будет оставаться прежней:

$\ln p = -5300/T + 18,22$. Решить аналитически систему из этого уравнения и уравнения идеального газа $pV = nRT$ нельзя, поэтому используем метод приближений.

Итак, в газовой фазе должен оказаться весь иод ($3,94 \times 10^{-3}$ моль). При 200°C ($473,2$ К, что на 16° выше температуры кипения) $\ln p = -5300/473,2 + 18,22 = 7,02$, $p = 1119$ мм и $n = (1119/760) \times 0,1/(0,082 \times 473,2) = 3,79 \times 10^{-3}$ моль – небольшой «недобор»: в ампуле осталась маленькая капелька иода. Повысим температуру еще на 5° . При $T = 205^\circ\text{C} = 478,2$ К $\ln p = -5300/478,2 + 18,22 = 7,14$, $p = 1261$ мм, и $n = (1261/760) \times 0,1/(0,082 \times 478,2) = 4,23 \times 10^{-3}$ моль – явный «перебор». Значит, весь иод испарится при температуре чуть выше 200°C .

4. При нагревании примерно до 200°C ($1000/T = 2,12$) график будет представлять собой продолжение прямой, соответствующей равновесию жидкость – пар. При более высоких температурах весь иод будет находиться в газовой фазе и повышение давления с температурой будет происходить линейно, в соответствии с уравнением $p = (nR/V)T$, т.е. гораздо медленнее, чем в присутствии жидкого иода. Действительно, по этой формуле легко рассчитать, что, например, при $T = 500\text{К}$ ($1000/T = 2,00$) $\ln p = 7,1$, а при $T = 600\text{К}$ ($1000/T = 1,67$) $\ln p = 7,3$. Следовательно, при температурах выше примерно 200°C график в том же масштабе будет почти параллелен оси абсцисс.

Однако при еще более сильном повышении температуры начнется диссоциация молекул иода на атомы, так что наклон графика будет *постепенно* (хотя и не сильно) увеличиваться, достигнув постоянного значения при почти полной диссоциации (предполагается, что ампула такие температуры выдержит). Как видно из решения задачи 1 раздела «Физическая химия» (Олимпиада 2004 г., автор А.И.Жиров), иод при 440°C диссоциирует на 0,7%, при 900°C – на 14,7%, при 1200°C – на 61,3% и выше 1400°C – примерно на 80%. Условие $1000/T = 0,5$ соответствует $T = 2000\text{ К} = 1727^\circ\text{C}$, и при этой температуре иод, по-видимому, диссоциирует почти нацело. Таким образом, качественно график выглядит так:

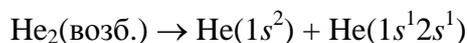


Задача 4 (автор В.В.Еремин)

1. а) В основном состоянии молекула He_2 неустойчива, порядок связи 0.
- б) В первом возбужденном состоянии связь осуществляется двумя электронами, порядок связи 1.
- в) В основном состоянии иона He_2^+ связь осуществляется одним электроном, порядок – 1/2.
2. Нижняя кривая **I** соответствует неустойчивому состоянию, то есть $\text{He}_2(\text{осн.})$. Возбужденное состояние молекулы имеет более низкую энергию, чем возбужденное состояние иона, поэтому кривая **II** соответствует $\text{He}_2(\text{возб.})$, а кривая **III** – $\text{He}_2^+(\text{возб.})$
3. $\text{He}_2(\text{осн.})$ распадается на атомы гелия в основном состоянии:



Первое возбужденное состояние молекулы He_2 коррелирует с первым возбужденным состоянием одного из атомов гелия:



Основное электронное состояние иона He_2^+ соответствует ионизации атома гелия из основного состояния:



4. Энергия перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия равна разности кривых **II** и **I** на бесконечном расстоянии:

$$E_{\text{II}(\infty)} - E_{\text{I}(\infty)} = 20.6 \text{ эВ.}$$

Энергия ионизация атома гелия $\text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+(1s^1)$ равна разности кривых **III** и **I** на бесконечном расстоянии:

$$E_{\text{III}(\infty)} - E_{\text{I}(\infty)} = 24.6 \text{ эВ.}$$

5. а) Молекула распадается на атомы гелия.

б) Разность энергий кривых II и I при равновесном расстоянии в $\text{He}_2(\text{возб.})$ примерно равна:

$$\Delta E = E_{\text{II}(1)} - E_{\text{I}(1)} = 17.5 - 3.5 = 14 \text{ эВ} = 2.24 \times 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Этой энергии соответствует свет с длиной волны:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8}{2.24 \cdot 10^{-18}} = 8.9 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 89 \text{ нм.}$$

Это – вакуумная ультрафиолетовая область.

6. Разность энергий между первым возбужденным и основным электронным состоянием молекулы He_2 :

$$\Delta E = E_{\text{II}(1)} - E_{\text{I}(1)} = 2.24 \times 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Это значение равно разности между вторым и первым уровнями энергии электрона в ящике:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{4h^2}{8ml^2} - \frac{h^2}{8ml^2} = \frac{3h^2}{8ml^2},$$

откуда

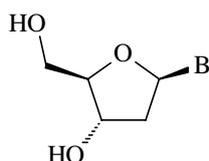
$$l = \sqrt{\frac{3h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3(6.63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 2.24 \cdot 10^{-18}}} = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2.8 \text{ \AA}.$$

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

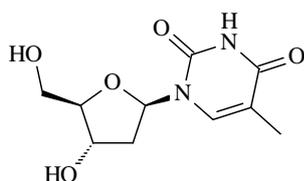
Задача 1 (авторы А. К. Гладилин, С. Дышловой)

1. Поскольку **X** сходно по составу с природными дезоксирибонуклеозидами, вступающими в реакцию кДНК, ответ на вопрос: 2'-дезоксиаденозин, 2'-дезоксигуанозин, 2'-дезокситимидин и 2'-дезоксцитидин.

2. Соединение **Y** описывается формулой

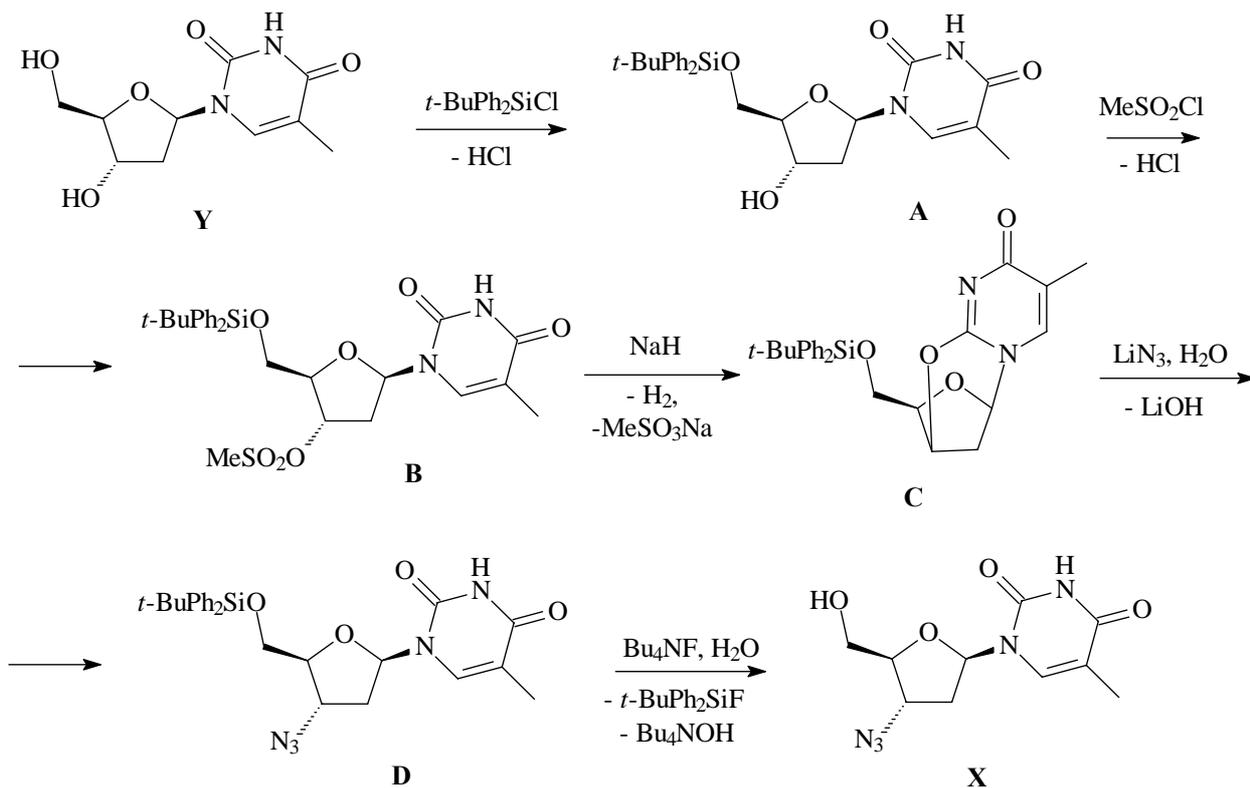


Молекулярные массы 2'-дезоксирибонуклеозидов равны: 227 (С), 242 (Т), 251 (А), 267 (Г); 11,57% азота в этих молекулах соответствуют массе 26,26, 28,0, 29,04 и 30,89. Это показывает, что искомым соединением является 2'-дезокситимидин.



Содержание азота в **X** составляет 26,22%. Из цепочки видно, что в ходе превращения **Y** в **X** число атомов азота в молекуле увеличивается на 3 в результате введения азидогруппы. Таким образом, 5 атомов азота соответствуют 26,22%. Следовательно, молекулярная масса **X** равна 267. $M_Y = 242$, т.е. разница составляет 25 а.е.м. Следовательно, введение трех атомов азота азидной группы ($14 \times 3 = 42$) сопровождалось отщеплением ОН-группы (17 а.е.м.). Учитывая, что соединение **X** может встраиваться в растущую цепь кДНК, а синтез кДНК идет в направлении от 5'- к 3'-концу, единственным возможным положением азидной группы является 3'.

3. Подтвердим полученные результаты, расшифровав схему синтеза **X** из нуклеозида **Y**.



4. Зидовудин является «нуклеозидным аналогом», т.е. имеет структуру, аналогичную структуре нуклеозида. Природный нуклеозид **Y** – 2'-дезокситимидин, а **X** – 2',3'-дидезокси-3'-азидотимидин. На первом этапе **X** превращается в соответствующий трифосфат. Далее протекает реакция, описанная в задаче уравнением (1). После того, как **X** встраивается в растущую цепь ДНК, у полученного фрагмента кДНК отсутствует 3'-гидроксигруппа. Поэтому следующий 2'-дезоксинуклеозид-фосфат не может присоединиться к цепи, и синтез ДНК блокируется. Это приводит к подавлению экспрессии генома ВИЧ.

5. Соединения **K** и **M** – нуклеотиды, являющиеся донорами фосфатных групп. Согласно условию, природа азотистого основания одинакова в соединениях **K** и **L**, **M** и **N**.

Из условий реакции молярная масса **K**, **L**, **M** и **N** равны

$$M(\mathbf{K}) = (14 \times 100 / 14,26)m = 98,2m, \text{ где } m \text{ – число атомов азота в молекуле,}$$

$$M(\mathbf{L}) = (14 \times 100 / 17,03)m = 82,2m \text{ (число атомов азота в } \mathbf{K} \text{ и } \mathbf{L} \text{ одинаково).}$$

$$M(\mathbf{M}) = (14 \times 100 / 16,39)n = 85,4n \text{ где } n \text{ – число атомов азота в молекуле,}$$

$$M(\mathbf{N}) = (14 \times 100 / 20,17)n = 69,4n \text{ (число атомов азота в } \mathbf{M} \text{ и } \mathbf{N} \text{ одинаково).}$$

Пусть нуклеотид **K** теряет f фосфатных групп. Тогда

$$M(\mathbf{K}) - M(\mathbf{L}) = 98,2m - 82,2m = 80f,$$

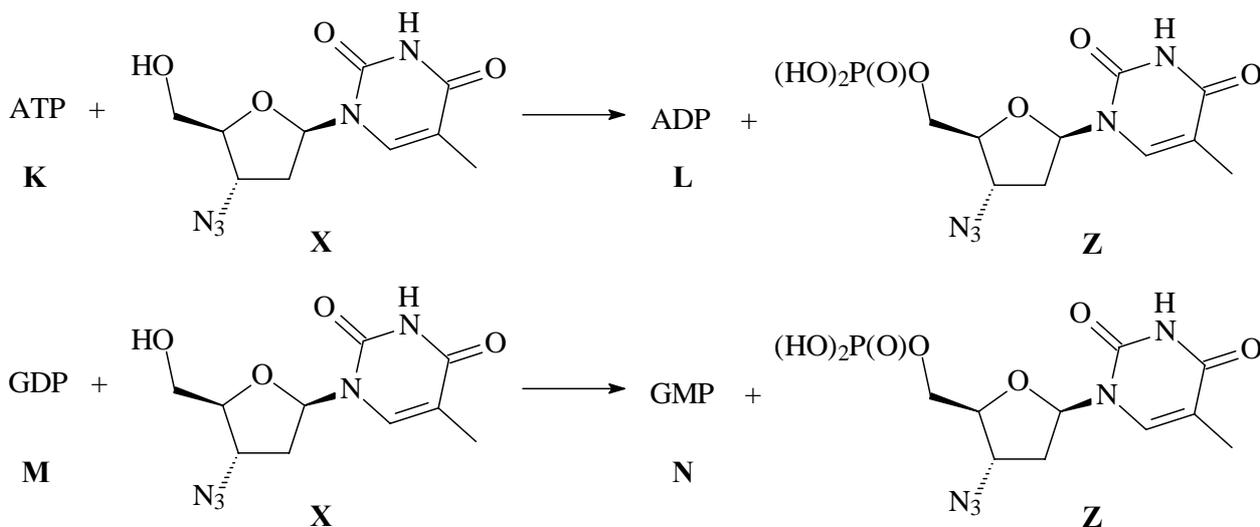
$$\text{т.е. } m = 5f.$$

Пусть нуклеотид **M** теряет g фосфатных групп. Тогда

$$M(M) - M(N) = 85,4n - 69,4n = 80g,$$

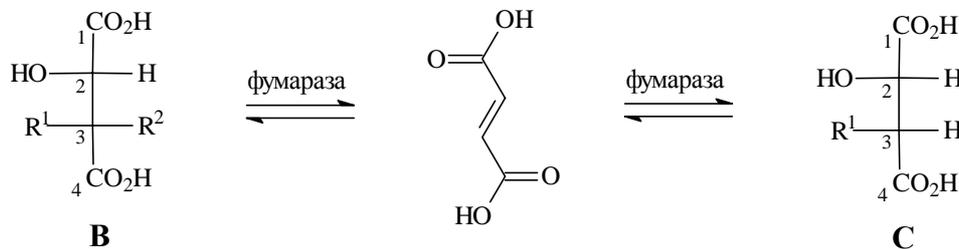
т.е. $n = 5g$.

Единственным разумным решением данного уравнения являются значения $m = n = 5$ и $f = g = 1$ (если принять f или $g = 2$, то $m(n) = 10$, а таких природных нуклеотидов нет). Пять атомов азота содержат аденозин ($M = 251$ г/моль) и гуанозин ($M = 267$ г/моль). Молекулярная масса $K = 98,2 \times 5 = 491$, а молекулярная масса $M = 85,4 \times 5 = 427$. Это - аденозинтрифосфат и гуанозиндифосфат соответственно. Тогда L - аденозиндифосфат, а N - гуанозинмонофосфат:



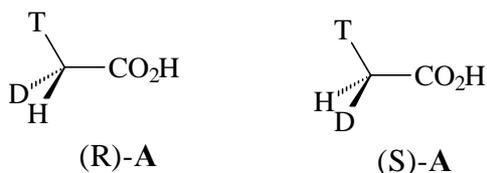
Задача 2 (автор С. А. Серяков)

1. Атом C2 яблочной кислоты имеет *S* конфигурацию.
2. О природе интермедиата при превращении **B** в **C** можно догадаться уже из названия фермента, катализирующего это превращение. Это – фумаровая кислота, образующаяся при дегидратации **B** или **C** и превращающаяся в эти же продукты при обратном процессе гидратации:

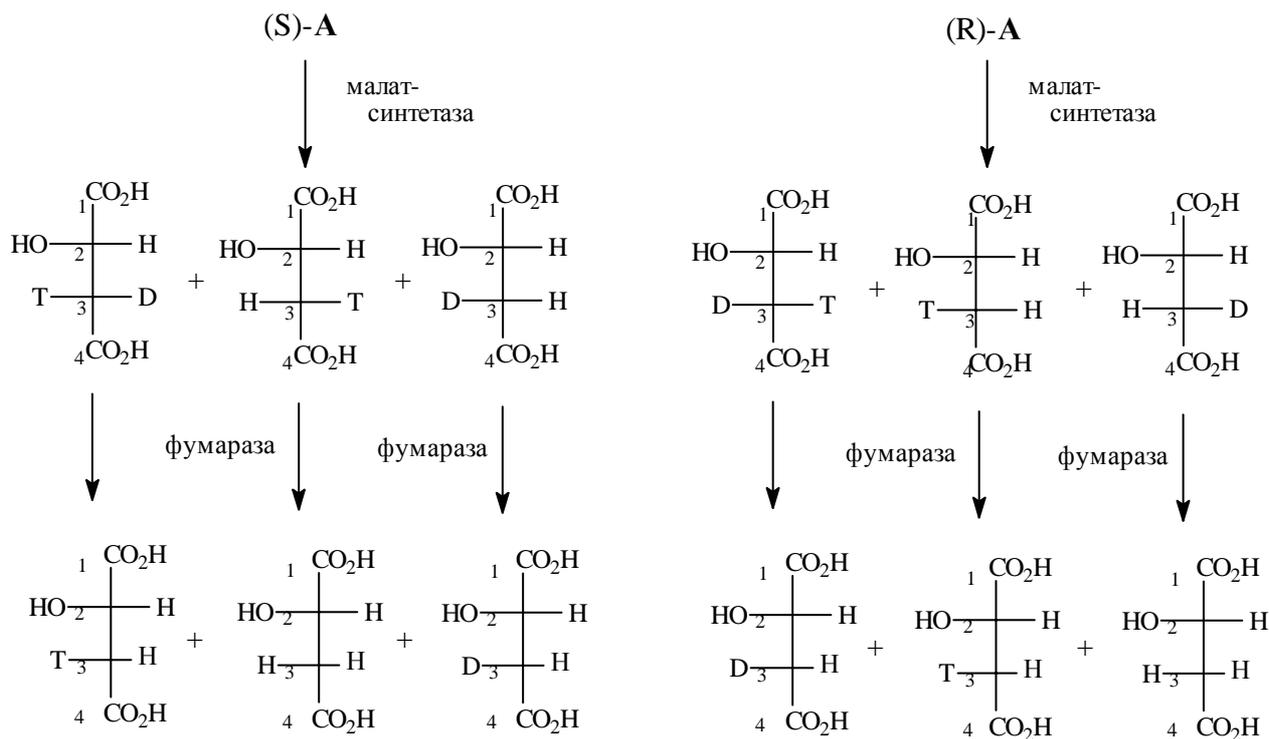


3. В условии говорится, что **A** – карбоновая кислота с асимметрическим атомом углерода. Исходя из наличия *равновесия* в катализируемом фумаразой процессе, ведущем к уменьшению радиоактивности, можно предположить, что R^2 – радиоактивный изотоп водорода (протон H_2O замещает R^2 с образованием R^2OH , обратная реакция возможна, толь-

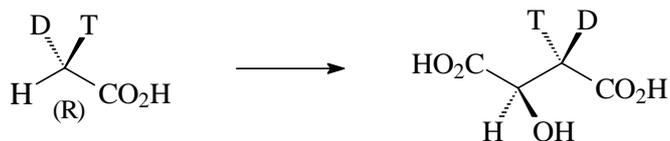
ко если R^2 - изотоп водорода). Действительно, тритий распадается с излучением β -частиц. Поскольку **В**, образующийся из (*R*)-**А**, отличается от **В**, образующегося из (*S*)-**А** (разная потеря радиоактивности), можно сделать вывод, что в некоторых молекулах тритий может быть также заместителем R^1 . В такой молекуле R^2 – протий или дейтерий, а образована она в результате отщепления еще одного атома водорода кислоты **А** при действии малатсинтеза. То есть, все три атома X, Y и Z - изотопы водорода. Кислота **А** будет иметь асимметрический атом углерода, если $X = H, Y = D, Z = T$.



4. При действии малатсинтетазы от тиоэфира кислоты **А** могут отщепляться все три изотопа водорода, хотя и с разной скоростью (кинетический изотопный эффект). Медленнее всего отщепляется тритий (всего 7,3% потери радиоактивности), быстрее всего – протий. В результате (*R*)-**А** и (*S*)-**А** образуют по три продукта **В**. Схема реакций:

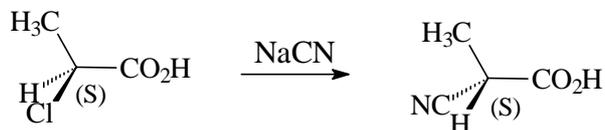


5. Поскольку соединение **В**, полученное из (*R*)-**А**, характеризуется высокой потерей радиоактивности, то заместитель R^2 в **В** – в основном тритий (а R^1 – дейтерий). То есть атом C(3) имеет *S* конфигурацию.

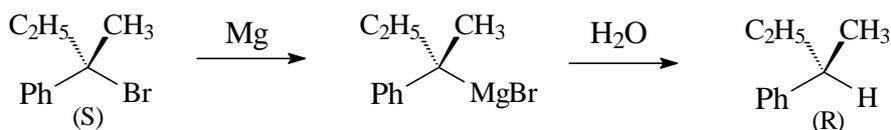


Реакция протекает с обращением конфигурации.

6.



инверсия конфигурации



сохранение конфигурации

7. Наличие кинетического изотопного эффекта (преимущественное отщепление протия, минимальная скорость отщепления трития) говорит о том, что именно отрыв протона является скоростью-определяющей стадией в синтезе яблочной кислоты.

8. Если бы лимитирующая стадия не включала перенос протона (например, образование ацетилкофермента), кинетический изотопный эффект отсутствовал бы. В этом случае на основании имеющихся данных мы не могли бы сказать, какая именно стадия является скоростью-определяющей. При этом отрыв протия, дейтерия и трития был бы равновероятным. То есть радиоактивность **B** была бы на 33,3% меньше, чем **A**, а радиоактивность **C** была бы равна 33,3% от активности **A**. Иначе говоря, активность продуктов фумаразной реакции была бы равна 50% от активности их предшественников **B**.

9. Кинетическое уравнение конверсии **A**: $-\frac{d[A]}{dt} = (k_H + k_D + k_T)[A]$. Скорость образова-

ния продукта **B**, содержащего тритий, описывается выражением $\frac{d[T]}{dt} = (k_H + k_D)[A]$, где

$[T]$ – суммарная равновесная концентрация **T** в продуктах реакции, $[A]$ – равновесное значение концентрации **A**, k_i – константа отрыва «*i*». Отсюда получаем долю **T**:

$$\frac{[T]_{\infty}}{[A]_0} = \frac{k_H + k_D}{k_H + k_D + k_T} = \frac{\lambda_H + \lambda_D}{\lambda_H + \lambda_D + 1}; \lambda_H = \frac{k_H}{k_T}, \lambda_D = \frac{k_D}{k_T}, \text{ одинаковую для (R)-A и (S)-A. По-}$$

сле

фумаразной

реакции:

$$\frac{[T]_R}{[T]_{\infty}} = \left(\frac{\lambda_H}{\lambda_H + \lambda_D + 1} \right); \left(\frac{\lambda_H + \lambda_D}{\lambda_H + \lambda_D + 1} \right) = \left(\frac{\lambda_H}{\lambda_H + \lambda_D} \right); \frac{[T]_S}{[T]_{\infty}} = \left(\frac{\lambda_D}{\lambda_H + \lambda_D} \right), \text{ значит } \lambda_H/\lambda_D =$$

67,4%/32,6% $\approx 2,07$, т.к. $\lambda_H + \lambda_D = 1/0,073$. Отсюда $\lambda_H = 8,54$ и $\lambda_D = 4,13$.

Располагая величинами кинетических изотопных эффектов, для *S*-изомера:

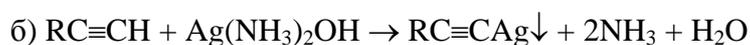
$$\frac{[TH]}{[A]_0} = \frac{[TD]_{\infty}}{[A]_0} = \frac{\lambda_H}{1 + \lambda_H + \lambda_D} \Rightarrow \frac{[HH]}{[A]_0} = \frac{\lambda_D}{1 + \lambda_H + \lambda_D}; \quad \frac{[DH]}{[A]_0} = \frac{1}{1 + \lambda_H + \lambda_D},$$

получаем значения 62,5%, 30,2% и 7,3%. Те же значения принимают величины $\frac{[DH]}{[A]_0}$, $\frac{[TH]}{[A]_0}$ и $\frac{[HH]}{[A]_0}$, со-

ответственно, в случае (*R*)-**A** (названия изомеров – перечисление пары заместителей при C3, слева направо в соответствующей проекции Фишера).

Задача 3 (автор И.В.Трушков)

При обработке **A** аммиачным раствором оксида серебра осадок может образоваться в результате двух реакций:



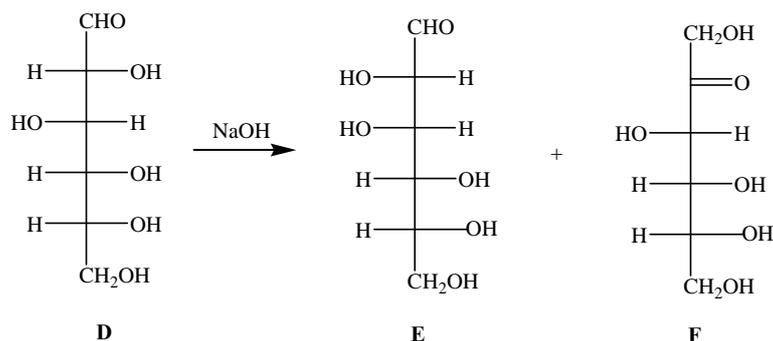
Поскольку при обработке водной щелочью и As_2O группа $RC\equiv CH$ не изменяется, а образующееся вещество **G** не реагирует с $Ag(NH_3)_2OH$, вариант б) можно отбросить. Тогда осадок – серебро. 42,8 мг Ag – 0,4 ммоль. Следовательно, 100,8 мг соединения **A** и 36 мг вещества **D** (или **E**) соответствуют 0,2 ммоль альдегидной функции. В случае моноальдегида $RCHO$ $M_D = 180$; для диальдегида $HCO-R-CHO$ $M_D = 90$. Масса **R** при этом равна 151 и 32 соответственно. Аналогично, если **A** – моноальдегид $R'CHO$, $M_A = 504$; диальдегид $HCO-R'-CHO$, $M_A = 257$. Тогда масса R' равна 475 и 199 соответственно.

Реакция ацетилирования:

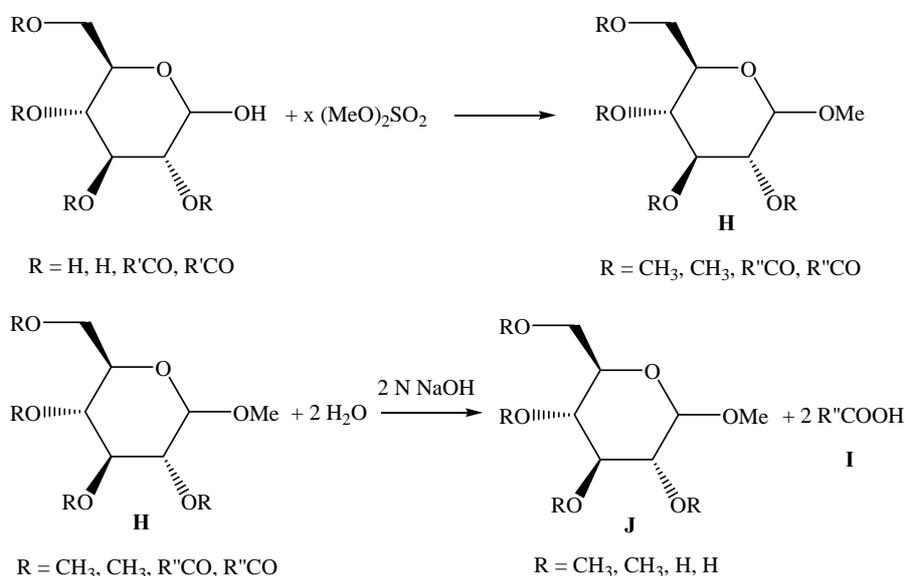


При ацетилировании молекулы **D** ее состав изменяется на $n(C_2H_2O)$, где n – число ацетильных групп, введенных в молекулу. При этом молекулярная масса увеличивается на $42n$. По условию $M_G = 2,167 M_D$. Если $M_D = 90$, то $M_G = 90 \times 2,167 = 195$, если $M_D = 180$, то $M_G = 180 \times 2,167 = 390$. В первом случае $M_G - M_D = 105$ ($n = 2,5$; невозможно); во втором $M_G - M_D = 210$ ($n = 5$). Следовательно, $M_D = 180$, $M_G = 390$; **D** и **A** – моноальдегиды, $M_A = 504$. Обработка **D** уксусным ангидридом привела к введению 5 ацетильных групп. Следовательно, **D** содержит альдегидную группу и 5 гидроксигрупп или аминогрупп. Поскольку $M_D = 180$, это соединение $C_6H_{12}O_6$. **D** – альдогексоза. Такие соединения существуют в растворе преимущественно в циклической форме. При ацилировании аномерная гидроксигруппа превращается в сложноэфирную, в результате **G** не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра.

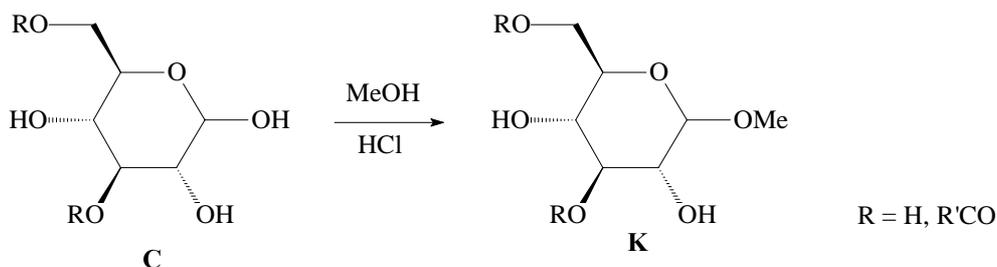
разованный двумя из этих сахаров – сахароза (сахар). Следовательно, **D** – глюкоза, **E** – ее изомер по C(2), манноза, а **F** – фруктоза.



Обработка **A** избытком диметилсульфата ведет к образованию аддукта **H**, гидролиз которого при действии раствора щелочи приводит к образованию триметилглюкозида **J** и кислоты **I**, которая отличается от кислоты **B**.

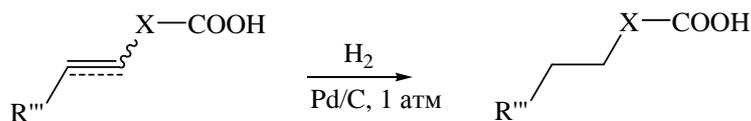


Отсутствие реакции глюкозида **J** с 2,2-диметоксипропаном (образование циклического ацетала) однозначно определяет, что ацильные группы были расположены у атомов C(3) и C(6) (при наличии в **J** свободной OH-группы при C(2) кеталь образуется в результате отщепления метанола от аномерного атома углерода). Обработка **C** метиловым спиртом, содержащим 3% HCl, ведет к образованию метилглюкозида **K**:

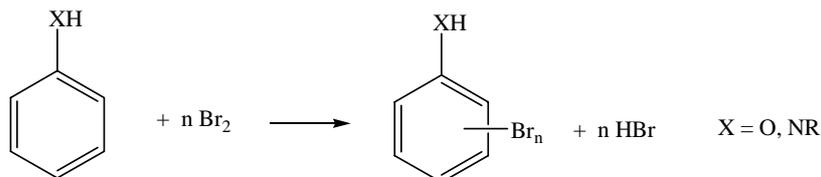


Глюкозид **K** взаимодействует с периодатом натрия, т.е. содержит две vicinalные OH-группы. Следовательно, группа R'CO находится при C(6), а не при C(3).

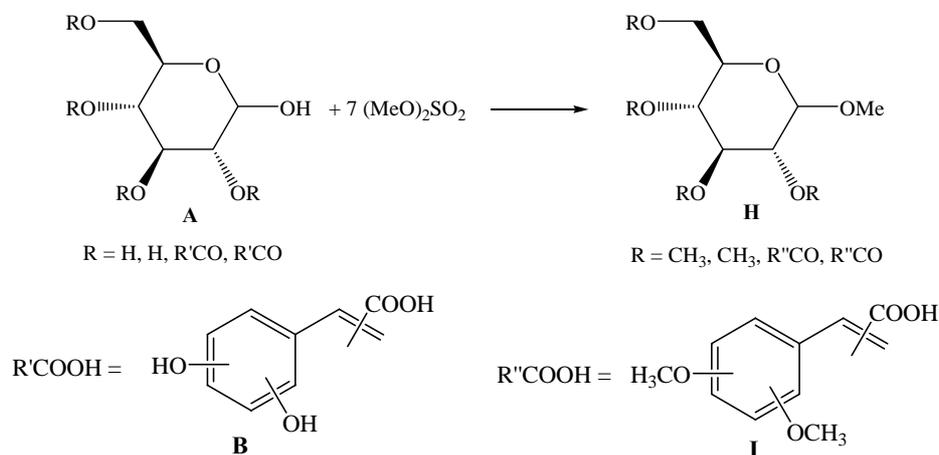
Гидрирование **I** при атмосферном давлении ведет к продукту **M**. Следовательно, **I** (а значит и **B**) содержит двойные и/или тройные связи СС.



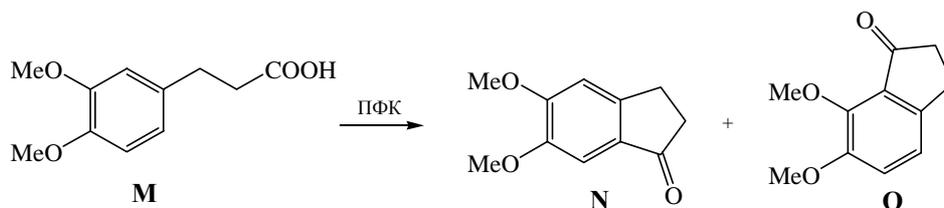
M обесцвечивает бромную воду. Поскольку двойные связи уже восстановлены, реакция с бромом показывает наличие сильно активированных ароматических соединений – фенолов или анилинов.



Следовательно, **B** - ароматическое соединение, содержащее: а) двойную или тройную связь СС, б) кислотную и в) фенольную или анилиновую функции и имеющее $M_B = 180$. Этим условиям удовлетворяет единственная формула $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}$. Тогда **A** имеет состав $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$. Содержание кислорода в нем равно $(16 \times 12 \times 100) : 504 = 38,1\%$. Состав продукта метилирования - $\text{C}_{24+n}\text{H}_{24+2n}\text{O}_{12}$; содержание кислорода в нем $(38,1 - 6,2) = 31,9\%$. Отсюда $M_H = 602$, $n = 7$. Метилируются три гидроксигруппы диацилсахарида и по две гидроксигруппы в каждом из ацильных заместителей. То есть кислота **B** содержит дигидроксифенильный фрагмент.

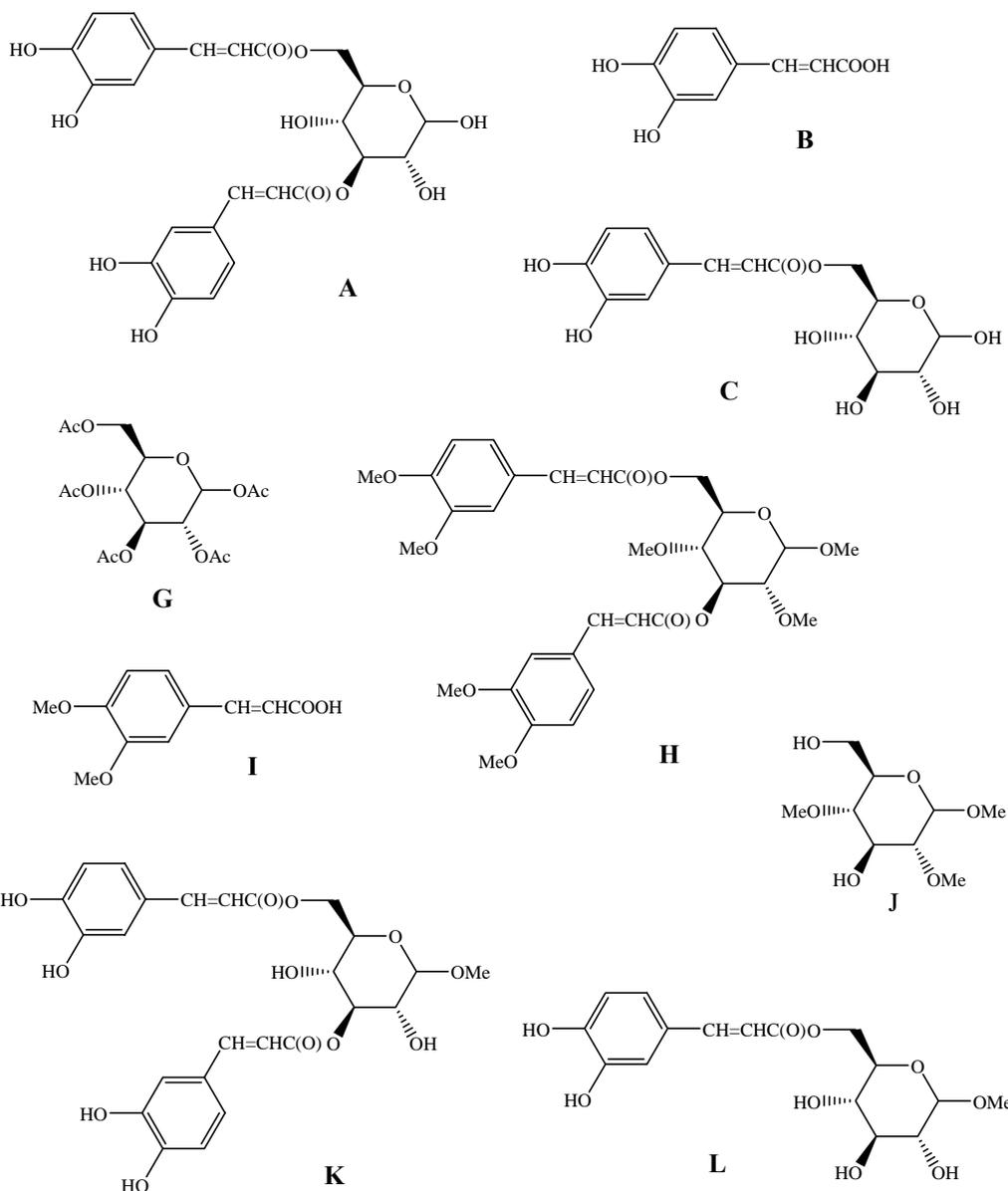


Поскольку соединение **M** (не содержащее двойной связи $\text{C}=\text{C}$) при действии полифосфорной кислоты дает продукт циклизации, ясно что **I** – производное коричной кислоты $\text{ArCH}=\text{CHCOOH}$ (изомерные винилбензойные кислоты после гидрирования не могут образовывать продуктов **циклизации**). Положение OH -групп в кислоте **B** определяется образованием продуктов циклизации аддукта, полученного при гидрировании диметокси-коричной кислоты $(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ (**I**). Два продукта циклизации могут образоваться только в случае, если две метоксигруппы расположены в положениях 3 и 4.



То, что мы определили структуру кислоты правильно, видно также из подсказки (хотя и довольно туманной) про то, что именно «кушал» Ленский: кислота **B** называется кофейной.

Таким образом, структуры веществ **A-C, G-L** (структуры **D-F** определены ранее):



Задача 4 (автор В. А. Емельянов)

1. Под действием содержащихся в сусле ферментов сахароза подвергается гидролизу, а образующиеся глюкоза и фруктоза, судя по макрокомпонентам кваса, – спиртовому и

молочнокислородному брожению:



2. Исходное количество сахара в 3 л раствора $30,0/342 = 8,77 \times 10^{-2}$ моль, глюкозы и фруктозы образуется в сумме $17,54 \times 10^{-2}$ моль. Плотность кваса можно принять равной 1 г/см^3 , тогда масса образовавшегося спирта $0,5005 \times 3000/100 = 15,015 \text{ г}$, его количество $15,015/46 = 0,3264$ моль. Следовательно, $0,3264/2 = 0,1632$ моль глюкозы (фруктозы) израсходовалось по уравнению (2), а остальные $17,54 \times 10^{-2} - 16,32 \times 10^{-2} = 1,22 \times 10^{-2}$ моль – по уравнению (3), что приведет к образованию $2,44 \times 10^{-2}$ моль молочной кислоты. Её концентрация в растворе составит $C_0 = 24,4 \times 10^{-3}/3 = 8,13 \times 10^{-3}$ моль/л. Диссоциация угольной кислоты скорее всего не будет оказывать заметного влияния на кислотность раствора. (Далее у нас будет возможность проверить обоснованность этого предположения). Молочная кислота диссоциирует в соответствии с уравнением:



Из определения степени диссоциации α (отношение числа распавшихся молекул к их исходному числу, т. е. $\alpha = [H^+]/C_0$) легко найдем концентрацию H^+ в растворе: $[H^+] = 0,123 \times 0,00813 = 0,001$ моль/л. Водородный показатель для нашего кваса будет иметь значение $pH = -\lg[H^+] = -\lg(0,001) = 3$. Собственно, именно такую кислотность и имеет квас, приготовленный по описанному рецепту.

3. Константа диссоциации молочной кислоты по определению равна $K_a = [H^+] \times [CH_3-CH(OH)-COO^-] / [CH_3-CH(OH)-COOH]$ и легко вычисляется, если Вы знаете её степень диссоциации и начальную концентрацию, C_0 : $K_a = C_0 \times \alpha^2 / (1-\alpha) = 8,13 \times 10^{-3} \times (0,123)^2 / (1-0,123) = 1,4 \times 10^{-4}$. Соотношение между протонированной и депротонированной формами молочной кислоты в растворе находится также легко $[CH_3-CH(OH)-COOH] / [CH_3-CH(OH)-COO^-] = C_0(1-\alpha) / (C_0\alpha) = (1-\alpha) / \alpha = (1-0,123) / 0,123 = 7,13$.

4. Из условия задачи понятно, что первая константа, приведенная в справочниках, относится к процессу $CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$ и выражается через равновесные концентрации следующим образом: $K_{a1} = [H^+][HCO_3^-] / [CO_2]$. «Правильная» константа характеризует несколько другой процесс: $H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$, а выражение для нее имеет такой вид: $K_{a1}^{\text{прав}} = [H^+][HCO_3^-] / [H_2CO_3]$. Легко заметить, что, поделив первую константу на вторую, мы получим отношение равновесных концентраций $[H_2CO_3] / [CO_2] = K_{a1} / K_{a1}^{\text{прав}} =$

$= 4,2 \times 10^{-7} / 2 \times 10^{-4} = 2 \times 10^{-3}$. Очевидно, что раствор, из которого постоянно выделяется углекислый газ, является насыщенным по этому компоненту. Собственное давление CO_2 над этим раствором будет равно атмосферному, так как воздух будет вытеснен из сосуда выделяющимся углекислым газом. Общая концентрация CO_2 в его насыщенном растворе при давлении 1 атм будет равна $0,33 / (44 \times 0,1) = 0,075$ моль/л. Поскольку доля угольной кислоты в растворе мала (а ее анионных форм еще меньше), можно считать, что равновесная концентрация $[\text{CO}_2]$ примерно равна его общей концентрации $\approx 7,5 \times 10^{-2}$ моль/л. Тогда $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2 \times 10^{-3} \times 7,5 \times 10^{-2} = 1,5 \times 10^{-4}$ моль/л, т.е. концентрация угольной кислоты в растворе в 54,2 раза меньше молочной, и мы справедливо пренебрегли ее влиянием на кислотность раствора. $[\text{HCO}_3^-] = K_{a1}^{\text{прав}} \times [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+] = 2 \times 10^{-4} \times 1,5 \times 10^{-4} / 10^{-3} = 3 \times 10^{-5}$ моль/л. $[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} \times [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] = 4,8 \times 10^{-11} \times 3 \times 10^{-5} / 10^{-3} = 1,44 \times 10^{-12}$ моль/л.

5. При давлении 1 атм. концентрация CO_2 в насыщенном растворе составляет 0,075 моль/л. Посчитаем, какой окажется эта концентрация, если не давать ему выходить из банки. По уравнению 2 получилось 0,3264 молей спирта и, следовательно, столько же молей CO_2 . Его концентрация оказалась бы равна $0,3264 / 3 = 0,1088$ моль/л, что в $0,1088 / 0,075 = 1,45$ раза больше, чем растворяется при давлении 1 атм. В соответствии с законом Генри, давление CO_2 над раствором (и, соответственно, на крышку банки) составило бы 1,45 атм.