

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

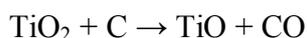
Задача 9-1. (автор Берцелиус Я.Й.)

1-2. Исходя из состава оксидов ЭO_x , можно рассчитать эквивалент ($A_r/2x$) неизвестного элемента. По данным Розе эквиваленты равны 16,198 (для низшего оксида) и 12,146 (для высшего оксида). Соотношение $16,198 : 12,146 = 1,333$, что соответствует $2x = 3$ и $2x = 4$.

По данным Мозандера эквиваленты равны 15,778 и 11,832 (соотношение 1,333). Атомная масса элемента будет равна по данным Розе: $12,146 \times 4 = 48,58$; а по данным Мозандера – $11,832 \times 4 = 47,328$. Полученные значения близки к современному значению атомной массы титана (47,88), имеющего высшую степень окисления +4 и дающего соединения степени окисления +3.

Тогда состав оксидов: titanohyd – Ti_2O_3 ; titansaure – TiO_2 . (В записи Берцелиуса Ti^2O^3 , TiO^2 или $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ti}}$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ti}}$.)

3. Исходя из названия (titanohydul) продукт восстановления – низший оксид титана (TiO), который мог образоваться в результате реакции:



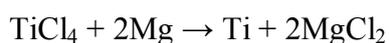
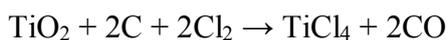
Состав смеси для восстановления: TiO_2 – 1,25 моль и C – 2 моль. Избыток оксида (для реакции восстановления до металла) позволяет предполагать, что в продукте может содержаться кислород, избыток углерода (для записанной выше реакции восстановления) дает возможность считать, что углерод может присутствовать в образующемся соединении (оксокарбид титана $\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$). В состав продукта может входить и азот из воздуха (карбонитрид титана $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$).

4.



Гексафтортитанат восстанавливается щелочным металлом при нагревании (аналогичным способом Берцелиус впервые получил кремний).

5.



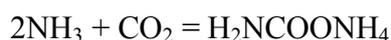
Система оценок:

1. 2 балла.
 2. Состав – 2 балла. Формулы – $2 \times 0,5 = 1$ балл.
 3. Состав – 1 балл. Уравнение – 1 балл.
 4. 1 балл.
 5. 2 балла.
- Всего – 10 баллов.

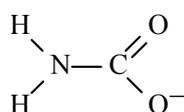
Задача 9-2. (автор Жиров А.И.)

1. По описанию синтеза **к.а.** – продукт взаимодействия углекислого газа и аммиака состава $(\text{NH}_3)_n \cdot \text{CO}_2$. Тогда содержание азота в полученном продукте будет составлять: $\omega(\text{N}) = 14n/(17n + 44)$. Подставляя экспериментальное значение, имеем: $0,353 = 14n/(17n + 44)$. Тогда $6n + 15,53 = 14n$, $n = 1,94$ ($n \approx 2$). Таким образом, состав образующегося соединения соответствует соотношению $2\text{NH}_3 \cdot \text{CO}_2$. Это ионное соединение $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$ – карбамат аммония.

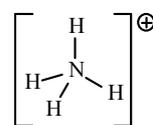
2. Уравнение реакции:



3. Строение ионов:



H_2NCOO^- – плоский



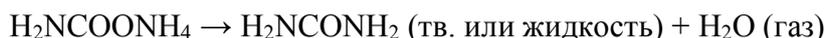
NH_4^+ – тетраэдр

4. Соль (катион – аммоний, анион – карбамат), карбамат – анион амида угольной кислоты.

5. Основной процесс термолиза – термическое разложение на аммиак и углекислый газ (термическая диссоциация):



При высоком давлении (нагревание в запаянной ампуле) – конденсация с образованием карбамида (мочевины – диамида угольной кислоты):



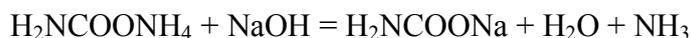
6. В водном растворе карбамат-ион гидролизует с образованием карбоната (гидрокарбоната) и аммиака (аммония):



В результате протолитических равновесий в растворе будут присутствовать гидрокарбонат ионы и аммиак:



7. При растворении карбамата аммония в растворе щелочи выделяется аммиак:



Карбамат-ион в щелочном растворе гидролизует с образованием карбонат-иона:



Система оценок:

1. 2 балла.
2. 1 балл.
3. 2 балла.
4. 1 балл.
5. 2 балла.
6. 1 балл.
7. 1 балл.

Всего – 10 баллов.

Задача 9-3. (автор Коренблит А.И.)

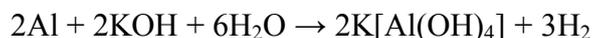
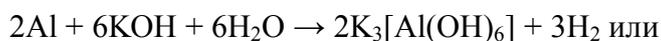
1. При подкислении щелочного раствора выделяется осадок кремневой кислоты, при прокаливании остается диоксид кремния. Тогда содержание примесного кремния в алюминии составляет $0,192 \times 28 : 60 : 3,00 \times 100 = 2,99$ (%).

В подкисленном растворе (серная кислота $\nu = 0,52$ моль в избытке по отношению к гидроксиду калия $\nu = 0,5$ моль) железо присутствует в форме сульфата железа (II) (восстановитель). Содержание его может быть определено с помощью окрашенного окислителя – перманганата калия (“хамелеон”):



Содержание железа в алюминии равно $2,10 \times 0,01 \times 10 \times 5 : 1000 \times 55,85 : 3 \times 100 = 1,95$ (%).

2. Растворение алюминия в щелочи:



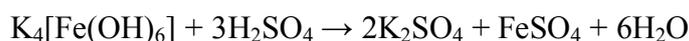
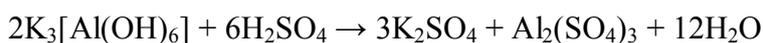
Растворение кремния в щелочи:



Растворение железа (примесь в алюминии) при нагревании в щелочи:



При добавлении серной кислоты к щелочному раствору происходят реакции:



Навеска алюминия содержит:

$0,0299 \times 3 = 0,0897$ г кремния (0,0010475 моль), который при растворении выделит 0,1436 л водорода.

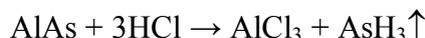
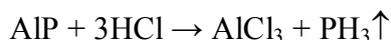
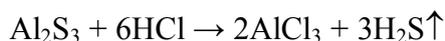
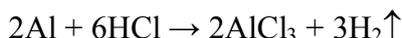
$0,0195 \times 3 = 0,0585$ г железа (0,001047 моль), выделяющие при растворении 0,0235 л водорода.

Алюминия - 2,8518 г (0,1057 моль), который при растворении в щелочи выделит 3,5513 л водорода.

Общий объем водорода составит 3,718 л.

3. Сера, фосфор (и мышьяк) могут присутствовать в алюминии (избыток) в форме соединений Al_2S_3 , AlP , $AlAs$.

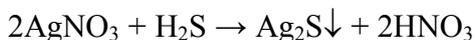
При растворении в соляной кислоте:



Растворение в щелочном растворе:



Сероводород с раствором нитрата серебра дает черный сульфид серебра:



Следовательно, черное пятно может получиться только при растворении загрязненного (серой) алюминия в соляной кислоте. Желтое пятно – результат взаимодействия нитрата серебра с фосфином или арсином.

Система оценок:

1. $2 \times 2 = 4$ балла.

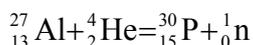
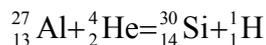
2. $3 \times 1 = 3$ балла.

3. $3 \times 1 = 3$ балла

Всего – 10 баллов.

Задача 9-4. (автор Жиров А.И.)

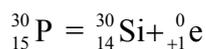
1. Алюминий является моноизотопным элементом ($^{27}_{13}Al$ -100% см. таблицу). Ядерные реакции, происходящие при действии альфа-частиц, будут иметь вид:



Так как $^{30}_{14}Si$ стабильный нуклид (см. таблицу), источником позитронов является

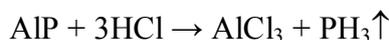
$^{30}_{15}P$.

2. Позитроны образуются при распаде фосфора ($^{30}_{15}\text{P}$):

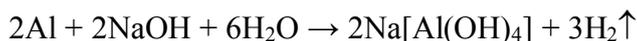


Распад фосфора приводит к образованию стабильного нуклида кремния.

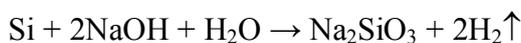
3. Радиоактивный фосфор (вне зависимости от формы нахождения в алюминиевой мишени) в форме фосфина переходит в газовую фазу:



4. При растворении алюминия в щелочи выделяется тот же самый объем водорода:



Фосфор в виде фосфина также переходит в газовую фазу вместе с водородом, но силан в щелочном водном растворе быстро и нацело гидролизует, и весь кремний остается в растворе в виде силиката:



При использовании раствора щелочи для растворения мишени можно было бы получить дополнительные доказательства, что источником позитронов является нуклид фосфора, а не кремния. (Приведенные в таблице данные изотопного состава элементов в те годы еще не были известны).

5. За время, равное периоду полураспада (3,25 мин), распадается половина имеющихся радиоактивных ядер, следовательно, мы можем записать:

$$(1/2)^n > 0,001, \text{ где } n - \text{число периодов полураспада, т.е. } t = 3,25n$$

$$-n \lg 2 > \lg 0,001$$

$$n \times 0,301 < 3 \text{ (поделили на } -1, \text{ поменяли знак)}$$

$$n < 10$$

(Аналогичное значение можно получить, перемножая $1/2$ до тех пор, пока результат не станет меньше 0,001)

Время на работу не должно превышать 10 периодов полураспада, т.е. надо уложиться в полчаса.

Система оценок:

1. 2 балла.
2. 2 балла.
3. 2 балла.
4. 2 балла.
5. 2 балла.

Всего 10 баллов.

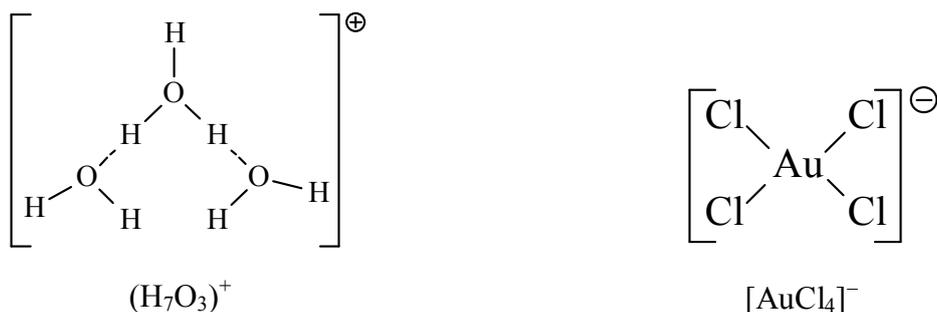
Задача 9-5. (автор Коренблит А.И.)

1. Содержание золота в продажном (твердом) препарате составляет приблизительно 50%. Следовательно, молярная масса соединения близка к значению 394 (г/моль). Золото в

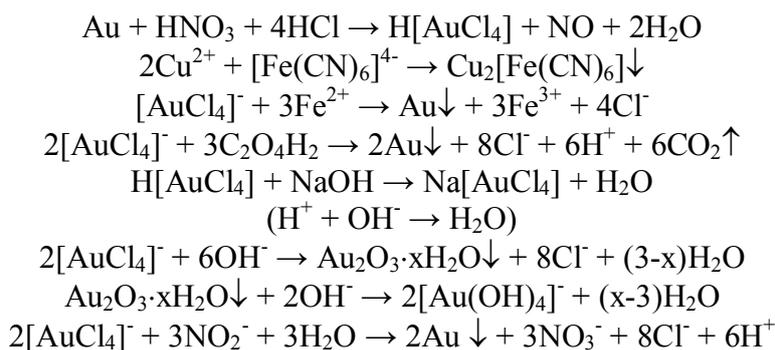
данном соединении находится в степени окисления +3, следовательно, в составе соединения присутствуют не менее трех хлорид-ионов. Тогда остаток $394 - 197 - 3 \times 35,45 = 90,65$ (г/моль). Этот остаток для соединения, выделяемого из водного раствора, может приходиться на гидратную воду. Тогда состав соединения должен иметь вид $\text{AuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Традиционное координационное число для золота (III) – 4, поэтому существование такого гидрата маловероятно.

При выделении из солянокислого раствора образующееся соединение может выделяться в форме анионного хлоридного комплекса (в форме комплексной кислоты): $90,65 - 36,45 = 54,2$ (что соответствует тригидрату). Тогда состав выделяемого продукта будет соответствовать $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{AuCl}_4]$.

2. В соединении присутствует гидратированный протон H_7O_3^+ и комплексный анион $[\text{AuCl}_4]^-$. Строение гидратированного протона – дважды гидратированный ион H_3O^+ (имеющий форму весьма уплощенной тригональной пирамиды: угол Н-О-Н $\approx 118^\circ$), тетра-хлораурат(III) – анион обладает квадратным строением:



3.

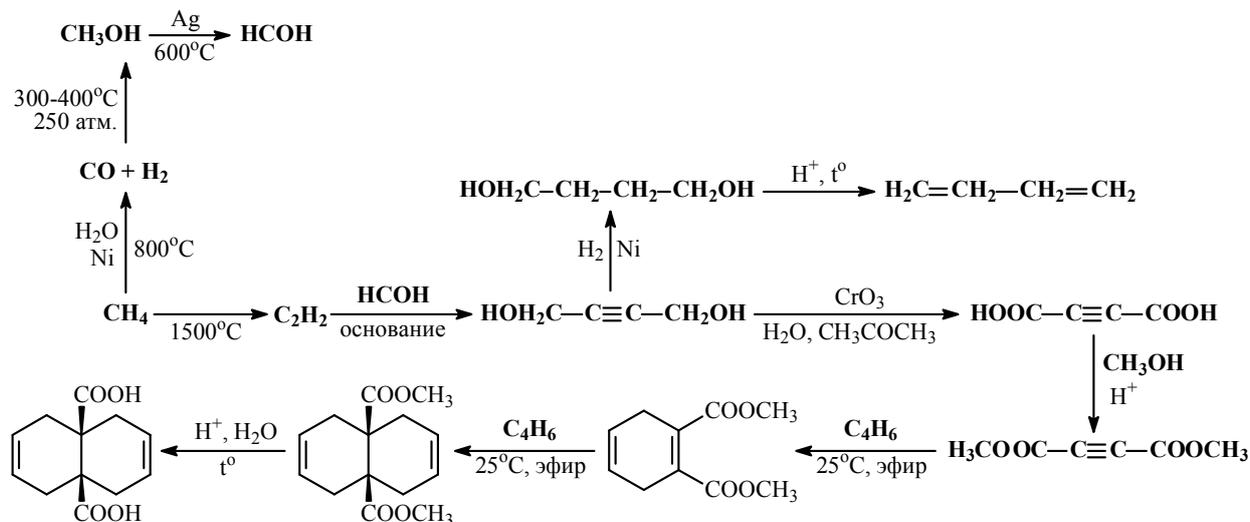
**Система оценок:**

1. 2 балла.
2. 2 балла.
3. $6 \times 1 = 6$ баллов.

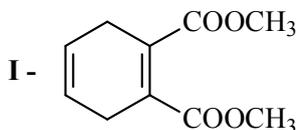
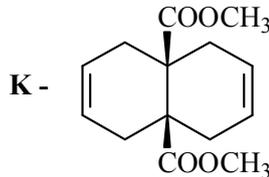
Всего – 10 баллов.

Десятый класс.

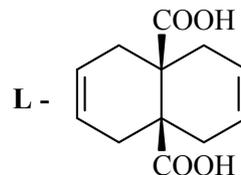
Задача 10-1 (автор В.И.Теренин)

1, 2 – CO, H₂ – синтез-газA – CH₃OH

B – HCOH

C – C₂H₂D - HOH₂C—C≡C—CH₂OHH - H₃COOC—C≡C—COOCH₃E - HOH₂C—CH₂—CH₂—CH₂OHF - H₂C=CH₂—CH₂=CH₂

G - HOOC—C≡C—COOH

**Система оценок**

1. Вещества 1, 2, A, B, C, F (по 0,5 б.)..... 3 б.
 2. Вещества D, E, G-L (по 1 б.)..... 7 б.
-Итого 10 б.

Задача 2 (авторы А.А.Дроздов, А. Антонов)

1. Все студенты исходили из всего из двух солей. Определим, в каком мольном соотношении они были взяты

$$\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{30}{240} : \frac{18}{286} = 2 : 1$$

Соотношение 1:2 карбонат-ион и ионов меди в основном карбонате меди (CuOH)₂CO₃ (малахит). Именно его и должны были получить студенты.

2. Соли меди в водных растворах сильно гидролизуются, т.е. в растворе сульфата меди среда кислая. При добавлении раствора карбоната натрия сначала разлагается карбонат и в осадок будут **выпадать основные сульфаты меди (синий осадок) различного состава** (реакции 1-2). Только при достижении определенного pH раствора начнут выпадать основные карбонаты меди (реакция 3).

В растворе карбоната натрия среда щелочная и при добавлении раствора сульфата меди в осадок будут **выпадать основные карбонаты меди переменного состава, в которых соотношение $\text{OH}^- : \text{CO}_3^{2-} > 1$** .

В третьем случае у нас образуется раствор с постоянным pH, и равномерным распределением анионов в растворе, именно в этом случае у нас и **получается $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$** .

При нагревании гидролиз усиливается, поэтому третьим студентом использована именно горячая вода.

3. Студенты получали их разными методами. Растворы, из которых исходили студенты имели разный pH, а при разных pH у меди образуются соли различного состава. Также, важное значение имеет равномерное распределение катионов и анионов в растворе.

4. Минерал малахит.

5. Реакции Васи Васечкина:

Сначала разлагается карбонат, в осадок выпадают основные сульфаты меди (голубой осадок):



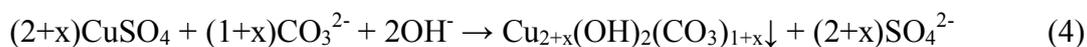
Образование этих сульфатов (реакции 2, 2a) было доказано методом рентгенофазового анализа. Верными можно считать любые реакции, в которых речь идет об образовании основных сульфатов.

Далее происходит образование основного карбоната:



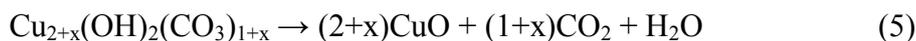
Реакции Пети Петечкина:

Существуют две граничные формы основных карбонатов $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит, зеленого цвета) и $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (азурит, синего цвета). Из-за неоднородности получившего раствора, разной концентрации анионов в разных частях раствора получают основные карбонаты промежуточного состава между двумя граничными формами:



где $0 \leq x \leq 1$.

В результате прокаливании образовавшегося карбоната получается черный оксид меди:



Реакции Коли Колечкина:



Система оценок:

- | | |
|---|-------------|
| 1. За формулу соли..... | 1,5 б. |
| 2. По 1 б. за каждый разумный вариант образовавшегося продукта..... | 3 б. |
| 3. За объяснение..... | 2 б. |
| 4. За название минерала..... | 0,5 б. |
| 5. Реакции 1,3 (по 1 б.)..... | 2 б. |
| 6. Реакции 4,5(по 0,5 б.)..... | 1 б. |
| | Итого 10 б. |

Задача 10-3 (автор И.А.Леенсон)



$2\dot{\text{Cl}} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$ (третья частица M нужна для отвода избыточной энергии, чтобы молекула Cl_2 не распалась бы снова на атомы).



2. В ходе реакции на разрыв связей в реагентах затрачивается $425 + 242 = 667$ кДж/моль, а при образовании новых связей в продуктах выделяется $335 + 431 = 766$ кДж/моль. Следовательно, эта реакция сильно экзотермическая: $\Delta H = -99$ кДж/моль.

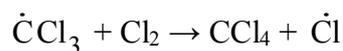
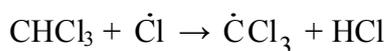
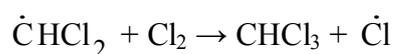
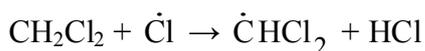
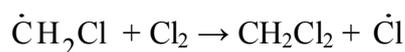
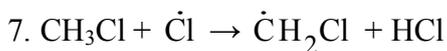
3. При интенсивном облучении цепная реакция будет идти слишком быстро, выделяющаяся теплота не будет успевать отводиться из реакционного сосуда в окружающее пространство и смесь взорвется.

4. Оксид азота(II) имеет один неспаренный электрон и потому является фактически стабильным свободным радикалом. Он ингибирует цепные реакции, так как эффективно обрывает растущие цепи, реагируя с активными частицами с образованием нерадикальных продуктов: $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{NO} \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}$, $\dot{\text{Cl}} + \text{NO} \cdot \rightarrow \text{NOCl}$. Когда NO израсходуется, реакция возобновится с прежней скоростью.

5. Скорость реакции (выраженная в числе молекул, расходующихся или образующихся за 1 с в реакционном сосуде) равна 10^{17} . Скорость инициирования непосредственно не задана, но она равна скорости обрыва цепей. А среднюю скорость обрыва (в тех же единицах) можно определить по времени исчезновения известного количества ингибитора: $10^{16}/300 = 3,33 \cdot 10^{13}$. (За 5 мин израсходуется $10^{17} \cdot 300 = 3 \cdot 10^{19}$ молекул исходных веществ, что значительно меньше имеющихся молекул реагентов – примерно $3 \cdot 10^{22}$; значит, за 5

мин реакция проходит на очень малую глубину.) Средняя длина цепи равна $10^{17}/3,33 \cdot 10^{13} = 3 \cdot 10^3 = 3000$.

6. Скорость инициирования равна $3,33 \cdot 10^{13}$, т.е. столько атомов хлора образуется в сосуде каждую секунду. Следовательно, в секунду распадается $1,66 \cdot 10^{13}$ молекул хлора и столько же квантов поглощается.



Поскольку взятый для синтеза хлор содержал очень малое количество радиоактивной метки, вероятность попадания в одну меченую молекулу продукта более одного атома ^{36}Cl исключительно мала, т.е. состав каждой меченой молекулы будет $\text{C}^{36}\text{ClCl}_3$ (три нерадиоактивных атома хлора состоят из ^{35}Cl и ^{37}Cl с природным соотношением изотопов).

8. За 5 мин распалось 2000 атомов ^{36}Cl . Это время ничтожно мало по сравнению с периодом полураспада, поэтому скорость распада в течение эксперимента (а также в ближайшие столетия) не меняется и составляет $2000/5 = 400$ ат./мин. Следовательно, за полчаса распалось 12000 атомов ^{36}Cl .

9. Общее число молекул CCl_4 в счетчике было $6 \cdot 10^{21}$. Число активных молекул (оно равно числу атомов ^{36}Cl) определяем из уравнения скорости для процесса 1-го порядка. В случае химической реакции ее скорость пропорциональна концентрации реагента: $v = kc$. В случае радиоактивного распада его скорость пропорциональна имеющемуся числу радиоактивных атомов: $v = kN$. В данном случае $v = 400$ ат./мин, $400 = kN$. Из значения $t_{1/2} = 3,07 \cdot 10^5$ лет $= 3,07 \cdot 10^5 \times 365 \times 24 \times 60 = 1,61 \cdot 10^{11}$ мин определяем $k = 0,693/1,61 \cdot 10^{11} = 4,3 \cdot 10^{-12}$ мин $^{-1}$. Итак, $N = 400$ (ат. мин $^{-1}$)/ $4,3 \cdot 10^{-12}$ мин $^{-1} = 9,3 \cdot 10^{13}$ ат. Таким образом, содержание меченных хлором-36 молекул CCl_4 составляет $9,3 \cdot 10^{13}/6 \cdot 10^{21} = 1,55 \cdot 10^{-8}$ или $1,55 \cdot 10^{-6} \%$.

Система оценок

1. 1. По 0,25 б. за каждое уравнение, всего 1 б.; "M" не учитываем.
2. 2. 0,5 б.
3. 3. 0,5 б.
4. 4. По 0,25 б. за реакцию и 0,5 за объяснение – всего 1 б.
5. 5. 1,5 б.
6. 6. 0,5 б.

7. 7. За уравнения – по 0,25 б. – всего 1,5 б. За состав молекулы – 0,5 б.
 8. 8. 1 б.
 9. 9. 2 б.
 Всего – 10 баллов.

Задача 10-4 (автор О.К.Лебедева)

1. Приведенные в условии данные по температурам плавления и плотности позволяют предположить, что **Y** – **красный фосфор**, который является полимером, имеет каркасное строение, *аморфный* (стекловидный), что обуславливает наличие *интервала* плотности и температуры плавления. Самая низкая плотность и температура плавления отвечает **белому фосфору (Z)**. Белый фосфор имеет молекулярную решетку, в узлах которой находятся молекулы P₄. **Черный фосфор (X)** представляет собой другую полимерную каркасную *кристаллическую* модификацию, его плотность и температура плавления самые высокие.

2. За стандартное состояние выбран легко воспроизводимый белый фосфор, поскольку он имеет постоянный состав P₄, остальные модификации являются полимерами. Красный фосфор, хотя и более устойчив, варьирует свои свойства в некотором диапазоне (температура плавления, плотность). Такая невоспроизводимость свойств делает невозможным его использовать в качестве стандарта. Черный фосфор наиболее трудно получаемая и малодоступная модификация.

$$\begin{aligned} Q_{\text{обр}}(\text{P}_{\text{бел}}) &= 0,0 \text{ кДж/моль} & \Delta H_{\text{обр}} &= 0 \\ Q_{\text{обр}}(\text{P}_{\text{кр}}) &= 18 \text{ кДж/моль} & \Delta H_{\text{обр}} &= -18 \text{ кДж/моль} \\ Q_{\text{обр}}(\text{P}_{\text{черн}}) &= 39 \text{ кДж/моль} & \Delta H_{\text{обр}} &= -39 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

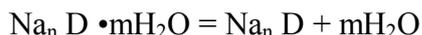
3. Согласно приведенным термохимическим уравнениям термодинамически более устойчива модификация черного фосфора, т.к. теплота реакции его образования из белого фосфора выше, чем теплота реакции образования красного фосфора. (Значения тепловых эффектов приводятся по: Ахметов Н.С. Неорганическая химия, М. Высшая школа, 1975).

4. Температуры воспламенения возрастают в ряду: белый < красный < черный. Температура воспламенения коррелирует с давлением пара, которое у вещества с молекулярным строением меньше по сравнению с полимером. Наиболее устойчивый к воспламенению черный фосфор. Он же наименее реакционноспособен и термодинамически наиболее устойчив. Наиболее реакционноспособен белый фосфор.

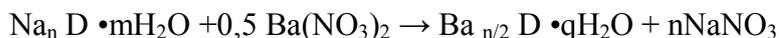
5. При взаимодействии красного фосфора с хлоритом натрия с последующей нейтрализацией NaOH получается кристаллогидрат натриевой соли некоторой фосфорной кислоты, который обозначим **A** ($A = \text{Na}_n \text{D} \cdot m\text{H}_2\text{O}$)



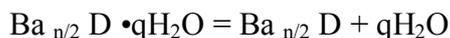
При нагревании **A** теряет воду



При взаимодействии **A** с нитратом бария выпадает кристаллогидрат бариевой соли той же фосфорной кислоты **B** ($\text{Ba}_{n/2} \text{D} \cdot q\text{H}_2\text{O}$)



Соль **B** при слабом нагревании также теряет кристаллизационную воду



Поскольку **кислота C** является четырехосновой, то анион **D** помимо фосфора и кислорода может содержать и водород, что следует из данных по титрованию кислоты и pH раствора при получении соли **A**.

Определим состав аниона D

$$\text{Масса соли } (\text{Na}_n \text{D}) = 50 - 17,25 = 32,75\text{г}$$

$$\text{Масса соли } (\text{Ba}_{n/2} \text{D}) = 52,94 - 5,72 = 47,22\text{г}$$

Пусть 50,00г соли **A** составляют «а» моль. Обозначим молярную массу D за «у», тогда можно составить систему уравнений

$$a \cdot (23n + y) = 32,75$$

$$a \cdot (68,5n + y) = 47,22$$

$$\text{откуда } a \cdot n = 14,47/45,5 = 0,316$$

n	y=M(D)	O	P	H	Формула D
1	80	3	1	1	HPO_3^-
2	160	6	2	2	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$
3	240	9	3	3	$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$
4	320	12	4	4	$\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$

Из приведенных вариантов, учитывая, что кислота четырехосновная, условию задачи удовлетворяет $n=2$, тогда состав $Y = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$, состав кислоты **C** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ – фосфорноватая кислота (или ее кристаллогидрат).

Рассчитаем количество кристаллизационной воды в составе соединения **A**.

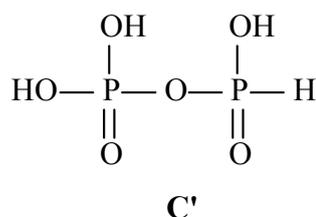
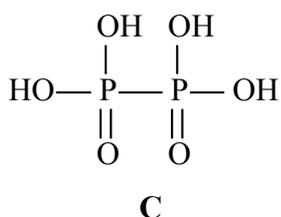
$$m = m(\text{H}_2\text{O}) / (0,159 \cdot 18) = 17,25 / (0,159 \cdot 18) = 6$$

формула A: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Рассчитаем количество кристаллизационной воды в составе соединения **B**

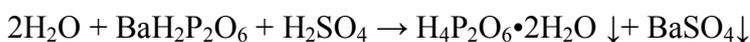
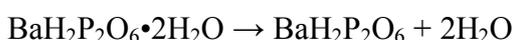
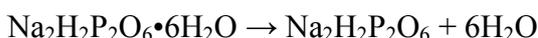
$$q = m(\text{H}_2\text{O}) / (0,159 \cdot 18) = 5,72 / (0,159 \cdot 18) = 2$$

формула B: $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Структура кислоты С следует из ее четырехосновности и результатов титрования по фенолфталеину и метилоранжу. С' – трехосновный изомер кислоты С (изофосфорноватая кислота).

Уравнения реакций



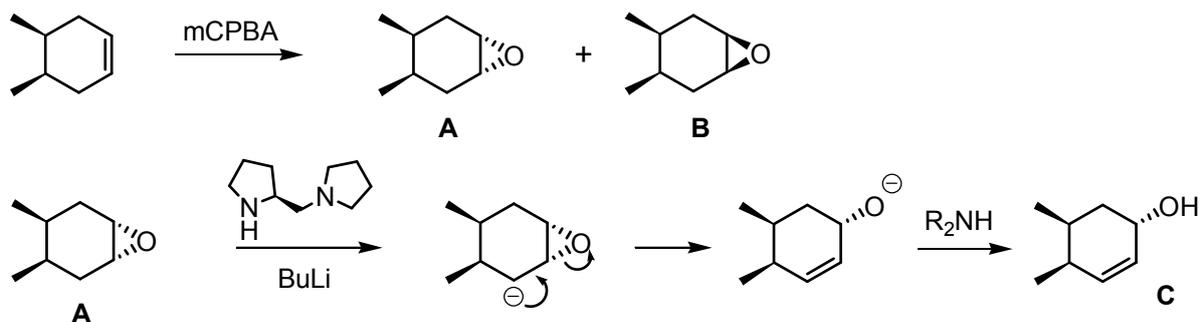
Система оценок

1. Установление X, Y, Z.....	1 б.
2. Термодинамическая устойчивость.....	0,5 б.
3. Ряд реакционной способности.....	0,5 б.
4. Обоснование выбора стандартного состояния.....	0,5 б.
5. Определение теплоты образования.....	0,5 б.
6. Установление состава А.....	2 б.
7. Установление состава В.....	1 б.
8. Установление состава кислоты С.....	0,5 б.
9. Структура С и его изомера.....	1 б.
10. Уравнения реакций 5*0, 5 балла.....	2,5 б.
.....	Итого 10 б.

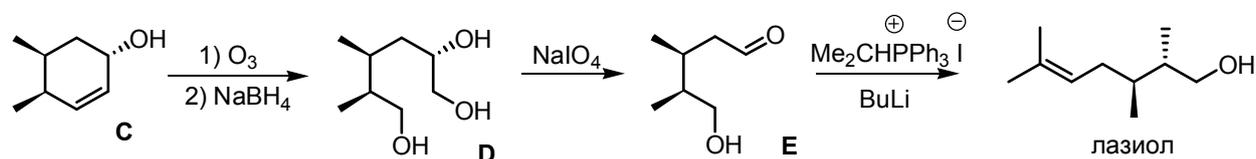
Задача 10-5 (автор И.В.Трушков)

1. (2S,3S)-2,3,6-Триметилгепт-5-ен-1-ол.

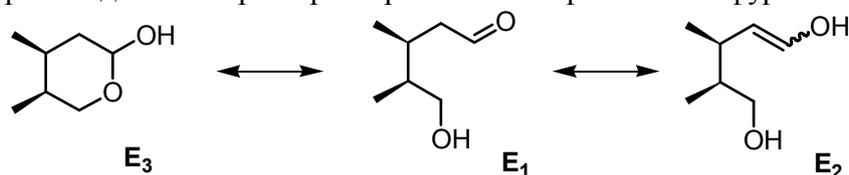
2. Первая стадия – эпоксидирование алкена надкислотой. При этом образуется два эпоксида: один с цис-расположением метильных групп и оксиранового цикла, а другой – транс. По стерическим соображениям можно предположить, что транс-продукт должен быть более устойчивым. Транс-положение кислорода в эпоксиде подтверждается и структурой соединения С, в котором атом кислорода находится в транс-положении по отношению к метильным группам в циклогексановом кольце. Хиральное основание депротонирует атом углерода по положению, соседнему с оксирановым кольцом, что ведет к изомеризации эпоксида в ненасыщенный спирт.



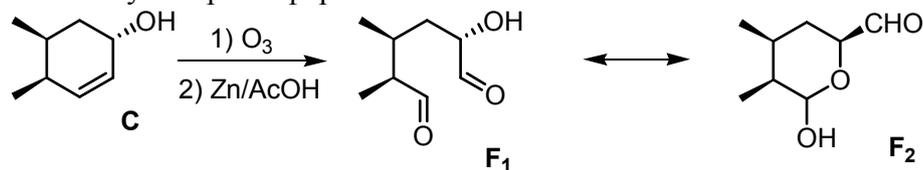
Озонирование аллилового спирта с последующим восстановлением озонида борогидридом натрия приводит к образованию триола, содержащего две гидрокисльных группы у соседних атомов углерода и одну в удаленном положении. Вицинальный диол расщепляется при обработке периодатом натрия. При этом образуется альдегидоспирт, вступающий в реакцию Виттига, продуктом которой является лазиол.



3. Соединение **E** может существовать в виде двух ациклических таутомерных форм: кетонной и енольной. Кроме того, для этого соединения имеется, как сказано в условии, кольчато-цепная таутомерия. Из ее названия понятно, что третий таутомер – циклическая форма соединения **E**. Такая форма может образоваться в результате атаки нуклеофильной спиртовой группы на электрофильный атом углерода карбонильной группы аналогично тому, как это происходит в сахарах при образовании пиранозной и фуранозной форм.



4. Когда озонид восстанавливают цинком в уксусной кислоте или соединениями трехвалентного фосфора, образуются альдегиды (или кетоны). В данном случае образуется молекула, содержащая две альдегидных и одну спиртовую группу. Как и в случае соединения **E** (и молекул сахаров) спиртовая группа, расположенная подходящим образом относительно карбонильной группы, может атаковать карбонильный атом углерода с образованием циклической таутомерной формы:



Система оценок

1. Название лазиола без (R/S) номенклатуры 1 б.
 2. Указание (R/S)-абсолютной конфигурации 1 б.
 3. Структуры A, B, D (по 1 б.) 3 б.
 4. Таутомерные формы соединения E (по 1 б.) 3 б.
 5. Циклическая и ациклическая форма соединения F (по 1 б.) 2 б.
- Итого 10 б.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1 (Автор С.А.Серяков)

1. Простое вещество при взаимодействии с озоном может образовать оксид или озонид, следовательно, все Y_i являются кислородными соединениями, а элемент **A**, образующий как минимум четыре соединения A_aO_b , поливалентен. Поливалентными могут быть переходные металлы и неметаллы конца периодов.

Поскольку простое вещество **A** реагирует как с кислотами, так и со щелочами и образует несколько оксидов, то оно, по всей видимости, является неметаллом. Протекание реакции **A** с HNO_3 при нагревании, а также взаимодействие с $Ba(OH)_2$ без нагревания позволяет предположить, что в качестве **A** могут выступать только галогены. В случае хлора и фтора, при нагревании с HNO_3 в качестве кислот образуются HCl и HF , соответственно, поэтому ожидать дальнейших превращений при 110° с их участием не приходится. Про взаимодействие брома с HNO_3 ничего определенного сказать нельзя, известно, однако, что его оксиды получают низкотемпературным озонолизом ($-78^\circ C$, CF_3Cl), но крайне неустойчивы при комнатной температуре. Таким образом, наиболее разумной гипотезой является то, что **A** – иод.

Иод при взаимодействии с HNO_3 дает $HI O_3$ (**K₁**). Т.к. вещества Y_i – оксиды (синтез Y_1 под действием озона), то по условию простейшая формула Y_4 – IO_3 (то же соотношение $O : I$, что и в **K₁**), Y_2 – IO_2 (соотношение $O : I$ на единицу меньше, чем в **K₁**).

Т.к. оксид Y_3 получают прокаливанием кислоты $HI O_3$ (степень окисления иода +5), можно предположить, что $Y_3 = I_2O_5$ (этот оксид наиболее устойчив для иода и может быть получен термическим разложением соответствующей кислоты). Значит **K₂** – продукт частичной дегидратации $HI O_3$ (т.к. степени окисления элементов постоянны). Записав формулу этого продукта $H_{1-2p}IO_{3-p}$, рассчитаем его состав:

$$\omega(O) = \frac{16 \cdot (3 - p)}{127 + 16 \cdot (3 - p) + (1 - 2p)} = 0,251, \text{ откуда } p = \frac{128 - 16 \cdot 3(1/0,251 - 1)}{2 - 16 \cdot (1/0,251 - 1)} = 0,333 \approx 1/3$$

Итак, формула **K₂** – $H_{1/3}IO_{8/3}$ или $HI O_3 \cdot I_2O_5$, а Y_3 – I_2O_5 .

Взаимодействие I_2 с гидроксидом бария должно приводить к веществу, содержащему Ba , I и O . Как известно, галогены диспропорционируют в водных растворах щелочей, а для иода устойчивым кислородсодержащим продуктом диспропорционирования является иодат-ион. Т.к. при термическом разложении **C₂** выделяется кислород (состав газовой смеси при разложении тот же, что и при разложении оксида Y_1), следовательно, его состав выражается формулой $Ba(IO_3)_2$. Сопоставим некоторые факты. Степень окисления иода в Y_4 (IO_3) больше +5. Для иода кислоты, в которых степень окисления иода была бы «+6»

или одновременно +5 и +7, неизвестны. Отсюда можно сделать вывод о том, что в кислоте **K₄** степень окисления иода составит величину +7. Поскольку соотношение I : O для кислоты **K₄** составляет 1 : 4, значит, состав **K₄** выражается формулой HIO₄. В HIO₄ содержание кислорода $4 \cdot 16 / (4 \cdot 16 + 127 + 1) \cdot 100\% = 33,3\% < 42,1\%$ (**K₃**). Вероятно, **K₃** = HIO₄·nH₂O, отщепляя воду при нагревании, превращаясь в HIO₄ (**K₄**) без изменения степеней окисления элементов. Рассчитаем содержание воды (n) в **K₃**:

$$n = \frac{M_r(\text{HIO}_4) \cdot \omega(\text{O})_{\text{K}_3} - 4 \cdot A_r(\text{O})}{A_r(\text{O}) - M_r(\text{H}_2\text{O}) \cdot \omega(\text{O})_{\text{K}_3}} = \frac{192 \cdot 0,421 - 4 \cdot 16}{16 - 18 \cdot 0,421} = 1,9985 \approx 2, \text{ K}_3 - \text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ или } \text{H}_5\text{IO}_6.$$

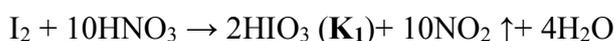
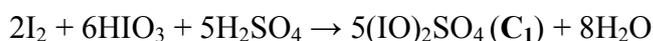
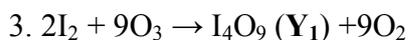
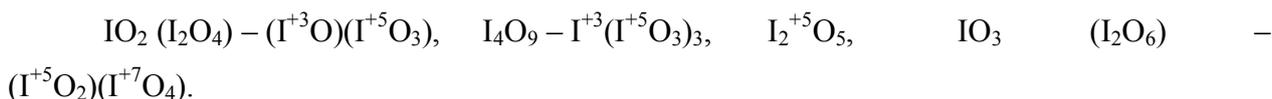
Обработка **C₃** серной кислотой ниже 100°C не способна изменить степень окисления иода(+7), поскольку серная кислота не может выступать в качестве окислителя I(+5)→I(+7), значит степень окисления иода изменилась в результате превращения **C₂** в **C₃** (на протекание окислительно-восстановительной реакции также указывает образование газообразных продуктов из **C₂**). Таким образом, соль **C₃** должна содержать ионы Ba²⁺ и IO₆⁻⁵, поскольку обработка серной кислотой **C₃**, которая позволяет удалить Ba²⁺, приводит к кислоте H₅IO₆ (**K₃**). Формула **C₃** Ba₅(IO₆)₂.

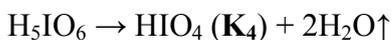
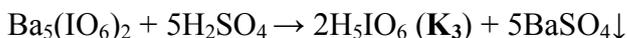
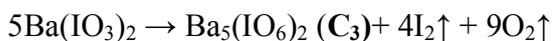
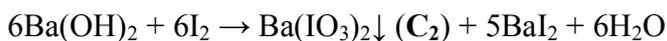
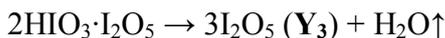
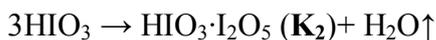
По условию **C₁** состоит из трех элементов и может содержать только иод, кислород и серу (последняя, вероятно, в виде сульфат-иона). Для иода характерные степени окисления – нечетные, поэтому можно утверждать что в соединении I_xO_y²⁺ SO₄²⁻ x – четное. Рассмотрим простейший случай x = 2, при этом (4+y)/2 = 3 укажет на значение y = 2. Формула **C₁** (IO)₂SO₄.

Уравнение разложения Ba₅(IO₆)₂ (см. п 3) приводит к газовой смеси, в которой соотношение I₂ : O₂ = 4 : 9, значит состав **Y₁** отвечает формуле I₄O₉.

Итак: **A** – иод; **C₁** - (IO)₂SO₄, **C₂** – Ba(IO₃)₂; **C₃** – Ba₅(IO₆)₂; **K₁** – HIO₃; **K₂** - HIO₃·I₂O₅; **K₃** – HIO₄·2H₂O (H₅IO₆); **K₄** - HIO₄; **Y₁** – I₄O₉; **Y₂** – IO₂; **Y₃** – I₂O₅; **Y₄** – IO₃.

2. В отличие от парамагнитного оксида хлора ClO₂, все оксиды иода диамагнитны, т.е. не содержат неспаренных электронов. Это позволяет приписать атомам иода только нечетные степени окисления:





4. В соответствии с правилом Полинга более сильной будет кислота HIO_3 , для H_5IO_6 число оксогрупп – 1, число гидроксогрупп – 5; для HIO_3 оксогрупп – 2, гидроксогрупп – 1. Поскольку разница между m и n для кислоты $(\text{HO})_n\text{AO}_m$ у HIO_3 – выше, то она сильнее.

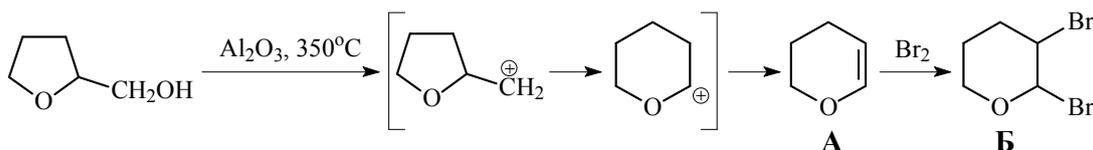
Информация к размышлению: $\text{pK}_{\alpha_1}(\text{H}_5\text{IO}_6) = 3,29$; $\text{pK}_{\alpha_1}(\text{HIO}_3) = 0,81$.

Система оценок

- | | |
|--|--------|
| 1. Вещество А | 0,4 б. |
| 2. Состав веществ $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{K}_1, \text{K}_2, \text{K}_3, \text{K}_4, \text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{Y}_3, \text{Y}_4$ (по 0,3 балла x 11) | 3,3 б. |
| 3. Степени окисления иода в $\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{Y}_3, \text{Y}_4$ (по 0,5 балла x 4) | 2 б. |
| 4. Уравнения реакций (по 0,3 балла x 11) | 3,3 б. |
| 5. Сравнение силы кислот K_3 и K_4 | 1 б. |
|Итого 10 б. | |

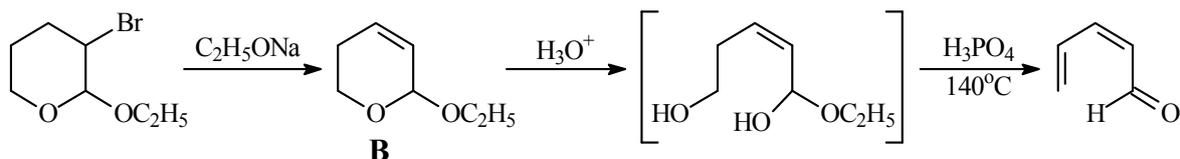
Задача 11-2 (Автор М.А.Ильин)

Нагревание спиртов над оксидом алюминия – типичные условия для реакции дегидратации. Следовательно, **А** – гетероциклическое соединение, содержащее двойную связь. Взаимодействие **А** с бромом – реакция электрофильного присоединения по двойной связи, в результате чего образуется дибромпроизводное. Заметим, что при обработке дибромпроизводного **Б** этанолом в присутствии аммиака (нуклеофильное замещение атома брома, примыкающего к богатому электронами гетероатому кислорода и легко замещаемого этокси группой) продуктом реакции служит соединение, содержащее шестичленный цикл с гетероатомом кислорода. Как при реакции бромирования, так и в реакции нуклеофильного замещения в указанных условиях расширение цикла произойти не может. Следовательно, **А** и **Б** тоже содержат шестичленный цикл, т.е. расширение исходного пятичленного цикла происходит при дегидратации тетрагидрофурурилового спирта.

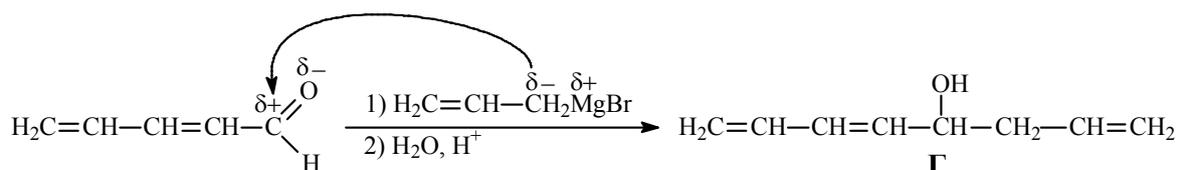


При действии этилата натрия (сильного основания) на соединения, содержащие атомы галогенов, происходит реакция элиминирования галогеноводорода, в результате чего образуются ненасыщенные соединения. Положение двойной связи в продукте **В** можно

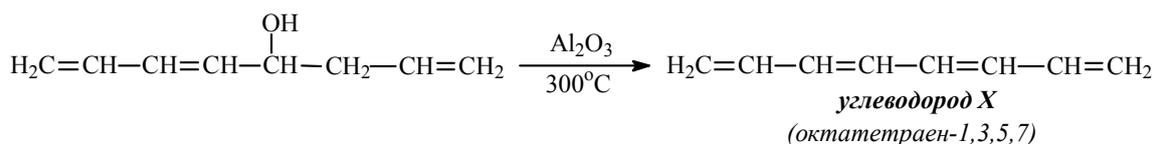
определить, руководствуясь структурной формулой ненасыщенного альдегида, полученного при последующем кислотном расщеплении **B**.



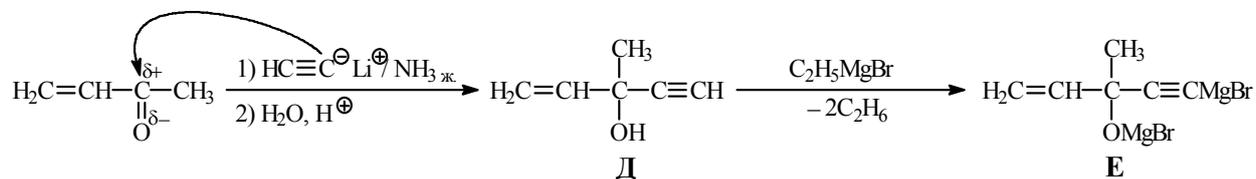
Взаимодействие альдегидов с магниорганическими соединениями с последующим гидролизом промежуточных продуктов приводит к образованию спиртов. Соединение **Г** – непредельный спирт.



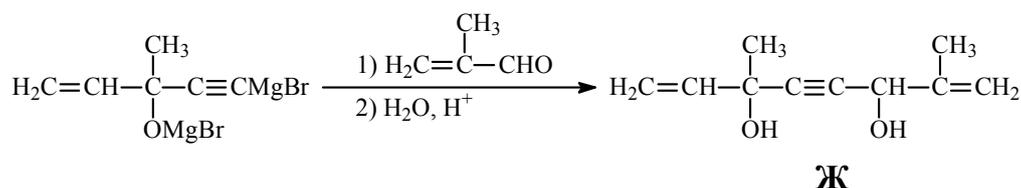
В результате дегидратации спирта **Г** на оксиде алюминия при 300°C образуется углеводород (**X**) с четырьмя сопряженными двойными связями.



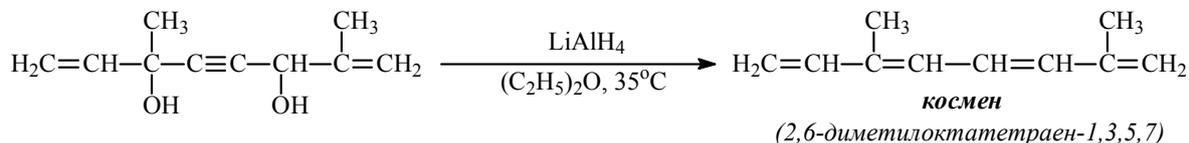
Рассмотрим схему получения космена. При взаимодействии винилметилкетона с суспензией ацетиленида лития в жидком аммиаке с последующим гидролизом алкоголята лития образуется непредельный спирт **Д**. Это соединение содержит две группы, обладающие слабыми кислотными свойствами – спиртовую (ОН) и концевую алкинильную (C≡CH). Известно, что реактивы Гриньяра способны выступать в роли оснований, реагируя с кислотными группами, следовательно, **Е** – производное бис(магнийгалогенида), строение которого схоже со строением спирта **Д**.



Полученное бис(магнийгалоген)производное взаимодействует с альдегидом и после гидролиза превращается в непредельный двухатомный спирт **Ж**.



Данные спектральных исследований, приведенные в условии задачи, говорят о схожести структурных формул октатетраена-1,3,5,7 (углеводорода **X**) и космена. Оба углеводорода представляют собой сопряженные тетраены, однако в молекуле космена содержатся метильные группы. Положение этих метильных групп можно определить, зная строение спирта **Ж**.

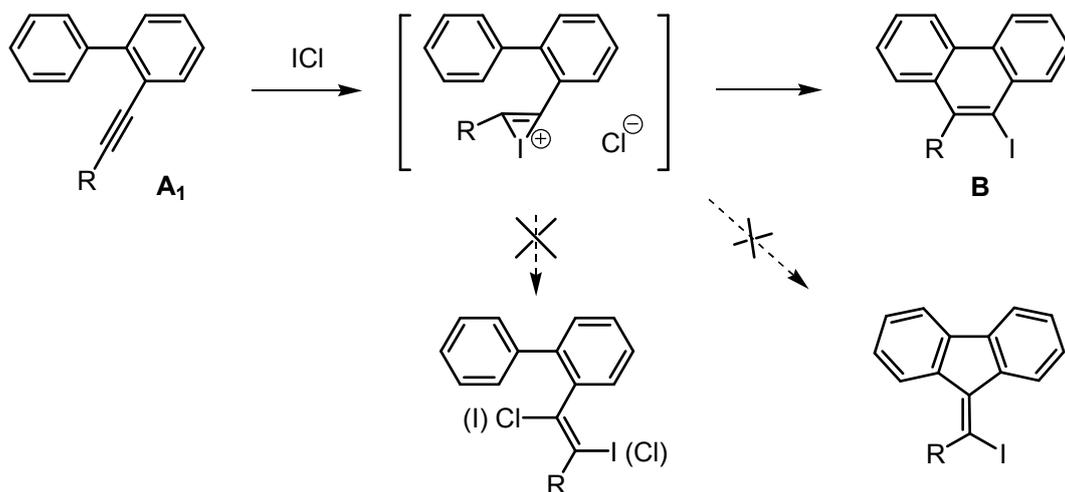


Система оценок:

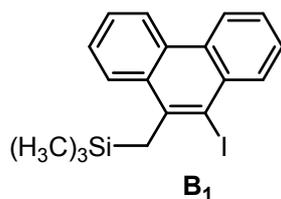
1. Структурные формулы соединений **A – Ж**, углеводорода **X** и космена (1 б. × 9)..... 9 б.
 2. Названия углеводорода **X** и космена (0,5 б. × 2) 1 б.
-Итого 10 б.

Задача 11-3 (Автор И.В.Трушков)

1. Сигналы при 0,1 и 3,2 м.д. в продукте **B₁** обусловлены наличием группы $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (соотношение 9:2). Кроме того, в спектре присутствуют сигналы еще 8 атомов водорода в ароматической области. Всего, исходя из данных ПМР спектра, соединение **B₁** содержит 19 атомов водорода. Отсюда можно рассчитать молекулярную массу этого соединения. $M_{\text{B}_1} = 19 \times 1,0487 = 390$. Теперь можно определить число атомов углерода в **B₁**. $n_{\text{C}} = 390 \times 0,5538 : 12 = 18$. Действительно, **A** содержит 18 атомов углерода, и в реакции **A** с хлоридом иода количество атомов углерода, очевидно, не изменяется. Таким образом, продукт реакции с ICl содержит на один ароматический атом водорода меньше, чем субстрат **A**. Можно предположить, что атом водорода в **A** замещается атомом иода. Действительно, M_{B_1} соответствует молекулярной формуле $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ISi}$. Первая возможность: замещение иодом атома водорода в одном из бензольных циклов. Однако соединения **B** при взаимодействии с бромом и другими электрофильными реагентами дают не продукты присоединения, а продукты замещения. Следовательно, они не содержат исходную тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$ и представляют собой ароматические молекулы, не содержащие кратных связей, не входящих в ароматическую систему. Значит, ICl атакует тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$. Такая атака протекает быстрее, чем взаимодействие с фенильной группой, поскольку в последнем случае нарушается ароматичность бензольного кольца. Хлорид иода(I) взаимодействует со связью $\text{C}\equiv\text{C}$ по обычному механизму электрофильного присоединения через поэтапное образование π - и σ -комплексов. В зависимости от своей стабильности σ -комплекс либо реагирует с противоионом, образуя продукт присоединения ICl , либо внутримолекулярно атакует фенильную группу, давая продукт электрофильного ароматического замещения.



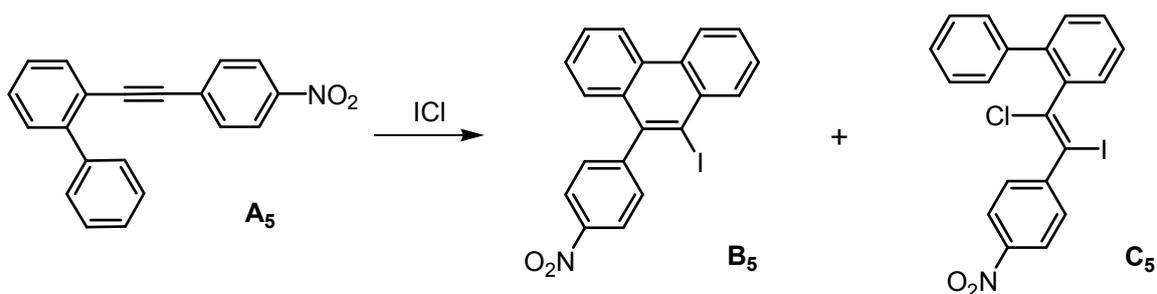
Существует два возможных направления циклизации с образованием либо производного фенантрена, либо замещенного 9-метилефлуорена. Последнее соединение содержит экзоциклическую двойную связь, которая может реагировать с бромом, давая продукт присоединения, что не удовлетворяет условию задачи. Таким образом, соединения **B** – производные фенантрена. Формула **B₁**:



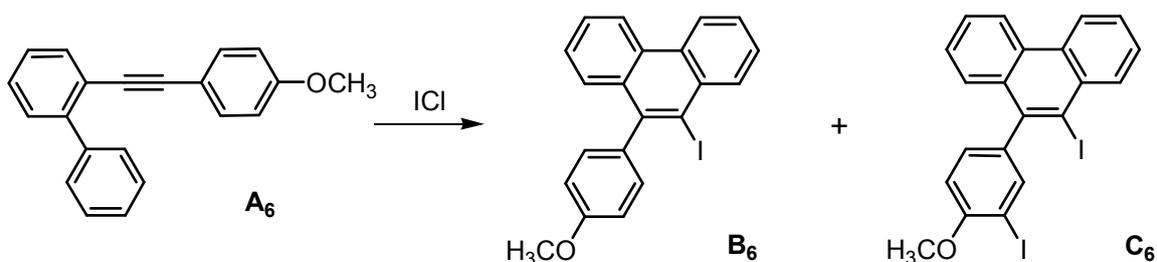
2. Все субстраты **A₂-A₆** имеют одинаковые стерические требования, варьируется лишь удаленный заместитель. Введение электронодонорного заместителя облегчает реакцию с электрофилом, а электроноакцепторный замедляет ее. Поэтому порядок реакционной способности субстратов будет изменяться следующим образом:



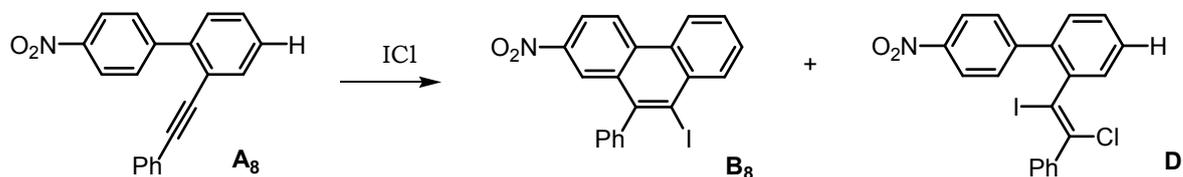
Субстрат **A₅** содержит 20 атомов углерода. Вероятно, столько же атомов углерода будет в продукте **C₅**. Тогда его молекулярная масса $M_{C_5} = 20 \times 12,01 = 240,2$ г/моль. Отсюда логично предположить, что **C₅** содержит атом хлора. Действительно, в результате дестабилизации иодониевого иона *para*-нитрогруппой с циклизацией, ведущей к продукту **B₅**, начинает конкурировать образование продукта присоединения ICl по связи C≡C. Молекулярная формула этого продукта: C₂₀H₁₃ClINO₂. Его молекулярная масса действительно равна 461,5. Региохимия присоединения определяется величиной положительного заряда на атомах углерода в циклическом иодониевом ионе. На одном атоме такой заряд стабилизируется *орто*-фенильной группой, на другом дестабилизируется *para*-нитрогруппой.



Субстрат A_6 содержит 21 атом углерода. Если продукт C_6 содержит столько же атомов углерода, то его молекулярная масса $M_{\text{C}_6} = 21 \times 12,0,47 = 536$ г/моль. Молекулярная масса A_6 равна 284. Разница составляет 252 и соответствует разнице между массой двух атомов иода и массой двух атомов водорода. Отсюда можно сделать вывод, что молекулярная формула C_6 – $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}$. Известно, что производные фенола легко реагируют с электрофильными реагентами по механизму электрофильного замещения. Следовательно, второй атом иода входит в молекулу C_6 в результате иодирования бензольного кольца, содержащего донорную метоксигруппу в орто-положение к этой группе.



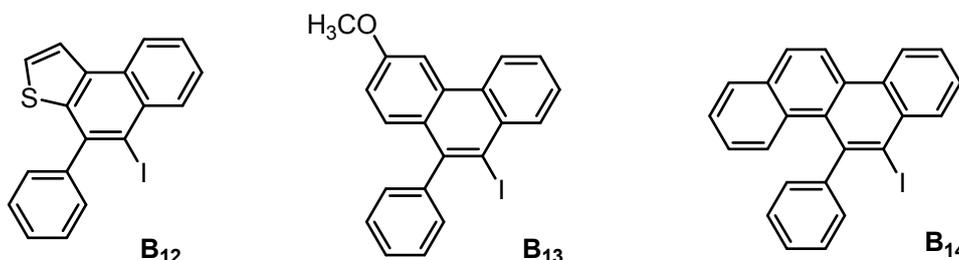
3. Очевидно, незамещенный субстрат активнее соединений, содержащих акцепторные нитрогруппы. Нитрогруппа в цикле, вступающем в реакцию циклизации (A_8), замедляет процесс намного сильнее, чем нитрогруппа во втором цикле (A_9). Таким образом, порядок реакционной способности $\text{A}_8 < \text{A}_9 < \text{A}_7$. Поскольку нитрогруппа в соединении A_8 существенно замедляет циклизацию, в этом случае побочно образуется продукт присоединения ICl по связи $\text{C}\equiv\text{C}$ аналогично тому, что обсуждалось в случае субстрата A_5 :



4. В реакции соединения A_{11} промежуточно образующийся иодониевый ион атакует фенильную группу, а для A_{10} – атом $\text{C}(2)$ в бензофуране. Потеря энергии ароматичности в первом случае намного больше, чем во втором. Поэтому соединение A_{10} дает циклический продукт B намного быстрее, чем соединение A_{11} .

5. Все три субстрата могут дать два изомерных продукта циклизации: для A_{12} циклизация может протекать по атомам $\text{C}(2)$ и $\text{C}(4)$ тиофена, для A_{13} – по *орто*- и по *пара*-

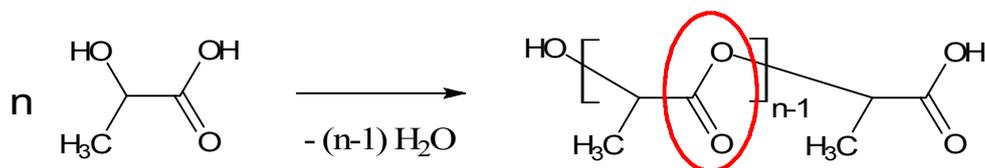
положениям к метоксигруппе, для **A₁₄** – по атомам С(1) и С(3) нафталина. Направление атаки соответствует обычным правилам для реакций электрофильного ароматического замещения. В случае производных тиафена и нафталина реакция идет через более устойчивый ион, образующийся при атаке по α -положению. Для производного анизола предпочтительной является атака в *para*-положение, т.к. такой катион стабильнее по стерическим причинам. Ответ:

**Система оценок:**

1. Структурная формула **B**..... 1 б.
2. Порядок реакционной способности..... 1 б.
3. Структурные формулы соединений **C₅** и **C₆** – по 1 б..... 2 б.
Продукт **C₅** с противоположной региохимией оценивается в 0,5 балла.
4. Порядок реакционной способности..... 1 б.
5. Структурная формула продукта **D** – 1 балл..... 2 б.
Большая реакционная способность **A₇**..... 1 б.
6. Структурные формулы основных продуктов **B₉**–**B₁₁** – по 1 б..... 3 б.
..... Итого 10 б.

Задача 11-4 (автор Е.А.Карпушкин)

1) Суммарное уравнение реакции поликонденсации выглядит следующим образом:

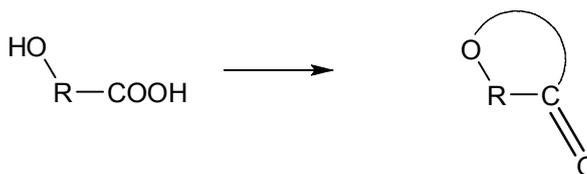


Очевидно, что в структуре $(LA)_n$ самое уязвимое место для атаки ферментом – связь $C(=O)-O-C$ сложноэфирной группы, которая более реакционноспособна, чем $C-C$ связи основной цепи.

Реакция поликонденсации при получении полимера молочной кислоты – фактически многократно повторяемая реакция этерификации, катализируемая сильными кислотами. ***n*-Толуолсульфокислота – кислотный катализатор** образования сложного эфира.

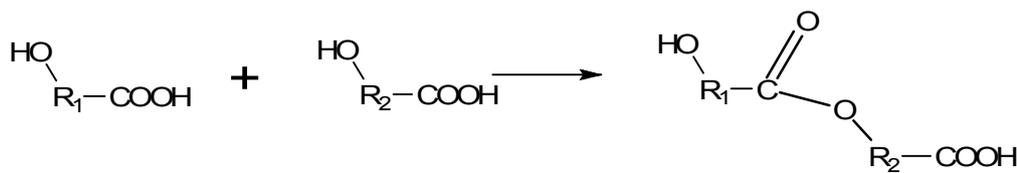
Реакция этерификации на каждой стадии обратима, и для смещения равновесия вправо необходимо удалять низкомолекулярный продукт поликонденсации (воду), с этой целью реакционную смесь и вакуумируют.

2) Реакция циклизации протекает внутримолекулярно между функциональными группами



одной и той же молекулы полимера:

В то же время конденсация пары полимерных молекул с увеличением степени полимеризации (с образованием линейного продукта) – бимолекулярная реакция:



Внутримолекулярная реакция циклизации одинаково вероятна в концентрированных и разбавленных растворах, скорость ее не меняется с разбавлением; скорость же межмолекулярной реакции роста цепи повышается с увеличением концентрации. На практике, если нужно получить линейный высокомолекулярный продукт, поликонденсацию проводят без растворителя (в расплаве) или в присутствии небольшого количества его. **Таким образом, при уменьшении концентрации мономера в растворе выход циклических продуктов растет.**

3) При добавлении к реакционной смеси пропанола последний будет взаимодействовать с карбоксильной группой растущей цепи макромолекулы, при этом на одном из ее концов появится пропильная группа, не способная к дальнейшей конденсации. Это обрывает цепь последовательных реакций, приводящих к получению полимера. Общее количество полученных полимерных цепей при этом увеличивается, а их **средняя длина (при той же глубине протекания реакции) уменьшается.**

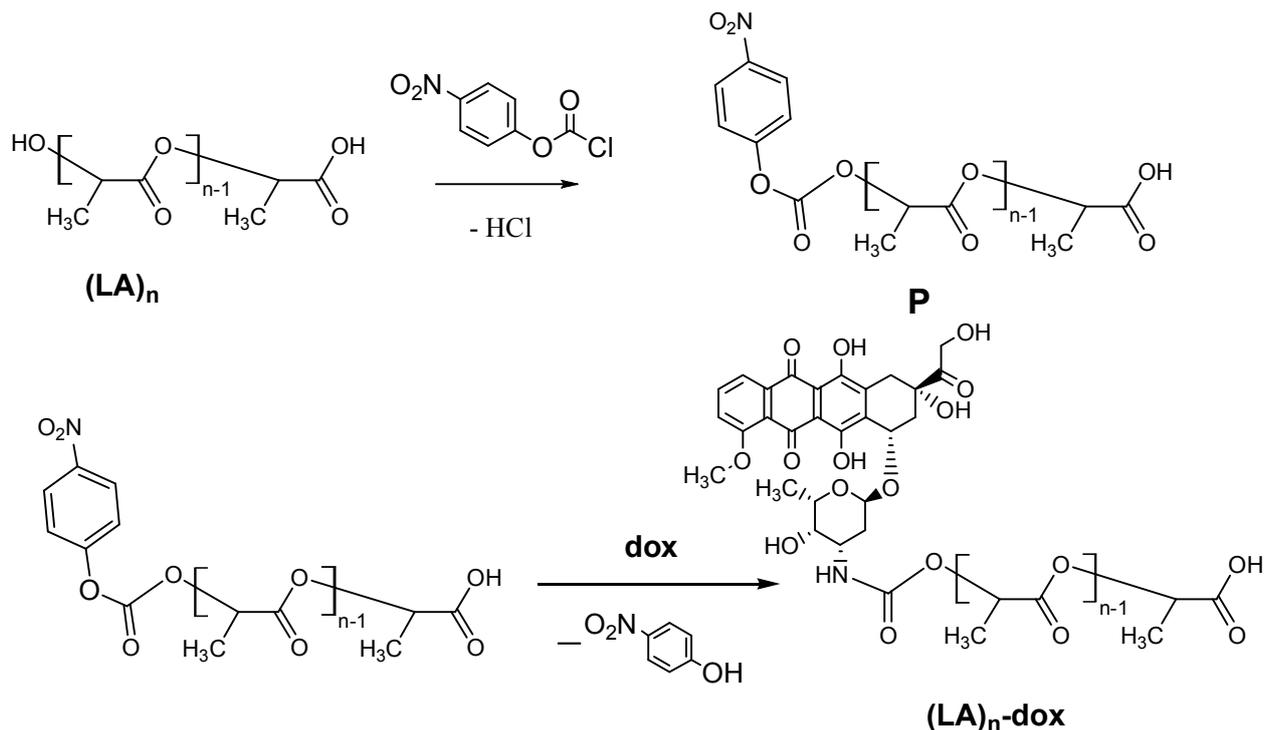
4) *Соображение 1).* Все в природе стремится к минимуму порядка, а для звеньев полимера, химически связанных в единую цепь, возможность «разбежаться» по всему объему раствора меньше, чем для молекул мономера. Поэтому растворимость полимера всегда ниже, чем мономера (энтропийный фактор).

Соображение 2). Существует правило «подобное растворяется в подобном». Полярные гидроксильная и карбоксильная группа молочной кислоты способны образовывать сильные водородные связи с молекулами воды, что обеспечивает хорошую растворимость LA в воде и других полярных растворителях. Полимер молочной кислоты содержит всего по одной OH и COOH группе на длинную полимерную молекулу и менее полярные сложно-

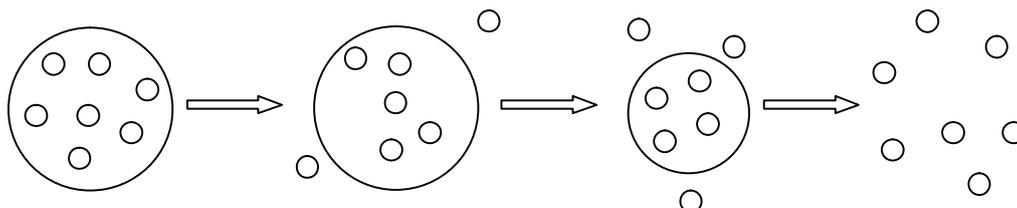
эфирные группы. Уменьшение полярности молекулы понижает растворимость в воде (энергетический фактор).

Таким образом, **полимер молочной кислоты растворим в воде хуже**, чем молочная кислота. Экспериментальный факт – полимолочная кислота достаточно высокой степени полимеризации в воде вообще не растворяется и успешно применяется в качестве шовного материала, для изготовления компакт-дисков для оптических дисководов и т.п.

5) Схема образования полимера молочной кислоты, модифицированного **dox**

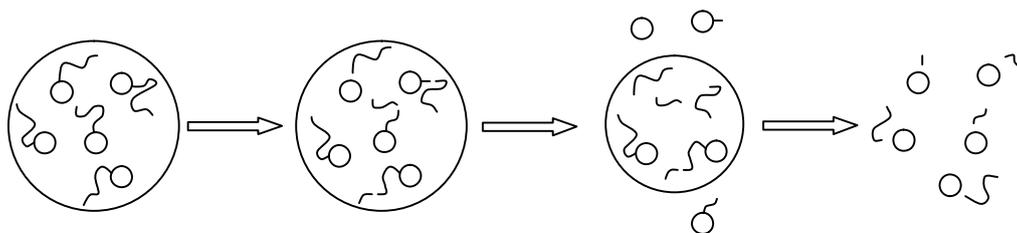


6) В лекарственной форме 1 молекулы доксорубина не связаны с полимерной цепью ковалентными связями. При попадании этой формы в организм с поверхности ее частиц начинается немедленное высвобождение лекарства в окружающую среду (диффузия). Диффузия – медленный процесс, но он ускоряется в процессе гидролитического разрушения полимерной цепи частицы. По мере гидролиза полимолочной кислоты выделяется все больше и больше доксорубина:



В случае лекарственной формы 2 диффузия доксорубина немедленно после введения в организм невозможна, так как **dox** ковалентно связан с цепью полимолочной кислоты, ко-

торая в воде не растворима. Высвобождение лекарства начинается только тогда, когда по- является растворимый доксорубин: свободный (при гидролизе амидной связи) либо связанный с короткими фрагментами полимолочной кислоты (при гидролизе сложноэфирной связи). Обе формы растворимого доксорубина всасываются в кровь и попадают в клетку (обе формы обладают лечебным действием). В последнем случае гидролиз амидной связи с высвобождением свободного доксорубина полностью заканчивается уже в клетке



Очевидно, выделение доксорубина из лекарственной формы 2 начинается позже, чем из формы 1, и сопровождается индукционным периодом, что видно на кривой Б. **Кривая Б, таким образом, соответствует лекарственной форме 2.**

Система оценок:

1. 0.5 балла за уравнение реакции, 0.25 балла за выделение сложноэфирной группы, 0.5 за объяснение о кислотном катализе, 0.5 балла за удаление воды 1.75 б.
 2. 0.25 балла за верный ответ, 0.75 балла за объяснение 1 б.
 3. По 0.5 балла за каждую реакцию, 0.25 балла за верный ответ, 0.75 балла за пояснение 2 б.
 4. 0.25 балла за верный ответ, 0.75 балла за пояснение 1 б.
 5. По 1 баллу за уравнение 2 б.
 6. 0.5 балла за верный ответ, 1.75 балла за объяснение 2.25 б.
-Итого 10 б.

Задача 11-5 (Автор В.В.Еремин)

1. Циклизация происходит за счет образования химических связей (водородных), поэтому сопровождается выделением теплоты, $\Delta H < 0$.

Циклические формы – более упорядоченные, чем линейные, поэтому энтропия пер- вых меньше, то есть $\Delta S < 0$.

$$2. \quad K_1 = \frac{[Y]}{[X]}$$

$$K_2 = \frac{[X_2]}{[X]^2}$$

В экзотермических реакциях ($\Delta H^\circ < 0$) константы равновесия уменьшаются при на- гревании.

3. Константа равновесия связана с термодинамическими функциями реакции:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Решая систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln K(T_1) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ \ln K(T_2) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \end{cases}$$

находим:

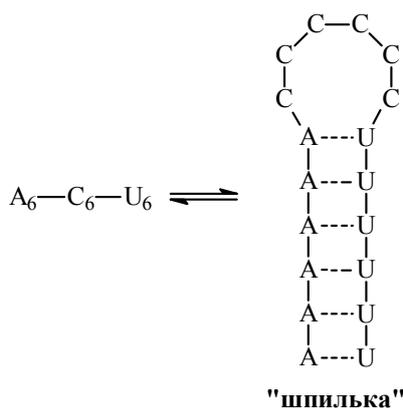
$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)}$$

Применяя это соотношение к обеим реакциям, получаем:

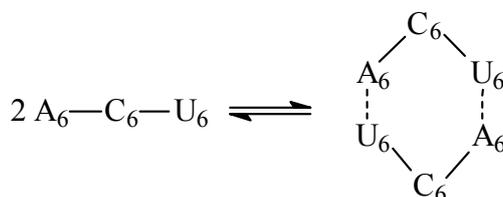
$$\Delta H_1^\circ = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 310}{310 - 298} \ln \frac{0.51}{0.86} = -33400 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_2^\circ = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 310}{310 - 298} \ln \frac{0.0084}{0.010} = -11200 \text{ Дж/моль}$$

4. В первой реакции образуется $33400 / 5600 = 6$ связей между комплементарными нуклеотидами А–U:



В циклическом димере таких связей $11200/5600 = 2$:



5. Искомое соотношение выражается через константы равновесия и равновесную концентрацию линейного олигонуклеотида X:

$$\frac{[Y]}{[X_2]} = \frac{K_1[X]}{K_2[X]^2} = \frac{K_1}{K_2[X]}$$

а) при увеличении $[X]$ это отношение уменьшается, то есть среди циклических структур доля димера растет;

б) при нагревании константа K_1 уменьшается в большее число раз, чем K_2 (см., например, таблицу в условии задачи), так как в первой реакции выделяется больше теплоты, поэтому отношение $[Y] / [X_2]$, как и в первом случае, уменьшается, то есть доля димера среди циклических структур при нагревании растёт.

Ответы.

1. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$.
2. K_1 , K_2 уменьшаются при нагревании.
3. $\Delta H_1^\circ = -33400$ Дж/моль, $\Delta H_2^\circ = -11200$ Дж/моль.
4. В «шпильке» – 6 связей А–U, в димере – две таких связи.
5. а) Уменьшается; б) уменьшается.

Система оценок:

1. Определение знаков ΔH и ΔS реакции (2*0,25 балла) и объяснение знаков ΔH и ΔS (2*0,5 балла)	1,5 б.
2. Выражение для K_1 и K_2 (2*0,25 балла)	0,5 б.
Изменения констант K_1 и K_2 при нагревании (2*0,25 балла)	0,5 б.
Объяснение изменения значений констант	0,5 б.
3. Определение тепловых эффектов обеих реакций (по 1 баллу за каждое ΔH)	2 б.
4. Структуры X_2 и Y (по 1 баллу за структуру)	2 б.
5. Изменение соотношения $[Y]/[X_2]$ (за пункт а) 1 балл, за пункт б) 2 балла)	3 б.
.....	Итого 10 б.