

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Неорганическая химия

Задача 1. (автор С.А. Серяков)

1. Молярные массы газовых смесей простых веществ ( $M = d \cdot 22,4$  л/моль):

соединение	А	Б	В	Г	Д
$M_{\text{смеси}}$ , г/моль	40,66	41,75	45,00	45,00	58,00

Простые газообразные вещества (н.у.):  $H_2$ , He,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ , Ne,  $Cl_2$ , Ar, Kr, Xe, Rn. Хотя бы один из газов должен иметь молярную массу более 58 г/моль ( $Cl_2$ , Kr, Xe, Rn). Из легких элементов кратные связи образуют кислород и азот, причём для последнего соединения с благородными газами неизвестны, а для кислорода неизвестны соединения с благородными газами, в которых имелись бы одинарные связи. Таким образом, тяжелый элемент – хлор. Тогда мольные доли компонентов ( $\varphi$ ) смеси  $\text{Э}_2 : Cl_2$  ( $\text{Э} = N, O$ ) из уравнений  $\varphi(\text{Э}_2)_i \cdot M(\text{Э}_2) + (1 - \varphi(\text{Э}_2)_i) \cdot M(Cl_2) = M_{\text{смеси } i}$  ( $i$  – соответствует одному из соединений А – Д):

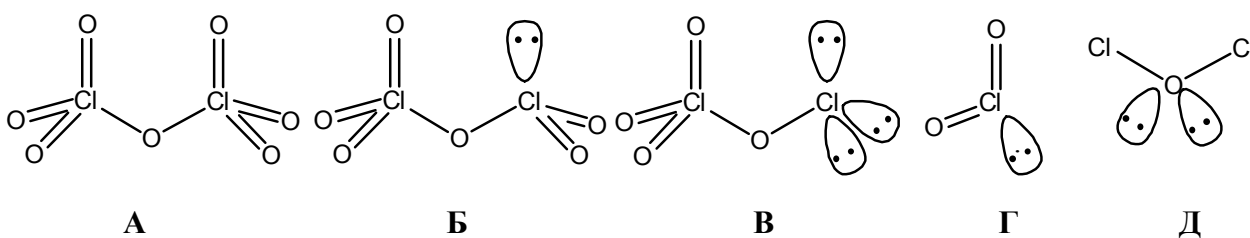
Соединение	А	Б	В	Г	Д
$\varphi(N_2) : \varphi(Cl_2)$	7 : 3	17 : 8	3 : 2	3 : 2	3 : 7
$\varphi(O_2) : \varphi(Cl_2)$	7 : 2	3 : 1	2 : 1	2 : 1	1 : 2

Подобрать подходящие структуры в случае азота не представляется возможным, значит:

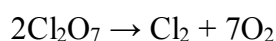
Соединение	А	Б	В	Г	Д
Состав	$Cl_2O_7$	$Cl_2O_6$	$ClOClO_3$	$ClO_2$	$Cl_2O$

Молекулы **Б** в жидком состоянии представляют собой димеры, о чем свидетельствует высокая температура кипения как следствие довольно сильных межмолекулярных взаимодействий. Вещества **В** и **Г** имеют одинаковый качественный состав, но сильно различающиеся физические характеристики. Это не может быть связано с обратимым процессом димеризации частиц  $ClO_2$  и указывает на принципиально разное строение веществ **В** и **Г** в конденсированном состоянии.

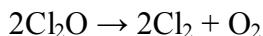
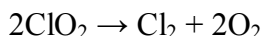
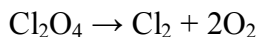
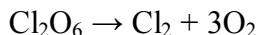
2. Строение соединений представлено ниже:



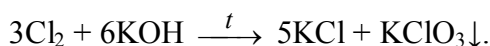
3. Уравнения реакций разложения:



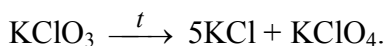
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



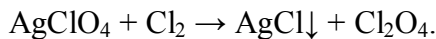
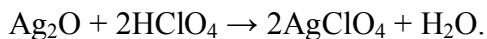
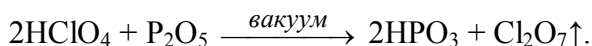
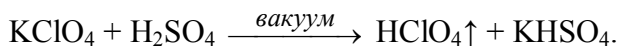
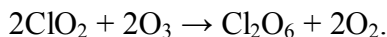
4. Продуктом разложения (т.е. простым веществом) с большей молярной массой является хлор. Напрямую хлор и кислород не реагируют, а оксиды хлора обычно получают так:



$2\text{KClO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{ClO}_2 \uparrow$  (в 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – в качестве восстановителей еще можно использовать оксалаты).



$(3\text{KClO}_3(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + \text{KClO}_4 \downarrow + 2\text{ClO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$  – эта реакция позволяет получить сразу и диоксид хлора и перхлорат калия, но она менее известна).



5. а) Для соединений А - Д  $\Delta_f H^\circ = - \Delta_r H^\circ$  в соответствии с уравнениями реакции разложения. Тогда числовые значения  $\Delta_f H^\circ$  можно выразить через а - d как:

$$\begin{cases} 2a + 6b - c - 7/2d = 272,0(\text{Cl}_2\text{O}_7) \\ 2a + 5b - c - 3d = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}_6) \\ 2a + 3b - c - 2d = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}_4) \\ 2b - 1/2c - d = 102,6(\text{ClO}_2) \\ 2a - c - 1/2d = 80,3(\text{Cl}_2\text{O}) \end{cases}$$

б) Вычитая из первого уравнения последнее, получим:  $b - 1/2 \cdot d = 1/6 \cdot (272,0 - 80,3) = 31,95$ .

Заметим, что  $\begin{cases} \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}_6) = (2a - c - 1/2d) + 5b - 5/2d = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) + 5 \cdot (b - 1/2d) \\ \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}_4) = (2a - c - 1/2d) + 3b - 3/2d = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) + 3 \cdot (b - 1/2d) \end{cases}$ ,

т.е.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

$$\begin{cases} \Delta_f H^0(Cl_2O_6) = 80,3 + 5 \cdot 31,95 = 240,05 \approx 240,1 \\ \Delta_f H^0(Cl_2O_4) = 80,3 + 3 \cdot 31,95 = 175,85 \approx 175,9 \end{cases}$$

$$\Delta_f H^0(\mathbf{B}) \approx 240,1 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H^0(\mathbf{B}) \approx 175,9 \text{ кДж/моль}.$$

**Задача 2. (автор Жиров А.И.)**

1. Для сильных электролитов (HCl, KOH) pH перехода окраски (на примере лакмуса) можно определить, исходя из концентрации раствора. На 1 г HCl приходится 50000 г воды, тогда в 1 л раствора содержится  $1:50:36,45 = 5,48 \cdot 10^{-4}$  (моль HCl).  $[H^+] = 5,48 \cdot 10^{-4}$ ;  $pH = -\lg[H^+] = 3,26$ . Для красного лакмуса:  $[KOH] = 1:20:56 = 8,93 \cdot 10^{-4}$ ;  $[OH^-] = 8,93 \cdot 10^{-4}$ ;  $pOH = -\lg[OH^-] = 3,05$ ;  $pH = 14 - pOH = 10,95$ .

Для слабых электролитов (NH<sub>3</sub>) и электролитов средней силы (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по второй стадии) при таких концентрациях степень диссоциации близка к 1, тогда для аммиака:  $[NH_3] \approx [OH^-] = 1:60:17 = 9,80 \cdot 10^{-4}$ ;  $pOH = -\lg[OH^-] = 3,01$ .  $pH = 14 - pOH = 10,99$ . В случае серной кислоты  $[H^+] = 2[H_2SO_4] = 1:49:40 = 5,10 \cdot 10^{-4}$ .  $pH = -\lg[H^+] = 3,29$ . Аналогичные расчеты могут быть выполнены и для других индикаторов (см. таблицу).

Реактивная бумага из:	pH перехода			
	SO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NH <sub>3</sub>
Лакмуса (синяго)	3,29	3,20	-	-
« (красного)	-	-	10,95	10,99
Куркумы	-	-	10,99	11,23
Алканны (красной)	-	-	10,85	10,87
« (синей)	3,47	3,46	-	-
Кампешевого дерева	-	-	10,71	10,81
Фернамбука	-	-	10,77	10,87
Георгины	2,59	2,56	11,35	11,46
Черники	-	-	11,47	11,59
Бузины	-	-	11,55	11,77
Крушины	-	-	11,08	11,53
Кошенили	2,59	2,56	-	-
Ревеня	-	-	11,35	11,47
Луковой шелухи	-	-	11,35	11,47
Фенолфталеина	-	-	10,95	-
Тропеолина	2,73	2,69	-	-

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

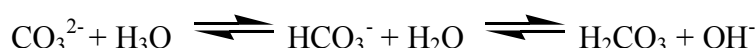
Розоловой кислоты	-	-	10,95	10,81
Конго красного	3,09	3,04	-	-

2. Для георгина окраска от рН:

Красная  $< 2,56 - 2,59 <$  голубая  $< 11,35 - 11,46 <$  зеленая

3. Для получения 100 мл 1 М раствора  $\text{NaHCO}_3$  потребуется 0,1 моль гидрокарбоната натрия – 8,4 г.

В водном растворе гидрокарбоната протекают равновесия:



Для процесса  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$   $K = K_w/K_{1a}$ ,

а для процесса  $\text{HCO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$   $K = K_{2a}$

Оценочное значение рН данного раствора будет равно  $\text{pH} = \frac{1}{2}(K_{1a} + K_{2a}) = 8,32$  (слабощелочная среда). Окраска индикатора георгина в этом растворе будет голубая.

4. При нагревании раствора гидрокарбоната образуется карбонат:



Получится 0,5 М раствор карбоната натрия.

В водном растворе устанавливается равновесие:



$$K = K_w/K_{2a} = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{OH}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$$

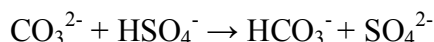
$$\text{pK} = 14 - \text{pK}_{2a} = 2\text{pOH} + \lg[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$2\text{pOH} = 3,47$$

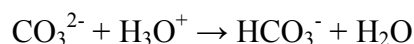
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,26$$

Среда полученного раствора карбоната – щелочная, окраска георгинового индикатора – зеленая.

5. При добавлении раствора гидросульфата натрия к раствору карбоната натрия будет происходить реакция:



или



Пусть 10х мл раствора  $\text{NaHSO}_4$  надо прибавить к раствору карбоната, чтобы рН раствора достиг граничного значения (11,46 – 11,35), тогда для процесса:



$$K = K_w/K_{2a} = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$$

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

$$10^{-3,67} = x/(0,5-x) \times 10^{-2,54} \quad (\text{pH}=11,46)$$

$$10^{-3,67} = x/(0,5-x) \times 10^{-2,65} \quad (\text{pH}=11,35)$$

Для достижения pH = 11,46 (x = 0,04) необходимо добавить 10x = 0,40 мл 1 М раствора NaHSO<sub>4</sub>, а для pH = 11,35 (x = 0,05) – 0,50 мл (переход окраски из зеленой в голубую).

Дальнейшее добавление гидросульфата:



приводит к образованию нейтрального раствора сульфата натрия (10 мл добавленного раствора NaHSO<sub>4</sub>). Дальнейшее добавление гидросульфата приводит к уменьшению pH раствора за счет процесса диссоциации гидросульфат-иона:



$$K_{2a} = [\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HSO}_4^-]$$

$$10^{-1,9} = 10^{-2,56} x/(1-x) \quad (\text{pH} = 2,56)$$

$$10^{-1,9} = 10^{-2,59} x/(1-x) \quad (\text{pH} = 2,59)$$

$$x = 0,82 \quad (\text{pH} = 2,56)$$

$$x = 0,83 \quad (\text{pH} = 2,59)$$

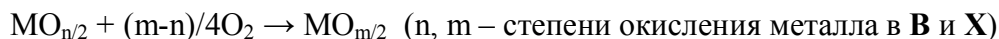
После нейтрализации карбоната надо добавить 20 × 0,82 = 16,4 (16,6) мл 1 М раствора гидросульфата для перехода окраски в красную. Общий объем добавленного раствора составит 26,4 – 26,6 мл.

**Задача 3. (автор Серяков С.А.)**

1. Поскольку плотности газов, приведенных в таблице приведены к н.у., можно посчитать молярную массу газообразных продуктов в каждом из случаев как ρ<sub>г</sub>·V<sub>м</sub> (V<sub>м</sub> = 22,4 л/моль):

Минерал	M <sub>1</sub> , г/моль	M <sub>2</sub> , г/моль
<b>А</b>	31	44
<b>Б</b>	35,33	44
<b>В</b>	нет газообразных продуктов	

Поскольку **В** и **Х** – бинарные, а в процессе прокаливания в кислороде **В** ничего не выделяется, можно сделать заключение что **В** и **Х** – оксиды металла, соответствующие разным степеням окисления. Уравнение реакции окисления оксида металла:



Пусть молярная масса металла М – А, тогда прибыль массы можно выразить через n, m:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

$$\Delta m/m = (m-n) \cdot 8 / \{A + n \cdot 8\}, \text{ откуда } A = 8 \cdot \{(m-n) / \Delta m/m - n\}.$$

n, m	2	3	4	5	6	7	8
1	A = 63.43(Cu)	134,85	206,29	277,71	349,14	420,57	492
2	—	55,43(Fe)	126,85	198,28	269,71	341,14	412,57
3		—	47,43(Ti)	118,86	190,29	261,71	333,14
4			—	39,43	110,86	182,29	253,71
5				—	31,43	102,86	174,29
6					—	23,43	94,86
7						—	15,43

Отмечены те элементы, для которых известны соответствующие оксиды. В действительности, для титана  $Ti_2O_3$  не может быть минералом ввиду неустойчивости к окислению и его окраска не красная, а  $TiO_2$  – белый. Железо также не подходит по цветам соответствующих оксидов. Таким образом **B** =  $Cu_2O$ , **X** =  $CuO$ .

Вещество, образовавшееся при сжигании **Г** – индивидуальное (оксид элемента), поскольку **Г** – бинарное, а газообразный продукт сжигания поглощается  $NaOH$ . Поскольку масса остатка **Г** после образования  $CuO$  не меняется, то атомная масса неизвестного элемента должна быть кратна массе кислорода. Учитывая, что медь в природе встречается только в степенях окисления +2 и +1, коэффициент кратности должен быть равен двум и **Г** =  $Cu_2S$ .

Продуктом прокаливания в атмосфере кислорода **A** и **B** с молекулярной массой 44 может быть  $CO_2$ , т.к.  $N_2O$  не поглощается гидроксидом натрия.  $P_2O_5$  по всей видимости улавливает воду (минералы, содержащие медь и аммиак неизвестны), причем при прокаливании **A** и **B** образуется только  $H_2O$  и  $CO_2$  (у меди нет бескислородных минералов, содержащих водород, тогда 4 элемента в составе **A** и **B**:  $Cu, H, O, C$ ). Рассчитаем состав газовых смесей до поглотителей: Пусть мольная доля  $CO_2$  в газовой смеси, образовавшейся при прокаливании **A** –  $\varphi_A$ , а при разложении **B** –  $\varphi_B$ . Тогда найдем эти величины из соотношений:

$$\begin{cases} 44 \cdot \varphi_A + 18(1 - \varphi_A) = 31 \\ 44 \cdot \varphi_B + 18(1 - \varphi_B) = 35,33 \end{cases}, \text{ откуда } \varphi_A = 1/2, \varphi_B = 2/3, \text{ т.е. составы газовых смесей вы-}$$

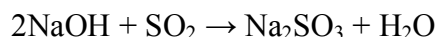
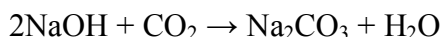
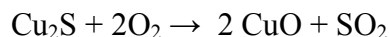
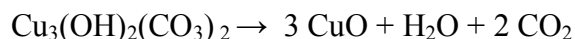
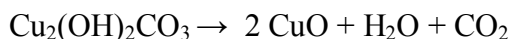
ражаются соотношениями: **A** -  $CO_2 : H_2O = 1 : 1$ , **B** -  $CO_2 : H_2O = 2 : 1$ . Сразу вспоминаем о существовании минерала малахита зеленого цвета, для которого выполняется соотношение  $CO_2 : H_2O$ , полученное в случае **A**. Расчет потери массы  $Cu_2(OH)_2CO_3 \rightarrow 2CuO + H_2O \uparrow + CO_2 \uparrow$  таков:

$m = (63,55 + 17) \cdot 2 + 60 = 221,1$  г/моль,  $\Delta m = 18 + 44 = 62$  г/моль,  $\Delta m/m = 62/221,1 = 0,2804$ . Что подтверждает наше предположение; **A** =  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , предположим, что

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Б** =  $\text{Cu}(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x$ , по уравнению:  $\text{Cu}(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x \rightarrow \text{CuO} + (1-x)\text{H}_2\text{O} + x\text{CO}_2$ , здесь, судя по нашим расчетам, получается, что  $x = 2/3$ , для этого случая  $\Delta m/m = 35,33/(79,55 + 35,33) = 0,308$ . **Б** =  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ .

2. Уравнения реакций:



3. Названия минералов:

**Х** – тенорит, **А** – малахит, **Б** – азурит, **В** – куприт, **Г** – халькоцит.

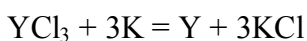
4. Плотность диоксида серы при н.у.  $\rho_1 = \rho_2 = 64(\text{г/моль})/22,4(\text{л/моль}) = 2,857 (\text{г/л})$ .

Задача 4. (автор Медведев Ю.Н.)

1.

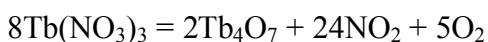
1	2	3	4	5	6	7	8	9
						Г	Г	Г
И	И	И	И			А	А	А
Т	Т	Т	Т	Т		Д	Д	Д
Т	Т	Т	Т			О	О	О
Е	Е	Е		Е	Э	Л	Л	Л
Р	Р	Р	Р	Р	Р	И	И	И
Б	Б	Б		Б	Б	Н	Н	Н
Ю	И	И	И	И	И	И	И	
	Т	Й	Й	Й	Й	Т	Й	

2. В качестве металла восстановителя для хлоридов удобнее всего использовать щелочные металлы (натрия или калия), образующие прочные ионные решетки галогенидов:

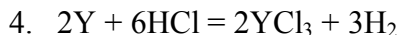


3. Состав оксида -  $\text{TbO}_x$ , тогда  $\omega(\text{O}) = 15,9994x / (158,925 + 15,9994x) = 0,1498$ .

$23,807 + 2,39671x = 15,9994x$ ;  $x = 1,750$ , тогда формула  $\text{TbO}_{1,75}$  или целочисленно  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .

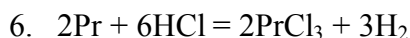


НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Ион  $Y^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6$  (электронное строение аналогично иону  $Sr^{2+}$ : нет неспаренных d или f электронов). Не должно быть электронных переходов в видимой области, окраска отсутствует (получаемый раствор не окрашен).

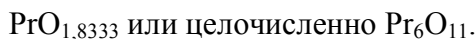
5. Самарий (Sm) открыт в 1879 г Лекоком де Буабодраном (Франция) в минерале самарските, найденном на южном Урале горным инженером В.Е.Самарским-Быховцем. (А вот тулий (Tm) назван не в честь г. Тулы, а от Thule – древнего названия Скандинавии (открыт в 1879 г П.Т.Клеве, Упсала, Швеция).



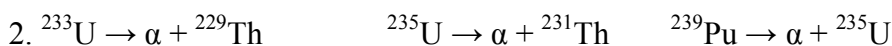
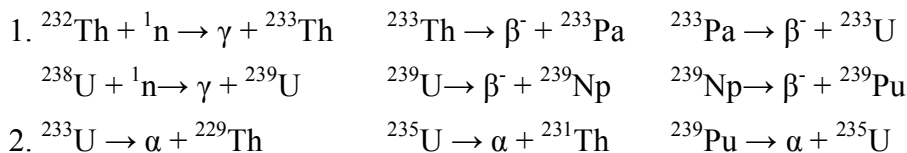
Празеодим (от греч. “зеленый близнец”) имеет зеленую окраску солей.

7. Расчет состава оксида празеодима:  $\omega(O) = 15,9994x / (140,90765 + 15,9994x) = 0,1723$

$$13,2427x = 24,2784; x = 1,8333$$



**Задача 5. (автор Серяков С.А.)**



$$3. A = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \lg \frac{0,99}{0,007115} \approx 12230 \text{ Дж/моль} = 12,23 \text{ кДж/моль}.$$

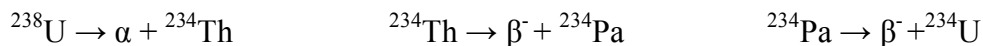
4. Для того, чтобы не произошел взрыв, необходимо, чтобы общая масса была меньше критической:

$$M_1(t) + M_2(t) < M_{кр} \quad \text{откуда} \quad (M_1 + M_2) \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}} < M_{кр} \Rightarrow t > -T_{1/2} \cdot \log_2 \left(\frac{M_{кр}}{M_1 + M_2}\right)$$

$$t > -7,04 \cdot 10^8 \cdot \log_2 \left(\frac{16}{9+11}\right) \approx 2,27 \cdot 10^8 \text{ лет}.$$

5. а) да, б) нет, в) да, г) нет.

6. Для того, чтобы произошло изменение массового числа на 4 единицы, необходимо, чтобы вылетела  $\alpha$ -частица и две  $\beta$ -частицы, т.к. трансурановые элементы в ходе  $\beta$ -распада не образуются (в данном случае об этом говорит предостережение), то последовательность очевидна:  ${}^{238}U (\alpha, 2\beta) {}^{234}U$ .





## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Физическая химия****Задача 1. (автор М.А. Ильин)**

1. Для приготовления охлаждающих смесей можно использовать лишь те соли, для которых  $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ > 0$  (т.е., затрачивается тепло на их растворение). Это такие соли, как: NaCl (+4,3 кДж/моль),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (+25,6 кДж/моль),  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (+18,1 кДж/моль). Наиболее эффективной солью для приготовления охлаждающей смеси является нитрат аммония, т.к. при растворении его в воде поглощается наибольшее количество теплоты.

2. Количество нитрата аммония  $\nu = 1,25$  моль. При растворении 100 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  поглощается  $\Delta_{\text{раств.}}H = 25,6 \cdot 1,25 = 32$  кДж. Масса раствора 1100 г.

$$\Delta T = \frac{\Delta_{\text{раств.}}H}{m_{\text{рас-ра}}c} = \frac{32 \cdot 10^3}{1100 \cdot 4,2} \approx 7 \text{ }^\circ\text{C}.$$

3. При стандартных условиях самопроизвольно процесс протекает при отрицательных значениях разности энергий Гиббса, т.е.  $\Delta_r G^\circ < 0$ . Величину  $\Delta_r G^\circ$  можно выразить через величины  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$ :  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ . Поскольку для солей с эндотермическим эффектом растворения величина  $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ > 0$ , следовательно, чтобы процесс растворения был самопроизвольным изменение энтропии должно быть положительным. Действительно, при растворении в воде кристаллических солей высокоупорядоченная структура кристалла переходит в малоупорядоченный набор гидратированных катионов и анионов в растворе, что сопровождается сильным увеличением энтропии. Именно энтропийный фактор способствует самопроизвольному растворению таких солей в воде.

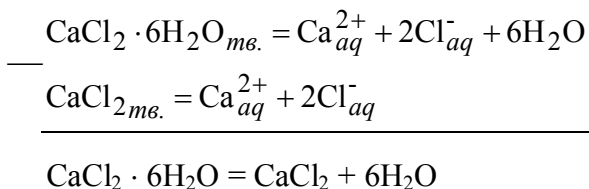
4. Процесс растворения соли условно можно представить в две стадии: разрушение кристалла на ионы, сопровождающееся поглощением теплоты, равной энергии (энтальпии в первом приближении) кристаллической решетки  $\Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ$  и гидратация образовавшихся ионов, в результате которой выделяется теплота  $\Delta_{\text{гидр.}}H^\circ$ . Тепловой эффект растворения соли ( $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ$ ) равен алгебраической сумме этих величин  $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ = \Delta_{\text{гидр.}}H^\circ + \Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ$ .

5. Энергия гидратации сильно зависит от того, сколько молекул воды участвует в этом процессе, причем наибольший вклад имеют первые молекулы воды (вспомните, например, что при приготовлении раствора серной кислоты из концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит очень сильный разогрев, а при разбавлении слабых растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяется намного меньше тепла). Кристаллы безводного  $\text{CaCl}_2$  не содержат молекул воды, поэтому при растворении этой соли энергия гидратации выделится в полном объеме. В результате энергия гидратации по абсолютной величине больше энергии кристаллической решетки, а суммарный процесс экзотермический. В гексагидрате процесс гидратации частично уже прошел при

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

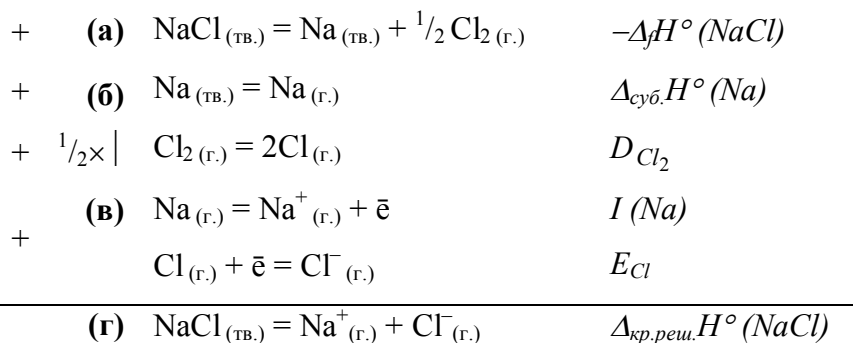
его образовании. При растворении  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  энергия гидратации по абсолютной величине уже меньше энергии кристаллической решетки, что приводит к поглощению тепла при растворении.

6. Запишем уравнения процессов растворения безводной соли и ее гексагидрата. Применяя закон Гесса, вычитаем из верхнего уравнения нижнее:



$$\Delta_{\text{гидр.}}H^\circ = \Delta_{\text{раств.}}H^\circ(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{раств.}}H^\circ(\text{CaCl}_2) = 18,1 - (-82,9) = 101,0 \text{ кДж/моль}$$

7. Запишем процессы, лежащие в основе цикла Борна-Габера (в соответствии с пунктами а–г, перечисленными в условии):



$$\Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ(\text{NaCl}) = -\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{суб.}}H^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} + I(\text{Na}) + E_{\text{Cl}} =$$

$$= -(-411) + 109 + 122 + 495 + (-349) = 788 \text{ кДж/моль}$$

Рассуждая аналогично для хлорида кальция, получим:

$$\Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ(\text{CaCl}_2) = -\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) + \Delta_{\text{суб.}}H^\circ(\text{Ca}) + D_{\text{Cl}_2} + I(\text{Ca}) + 2E_{\text{Cl}} =$$

$$= -(-795) + 193 + 244 + 1735 + 2 \cdot (-349) = 2269 \text{ кДж/моль.}$$

8. Используя выражение из пункта 4, получим  $\Delta_{\text{гидр.}}H^\circ = \Delta_{\text{раств.}}H^\circ - \Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ$ .

$$\Delta_{\text{гидр.}}H^\circ(\text{NaCl}) = 4,3 - 788 = -783,7 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_{\text{гидр.}}H^\circ(\text{CaCl}_2) = -82,9 - 2269 = -2351,9 \text{ кДж/моль.}$$

Литература: И.А. Леенсон "Почему и как идут химические реакции", М.: "Мирос", 1995 г.

**Задача 2. (автор И.А.Леенсон)**

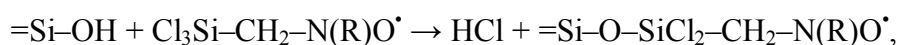
1. Изменению давления на 15,2 мм рт.ст. соответствует  $pVN_A/RT = (15,2/760)0,35 \times 6,02 \cdot 10^{23} / (0,082 \cdot 295) = 1,74 \cdot 10^{20}$  молекул  $\text{N}_2$ ; удельная поверхность силикагеля  $1,74 \cdot 10^{20} \times 0,16/0,5 = 0,557 \cdot 10^{20} \text{ нм}^2/\text{г} = 55,7 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $1 \text{ м}^2 = 10^{18} \text{ нм}^2$ ).

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

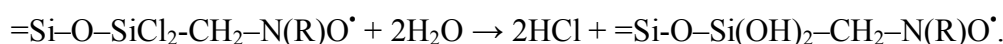
2. Только при очень низкой температуре, близкой к температуре кипения, азот образует при адсорбции на поверхности сплошную, как бы "жидкую" пленку.

3. Пусть метки на каждом из 12 ребер кубика сделаны на расстоянии  $x$  см друг от друга. Тогда на каждом ребре кубика получим  $1/x$  меток, и после распиливания у нас будет  $(1/x)^3$  маленьких кубиков с ребрами длиной  $x$  см. Площадь одной грани маленького кубика равна  $x^2$  см<sup>2</sup>, площадь всех 6 граней –  $6x^2$  см<sup>2</sup>, а суммарная площадь всех граней маленьких кубиков составит  $6x^2(1/x)^3 = 6/x$  см<sup>2</sup>. Из равенства  $6/x$  см<sup>2</sup> =  $55,7 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup> получаем  $x = 1,08 \cdot 10^{-5}$  см, т.е. метки надо делать на расстоянии примерно  $10^{-4}$  мм = 0,1 мкм.

4. В ходе реакции отщепляется HCl и образуется дихлорид:



который гидролизуеться:



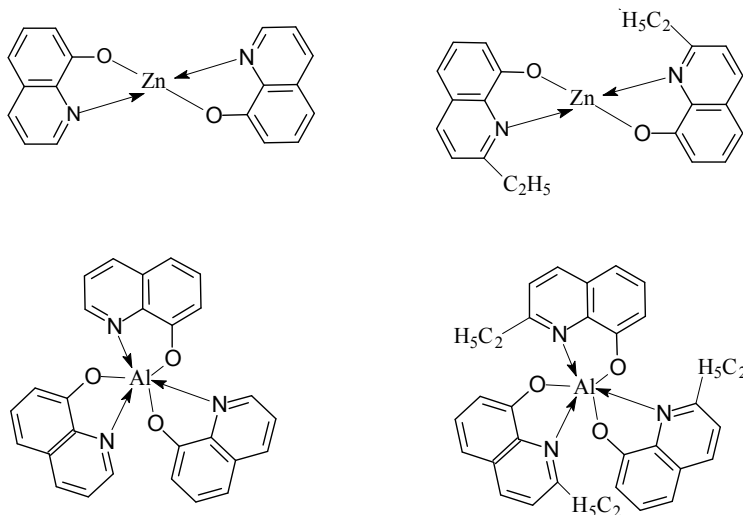
5. По данным студента масса образца равна  $6,85697 - 6,85267 = 0,00430$  г, общая площадь его поверхности  $55,7 \cdot 10^{18}$  (нм<sup>2</sup>/г)  $\times 0,0043$  г =  $0,240 \cdot 10^{18}$  нм<sup>2</sup>, и на один свободный радикал приходится площадь  $0,240 \cdot 10^{18} / 1,60 \cdot 10^{18} = 0,15$  нм<sup>2</sup>, что меньше площади, которая занимает на поверхности молекула азота. Это и не понравилось руководителю, так как большая "привитая" молекула радикала вряд ли занимает на поверхности меньшую площадь, чем маленькая молекула N<sub>2</sub>.

6. Ошибка студента в том, что он первый раз взвесил вакуумированную ампулу, а второй раз – ампулу с воздухом и при этом не учел архимедову силу (объемом образца в ампуле можно пренебречь). Эта сила равна массе воздуха, вытесненного ампулой. Считая молекулярную массу воздуха равной 29, получаем массу воздуха в объеме ампулы  $m = MPV/RT = 29(750/760)(3,14 \cdot 0,5^2/4)25 \cdot 10^{-3} / (0,082 \cdot 291) = 0,0059$  г (небольшая влажность при данных условиях практически не влияет на результат расчета). Значит, на самом деле масса образца была не 0,0043 г, а  $0,0043 + 0,0059 = 0,0102$  г, т.е. ошибка взвешивания была больше 100%! Теперь расчет поверхности образца дает  $55,7 \cdot 10^{18}$  (нм<sup>2</sup>/г)  $\times 0,0102$  г =  $0,57 \cdot 10^{18}$  нм<sup>2</sup>, и на один свободный радикал приходится площадь  $0,57 \cdot 10^{18} / 1,60 \cdot 10^{18} = 0,36$  нм<sup>2</sup>, что вполне разумно.

**Задача 3. (автор Н.М.Ишмаев)**

1. Координационным числом называют число связей, которое комплексообразователь может образовывать с лигандами в координационно насыщенном комплексе. Соответственно для цинка (II) и алюминия (III) координационные числа равны 4 и 6. Дентатность — число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом (равна двум для рассматриваемых лигандов):

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

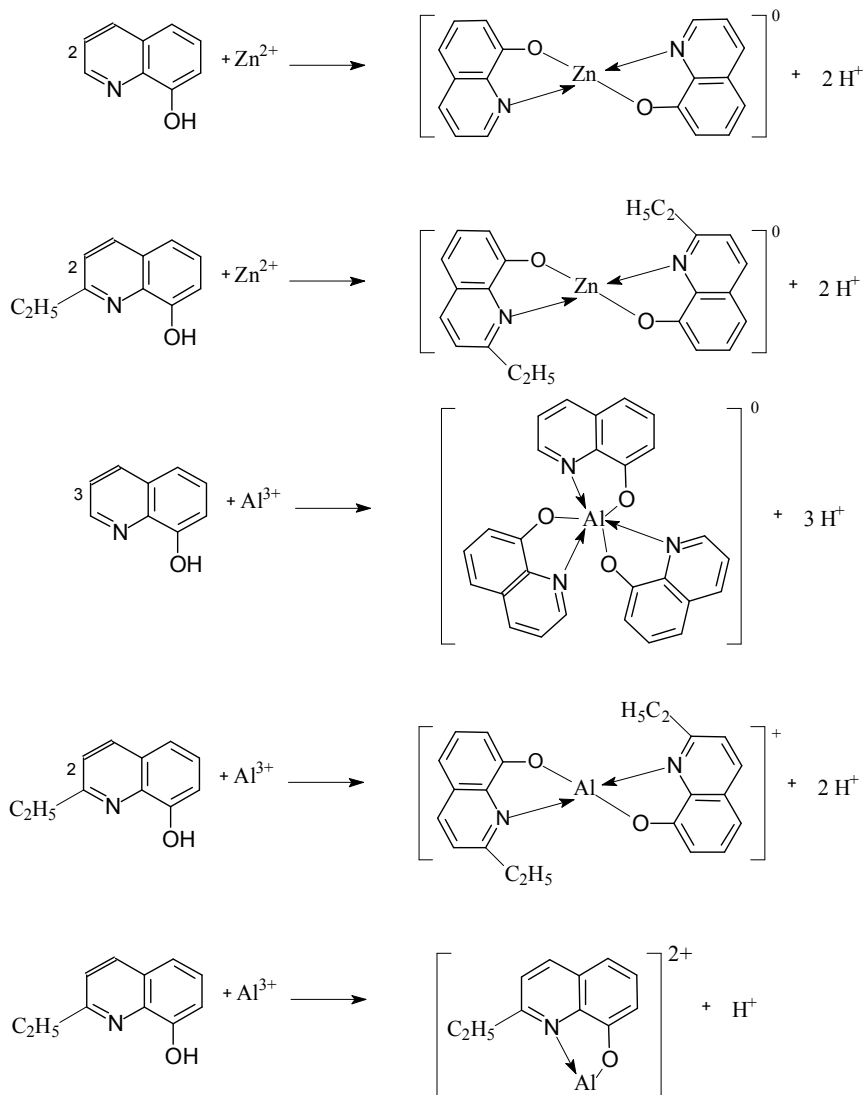


8-оксихинолин и 2-Этил-8-оксихинолин могут образовывать с двухзарядными ионами внутрикомплексные соединения\* тетраэдрической конфигурации состава  $ML_2$ , а с трехзарядными — октаэдрические комплексы  $ML_3$ , не заряженные и малорастворимые в воде.

2. Для ионов малого радиуса ( $Al(III)$ ) образование комплексов  $ML_3$  затруднено из-за стерических затруднений, создаваемых группой в положении 2. В этом случае преимущественно образуются растворимые в воде, не извлекаемые в органическую фазу заряженные комплексы  $ML^{2+}$ ,  $ML_2^+$ , в то время как незамещенный 8-оксихинолин образует хорошо экстрагирующиеся комплексы как с алюминием, так и цинком. Поэтому для избирательной экстракции цинка в присутствии ионов алюминия следует выбрать 2-этил-8-оксихинолин.

\* Внутрикомплексное соединение — это хелат, в котором замыкание цикла сопровождается вытеснением из кислотных функциональных групп одного или нескольких протонов ионом металла.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



3. В органической фазе HPAN может присутствовать только в молекулярной форме. В водном растворе возможно существование не только нейтральных молекул, но и анионов, образующихся при диссоциации HPAN как кислоты, и катионов, образующихся при протонировании по пиридиновому атому азота. Поэтому:

$$D = \frac{c_{(o)}}{c_{(e)}} = \frac{[\text{HPAN}]_{(o)}}{[\text{H}_2\text{PAN}^+]_{(e)} + [\text{HPAN}]_{(e)} + [\text{PAN}^-]_{(e)}} = \frac{K_D}{\frac{[\text{H}_2\text{PAN}^+]_{(e)}}{[\text{HPAN}]_{(e)}} + 1 + \frac{[\text{PAN}^-]_{(e)}}{[\text{HPAN}]_{(e)}}} = \frac{K_D}{\frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]_{(e)}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]_{(e)}}} = \frac{K_D K_{a1} [\text{H}^+]_{(e)}}{[\text{H}^+]_{(e)}^2 + K_{a1} [\text{H}^+]_{(e)} + K_{a1} K_{a2}}$$

Получившееся уравнение в логарифмической форме и соответствует графику. Как видно, график имеет три линейные области: первая при  $\text{pH} < 5$  будет описываться уравнением  $\lg D = \lg K_D K_{a1} - \lg([\text{H}^+] + K_{a1})$ , так как имеется диссоциация протонированной формы

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

$H_2PAN^+$ . Во второй области в интервале pH 5–9 в обеих фазах присутствует только молекулярная форма, т.е.  $c_{(в)} = [HPAN]_{(в)}$ , следовательно,  $D = \frac{[HPAN]_{(о)}}{[HPAN]_{(в)}} = K_D$ . В третьей области

при  $pH > 9$  спад кривой происходит за счет диссоциации формы HPAN и соответствует уравнению  $\lg D = \lg K_D - \lg\left(1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}\right)$ .

Для ответа на 3 вопрос задачи достаточно указать соответствие между областями графика и формой HPAN.

4. См. предыдущий пункт. Из графика  $\lg K_D = 5,4$ . Откуда  $K_D = 2,51 \cdot 10^5$ .

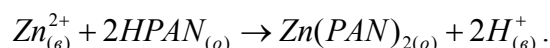
5. Составляем систему уравнений (для простоты уравнения перевернуты "вверх ногами", см. вывод формулы для коэффициента распределения):

$$\frac{K_D}{D} - 1 = \frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H^+]}$$

$$\begin{cases} 7,96 = \frac{0,01}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{0,01} \\ 0,64 = \frac{10^{-11}}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{10^{-11}}, \end{cases}$$

получаем  $K_{a1} = 1,26 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,40 \cdot 10^{-12}$ .

6. Уравнение происходящего процесса:



Константа этого равновесия — константа экстракции. При pH 3,64 (для простоты расчетов взято по 1 литру растворов):

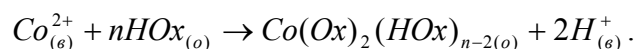
$$K_{ex} = \frac{[Zn(PAN)_2]_{(о)} [H^+]_{(г)}^2}{[Zn^{2+}]_{(г)} [HPAN]_{(о)}^2} = \frac{0,15 \cdot (10^{-3,64})^2}{0,85 \cdot (0,08 - 2 \cdot 0,01 \cdot 0,15)^2} = 1,56 \cdot 10^{-6}$$

При экстракции на 97%:

$$[H^+]_{(г)} = \sqrt{\frac{K_{ex} [Zn^{2+}]_{(г)} [HPAN]_{(о)}^2}{[Zn(PAN)_2]_{(о)}}} = \sqrt{\frac{1,56 \cdot 10^{-6} \cdot 0,03 \cdot (0,08 - 2 \cdot 0,01 \cdot 0,97)^2}{0,97}} = 1,33 \cdot 10^{-5} M,$$

$$pH = 4,88.$$

7. Уравнение происходящего процесса:



Константа экстракции:

$$K_{ex} = \frac{[Co(Ox)_2(HOx)_{n-2}]_{(о)} [H^+]_{(г)}^2}{[Co^{2+}]_{(г)} [HOx]_{(о)}^n} = D \frac{[H^+]_{(г)}^2}{[HOx]_{(о)}^n}$$

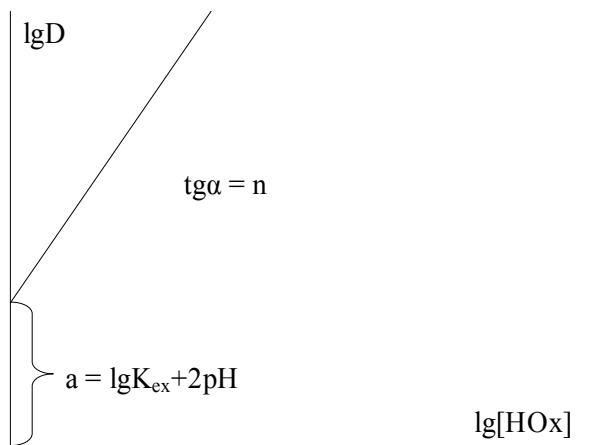
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

После логарифмирования получим:

$$\lg K_{ex} = \lg D + 2 \lg [H^+]_{(e)} - n \lg [HOx]_{(o)},$$

$$\lg D = \lg K_{ex} + 2 pH + n \lg [HOx]_{(o)}.$$

Полученное уравнение показывает, что при постоянном pH имеем линейную зависимость логарифма коэффициента распределения от равновесной концентрации 8-оксихинолина. Причем коэффициент перед  $\lg[HOx]$ , равный тангенсу угла наклона прямой, соответствует числу молекул HOx, входящих в состав экстрагирующегося комплекса. Эта зависимость позволяет



также при известном pH определить константу экстракции, так как отрезок, отсекаемый по оси ординат, равен:  $a = \lg K_{ex} + 2pH$ .

Поэтому:

$$tg\alpha = \frac{\lg D_2 - \lg D_1}{\lg [HOx]_2 - \lg [HOx]_1} = \frac{1,8 - (-2,2)}{-1 - (-2)} = 4, \text{ то есть число молекул, входящих в ком-}$$

плекс, равно 4. Это объясняется тем, что в молекуле комплекса  $Co(Ox)_2$  остаются свободные координационные места, которые заполняются молекулами 8-оксихинолина с образованием комплекса  $Co(Ox)_2(HOx)_2$ . Как правило, в реальных условиях значение тангенса угла наклона отличается от целого числа, поскольку в растворе имеются комплексы с различным числом молекул лиганда, скоординированных вокруг центрального атома. Так, если в системе присутствуют только комплексы с числом молекул лиганда 2 и 4, к примеру,  $Co(Ox)_2$  и  $Co(Ox)_2(HOx)_2$ , то тангенс угла наклона для  $\lg D$  будет иметь промежуточное значение в диапазоне от 2 до 4 в зависимости от соотношения количеств этих двух комплексных соединений, находящихся в растворе.

Подставляя найденное значение тангенса в выражение для  $K_{ex}$ , при pH 4 и нулевой концентрации 8-оксихинолина получим:

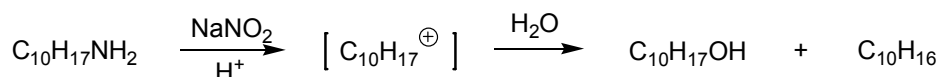
$$\lg K_{ex} = -2,2 - 2 \cdot 4 - 4 \cdot (-2) = -2,2, \quad K_{ex} = 6,3 \cdot 10^3.$$

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Органическая химия.

## Задача 1. (автор С.С. Чуранов)

Соединения **X** и **Y** являются первичными аминами, которые реагируют с нитритом натрия в кислой среде с образованием спиртов (данные ИК) и ненасыщенных соединений по схеме:



Реакция протекает по мономолекулярному механизму  $S_N1$ , о чем свидетельствует рацемизация и параллельное образование продуктов и замещения, и элиминирования.

Гидрирование углеводородов  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  может в принципе давать производные  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . Однако можно утверждать, что углеводород **C**, образующийся при гидрировании углеводородов **V<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>**, является циклодеканом, поскольку это единственное производное указанного состава, для которого эквивалентны все протоны (10 групп  $\text{CH}_2$ ). Следовательно, углеводороды **V<sub>1</sub>-V<sub>3</sub>** являются циклодекадиенами, соединения **A<sub>1</sub>** и **A<sub>2</sub>** – циклодецанолами, а исходное соединение **X** представляет собой аминокиклодецен.

По данным титрования эквивалентная масса кислоты, полученной в качестве единственного продукта при окислении **V<sub>1</sub>**, равна  $0,142 / (0,012953 \times 0,126) = 87$ , что соответствует дикарбоновой кислоте с молекулярной массой 174, т.е. октандикарбоновой кислоте, которая образуется из 1,3-циклодекадиена. Таким образом, один из углеводородов, образующихся из соединения **X**, – 1,3-циклодекадиен.

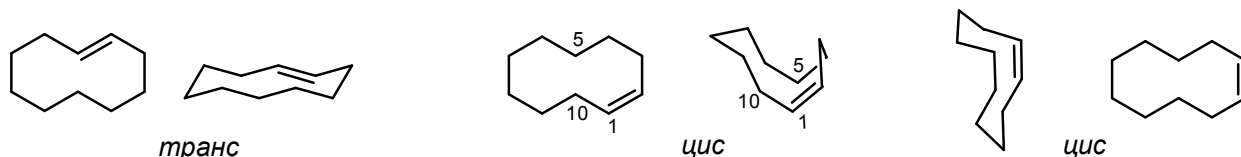
При «нормальном» протекании реакции диазотирования 1,3-циклодекадиен должен образоваться из 3-аминоклодецена или 4-аминоклодецена. Первый амин может дать (пренебрегая цис-транс-изомерией) один диен и один спирт (3-гидроксициклодецен). 4-Аминоклодецен мог бы дать один спирт (4-гидроксициклодецен) и два углеводорода: 1,3-циклодекадиен (преимущественно) и 1,4-циклодекадиен. Аналогично, 5- и 6-аминоклодецены должны были бы дать по одному спирту и по два диена. Однако было получено большее число спиртов и диенов. Простая изомеризация (перенос гидрид-иона от одного атома углерода в катионе к другому или отщепление протона и его последующее присоединение к другому атому углерода вновь образовавшейся двойной связи) также не может объяснить полученные результаты, поскольку в этом случае должна образоваться еще более сложная смесь продуктов.

Для решения задачи следует вспомнить, что циклы, содержащие 5 и более атомов углерода, не являются плоскими, и имеют разные пространственные формы (конформации). Для 6-членного цикла наиболее выгодной является конформация «кресло», но могут реали-

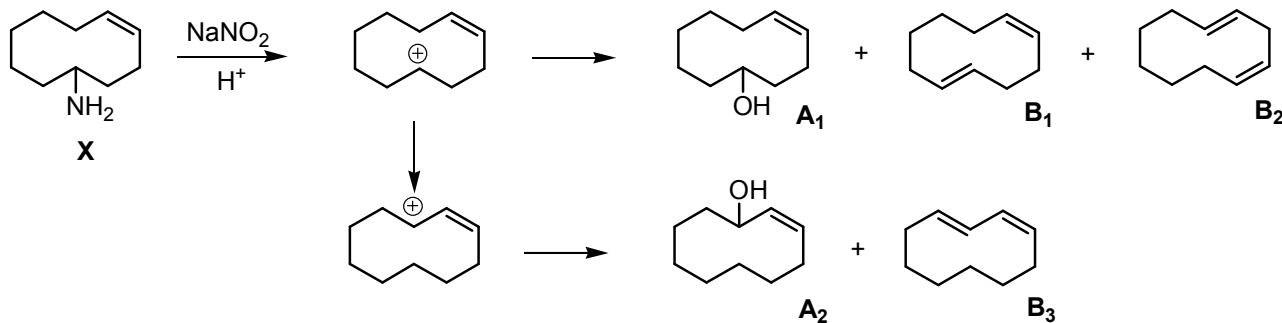


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

зоваться также конформация «ванна» и «твист»-форма. Можно предположить, что циклодекан и его производные способны принимать конформации, напоминающие конформации циклогексана: два атома углерода входят в состав двух «циклогексановых» конформаций, каждая из которых дополняется еще четырьмя атомами углерода. Тогда для циклодецена можно предложить, например, следующие конформации:



В одной из них атомы C5 и C10 сближены. Если катионный центр образуется на атоме C5, возможен перенос гидрид-иона к нему от атома C10 с образованием относительно устойчивого аллильного катиона. Тогда атака нуклеофила по этому центру приведет к образованию еще одного спирта, т.е. наряду с 5-циклодеценолом образуется 3-циклодеценол. Элиминирование атома водорода даст сопряженный 1,3-циклодекадиен в дополнение к диенам, образовавшимся из исходного катиона (1,4- и 1,5-). Следовательно, соединение X представляет собой (Z)-5-амино-1-циклодецен (в структуре (Z)-6-аминоциклодецена катионный центр удален от двойных связей, поэтому побочные реакции не протекают).



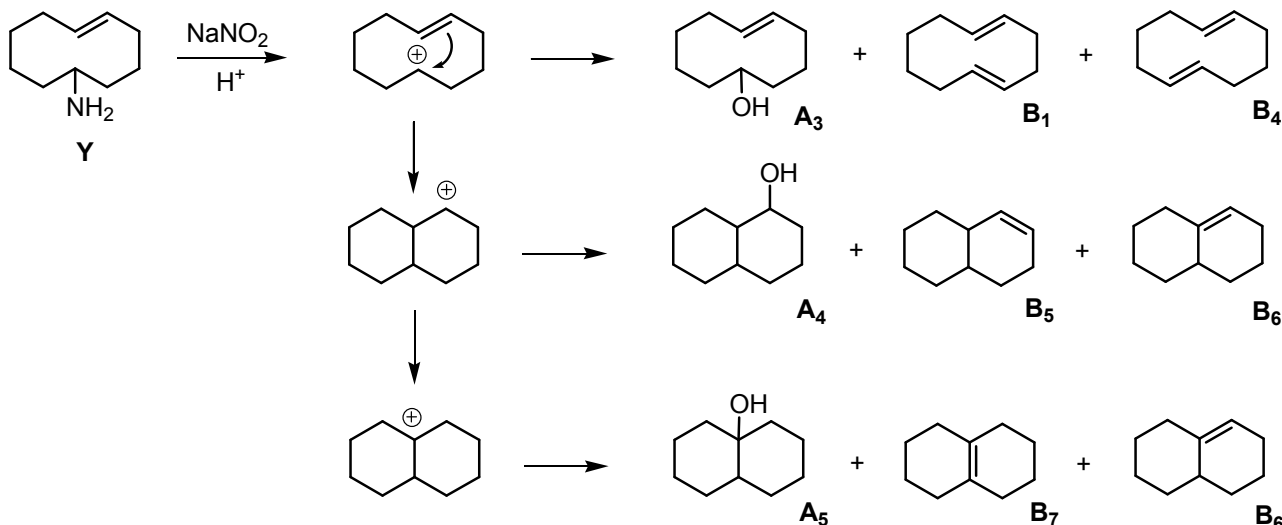
Еще сложнее процесс в случае соединения Y. Вместо ожидаемых двух углеводородов и одного спирта из него образуется пять углеводородов и три спирта. Y также является производным циклодекана, поскольку два из пяти углеводородов при гидрировании превращаются в циклодекан (C). Продукты гидрирования трех других углеводородов имеют соотношение

$$\frac{C}{H} = \frac{87:12}{13:1} = \frac{7,25}{13} = \frac{5}{9}$$

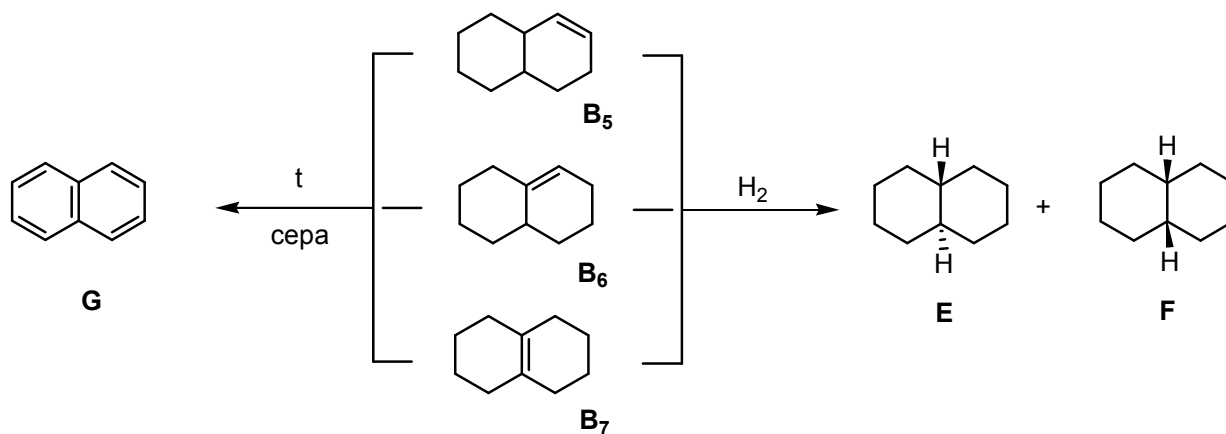
Следовательно, их формулы C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Поскольку сами они не гидрируются, то не содержат кратных связей, а значит, являются бициклическими соединениями. Из соотношения C : H определяем, что формула вещества G – C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. Это соответствует формуле бициклического ароматического углеводорода нафталина. Образование бициклической структуры

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

можно объяснить, если внимательно рассмотреть конформацию транс-циклодецена. В этом соединении двойная связь C=C сближена с атомом C6, поэтому при возникновении на этом атоме положительного заряда он может электрофильно атаковать двойную связь по атому C1. При этом положительный заряд образуется на атоме C2. Такой катион может превратиться в еще один спирт и два непредельных углеводорода. С другой стороны, вторичный катион может изомеризоваться в третичный катион. Тогда мы можем получить еще один спирт и еще один непредельный углеводород.



Непредельные углеводороды B<sub>5</sub>-B<sub>7</sub> могут дегидрироваться с образованием нафталина, а при гидрировании они будут превращаться в смесь цис- и транс-декалинов:



Таким образом, Y представляет собой (E)-6-аминоциклогексен.

**Задача 2. (авторы А.В.Кислухин, И.В.Трушков)**

1. Из условия следует, что X – одновалентный элемент. Из различных элементов условию могут удовлетворять только галогены. Запишем молекулярную массу A как

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

$76.1 + x + r$ , где 76,1 – масса фрагмента  $C_6H_4$ ,  $x$  – атомная масса  $X$ ,  $r$  – масса второго заместителя. Поскольку содержание  $X$  в соединении **A** равно 51,17%, можно записать

$$\frac{x}{76.1 + x + r} = 0.5117$$

Отсюда путем несложных преобразований получим

$$\frac{76.1 + x + r}{x} = \frac{1}{0.5117} \Rightarrow 76.1 + r = 0.9543x \quad (1)$$

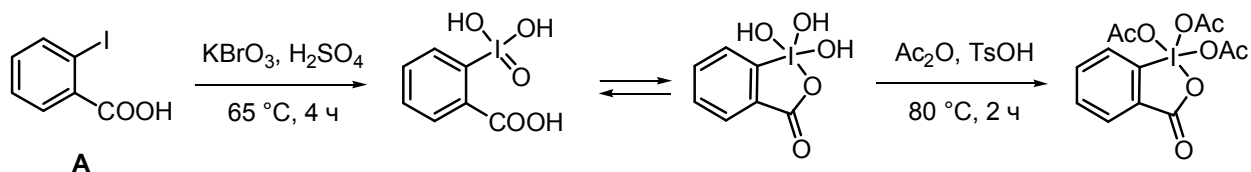
Бромат калия окисляет **A** с образованием соединения, которое само способно окислять спирты. Наиболее вероятно, что бромат окисляет галоген в состоянии с более высокой степенью окисления. Ясно, что этим галогеном не может быть ни фтор, ни хлор. Подставив атомную массу брома ( $x = 79,9$ ), получаем  $r = -1$ . Подставив атомную массу иода в уравнение (1), получим  $r = 45,0$  (при  $x = 126,9$ ), что соответствует остатку карбоновой кислоты,  $COOH$ . Это предположение подтверждается и тем, что продукт восстановления **Z** можно «отмыть» водной щелочью – карбоновая кислота уходит в водный слой в виде натриевой соли. Таким образом, **A** – орто-иодбензойная кислота.

При взаимодействии с уксусным ангидридом степени окисления элементов не меняются, но в соединении **Z** появляются ацетильные группы. Согласно условию, **Z** содержит три одинаковые группы (в сумме 9 атомов водорода). Можно сделать вывод, что эти три одинаковые группы являются тремя ацетильными группами. Из данных ПМР следует, что в **Z** содержится 13 атомов водорода: 9 атомов водорода в трех ацетильных группах и 4 атома бензольного цикла. Определим теперь формулу **Z**. Содержание иода в **Z** соответствует молекулярной массе 424,1. Кроме 13 атомов водорода, **Z** содержит 7 атомов углерода из исходной молекулы и 6 атомов углерода ацетильных групп, что в сумме дает 13 атомов углерода. Вычтем из молекулярной массы **Z** массы 13 атомов водорода, 13 атомов углерода и атома иода:

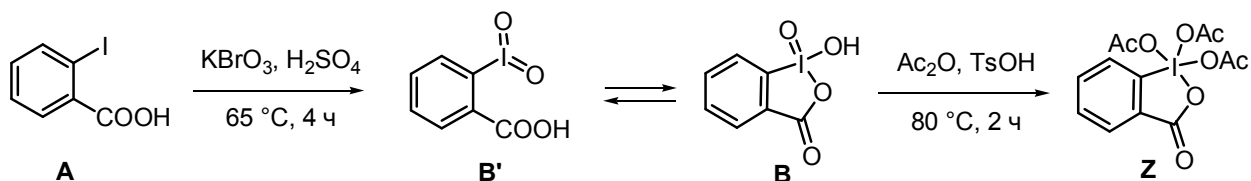
$$424,1 - (169,2 + 126,9) = 128,0$$

Остаток приходится, очевидно, на 8 атомов кислорода. Таким образом, молекулярная формула **Z** –  $C_{13}H_{13}IO_8$ . Если считать, что обработка **B** уксусным ангидридом ведет к ацетилированию имеющихся в **B** гидроксигрупп, что сопровождается изменением молекулярной формулы на  $n(C_2H_2O)$ , то при  $n = 3$  соединение **B** должно иметь формулу  $C_7H_7IO_5$ . Исходное соединение **A** имеет формулу  $C_7H_5IO_2$ . Таким образом, можно предположить, что при окислении **A** броматом калия в молекулу вводится 2 атома водорода и 3 атома кислорода (кислород и две гидроксигруппы).

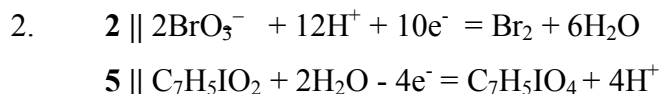
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



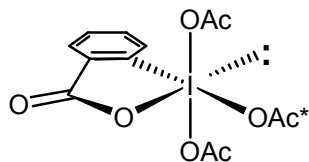
Однако данные по содержанию углерода в соединении **B** показывают, что на стадии окисления добавляются только 2 атома кислорода ( $C_7H_5IO_4$  содержит 30,0% углерода). Значит, при действии на **B** уксусного ангидрида происходит ацилирование одной OH группы (добавляется  $C_2H_2O$ ) и присоединение уксусного ангидрида (добавление  $C_4H_6O_3$ , в виде группы  $CH_3CO$  и  $CH_3CO_2$ ).



Итак, **B** – 2-иодоксибензойная кислота, существующая в циклической форме (правильным ответом считается и открытая форма **B'**). Соединение **Z** называют периодином Десса–Мартина (Dess–Martin periodinane, DMP).



3. Координационное число иода в **Z** равно 5 (это также заложено в аббревиатуре 12-I-5; 12 здесь соответствует общему числу электронов на валентных s и p-орбиталях и ближайшей d-орбитали). Атом иода находится в центре искаженного **октаэдра**, образованного пятью его лигандами и неподеленной электронной парой. Три ацетоксильных заместителя неизбежно попадают в различное окружение:



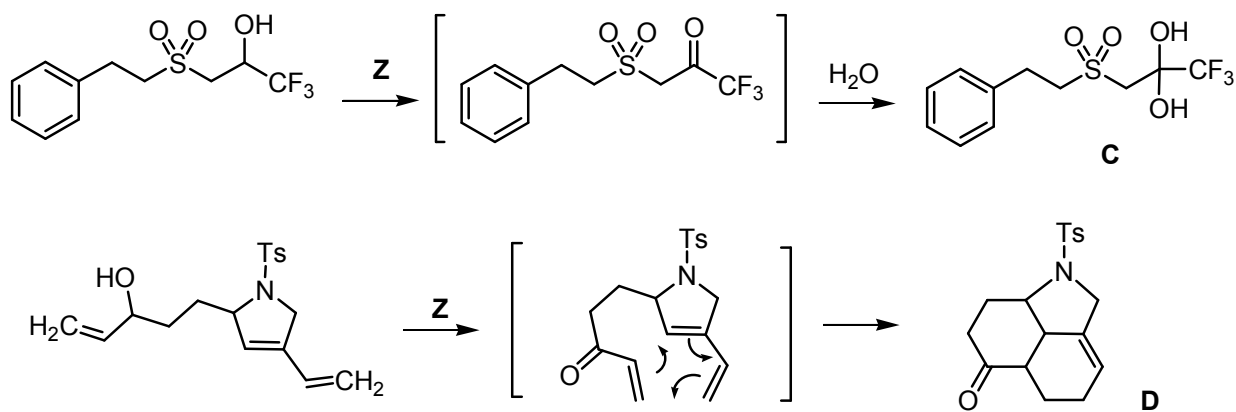
Заместители OAc симметричны относительно плоскости бензольного кольца, и отличаются от заместителя OAc\*.

4. В ИК-спектре соединения **C** отсутствует сигнал карбонильной группы (полоса в области  $1680-1740\text{ см}^{-1}$ ), но присутствуют сигналы в области  $3400-3500\text{ см}^{-1}$ , что показывает наличие гидроксигрупп(ы). Однако никаких других функций, способных к окислению, в исходном соединении нет. Это кажущееся противоречие обусловлено наличием в  $\alpha$ -положении

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

к гидроксигруппе заместителя  $\text{CF}_3$ : последний дестабилизирует кетон, образующийся при окислении периодином Десса–Мартина, т.к. на двух соседних атомах углерода имеется значительный положительный заряд. Поэтому при промывании реакционной смеси водной щелочью кетон присоединяет молекулу воды, что уменьшает положительный заряд на «карбонильном» атоме углерода. Продуктом реакции является 1,1-диол. Обычно 1,1-диоли нестабильны и быстро отщепляют воду с образованием кетонов (альдегидов), но присутствие сильной электроноакцепторной группы изменяет положение равновесия. Наиболее известный пример этого – хлоральгидрат (гидрат трихлорацетальдегида).

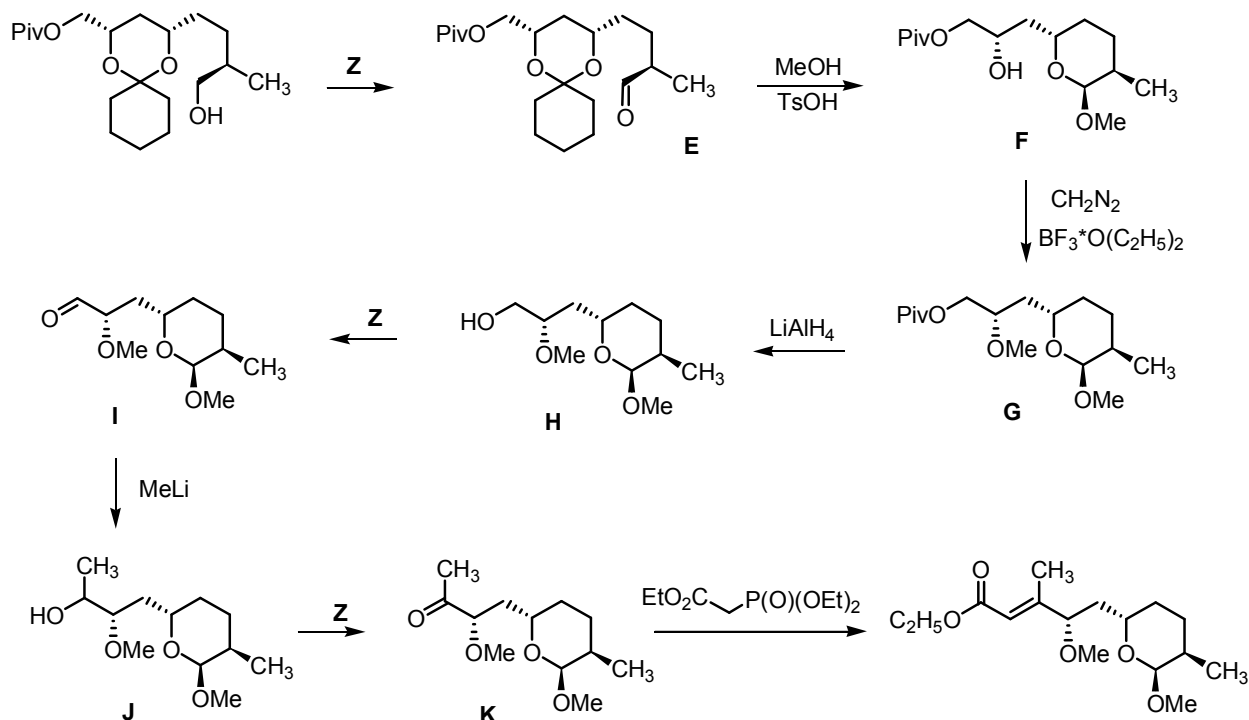
При гидрировании **D** поглощается 135,4 мл, т.е. 6,044 ммоль, водорода. При указанных условиях гидрируются как двойные связи  $\text{C}=\text{C}$ , так и двойные связи  $\text{C}=\text{O}$ . Если бы произошло простое окисление спирта в кетон, молекула содержала бы 4 двойных связи. Тогда молекулярная масса **D** ( $M_D$ ) должна была бы быть равна 661,7. Однако для исходного субстрата ( $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$ )  $M = 333$ . При окислении спирта она должна уменьшаться на 2, значит  $M_D$  должна быть равна 331. Это означает, что **D** содержит только две двойные связи. Рассмотрим молекулу, образующуюся при окислении спирта. Она содержит две сопряженные двойные связи  $\text{C}=\text{C}$  и удаленную связь  $\text{C}=\text{C}$ , сопряженную с акцепторной карбонильной группой, т.е. фрагменты, склонные вступать в реакцию Дильса–Альдера. Если такая реакция имеет место, то продукт действительно содержит только две двойные связи: одну  $\text{C}=\text{C}$  и одну  $\text{C}=\text{O}$ . Итак,



5. Структура **E** определяется легко. Это – альдегид, образующийся при окислении первичного спирта. Структура **K** тоже вполне понятна: последняя стадия представляет собой реакцию Виттига–Хорнера, значит **K** – соответствующий кетон. Он образуется при окислении спирта **J**, являющегося продуктом присоединения метиллития к альдегиду **I**. Последний – продукт окисления спирта **H**. Зная его структуру, мы можем установить, какие процессы прошли при обработке **E** пара-толуолсульфокислотой в метаноле: расщепление ацетала,

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

внутримолекулярная атака образовавшегося спирта на карбонильную группу с образованием полуацетала и превращение полуацетала в ацеталь при взаимодействии с метанолом:



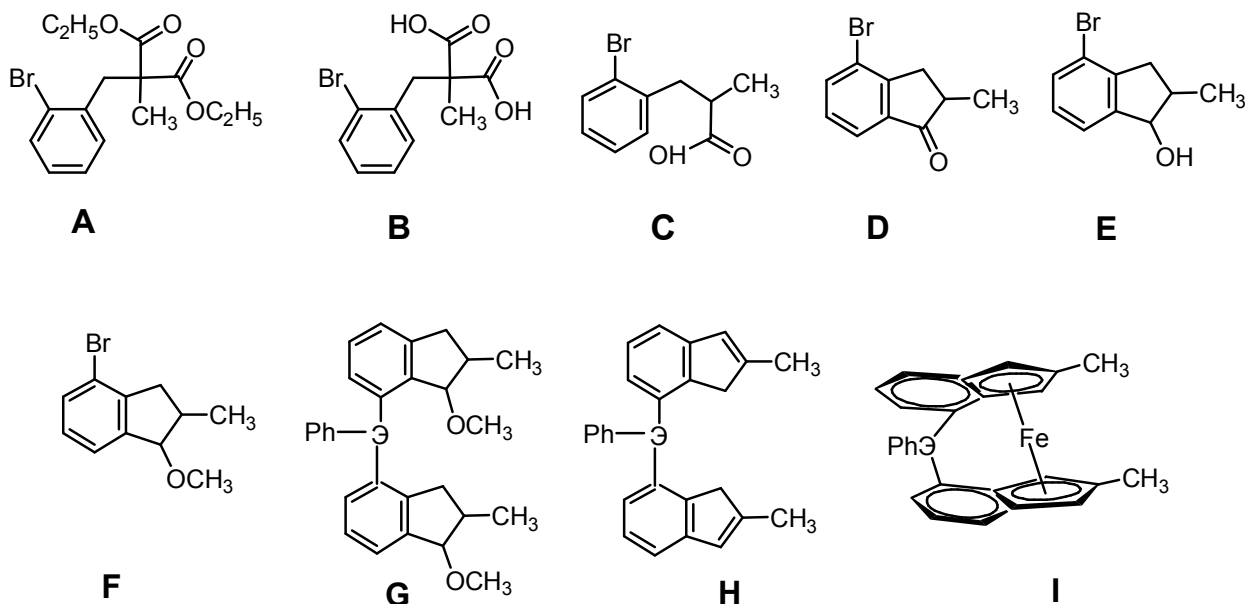
Задача 3. (авторы А.В.Кисин, М.Д.Решетова)

1. Действие этилата натрия на производные диэтилмалоната с последующей обработкой алкилгалогенидами (в нашем случае 2-бромбензилбромидом) – обычный метод получения С-замещенных эфиров малоновых кислот. Образующийся при этом диэтиловый эфир **A** при щелочном гидролизе превращается в малоновую кислоту **B**, которая при нагревании декарбоксилируется до кислоты **C**. При взаимодействии кислоты с тионилхлоридом (образование хлорангидрида) с последующей обработкой хлоридом алюминия протекает внутримолекулярное ацилирование (реакция Фриделя–Крафтса) с образованием кетона **D**. При восстановлении последнего алюмогидридом лития получают спирт **E**, который превращают в простой эфир метилированием метилиодидом в присутствии основания (защита гидроксильной группы). Полученный 4-бром-2-метил-1-метоксииндан **F** металллировали бутиллитием (замена брома на литий); при последующем добавлении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ЭX}_2$  получали продукт сдваивания двух молекул **F** – мостиковое соединение **G**.

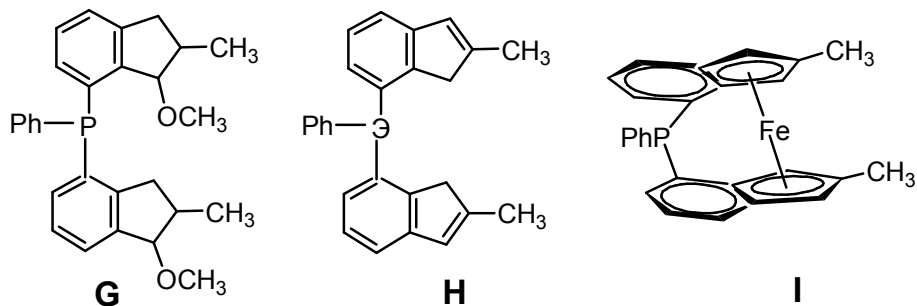
Отщепление MeOH при действии HCl приводит к **H** – соединению, содержащему два инденильных фрагмента, соединенных мостиком. Такие соединения являются исходными субстратами для получения так называемых анса-металлоценов – катализаторов полимеризации. Получение металлоценов обычно проводят при обработке производных циклопента-

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

диена (в данном случае – производное индена) безводными галогенидами металлов в присутствии основания. Высокая кислотность метиленовой группы в пятичленном кольце позволяет в качестве основания использовать достаточно основные амины, в данном случае диэтиламин (обычный аминный способ получения ферроцена). При проведении реакции **H** с бромидом железа в присутствии избытка диэтиламина получают мостиковый анса-ферроцен **I**.



Соединение **I** содержит 7,38% элемента Э. Зная молекулярную формулу **I** ( $C_{26}H_{21}FeЭ$ ), определяем, что этим элементом является фосфор, т.е. соединение  $C_6H_5ЭX_2$  является фосфином. При образовании **G** один моль  $C_6H_5PX_2$  реагирует с двумя молями **F**. Поскольку по условию задачи в реакции  $F \rightarrow G$  1 г соединения **F** взаимодействовал с 0,5 г  $PhPX_2$ , причем последний брали с небольшим избытком, расчет показывает, что в этом случае  $X = Cl$ , т.е. в реакции  $F \rightarrow G$  использовали  $PhPCl_2$ . Таким образом, структуры соединений **G**, **H** и **I**:



2.  $M_F = 241$ ,  $M_G = 430$ . Теоретический выход **G** равен 0,892 г. Получено 0,66 г. Выход **G** равен 74%.

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

3. Пару электронов при атоме фосфора можно рассматривать как четвертый заместитель. Когда остальные три заместителя при атоме фосфора различаются, соединение существует в виде смеси двух диастереомеров, каждый из которых характеризуется своими сигналами в спектрах ЯМР, поскольку хиральный атом фосфора по-разному экранирует близко расположенные атомы водорода. Однако обычно фосфины претерпевают быстрое обращение конфигурации в силу инверсии. При высокой частоте инверсии спектре ПМР вместо двух сигналов двух диастереомеров появляется один сигнал с усредненной величиной химического сдвига. Напротив, если частота инверсии невелика, в спектре ПМР следует ожидать два отдельных сигнала от каждого протона, попадающего в область экранирования хиральным атомом фосфора. Для нециклических фосфинов энергетический барьер пирамидальной инверсии составляет 150 кДж/моль. Для циклических соединений (например, в структуре **G** или в гетероциклах) эта величина возрастает. Наличие в спектрах ПМР **I** удвоенных сигналов свидетельствует о высоком барьере инверсии, в результате чего соединение существует в виде смеси двух диастереомеров.

4. При нагревании спирта **E** с оксидом алюминия, который в этих условиях является водоотнимающим средством, протекает дегидратация спирта с образованием 4-бром-2-метилендана **J**, который на следующей стадии будет депротонироваться по метиленовой группой пятичленного кольца. Следовательно, атака фенилдихлорфосфина пойдет не по шестичленному кольцу, а по пятичленному.

**Задача 4. (автор И.В.Трушков)**

1. Структуру соединения **A** можно определить, рассмотрев его синтез из ацетилена и бутина-1. Из анализа схемы видно, что **A** – цис-алкен, образующийся при гидрировании алкина над катализатором Линдлара. Соединение **D** не является терминальным (концевым) алкином, причем один заместитель – группа  $C_2H_5$ , а другой – группа  $CH_2CH_2OH$  (бутин-1 депротонируется сильным основанием, образовавшийся анион алкилируется первичным алкилгалогенидом, после чего защитная тетрагидропиранильная группа удаляется в условиях кислотного гидролиза ацеталей). Тогда соединение **E** представляет собой продукт син-присоединения триэтилалюминия к ацетилену. Этот продукт, являясь металлоорганическим соединением, реагирует с окисью этилена по реакции раскрытия цикла с образованием «спирта листьев» **A**.

Соединение **A** в реакции с тионилхлоридом превращается в соответствующий хлорид **G**. Реактив Гриньяра, образованный из этого хлорида, присоединяется к акролеину по группе  $C=O$ , образуя третичный аллиловый спирт **H**. При действии кислоты этот спирт изомеризу-

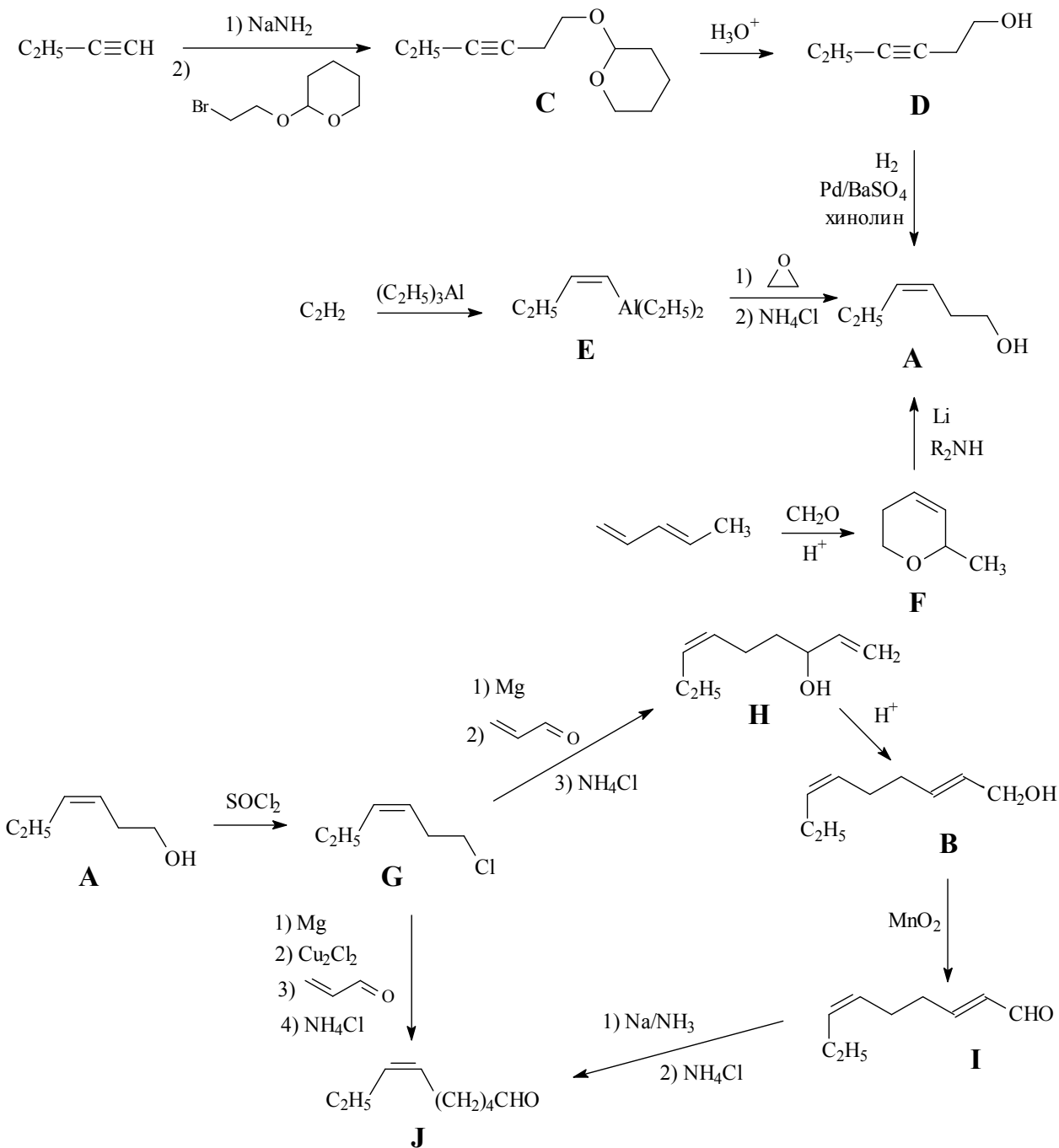


## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ется в «спирт листьев фиалки» **В**. Структуру последнего можно определить, проанализировав нижнюю часть схемы. Соединение **Ж** также изомерно аллиловому спирту **Н** и образуется реакцией между акролеином и медьорганическим соединением, полученным из **Г**. Структура этого соединения, очевидно, отличается от соответствующего реактива Гриньяра только металлом. Единственный вариант, при котором медьорганическое соединение дает продукт формулы  $C_9H_{16}O$ , отличающийся от **Н**, представляет собой образование продукта 1,4-присоединения, т.е. атаку металлоорганического соединения по  $\beta$ -атому углерода  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного альдегида. При этом образуется новый, насыщенный альдегид **Ж**. Этот альдегид образуется из **В** последовательным окислением ( $MnO_2$  – реагент для окисления аллиловых спиртов в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбонильные соединения) и восстановлением ненасыщенного альдегида натрием в аммиаке.

Самое сложное на этой схеме – определение структуры соединения **Ф**. Видно, что оно образуется в результате катализируемого кислотой присоединения формальдегида к 1,3-пентадиену. Реакция начинается с протонирования атома, несущего наибольшую электронную плотность. Таким атомом, очевидно, является атом кислорода формальдегида. Образовавшийся гидроксиметильный катион  $HOCH_2^+$  атакует атом С1 1,3-пентадиена, давая аллильный катион, который стабилизируется внутримолекулярным взаимодействием с гидроксигруппой с образованием 6-членного цикла. Альтернативная циклизация с образованием 4-членного цикла невыгодна по стерическим причинам. Таким образом, схема приобретает следующий вид:

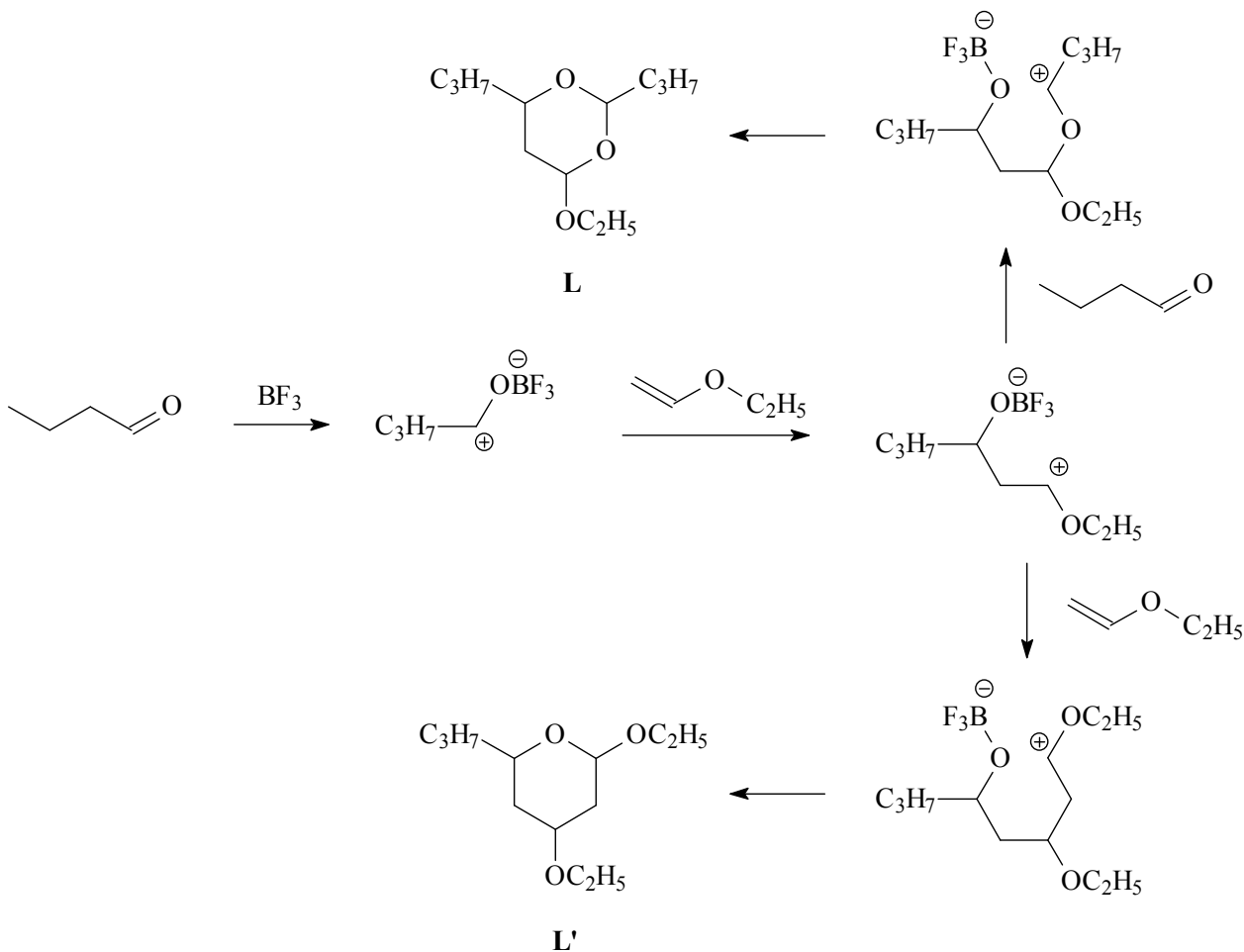
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



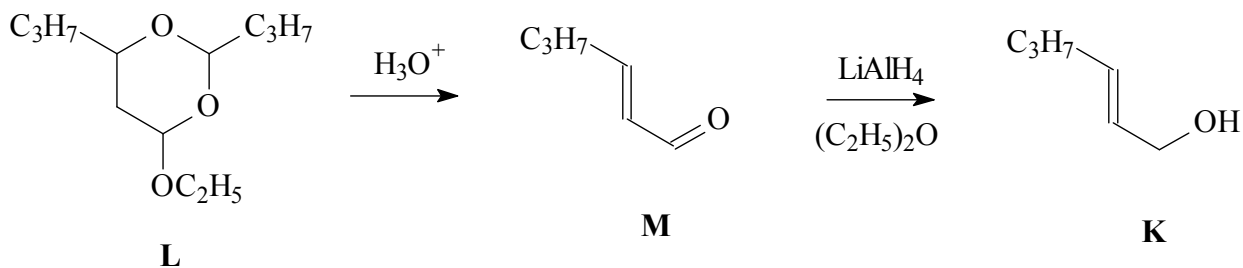
2. Соединение **К** изомерно **А**, т.е. имеет молекулярную формулу  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ . Оно образуется из **М** восстановлением алюмогидридом лития. Логично предположить, что **К** – ненасыщенный спирт, а **М** – соответствующее карбонильное соединение. Исходя из структуры исходного соединения (масляного альдегида), можно сделать вывод, что в **К** тоже должна присутствовать пропильная группа. Рассмотрим синтез **Л**. Это соединение содержит 12 атомов углерода, т.е. образовано двумя молекулами одного исходного соединения и одной молекулой другого. Снова реакция должна начинаться с атаки кислотой Льюиса на атом с наибольшей электронной плотностью. В данном случае это атом кислорода карбонильной группы. Образовавшийся гидроксиалкильный катион реагирует с терминальным атомом углерода

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

этилвинилового эфира с образованием нового гидроксиалкильного катиона. Далее возможно два варианта: третьей реагирующей молекулой может быть либо этилвиниловый эфир, либо масляный альдегид:



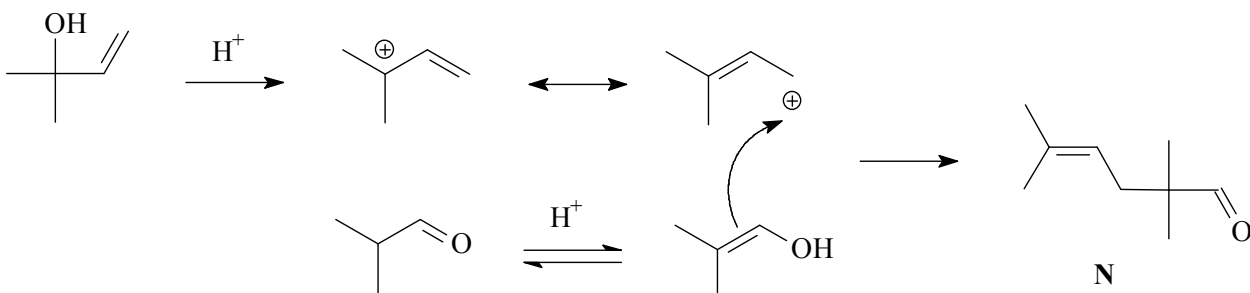
Из двух возможных соединений **L** и **L'** ненасыщенный альдегид при гидролизе может образовать только одно, в то время как **L'** не удовлетворяет этому условию. Таким образом, получаем структуры **L**, **M**, **K**.



3. Соединение **N** имеет формулу  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ , т.е. является продуктом конденсации диметилвинилкарбинола и изомаляного альдегида ( $i\text{-PrCHO}$ ). Структуру **N** можно вывести из данных спектра ПМР. Сигнал при 9,4 м.д. с единичной интенсивностью показывает присутствие альдегидной группы. Сигнал при 5,3 м.д. соответствует водороду винильного типа. Следовательно, **N** представляет собой ненасыщенный альдегид, причем двойная связь  $\text{C}=\text{C}$

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

содержит три заместителя. Тогда два сигнала интенсивностью 3 при 1,6 и 1,65 соответствуют двум метильным группам, одна из которых расположена в цис-положении к третьему заместителю, а другая – в транс-положении. Осталось еще 8 атомов водорода, 6 из них принадлежат, очевидно, двум одинаковым метильным группам, а еще два – группе  $\text{CH}_2$ , которая связана с двойной связью. Соединение **N** образуется в результате: а) образования стабильного третичного аллильного катиона из диметилвинилкарбинола; б) енолизации изомасляного альдегида; в) атаки менее замещенным атомом углерода аллильного катиона на енольную форму альдегида.

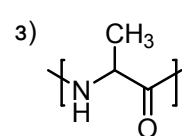
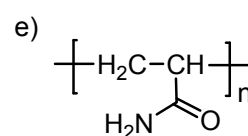
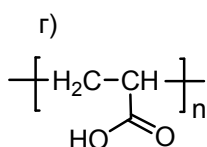
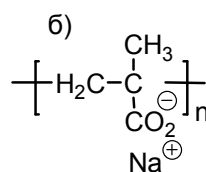
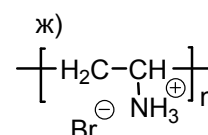
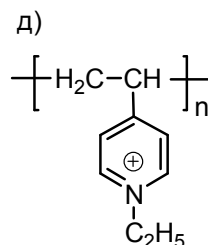
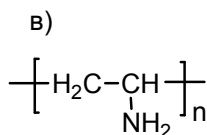
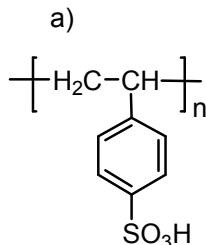


## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

### Химия и жизнь.

#### Задача 1. (автор Е.А.Карпушкин)

1.



2. Сильными полиэлектролитами являются сильные кислоты, сильные основания и соли, т.е. полимеры а), б), д), ж). Слабыми электролитами являются слабые кислоты и слабые основания, т.е. полимеры в) и г). Полиакриламид и поли-(2-аминопропионовая кислота) (полиаланин) полиэлектролитами не являются.

3. Почти все мономеры, соответствующие полимерам а)-з), существуют, устойчивы и могут при полимеризации или поликонденсации дать искомый полимер. Исключением являются полимеры в) и ж). Им соответствует мономер виниламин, который не существует в свободном виде.

4. Искомый полимер должен содержать анионогенные (кислотные) группировки, которые могли бы связываться с катионами железа. Подойдут полимеры а), б) и г). В то же время каждый из них будет эффективен только при не слишком высоких значениях рН, когда, с одной стороны, кислотные группы полностью или частично ионизованы, а с другой – не образуется осадок гидратированного оксида железа(III).

5. В ходе описанной интерполиэлектrolитной реакции происходит обмен ионов натрия на полиионы поли(N-этил-4-винилпиридиний бромида); при этом ионы натрия переходят в раствор, а полиионы концентрируются в фазе геля. Таким образом, низкомолекулярный противоион сшитого полиэлектролита заменяется на высокомолекулярный; масса полимера как такового при этом увеличивается.

Однако в исходном состоянии гидрогель полиэлектролита содержит помимо полимера еще воду. Она, во-первых, гидратирует фиксированные ионы на цепях сетки и подвижные низкомолекулярные противоионы натрия (сольватная вода) и, во-вторых, содержится в полостях сетки и непосредственно не связана с ионами (свободная вода). Межполимерные

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

ионные пары гидратированы существенно слабее, чем сольватно-разделенные ионные пары в полиметакрилате натрия. В результате из образца выделяется часть сольватной воды. Кроме того, при замене подвижных ионов натрия на малоподвижные полиионы уменьшается кулоновское отталкивание между карбоксилат-ионами сетчатого полиметакрилата. Это приводит к сворачиванию его цепей и уменьшению объема полимера. При этом образец теряет воду, содержащуюся в полостях сетки.

Говоря коротко, **уменьшение массы гидрогеля в результате дегидратации превышает прирост его массы за счет поглощения полиионов.**

6. После выдерживания образца полимера в первом растворе из него был поглощен весь поликатион, который там содержался. На это указывает прозрачность раствора в том диапазоне, где обычно поглощают сопряженные ароматические системы, и, в частности, в котором поглощает второй раствор, из которого поликатион был извлечен только частично. Из второго раствора было поглощено  $0,020 \cdot (0,0100 - 0,00872) = 2,56 \cdot 10^{-5}$  моль (звеньев) поликатиона, из первого раствора было поглощено  $0,020 \cdot 0,001 = 2,00 \cdot 10^{-5}$  моль (звеньев), то есть всего было поглощено  $4,56 \cdot 10^{-5}$  моль (звеньев) поликатиона. Из выражения для набухаемости гидрогеля можно вывести, что  $m_{с.з.} = \frac{m_{н.з.}}{H + 1}$ . Отсюда масса сухого вещества в образце геля, описанного в условии задачи, составляет  $2,000/451 = 0,00443$  г. Молекулярная масса звена полиакрилата натрия составляет 94,04 г/моль, то есть количество акрилатных звеньев в образце составляет  $0,00443/94,04 = 4,71 \cdot 10^{-5}$  моль. Таким образом, в поликомплексе на одно звено акрилата приходится  $4,56/4,71 = 0,97$  звена поликатиона. Состав комплекса практически соответствует эквимольному (1:1).

7. После выдерживания образца гидрогеля в первом растворе им было поглощено  $2,00 \cdot 10^{-5}$  моль (звеньев) поликатиона, а в раствор выделилось  $0,00342 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} = 1,71 \cdot 10^{-5}$  моль нитрата серебра. Это означает, что выделилось  $1,71/2,00 \cdot 100\% = 85,5\%$  бромид-ионов, изначально связанных с поликатионом. Именно такая доля звеньев поликатиона образовала солевые связи со звеньями полиакрилата. Произошло это, потому что в силу стерических затруднений не все звенья поликатиона смогли подойти на достаточное для взаимодействия расстояние к акрилатным звеньям сшитого полиэлектролита.

8. Масса набухшего образца гидрогеля после установления равновесия составила 0,0351 г. Масса геля продукта в пересчете на сухое вещество равна массе исходного сухого геля плюс масса поглощенного поликатиона минус масса выделившегося в раствор бромида натрия:

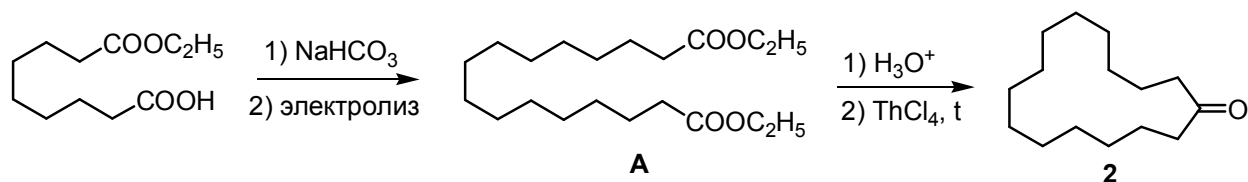
$$m_{с.з.} = 2,000/451 + 134,2 \cdot 4,56 \cdot 10^{-5} - 0,855 \cdot 4,56 \cdot 10^{-5} \cdot 102,9 = 0,00654 \text{ г.}$$

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Таким образом, в геле поликомплекса содержится  $0,0351 - 0,00654 = 0,0286$  г воды. Его набухаемость равна  $0,0286/0,00654 = 4,37$ .

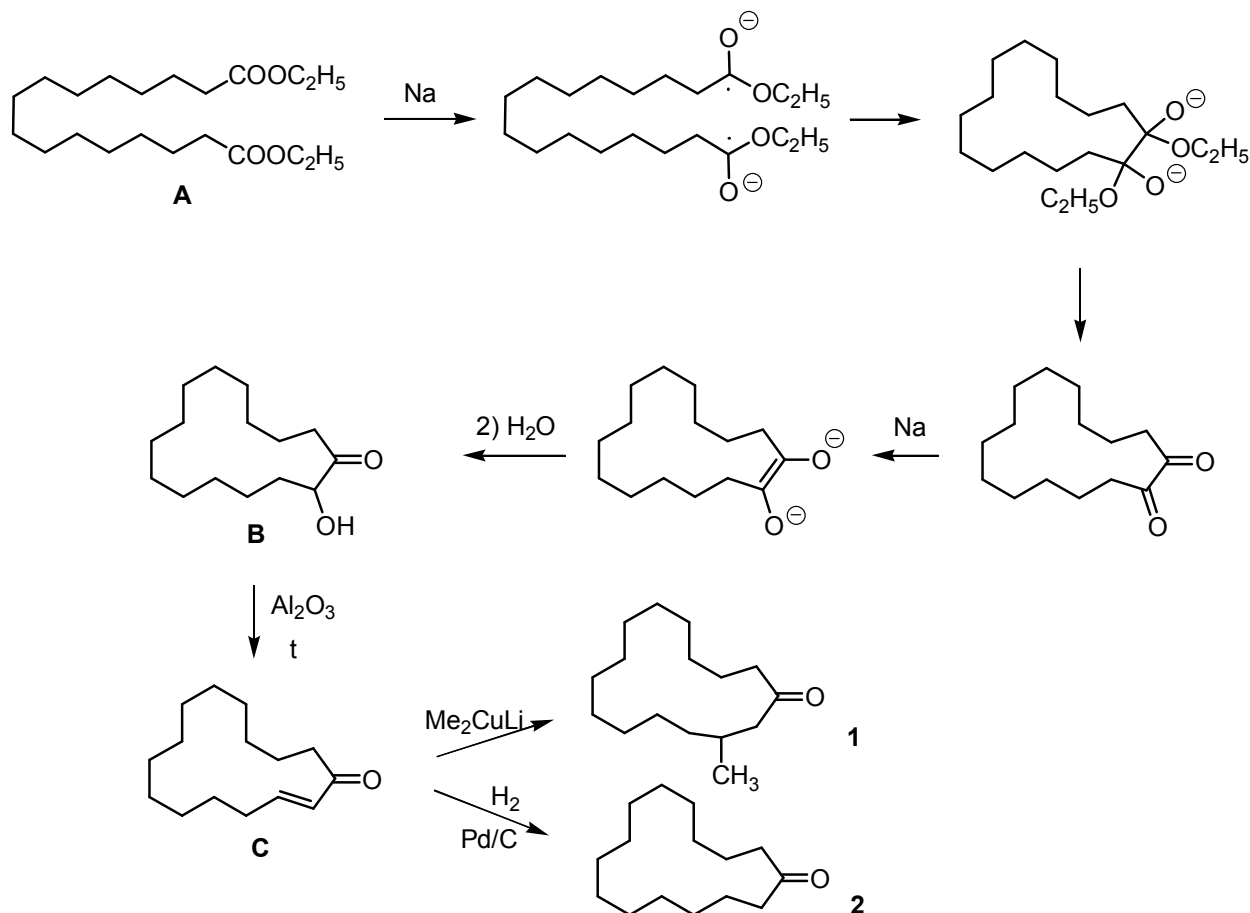
**Задача 2. (автор И.В. Трушков)**

1. Электролиз натриевой соли карбоновой кислоты – известная реакция Кольбе. Образующийся на аноде карбокси-радикал отщепляет  $\text{CO}_2$ , давая алкильный радикал, димеризация которого ведет к диэтиловому эфиру гексадекандикарбоновой кислоты. Гидролиз эфира ведет к соответствующей дикислоте. Нагревание ториевой соли дает циклический кетон **2**. Действительно, нагревание ацетата кальция дает ацетон, нагревание солей дикислот ведет к циклическим кетонам. Вывод об образовании циклического кетона подтверждается также тем, что этим способом получают только продукты, содержащие не более 7 атомов углерода (циклопентанон, циклогексанон, циклогептанон). Далее, из анализа схемы 3 можно сделать вывод, что мускон содержит не более 16 атомов углерода (12 атомов в соединении **G**, четыре атома в 1-бутин-3-оле, далее возможно только уменьшение углеродного скелета на стадии озонирования); при рассмотрении схемы 2 видно, что мускон содержит на один атом углерода больше, чем экзальтон; если в мусконе 16 атомов углерода, то в экзальтоне – 15, т.е. на один меньше, чем в гексадекандикарбоновой кислоте. Итак, **2** (экзальтон) – циклопентадеканон.



Поскольку **2** образуется при гидрировании интермедиата **C**, можно сделать вывод, что **C** представляет собой ненасыщенный кетон. Так как **C** также вступает в реакцию с диметилкупратом лития, мы имеем дело с сопряженным, т.е.  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным кетоном (2-циклопентадецен-1-оном). Это соединение образуется при нагревании **B** с оксидом алюминия (условия, типичные для осуществления реакции элиминирования воды). Тогда **B** – циклический кетоспирт, образующийся из диэфира дикарбоновой кислоты при обработке щелочным металлом. Это – реакция ацилоиновой конденсации: металл отдает электрон на сложноэфирную группу с образованием анион-радикала (заряд в основном находится на атоме кислорода, а спиновая плотность – на атоме углерода); в молекуле имеются две сложноэфирные группы, два радикальных центра реагируют между собой, после гашения реакционной смеси водой выделяется  $\alpha$ -гидроксикетон:

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ



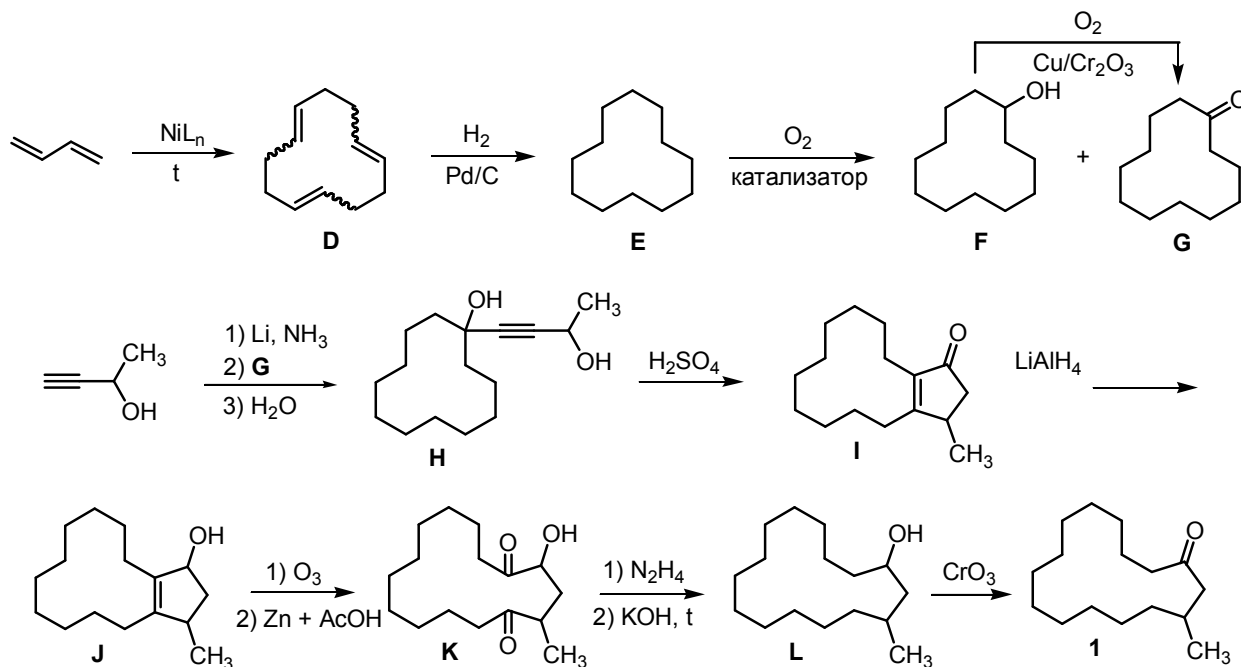
Соединения **F** и **G** содержат по 12 атомов углерода, они образуются при окислении интермедиата **E**, получаемого при гидрировании **D**. Таким образом, **E** и **D** также содержат по 12 атомов углерода, т.е. **D** является продуктом тримеризации 1,3-бутадиена. Поскольку **F** и **G** являются единственными возможными продуктами окисления **E**, имеющими указанную на схеме молекулярную формулу, очевидно, что **E** является высокосимметричным соединением. Единственным возможным вариантом является циклододекан. Значит, **D** – циклододекатриен, **F** – циклододеканол, **G** – циклододеканон.

При обработке 1-бутин-3-ола литием в аммиаке происходит его депротонирование как по спиртовой группе, так и по терминальному ацетиленовому атому углерода. Образующийся при этом ацетиленид-ион атакует карбонильный атом углерода циклододеканона (реакция Фаворского-Реппе) с образованием соответствующего диола после обработки реакционной смеси водой. Дальнейшая реакция, протекающая при обработке **H** серной кислотой достаточно сложна: она включает в себя стадии дегидратации третичного спирта, перегруппировки фрагмента  $\text{R-C}\equiv\text{C-CH}(\text{Me})\text{OH}$  в ненасыщенный кетон  $\text{R-C}(\text{O})\text{-CH=CH-CH}_3$  и циклизацию этого диенона в пятичленный цикл. Однако структуру **I** можно определить и другим образом – по его трансформации в мускон, структуру которого мы уже знаем. Последняя стадия синтеза **1** – окисление спирта в кетон. Следовательно, **L** – 3-метилциклопентадеканол. Это со-



### ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

единение образуется в результате восстановительного озонирования **J** и восстановления образующихся карбонильных групп по Кижнеру-Вольфу (нагревание гидразона с основанием). Так как **F** и **G** – производные циклододекана, а мускон представляет собой 3-метилциклопентадеканон, озонирование должно вести к увеличению размера цикла от 12 до 15 атомов углерода. Это возможно только если при озонировании разрывается двойная связь C=C, являющаяся ребром сразу двух циклов: одного двенадцатичленного, другого пятичленного (только в этом случае новый цикл содержит на три атома углерода больше). Соединения **L** и **K** содержат спиртовую группу, которая, видимо, образуется при восстановлении **I** алюмогидридом лития. Таким образом, мы расшифровали схему синтеза мускона и можем написать структуры всех интермедиатов:



2. Природный мускон представляет собой единственный энантиомер (R-конфигурации). Мускон, полученный по приведенным в условии задачи схемам, является рацемической смесью, т.е. 1:1 смесью (R)- и (S)-изомеров, которые имеют несколько различающиеся запахи, поскольку рецепторы, с которыми они связываются, сами являются хиральными. Если бы в ходе синтеза мы получили только тот энантиомер, который встречается в природе, его запах полностью соответствовал бы запаху природного мускона. Экзальтон не содержит хиральных центров; синтезированное соединение ничем не отличается от природного.

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

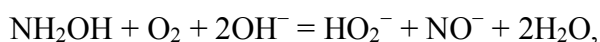
**Задача 3. (автор В.А. Емельянов)**

1. Большинство описанных способов получения солей **X** включает взаимодействие соединений азота с реагентами, содержащими пероксидную группировку. Это позволяет предположить, что в состав аниона **X** входят азот и пероксогруппа. В описании реакции **г** в явном виде содержится подсказка: соли **X** получаются при рекомбинации радикалов  $\cdot\text{N}=\text{O}$  и  $\cdot\text{O}-\text{O}^-$  ( $\cdot\text{O}_2^-$ ). Образующаяся частица действительно имеет связь кислород-кислород и называется пероксонитрит-анион (по систематической номенклатуре оксопероксонитрат(III)). Структурная формула пероксоазотистой кислоты  $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ .

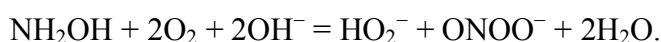
2. Возможны два маршрута фотолиза нитрат-иона:

$\text{O}_2\text{N}-\text{O}^- = \cdot\text{NO}_2 + \cdot\text{O}^- = \text{ONOO}^-$  и  $(\text{O}_2\text{N}-\text{O})^- = \text{NO}_2^- + \cdot\text{O}^- = \text{ONOO}^-$ . Первый из них, с образованием двух монадикалов, выглядит несколько более предпочтительным, чем второй, в котором образуется атом кислорода, являющийся бирадикалом.

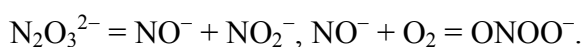
3. Уравнение реакции **б** не вызывает затруднений:  $\text{N}_3^- + \text{O}_3 = \text{N}_2 + \text{ONOO}^-$ . Из условия следует, что на второй стадии реакции **в** окислению подвергается нитрозид-ион:  $\text{NO}^- + \text{O}_2 = \text{ONOO}^-$ , следовательно, он образуется на первой стадии вместе с гидропероксид-ионом, являющимся, по условию, побочным продуктом реакции:



а суммарная реакция выглядит так:

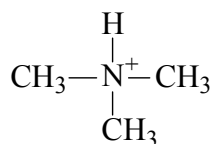


По условию, одним из продуктов фотолиза метанитроксилат-иона является нитрозид-ион, следовательно, второй продукт – нитрит-ион. Схема процесса:

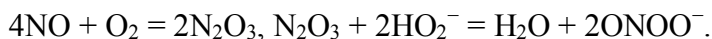


4. Уравнение реакции **г**:  $\text{NO} + \text{O}_2^- = \text{ONOO}^-$ . Константа скорости обратной реакции равна отношению константы скорости прямой реакции к константе равновесия:  $k_{\text{обр}} = 10^{10}/(3 \cdot 10^{11}) = 3,3 \cdot 10^{-2}$ . Обратная мономолекулярная реакция является реакцией первого порядка, поэтому рассчитанная нами константа скорости измеряется в  $\text{c}^{-1}$ , в отличие от единиц константы скорости прямой бимолекулярной реакции. Структурная формула катиона триметиламмония:

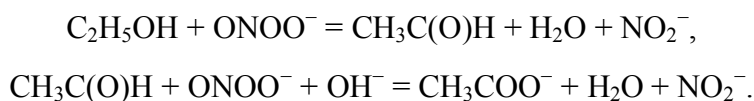
## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ



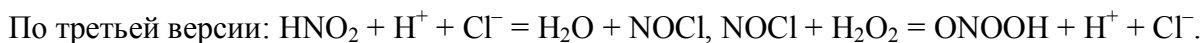
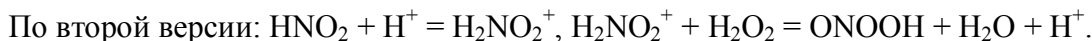
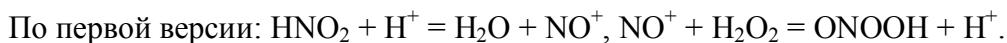
5. Реакция д по условию протекает через образование оксида азота(III):



Уравнение реакции е:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO} + \text{HO}_2^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ONOO}^-$ . Образующийся в этой реакции этанол может окисляться пероксонитритом до ацетальдегида и далее до ацетат-иона (очистка от последнего наиболее проблематична):



6. Общая для всех версий реакция – протонирование нитрит-иона в кислой среде с образованием азотистой кислоты:  $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{HNO}_2$ .



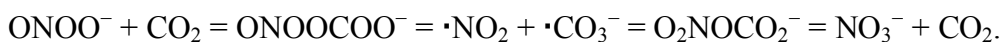
7. Очевидно, что в кислой среде пероксонитрит-ион находится в протонированной форме, а в щелочной – в депротонированной. Соответственно, молекулы кислоты изомеризуются без изменения состава, а вот для анионов разложение с выделением кислорода оказывается более предпочтительным. Приведенный в задаче интервал pH (4-10, т.е. 6 единиц) соответствует состоянию, когда в растворе в заметном количестве есть и та, и другая формы. Тогда середина этого интервала (pH = 7) должна соответствовать равенству концентраций аниона и кислоты и примерному значению  $pK_a$  этой кислоты. Следовательно, константа кислотности перексоазотистой кислоты  $K_a \approx 10^{-7}$ .

Реакция разложения X в щелочной среде с образованием кислорода должна приводить к устойчивому в этой среде нитрит-иону:  $2\text{ONOO}^- = \text{O}_2 + 2\text{NO}_2^-$ .

8. Итак, в кислой среде X присутствует в виде ONOОН. Гомолитический разрыв наименее прочной связи O-O с последующей рекомбинацией радикалов дает азотную кислоту и далее протон и нитрат-ион:  $\text{ONO-OH} = \cdot\text{NO}_2 + \cdot\text{OH} = \text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ .

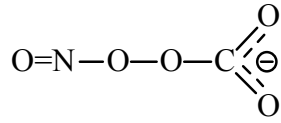
Гетеролитический разрыв связи дает катион нитрония и гидроксид-анион, которые в дальнейшем дадут те же продукты:  $\text{ONO-OH} = \text{NO}_2^+ + \text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{H}^+$ ,  $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ .

9. Механизм взаимодействия пероксонитрита с углекислым газом:

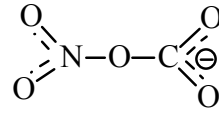


## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Структурные формулы:



нитрозопероксокарбонат



нитрокарбонат