

## Десятый класс

### Решение задачи 10-1

1. Исходя из общей формулы  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , можно прямо из зависимостей определить энтальпии и энтропии реакций и провести соотнесение.

Как видим, энтальпии равны +366.9, -540.6 и -946.4 кДж/моль. Наименее активный восстановитель – водород, наиболее активный – натрий, поэтому реакция с водородом, вероятно, эндотермическая ( $\Delta H^\circ > 0$ ), а с натрием – более экзотермическая (-946.4 кДж/моль), чем с магнием (-540.6 кДж/моль).

Можно использовать и энтропии, которые составляют, судя по условию, +150, -188 и -273 Дж/(моль·К). Натрий при этой температуре – газ, но превращается он в ионное соединение и твердый металл, поэтому реакция с участием натрия должна иметь отрицательную энтропию. Магний при этой температуре – либо газ, либо жидкость, однако даже если это газ, то уменьшение энтропии в реакции с магнием меньше, так как его вступает в реакцию только 2 моль (а натрия – 4 моль). Водород восстанавливает соединение металла с выделением водородного соединения (галогеноводорода, воды и т.д.), при этом количество газов в реакции либо сохраняется ( $2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ), либо увеличивается ( $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{HNaI}$ ), поэтому реакция с водородом сопровождается увеличением энтропии. Таким образом, для реакции с натрием  $\Delta S^\circ = -273$  Дж/(моль·К), с магнием –  $\Delta S^\circ = -188$  Дж/(моль·К), с водородом –  $\Delta S^\circ = +150$  Дж/(моль·К).

Оба рассуждения приводят к соответствию:



Участнику достаточно аргументировать соответствие одним способом.

2. Рассчитаем молярную массу X.

$$n(\text{X}) = 49.9/946.4 = 0.05273 \text{ моль}$$

$$M(\text{X}) = 10/0.05273 = 189.7 \text{ г/моль.}$$

Если это оксид, то он должен иметь формулу  $\text{MO}_2$ , так как требует  $2\text{Mg}$  или  $4\text{Na}$  для восстановления. Тогда молярная масса металла  $\text{M}$  равна  $189.7 - 32 = 157.7 \text{ г/моль}$ , что соответствует гадолинию, для которого не характерна степень окисления  $+4$ .

Если это галогенид, то из тех же соображений его формула –  $\text{MNaI}_4$ . Если это фторид, то  $M(\text{M}) = 189.7 - 19 \cdot 4 = 113.7$ , что соответствует индию, который также не имеет устойчивой степени окисления  $+4$ . Если это хлорид, то  $M(\text{M}) = 189.7 - 35.5 \cdot 4 = 47.7$ , что соответствует титану. Тогда  $\text{M} - \text{Ti}$ ,  $\text{X} - \text{TiCl}_4$ .

3. Реакции с натрием и магнием имеют отрицательную энергию Гиббса при любых температурах, кроме совсем высоких ( $T \geq 946400/273 = 3467 \text{ К}$  для натрия и  $T \geq 540600/188 = 2876 \text{ К}$  для магния). **Реакция с водородом** при стандартных давлениях реагентов и продуктов протекает только при температурах, при которых  $\Delta G^\circ = 366900 - 150T < 0$ . То есть  $T_{\min} = 366900/150 = \mathbf{2446 \text{ К}}$ .

4. Оксид, использовавшийся для получения цемента – это оксид кальция,  $\text{CaO}$ . В реакции из  $1\text{TiO}_2$  должно образовываться  $2\text{CaO}$  и  $1\text{Ti}$ . Рассчитаем исходя из этого молярную массу выделяющегося газа.

$$n(\text{TiO}_2) = 1/79.9 = 0.01252 \text{ моль}$$

$$n(\text{CaO}) = 2 \cdot 0.01252 = 0.02504 \text{ моль}$$

$$m(\text{CaO}) = 0.02504 \cdot 56.08 = 1.404 \text{ г}$$

$$n(\text{Ti}) = 0.01252 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ti}) = 0.01252 \cdot 47.9 = 0.600 \text{ г}$$

Поскольку в реакцию вступили  $1 \text{ г}$  оксида титана и  $1.054 \text{ г Y}$ , то масса газа равна  $1 + 1.054 - 1.404 - 0.600 = 0.05 \text{ г}$ .

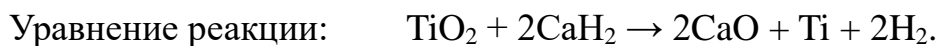
$$n(\text{газа}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 10 \cdot 0.241 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 1173} = 0.02504 \text{ моль}$$

$M(\text{газа}) = 2 \text{ г/моль}$ . То есть в реакции образуется  $0.02504 \text{ моль H}_2$ .

Уравнение реакции пока принимает следующий неполный вид:



Видно, что в левой части не хватает 2 атомов Са и 4 атомов водорода.  
Значит, Y – это гидрид кальция, CaH<sub>2</sub>.



5. Окрашенные ионы титана в растворе – это Ti<sup>3+</sup>. Реакция, происходящая при титровании, тогда выглядит так:



Рассчитаем количество и массу титана, а затем количество водорода.

$$n(\text{KMnO}_4) = cV = 0.1024 \cdot 0.01968 = 0.002015 = 2.015 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{Ti}^{3+}) = 5n(\text{KMnO}_4) = 10.076 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{Ti}) = 10n(\text{Ti}^{3+}) = 0.10076 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ti}) = n(\text{Ti}) \cdot M(\text{Ti}) = 4.826 \text{ г}$$

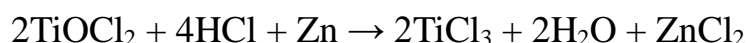
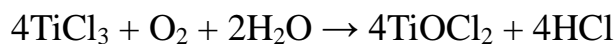
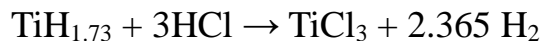
$$m(\text{H}) = 5 - 4.826 = 0.174 \text{ г}$$

$$n(\text{H}) = 0.174 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) : n(\text{Ti}) = 1.73 = x.$$

Формула гидрида – TiH<sub>1.73</sub>. Допустимы отклонения в несколько сотых для x.

Уравнения реакций:



**Система оценивания:**

1	Верное соответствие с верным объяснением – по 1 баллу без объяснения или с неверным объяснением – по 0 баллов.	3 балла
2	Расчет молярной массы X – 1 балл формулы M и X – по 1 баллу	3 балла
3	Выбор реакции с водородом – 1 балл, расчёт температуры – 2 балла	3 балла
4	За оксид кальция – 1 балл Расчет молярной массы газа – 1 балл Формула газа – 1 балл Формула Y – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	5 баллов
5	Расчёт x – 2 балла Уравнения реакций – по 1 баллу	6 баллов
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

## Решение задачи 10-2

1. Исходя из представленной в условии задачи исторической справки о металле **X** и цвете его соединений можно однозначно определить зашифрованный элемент. Однако если сразу определить его не удалось, на помощь могут прийти расчёты.

При взаимодействии металла с хлором образуется хлорид **A** состава  $XCl_n$ , дальнейшая реакция которого с аммиаком приводит к аммиачному комплексу **B** с формулой  $[X(NH_3)_a]Cl_n$ , где **a** с наибольшей вероятностью равно 4 или 6.

Используя данные, приведённые в условии задачи, определим химический состав данных веществ:

$$M(B) = \frac{n \cdot M(Cl)}{\omega(Cl)} = \frac{35,453 \cdot n}{0,30612} = 115,814 \cdot n$$
$$= M(X) + M(NH_3) \cdot a + 35,453 \cdot n$$

$$M(A) = M(X) + 35,453 \cdot n = \frac{M(B)}{1,785} = \frac{115,814 \cdot n}{1,785} = 64,882 \cdot n$$

Из последнего уравнения выразим молярную массу элемента **X** через **n**:

$$M(X) = 64,882 \cdot n - 35,453 \cdot n = 29,429 \cdot n$$

<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>M(X)</b>	29,4	58,9 ( <b>Co</b> )	88,3	117,7	147,1	176,6

В процессе перебора различных значений **n** оказывается, что единственным возможным вариантом, достигаемым при **n** = 2 является **X** = **Co**, при этом значении **a** = 6. Таким образом, **X** = **Co**, **A** = **CoCl<sub>2</sub>**, **B** = **[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>**.

При окислении хлорида гексаамминкобальта(II) кислородом происходит образование аммиачных комплексов кобальта в степени окисления +3, которые, согласно условию задачи, содержат разное количество внешнесферных хлорид-ионов. Поскольку в случае комплексного соединения **C** образуется в 1,5 раза больше осадка хлорида серебра, чем в случае соединения **D**, то они содержат по 3 и 2 хлорид-иона во внешней сфере, соответственно. Поскольку в каждом из них степень окисления кобальта

равна +3, то в **D** один хлорид-ион является внутрисферным, а остальными пятью лигандами являются молекулы аммиака. Таким образом, **C** =  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , а **D** =  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

Для установления формулы оксида **E** рассчитаем его молярную массу исходя из кристаллографических данных.

В одной элементарной ячейке содержится  $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$  белых и 8 чёрных атомов, поэтому простейшая формула данного вещества равна **БЧ**<sub>2</sub>, а число формульных единиц в элементарной ячейке  $Z = 4$ .

$$M(\text{E}) = \frac{\rho \cdot N_a \cdot a^3}{Z} = \frac{11380 \text{ кг/м}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (5,3947 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3}{4}$$

$$= 0,26898 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 268,98 \text{ г/моль}$$

Наиболее вероятно, что в данном случае при окислении металла на воздухе будет образовываться его оксид, поэтому возможны два варианта:

- 1) **Ч** – кислород, тогда молярная масса атома **Б** составляет 236,98 г/моль, что соответствует нептунью
- 2) **Б** – кислород, тогда молярная масса атома **Ч** составляет 126,49 г/моль, что близко к иоду, однако иод – это неметалл и не соответствует условию задачи.

Таким образом, **Y** = **Np**, **E** = **NpO**<sub>2</sub><sup>\*</sup>.

При спекании оксида нептуния (IV) с надпероксидом калия возможно образование нептуната калия, содержащего нептуний в более высокой, чем +4, степени окисления. Поскольку вещество **F** содержит 26,956 % калия по массе, то его молярная масса составляет 144,68 г/моль в пересчёте на один атом калия или 105,68 г/моль за вычетом калия. Поскольку молярная масса нептуния составляет 237 г/моль, очевидно, что соединение **F** должно содержать как минимум 3 атома калия. В данном случае остаток с молярной массой 317 г/моль соответствует атому нептуния и 5 атомам кислорода, поэтому **F** = **K**<sub>3</sub>**NpO**<sub>5</sub>.

---

\* Benedict U., Dabos S., Dufour C., Spirlet J.C., Pagès M.: *Neptunium compounds under high pressure*. Journal of the Less-Common Metals 121 (1986) 461-468  
doi:10.1016/0022-5088(86)90563-1

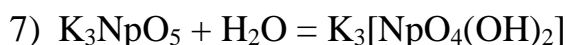
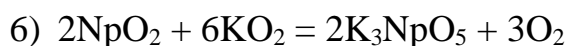
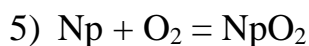
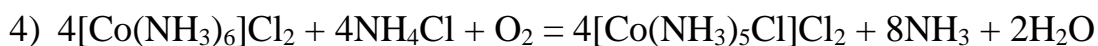
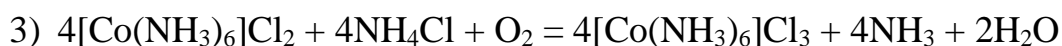
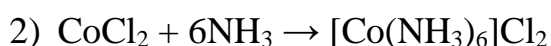
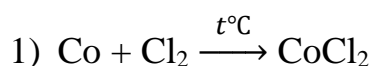
При попадании нептуната(VII) калия в воду происходит его частичный гидролиз, сопровождающийся изменением геометрии аниона – он становится искажённым октаэдром с нулевым дипольным моментом, что говорит о том, что атом нептуния содержит 6 соседей, то есть 4 атома кислорода и 2 гидроксильные группы, находящиеся в транс-положении друг к другу (*транс*-[NpO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]): **G** = K<sub>3</sub>[NpO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Заряд аниона -3, т.к. в соединении **Z** катион и анион находятся в соотношении 1 : 1, иначе массовая доля Со будет намного меньше 11,078%). Анионы [NpO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> и [NpO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> также имеют нулевой дипольный момент, но у них недостаточный заряд

При смешивании растворов [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> и транс-K<sub>3</sub>[NpO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] при охлаждении образуются кристаллы гидрата нептуната(VII) гексаамминкобальта(III) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][NpO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]**·xH<sub>2</sub>O**. Исходя из массовой доли кобальта в соединении устанавливаем, что данный кристаллогидрат содержит в себе 2 молекулы воды:

$$x = \frac{\frac{58,933}{0,11078} - 58,933 - 17 \cdot 6 - 237 - 16 \cdot 4 - 17 \cdot 2}{18} = 2$$

Таким образом, **Z** = [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][NpO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]**·2H<sub>2</sub>O**\*

## 2. Уравнения реакций:




---

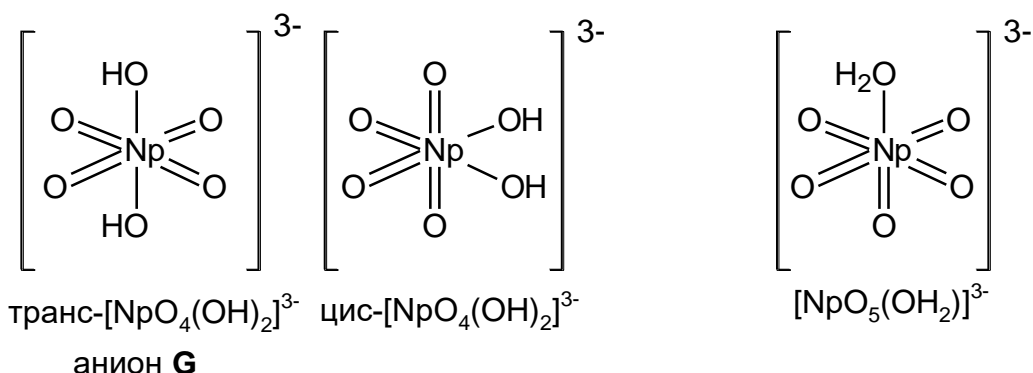
\* I. A. Charushnikova, N. N. Krot, M. S. Grigor'ev V. I. Makarenkov, *New Data on Np(VII) Compounds with [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. Crystal Structure of [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>[NpO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O and Refinement of the Structure of [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][NpO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]**·2H<sub>2</sub>O**. // Radiochemistry, 2017, Vol. 59, No. 2, pp. 124–133. (doi: 10.1134/S1066362217020047)*

3. Координационные числа и координационные полиэдры:

**Np**: к.ч. – 8, к.п. – куб

**O**: к.ч. – 4, к.п. – тетраэдр

4. Для комплексной частицы  $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$  возможны два изомера, соответствующие цис- и транс- расположению гидроксильных групп, частица  $[\text{NpO}_5(\text{OH}_2)]^{3-}$  имеет тот же состав и заряд:



**Система оценивания:**

<b>1</b>	Металлы <b>X</b> и <b>Y</b> по 0,5 балла Формулы веществ <b>A – G</b> по 1 баллу Вещество <b>Z</b> – 1 балл	<b>9 баллов</b>
<b>2</b>	Уравнения реакций <b>1 – 7</b> по 1 баллу	<b>7 баллов</b>
<b>3</b>	Координационные числа по 0,5 балла Координационные полиэдры по 0,5 балла	<b>2 балла</b>
<b>4</b>	Изомеры <i>цис-, транс-изомеры по 0,5 балла, структурный – 1 балл</i>	<b>2 балла</b>
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

### Решение задачи 10-3

1. Проанализируем условие задачи. Вещество **X** при реакции с водородом (опыт 3) дает твердое вещество (обозначим его **Y**), а при реакции в парах серы (опыт 4) – твердое вещество **Z**. Из 100 г **X** образуется 11.8 г **Y** и 18.6 г **Z**. Разумно предположить, что вещество **Y** – это металл, а **Z** – его сульфид. Причем количество вещества металла **M** в этих порциях **Y** и **Z** равны. Таким образом, представив формулу сульфида как  $\text{MS}_{n/2}$ , запишем

$m(\text{M})/m(\text{MS}_{n/2}) = (100 - 88.2)/(100 - 81.4) = M/(M + 16 \cdot n/2)$ , где  $M$  – молярная масса металла **M**.

Получаем  $M = (27.8 \pm 0.4) \cdot n$ . Погрешность 0.4 получается из потери

массы, округленной до третьей значащей цифры (по данным условия).

$$n = 1, M = 27.4 \div 28.2 \text{ г/моль}$$

$$n = 2, M = 54.8 \div 56.4 \text{ г/моль (M – Mn или Fe)}$$

$$n = 3, M = 82.2 \div 84.6 \text{ г/моль (M – Kr)}$$

$$n = 4, M = 109.6 \div 112.8 \text{ г/моль (M – Cd)}$$

Kr и Cd не подходят. Можно рассмотреть Mn и Fe, при хлорировании (*опыт 1*) образуется летучий хлорид, что характерно для железа (FeCl<sub>3</sub>), но не характерно для марганца.



Можно предположить, что в опыте 6 при небольшом нагревании в инертной атмосфере X разлагается на координированный растворитель и твердый остаток. Найдем количество вещества железа, полученного в опыте 3 из 100 г X:  $n(\text{Fe}) = 11.8 / 56 = 0.211$  моль.

$$M(\text{X}) = 100 / 0.211 = 474.6 \pm 2 \text{ г/моль}$$

Тогда молярная масса остатка в опыте 6 равна:

$$M(\text{остатка}) = 474.6 \cdot (100 - 34.6) / 100 = 310.4 \pm 1.2 \text{ г/моль.}$$

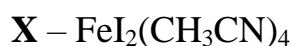
$(310 - 56) / 2 = 127$  г/моль, что соответствует йоду. Остаток в опыте 6 – это иодид железа(II). При нагревании в атмосфере аргона при низкой температуре можно ожидать отщепления молекул растворителя, входящих в состав сольвата. Предполагая, что при этом образуется иодид железа(II) рассчитаем молярную массу  $n$  отщепившихся молекул растворителя (L):

$$n \cdot M(\text{L}) = \frac{\omega}{100 - \omega} M(\text{FeI}_2) = \frac{34.6}{100 - 34.6} 309.7 = 163.8 \text{ г/моль}$$

$n$	2	3	4	5	6	7	8	9
$M(\text{L}), \text{ г/моль}$	81.9	54.6	41.0	32.8	27.3	23.4	20.5	18.2
$M(\text{L}) - 14 - 12$	55.9	28.6	<b>15.0</b>	6.8	1.3			

Согласно условию при сгорании L образуется смесь газов, только часть из которых поглощается раствором Ca(OH)<sub>2</sub>. Это позволяет отбросить воду ( $n = 9$ ), и предположить наличие атомов азота и углерода в молекуле L. После вычитания молярной массы углерода и азота при  $n = 4$  остаётся целое число соответствующее CH<sub>3</sub>. Соответственно, L – это ацетонитрил CH<sub>3</sub>CN.





Молярная масса продукта в опыте 2 на 1 железо:  $474 \cdot (1 - 0.837) = 77.26$  г/моль.

$$77.26 - 56 = 21.26$$

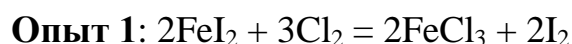
$$21.26 / 16 = 1.33$$

$$n(\text{Fe}) : n(\text{O}) = 1 : 1.33 = 3 : 4$$

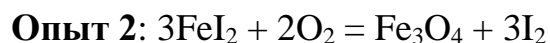
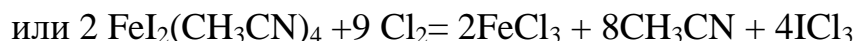
Остаток в опыте 2 – это оксид железа(II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Аналогично в опыте 5 получаем фторид железа(II)  $\text{FeF}_2$ .

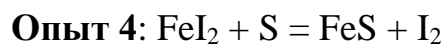
**2.** Во всех опытах на первой стадии происходит разложение комплекса, которое можно выделить в отдельную реакцию:



в холодной части прибора избыток хлора реагирует с иодом:  $3\text{Cl}_2 + \text{I}_2 = 2\text{ICl}_3$



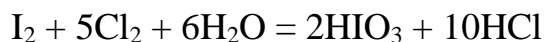
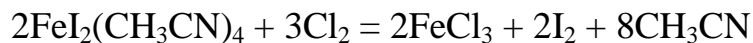
**Опыт 3:**  $\text{FeI}_2 + \text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{HI}$ . При данных условиях HI частично разлагается. В этом случае уравнение записывается в виде:  $\text{FeI}_2 = \text{Fe} + \text{I}_2$ .  
(оцениваются оба варианта записи уравнения)



Так как на вход подаются пары серы, жёлтые кристаллы в холодной части – это элементарная сера.



**3.** При добавлении хлорной воды:



Окраска конечного раствора желтая.

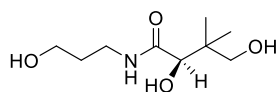
**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Установление железа – 2 балла Состав железосодержащих продуктов в опытах <b>1– 6</b> – по 1 баллу Полный состав <b>X</b> – 2 балла	<b>10 баллов</b>
<b>2.</b>	Уравнения реакций в опыте <b>1</b> – 2 балла	<b>7 баллов</b>

	Уравнения реакций в опытах <b>2 – 6</b> – по 1 баллу	
<b>3.</b>	Уравнения реакций – по 1 баллу Окраска конечного раствора – 1 балл	<b>3 балла</b>
		<b>ИТОГО: 20 баллов</b>

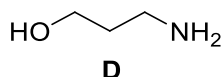
### Решение задачи 10-4

1. По приведённому названию можно построить следующую структурную формулу.

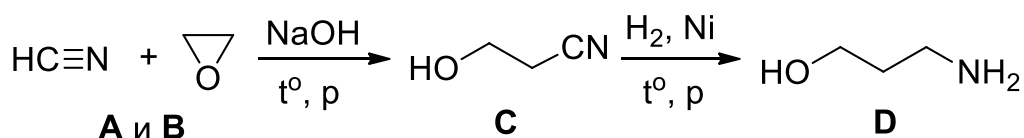


(*R*)-2,4-дигидрокси-*N*-(3-гидроксипропил)-3,3-диметилбутанамид

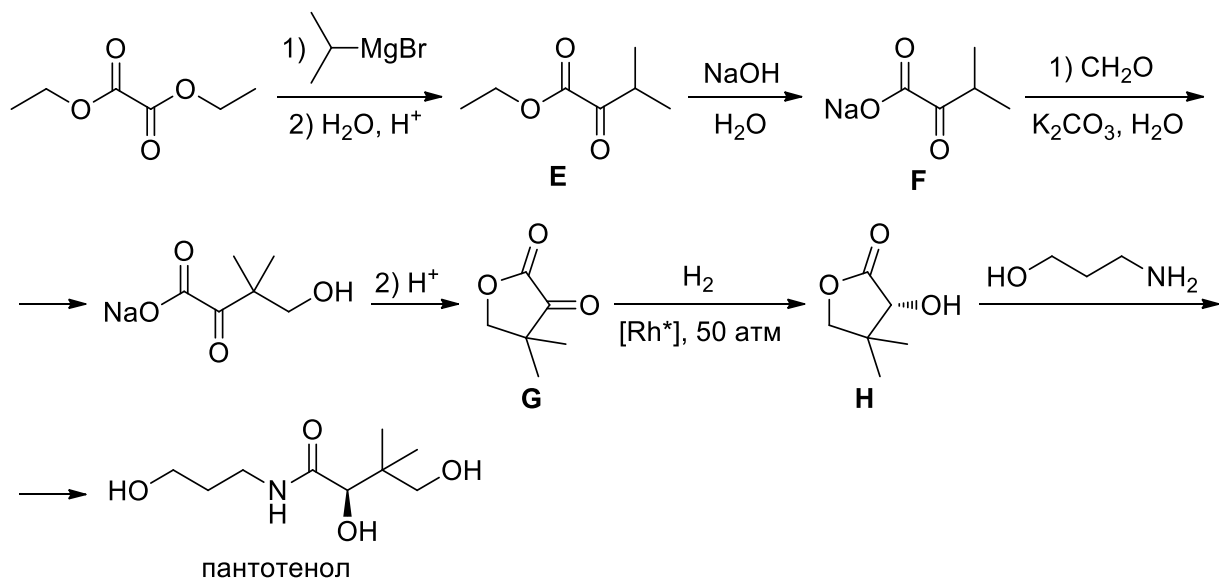
2. Обратим внимание, что в конечной структуре пантотенола имеется атом азота. Реагенты, используемые при получении веществ **E**, **F**, **G** и **H**, не содержат азота. Кроме того, анализ структуры исходного вещества и реагентов во второй цепочке превращений позволяет понять, что на этих этапах происходит формирование 3,3-диметилбутанамидной части молекулы пантотенола. Тогда можно предположить, что вещество **D** – 3-аминопропанол-1.



Второй этап синтеза этого соединения – гидрирование, а первый – взаимодействие двух веществ со средней молярной массой 35.5 г/моль, находящихся в эквимольном соотношении. Одно из этих соединений должно содержать азот. Газообразные реагенты, используемые для введения атома азота в органические соединения –  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ . Если одно из веществ –  $\text{NH}_3$ , то второе имеет молярную массу  $35.5 \cdot 2 - 17 = 54$  г/моль и должно содержать как минимум один атом кислорода. Перебор простейших вариантов не даёт стабильных органических соединений с такой молекулярной массой. С другой стороны, если одно из веществ –  $\text{HCN}$ , то второе имеет молярную массу  $35.5 \cdot 2 - 27 = 44$  г/моль и может иметь формулу  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Этой формуле соответствуют ацетальдегид и окись этилена. Линейная структура **D** получится при нуклеофильном раскрытии эпоксидного цикла. Тогда в синтезе использовалась смесь циановодорода и окиси этилена. Точное соотнесение букв с веществами сделать нельзя, поэтому полным баллом оцениваются оба варианта. Вещество **C** является продуктом присоединения циановодорода к окиси этилена – 3-гидроксипропионитрилом.



На этапе присоединения реактива Гриньяра к диэтилоксалату можно рассмотреть присоединение разного числа изопропильных групп, однако анализ конечной структуры и брутто-формулы **F** показывает, что присоединяется только одна группа. На следующем этапе происходит щелочной гидролиз сложного эфира. Взаимодействие **F** с формальдегидом представляет собой реакцию альдольной конденсации. Дальнейшая обработка кислотой приводит к внутримолекулярной этерификации с образованием лактона **G**, на что указывает подсказка о наличии гетероцикла в его структуре. Вещество **H** является продуктом восстановления **G** и реагирует с 3-аминопропанолом-1 с образованием пантотенола. Тогда **H** представляет собой лактон с гидроксильной группой, при этом хиральный центр в нём имеет *R*-конфигурацию, как и в пантотеноле. Стоит отметить, что структуры **G** и **H** можно установить исходя из известной структуры пантотенола и не зная об альдольной конденсации.



3. Обратим внимание, что в формуле для расчёта энантиомерного избытка в знаменателе стоит сумма мольных долей, которая равна 1. Поэтому можно сказать, что энантиомерный избыток пропорционален разности содержания изомеров. С другой стороны, если *R*-энантиомер **H** вращает плоскость поляризации на угол  $\alpha_H$ , то *S*-энантиомер (взятый в том же количестве) будет

вращать плоскость поляризации в противоположную сторону на ту же величину, то есть на угол  $-\alpha_H$ . В смеси угол вращения  $\alpha$  будет определяться как взвешенная сумма, то есть

$$\alpha = \alpha_H \chi_R + (-\alpha_H) \chi_S = \alpha_H (\chi_R - \chi_S)$$

Таким образом, угол поворота плоскости поляризации также прямо пропорционален разности мольных долей, что видно из таблицы:

$$\frac{-40.8}{-47.7} = \frac{80.5}{94.27} = 0.85$$

Тогда энантиомерный избыток после третьего этапа очистки можно найти по аналогичной пропорции, например:

$$\frac{-49.87}{-47.7} = \frac{x}{94.27}$$

Откуда  $x = 98.56\%$ .

4. С учётом ранее упомянутых соображений угол поворота  $\varphi$  можно связать с энантиомерным избытком следующей формулой:

$$\alpha = \alpha_H (\chi_R - \chi_S) = \alpha_H \frac{ee}{100\%}$$

Отсюда  $\alpha_H = -50.6^\circ$ . 100% *R*-энантиомер будет поворачивать плоскость поляризации на  $-50.6^\circ$ . 100% *S*-энантиомер – в противоположную сторону на такой же угол, то есть на  $+50.6^\circ$ . Эквимолярная смесь энантиомеров – рацемат – не обладает оптической активностью. Это можно показать с учётом выведенной формулы для  $ee = 0$ . Наконец, смесь с  $ee = 20\%$  будет поворачивать плоскость поляризации на  $-50.6^\circ \cdot 0.2 = -10.1^\circ$ .

### Литература:

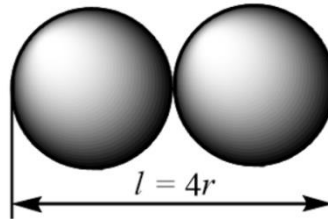
- 1) C. Fizet, *Helv. Chim. Acta*, **1982**, 65, 2024–2028.
- 2) I. Ojima, T. Kogure, Y. Yoda, *Org. Synth.*, **1985**, 63, 18.

### Система оценивания:

1.	Структурная формула пантотенола с указанием верной конфигурации хирального центра – 2 балла (с указанием неверной конфигурации или без указания конфигурации – 1 балл)	2 балла
2.	Структуры соединений А – Н – по 1.5 балла	12 баллов
3.	Энантиомерный избыток продукта – 2 балла	2 балла
4.	Углы поворота плоскости поляризации – по 1 баллу	4 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

### Решение задачи 10-5

1. Наибольшее расстояние между точками двух касающихся шаров – расстояние между точками, показанными на рисунке и равное двум диаметрам (или 4 радиусам).



Молярная масса белка равна  $3.2 \cdot 10^4$  г/моль, а значит масса 1 молекулы равна:

$$m_1 = M/N_A = 3.2 \cdot 10^4 / 6.02 \cdot 10^{23} = 5.316 \cdot 10^{-20} \text{ г.}$$

$$V_1 = m_1/\rho = 5.316 \cdot 10^{-20} / 1.3 = 4.089 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3.$$

Объём молекулы равен удвоенному объёму шара радиуса  $r$ .

$$V_1 = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3 \Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3V_1}{8\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 4.089 \cdot 10^{-20}}{8 \cdot 3.14}} = 1.70 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 1.70 \text{ нм}$$

$$l = 4r = \mathbf{6.8 \text{ нм.}}$$

2. Исходя из условия,  $\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = -3430$  Дж/моль.

$$\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = -RT \ln K_1 - (-RT \ln K_2) = RT(\ln K_2 - \ln K_1) = RT \ln \frac{K_2}{K_1}$$

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ}{RT}} = e^{\frac{-3430}{8.314 \cdot 298}} = e^{-1.3844} = 0.25$$

Значит,  $K_1$  больше, чем  $K_2$  в 4 раза.

3. Запишем выражения для констант равновесия, используя соотношение  $K_1 = 4K_2$ .

$$K_1 = 4K_2 = \frac{[\text{CuE}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{E}]} \Rightarrow [\text{CuE}^{2+}] = 4K_2[\text{Cu}^{2+}][\text{E}]$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}_2\text{E}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{CuE}^{2+}]} \Rightarrow [\text{Cu}_2\text{E}^{4+}] = K_2[\text{Cu}^{2+}][\text{CuE}^{2+}] = 4K_2^2[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{E}]$$

Начальная концентрация фермента  $c_E$  равна сумме концентраций всех форм фермента:

$$c_E = [E] + [CuE^{2+}] + [Cu_2E^{4+}] = [E] + 4K_2[Cu^{2+}][E] + 4K_2^2[Cu^{2+}]^2[E].$$

По условию,  $[E] = 0.017c_E$ ,  $[Cu^{2+}] = 100 \cdot 10^{-6} : 3500 = 2.86 \cdot 10^{-8}$  М.

$$c_E = 0.017c_E + 4K_2 \cdot 2.86 \cdot 10^{-8} \cdot 0.017c_E + 4K_2^2 \cdot (2.86 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 0.017c_E$$

$$0.983 = 1.9448 \cdot 10^{-9} K_2 + 5.5621 \cdot 10^{-17} K_2^2$$

Полученное квадратное уравнение имеет только один положительный корень  $K_2 = 1.17 \cdot 10^8$ . Значит,  $K_1 = 4K_2 = 4.68 \cdot 10^8$ .

Чтобы найти концентрацию фермента, запишем материальный баланс и по меди: ее начальная концентрация равна сумме концентрации свободной меди, формы  $CuE^{2+}$  и, поскольку  $Cu_2E^{4+}$  содержит 2 атома меди, удвоенной концентрации последней формы:  $c_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuE^{2+}] + 2[Cu_2E^{4+}]$ .

$$c_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuE^{2+}] + 2[Cu_2E^{4+}] = [Cu^{2+}] + 4K_2[Cu^{2+}][E] + 8K_2^2[Cu^{2+}]^2[E]$$

$$[E] = \frac{c_{Cu} - [Cu^{2+}]}{4K_2[Cu^{2+}] + 8K_2^2[Cu^{2+}]^2}$$

$$[E] = \frac{100 \cdot 10^{-6} - 2.86 \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 1.17 \cdot 10^8 \cdot 2.86 \cdot 10^{-8} + 8 \cdot (1.17 \cdot 10^8)^2 \cdot (2.86 \cdot 10^{-8})^2} = 9.71 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

$$c_E = \frac{[E]}{0.017} = 5.71 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

4. Рассмотрим выражение, полученное выше:

$$c_{Cu} = [Cu^{2+}] + 4K_2[Cu^{2+}][E] + 8K_2^2[Cu^{2+}]^2[E]$$

В различных экспериментах изменяли только  $c_{Cu}$  и  $[Cu^{2+}]$ , поддерживая  $[E]$  постоянной. Эту зависимость можно линеаризовать, разделив обе части на  $[Cu^{2+}]$ :

$$\frac{c_{Cu}}{[Cu^{2+}]} = 1 + 4K_2[E] + 8K_2^2[E][Cu^{2+}]$$

Эта зависимость линейна, если построить ее в координатах  $c_{Cu}/[Cu^{2+}]$  от  $[Cu^{2+}]$ .

Свободный член соответствует точке пересечения с вертикальной осью:

$$y_0 = 1 + 4K_2[E].$$

Точка пересечения с горизонтальной осью соответствует условию:

$$\frac{c_{\text{Cu}}}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0 = 1 + 4K_2[\text{E}] + 8K_2^2[\text{E}]x_0$$

$$x_0 = -\frac{1 + 4K_2[\text{E}]}{8K_2^2}$$

5. Запишем выражения для  $\beta$ :  $\beta = \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2}$ .

$$[\text{CuL}_2] = \beta[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2$$

$$K_I = \frac{[\text{CuE}^{2+}][\text{L}^-]^2}{[\text{CuL}_2][\text{E}]} = \frac{[\text{CuE}^{2+}][\text{L}^-]^2}{\beta[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2[\text{E}]} = \frac{[\text{CuE}^{2+}]}{\beta[\text{Cu}^{2+}][\text{E}]} = \frac{K_1}{\beta}$$

$$K_{II} = \frac{[\text{Cu}_2\text{E}^{4+}][\text{L}^-]^4}{[\text{CuL}_2]^2[\text{E}]} = \frac{K_2[\text{Cu}^{2+}][\text{CuE}^{2+}][\text{L}^-]^4}{\beta^2[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{L}^-]^4[\text{E}]} = \frac{K_2[\text{CuE}^{2+}]}{\beta^2[\text{Cu}^{2+}][\text{E}]} = \frac{K_1K_2}{\beta^2}$$

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Расчет $l$ – <b>3 балла</b> (Если рассчитан радиус, но не рассчитан $l$ – 2 балла, если неверно рассчитан радиус, но высказана идея $l = 4r - 1$ балл. За верный ответ без расчётов и рассуждений – 0 баллов)	<b>3 балла</b>
<b>2</b>	Расчет соотношения констант – <b>2 балла</b> (Если получено верное конечное выражение, но расчет неверен – 1.5 балла, За верный ответ без выражения и расчетов – 0 баллов)	<b>2 балла</b>
<b>3</b>	Расчёт $K_2$ , $K_1$ и $c_E$ – <b>по 3 балла</b> (Если ошибка связана только с ошибкой в предыдущем пункте – полный балл, Если расчет констант неверен, то за каждое верное выражение для мат. баланса по 2 б.)	<b>9 баллов</b>
<b>4</b>	Верный выбор координат – <b>2 балла</b> Верные выражения для двух точек пересечения с осями – <b>по 1 баллу</b>	<b>4 балла</b>
<b>5</b>	Верные выражения для двух констант – <b>по 1 баллу</b>	<b>2 балла</b>
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		