

ТРЕНИРОВОЧНЫЕ ЗАДАЧИ



38 Международная Химическая Олимпиада

2-11 июля 2006

Корея

Кёнсан

©2006 38 Международная химическая олимпиада

©2006 Перевод на русский язык Белов А.С., Глебов И.О., Еремин В.В.

Все материалы Олимпиады на английском языке представлены на сайте

<http://icho2006.kcsnet.or.kr/>

**Издание осуществлено при поддержке
программы «Школа нового поколения»
компании «Базовый элемент»**

Содержание

Задача 1. “Краткая история” жизни Вселенной	5
Задача 2. Водород в открытом космосе	6
Задача 3. Спектроскопия молекул в межзвездном пространстве	8
Задача 4. Уравнение идеального газа и ядро Солнца	9
Задача 5. Атмосферы планет	10
Задача 6. Открытие благородных газов	12
Задача 7. Растворимость солей	14
Задача 8. Физические методы определения числа Авогадро	15
Задача 9. Электрохимический метод определения числа Авогадро	17
Задача 10. Энтальпия, энтропия и устойчивость	18
Задача 11. Кислоты и основания Льюиса	19
Задача 12. Растворимость в буферных растворах	20
Задача 13. Электрохимический потенциал, энергия Гиббса и растворимость	22
Задача 14. Измерение содержания озона в воздухе	23
Задача 15. Химия подушек безопасности	24
Задача 16. Катализаторы для синтеза аммиака	24
Задача 17. От песка к полупроводникам	26
Задача 18. Самоорганизация	29
Задача 19. Стереохимия (Органический синтез-1)	32
Задача 20. Полный синтез (Органический синтез-2)	33
Задача 21. Химия енаминов (Органический синтез-3)	34
Задача 22. Окисление и восстановление органических веществ	33
Задача 23. Белки-антифризы	38
Задача 24. Человеческое тело	40
Задача 25. Гемоглобин	40
Задача 26. Масс-спектрометрия гемоглобина	42
Задача 27. Пост-трансляционная модификация	42
Задача 28. Переходное состояние в ферментативных реакциях	44
Задача 29. Строительные блоки природы.	45
Задача 30. Да или нет	47

Задача 31. Определение молекулярной массы CO_2 по его плотности	48
Задача 32. Определение молекулярной массы вещества по понижению температуры замерзания растворителя	50
Задача 33. Определение молярной массы полимера титриметрическим методом	51
Задача 34. Разделение и определение красителей методами колоночной хроматографии и спектрофотометрии	55
Задача 35. Синтез гидрохлорида β -диметиламинопропиофенона	58
Задача 36. Ферментативная кинетика каталазы	63
Ответы	66

Водород – самый важный элемент Вселенной.

Герхард Герцберг
Нобелевский лауреат по химии 1971 года

Я помню свои первые эксперименты – зимой семь лет назад, глядя на снег <...> за окном, я представлял мириады протонов, прецессирующих в магнитном поле Земли.

Эдвард Перселл
Нобелевский лауреат по физике 1952 года

Большую часть процессов в живой природе можно описать на языке химии. Это международный язык, без диалектов, язык на все времена, позволяющий объяснить, кто мы, откуда мы, и куда законы физики позволяют нам двигаться. Это язык огромной красоты, способный объединить физическую и биологическую науки.

Артур Корнберг
Нобелевский лауреат по физиологии и медицине 1959 года

Ваши идеи не будут работать, пока вы не начнете работать.

Освальд Эвери
первооткрыватель генетической роли ДНК

Задача 1. “Краткая история” жизни Вселенной

Химия – язык жизни. Жизнь основана на атомах, молекулах и сложных химических реакциях между ними. Естественно, возникает вопрос о происхождении атомов. Согласно широко распространённой модели, Вселенная образовалась 15 миллиардов лет назад в результате Большого взрыва и продолжает расширяться до сих пор. История Вселенной может быть представлена как серия процессов слияния простых частиц в более сложные по мере понижения температуры. В этой череде процессов жизнь можно рассматривать как особое явление, происходящее на Земле при умеренной температуре.

Легкие элементы, в основном водород и гелий образовались в первые минуты после Большого взрыва, когда молодая Вселенная быстро расширялась и поэтому быстро охлаждалась. Звёзды – особые объекты во Вселенной: при их образовании температура не падает, а повышается. Они важны с точки зрения химии, т.к. в их недрах при температурах в десятки миллионов градусов, происходит образование тяжелых химических элементов, необходимых для жизни.

Температуру расширяющейся Вселенной можно оценить по формуле:

$$T = 10^{10} / t^{1/2}$$

где T – средняя температура Вселенной в Кельвинах (К), а t – время (возраст Вселенной) в секундах. Ответы на вопросы с 1-1 по 1-6 дайте с одной значащей цифрой.

1-1. Оцените температуру Вселенной через 1 секунду после Большого взрыва, когда Вселенная была еще слишком горячая для того, чтобы протоны и нейтроны могли объединиться в ядра гелия.

1-2. Оцените температуру Вселенной через 3 минуты, когда термоядерный синтез гелия был почти завершен.

1-3. Оцените возраст Вселенной, когда температура снизилась примерно до 3000 К и началось образование первых атомов водорода и гелия из ядер и электронов.

1-4. Первые стабильные молекулы появились, когда Вселенная охладилась до 1000 К – температуры, при которой не происходит разрыв химических связей. Оцените возраст Вселенной в это время.

1-5. Оцените среднюю температуру Вселенной через 300 миллионов лет после Большого взрыва, когда появились первые звезды и галактики.

1-6. Оцените среднюю температуру Вселенной в наше время и сравните ее с температурой микроволнового реликтового излучения (3 К).

1-7. Расположите ключевые процессы в логическом порядке, учитывая, что 99% атомов во Вселенной – это атомы водорода и гелия.

а - () - () - () - () - () - () - () - ()

а) кварки → протоны, нейтроны

б) 10^{14} клеток → человек

с) H, C, N, O → H₂, CH₄, NH₃, H₂O (в межзвездном пространстве)

д) протоны, ядра гелия + электроны → нейтральные атомы H и He

е) белки, нуклеиновые кислоты, биологические мембраны → клетки

ф) протоны, нейтроны → ядра гелия

г) H₂, He, CH₄, NH₃, H₂O, космическая пыль → Солнечная система

х) атомы H и He → звезды и галактики

и) протоны, ядра гелия (лёгкие элементы) → тяжелые элементы: C, N, O, P, S, Fe, U; взрыв Сверхновой

й) H₂, CH₄, NH₃, H₂O и др. → аминокислоты, сахара, азотистые основания, фосфолипиды на Земле

Задача 2. Водород в открытом космосе

Водород – самый распространенный элемент во Вселенной: 75% массы Вселенной приходится на водород, остальное – на гелий, с очень небольшой долей других элементов. Однако водород – это не только самый распространенный элемент, но и исходное вещество для термоядерного синтеза всех остальных элементов

Водород составляет основу многих звезд, таких как Солнце, и, следовательно, Млечный путь, содержащий более 100 миллиардов звезд

чрезвычайно богат водородом. Среднее расстояние между звездами – несколько световых лет. Межзвездное пространство также в основном заполнено водородом. Всего во Вселенной насчитывается около 100 миллиардов галактик, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Например, расстояние между Млечным путем и его ближайшим соседом, туманностью Андромеды, составляет 2 миллиона световых лет. Основной компонент межгалактического пространства – также водород, хотя плотность вещества очень мала даже по сравнению с межзвездной: она составляет 1 атом/м³ при температуре 2.7 К.

2-1. Рассчитайте среднюю скорость, $(8RT/\pi M)^{1/2}$, атома водорода в межгалактическом пространстве.

2-2. Рассчитайте объем цилиндра столкновения атома водорода за 1 секунду, равный произведению сечения столкновений, πd^2 , на скорость атома, где d – диаметр атома водорода (1×10^{-8} см). Частицы, центры которых попадут внутрь цилиндра, столкнутся с атомом водорода.

2-3. Рассчитайте число столкновений в секунду для атома водорода, умножив объем цилиндра на плотность числа частиц. Сколько лет пройдет, пока атом водорода встретит другой атом в межгалактическом пространстве?

2-4. Рассчитайте среднюю длину свободного пробега λ атома водорода в межгалактическом пространстве. λ – средняя длина пути частицы между столкновениями.

В межзвездном пространстве средняя плотность вещества составляет 1 атом/см³, а средняя температура – около 40 К.

2-5. Рассчитайте среднюю скорость атома водорода в межзвездном пространстве.

2-6. Рассчитайте длину свободного пробега (λ) атома водорода в межзвездном пространстве.

2-7. Какой вывод о вероятности химической реакции в космосе можно сделать на основании этих данных?

Задача 3. Спектроскопия молекул в межзвездном пространстве

Атомы в межзвездном пространстве иногда сталкиваются, образуя при этом молекулы или радикалы. Эти частицы, которые могли участвовать в зарождении жизни, были найдены спектроскопическими методами. Спектры поглощения частиц межзвездного пространства могут быть получены при анализе фонового излучения, также наблюдаются и спектры испускания. Этими методами еще 60 лет назад были обнаружены простейшие двухатомные фрагменты такие как CH и CN.

3-1. Космическое фоновое излучение имеет распределение энергии, характерное для абсолютно черного тела. Согласно закону Вина, длина волны (λ), соответствующая максимальной интенсивности излучения абсолютно черного тела, обратно пропорциональна его температуре: $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3}$ м К. Найдите энергию одного фотона (в Дж), соответствующую линии максимальной интенсивности, считая температуру околозвездного пространства равной 100 К.

При вращении молекула, обладающая дипольным моментом, способна поглощать и испускать электромагнитное излучение в микроволновой области. Вращательная энергия двухатомной молекулы может быть найдена по формуле $E_J = J(J+1)h^2/8\pi^2 I$, где J – номер вращательного квантового уровня, h – постоянная Планка, I – момент инерции, равный μR^2 . Квантовое число $J = 0, 1, 2, \dots$, а μ – приведенная масса, которая в случае двухатомной молекулы равна $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ (m_1 и m_2 – массы атомов). R – расстояние между атомами (длина связи).

3-2. Монооксид углерода – вторая по распространенности молекула межзвездного пространства после H_2 . Какой вращательный переход (ΔJ) обладает наименьшей энергией? Какова энергия этого перехода (в Дж) для $^{12}C^{16}O$, если длина связи CO – 113 пм? Сравните эту энергию с энергией излучения, рассчитанной в пункте 3-1, сделайте выводы. Распределение молекул по энергетическим уровням зависит от температуры, что влияет на спектры поглощения и излучения.

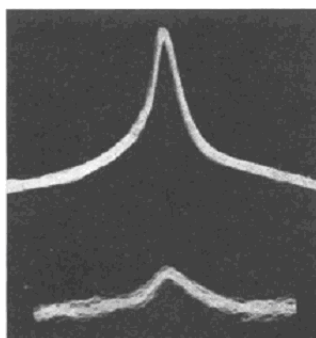


Рис. 3-1. Осциллограмма нижнего вращательного перехода $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ при частоте 115,270 МГц. Верхняя кривая получена при температуре жидкого азота, нижняя – при температуре сухого льда.

3-3. Вращательные уровни энергии молекулы H_2 описываются приведенной выше формулой. Однако, из-за отсутствия дипольного момента переход $\Delta J = 1$ запрещен и наблюдаются только слабые переходы с $\Delta J = 2$. Рассчитайте температуру, при которой излучение максимальной интенсивности соответствует по энергии вращательному переходу между $J = 0$ и 2 для молекулы водорода $^1\text{H}_2$. Длина связи Н–Н – 74 пм.

Задача 4. Уравнение идеального газа и ядро Солнца

Жизнь на Земле возможна благодаря энергии Солнца, которая выделяется при термоядерном сгорании водорода. Ядро Солнца на 36% по массе состоит из водорода (^1H) и на 64% из гелия (^4He). В ядре Солнца при высоких температуре и давлении атомы теряют электроны, что позволяет ядрам сближаться на расстояния, меньшие радиуса атома. Такое ионизированное состояние называют плазмой. В ядре Солнца плотность вещества равна 158 г/см^3 , а давление $2.5 \cdot 10^{11}$ атм.

4-1. Рассчитайте общее число молей протонов, ядер гелия и электронов в 1 см^3 солнечного ядра.

4-2. Рассчитайте долю пространства, занятого частицами вещества: а) в газообразном водороде при 300 К и 1 атм; б) в жидком водороде; в) в плазме ядра Солнца. Плотность жидкого водорода 0.09 г/см^3 . Радиус ядра можно оценить по формуле $r = (1.4 \cdot 10^{-13} \text{ см}) \cdot (\text{массовое число})^{1/3}$. Примите, что объем молекулы водорода в два раза превышает объем атома, который является

сферой радиуса $0.53 \cdot 10^{-8}$ см (боровский радиус). Ответ дайте с одной значащей цифрой.

4-3. Используя уравнение идеального газа, оцените температуру в ядре Солнца и сравните с температурой, необходимой для термоядерного синтеза гелия из водорода (1.5×10^7 К).

Задача 5. Атмосферы планет

Солнечная система образовалась 4.6 миллиарда лет назад из облака межзвездного газа, состоящего в основном из водорода и гелия с небольшими примесями других газов и пыли.

5-1. Возраст Солнечной системы можно оценить по массовому соотношению изотопов Pb-206 и U-238 в лунных породах. Напишите суммарное уравнение реакции радиоактивного распада U-238 до Pb-206.

5-2. Скорость общей реакции распада определяется первой стадией – α -распадом U-238 ($^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + ^4\text{He}$), которая является самой медленной. Период полураспада в этой реакции составляет 4.51×10^9 лет. Оцените отношение масс Pb-206 и U-238 в лунных породах, исходя из которого был сделан вывод о возрасте Солнечной системы.

Атомарный водород и гелий редко встречаются на Земле, т.к. они способны вылетать за пределы атмосферы (речь идет о верхних слоях атмосферы, в нижних слоях атомарный водород связан химически – прим. пер.). Вторая космическая скорость – скорость тела, необходимая для преодоления сил гравитации планеты. Вторая космическая скорость определяется равенством энергии выхода из гравитационного поля GMm/R и кинетической энергии $(1/2)mv^2$. Она не зависит от массы тела и является характеристикой планеты.

G : универсальная гравитационная постоянная = 6.67×10^{-11} Н м² кг⁻²

M : масса Земли = 5.98×10^{24} кг

R : радиус Земли = 6.37×10^6 м

5-3. Рассчитайте вторую космическую скорость для Земли.

5-4. Рассчитайте среднюю скорость $(8RT/\pi M)^{1/2}$ атома водорода и молекулы азота при обычной температуре и сравните их со второй космической скоростью Земли. Учтите, что температуры верхних и нижних слоев атмосферы различны. Также следует заметить, что при фотолизе водяного пара могут образовываться атомы водорода. Объясните, почему атомы водорода легче, чем молекулы азота покидают атмосферу Земли, несмотря на то, что вторая космическая скорость не зависит от массы тела.

Химический состав атмосферы планеты зависит от её температуры (которая определяется расстоянием от Солнца, температурой внутри планеты и т.п.), тектонической активности и существования жизни.

Поскольку Солнце является источником тепла, света и солнечного ветра, то ближайšie к нему планеты (Меркурий, Венера, Земля и Марс) потеряли значительную часть атмосферы – в основном легкие газообразные вещества (водород, гелий, метан, азот, водяной пар, монооксид углерода). В то же время, тяжелые элементы накапливались в ядре планет из-за сил гравитации, и происходило нагревание планет благодаря радиоактивному распаду нестабильных изотопов. Впоследствии газы, такие как диоксид углерода и вода, мигрировали из ядра планеты на поверхность. Возможность того, что газы впоследствии покинут атмосферу, зависит от распределения молекул по энергии. Чем больше молекул имеют скорость выше второй космической, тем меньше газ удерживается атмосферой.

5-5. Подчеркните планеты, чьи состав атмосферы и давление соответствуют указанным данным. Ответ обоснуйте.

Средняя температура и радиус планет составляют:

Венера: 730 К; 6052 км
 Земля: 288 К; 6378 км
 Марс: 218 К; 3393 км
 Юпитер: 165 К; 71400 км
 Плутон: 42 К; 1,160 км

Давление (атм.)	Состав (%)	Планета
> 100	H ₂ (82); He(17)	Венера, Земля, Марс, Юпитер, Плутон

90	CO ₂ (96.4); N ₂ (3.4)	Венера, Земля, Марс, Юпитер, Плутон
0.007	CO ₂ (95.7); N ₂ (2.7)	Венера, Земля, Марс, Юпитер, Плутон
1	N ₂ (78); O ₂ (21)	Венера, Земля, Марс, Юпитер, Плутон
10 ⁻⁵	CH ₄ (100)	Венера, Земля, Марс, Юпитер, Плутон

5-6. Напишите структуры Льюиса для следующих молекул: H₂, He, CO₂, N₂, O₂ и CH₄. Укажите все валентные электроны.

5-7. Все перечисленные компоненты атмосфер – это вещества с низкой температурой кипения. Температура кипения вещества определяется полярностью молекулы, которая зависит от полярностей отдельных связей и геометрии молекулы. неполярные молекулы взаимодействуют между собой только за счет дисперсионных сил и поэтому имеют низкую температуру кипения. Однако температуры кипения различных неполярных веществ отличаются друг от друга. Расположите следующие вещества в порядке увеличения температуры кипения: H₂, He, N₂, O₂ и CH₄. Ответ обоснуйте.

Задача 6. Открытие благородных газов

Молекулы состоят из атомов, объединенных химической связью. Несмотря на то, что в 19 веке люди уже знали о валентности элементов, причины и принципы образования химической связи были объяснены намного позже. Открытие благородных газов, обладающих практически нулевой химической активностью, способствовало пониманию химической активности остальных элементов.

В 1882 году Дж. Рэлей решил уточнить плотности газов, для проверки гипотезы Праута.

6-1. В чем заключается гипотеза Праута? На каких предположениях она основана? (Используйте любые источники.)

Для приготовления чистого азота Рэлей использовал метод, разработанный Рамзаем. Воздух продувался через жидкий аммиак, а затем проходил через трубку с раскаленной докрасна медью, где происходила реакция между кислородом и аммиаком. Избыток аммиака и вода удалялись пропусканием

через серную кислоту. Медь служит индикатором. Если она не темнеет, значит, аммиак полностью восстановил кислород.

6-2. Напишите уравнение восстановления кислорода аммиаком. Укажите азот воздуха и аргон в уравнении (воздух содержит 78 об. % азота, 21% кислорода, и 1% аргона).

6-3. Рассчитайте молекулярную массу «азота», который получается описанным выше способом. Учтите, что этот газ содержал аргон (о чем Рэлей не знал). Атомные массы азота и аргона равны 14.0067 и 39.948 соответственно.

Рэлей также получал азот, непосредственно пропуская воздух через раскаленную медь.

6-4. Напишите уравнение восстановления кислорода воздуха медью с учетом аргона и азота.

6-5. Рассчитайте молекулярную массу «азота», полученного этим способом.

6-6. К удивлению Рэля, плотности полученных газов отличались на тысячную долю – величину небольшую, но воспроизводимую. Проверьте это, сравнив результаты пп. 6-3 и 6-5.

6-7. Для анализа этого результата Рэлей поставил третий опыт, окисляя аммиак чистым кислородом. Как изменился результат?

6-8. Азот и кислород могут быть одновременно удалены из воздуха путем реакции с раскаленным магнием. Таким методом был впервые получен новый газ, занимающий около 1% объема воздуха. Его плотность примерно в (...) раз больше плотности воздуха.

6-9. Газ, выделенный из воздуха, давал неизвестный ранее линейчатый спектр. Самым удивительным свойством этого вещества было отношение теплоемкостей (C_p / C_v), имевшее наибольшее возможное значение 5/3. Это означало, что единственный вид движения в этом веществе – (...). Поэтому был сделан вывод, что аргон – одноатомный газ.

(1) электронный (2) колебательный (3) вращательный (4)
поступательный

6-10. Рассчитайте массу аргона, содержащегося в воздухе в помещении размером 10 x 10 x 10 м при нормальных условиях.

В 1894 г. Рэлей и Рамзай объявили об открытии. За этим последовали открытия остальных благородных газов (He, Ne, Kr, Xe) и Периодическая таблица была дополнена новой группой элементов. В 1904 г. Рэлей и Рамзай получили Нобелевские премии по физике и химии соответственно.

6-11. Названия элементов имеют греческое или латинское происхождение и отражают их свойства или историю открытия. Сопоставьте каждому элементу перевод его названия.

- гелий • • новый
- неон • • странный
- аргон • • ленивый
- криптон • • спрятанный
- ксенон • • солнечный

Задача 7. Растворимость солей

Растворимость металлов и их солей играла значительную роль в истории Земли и формировании её поверхности. Она также во многом влияла на изменение состава атмосферы. Атмосфера первичной Земли была богата диоксидом углерода. В эти времена температура Земли была выше точки кипения воды, однако, по мере охлаждения вода конденсировалась, образуя первичный океан. При растворении металлов и их солей океан приобрел щелочные свойства и начал поглощать диоксид углерода из атмосферы. Так образовались многие карбонатные минералы.

После того, как появилась жизнь (3.8 миллиарда лет назад) и образовались первые фотосинтетические бактерии (3 миллиарда лет назад), атмосфера Земли начала обогащаться кислородом. При взаимодействии кислорода с ионами металлов в океане началось выпадение малорастворимых оксидов, которые позже в результате движения литосферных плит образовали сушу. Железные и алюминиевые руды до сих пор являются полезными ископаемыми.

Рассмотрим растворимость галогенидов серебра AgCl и AgBr , значения $K_{\text{сп}}$ для которых равны 1.8×10^{-10} и 3.3×10^{-13} , соответственно.

7-1. Рассчитайте концентрацию Cl^- , находящегося в равновесии с твердым AgCl . Повторите расчет для Br^- и AgBr .

7-2. Допустим, 100 мл 1.00×10^{-3} М раствора Ag^+ прилили к равному объему раствора с такой же концентрацией Cl^- . Какова концентрация Cl^- в образовавшемся растворе после установления равновесия? Какая доля хлора от исходного количества осталась в растворе?

7-3. Решите аналогичную задачу для бромид-иона.

7-4. Однако проверить экспериментально результаты расчетов 7-2 и 7-3 сложно, т.к. значения объема и концентрации определены с некоторой погрешностью. Проведите аналогичные расчеты, изменив концентрацию Ag^+ до 1.01×10^{-3} М.

Теперь предположим, что 1.00×10^{-3} М раствор AgNO_3 медленно добавляют к 100 мл раствора, содержащего по 1.00×10^{-3} М ионов Cl^- и Br^- .

7-5. Какой галогенид серебра выпадет первым? Опишите явления, наблюдаемые в эксперименте.

7-6. Определите процентное соотношение ионов Br^- , Cl^- и Ag^+ в растворе и осадке после добавления 100, 200 и 300 мл раствора Ag^+ .

V, мл	% Br в растворе	% Br в осадке	% Cl в растворе	% Cl в осадке	% Ag в растворе	% Ag в осадке
100						
200						
300						

Задача 8. Физические методы определения числа Авогадро

Число Авогадро – фундаментальная постоянная в химии. Однако точное определение его значения долгое время было нерешенной задачей. Сам Авогадро (1776-1856) знал лишь его приближенное значение: к середине 19-го века значение числа Авогадро, определенное из измерений коэффициента диффузии и вязкости газов, оценивалось как 5×10^{22} моль⁻¹. Современные данные (6.02×10^{23} моль⁻¹) были получены лишь в начале 20-го века. В данной задаче мы рассмотрим три метода определения числа Авогадро.

8-1. В состоянии теплового равновесия вероятность нахождения тела на высоте h пропорциональна величине $\exp(-E(h)/k_B T)$, где $E(h)$ – потенциальная энергия в гравитационном поле (mgh , $g = 9.81 \text{ м/с}^2$), а k_B – константа Больцмана. Зависимость плотности числа частиц от высоты соответствует барометрическому распределению:

$$\frac{\rho(h)}{\rho(h_0)} = \exp\left[-\frac{mg(h-h_0)}{k_B T}\right]$$

(а) Дана взвесь сферических частиц диаметром 0.5 мкм и плотностью 1.10 г/см^3 в воде (плотность – 1.00 г/см^3) при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитайте эффективную массу частиц с учетом архимедовой силы.

(б) Данная система имеет барометрическое распределение. В эксперименте измерялось распределение частиц по высоте, и было установлено, что при увеличении высоты на $6.40 \times 10^{-3} \text{ см}$ плотность числа частиц падает в e раз. Рассчитайте константу Больцмана.

(в) Рассчитайте число Авогадро, используя полученное значение k_B и универсальную газовую постоянную ($R = 8.314 \text{ Дж/(моль К)}$).

8-2. Число Авогадро можно определить по данным рентгеноструктурного анализа. Плотность кристаллического хлорида натрия составляет 2.165 г/см^3 . Его структура изображена на рис. 8-1. Расстояние между центрами соседних ионов Na^+ и Cl^- равно $2.819 \times 10^{-8} \text{ см}$. Рассчитайте число Авогадро.

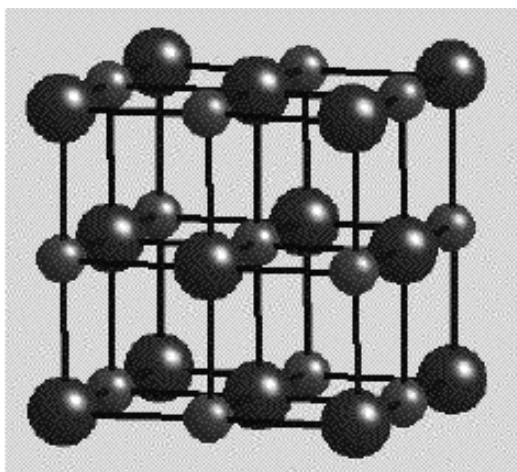


Рис. 8-1. Кристаллическая структура хлорида натрия.

Структура хлорида натрия представляет собой гранецентрированную кубическую решетку анионов и аналогичную решетку катионов, внедренные друг в друга. Элементарная ячейка содержит 4 аниона (8 анионов, находящихся в

вершинах ячейки принадлежат 8 ячейкам, итого $1/8 \cdot 8 = 1$ анион; еще 6 находятся на гранях и принадлежат 2 ячейкам, еще $1/2 \cdot 6 = 3$ аниона) и 4 катиона.

8-3. В знаменитом эксперименте с падением капли масла Милликен в 1913 г. определил значение элементарного электрического заряда (1.593×10^{-19} Кл). Рассчитайте число Авогадро, зная что постоянная Фарадея равна 96 496 Кл/моль.

Задача 9. Электрохимический метод определения числа Авогадро

Число Авогадро равно числу атомов в 12 г изотопно-чистого углерода ^{12}C . Рекомендованное в 2002 году CODATA (Committee on Data for Science and Technology) значение числа Авогадро составляет $6.0221415(10) \times 10^{23}$ моль $^{-1}$, в круглых скобках дана погрешность определения последних двух цифр.

Число Авогадро можно определить электрохимически. Число электронов, прошедших через электрохимическую ячейку, определяют измерив силу тока и время: $Q = I \cdot t$. Суть эксперимента состоит в электролизе 0.5 М H_2SO_4 на медных электродах. В процессе электролиза медь анода переходит в раствор в виде ионов, а на катоде происходит выделение водорода. В эксперименте были получены следующие результаты.

Уменьшение массы анода: 0.3554 г.

Сила тока: 0.601 А

Время электролиза: 1802 с

Заряд электрона равен 1.602×10^{-19} Кл.

9-1. Напишите уравнения полуреакций, протекающих на катоде и аноде.

9-2. Рассчитайте полный заряд, прошедший через ячейку.

9-3. Рассчитайте число электронов, участвующих в электролизе.

9-4. Рассчитайте массу атома меди.

9-5. Рассчитайте число Авогадро. Молярная масса меди равна 63.546 г/моль.

9-6. Какова относительная погрешность (в %) измерения числа Авогадро?

9-7. В принципе, можно собрать выделившийся водород, измерить его массу и рассчитать число Авогадро. Определите массу выделившегося водорода. Разумно ли использовать этот метод на практике?

Задача 10. Энтальпия, энтропия и устойчивость

Все химические реакции в живой и неживой природе подчиняются законам термодинамики. Константа равновесия любой химической реакции определяется изменением стандартной энергии Гиббса, которая в свою очередь зависит от изменения энтальпии, изменения энтропии и температуры.

10-1. В скобках после утверждений (а-е) укажите все величины из перечисленных ниже, для которых данное утверждение справедливо:

константа равновесия, K_{eq}

изменение энтропии, ΔS

изменение энтальпии, ΔH

изменение энергии Гиббса, ΔG

- а) сильно зависит от температуры (.....)
- б) определяется энергией связи (.....)
- в) изменение меры беспорядка (.....)
- г) выражается через количества реагентов и продуктов (.....)
- д) мера самопроизвольности реакции (.....)
- е) количество поглощаемой или выделяемой теплоты (.....)

Рассмотрим равновесие в реакциях разложения донорно-акцепторных соединений бора в газовой фазе:



$$K_p = [D][BX_3] / [D \cdot BX_3]$$

10-2. Константы диссоциации (K_p) для $Me_3N \cdot BMe_3$ и $Me_3P \cdot BMe_3$ при 100 °C равны 0.472 и 0.128 атм соответственно. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса этих реакций при 100 °C. Какое соединение более устойчиво в этих условиях?

10-3. Стандартное изменение энтропии диссоциации ΔS° для $Me_3N \cdot BMe_3$ составляет 45.7 кал/(моль·К) и 40.0 кал/(моль·К) для $Me_3P \cdot BMe_3$. Рассчитайте

стандартное изменение энтальпии для обеих реакций разложения. В каком соединении центральная связь прочнее? Считайте, что ΔH и ΔS не зависят от температуры.

10-4. Какой фактор – энтропийный ($T \Delta S$) или энтальпийный (ΔH) – определяет общую устойчивость этих комплексов?

10-5. При какой температуре $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$ будет более термодинамически стабилен, чем $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3$? Считайте, что ΔH и ΔS не зависят от температуры.

Задача 11. Кислоты и основания Льюиса

Кислоты и основания играют важную роль в биохимии. Так, аминокислоты имеют как кислотные, так и основные группы. Нуклеиновые кислоты ДНК и РНК, содержат азотистые основания: аденин, гуанин, тимин, цитозин и урацил. Поэтому понимание химии кислот и оснований важно для изучения механизмов жизнедеятельности. В теории Льюиса расширено определение кислот и оснований; центральную роль в этой теории играет понятие «электроотрицательность».

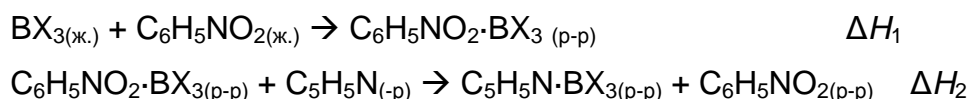
11-1. Опишите строение молекул вида BX_3 . Каков тип гибридизации орбиталей бора?

11-2. Как меняется тип гибридизации при образовании комплексов с основаниями, например с пиридином ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)? Для какого соединения – BF_3 или BI_3 – более предпочтительно образование аддукта (объясните с точки зрения структурного фактора)? Расположите галогениды бора BF_3 , BCl_3 , и BBr_3 в порядке увеличения кислотности по Льюису (используя структурные соображения).

11-3. Другой важный фактор для предсказания кислотности по Льюису – электроотрицательность. Расположите галогениды бора: BF_3 , BCl_3 , и BBr_3 , в порядке увеличения кислотности по Льюису, исходя только из электроотрицательности галогенов (индуктивный эффект).

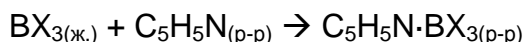
11-4. Образование комплекса между галогенидом бора (кислотой Льюиса) и пиридином (основанием Льюиса) – это экзотермическая или эндотермическая реакция? У какого галогенида изменение энтальпии будет наибольшим?

11-5. Для расчета термодинамических характеристик молекул наиболее подходящим является газообразное состояние, однако в связи с низкой полярностью молекул галогенидов бора аналогичные расчеты можно считать приемлемыми и для жидкой фазы. Изменения энтальпии при смешении галогенидов бора с нитробензолом, ΔH_1 , и полученного раствора с пиридином, ΔH_2 , приведены в таблице.



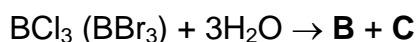
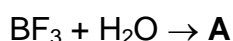
	BF ₃	BCl ₃	BBr ₃
ΔH_1 (ккал/моль)	-6.7	-8.7	-12.5
ΔH_2 (ккал/моль)	-25.0	-30.8	-32.0

Рассчитайте ΔH реакций комплексообразования галогенидов бора с пиридином:



Как они согласуются с ответом на вопрос 11-4?

11-6. Галогениды бора по-разному реагируют с водой: BF₃ образует стабильный аддукт, а BCl₃ и BBr₃ уже при 20 °С реагируют очень бурно. Определите вещества **A**, **B**, **C** и напишите уравнения реакций.



11-7. Какова природа дополнительной связи, которая может образоваться в молекулах BX₃ между атомом бора и одним из атомов галогенов с тем, чтобы для бора выполнялось правило октета? Как эта дополнительная связь влияет на кислотность по Льюису?

Задача 12. Растворимость в буферных растворах

Биохимические реакции протекают в растворах постоянной кислотности: например, значение pH крови составляет 7.4 и поддерживается буферным действием карбонатов, фосфатов и белков. Многие лабораторные реакции

также проводятся в буферных растворах. В данной задаче мы рассмотрим влияние буферных растворов на равновесие между раствором и осадком малорастворимого вещества.

12-1. В 100 мл воды (25 °C) растворяется 440 мл сероводорода при стандартных условия. Рассчитайте молярную концентрацию насыщенного раствора H₂S. Изменением объёма воды пренебречь.

12-2. При непрерывном пропускании H₂S через 0.010 М раствор FeCl₂ устанавливается равновесие. Константы соответствующих равновесий:

$$K_{sp}(\text{FeS}) = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 8.0 \times 10^{-19} \text{ при } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] = 9.5 \times 10^{-8} \quad (2)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] = 1.3 \times 10^{-14} \quad (3)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (4)$$

Уравнение электронейтральности имеет вид:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] \quad (5)$$

Выделите слагаемые в уравнении (5), которыми можно пренебречь при расчете [H⁺] и [Fe²⁺]. Как нужно изменить рН раствора для повышения растворимости FeS? Как изменение рН на единицу влияет на концентрацию Fe²⁺?

12-3. Как нужно изменить рН раствора, чтобы концентрация Fe²⁺ снизилась от 0.010 М до 1.0 × 10⁻⁸ М?

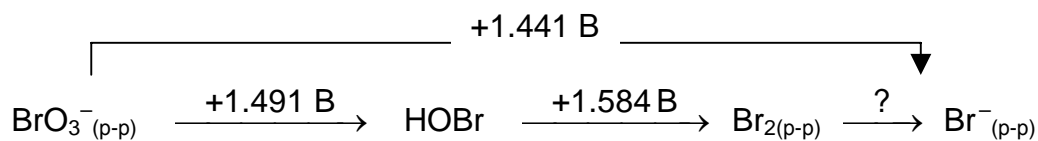
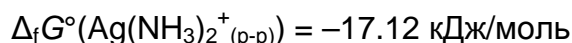
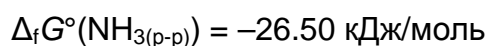
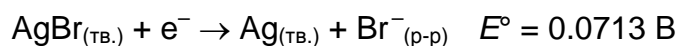
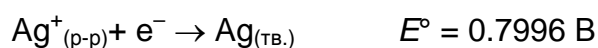
12-4. Для снижения концентрации Fe²⁺ до 1.0 × 10⁻⁸ М добавили ацетатный буфер (НОАс / NaОАс). Для приготовления буферного раствора использовали уксусную кислоту с начальной концентрацией 0.1 М. Какова должна быть начальная концентрация ацетата натрия, учитывая повышение кислотности при осаждении сульфида (Fe²⁺ + H₂S → FeS(тв.) + 2H⁺)? Константа кислотности уксусной кислоты при 25 °C равна 1.8 × 10⁻⁵.

12-5. Чему равен рН буфера до пропускания сероводорода и выпадения осадка?

Задача 13. Электрохимический потенциал, энергия Гиббса и растворимость

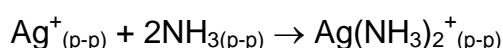
Протоны нейтроны и электроны – три вида элементарных частиц, наиболее важные в химии. Перенос нейтрона в обычных химических реакциях не происходит. Перенос протона (иона водорода) составляет основу кислотно-основных, а перенос электрона – окислительно-восстановительных реакций. Последние играют большую роль в процессах жизнедеятельности, примерами служат фотосинтез и дыхательные процессы. Окислительно-восстановительные реакции можно использовать для измерения термодинамических величин.

Справочная информация:



13-1. Рассчитайте $\Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+_{(p-p)})$.

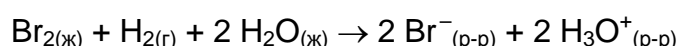
13-2. Рассчитайте константу равновесия следующей реакции при 25°C:



13-3. Рассчитайте значение K_{sp} для AgBr при 25 °C.

13-4. Рассчитайте растворимость AgBr в 0.100 М водном растворе NH₃ при 25 °C.

13-5. В гальваническом элементе со стандартным водородным электродом в качестве анода протекает реакция



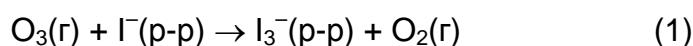
К раствору были добавлены ионы серебра для осаждения AgBr, в результате концентрация $[\text{Ag}^+]$ достигла 0.0600 М. Напряжение на ячейке составило 1.721 В. Рассчитайте ΔE° гальванического элемента.

13-6. Оцените растворимость Br_2 в воде при $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Задача 14. Измерение содержания озона в воздухе

Озон одновременно и полезен, и вреден для живых организмов. Когда два миллиарда лет назад концентрация кислорода в атмосфере достигла значительного уровня, в верхних слоях атмосферы начал образовываться озоновый слой, который защищает жизнь на Земле, поглощая ультрафиолетовое излучение. В наше время озоновый слой истощается. В нижних слоях атмосферы озон вреден для живых организмов. Он участвует в образовании фотохимического смога.

Один из наиболее простых методов определения концентрации озона в воздухе основан на его окислительных свойствах. В этом методе воздух пропускается через кислый раствор иодида, при этом протекает реакция:



После пропускания воздуха концентрацию трииодида определяют спектрофотометрически по поглощению УФ длиной волны 254 нм .

Воздух пропускали через 10 мл раствора, содержащего избыток KI , в течение 30.0 мин при следующих условиях: $p = 750\text{ Торр}$, $T = 298\text{ К}$, скорость потока = 250 мл/мин . Поглощение раствора I_3^- измерялось спектрофотометром с фотоэлементом; длина кюветы 1.1 см . Сопротивление фотоэлемента обратно пропорционально интенсивности света. Сопротивление фотоэлемента для пустой кюветы и заполненной раствором, равно 12.1 кОм и 19.4 кОм , соответственно. Молярный коэффициент экстинкции раствора I_3^- равен $2.4 \times 10^5\text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Универсальная газовая постоянная: $R = 8.314472\text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 0.08205746\text{ л}\cdot\text{атм}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 62.3637\text{ л}\cdot\text{Торр}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 1.987\text{ кал}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.

14-1. Напишите уравнение окисления иодида озоном.

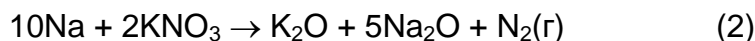
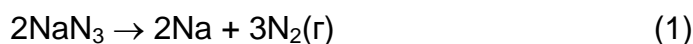
14-2. Нарисуйте льюисовскую структуру озона.

14-3. Рассчитайте число молей озона в образце воздуха.

14-4. Рассчитайте долю озона в воздухе (в ppb – частях на миллиард), считая газы идеальными.

Задача 15. Химия подушек безопасности

Обычная химическая реакция может защитить людей от серьезных травм. Примером может служить быстрое выделение больших количеств газа при срабатывании автомобильной подушки безопасности:



15-1. Изобразите льюисовские структуры азид-иона и молекулы азота.

15-2. Сколько граммов азид натрия и нитрата калия потребуется для выделения азота, заполняющего подушку безопасности объемом 15 л при 50 °С и 1.25 атм?

15-3. Напишите уравнения реакций разложения нитроглицерина и азид свинца, используемых как взрывчатые вещества. В чем сходны реакции разложения азид натрия, нитроглицерина и азид свинца?

15-4. Напишите уравнение обменной реакции между азидом натрия и серной кислотой.

15-5. Сколько граммов азидоводородной кислоты можно получить из 60 г азид натрия и 100 мл 3 М серной кислоты?

Задача 16. Катализаторы для синтеза аммиака

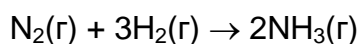
Синтез аммиака – один из примеров использования химии во благо человечества. Несмотря на то, что к фиксации азота способны даже простые живые организмы, существующие сотни миллионов лет, человечество научилось синтезировать аммиак из воздуха только сто лет назад.

Аммиак является источником азота для синтеза практически всех азотсодержащих соединений, например аминокислот, азотных удобрений и нитросоединений (тринитротолуол и т.п.). Мировое производство аммиака

составляет более 100 миллионов тонн (больше – только у серной кислоты). Однако, природное производство аммиака еще больше.

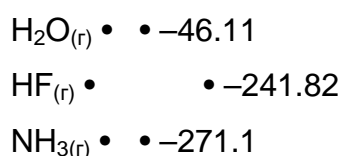
Главная проблема при синтезе аммиака из простых веществ – большая энергия связи в молекуле N_2 , для разрыва которой необходимы специальные условия или использование катализатора. В начале 20-го века был разработан метод Габера-Боша – синтез при высоких давлении и температуре, который применяется в химической промышленности и по сей день. За свои заслуги Габер и Бош получили Нобелевские премии по химии в 1918 и 1931 годах соответственно.

16-1. Рассмотрим реакцию синтеза с термодинамической точки зрения. Рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции:



Стандартные энтропии N_2 , H_2 , и NH_3 составляют 191.6, 130.7 и 192.5 Дж/(моль·К), соответственно. Увеличивается или уменьшается энтропия системы в ходе реакции? Если уменьшается, то в каком случае реакция будет протекать самопроизвольно?

16-2. Для того чтобы убедиться, что образование аммиака – реакция экзотермическая, сравним ее с аналогичной реакцией соединения водорода и кислорода. Экзотермическая или эндотермическая последняя реакция? Сопоставьте веществам их энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$ в кДж/моль):



16-3. Используя выбранное значение $\Delta_f H^\circ$, рассчитайте суммарное изменение энтропии системы и окружающей среды в реакции синтеза аммиака при 25 °С.

16-4. Другой важный аспект – скорость протекания химической реакции. Лимитирующей стадией рассматриваемой реакции является атомизация азота. Считая, что энергия активации этой реакции равна энергии связи (940 кДж/моль), а предэкспоненциальный множитель $A = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, рассчитайте константу скорости при 800 °С, используя уравнение Аррениуса. Рассчитайте константу скорости, если энергия активации уменьшается в присутствии катализатора в 2 раза.

Химическая промышленность использует огромные количества катализаторов. Заводу, производящему 1000 тонн аммиака в день, требуется 100 тонн катализатора. Кроме катализаторов на основе железа, используемых со времен Габера и Боша, также используются рутениевые катализаторы. Изучается возможность использования комплексных соединений металлов для гомогенного катализа синтеза аммиака в растворе.

16-5. При гетерогенном катализе реакция происходит на поверхности катализатора и ее скорость зависит от площади поверхности. Рассчитайте число молей азота, адсорбированного 1 кг высокодисперсного железа, считая его состоящим из кубиков с ребром 1 мкм, способных адсорбировать всей поверхностью. Плотность железа 7.86 г/см^3 , а площадь, занимаемая молекулой азота – 0.16 нм^2 .

16-6. Сколько азота может присоединить 1 кг растворимого гомогенного катализатора с молярной массой 500 г/моль? Считайте что молекула катализатора связывает одну молекулу азота. Сравните результат с ответом на вопрос 16-5.

16-7. В промышленности аммиак синтезируют при высоких давлении и температуре, а в природе тот же процесс происходит при атмосферном давлении азота 0.8 атм. Ферменты, катализирующие этот процесс (нитрогеназы), представляют собой белки с кофакторами, содержащими железо или молибден. Синтез аммиака представляет собой реакцию переноса электрона: $\text{N}_2(\text{г}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$. Энергия, необходимая для этой реакции, выделяется при гидролизе 16 молекул АТФ до АДФ. Энергетический эффект гидролиза АТФ составляет 30.5 кДж/моль . Рассчитайте энергию, необходимую для ферментативного синтеза 1 моля аммиака (в промышленности на это тратится 400 кДж).

Задача 17. От песка к полупроводникам

Химия улучшает и обогащает нашу жизнь. Тысячелетиями люди использовали песок. Из песка изготовляли стекло. Из стекла изготовлялись линзы для телескопов, микроскопов, очков, а также химическая посуда.

Позднее песок стали использовать как сырье для производства полупроводников. Кремний – один из самых распространенных элементов в земной коре – на ее поверхности представлен исключительно соединениями, содержащими связь Si–O. Самое распространенное соединение кремния – кремнезем SiO₂.

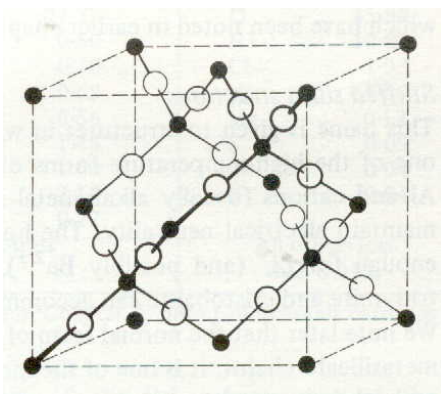
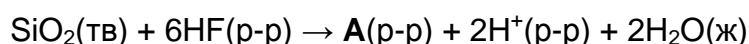


Рис.17-1. β-кристобалит, одна из разновидностей кремнезема.

17-1. Сколько атомов кремния и кислорода содержится в элементарной ячейке β-кристобалита?

17-2. Укажите тип гибридизации орбиталей атома кремния и предположите значение валентного угла O–Si–O.

SiO₂ весьма инертен, но тем не менее реагирует с HF. Эта реакция может быть использована для травления стекла и производства полупроводников:



17-3. Изобразите молекулярную структуру **A**.

Кремний может быть получен нагреванием смеси оксида кремния и кокса в электродуговой печи при 3000 °С.

17-4. Напишите уравнение реакции SiO₂ с углем. Предположите, что в реакции образуется только одно газообразное вещество, в льюисовской структуре которого есть формальные заряды.

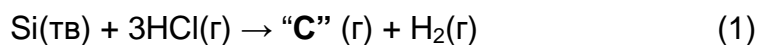
17-5. Нарисуйте схему молекулярных орбиталей молекулы этого газа.

Для получения сверхчистого кремния неочищенный кремний обрабатывают хлором (при этом образуется вещество **B**) или хлороводородом (получается вещество **C**).

17-6. Напишите уравнение реакции кремния с хлором.

17-7. Предскажите молекулярную структуру **B**.

17-8. Является ли продукт реакции (1) полярным? Нарисуйте трехмерную структуру **C** и укажите направление дипольного момента, если он имеется.



При 1000 °С реакция (1) протекает в обратном направлении, давая сверхчистый кремний. Последняя стадия очистки осуществляется с использованием зонной плавки. Этот процесс основан на том, что примеси гораздо лучше растворимы в жидкой фазе, чем в твердой (рис. 17-2). Зонную плавку повторяют несколько раз до достижения нужной чистоты (обычно 0.1 ppb¹).

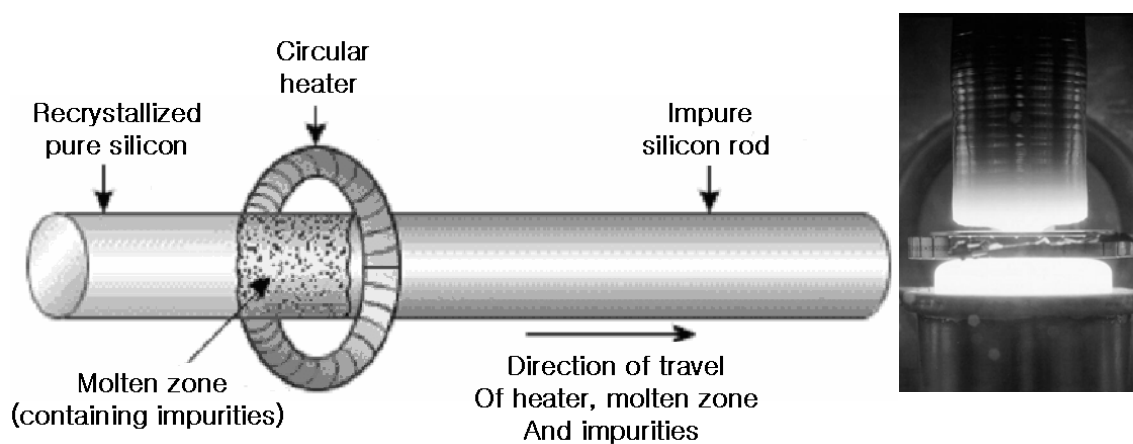


Рис. 17-2. Зонная плавка кремния.

17-9. Сколько атомов вытеснено примесями из одного грамма кремния, если степень загрязнения кремния составляет 0.1 ppb?

Как все полупроводники, кремний высокой чистоты не проводит электрический ток до тех пор, пока приложенное напряжение не превысит некоторой величины. Полупроводниковые свойства кремния могут быть значительно улучшены допированием, т.е. добавлением небольшого количества другого элемента к сверхчистому основному компоненту.

17-10. Что будет являться переносчиком тока в кремнии, допированном бором? Как называется такой тип полупроводников?

17-11. Нарисуйте зонную диаграмму для чистого и допированного кремния и объясните улучшение проводимости после допирования. На рисунке отметьте

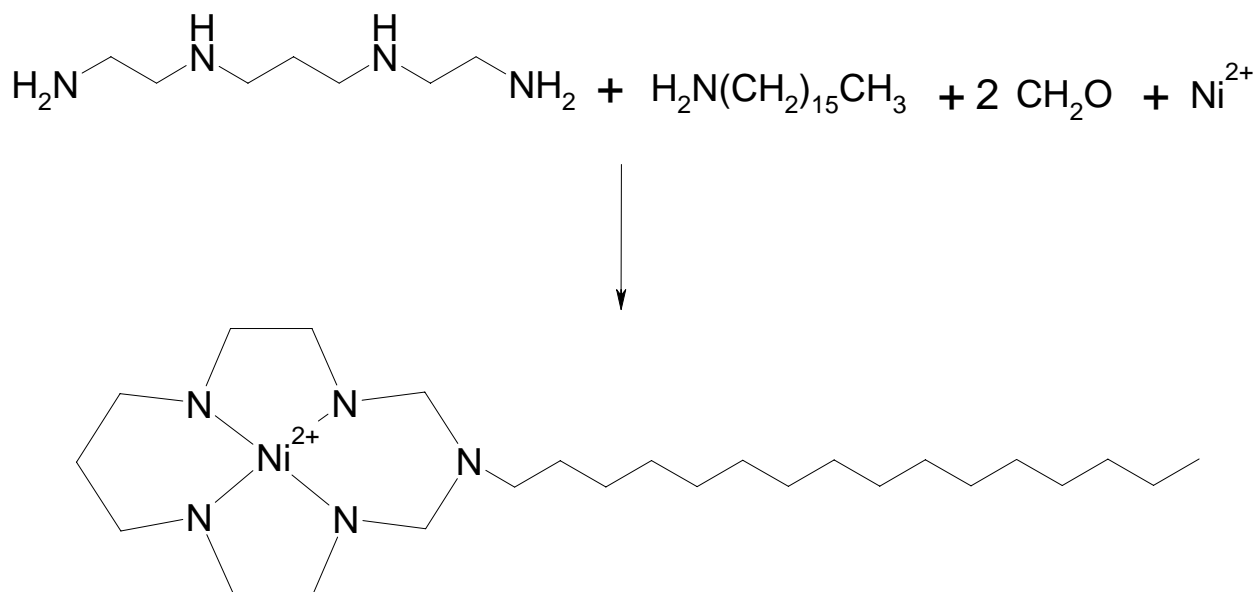
¹ 1 ppb – одна часть на миллиард (part per billion).

запрещенную зону.

Задача 18. Самоорганизация

Полезные и важные структуры могут быть получены с помощью самоорганизации (самосборки). Вполне возможно, что первые формы жизни образовались в ходе самосборки молекул в биологические мембраны около 4 миллиардов лет назад. Самоорганизация – фундаментальный процесс, приводящий к образованию разнообразных упорядоченных структур – от молекул до галактик. Самоорганизация определяется как обратимый процесс объединения разрозненных частей в единое целое, обладающее упорядоченностью.

В самосборке могут принимать участие переходные металлы. Например, никелевый комплекс, содержащий длинный углеводородный “хвост”, может быть получен из нескольких отдельных молекул в одну стадию:



18-1. Определите геометрическую конфигурацию окружения центрального иона.

18-2. Используя схему расщепления *d*-орбиталей в этой конфигурации, определите, является ли комплекс парамагнитным.

18-3. Какой фрагмент комплекса является гидрофобным?

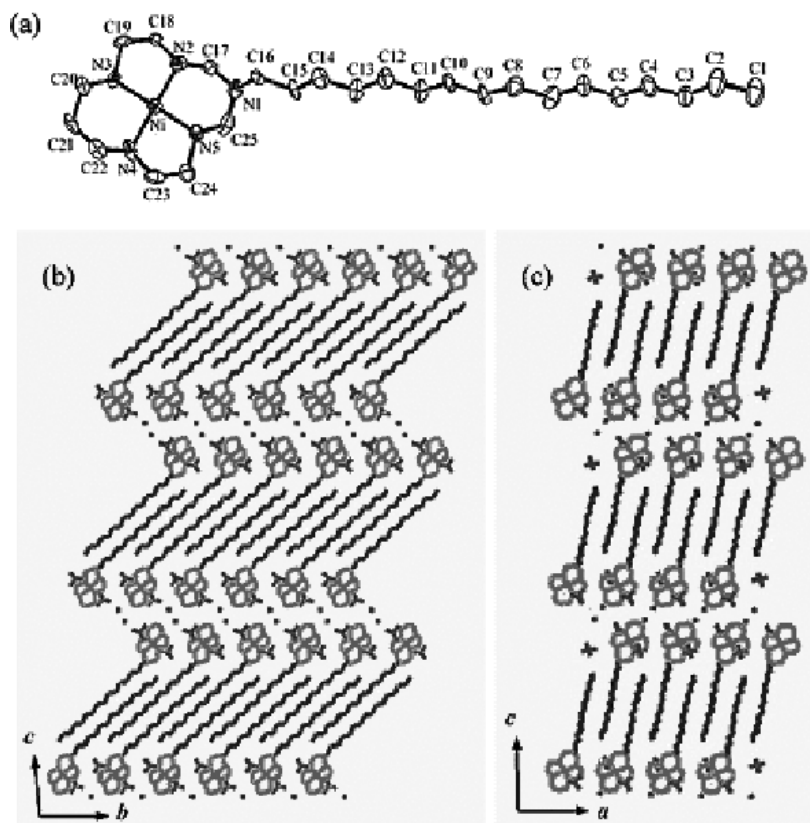
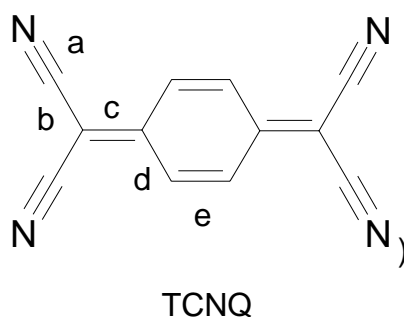


Рис. 18-1. Молекулярная структура A^{2+} и схема упаковки молекул $A(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ в кристалле.

18-4. Какова движущая сила такой самоорганизации? (Подсказка: $A(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ концентрируется на поверхности воды, хотя его плотность больше, чем 1 г/мл.)

Металлические комплексы TCNQ (7,7,8,8-тетрациано-*p*-хинодиметана) были тщательно исследованы после обнаружения у них электропроводности и магнитных свойств.



Инфракрасный спектр позволяет определить формальную степень окисления и тип координации TCNQ.

18-5. Какая из связей а-е в TCNQ (см. рисунок) имеет наибольшую колебательную частоту?

18-6. Какая из связей а-е станет короче при восстановлении TCNQ до анион-радикала?

Производное TCNQ и A^{2+} ($[A^{2+}(TCNQ)_2](TCNQ \cdot CH_3COCH_3)$) также имеет интересные структурные особенности, изображенные на рис. 18.2.

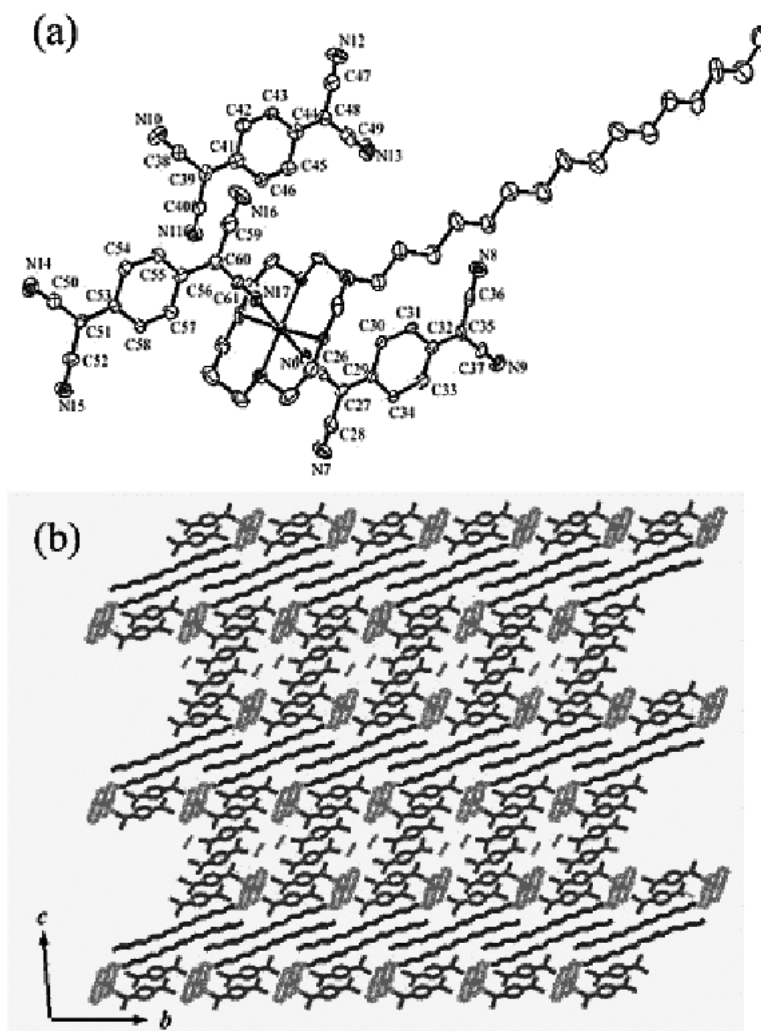


Рис. 18-2. Молекулярная структура A^{2+} и схема упаковки молекул $[A^{2+}(TCNQ)_2](TCNQ \cdot CH_3COCH_3)$ в кристалле.

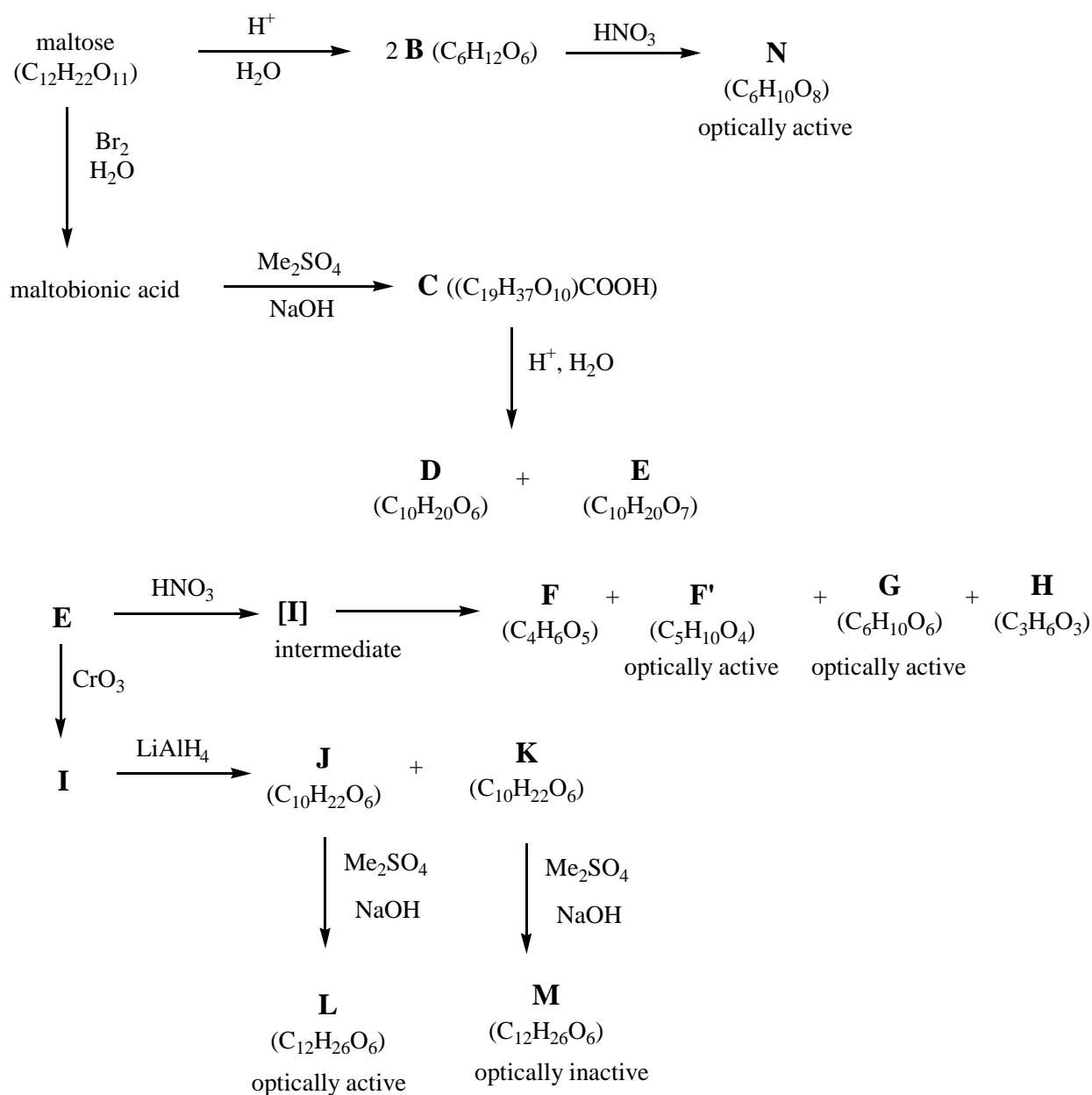
18-7. Каково координационное число атома никеля в этом веществе?

18-8. В вышеприведенной структуре молекулы TCNQ образуют скошенные стопки. Какова движущая сила такой самоорганизации?

Задача 19. Стереохимия (Органический синтез-1)

Ферменты, содержащиеся в солоде, вызывают превращение крахмала в этиловый спирт. Гидролиз крахмала протекает под действием фермента диастазы с образованием дисахарида мальтозы.

Мальтоза восстанавливает реактивы Толленса и Феллинга и окисляется бромной водой до мальтобионовой кислоты $(C_{11}H_{21}O_{10})COOH$, содержащей одну карбоксильную группу. Для определения ее структуры был проведен ряд реакций:

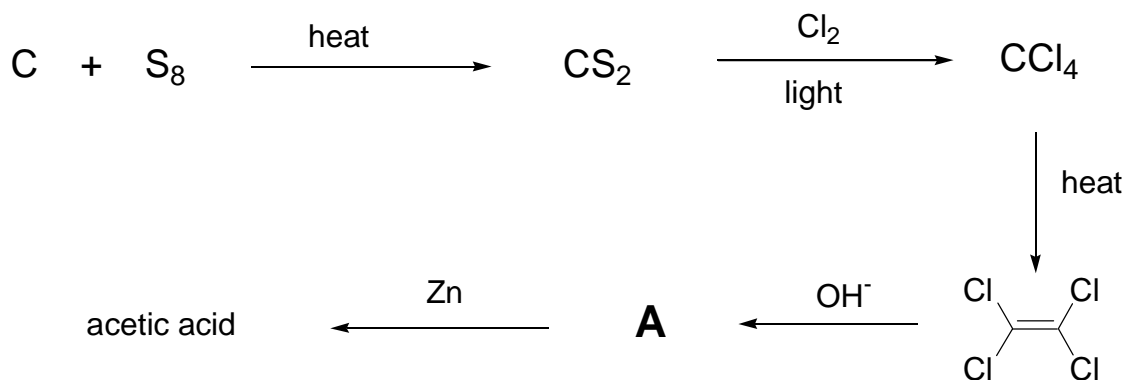


19-1. Нарисуйте проекции Фишера веществ **B**, **D-N**.

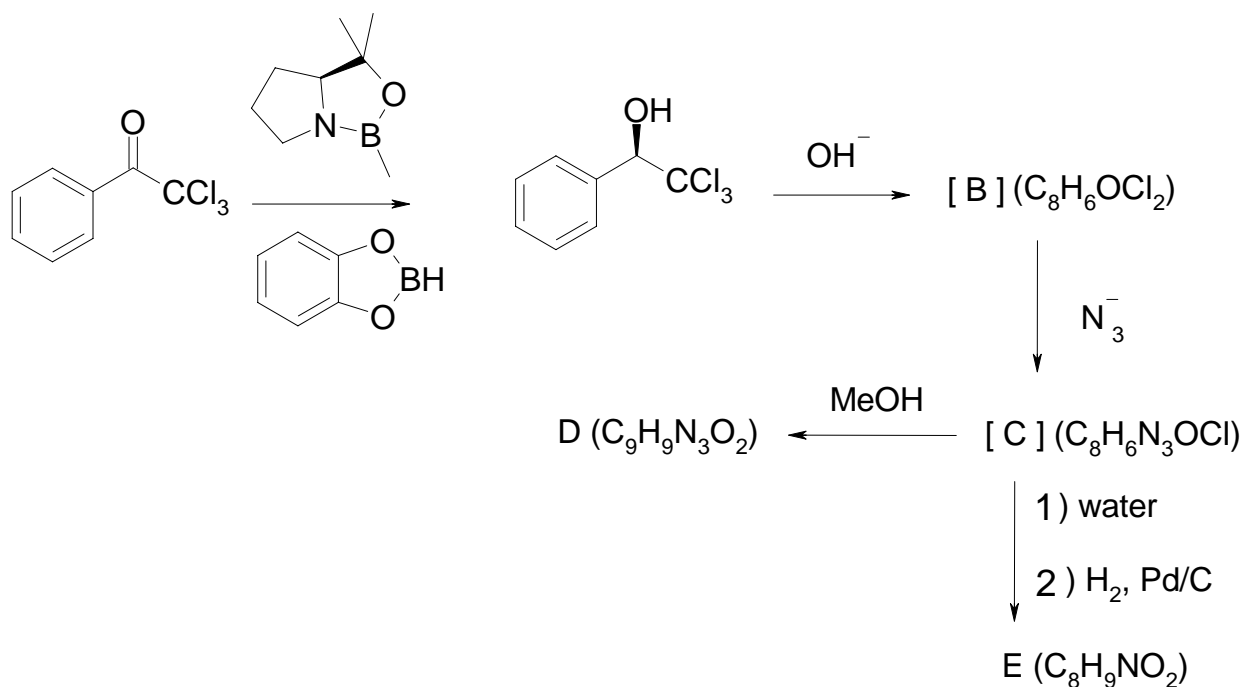
19-2. Нарисуйте проекции Хеуорса мальтозы, мальтобионовой кислоты и вещества **C**.

Задача 20. Полный синтез (Органический синтез-2)

Первый полный синтез органического вещества был осуществлен в 19 веке Кольбе, который получил уксусную кислоту из угля и серы по схеме:



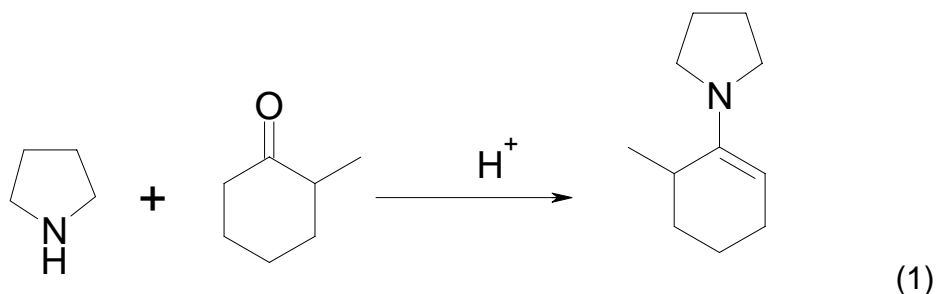
Схожая синтетическая стратегия была применена недавно для синтеза аминокислот.



Изобразите структуры веществ **A** – **E** и укажите абсолютную конфигурацию **D** и **E** с использованием R/S номенклатуры.

Задача 21. Химия енаминов (Органический синтез-3)

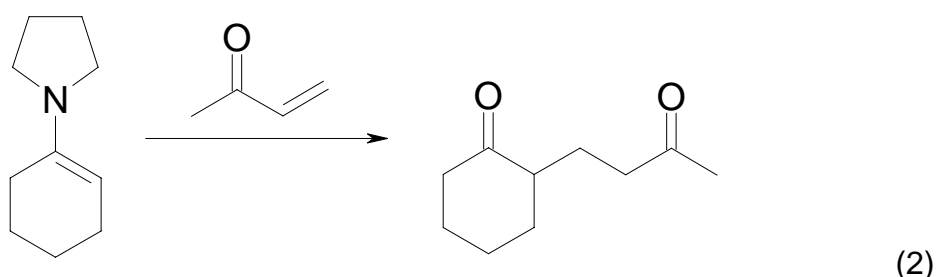
Енамины образуются при реакции вторичных аминов с кетонами в присутствии кислотного катализатора.



21-1. Предложите механизм образования енамина в присутствии кислотного катализатора.

21-2. Зависимость скорости реакции (1) от pH в присутствии кислотного катализатора имеет максимум при pH 3-4. Объясните.

21-3. Енамины реагируют с сопряженными кетонами с образованием 1,5-дикарбонильных соединений после гидролиза енамина:

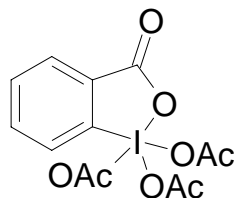
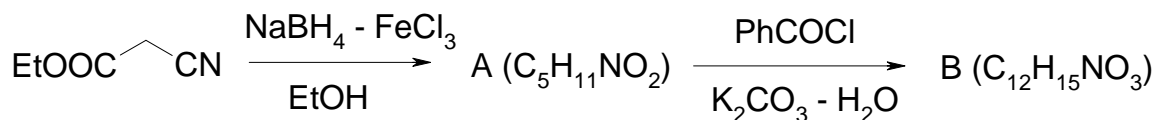


Продукт реакции имеет один хиральный центр. Предложите условия, при которых использование некоторого амина даст стереоспецифический продукт.

Задача 22. Окисление и восстановление органических веществ

Окисление и восстановление являются одними из основных методов преобразования органических веществ. Особенно важными являются методы хемо-, регио- и стереоселективного окисления и восстановления. В живых организмах селективность достигается за счет особой конфигурации активных центров ферментов. Но в химическом синтезе селективность обеспечивается едва уловимым различием в реакционной способности при использовании различных реагентов.

Приведенная ниже схема является хорошим примером хемоселективного восстановления и окисления.

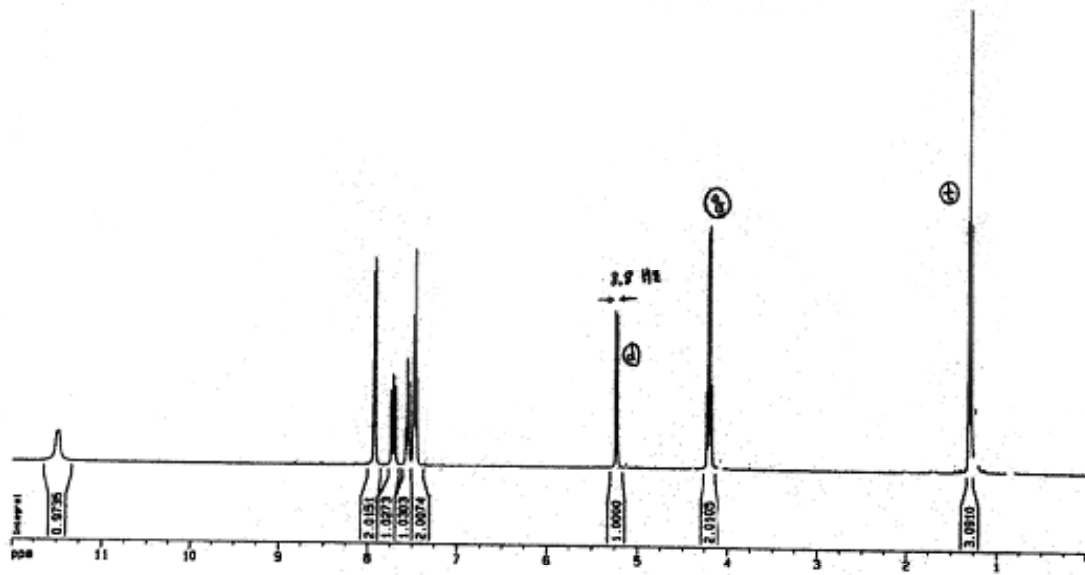


22-1. В реакции этилцианоацетата с боргидридом натрия в присутствии хлорного железа наблюдалось селективное восстановление одной функциональной группы. В реакции **A** с бензоилхлоридом расходуется 1 эквивалент хлорангидрида. Определите структуры **A** и **B**.

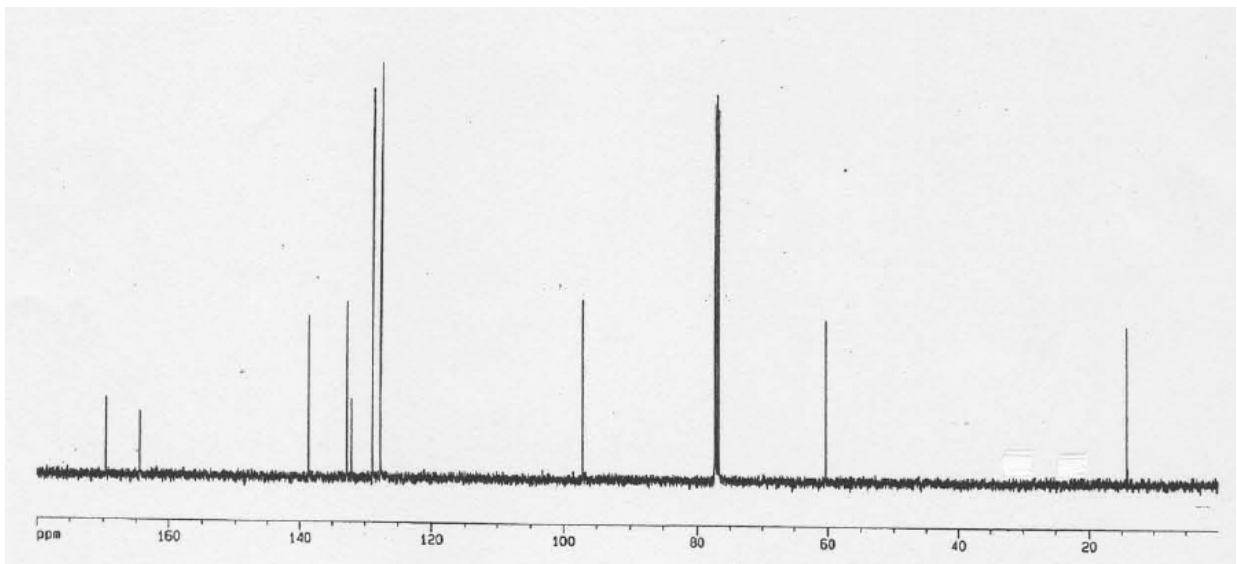
22-2. Периодинан Десса-Мартина (DMP) является сильным, но мягким окислителем и может селективно окислять различные функциональные группы. Окисление **B** с помощью DMP дает единственный продукт **C**, спектры ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК и масс-спектр которого представлены ниже. В спектре ЯМР ^1H дублет между 5~6 ppm имеет КССВ $J = 8.8$ Гц. Изобразите структуру **C**.

22-3. Отнесите сигнал при 11.5 ppm в спектре ЯМР ^1H к одному из протонов в **C**. Обычно сигнал протона такой функциональной группы находится около 8 ppm. В чем причина этого различия?

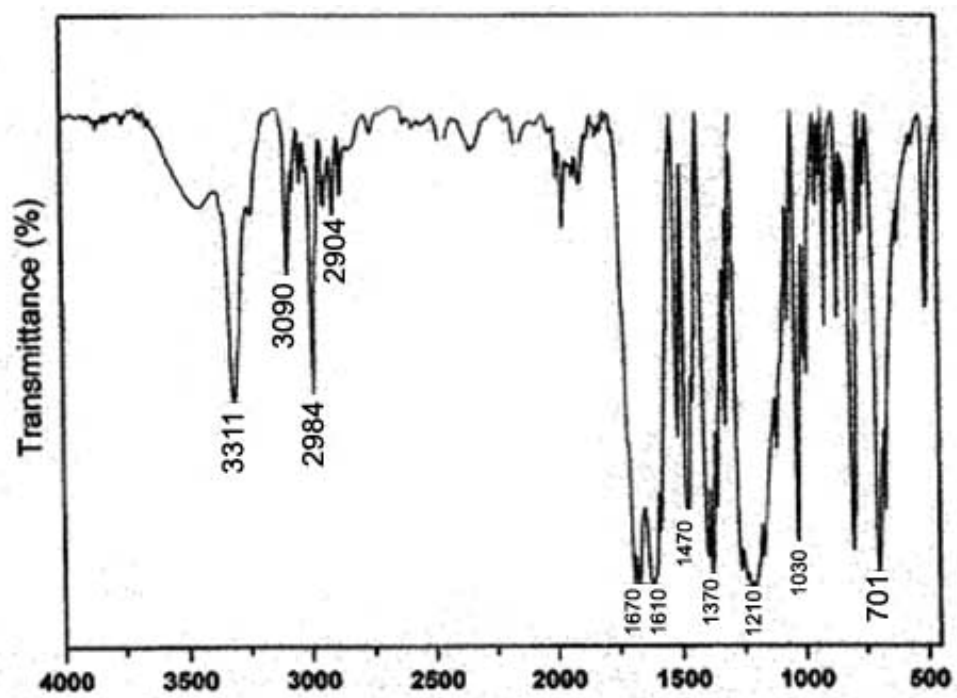
Спектр ЯМР ^1H вещества С



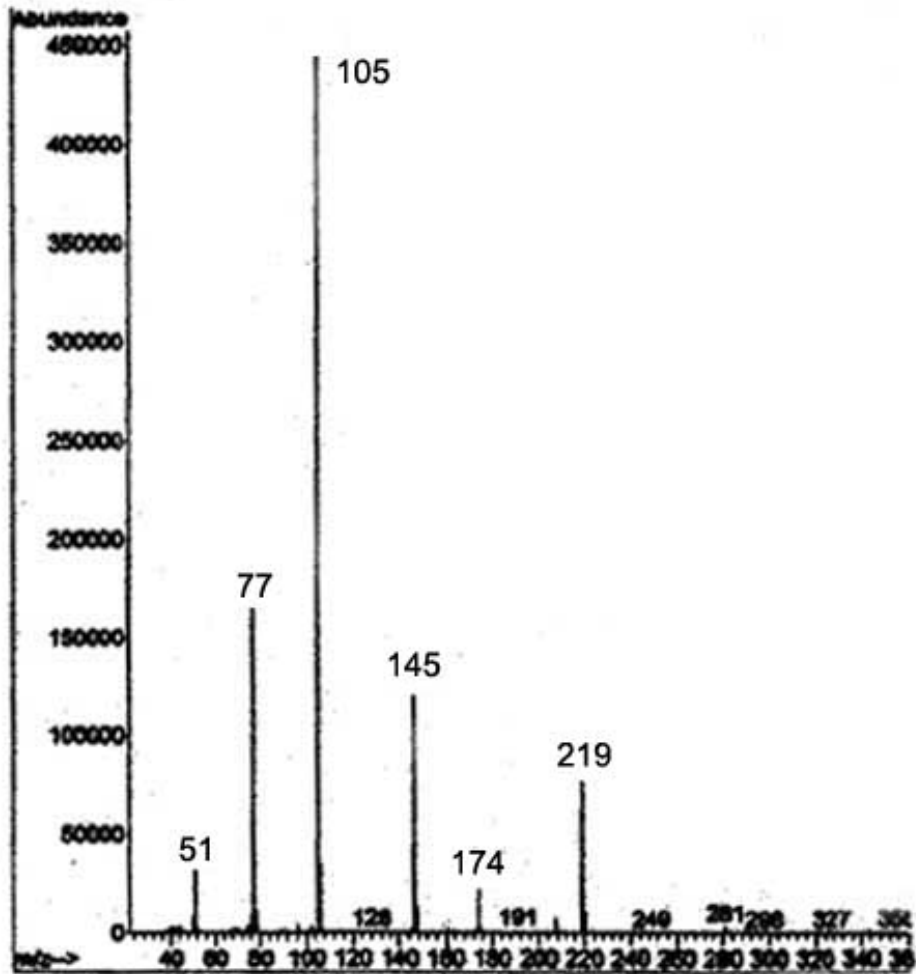
спектр ЯМР ^{13}C вещества С



ИК-спектр С



масс-спектр С



Задача 23. Белки-антифризы

На Земле есть много областей, где температура опускается ниже 0 °C. Как выживают организмы в условиях, в которых вода замерзает? В организмах насекомых, обитающих в холодных регионах, синтез веществ, которые предотвращают замерзание жидких тканей, начинается еще осенью, а к весне эти соединения полностью исчезают. На рис. 23-1 представлены сезонные колебания содержания глицерина в тканях насекомого.

23-1. Каково массовое процентное содержание глицерина в организме насекомого, если жидкости в нем не замерзают при -20 °C только благодаря глицерину? Примите, что раствор глицерина является идеальным. Каким будет

осмотическое давление раствора при данной концентрации глицерина по отношению к чистой воде? Прокомментируйте получившиеся результаты. Криоскопическая константа для воды равна $1.86\text{ }^{\circ}\text{C}/(\text{моль}\cdot\text{кг})$.

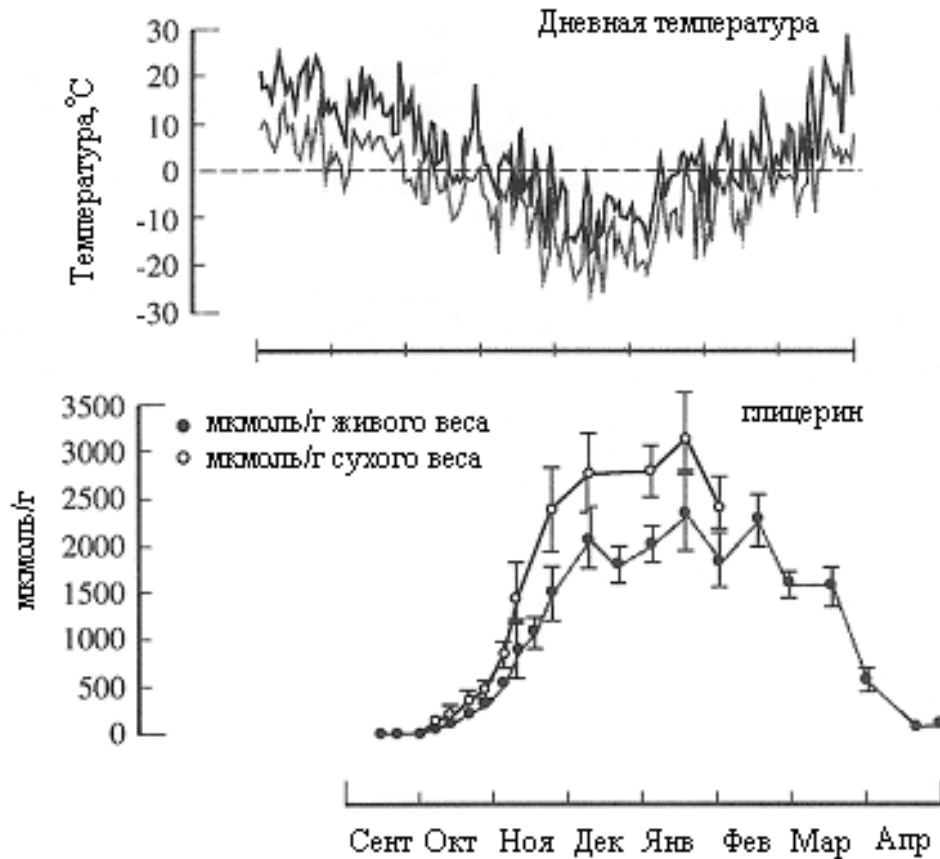
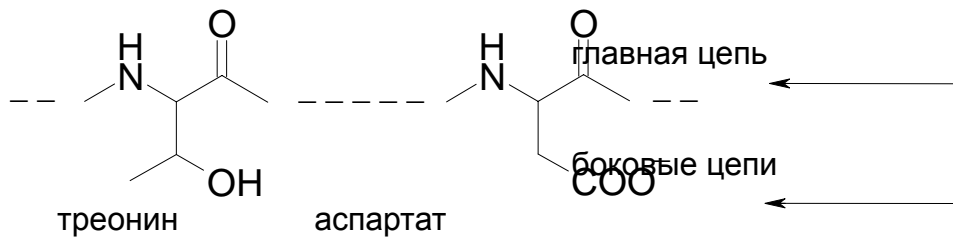


Рис. 23-1. Максимумы и минимумы дневной температуры и содержание глицерина в личинках ночной бабочки, обитающей на золотарнике. (K.V. Storey and J.M. Story 1988 *Physiol. Rev.* 68:27)

23-2. Каково действительное содержание глицерина в насекомом в январе? При какой температуре кристаллизовался бы раствор с такой концентрацией глицерина?

23-3. У некоторых животных кроме глицерина, в предотвращении замерзания жидких тканей принимают участие специальные белки-"антифризы". Механизм их действия заключается в ингибировании роста мельчайших кристалликов льда. Если в таком белке модифицировать боковые цепи, содержащие треонин или аспарат, то он перестает выполнять свою функцию. Какой тип

взаимодействия между боковыми цепями и микрокристаллами льда отвечает за активность белка?



Задача 24. Человеческое тело

Человеческое тело состоит из клеток, которые в свою очередь состоят из атомов. Две трети массы человека, и, соответственно, клеток, приходится на воду.

24-1. Человеческое тело массой 60 кг состоит из $10^{()}$ атомов. Определите среднюю атомную массу для трех атомов, составляющих молекулу воды. Также определите среднюю атомную массу для элементов, составляющих белки, жиры и углеводы.

24-2. Человеческое тело состоит из 100 триллионов, т.е. 10^{14} клеток. Оцените размер одной клетки, приняв, что все клетки одинаковы и имеют форму куба.

24-3. Приняв, что все атомы в клетке распределены равномерно, рассчитайте среднее расстояние между ядрами атомов в клетке.

24-4. Оцените расстояние между центрами масс молекул воды в чистой воде.

24-5. Оцените среднее расстояние между двумя ядрами атомов в чистой воде. Сравните результат с ответами на вопросы 24-3 и 24-4.

Задача 25. Гемоглобин

Белки – важнейший класс веществ, входящих в состав живых организмов. Многие белки выполняют функции катализаторов. Гемоглобин, кроме того, переносит кислород от легких к тканям.

25-1. Молярная масса гемоглобина составляет 67000 г/моль. Среднее содержание гемоглобина в эритроцитах крови – 15 г / 100 мл. Определите молярную концентрацию гемоглобина (M) в крови.

25-2. Оцените среднее расстояние между двумя молекулами кислорода в воздухе при 0 °С. Содержание кислорода в воздухе равно 21%.

25-3. Закон Генри формулируется следующим образом:

$$\text{растворимость} = k_f \times \text{парциальное давление} \quad (k_f - \text{константа Генри})$$

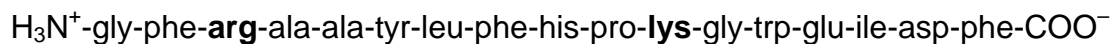
Константа Генри для кислорода равна 1.3×10^{-3} моль/л/атм. Оцените среднее расстояние между двумя молекулами кислорода в воде, находящейся в равновесии с воздухом.

25-4. Молекула гемоглобина может связать до четырех молекул кислорода. Оцените среднее расстояние между двумя молекулами кислорода в крови, насыщенной кислородом. Сравните результат с ответами на вопросы 25-2 и 25-3. Сделайте вывод об эффективности гемоглобина с точки зрения концентрирования кислорода и его доставки к тканям, где парциальное давление кислорода мало.

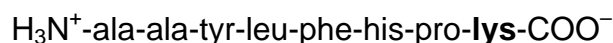
25-5. Оцените число аминокислотных остатков в молекуле гемоглобина и сравните результат с литературными данными.

25-6. Сколько различных аминокислот содержит молекула гемоглобина?

25-7. Трипсин гидролизует пептидные связи, образованные карбоксильными группами лизина и аргинина. Например, приведенный ниже пептид



после действия трипсина распадется на следующие пептиды:



Гемоглобин был подвергнут восстановлению дисульфидных связей и алкилированию, а после этого полному гидролизу под действием трипсина. Из скольких остатков аминокислот (в среднем) будут состоять продукты гидролиза?

25-8. Оцените среднюю молекулярную массу трипсиновых пептидов.

Задача 26. Масс-спектрометрия гемоглобина

26-1. Если бы вы жили в 19 веке, какой метод определения молекулярной массы гемоглобина вы бы выбрали? Ответ обоснуйте.

Заслуги в развитии методов определения молекулярной массы биополимеров были отмечены Нобелевской премией 2002 года, присужденной Фенну за изобретение масс-спектрометрии с электронной ионизацией аэрозоля (ESI-MS) и Танаке за изобретение времяпролетной масс-спектрометрии с десорбцией/ионизацией под действием лазера (MALDI-TOF MS). Метод MALDI-TOF MS основан на нанесении биополимера на кристалл УФ-чувствительной матрицы и последующем облучении УФ-лазером, приводящем к десорбции/ионизации молекул биополимера. Основной образующейся частицей является протонированный ион биополимера $[M+H]^+$.

26-2. Гемоглобин имеет молекулярную массу 67434 Да. После десорбции / ионизации ион $[M+H]^+$ ускоряется электрическим полем с разностью потенциалов в 20.000 кВ. Рассчитайте энергию иона в Джоулях.

(Кл·В = Дж, заряд электрона $1.60218 \cdot 10^{-19}$ Кл)

26-3. Под действием ускоряющей разности потенциалов ион пролетает расстояние 1.0000 м в вакуумированной трубке к детектору. Вся электрическая энергия переходит в кинетическую. Время пролета иона по трубке оказалось равным $1.3219 \cdot 10^{-4}$ с. Какова молекулярная масса гемоглобина по данным эксперимента? Какова точность метода (в ppm)?

26-4. Каково остаточное давление в вакуумированной трубке при 25 °С, если средняя длина свободного пробега молекул газа совпадает с длиной самой трубки? Определение длины пробега дано в задаче 2. Примите, что молекулы газа представляют собой сферы диаметром 2 Å.

Задача 27. Пост-трансляционная модификация

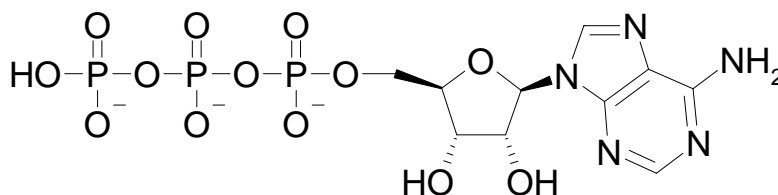
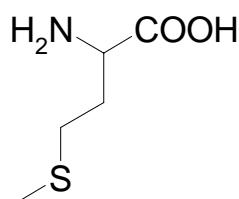
Для получения всего разнообразия белков природа использует двадцать аминокислот. Путем модифицирования боковых цепей аминокислотных остатков достигается дополнительная диверсификация функциональных групп

полипептидов. Различные типы пост-трансляционных модификаций весьма важны для систем распознавания протеин-протеин, протеин-ДНК, протеин-РНК. Эти модификации используются как триггеры и передатчики сигнала при трансдукции (передаче генетического материала).

Недавно было обнаружено, что метилирование является одной из важнейших пост-трансляционных модификаций. Как и для других аналогичных реакций, для метилирования существует обратная реакция – деметилирование. Однако механизмы метилирования и деметилирования значительно различаются.

27-1. Какие функциональные группы в боковых цепях аминокислот можно модифицировать метилированием и деметилированием? Приведите примеры двух подобных аминокислот.

27-2. Кофактором при метилировании является S-аденозилметионин (SAM). SAM образуется из метионина и АТФ. Предложите структуру SAM.

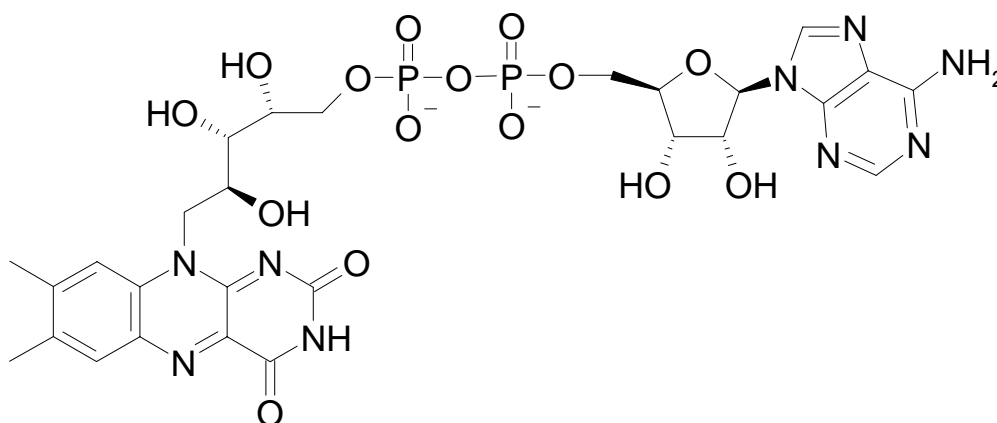


Метионин (Met)

Аденозинтрифосфат (АТФ)

27-3. Предложите механизм метилирования аминокислоты с помощью SAM.

27-4. Предполагается, что деметилирование проходит в две стадии. Кофактором на первой стадии является ФАД. Предложите правдоподобный механизм деметилирования.



Флавинадениндинуклеотид (ФАД)

Задача 28. Переходное состояние в ферментативных реакциях

Ферменты – катализаторы реакций в живых организмах. Они устроены так, что выполняют свои функции максимально эффективно. Активный центр фермента, состоящий из аминокислотных остатков, очень эффективно организует пространство для переходного состояния (ПС) реакции, и, следовательно, значительно понижает энергию активации и ускоряет реакцию. Если бы можно было рассчитать константу связывания ПС ферментом, то это позволило бы количественно определить эффективность фермента как отношение констант скорости $k_{\text{кат}}/k_{\text{некат}}$.

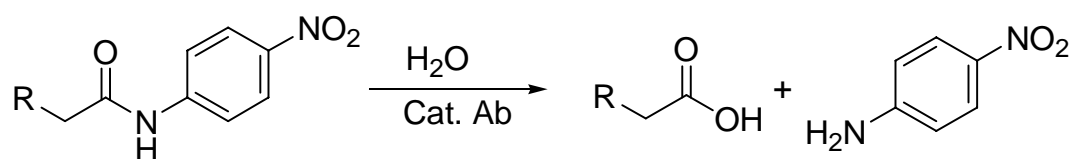
Искусственные ферменты находятся под пристальным вниманием ученых, так как, во-первых, они проливают свет на поведение природных ферментов, а, во-вторых, могут быть использованы для синтетических или терапевтических целей. Антитела-катализаторы являются примером таких ферментов. Антитела имеют участки связывания с антигеном, причем связывание характеризуется высоким сродством ($K_D = 10^{-9} - 10^{-11}$ М) и специфичностью. Эти свойства могут быть использованы для создания активных участков в искусственных ферментах. Антиген-связывающие участки могут быть использованы для распознавания субстратов и проведения определенных реакций.

Так как антитела-катализаторы должны приспособливаться к ПС, то антигены, запускающие производство антитела-катализатора, должны иметь схожие с ПС структурные параметры. Но химики не могут получить ПС, так как они неустойчивы. Вместо ПС можно синтезировать устойчивое соединение, повторяющее его структурные параметры. Такое соединение называют аналогом переходного состояния (АПС). Полученный АПС может быть введен мышам для получения антител. Период полураспада АПС при физиологических условиях должен быть не менее двух недель для формирования иммунного отклика. Наиболее специфичные из антител отбираются как кандидаты в антитела-катализаторы.

28-1. Если одно из отобранных антител имеет $K_D = 10^{-13}$ М по отношению к АПС, а нормальное антитело имеет $K_D = 10^{-6}$ М, то какова энергия стабилизации АПС при связывании с этим антителом?

28-2. Предположим, что АПС действительно является переходным состоянием. Во сколько раз увеличится константа скорости реакции ($k_{\text{кат}}/k_{\text{некат}}$), если мы используем это антитело как катализатор химического превращения?

Многие ученые заинтересованы в специфичном гидролизе патогенных белков или пептидов, таких как, например, β -амилоид. Эту реакцию можно катализировать антителами. Предполагая, что приведенная ниже реакция катализируется антителами, можно, зная конфигурацию ПС, сконструировать его подходящий аналог.



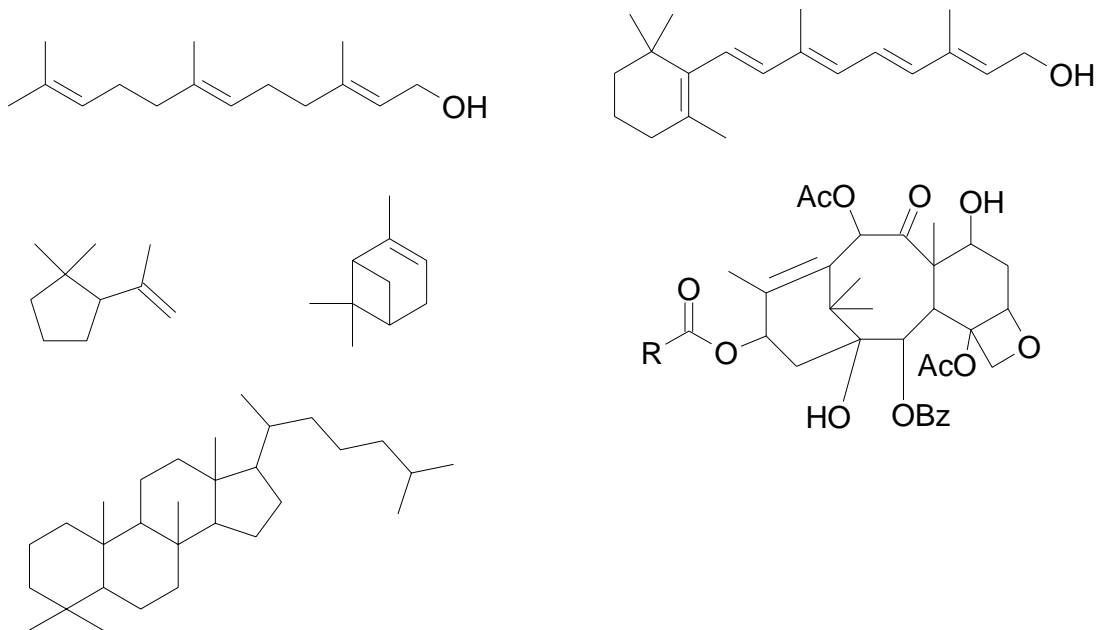
28-3. Что собой представляет переходное состояние или реакционный интермедиат в приведенной выше реакции гидролиза амидной связи?

28-4. Предложите стабильный АПС, пригодный для замещения ПС. Помните, что АПС должен быть стабильным и схожим с ПС по структуре.

Задача 29. Строительный материал природы

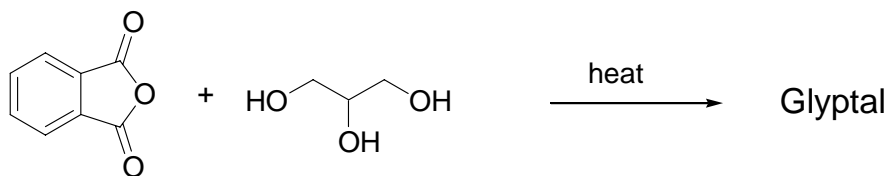
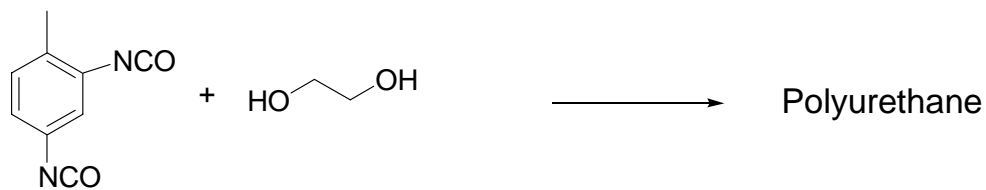
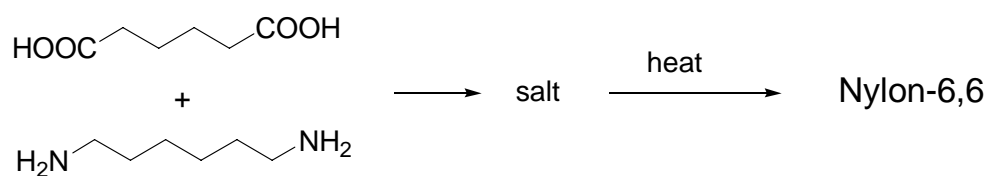
Натуральный каучук – это полимер, построенный из изопреновых звеньев (изопрен – сопряженный диен, 2-метилбутадиен-1,3). Изопрен встречается не только в каучуке, но и в других природных соединениях, называемых терпенами, большинство из которых имеют углеродный скелет, состоящий из изопреновых звеньев, соединенных по типу “голова к хвосту”. Обнаружение этой закономерности – так называемого изопренового правила – оказало большую помощь в установлении структур природных соединений и механизмов их биосинтеза.

29-1. В приведенных ниже структурах терпеноидов выделите отдельные изопреновые звенья.



В химии полимеров мономером называют повторяющееся звено. Звенья объединяются в полимер путем цепной полимеризации или поликонденсации. Ниже приведены примеры подобных реакций.

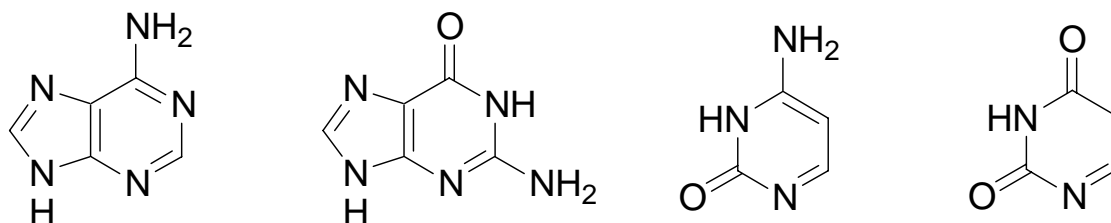
29-2. Нарисуйте повторяющиеся звенья для каждого из приведенных ниже полимеров.



Считается, что для создания аденина, гуанина, цитозина и урацила природа использовала следующий строительный материал: HCN, NH₃ и воду.

Экспериментальное свидетельство возможности такого синтеза было получено Оро в 1960 г.

29-3. Определите происхождение каждого атома углерода и азота при синтезе этих оснований из HCN, NH₃ и H₂O.



Задача 30. Да или нет

30-1. Водород – наиболее распространенный элемент в ядре Солнца.

30-2. Водород – единственный элемент, ядро которого может быть устойчивым без нейтрона. У остальных элементов наличие нейтронов – обязательное требование для устойчивости ядра.

30-3. Число нейтронов в тяжелых ядрах превышает число протонов, потому что электростатическое отталкивание между протонами является дальнедействующим, а сильное взаимодействие между нуклонами – короткодействующим.

30-4. Гелий занимает второе место по распространенности во Вселенной. Мольное отношение ядер водорода (протонов) к ядрам гелия (α -частицам) равно 3:1.

30-5. Первый гелий во Вселенной образовался внутри первой звезды.

30-6. Масса α -частицы равна удвоенной сумме масс протона и нейтрона.

30-7. Во Вселенной нейтральные атомы образовались до рождения первой звезды.

30-8. Аргон был открыт раньше, чем правило октета.

30-9. Открытие Менделеевым периодического закона предшествовало открытию аргона.

30-10. Открытие протона предшествовало открытию электрона.

30-11. Энергия ионизации атома водорода больше энергии связи в молекуле водорода.

30-12. Энтальпия образования $\text{CO}_2(\text{г})$ примерно в два раза больше энтальпии образования $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ потому, что в молекуле углекислого газа два электроотрицательных атома кислорода, а в воде – только один.

Задача 31. Определение молекулярной массы CO_2 по его плотности

Введение

Закон Авогадро (1811) является фундаментальным. На нем основано определение молекулярной массы газа по его плотности. В 1858 г. Канниццаро показал, что молекулярные массы, определенные по плотности газов, могут быть использованы для определения атомных масс. Например, Канниццаро определил, что плотности N_2O , NO , NO_2 по водороду составляют соответственно 22, 15 и 23. Проанализировав большой объем подобных данных, можно определить атомные массы элементов.

Измерение плотностей различных газов привело к еще одному важному открытию. Рэлей и Рамзай открыли аргон, определяя плотность азота (см. задачу 6). И спустя некоторое время таблица Менделеева пополнилась еще одним столбцом. Приведенный ниже эксперимент основан на законе Авогадро и уравнении идеального газа

Реагенты

Сухой лед, вода.

Приборы

Весы с точностью не менее 0.01 г, две колбы объемом 500 мл с боковыми отводами, резиновая трубка, резиновая пробка, алюминиевая фольга, мерный цилиндр, термометр, барометр.

Вопросы

31-1. Предложите два различных метода определения плотности углекислого газа при стандартных условиях, используя в качестве источника газа сухой лед.

31-2. Укажите основные источники ошибок и предложите способы их уменьшения.

31-3. Рассчитайте молекулярную массу углекислого газа

1) исходя из его плотности по воздуху

2) с помощью уравнения состояния идеального газа

Часть А

1. Запишите температуру окружающего воздуха (T) и атмосферное давление (p).

2. Взвесьте колбу. Запишите массу m_1 , определяемую по формуле:

$$m_1 = m(\text{колбы}) + m(\text{воздуха}) \quad (1)$$

3. Поместите сухой лед в колбу и дождитесь, пока он полностью сублимируется. Поместите в колбу термометр и неплотно прикройте отверстие фольгой. Дождитесь, пока углекислый газ в колбе не примет температуру окружающего воздуха. Протрите внешнюю сторону колбы от сконденсировавшейся влаги и взвесьте колбу. Запишите значение массы m_2 .

$$m_2 = m(\text{колбы}) + m(\text{CO}_2) \quad (2)$$

4. Закройте боковой отвод колбы резиновой пробкой. Наполните колбу водой до краев и измерьте объем налитой воды мерным цилиндром. Так вы узнаете объем, который занимал углекислый газ в колбе (V). Рассчитайте массу воздуха, $m(\text{воздуха})$, занимающего такой объем при условиях эксперимента. Примите, что воздух имеет следующий состав: 78% азота, 21% кислорода, 1% аргона. Моль воздуха весит 29.0 г. Рассчитайте $m(\text{колбы})$ из уравнения (1), зная $m(\text{воздуха})$. Затем рассчитайте $m(\text{CO}_2)$ из уравнения (2), зная $m(\text{колбы})$.

5. Рассчитайте молекулярную массу углекислого газа, зная $m(\text{CO}_2)$ и $m(\text{воздуха})$.

$$M(\text{CO}_2) = 29.0 m(\text{CO}_2) / m(\text{воздуха})$$

6. Рассчитайте молекулярную массу углекислого газа с использованием уравнения состояния идеального газа.

$$pV = [m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2)] RT$$

Часть В

1. Соедините боковые отводы двух колб резиновой трубкой. Поднимите одну колбу и поместите в нее достаточно большое количество сухого льда. Закройте

верхнюю колбу резиновой пробкой и подождите, пока углекислый газ заполнит нижнюю колбу.

2. Отсоедините нижнюю колбу от резинового шланга, закройте все отверстия фольгой и взвесьте. Преимущество такого способа в том, что газ, попадая в нижнюю колбу, уже имеет комнатную температуру и атмосферное давление.

3. Определите объем и массу колбы так же, как и в части А.

4. Повторяйте измерения до воспроизводимости значения массы CO_2 в колбе.

5. Определите молекулярную массу углекислого газа так же, как в части А.

Задача 32. Определение молекулярной массы вещества по понижению температуры замерзания растворителя

Введение

В 19 веке для определения молекулярной массы газообразных веществ использовали точные измерения их плотности. Для жидких и твердых веществ измерения основывались на коллигативных свойствах растворов. Данный эксперимент продемонстрирует вам, как в 19 веке определяли молекулярные массы неизвестных веществ и устанавливали их молекулярные формулы по известной брутто-формуле. Коллигативные свойства растворов также можно использовать для проверки теории электролитической диссоциации Аррениуса.

Реагенты

Лед, хлорид натрия, неизвестное вещество А (глюкоза), неизвестное вещество В (сахароза)

Приборы

Цифровой термометр или термометр Бекмана с точностью не ниже $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, химический стакан, пробирка, проволока.

Методика

1. В стакане смешайте достаточное количество хлорида натрия со льдом, так, чтобы температура смеси составляла $-8 \sim -10^{\circ}\text{C}$. Если необходимо, добавьте еще льда или соли.

2. В пробирку (диаметр 2-3 см) прилейте немного воды. Поместите в пробирку термометр и проволоку для перемешивания. Поместите нижнюю половину пробирки в смесь соли и льда и в течение десяти минут следите за показаниями термометра, энергично перемешивая воду проволокой. Температура сначала резко упадет, а потом постепенно поднимется до температуры замерзания, после чего перестанет изменяться. Откалибруйте термометр по температуре замерзания воды в пробирке (0 °С).

3. Приготовьте растворы хлорида натрия с концентрациями 1.00 М и 2.00 М. Определите температуры их замерзания как описано выше. По трем точкам (вода и два раствора соли с различной концентрацией) постройте график зависимости температуры замерзания раствора от концентрации. Определите криоскопическую константу воды K_f и изотонический коэффициент Вант-Гоффа i для хлорида натрия.

$$-\Delta T_f = K_f m i$$

4. Приготовьте растворы неизвестных веществ А и В в воде (20 г / 80 мл). Определите температуру замерзания этих растворов и рассчитайте их молярные концентрации.

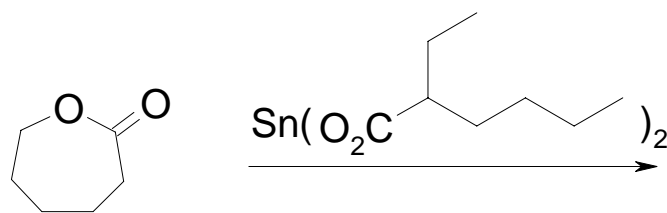
5. Зная молярные концентрации и массы растворенных веществ, рассчитайте молекулярные массы веществ.

6. Элементный и химический анализы соединений А и В показали, что они являются углеводами и имеют одинаковый (в пределах ошибки эксперимента) элементный состав: С: 40~42%, Н: 6~7%, О: 51~54%. Предложите молекулярные формулы этих соединений.

Задача 33. Определение молярной массы полимера титриметрическим методом

Введение

Поликапролактон (ПКЛ) – биоразлагаемый полимер с низкой температурой плавления (~60 °С). Основным методом его получения является каталитическая полимеризация ϵ -капролактона с раскрытием цикла под действием 2-этилгексаноата олова(II).

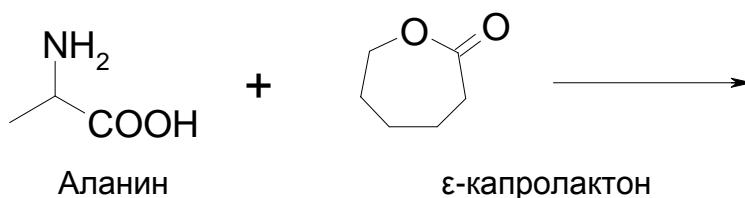


ε-капролактон

ПКЛ полностью разлагается микроорганизмами. Более того, низкая температура плавления полимера позволяет получать биоразлагаемые композитные материалы. Например, ПКЛ, смешанный с крахмалом, используется для изготовления дешевых биоразлагаемых мешков для мусора.

Разложение ПКЛ осуществляется путем гидролиза эфирных связей даже при физиологических условиях, что позволяет использовать его как биоматериал для имплантантов. Эксперименты подтвердили его безопасность для человека, что позволяет использовать его для наложения швов, доставки лекарств к определенным органам. Лекарства, помещенные в капсулы из ПКЛ, постепенно и направленно попадают в определенный орган.

Недавно было обнаружено, что полимеризация ε-капролактона значительно ускоряется в присутствии природных аминокислот. Таким образом, биосовместимость и безопасность ПКЛ для организма делают его пригодным для разнообразных медицинских и фармацевтических целей.



Аланин

ε-капролактон

В данной работе вам предстоит провести четыре опыта по полимеризации ε-капролактона в различных условиях и получить полимеры с разной степенью полимеризации. Поскольку степень полимеризации полученных вами образцов будет невелика, и каждая молекула полимера имеет концевую карбоксильную группу, то можно определить степень полимеризации с помощью обычного кислотно-основного титрования. Основная проблема такого способа состоит в подборе растворителя. К счастью, для ПКЛ подходящий растворитель существует. ПКЛ можно оттитровать раствором щелочи в системе изопропиловый спирт/диоксан, используя в качестве индикатора 1% раствор

фенолфталеина в пиридине. Среднюю молярную массу полимера M_n можно найти по формуле:

$$M_n = \text{масса образца полимера} / \text{число молей концевых групп}$$

Степень полимеризации в каждом образце (DP) рассчитывается по формуле.

$$DP = M_t / M_0,$$

где M_t – молярная масса в момент времени t , M_0 – молярная масса мономера.

Реагенты

L-аланин, ϵ -капролактон, KOH, тетрагидрофуран (THF), метанол, изопропиловый спирт, диоксан, 1% раствор фенолфталеина в пиридине

Приборы

Весы с точностью не ниже 0.01 г, четыре колбы объемом 50 мл, четыре химических стакана объемом 250 мл, пробирки, бюретка объемом 50 мл, пипетка Пастера, масляная баня, электрическая плитка с магнитной мешалкой, вакуумная печь, микровесы.

Часть 1. Полимеризация

1. В каждую из четырех 50 мл круглодонных колб поместите 0.13 г (1.5 ммоль) L-аланина, 5.13 г (45 ммоль) ϵ -капролактона и нагревайте, перемешивая при 160 °C на масляной бане. Соедините колбы с источником азота для спуска давления во время нагревания.
2. Нагревайте колбы в течение соответственно 1, 5, 12 и 24 часов и охладите их до комнатной температуры. Растворите смесь в 5 мл тетрагидрофурана и осадите полимерный продукт, добавив раствор к 80 мл смеси метанол-вода (4:1 по объему).
3. Отфильтруйте осадок и высушите в вакуумной печи в течение нескольких часов. Взвесьте высушенные полимеры.

Часть 2. Титрование щелочью

1. Приготовьте стандартный раствор KOH (примерно 0.008 M) в смеси изопропиловый спирт/диоксан (1:4 по объему).
2. Растворите каждый полимерный образец в 5.0 мл смеси изопропиловый спирт/диоксан (1:4 по объему). Добавьте 4 капли 1% раствора фенолфталеина в

1.0 мл аликвоту каждого раствора и оттитруйте стандартным раствором КОН. Повторите титрование несколько раз.

3. Рассчитайте среднюю молярную массу полимера (г/моль) в каждом из образцов.

Вопросы

Предположим, что после нагревания в течение 24 часов весь мономер превратился в полимер и весь аланин оказался включенным в полимер.

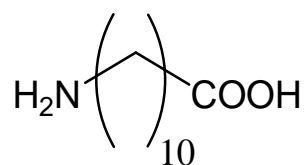
33-1. Какова структура продукта реакции аланина с капролактоном? Объясните смысл титрования полимера раствором щелочи.

33-2. Заполните таблицу

	1 час	2 часа	5 часов	24 часа
выход полимера (г)				
объем раствора КОН (мл)				
количество КОН (ммоль)				
количество полимера (ммоль)				
молярная масса полимера (г/моль)				
степень полимеризации				

33-3. Напишите структурную формулу каждого образца полимера. Повторяющиеся звенья заключите в скобки, как показано в примере:

Пример.

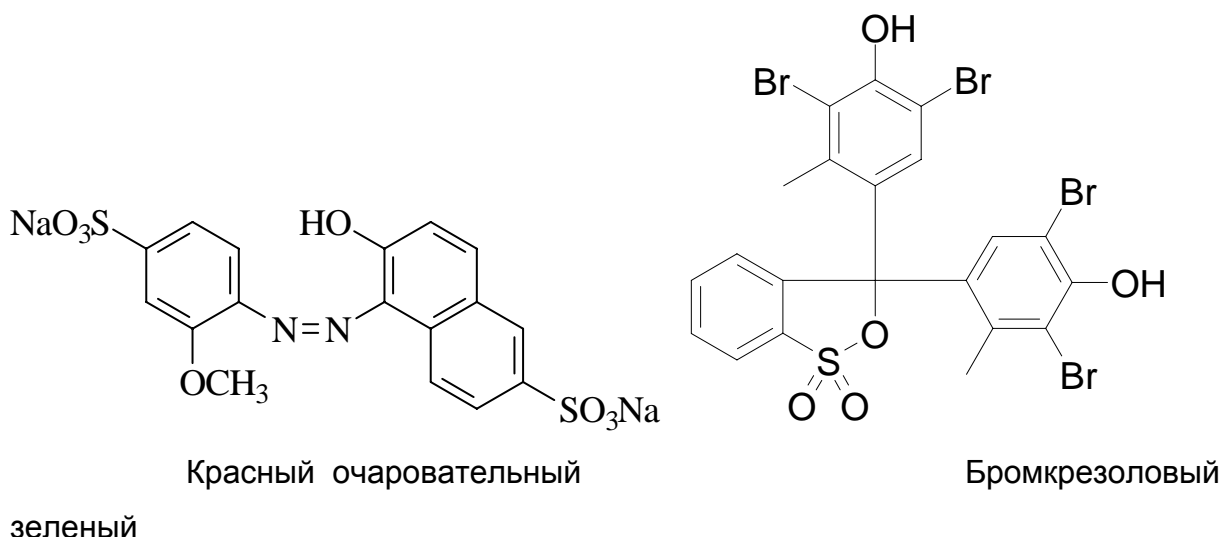


11-аминоундекановая кислота

Задача 34. Разделение и определение красителей методами колоночной хроматографии и спектрофотометрии

Введение

Вам будет выдано небольшое количество жидкости для анализа, представляющей собой раствор смеси красителей красного очаровательного ($C_{17}H_{12}N_2O_8S_2Na_2$) и бромкрезолового зеленого ($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$) в их основной форме. Аликвоту поместите на небольшую хроматографическую колонку, представляющую собой пипетку Пастера, наполненную силикагелем. Красители разделяются пошаговым элюированием растворителями, перечисленными в таблице 1. Вы должны выбрать два растворителя, которые, по вашему мнению, должны дать наилучший результат. Разбавьте растворы до известного объема и определите их концентрации спектрофотометрическим методом.



Реагенты

Красный очаровательный	твердый
Бромкрезоловый зеленый	твердый
Соляная кислота	$\omega(HCl)$ 35%
Триэтиламин	
Метанол	
Этилацетат	

Приборы

Спектрофотометр, аналитические весы, кювета (10 мм), 12 мерных колб объемом 10 мл и две мерные колбы объемом 50 мл, два 50 мл химических стакана, три 2 мл пипетки Пастера, микропипетка объемом 100 мкл, пипетатор

Часть 1. Приготовление опорных растворов красителей

Растворы этих красителей довольно быстро разлагаются, поэтому их нужно использовать свежеприготовленными.

1. Бромкрезоловый зеленый. Точную навеску красителя 300 мг растворите в этилацетате в 50 мл мерной колбе и добавляйте триэтиламин до образования пурпурного раствора основной формы красителя. Доведите до метки этилацетатом.

2. Красный очаровательный. Точную навеску красителя (100 мг) растворите в 30 мл метанола в 50 мл мерной колбе и по каплям добавляйте триэтиламин до полного растворения красителя. Доведите до метки метанолом. *Примечание:* краситель следует предварительно очистить следующим образом: растворите натриевую соль красителя в метаноле, отфильтруйте раствор и добавьте избыток концентрированной соляной кислоты. Через 30 минут отфильтруйте выпавший осадок протонированной формы.

Часть 2. Приготовление стандартных растворов красителей

В мерных колбах объемом 10 мл приготовьте пять стандартных растворов красителей разбавлением опорного раствора соответствующими растворителями. К стандартным растворам красного очаровательного добавьте 3-4 капли соляной кислоты для получения кислотной формы красителя. Концентрация стандартных растворов должна варьироваться от 1/10 до 9/10 концентрации соответствующего опорного раствора.

Часть 3. Построение калибровочных графиков

Постройте калибровочные графики зависимости интенсивности поглощения раствора от концентрации ($\rho_{\text{рт}}$) для каждого красителя.

Часть 4. Приготовление хроматографической колонки

В узкую часть пипетки Пастера объемом 2 мл поместите небольшой кусочек стеклянной ваты. Наливайте в пипетку взвесь силикагеля в этилацетате до образования слоя силикагеля высотой 4-5 см.

Часть 5. Колоночная хроматография

1. Поместите в колонку аликвоту исследуемого раствора объемом 40 мкл.
2. Сполосните стенки колонки небольшим объемом выбранного вами элюента, пропустите элюент через колонку и соберите элюат в мерную колбу объемом 10 мл, содержащую 2-3 капли триэтиламина.
3. Пропустите через колонку второй выбранный вами элюент и соберите элюат в другую мерную колбу объемом 10 мл, содержащую 3-4 капли концентрированной соляной кислоты.
4. Соответствующими элюентами доведите растворы до метки.
5. С помощью калибровочных графиков определите концентрации и массы красителей (мг) в выданном вам растворе.

Таблица 34-1. Предлагаемые элюенты

№ элюента	набор I	набор II
1	этилацетат	метанол
2	метанол	этилацетат
3	этилацетат – HCl (конц.) (200:1 по объему)	метанол – HCl (200:1 по объему)
4	этилацетат – триэтиламин (200:1 по объему)	метанол – триэтиламин (200:1 по объему)
5	метанол – HCl (200:1 по объему)	этилацетат – HCl (200:1 по объему)
6	метанол – триэтиламин (200:1 по объему)	этилацетат – триэтиламин (200:1 по объему)

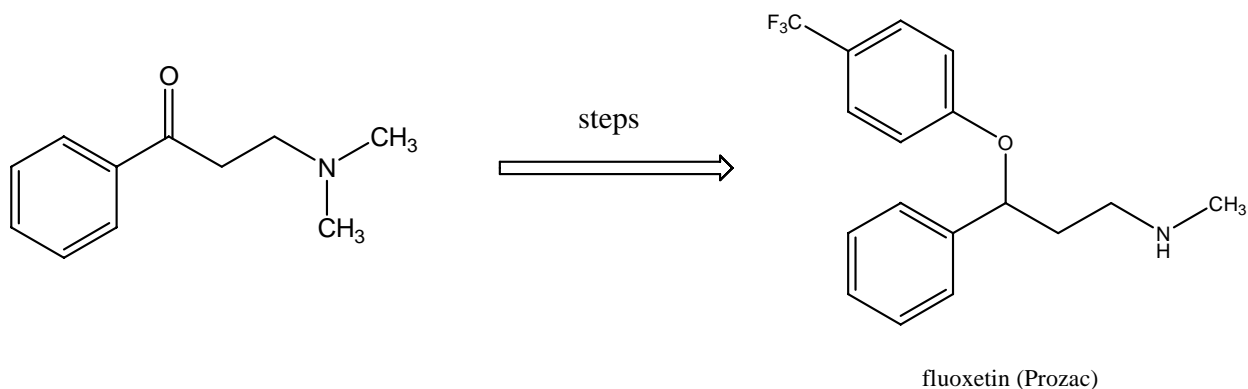
Вопросы

- 34-1. Каковы концентрации (ppm) красителей в выданном вам образце?
- 34-2. Исходя из структуры красителей, какое вещество следует элюировать первым? Какой элюент вы бы использовали? Ответ поясните. Учтите, что разделение проводится в колонке с нормальной фазой.
- 34-3. Какой краситель следует элюировать вторым? Какой элюент вы бы использовали? Ответ поясните.

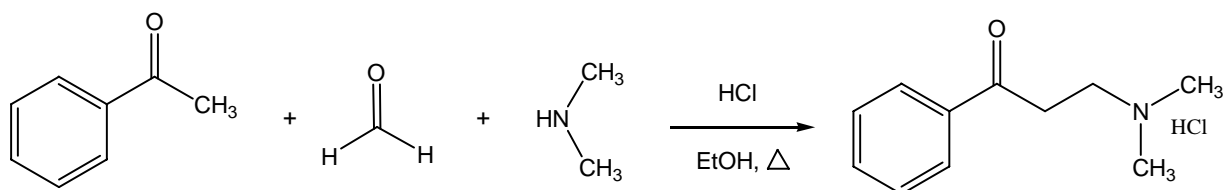
Задача 35. Синтез гидрохлорида β-диметиламинопропиофенона

Введение

Прозак – известный антидепрессант. Его активное вещество – флуоксетин, который синтезируют в четыре стадии из β-диметиламинопропиофенона:



Реакции, протекающие между тремя и более реагентами в одну стадию, называют многокомпонентными. Многие реакции этого типа могут быть использованы для синтеза лекарственных средств. Примером служит реакция Манниха, с помощью которой можно синтезировать β-диметиламинопропиофенон из параформальдегида, гидрохлорида диметиламина и ацетофенона



Реагенты

ацетофенон

концентрированная соляная кислота

гидрохлорид диметиламина

параформальдегид

этанол, диэтиловый эфир

гексан

метанол

этилацетат, NaHCO_3 , ацетон

KMnO_4 , ZnCl_2

FeCl_3 , AgNO_3

NaOH , NH_3

2,4-динитрофенилгидразин, концентрированная серная кислота

Оборудование

круглодонная колба на 25 мл, колба Эрленмейера на 50 мл, магнитная мешалка, термометр, асбестовая сетка, песок, штатив, лапка с креплением, аппарат для измерения температуры плавления, капилляры, обратный холодильник, шланг, воронка Бюхнера с колбой, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, мензурка на 100 мл, пластинки для ТСХ (силикагель 60 F_{254} , толщина слоя 250 мкм, на стеклянном носителе), микрошприц, камера для проявления с крышкой, УФ лампа.

Методика

В круглодонную колбу на 25 мл поместить 2 мл ацетофенона, 0.65 г гидрохлорида диметиламина и 1.76 г параформальдегида. Добавить 4 мл 95% этанола и 40 мкл концентрированной HCl . Смесь нагревать два часа на песочной бане при 120 °С с обратным холодильником и магнитной мешалкой. Медленно охладить до 50-80 °С и перелить в колбу Эрленмейера (не использовать пипетку, т.к. вещество склонно к кристаллизации). Добавить 16 мл ацетона и охладить до комнатной температуры. Тщательно перемешать стеклянной палочкой. Охладить на ледяной бане для завершения кристаллизации. Отфильтровать на воронке Бюхнера и промыть осадок 4 мл ацетона. Сушить под вакуумом не менее 20 мин. Взвесить продукт и определить температуру плавления.

Экстракция свободного амина: растворить 0.1 г продукта в дистиллированной воде и перенести в делительную воронку. Добавить диэтиловый эфир. Нейтрализовать водный слой раствором NaHCO_3 , контролируя рН индикаторной бумагой. Отделите органическую фазу и проведите ее ТСХ. Элюент: смесь этилацетат – гексан (2:1 по объему) или этилацетат – метанол (2:1 по объему).

Качественные реакции

Проведите с полученным веществом следующие реакции и запишите свои наблюдения.

1) Тест Байера (перманганат калия) на кратные связи

30 мг продукта растворяют в 2 мл воды и по каплям добавляют 0.1 М раствор KMnO_4 .

2) Тест Лукаса на спиртовую группу

Приготовить реагент Лукаса: растворить 136 г хлорида цинка в 89 мл концентрированной соляной кислоты при охлаждении на ледяной бане. В пробирку поместить 30 мг вещества и добавить 2 мл реагента Лукаса. Записать время, необходимое для появления нерастворимого алкилхлорида в виде слоя или эмульсии.

3) Хлорид железа – тест на фенолы

30 мг продукта растворить в 2 мл воды или смеси воды с этанолом и добавить 3 капли 2.5% раствора хлорида железа. Большинство фенолов дают красное, синее, зеленое или пурпурное окрашивание, енолы – красное, фиолетовое или желто-коричневое окрашивание.

4) Реактив Толленса (аммиачный раствор оксида серебра) – тест на альдегиды

В пробирку налить 2 мл 5% раствора нитрата серебра и одну каплю 10% раствора гидроксида натрия. Добавлять 2 М раствор аммиака по каплям, хорошо перемешивая, до полного растворения темного осадка оксида серебра. Добавить 1 каплю (если жидкость) или 30 мг твердого вещества, перемешать встряхиванием и оставить на 20 мин при комнатной температуре. Если ничего не произошло, нагреть на водной бане до $35\text{ }^\circ\text{C}$ в течение пяти минут.

5) 2,4-динитрофенилгидразин – тест на альдегиды и кетоны

Приготовить реагент: для этого 3 г 2,4-динитрофенилгидразина растворить в 15 мл концентрированной серной кислоты и, хорошо перемешивая, прилить раствор к смеси 20 мл воды и 70 мл 95% этанола. 100 мг твердого вещества растворить в 2 мл 95% этанола и прилить к 2 мл реагента. Сильно взболтайте смесь и, если осадок не выпал сразу, оставьте на 15 мин.

Результаты

Продукты и реагенты (приведите расчеты)

Реагент (название)	M , г/моль	масса (объем)	n , ммоль	эквивалент	физические свойства
продукт: $M =$ _____ г/моль Масса: _____ г Выход: _____ %					

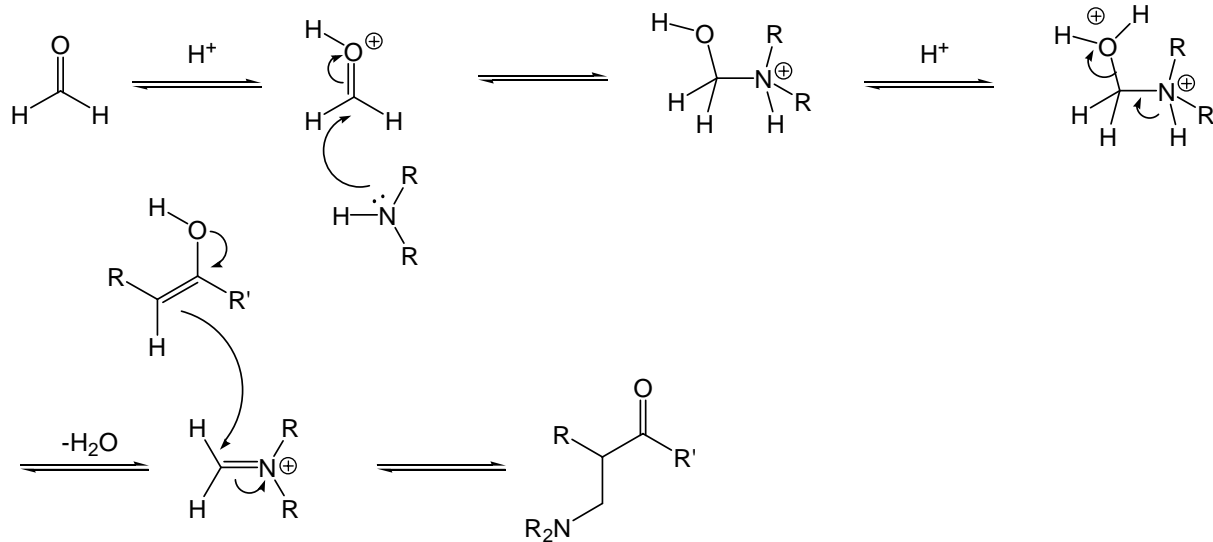
Температура плавления: _____ °С (наблюдаемая)
_____ °С (литературные данные)

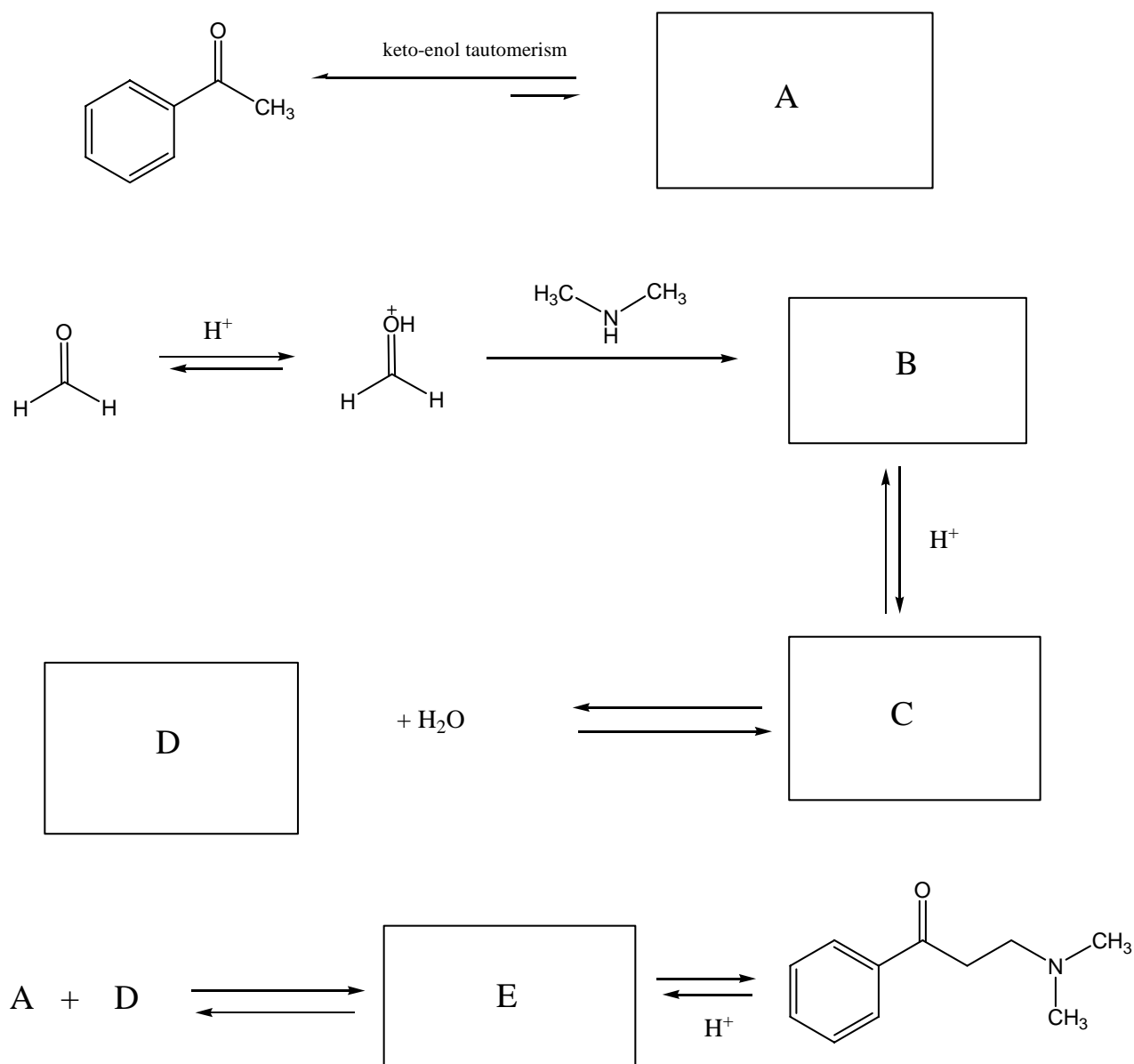
Запишите значения R_f , размер и форму каждого пятна, приведите расчеты

реагент	результат теста	
	наблюдаемый	ожидаемый
1) $KMnO_4$		
2) HCl , $ZnCl_2$		
3) $FeCl_3$		
4) $AgNO_3$ / $NaOH$ / NH_3		
5) 2,4-динитрофенилгидразин		

Вопрос

Ниже приведен общий механизм реакции Манниха. Аналогичным образом запишите рассмотренную реакцию постадийно, приведите механизмы (с указанием направлений атаки или перегруппировки) всех использованных реакций.

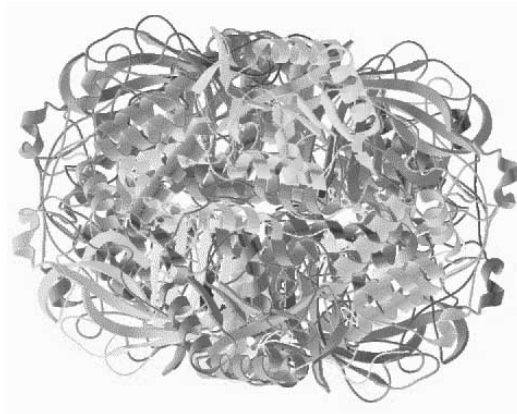




Задача 36. Ферментативная кинетика каталазы

Катализ – одно из центральных понятий в химии и биологии, особенно в биологических и промышленных процессах. Ферменты – это катализаторы биологических процессов. В данной задаче исследуется кинетика разложения перекиси водорода ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$) каталазой картофеля. Анализ основан на кинетическом уравнении Михаэлиса-Ментен. Каталаза известна как фермент, очень сильно ускоряющий реакцию. Одна молекула каталазы может расщепить до 40 миллионов молекул перекиси в секунду. Такая высокая скорость реакции необходима для удаления активного кислорода, чтобы предохранить компоненты клеток от окислительного действия. Ниже изображена трехмерная

структура каталазы *E. coli*, определенная с помощью рентгеноструктурного анализа.



Количество образовавшегося кислорода может быть определено измерением объема или давления в закрытом сосуде. Скорость реакции – это количество кислорода, выделенное в единицу времени.

Фермент (E) соединяется с субстратом (S), образуя фермент-субстратный комплекс (ES) с константой скорости k_1 . ES может разложиться обратно на E и S с константой k_2 или образовать продукт (P) с константой k_3 . Применяя метод квазистационарных концентраций, получим:

$$d[ES] / dt = k_1([E]_{\text{tot}} - [ES])[S], \text{ где } [E]_{\text{tot}} = [E] + [ES]$$

$$-d[ES] / dt = k_2[ES] + k_3[ES]$$

$$[S]([E]_{\text{tot}} - [ES]) / [ES] = (k_2 + k_3)/k_1$$

Величину $(k_2 + k_3)/k_1$ называют константой Михаэлиса K_M .

$$[ES] = [E][S] / (K_M + [S]).$$

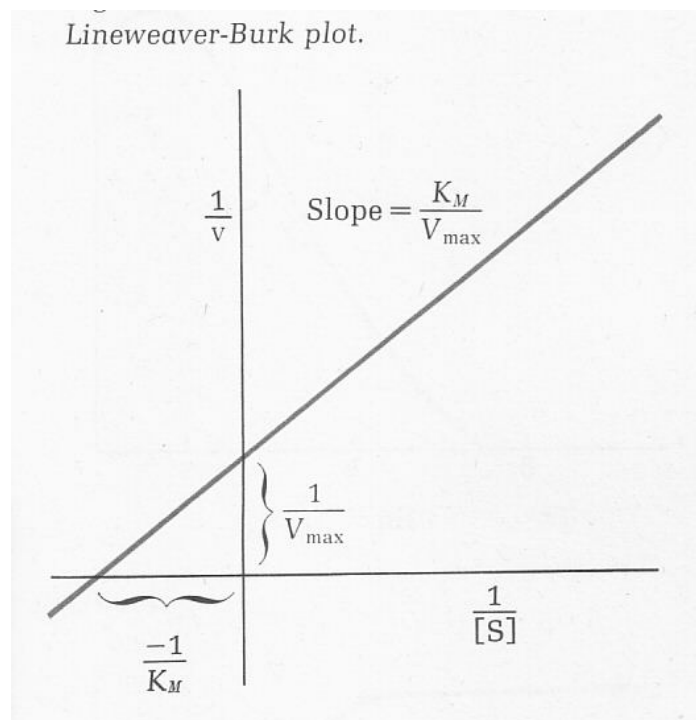
$$v = k_3[ES] - \text{ скорость реакции}$$

Если весь фермент переходит в ES, то v будет иметь максимальное значение $v_{\text{max}} = k_3[E]_{\text{tot}}$. Из этих уравнений получаем уравнение Михаэлиса-Ментен:

$$v = v_{\text{max}}[S] / (K_M + [S])$$

Очевидно, K_M это значение $[S]$, при котором $v = v_{\text{max}}/2$. Уравнение Михаэлиса-Ментен имеет линейную форму в двойных обратных координатах (см. рис.):

$$1/v = (K_M / v_{\text{max}}) (1/[S]) + 1/v_{\text{max}}$$

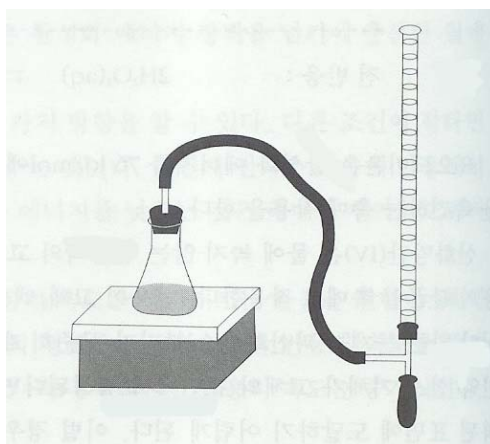


Реагенты

Перекись водорода, свежий картофель, каталаза известной концентрации.

Оборудование

миксер, ледяная баня, водяная баня



Методика

1. Приготовьте 0.5, 1, 2, 3, 4, 6% растворы перекиси водорода, разбавив 30% раствор деионизированной водой.
2. Сделайте картофельную выжимку, перемешивая мелко нарезанные куски картофеля с равной массой воды, отделите жидкую фазу. Охладите на ледяной бане.

3. Добавьте 2 мл выжимки к 30 мл разбавленного раствора перекиси водорода и перемешайте. Для проверки используйте 30 мл деионизированной воды.
4. Измерьте объем выделенного кислорода, с помощью установки, нарисованной выше. Определите время, за которое выделяется фиксированный объем (например, 20 мл) газа по поднятию мыльной пленки.
5. Повторите опыт для 6% перекиси, предварительно прокипятив выжимку в течение 10 минут для денатурации фермента.
6. В том случае если доступна чистая каталаза известной концентрации (например, 1 мкМ), повторите для нее все эксперименты.

Вопросы

- 36-1. Рассчитайте молярную концентрацию перекиси водорода, [S].
- 36-2. Рассчитайте число молей кислорода, выделявшееся в каждом случае.
- 36-3. Рассчитайте v для каждого [S].
- 36-4. Постройте график зависимости v от [S] и проверьте, достигается ли максимальная скорость.
- 36-5. Постройте график в двойных обратных координатах, определите K_M и V_{max} .
- 36-6. Если известна $[E]_{tot}$, рассчитайте k_3 . Сколько молекул перекиси разлагает одна молекула каталазы в секунду?

Ответы

Задача 1

- 1-1. 10^{10} К.
- 1-2. $7 \cdot 10^8$ К.
- 1-3. 300 000 лет.
- 1-4. 3 млн. лет
- 1-5. 100 К
- 1-6. 10 К
- 1-7. $a \rightarrow f \rightarrow d \rightarrow h \rightarrow i \rightarrow c \rightarrow g \rightarrow j \rightarrow e \rightarrow b$

Задача 2

- 2-1. 240 м/с.
- 2-2. $7.5 \cdot 10^{-18}$ м³/с.
- 2-3. $7.5 \cdot 10^{-18}$ с⁻¹; 4.2 млрд. лет.
- 2-4. $3.1 \cdot 10^{19}$ м = 3300 св. лет.

- 2-5. 920 м/с.
2-6. $3.2 \cdot 10^{13}$ м = 1.2 св. сут.

Задача 3

- 3-1. $6.9 \cdot 10^{-21}$ Дж.
3-2. $\Delta E = E_1 - E_0 = 7.66 \cdot 10^{-23}$ Дж.
3-3. 107 К.

Задача 4

- 4-1. 189 моль/см³.
4-2. 1) 0.003%; 2) 3%; 3) $1 \cdot 10^{-10}$ %.
4-3. $1.6 \cdot 10^7$ К.

Задача 5

- 5-2. 0.89.
5-3. 11.2 км/с.
5-4. N₂ – 470 м/с, Н – 2500 м/с.
5-5. Юпитер, Венера, Марс, Земля, Плутон
5-7. He < H₂ < N₂ < O₂ < CH₄.

Задача 6

- 6-1. Гипотеза Праута (1816): все элементы состоят из водорода.
6-3. 28.142.
6-5. 28.164.
6-8. 1.4.
6-9. (4).
6-10. 18 кг.
6-11. He – 5, Ne – 1, Ar – 3, Kr – 4, Xe – 2.

Задача 7

- 7-1. $1.3 \cdot 10^{-5}$ М; $5.7 \cdot 10^{-7}$ М.
7-2. $1.3 \cdot 10^{-5}$ М; 2.7%.
7-3. $5.7 \cdot 10^{-7}$ М; 0.11%.
7-4. 2.2% для Cl⁻, 0.013% для Br⁻.
7-5. AgBr.
7-6.

V, мл	% Br в растворе	% Br в осадке	% Cl в растворе	% Cl в осадке	% Ag в растворе	% Ag в осадке
100	0.18	99.8	99.9	0.11	0.07	99.9

200	0.007	100	4.0	96	2.0	98.0
300	0.0005	100	0.3	9.7	33.3	66.7

Задача 8

- 8-1. а) $6.54 \cdot 10^{-15}$ г;
 б) $1.40 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
 в) $5.94 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.
- 8-2. $6.025 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.
- 8-3. $6.058 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Задача 9

- 9-2. 1083 Кл.
- 9-3. $6.760 \cdot 10^{21}$.
- 9-4. $1.051 \cdot 10^{-21}$ г.
- 9-5. $6.046 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.
- 9-6. 0.4%.
- 9-7. 0.011 г.

Задача 10

- 10-1. а) K_{eq} и ΔG ; б) ΔH ; в) ΔS ; г) K_{eq} ; д) ΔG ; е) ΔH .
- 10-2. 0.56 ккал/моль, 1.52 ккал/моль.
- 10-3. 17.6 ккал/моль, 16.4 ккал/моль.
- 10-5. < 210 К.

Задача 11

- 11-2. $BF_3 > BCl_3 > BBr_3$.
- 11-3. $BF_3 > BCl_3 > BBr_3$.
- 11-4. BF_3 .
- 11-5.

BF_3	BCl_3	BBr_3
-31.7	-39.5	-44.5

Задача 12

- 12-1. 0.20 М.
- 12-2. $[Fe^{2+}]$ изменяется в 100 раз.
- 12-3. 4.75.
- 12-4. 0.143 М.
- 12-5. 4.90

Задача 13

- 13-1. 77.15 кДж/моль.
- 13-2. $1.7 \cdot 10^7$.
- 13-3. $4.9 \cdot 10^{-13}$.
- 13-4. $2.9 \cdot 10^{-4}$ М.
- 13-5. 1.065 В.
- 13-6. 0.077 М.

Задача 14

- 14-3. $7.76 \cdot 10^{-9}$ моль.
- 14-4. 25.7.

Задача 15

- 15-2. 28.7 г NaN_3 , 40,4 г KNO_3 .
- 15-5. 26 г.

Задача 16

- 16-1. -198.7 Дж/К.
- 16-3. $+111$ Дж/К.
- 16-4. $1.73 \cdot 10^{-33} \text{ с}^{-1}$, $1.32 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$.
- 16-5. $7.92 \cdot 10^{-3}$ моль.
- 16-6. 2 моль.
- 16-7. 244 кДж/моль.

Задача 17

- 17-1. 8 Si, 16 O.
- 17-9. $1.9 \cdot 10^{12}$.

Задача 18

- 18-2. Диамагнитный.
- 18-4. Гидрофобность углеводородных цепей.
- 18-5. а.
- 18-6. b, d.
- 18-7. б.

Задача 23

- 23-1. 50%; 223 атм.
- 23-2. 18.7%; -4.7 °С.
- 23-3. Водородные связи.

Задача 24

24-1. 10^{28} ; H_2O – 6; углеводы – 7.

24-2. $8 \cdot 10^{-6}$ м.

24-3. $2 \cdot 10^{-10}$ м.

24-4. $3 \cdot 10^{-10}$ м.

24-5. $2 \cdot 10^{-10}$ м.

Задача 25

25-1. 0.0022 М.

25-2. $5.6 \cdot 10^{-9}$ м.

25-3. $1.8 \cdot 10^{-8}$ м.

25-4. $5.7 \cdot 10^{-9}$ м.

25-5. 600.

25-7. 10.

25-8. 1100

Задача 26

26-1. Осмотическое давление.

26-2. $3.2044 \cdot 10^{-15}$ Дж.

26-3. 67439; 74 ppm.

26-4. $3.2 \cdot 10^{-7}$ атм.

Задача 28

28-1. 41.6 кДж/моль.

28-2. $1 \cdot 10^7$.

Задача 30

Истинно: 2, 3, 7, 8, 9, 11.