

О Л И М П И А Д Ы



ХИМИЯ

Международная олимпиада
в Москве



Дрофа

**В. В. Лунин, В. В. Еремин
А. К. Гладили**

ХИМИЯ

**Международная
олимпиада в Москве**



**МОСКВА
Д р о ф а**

2011

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72
Х46

Авторы-составители:
В. В. Лунин, В. В. Еремин, А. К. Гладилин

**Химия. Международная олимпиада в Моск-
Х46 ве / авторы-составители : В. В. Лунин, В. В. Ере-
мин, А. К. Гладилин. — М. : Дрофа, 2011. —
333, [3] с. ; 4 л. цв. вкл. — (Олимпиады).**

ISBN 978-5-358-06297-9

В пособии представлены задачи и решения Московской междуна-
родной химической олимпиады школьников.

Сборник адресован учащимся 8—11 классов, интересующим-
ся химией, а также преподавателям и студентам вузов.

**УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72**

В данном пособии представлены задачи и решения Московской международной химической олимпиады школьников (МХО), которая состоялась в июле 2007 г.

МХО — это высший уровень химических олимпиад, своего рода «чемпионат мира» по химии. Она проводится ежегодно, и в ней участвуют лучшие юные химики со всего мира, более чем из 60 стран. Каждая страна посылает на олимпиаду команду, состоящую из 4 человек — победителей национальных олимпиад по химии.

Интересна история МХО. Она была основана в 1968 г. в Чехословакии. Это было время «пражской весны», когда руководство страны осуществляло демократические реформы. В обществе, почувствовавшем вкус свободы, возникало много новых идей, и одной из них стала Международная химическая олимпиада. Сначала МХО носила ярко выраженный политический характер: в ней участвовали только социалистические страны. На первую МХО, состоявшуюся 18—21 июня 1968 г. в Праге, были приглашены только Польша и Венгрия. СССР первый раз принял участие только в 3-й МХО, в Венгрии (1970).

Начиная с 1970 г., число стран-участниц постоянно росло. Добавлялись всё новые социалистические страны, с 1975 г. к ним примкнули представители западного мира — Швеция, Бельгия и ФРГ, а в 1980 г. МХО впервые была организована в капиталистической стране — Австрии. После 1991 г. число стран увеличилось сразу на десяток за счёт бывших республик Советского Союза. Уже в новом веке к странам-участницам примкнули Португалия, Исландия, Япония, Армения, Молдова.

Россия впервые принимала МХО в 1996 г., в Москве, на химическом факультете МГУ. По общему признанию, это была одна из лучших олимпиад по уровню организации и творческому подходу к задачам. Нельзя не отметить, что олимпиада 1996 г. состоялась только благодаря помощи Прези-

дента РФ Б. Н. Ельцина, который дал указание правительству найти средства на её проведение.

Московская олимпиада 2007 г. также прошла с огромным успехом. Во главе оргкомитета стоял министр образования А. А. Фурсенко, а президентом олимпиады второй раз подряд был декан химического факультета, академик В. В. Лунин. Более 250 лучших юных химиков из 67 стран соревновались в решении теоретических задач и выполнении химических экспериментов. Все российские школьники завоевали золотые медали (на МХО их получают 10% от числа участников) — на церемонии закрытия их поздравил будущий Президент России Д. А. Медведев. Абсолютное 1-е место занял китайский школьник.

На Международной химической олимпиаде задачи составляет страна-организатор. Московская олимпиада проходила под девизом: «Химия — искусство, наука, развлечение». Этот девиз отражает многообразие химии, её творческий характер и связь с другими науками и способами познания мира. Авторы задач — в основном это были сотрудники химического факультета МГУ — постарались показать всё самое интересное, что есть в современной химии, предложить участникам по-настоящему творческие вопросы, поиск ответа на которые приносит большое интеллектуальное удовольствие. Школьники погружались в мир квантовых эффектов и колебательных реакций, исследовали нанокатализаторы и решали органические «угадайки», изучали геометрические структуры силикатов и анализировали молекулярные механизмы атеросклероза.

Многие вопросы выходят далеко за рамки обычной школьной программы, поэтому для облегчения подготовки за полгода до начала олимпиады были опубликованы тренировочные задания, которые указывают, на какие темы надо обратить особое внимание при подготовке к МХО. В данном сборнике представлены все задания МХО-2007 — теоретические и экспериментальные, тренировочные и основные. Мы решили не разбивать задачи по типам или по разделам химии. Читателям представляется возможность охватить целиком систему заданий олимпиады. Все задачи даны с авторскими решениями. Авторы указаны в начале книги, все материалы приведены с их разрешения.

Мы надеемся, что уникальный методический материал, собранный в этой книге, будет полезен не только будущим участникам Международной химической олимпиады, но и всем, кто так или иначе соприкасается с замечательной наукой химией — школьникам, студентам, учителям, преподавателям вузов, методистам и научным работникам.

Все отзывы, пожелания и замечания просьба направлять по адресу:

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ

Еремину Вадиму Владимировичу

vadim@educ.chem.msu.ru

Составители сборника:

Лунин Валерий Васильевич, декан химического факультета МГУ, академик РАН, профессор

Еремин Вадим Владимирович, профессор химического факультета МГУ, научный руководитель сборной России на МХО

Гладилин Александр Кириллович, профессор химического факультета МГУ, руководитель сборной России на МХО

Авторы задач

- Бабкин И. В.** — подготовительная: № 34, основная: № 1 (эксп.)
- Бачева А. В.** — подготовительная: № 34, основная: № 1 (эксп.)
- Беркович А. К.** — подготовительные: № 25—27, основная: № 8 (теория)
- Валеева Ю. К.** — подготовительные: № 25—27, основная: № 8 (теория)
- Гарифуллин Б. Н.** — подготовительные: № 21—24, основная: № 7 (теория)
- Гармаш А. В.** — подготовительные: № 12—14, 29, 32, основные: № 4 (теория), № 2 (эксп.)
- Гладилин А. К.** — подготовительные: № 21—24, 34, основные: № 7 (теория), № 1 (эксп.)
- Еремин В. В.** — подготовительные: № 1—4, 10, 28, 30, основные: № 1, 3 (теория)
- Карпушкин Е. А.** — подготовительные: № 25—27, основная: № 8 (теория)
- Коробов М. В.** — подготовительные: № 5—8, основная: № 2 (теория)
- Легоцкий С. А.** — основная: № 1 (эксп.)
- Мелик-Нубаров Н. С.** — подготовительные: № 25—27, 34, основные: № 8 (теория), № 1 (эксп.)
- Путляев В. И.** — подготовительные: № 15—17, основная: № 6 (теория)
- Седов И. А.** — подготовительные: № 9, 11
- Серяков С. А.** — подготовительные: № 15—17, основная: № 6 (теория)
- Трушков И. В.** — подготовительные: № 18—20, основная: № 5 (теория)
- Чепраков А. В.** — подготовительные: № 18—20, 33, основная: № 5 (теория)

Предисловие

ЭТО БОЛЬШАЯ ЧЕСТЬ ДЛЯ НАС — ПРИНИМАТЬ УЧАСТНИКОВ 39-Й МЕЖДУНАРОДНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ!

Великий русский писатель Антон Павлович Чехов когда-то сказал: «Национальной науки нет, как нет национальной таблицы умножения». И Международная химическая олимпиада в который раз подтверждает это высказывание! Юные учёные из более чем 60 стран мира приедут в Москву для демонстрации своих теоретических и практических научных знаний, обмена опытом, а главное — объединения своих достижений для развития международной науки.

Проведение международных олимпиад является важным этапом в становлении и развитии системы образования. Во-первых, талантливые школьники получают возможность проявить свои способности, а во-вторых, олимпиады способствуют популяризации научных знаний не только в России (как в принимающей стране), но и во всём мире в целом.

Вся наша повседневная жизнь так или иначе связана с химией. Химическая промышленность представляет собой одну из ведущих отраслей народного хозяйства каждого развитого государства, является его научно-технической и материальной базой. Химия также играет исключительную роль в развитии производственных сил, укреплении обороноспособности государства и обеспечении жизненных потребностей общества. Я уверен, что молодые учёные благодаря Международной химической олимпиаде смогут воплотить свои мечты в реальность, открыть новые возможности для применения химии.

Международная химическая олимпиада — это один из эффективнейших видов научного взаимодействия, а также одно из важнейших направлений системы образования. Министерство образования и науки РФ всегда готово стать не просто наблюдателем, а непосредственным участником этого процесса!

Мы надеемся, что в Москве вы ощутите поистине дружественную и тёплую атмосферу, найдёте новых друзей и внесёте свой вклад в развитие образования и науки!

Успехов в олимпиаде и в профессиональном становлении!

Андрей Александрович Фурсенко
Министр образования и науки РФ

Уважаемые гости, участники и организаторы
39-й Международной химической олимпиады!

В этом году олимпиада будет проводиться в Москве, на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Это знаменательное событие для всех нас, ведь основатель Московского университета Михаил Ломоносов отводил важное место научной деятельности в области физико-химических исследований. Его исследования в этом направлении были изданы лишь в 1904 г., что позволило говорить о нём как о предшественнике Лавуазье. Сегодняшняя олимпиада — это своеобразная дань памяти талантливому учёному и просветителю.

Благодаря Международной химической олимпиаде юные учёные совершенствуют свои знания, получают навыки принятия решений, укрепляют соревновательный дух, самореализовываются. Это не просто научное состязание, это важный этап в становлении молодого человека как личности, способной изменить мир к лучшему.

Московский государственный университет всегда был и остаётся ориентиром в становлении образовательной системы России. В то же время, не стоит забывать о важности совместных учебных и научных проектов. Международная химическая олимпиада выступает плацдармом для налаживания контактов между учёными разных стран.

Форма олимпиад давно используется в российском образовании. Она успела доказать свою эффективность в решении главной задачи для любого вуза — поиске талантливых ребят, умеющих мыслить, самостоятельно принимать решения, продвигать науку вперёд. Кроме того, это говорит о верном стратегическом пути развития системы образования и поиске студентов для многих университетов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова всегда открыт для тех, кому не безразлична судьба образования и науки, для тех, кому научная деятельность стала путеводной звездой!

Надеемся, что вы найдёте здесь новых друзей и получите удовольствие от пребывания в Москве!

Виктор Антонович Садовничий
Ректор Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова

ВЫДЕРЖКИ ИЗ РЕГЛАМЕНТА МЕЖДУНАРОДНОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ (МХО)

§ 1. Цели соревнования

Международная олимпиада школьников по химии (МХО) является соревнованием для учащихся средних школ с целью развития международных контактов в химии. Она предназначена для стимулирования активности школьников, интересующихся химией. МХО помогает усилить дружеские отношения среди молодых людей из разных стран, поощряет международное взаимодействие и понимание.

ОРГАНИЗАЦИЯ МХО

§ 2. Организация и приглашение

1. МХО проводится каждый год, как правило в начале июля, в одной из стран-участниц. Организатор — Министерство образования.

2. Организатор обязан пригласить все страны, участвовавшие в предыдущей МХО. Официальное приглашение об участии в предстоящей олимпиаде должно быть послано странам в ноябре. Приглашённые страны должны подтвердить своё участие в МХО.

3. Другие страны также могут обратиться с просьбой об участии в МХО, но организатор имеет право приглашать страны только с согласия организаторов двух последующих МХО. Новые страны должны послать наблюдателей на две олимпиады подряд, и только после этого школьники этих стран смогут участвовать в МХО.

§ 3. Делегации

1. Делегация каждой страны может состоять из четырёх участников («школьники») и двух сопровождающих лиц («менторы»).

2. Участники не могут быть студентами вузов. Они должны учиться в средней школе. Кроме того, к началу олимпиады возраст участника должен быть меньше 20 лет. Участники должны быть гражданами страны, которую они представляют, или учиться в средней школе этой страны более одного академического года. Все члены делегации должны иметь медицинскую страховку на время олимпиады.

3. Менторы участвуют в работе Международного жюри, и один из них должен быть назначен главой делегации.

4. Страны-участницы, приглашённые организаторами олимпиады и намеревающиеся в дальнейшем участвовать в ней, имеют право включить в делегацию одного научного наблюдателя.

СОРЕВНОВАНИЕ

§ 10. Подготовка к МХО

1. К январю, предшествующему олимпиаде, организатор посылает всем участвующим странам набор тренировочных задач, написанных на английском языке. Тренировочные задания должны быть подготовлены так, чтобы школьники смогли хорошо представить характер и сложность соревнований, включая аспекты безопасности. В тренировочных задачах должны быть освещены темы третьего уровня сложности (см. программу олимпиады). Во всех заданиях используются единицы СИ.

2. Общее число теоретических и практических заданий в наборе тренировочных задач не должно быть меньше 25 и 5 соответственно.

3. Организатор не может дать теоретические задачи третьего уровня сложности более чем из трех областей, из каждой области в тренировочных задачах должны быть представлены минимум 6 заданий. Темы, относящиеся к третьему уровню, могут быть отнесены ко второму уровню, если в формулировку задачи включена достаточная информация (например, формулы, графики, структуры, уравнения).

4. Организатор не может дать на олимпиаде практическое задание с методикой третьего уровня сложности без упоминания её хотя бы в одной практической тренировочной задаче.

5. Тренировочные сборы и другая специальная подготовка, проводимая для группы не более чем 50 учащихся, отбираемых в команду, не должна занимать больше двух недель.

§ 11. Организация МХО

1. Соревнование состоит из двух туров: практического (экспериментального); теоретического.

2. Рабочее время каждого тура — от четырёх до пяти часов. Должен быть по крайней мере один день отдыха между двумя турами.

3. Участники получают всю необходимую информацию на выбранном ими языке и имеют право писать решение на этом языке.

4. После того как менторы получают задания для обсуждения и перевода, не должно быть никаких контактов между менторами и школьниками. Никакая информация о заданиях не должна попасть к участникам прямо или косвенно до или в течение соревнований.

5. В том случае, если организатор не предоставляет участникам микрокалькуляторы, можно пользоваться только непрограммируемыми карманными калькуляторами.

6. Правила безопасности объявляются организатором и должны соблюдаться участниками.

§ 12. Безопасность

1. Во время экспериментального тура участники должны носить лабораторный халат и защитные очки. Участники должны иметь собственные халаты. Остальные средства защиты предоставляются организаторами.

2. При работе с жидкостями каждому участнику должна быть выдана груша или устройство для набора жидкостей.

3. Использование очень токсичных веществ (маркировка T+) строго запрещено. Использование токсичных веществ (маркировка T) не рекомендуется, но допускается при условии строгого соблюдения мер безопасности. Вещества категорий R 45, R 46, R 47 не должны быть использованы ни при каких обстоятельствах.

4. Организаторы составляют список реактивов, используемых в тренировочных и основных практических задачах. Список должен включать информацию о максимально необходимом количестве реактивов или максимальной концентрации растворов. Для всех вредных веществ в списке должны быть приведены рекомендации по безопасному использованию. Список включается в комплект тренировочных задач (см. § 10).

Каждая страна-участница имеет три месяца на то, чтобы аргументированно возразить против использования того или иного реагента. При отсутствии замечаний список принимается

по умолчанию. При наличии возражений организаторы должны изменить список с тем, чтобы снять возражения. Окончательная версия списка раздаётся руководителям делегаций в начале олимпиады.

§ 13. Задания олимпиады

1. Организатор обеспечивает подготовку заданий компетентными экспертами/авторами, которые входят в состав научного комитета данной олимпиады. Они предлагают способы решения и разбалловку.

2. Задания, их решение и разбалловка предоставляются международному жюри для рассмотрения и одобрения. Авторы задач должны присутствовать во время обсуждения.

3. Общий объём теоретических и практических заданий, включённых в листы ответов, не должен превышать 25 000 символов. Число символов должно быть указано в конце каждого листа с заданиями. Во всех заданиях должны использоваться единицы СИ.

4. В практической части заданий должны быть выполнены следующие условия:

а) практический тур должен содержать по крайней мере два независимых задания;

б) ни одна часть задания не может субъективно оцениваться сотрудниками лаборатории;

в) при решении задачи на качественный анализ участники должны получить одни и те же вещества;

г) при решении задачи на количественный анализ участники должны получить одни и те же вещества, но в разных количествах;

д) при проверке количественной задачи главная величина не должна основываться на среднем результате участников;

е) основное число баллов в количественной задаче должно быть дано за значение величины, сообщённое участником, несколько баллов может быть дано за уравнения, вычисления и объяснения, напрямую относящиеся к работе. Очки не должны даваться за воспроизводимость.

§ 14. Проверка работ

1. Максимальное число баллов за теоретический тур — 60; за практический — 40, что в сумме даёт 100 баллов.

2. Работы участников проверяются независимо авторами задач и менторами. Важно, чтобы школьники не наказывались дважды за одну и ту же ошибку. Обе проверки сравниваются во время апелляции, однако авторы первыми представляют свою оценку. После обсуждения обе стороны соглашаются на окончательном результате для каждого участника. Организатор сохраняет первоначально проверенную рукопись.

§ 15. Результаты и призы

1. Количество золотых медалей должно быть в пределах от 8% до 12%, серебряных — от 18% до 22% и бронзовых — от 28% до 32% от общего числа участников. Количество медалей определяется на основании анонимного обзора результатов.

2. Участники, не получившие медали, но набравшие полный балл хотя бы в одной задаче, награждаются почётной грамотой.

3. Каждый школьник получает сертификат участника олимпиады.

4. В церемонии награждения немедалисты вызываются в алфавитном порядке.

5. Не существует никакого командного зачёта.

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА МЕЖДУНАРОДНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ

Уровень 1: темы, которые включены в подавляющее большинство школьных программ и не должны быть указаны в тренировочном комплекте.

Уровень 2: темы, которые включены во многие школьные программы и могут быть использованы без указания в тренировочном комплекте.

Уровень 3: темы, которые не включены в большинство школьных программ и могут использоваться только при условии, что соответствующие примеры приведены в тренировочном комплекте.

1. СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1. Введение

- | | |
|-------------------------------|----|
| 1.1.1. Подсчёт числа нуклонов | 1* |
| 1.1.2. Изотопы | 1 |

1.2. Атом водорода

- | | |
|--|---|
| 1.2.1. Понятие об уровнях энергии | 1 |
| 1.2.2. Форма s -орбиталей | 1 |
| 1.2.3. Форма и ориентация p -орбиталей | 1 |
| 1.2.4. Форма и ориентация d -орбиталей | 3 |
| 1.2.5. Простейшее уравнение Шредингера | 3 |
| 1.2.6. Квадрат модуля волновой функции и вероятность | 3 |
| 1.2.7. Квантовые числа n, l, m_l | 3 |

1.3. Радиоактивность

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1.3.1. Типы радиоактивности | 1 |
| 1.3.2. Радиоактивный распад | 1 |
| 1.3.3. Ядерные реакции | 2 |

* Цифрой обозначен уровень темы.

2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

2.1. Теория ОЭПВО — структуры

- 2.1.1. С 4 или менее электронными парами центрального атома 1
- 2.1.2. С центральным атомом, нарушающим «правило октета» 3
- 2.2. Делокализация и резонанс 3
- 2.3. Теория гибридизации орбиталей 3
- 2.4. Теория молекулярных орбиталей
- 2.4.1. Диаграмма молекулярных орбиталей: молекула H_2 3
- 2.4.2. Диаграмма молекулярных орбиталей: молекулы N_2 и O_2 3
- 2.4.3. Порядок связи в O_2 , O_2^+ , O_2^- 3
- 2.4.4. Неспаренные электроны и парамагнетизм 3

3. ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

- 3.1.1. Расчёт коэффициентов в уравнениях реакций 1
- 3.1.2. Стехиометрические расчёты 1
- 3.1.3. Массовые, объёмные соотношения (включая плотность) 1
- 3.1.4. Эмпирическая формула 1
- 3.1.5. Число Авогадро 1
- 3.1.6. Расчёт концентраций 1

4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

4.1. Электронные конфигурации

- 4.1.1. Принцип Паули 1
- 4.1.2. Правило Хунда 1
- 4.1.3. Элементы главных подгрупп 1
- 4.1.4. Переходные металлы 1

4.1.5. Лантаниды и актиниды	3
4.2. Электроотрицательность	1
4.3. Сродство к электрону	2
4.4. Первая энергия ионизации	1
4.5. Радиусы атомов	1
4.6. Радиусы ионов	1
4.7. Высшая степень окисления	1

5. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

5.1. Введение

5.1.1. Закономерности изменения физических свойств элементов главных подгрупп	
5.1.1.1. Температура плавления	1
5.1.1.2. Температура кипения	1
5.1.1.3. Металлические свойства	1
5.1.1.4. Магнитные свойства	3
5.1.1.5. Электропроводность	2
5.1.2. Степень окисления	1
5.1.3. Номенклатура	
5.1.3.1. Соединения главных подгрупп	1
5.1.3.2. Соединения переходных металлов	1
5.1.3.3. Простые комплексы металлов	3

5.2. Элементы I и II групп

5.2.1. Тенденции в реакционной способности (тяжёлые элементы более реакционно-способны)	1
5.2.2. Продукты реакций	
5.2.2.1. С водой	1
5.2.2.2. С галогенами	1
5.2.2.3. С кислородом	2
5.2.3. Основность оксидов	1
5.2.4. Свойства гидридов	3
5.2.5. Другие соединения, их свойства и степени окисления	3

5.3. Элементы III— VIII групп и водород

- 5.3.1. Бинарные молекулярные соединения водорода
- 5.3.1.1. Формулы 1
- 5.3.1.2. Кислотно-основные свойства CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2S 1
- 5.3.1.3. Другие свойства 3
- 5.3.2. Элементы III группы
- 5.3.2.1. Степень окисления бора и алюминия в оксидах и хлоридах равна +3 1
- 5.3.2.2. Кислотно-основные свойства оксида и гидроксида алюминия 2
- 5.3.2.3. Реакция оксида бора(III) с водой 3
- 5.3.2.4. Реакция хлорида бора(III) с водой 3
- 5.3.2.5. Другие соединения бора, свойства и степени окисления 3
- 5.3.3. Элементы IV группы
- 5.3.3.1. Степень окисления кремния в его оксиде и хлориде равна +4 1
- 5.3.3.2. Степени окисления +2 и +4 для углерода, олова и свинца, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и хлоридов 2
- 5.3.3.3. Другие соединения элементов IV группы, свойства и степени окисления 3
- 5.3.4. Элементы V группы
- 5.3.4.1. Оксид и хлорид фосфора(V), их реакции с водой 2
- 5.3.4.2. Оксид и хлорид фосфора(III), их реакции с водой 2
- 5.3.4.3. Оксиды азота
- а) Реакция $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ 1
- б) Димеризация NO_2 1
- в) Реакция NO_2 с водой 1

5.3.4.4. Окислительно-восстановительные свойства	
а) HNO_3 и нитратов	1
б) HNO_2 и NH_2NH_2	3
5.3.4.5. Степени окисления висмута +3 и +5	3
5.3.4.6. Другие соединения элементов V группы, свойства и степени окисления	3
5.3.5. Элементы VI группы	
5.3.5.1. Степени окисления серы +4 и +6, реакции оксидов с водой, свойства кислот	1
5.3.5.2. Реакция тиосульфата с иодом	3
5.3.5.3. Другие соединения элементов VI группы, свойства и степени окисления	3
5.3.6. Элементы VII группы (галогены)	
5.3.6.1. Реакционная способность и сила окислителей убывают от F_2 к I_2	1
5.3.6.2. Кислотно-основные свойства галогеноводородов	1
5.3.6.3. Степень окисления фтора в соединениях равна -1	1
5.3.6.4. Степени окисления хлора: -1, +1, +3, +5, +7	1
5.3.6.5. Моноядерные оксоанионы хлора	2
5.3.6.6. Реакции галогенов с водой	3
5.3.6.7. Реакции Cl_2O и Cl_2O_7 с водой	3
5.3.6.8. Другие соединения элементов VII группы, свойства и степени окисления	3
5.3.7. Элементы VIII группы	3

5.4. Переходные элементы

5.4.1. Характерные степени окисления переходных металлов: $\text{Cu}(+2)$, $\text{Cr}(+3)$, $\text{Mn}(+2)$, $\text{Mn}(+4)$, $\text{Mn}(+7)$, $\text{Ag}(+1)$, $\text{Fe}(+2)$, $\text{Fe}(+3)$, $\text{Co}(+2)$, $\text{Zn}(+2)$, $\text{Hg}(+1)$, $\text{Hg}(+2)$, $\text{Cu}(+1)$, $\text{Cu}(+2)$, $\text{Ni}(+2)$	1
---	---

5.4.2. Цвета перечисленных ионов в водных растворах	2
5.4.3. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn растворяются в разбавленной HCl, а Cu, Ag, Hg — нет	2
5.4.4. Продукты растворения — катионы M^{2+}	2
5.4.5. $Cr(OH)_3$ и $Zn(OH)_2$ — амфотерные, а другие оксиды и гидроксиды M^{2+} имеют основной характер	2
5.4.6. MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$ — сильные окислители в кислой среде	1
5.4.7. Продукты восстановления MnO_4^- в зависимости от pH	2
5.4.8. Взаимные переходы между CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$	3
5.4.9. Другие соединения, свойства и степени окисления	3
5.5. Лантаниды и актиниды	3
5.6. Химия координационных соединений, включая стереохимию	
5.6.1. Определение координационного числа	1
5.6.2. Составление уравнений комплексообразования по заданным формулам комплексов	1
5.6.3. Формулы типичных комплексных ионов	
5.6.3.1. $Ag(NH_3)_2^+$	1
5.6.3.2. $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	3
5.6.3.3. $FeSCN^{2+}$	3
5.6.3.4. $Cu(NH_3)_4^{2+}$	1
5.6.3.5. Другие комплексные ионы	3
5.6.4. Теория кристаллического поля (термы e_g и t_{2g} , высоко- и низкоспиновые комплексы)	3
5.6.5. Стереохимия комплексов	
5.6.5.1. <i>цис</i> - и <i>транс</i> -Изомерия	3
5.6.5.2. Энантиомеры	3

5.7. Некоторые промышленные процессы

5.7.1. Получение H_2SO_4	1
5.7.2. Получение NH_3	1
5.7.3. Получение Na_2CO_3	2
5.7.4. Получение Cl_2 и NaOH	2
5.7.5. Получение HNO_3	2

6. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**6.1. Газы**

6.1.1. Уравнение идеального газа	1
6.1.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса	3
6.1.3. Определение парциального давления	2
6.1.4. Закон Дальтона	3

6.2. Термодинамика

6.2.1. Первый закон термодинамики	
6.2.1.1. Понятие системы и окружающей среды	2
6.2.1.2. Энергия, теплота и работа	2
6.2.2. Энтальпия	
6.2.2.1. Связь между внутренней энергией и энтальпией	3
6.2.2.2. Определение теплоёмкости	2
6.2.2.3. Разность между C_p и C_v (для идеального газа)	3
6.2.2.4. Энтальпия — функция состояния (закон Гесса)	2
6.2.2.5. Цикл Борна—Габера для ионных соединений	3
6.2.2.6. Стандартная энтальпия образования	2
6.2.2.7. Энтальпия растворения и сольватации	3
6.2.2.8. Энергия связи (определение и использование)	2

6.2.3. Второй закон термодинамики	
6.2.3.1. Определение энтропии ($\Delta Q/T$)	3
6.2.3.2. Энтропия и беспорядок	2
6.2.3.3. Статистическое определение энтропии ($S = k \ln W$)	3
6.2.3.4. Определение энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)	3
6.2.3.5. Использование ΔG для определения направления реакции	3
6.2.3.6. Связь между ΔG° и константой равновесия K	3

6.3. Равновесие

6.3.1. Кислота—основание	
6.3.1.1. Определение по Аррениусу	1
6.3.1.2. Определение по Брёнстеду—Лоури	1
6.3.1.3. Сопряжённые кислоты и основания	1
6.3.1.4. Определение pH	1
6.3.1.5. Ионное произведение воды K_w	1
6.3.1.6. K_a и K_b — меры кислотности и основности	1
6.3.1.7. Кислотность и основность ионов	1
6.3.1.8. Расчёт pH из K_a (для слабых кислот)	1
6.3.1.9. Расчёт pH простых буферных растворов	2
6.3.2. Газовая фаза	
6.3.2.1. Выражение константы равновесия через парциальные давления	3
6.3.2.2. Связь между K_p и K_c	3
6.3.3. Растворимость	
6.3.3.1. Определение ПР	2
6.3.3.2. Расчёт растворимости в воде по ПР	2

6.3.4. Равновесия с участием комплексов	
6.3.4.1. Определение константы устойчивости	3
6.3.4.2. Задачи на расчёт комплексных равновесий	3
6.3.4.3. Кислоты и основания Льюиса	3
6.3.4.4. Жёсткие и мягкие кислоты и основания	3
6.3.5. Фазовые переходы	
6.3.5.1. Температурная зависимость давления пара	3
6.3.5.2. Уравнение Клаузиуса—Клапейрона	3
6.3.5.3. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем	
а) Тройная точка	3
б) Критическая точка	3
6.3.5.4. Равновесие жидкость—пар	
а) Идеальные и неидеальные системы	3
б) Фазовые диаграммы	3
в) Использование при дробной перегонке	3
6.3.5.5. Закон Генри	3
6.3.5.6. Закон Рауля	3
6.3.5.7. Отклонения от закона Рауля	3
6.3.5.8. Повышение температуры кипения растворов	3
6.3.5.9. Понижение температуры замерзания растворов	3
6.3.5.10. Осмотическое давление	3
6.3.5.11. Коэффициент разделения	3
6.3.5.12. Экстракция растворителем	3
6.3.6. Сложные равновесия	
6.3.6.1. Расчёт рН для многоосновных кислот	3

6.3.6.2. Расчёт рН для смесей слабых кислот	3
---	---

6.4. Электрохимия

6.4.1. Электродвижущая сила (определение)	1
6.4.2. Электроды первого рода	1
6.4.3. Стандартный электродный потенциал	1
6.4.4. Уравнение Нернста	3
6.4.5. Электроды второго рода	3
6.4.6. Соотношение между ΔG и электродвижущей силой	3

7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА (ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ)

7.1. Введение

7.1.1. Факторы, влияющие на скорость реакции	1
7.1.2. Координата реакции и основная идея теории активированного комплекса	1

7.2. Закон действующих масс

7.2.1. Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	2
7.2.2. Понятие порядка реакции	2
7.2.3. Определение константы скорости	2
7.2.4. Реакции первого порядка	
7.2.4.1. Зависимость концентрации от времени	3
7.2.4.2. Понятие периода полураспада	3
7.2.4.3. Связь между периодом полураспада и константой скорости	3
7.2.4.4. Расчёт константы скорости первого порядка	
а) Из дифференциального кинетического уравнения	3
б) Из проинтегрированного кинетического уравнения	3

7.2.4.5. Константы скорости для реакций второго и третьего порядков	3
---	---

7.3. Механизмы реакций

7.3.1. Понятие молекулярности	3
7.3.2. Лимитирующая стадия	3
7.3.3. Основные понятия теории столкновений	3
7.3.4. Обратимые, параллельные и последовательные реакции	3
7.3.5. Уравнение Аррениуса	
7.3.5.1. Определение энергии активации	3
7.3.5.2. Расчёт энергии активации	3

8. СПЕКТРОСКОПИЯ

8.1. УФ-видимая

8.1.1. Идентификация ароматических соединений	3
8.1.2. Идентификация хромофоров	3
8.1.3. Красители: зависимость цвета от структуры	3
8.1.4. Закон Ламберта—Бера	3

8.2. Инфракрасная

8.2.1. Интерпретация по таблице групповых частот	3
8.2.2. Распознавание водородных связей	3

8.3. Рентгеновское излучение

8.3.1. Закон Брэгга	3
8.3.2. Основные понятия	
8.3.2.1. Координационное число	3
8.3.2.2. Элементарная ячейка	3
8.3.3. Структуры	
8.3.3.1. NaCl	3
8.3.3.2. CsCl	3
8.3.3.3. Металлов	3

8.4. Ядерно-магнитный резонанс (ЯМР)

- 8.4.1. Общие понятия ЯМР
 - 8.4.1.1. Химический сдвиг 3
 - 8.4.1.2. Спин-спиновое взаимодействие и константы взаимодействия 3
 - 8.4.1.3. Интегрирование спектров 3
- 8.4.2. Интерпретация простых ^1H спектров (на примере $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 3
- 8.4.3. Идентификация *o*- и *p*-замещённых бензолов 3
- 8.4.4. Интерпретация простых спектров ЯМР ^{13}C (с протонной развязкой) и других ядер со спином $1/2$ 3

8.5. Масс-спектрометрия

- 8.5.1. Определение молекулярного иона 3
- 8.5.2. Определение фрагментов по таблице 3
- 8.5.3. Определение типичного распределения изотопов 3

9. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

9.1. Введение

- 9.1.1. Номенклатура алканов (ИЮПАК) 1
 - 9.1.2.1. Закономерное изменение температуры кипения алканов 1
 - 9.1.2.2. Сравнение температур кипения спиртов и простых эфиров (роль водородных связей) 1
- 9.1.3. Геометрия молекул с одинарной, двойной и тройной связями 1
- 9.1.4. Идентификация типичных функциональных групп 1
- 9.1.5. Изомерия алкенов
 - 9.1.5.1. *цис-транс*-Изомерия 1
 - 9.1.5.2. *E/Z*-изомерия 3

9.1.6. Энантиомеры	
9.1.6.1. Оптическая активность	2
9.1.6.2. <i>R/S</i> -номенклатура	3
9.2. Реакционная способность	
9.2.1. Алканы	
9.2.1.1. Реакция с галогенами:	
а) Продукты	1
б) Свободнорадикальный механизм	2
9.2.1.2. Циклоалканы	
а) Номенклатура	2
б) Напряжение в малых циклах	3
в) Конформации кресло/ванна для циклогексана	3
9.2.2. Алкены	
9.2.2.1. Продукты присоединения Br_2 , HBr и $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	1
9.2.2.2. Правило Марковникова	2
9.2.2.3. Карбокатионы в реакциях присоединения	3
9.2.2.4. Относительная устойчивость карбокатионов	3
9.2.2.5. 1,4-Присоединение к алкадиенам	3
9.2.3. Алкины	
9.2.3.1. Кислотные свойства	3
9.2.3.2. Отличие химических свойств от алкенов	3
9.2.4. Бензол	
9.2.4.1. Формула	1
9.2.4.2. Стабилизация резонансных структур	1
9.2.4.3. Электрофильное замещение (нитрование, галогенирование)	
а) Влияние первого заместителя на направление замещения	3
б) Влияние первого заместителя на реакционную способность	3

в) Объяснение эффектов заместителей	3
9.2.5. Галогениды	
9.2.5.1. Номенклатура моногалогенидов	1
9.2.5.2. Реакции замещения	
а) Приводящие к спиртам	3
б) Обмен галогенами	3
в) Сравнительная реакционная способность: первичных, вторичных и третичных соединений; алифатических и ароматических соединений	3
г) Механизмы S_N1 и S_N2	3
9.2.5.3. Реакции элиминирования	2
9.2.5.4. Конкуренция замещения и элиминирования	2
9.2.6. Спирты	
9.2.6.1. Номенклатура одноатомных спиртов	1
9.2.6.2. Сравнение кислотных свойств спиртов и фенолов	2
9.2.6.3. Дегидратация до алкенов	1
9.2.6.4. Сложные эфиры с минеральными кислотами	2
9.2.6.5. Реакции окисления	1
9.2.7. Альдегиды и кетоны	
9.2.7.1. Номенклатура монофункциональных соединений	1
9.2.7.2. Окисление альдегидов	1
9.2.7.3. Восстановление до спиртов ($LiAlH_4$, $LiBH_4$)	3
9.2.7.4. Кето-енольная таутомерия	3
9.2.7.5. Реакции нуклеофильного присоединения	
а) HCN	3
б) RNH_2 (R — алкил, HO , NH_2)	3

в) Енолят-анионов (альдольная конденсация)	3
г) Спиртов с образованием ацеталей и кеталей	3
д) Реактивов Гриньяра	3
9.2.8. Карбоновые кислоты и их производные	
9.2.8.1. Номенклатура карбоновых кислот и их производных (сложных эфиров, галогенангидридов, амидов)	2
9.2.8.2. Индуктивный эффект и сила кислот	3
9.2.8.3. Получение карбоновых кислот гидролизом	
а) Сложных эфиров (жиров)	1
б) Амидов	2
в) Нитрилов	3
9.2.8.4. Реакции карбоновых кислот	
а) Со спиртами с образованием сложных эфиров	1
б) С образованием хлорангидридов	3
в) С образованием ангидридов	3
9.2.8.5. Превращение хлорангидридов в амиды	3
9.2.8.6. Механизм этерификации	3
9.2.8.7. Многофункциональные кислоты (гидроксикислоты, кетокислоты)	3
9.2.8.8. Многоосновные кислоты	3
9.2.9. Амины	
9.2.9.1. Номенклатура	
а) Простых аминов	1
б) Распознавание первичных, вторичных и третичных аминов	1
9.2.9.2. Основность	
а) Как свойство аминов	1
б) Сравнение основности алифа- тических и ароматических аминов	3

в) Сравнение основности аминов и амидов	3
г) Получение аминов	
• из галогенидов	3
• из ароматических нитросоединений	3
• из амидов	3
9.2.9.3. Диазотирование	
а) Алифатических аминов	3
б) Ароматических аминов	3

10. ПОЛИМЕРЫ

10.1. Синтетические

10.1.1. Полимеры, полученные по реакции полимеризации	
10.1.1.1. Полистирол	2
10.1.1.2. Полиэтилен	1
10.1.1.3. Цепной механизм полимеризации	2
10.1.2. Полимеры, полученные по реакции поликонденсации	
10.1.2.1. Полиэфиры	2
10.1.2.2. Полиамиды	2
10.1.3. Силиконы	3
10.1.4. Понятие сетчатой структуры и её влияние на свойства	3

10.2. Природные

10.2.1. Силикаты	3
10.2.2. Каучук	3

11. БИОХИМИЯ

11.1. Углеводы

11.1.1. Глюкоза и фруктоза	
11.1.1.1. Линейные формулы	1
11.1.1.2. Проекция Фишера	2
11.1.1.3. Формулы Хеуорса	3

11.1.2. Различие между крахмалом и целлюлозой	2
11.1.3. Различие между α - и β -D-глюкозой	2
11.2. Жиры	
11.2.1. Строение жиров и его связь со свойствами	2
11.2.2. Формула глицерина	1
11.3. Азотсодержащие биологически активные вещества	
11.3.1. Аминокислоты	
11.3.1.1. Ионная структура аминокислот	1
11.3.1.2. Изoeлектрическая точка	3
11.3.1.3. 20 аминокислот (классификация по данным структурам)	2
11.3.1.4. Разделение электрофорезом	3
11.3.1.5. Пептидная связь	1
11.3.2. Белки	
11.3.2.1. Первичная структура белков	1
11.3.2.2. Дисульфидные мостики	3
11.3.2.3. Секвенирование	3
11.3.2.4. Вторичная структура	3
11.3.2.5. Детали α -спиральной структуры	3
11.3.2.6. Третичная структура	3
11.3.2.7. Денатурация при изменении pH, температуры, под действием металлов и спирта	2
11.3.3. Нуклеиновые кислоты и синтез белков	
11.3.3.1. Пиримидин, пурин	3
11.3.3.2. Нуклеозиды и нуклеотиды	3
11.3.3.3. Формулы всех пиримидиновых и пуриновых оснований	3
11.3.3.4. Различие между рибозой и 2-дезоксирибозой	3
11.3.3.5. Пары оснований ЦГ и АТ (водородные связи)	3
11.3.3.6. Различие между ДНК и РНК	3
11.3.3.7. Различие между мРНК и тРНК	3

11.4. Ферменты

- | | |
|--|---|
| 11.4.1. Общие свойства, активные центры | 3 |
| 11.4.2. Номенклатура, кинетика,
коферменты, функция АТФ | 3 |

12. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**12.1. Титрование**

- | | |
|--|---|
| 12.1.1. Кислотно-основное титрование | |
| 12.1.1.1. Кривая титрования; pH
(сильные, слабые кислоты) | 2 |
| 12.1.1.2. Выбор кислотно-основных
индикаторов | 2 |
| 12.1.2. Окислительно-восстановительное
титрование | 3 |

12.2. Качественный анализ

- | | |
|--|---|
| 12.2.1. Ионы (неорганические) | |
| 12.2.1.1. Идентификация
Ag^+ , Ba^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} | 2 |
| 12.2.1.2. Идентификация других анионов
и катионов | 3 |
| 12.2.2. Органические функциональные группы | |
| 12.2.2.1. Реактив Лукаса (первичные,
вторичные и третичные спирты) | 3 |
| 12.2.2.2. Иодоформная реакция | 3 |
| 12.2.2.3. Идентификация первичных,
вторичных, третичных
и четвертичных аминов
в лаборатории | 3 |

**12.3. Хроматографические методы
разделения**

3

<http://chemistry-chemists.com>

ПРОГРАММА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА

Уровень 1: предназначен для проверки основных экспериментальных навыков, которыми участники должны владеть очень хорошо.

Уровень 2: основан на практических заданиях, используемых в школах развитых стран. Задания этого уровня могут быть использованы без предварительного объявления.

Уровень 3: не входит в школьную программу большинства стран-участниц. Авторы заданий должны включать их в тренировочный комплект. Если организаторы используют методику, которая не указана в данной программе, этой методике автоматически присваивается третий уровень.

1. СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- | | | |
|------|--|---|
| 1.1. | Нагревание с помощью горелок и электрических плиток | 1 |
| 1.2. | Нагревание жидкостей | 1 |
| 1.3. | Работа с горючими веществами и материалами | 1 |
| 1.4. | Взвешивание (аналитические весы) | 1 |
| 1.5. | Измерение объёмов жидкостей (мерный цилиндр, пипетка, бюретка) | 1 |
| 1.6. | Приготовление раствора из твёрдого вещества и растворителя | 1 |
| 1.7. | Смешивание и разбавление растворов | 1 |
| 1.8. | Смешивание и перемешивание жидкостей | 1 |

1.9.	Использование миксера и магнитной мешалки	2
1.10.	Использование капельной воронки	1
1.11.	Синтез в плоскодонной колбе: общие принципы	1
1.12.	Синтез в круглодонной колбе: общие принципы	1
1.13.	Синтез в закрытом сосуде: общие принципы	1
1.14.	Использование оборудования для микросинтеза	3
1.15.	Аппаратура для нагревания реакционной смеси с дефлегматором	2
1.16.	Аппарат для перегонки жидкостей при нормальном давлении	2
1.17.	Аппарат для перегонки жидкостей при пониженном давлении	3
1.18.	Аппарат для перегонки с водяным паром	3
1.19.	Фильтрация через плоский бумажный фильтр	1
1.20.	Фильтрация через свёрнутый бумажный фильтр	1
1.21.	Работа с водоструйным насосом	1
1.22.	Фильтрация через воронку Бюхнера	1
1.23.	Всасывание через стеклянный фильтр	1
1.24.	Промывание осадков декантацией	1
1.25.	Промывание осадков на фильтре	2
1.26.	Высушивание осадков на фильтре с растворителями	2
1.27.	Перекристаллизация веществ из водных растворов	1
1.28.	Перекристаллизация веществ из известного органического растворителя	2
1.29.	Практический выбор растворителя для перекристаллизации	3
1.30.	Высушивание веществ в сушильном шкафу	2

- | | | |
|-------|--|---|
| 1.31. | Высушивание веществ в эксикаторе | 2 |
| 1.32. | Соединение и использование промывной склянки | 2 |
| 1.33. | Экстракция с несмешивающимся растворителем | 1 |

2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

- | | | |
|-------|--|---|
| 2.1. | Реакции в пробирке | 1 |
| 2.2. | Методика проведения реакций в кювете и на фильтровальной бумаге | 1 |
| 2.3. | Групповые реакции некоторых катионов и анионов (по выбору организаторов) | 2 |
| 2.4. | Селективные реакции некоторых катионов и анионов (по выбору организаторов) | 2 |
| 2.5. | Специфические реакции некоторых катионов и анионов (по выбору организаторов) | 3 |
| 2.6. | Идентификация элементов по окрашиванию пламени (с использованием платиновой проволоки, стержня MgO, кобальтового стекла) | 2 |
| 2.7. | Использование ручного и бунзеновского спектрометров | 3 |
| 2.8. | Определение температуры плавления с помощью аппарата Кофлера | 3 |
| 2.9. | Качественное определение основных функциональных групп органических соединений (по выбору организаторов) | 2 |
| 2.10. | Проведение некоторых специфических реакций для идентификации органических соединений (по выбору организаторов) | 3 |

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

- | | |
|--|---|
| 3.1. Количественное определение с помощью реакций осаждения | 2 |
| 3.2. Прокаливание осадка в тигле | 1 |
| 3.3. Количественный волюметрический анализ | 1 |
| 3.4. Правила титрования | 1 |
| 3.5. Использование шарика пипетки | 1 |
| 3.6. Приготовление стандартного раствора | 2 |
| 3.7. Алкаиметрический и ацидиметрический анализ | 2 |
| 3.8. Цветовые переходы индикаторов при алкаиметрическом и ацидиметрическом анализе | 2 |
| 3.9. Прямой и непрямой анализ (обратное титрование) | 3 |
| 3.10. Манганометрический анализ | 3 |
| 3.11. Иодометрический анализ | 3 |
| 3.12. Другие типы анализа с использованием окислительно-восстановительных реакций | 3 |
| 3.13. Комплексонометрический анализ | 3 |
| 3.14. Цветовые переходы индикаторов в комплексонометрическом анализе | 3 |
| 3.15. Волюметрический анализ с использованием реакций осаждения | 3 |
| 3.16. Термометрическое титрование | 3 |

4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ПРОЦЕДУРЫ

- | | |
|----------------------------------|---|
| 4.1. Измерение с pH-метром | 2 |
| 4.2. Тонкослойная хроматография | 3 |
| 4.3. Колоночная хроматография | 3 |
| 4.4. Разделение на ионообменнике | 3 |

<i>Программа экспериментального тура</i>	37
4.5. Измерение поглощения в УФ-видимом спектре с помощью спектрофотометра	3
4.6. Измерение электропроводности	3
5. ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ	
5.1. Оценка погрешности эксперимента (значащие цифры, графики)	1

ТРЕНИРОВОЧНЫЕ ЗАДАЧИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА И ИХ РЕШЕНИЯ

Задача 1.

На границах Периодической системы

Первая Периодическая система элементов была предложена в 1869 г. русским химиком Д. И. Менделеевым, который расположил все из-

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.					
основанной на ихъ атомномъ вѣсѣ и химическомъ сходствѣ					
		Ti = 50	Zr = 90	?	= 180.
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182.	
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.	
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4	
		Fe = 56	Ru = 104,4	Jr = 198.	
	Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199.		
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
Be = 9,4	Mg = 21	Zn = 65,2	Cd = 112	=	
B = 11	Al = 27,4	?	= 68	Ur = 116	Au = 197?
C = 12	Si = 28	?	= 70	Sh = 118	
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
E = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127		
Li = 1	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 10	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		?	= 15	Ce = 92	
		?	Er = 56	La = 91	
		?	Yt = 60	Di = 95	
		?	In = 75,6	Th = 118?	
Д. Менделѣевъ.					

Рис. 1

вестные в то время химические элементы в порядке увеличения их атомной массы (рис. 1). В 1871 г. Менделеев опубликовал в «Журнале Русского Химического Общества» статью под названием «Естественная система элементов и применение её к указанию свойств неоткрытых элементов». В этой статье были подробно описаны свойства трёх неизвестных элементов, которые Д. И. Менделеев назвал экабор (эка на санскрите означает «одно и то же»), экаалюминий и экасилиций. Все эти элементы были открыты в течение последующих 15 лет.

1. Как сейчас называются элементы, предсказанные Д. И. Менделеевым? Примечательно, что их названия имеют географическое происхождение.

В первой периодической таблице было всего 66 элементов, три из которых ещё не были открыты. В современной Периодической системе насчитывается 118 элементов. Последний из них, 118-й, был открыт в 2005 г. в результате совместной работы Объединенного института ядерных исследований (Россия) и Ливерморской национальной лаборатории (США). При столкновении ядер кальция-48 с мишенью, содержащей ядра калифорния-249, были зарегистрированы три цепочки α -распадов, начинающиеся с атомов 118-го элемента с массовым числом 294.

2. Напишите уравнения ядерных реакций синтеза и α -распада ядер 118-го элемента.

3. К какой группе Периодической системы принадлежит 118-й элемент? Напишите его электронную конфигурацию относительно ближайшего инертного газа в обозначениях *spdf*.

4. Экстраполируя свойства групповых аналогов 118-го элемента, предскажите его: а) температуру плавления; б) температуру кипения; в) атомный радиус; г) первый потенциал ионизации; д) формулу высшего оксида.

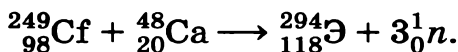
РЕШЕНИЕ

1. В 1875 г. французский химик П. Лекок де Буабодран, исследуя спектры цинковой руды, обнаружил следы нового элемента, который он назвал галлием в честь своей родины (Галлия — древнеримское название Франции). Учёному удалось выделить этот элемент в чистом виде электролизом раствора $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в КОН и изучить его свойства. Узнав об этом открытии, Менделеев увидел, что свойства галлия совпадают со свойствами предсказанного им экаалюминия. Более того, Менделеев сообщил Лекок де Буабодрану, что тот неверно измерил плотность галлия, которая должна быть равна $5,9\text{—}6,0\text{ г/см}^3$ вместо $4,7\text{ г/см}^3$. Действительно, более аккуратные измерения привели к правильному значению — $5,904\text{ г/см}^3$.

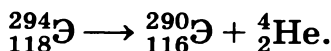
В 1876 г. шведский химик Л. Нильсон при разделении редкоземельных металлов, полученных из минерала гадолинита, выделил новый элемент и назвал его скандием. Коллега Л. Нильсона, П. Клеве сразу же указал на сходство свойств скандия и описанного Д. И. Менделеевым экабора.

Окончательно Периодический закон Д. И. Менделеева был признан после 1886 г., когда немецкий химик К. Винклер, анализируя минерал аргиродит, содержащий серебро, получил элемент, который он назвал германием. Свойства германия и его соединений практически полностью совпали с предсказаниями Д. И. Менделеева.

2. При синтезе 118-го элемента образуются три нейтрона:



При α -распаде полученного нуклида образуется ядро 116-го элемента:



3. 118-й элемент завершает 7-й период. Он относится к группе инертных газов (18 группа). Электронная конфигурация: $[\text{Rn}] 5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$.

4. Для экстраполяции свойств 118-го элемента будем рассматривать только инертные газы 3—6-го периодов, так как гелий и неон значительно отличаются по физическим и химическим свойствам от остальных своих аналогов.

а) Температуры плавления.

Z	$T_{\text{пл}}, \text{K}$
18	84
36	116
54	161
86	202

Зависимость температуры плавления от порядкового номера близка к линейной. Линейная экстраполяция даёт $T_{\text{пл}}({}_{118}\text{Э}) = 263 \text{ K} = -10^\circ\text{C}$.

б) Температуры кипения.

Z	$T_{\text{кип}}, \text{K}$
18	87
36	120
54	165
86	211

Температуры кипения инертных газов в среднем на 4 градуса выше температур плавления, поэтому для 118-го элемента можно предсказать: $T_{\text{кип}}(118\text{Э}) = 267 \text{ К} = -6 \text{ }^{\circ}\text{С}$.

в) Ковалентные радиусы атомов.

Z	$r, \text{ }^{\circ}\text{Å}$
18	0,97
36	1,10
54	1,30
86	1,45

Линейная экстраполяция приводит к значению: $r(118\text{Э}) = 1,71 \text{ }^{\circ}\text{Å}$.

г) Потенциалы ионизации.

Z	$I, \text{ эВ}$
18	15,8
36	14,0
54	12,1
86	10,7

Потенциал ионизации нелинейно уменьшается с ростом заряда ядра. Линеаризация данных в логарифмических координатах $\ln Z - I$ даёт для $Z = 118$ значение $I = 9,7 \text{ эВ}$.

Для сравнения, приведём свойства 118-го элемента, предсказанные американскими химиками 40 лет назад: $T_{\text{пл}} = -15 \text{ }^{\circ}\text{С}$, $T_{\text{кип}} = -10 \text{ }^{\circ}\text{С}$, $r = 2,3 \text{ }^{\circ}\text{Å}$, $I = 9,8 \text{ эВ}$.

Разумеется, полученные результаты, как и любые экстраполяции вообще, весьма прибли-

зительны. Кроме того, свойства объёмных фаз, например температуры плавления и кипения, могут быть измерены только при наличии значительного количества вещества, тогда как 118-й элемент был получен в количестве трёх атомов, распадающихся в течение миллисекунд. Поэтому наши предсказания вряд ли когда-нибудь будут проверены.

д) Высший оксид 118-го элемента должен иметь формулу RO_4 по аналогии с ксеноном (для радона аналогичный оксид, равно как и другие соединения, не получен).

Задача 2.

«Кот Шредингера» и химия

Многие химические явления могут быть объяснены с помощью физических теорий. Основной теорией химии является квантовая механика, дающая строгое объяснение наблюдающейся химической периодичности. Один из краеугольных камней квантовой механики — принцип суперпозиции*:

«Если квантовая система может находиться в состояниях 1 и 2, описываемых соответственно волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 , то она может находиться и в смешанном состоянии, описываемом волновой функцией

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2,$$

где коэффициенты c_1 и c_2 характеризуют вклады чистых состояний 1 и 2 в смешанное».

* Сумма или разность волновых функций, взятых с определёнными коэффициентами, называется *суперпозицией* (линейной комбинацией) этих функций.

В смешанном состоянии квантовая система как бы существует в обоих чистых состояниях одновременно. Измерение, проводимое над системой, находящейся в смешанном состоянии, переводит её в одно из чистых. Нельзя предсказать, в какое именно состояние перейдёт система, это вероятностный процесс. Вероятность обнаружить систему в данном чистом состоянии пропорциональна квадрату модуля соответствующего коэффициента:

$$p_1 \sim |c_1|^2, \quad p_2 \sim |c_2|^2.$$

Естественно, вероятность обнаружить систему после измерения в каком-либо чистом состоянии равна единице:

$$p_1 + p_2 = 1.$$

Принцип суперпозиции применим только к квантовым системам и перестаёт выполняться при переходе к макроскопическим телам. Чтобы проиллюстрировать это, Э. Шредингер предложил следующий мысленный эксперимент. Представим себе счётчик Гейгера, который регистрирует влетающие в него электроны. Он подключён к устройству, которое при срабатывании счётчика разбивает ампулу с ядом. Рядом с ампулой находится кот. Если частица влетает в счётчик, кот погибает. Но если в счётчик не попадают электроны, и он находится в смешанном состоянии между срабатыванием и несрабатыванием, то состояние кота можно описать суперпозицией чистых состояний «кот мёртв» и «кот жив». Очевидно, что это абсурд: кот может быть либо жив, либо мёртв.

В химии принцип суперпозиции используется в теории гибридизации, теории резонанса и теории молекулярных орбиталей.

Принцип суперпозиции в теории гибридизации

1. Гибридная орбиталь sp^3 является линейной комбинацией одной s - и трёх p -орбиталей:

$$\Psi_{sp^3} = c_1\Psi_s + c_2\Psi_{p_x} + c_3\Psi_{p_y} + c_4\Psi_{p_z}.$$

- а) Если предположить, что все орбитали вносят одинаковый вклад в гибридную, каковы абсолютные значения коэффициентов $c_1 - c_4$?
- б) Аналогичный вопрос — для sp^2 -гибридной орбитали.

Принцип суперпозиции в теории молекулярных орбиталей

2. Молекулярная орбиталь основного состояния молекулы H_2^+ имеет вид:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1s}^a + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1s}^b,$$

где a и b обозначают атомы водорода. Какова вероятность найти электрон на $1s$ -орбитали атома a ?

Принцип суперпозиции в теории резонанса

3. Ковалентные связи имеют частично ионный характер. Так, волновую функцию галогеноводородов можно представить как линейную комбинацию волновых функций ковалентного ($\Psi_{H:Hal}$) и ионного ($\Psi_{H^+Hal^-}$) состояний:

$$\Psi_{HHal} = c_{ков} \Psi_{H:Hal} + c_{ион} \Psi_{H^+Hal^-}.$$

В своей знаменитой книге «Природа химической связи» Л. Полинг утверждал, что связь в молекуле HCl на 17% имеет ионный характер. Найдите абсолютные значения коэффициентов $c_{ков}$ и $c_{ион}$ для HCl .

4. Одна из волновых функций бензола может быть представлена линейной комбинацией волновых функций, соответствующих двум кекулевским и трём дьюаровским структурам:

$$\Psi_{C_6H_6} = \sqrt{\frac{2}{5}} \Psi_{\text{К1}} + \sqrt{\frac{2}{5}} \Psi_{\text{К2}} + \frac{1}{\sqrt{15}} \Psi_{\text{Д1}} + \frac{1}{\sqrt{15}} \Psi_{\text{Д2}} + \frac{1}{\sqrt{15}} \Psi_{\text{Д3}}.$$

Каков полный вклад кекулевских структур в электронное состояние бензола?

В химических реакциях структура молекулы меняется со временем, и электронное строение изменяется вместе с ней. В некоторых случаях структура молекулы может быть представлена суперпозицией начального и конечного состояний с зависящими от времени коэффициентами.

Предположим, что молекула осциллирует с частотой ω между двумя чистыми состояниями, одному из которых соответствует волновая функция Ψ_1 , а другому — волновая функция Ψ_2 . В начальный момент времени ($t = 0$) молекула находится в чистом состоянии 1, а после половины периода колебаний ($t = \pi/\omega$) — в чистом состоянии 2.

5. Найдите зависящие от времени коэффициенты в суперпозиции, описывающие электронное состояние молекулы. Как выглядит полная волновая функция через четверть периода?

РЕШЕНИЕ

1. а) Вклад всех орбиталей одинаковый, следовательно, $|c_1|^2 = |c_2|^2 = |c_3|^2 = |c_4|^2 = 1/4$, так как сумма всех квадратов равна 1. Следовательно, $|c_1| = |c_2| = |c_3| = |c_4| = 1/2$.

б) $|c_1|^2 = |c_2|^2 = |c_3|^2 = \frac{1}{3}$, $|c_1| = |c_2| = |c_3| = \frac{1}{\sqrt{3}}$.

2. Вероятность нахождения электрона в определённом состоянии равна квадрату соответствующего коэффициента в разложении полной волновой функции:

$$P_a = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = \frac{1}{2}.$$

Этот результат достаточно очевиден, так как оба атома водорода в ионе H_2^+ эквивалентны.

3. По условию, вероятность оказаться в ионном состоянии равна 17% :

$$|c_{\text{ион}}|^2 = 0,17,$$

$$\text{откуда } |c_{\text{ион}}| = \sqrt{0,17} \approx 0,41.$$

$$\text{Аналогично, } |c_{\text{ков}}| = \sqrt{0,83} \approx 0,91.$$

4. Вклад кекулевских структур равен сумме квадратов коэффициентов при соответствующих волновых функциях:

$$P_{\text{Кекуле}} = \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \right)^2 = \frac{4}{5},$$

т. е. в данном состоянии бензол на 80% состоит из кекулевских структур, а на 20% — из дьюаровских.

$$5. \quad \psi(x, t) = c_1(t)\psi_1(x) + c_2(t)\psi_2(x),$$

где $c_1(t)$, $c_2(t)$ — периодические функции времени, причём $c_1(0) = 1$, $c_1(\pi/\omega) = 0$, $c_2(0) = 0$, $c_2(\pi/\omega) = 1$.

Для описания периодических зависимостей естественно использовать синус и косинус:

$$c_1(t) = \cos\left(\frac{\omega t}{2}\right), \quad c_2(t) = \sin\left(\frac{\omega t}{2}\right).$$

Через четверть периода, в момент времени $t = \pi/(2\omega)$, волновая функция будет представлять собой суперпозицию двух состояний с равными коэффициентами:

$$\begin{aligned}\psi\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) &= \cos\left(\frac{\omega}{2} \cdot \frac{\pi}{2\omega}\right) \psi_1(x) + \\ &+ \sin\left(\frac{\omega}{2} \cdot \frac{\pi}{2\omega}\right) \psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2(x).\end{aligned}$$

Задача 3.

Квантовая неопределённость

Один из основных квантовых законов связывает неопределённость положения Δx и импульса Δp частицы. Произведение неопределённости не может быть меньше фиксированной величины — половины постоянной Планка:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

где импульс есть произведение скорости на массу частицы: $p = mv$, постоянная Планка равна $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

1. Не проводя вычисления, расположите следующие частицы в порядке увеличения минимальной неопределённости их скорости, Δv_{\min} :

- а) электрон в молекуле H_2 ;
- б) атом водорода в молекуле H_2 ;
- в) протон в ядре атома углерода;
- г) молекула H_2 в нанотрубке;
- д) молекула O_2 в комнате шириной 5 м.

2. Для первой и последней частиц рассчитайте Δv_{\min} . Найдите недостающие данные в справочниках или Интернете.

РЕШЕНИЕ

1. Из соотношения неопределённостей следует:

$$\Delta v_{\min} = \frac{\hbar}{2m\Delta x}.$$

Из перечисленных частиц наибольшей массой и Δx характеризуется молекула O_2 в комнате (д). Далее — в трёх случаях частицы имеют сравнимые массы — протон (б, в) и молекула H_2 , поэтому неопределённость в скорости будет определяться областью локализации Δx . Она максимальна для нанотрубки (около 1 нм), на порядок меньше в молекуле H_2 и ничтожно мала для ядра атома углерода, поэтому Δv_{\min} увеличивается в ряду: г < б < в.

Рассмотрим теперь локализацию электрона в молекуле H_2 (а). Масса электрона примерно в 2000 раз меньше массы протона, поэтому Δv_{\min} для него будет больше, чем для частиц, указанных в пунктах б и г. Но размер ядра атома углерода примерно в 100 тысяч раз меньше размера молекулы H_2 , поэтому Δv_{\min} для протона в ядре будет больше, чем для электрона в молекуле.

Итоговый ряд: д < г < б < а < в.

2. Для молекулы O_2 в комнате шириной 5 м:

$$\Delta v_{\min} = \frac{1,05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0,032}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 5} = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ м/с} = 2,0 \text{ \AA/с}.$$

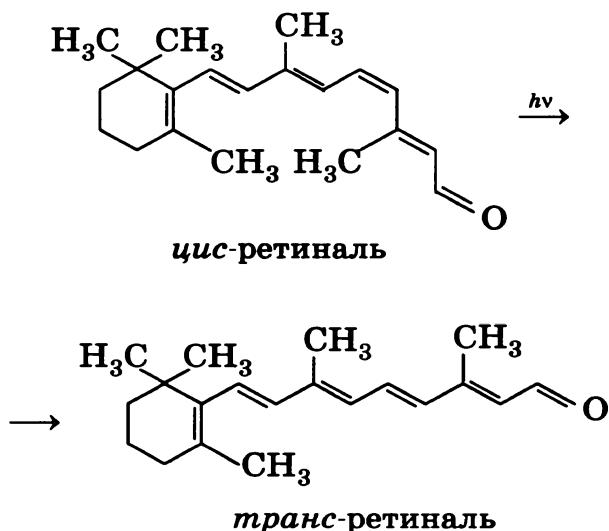
В ядре атома углерода область локализации протона равна диаметру ядра — около $4 \cdot 10^{-15}$ м.

$$\begin{aligned} \Delta v_{\min} &= \frac{1,05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0,001}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 4 \cdot 10^{-15}} = \\ &= 7,9 \cdot 10^6 \text{ м/с} \approx 8000 \text{ км/с}. \end{aligned}$$

Задача 4.

Квантовая химия зрения

Первой стадией сложного процесса под названием «зрение» является вызываемая светом *цис-транс*-изомеризация хромофора ретиналя, связанного с молекулой родопсина. Поглощение видимого света *цис*-ретином вызывает изменение конфигурации двойной связи:



1. Укажите связь, участвующую в *цис-транс*-изомеризации. Определите координату реакции.
2. Потенциальные энергии реагента и продукта являются периодическими функциями координаты реакции x .

$$E_{\text{цис}} = 1,79 \cdot (1 - \cos x);$$

$$E_{\text{транс}} = 1,94 + 0,54 \cos x.$$

Энергии даны в эВ ($1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96\,500 \text{ Дж/моль}$), $x = 0$ относится к реагенту, $x = \pi$ — к продукту. Нарисуйте энергетическую диаграмму данной реакции. Определите изменение энергии в ходе реакции и энергию активации в кДж/моль.

3. Какова наибольшая длина волны света, который может быть поглощён *цис*-ретином?

Применим модель «частица в ящике» к описанию электронов в цепи сопряжения *цис*-ретинола. Уровни энергии частицы, запертой в одномерном ящике шириной l , можно описать следующим выражением:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}, n = 1, 2, \dots$$

4. Каково число электронов в цепи сопряжения *цис*-ретинола?

5. Основываясь на ваших ответах на вопросы 3 и 4 и используя вышеприведённую формулу, рассчитайте l . Сопоставится ли полученное значение со структурой молекулы ретинола?

РЕШЕНИЕ

1. Реакция происходит за счёт поворота части молекулы вокруг связи $C_{11}-C_{12}$:



Координата реакции — угол поворота вокруг этой связи.

2. Тепловой эффект определяется разностью минимальных значений энергии:

$$Q = E_{\text{транс}}(\pi) - E_{\text{цис}}(0) = 1,40 - 0 = 1,40 \text{ эВ} = 135 \text{ кДж/моль.}$$

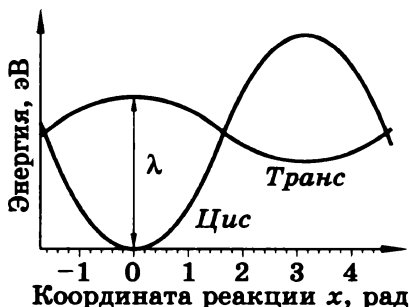


Рис. 2

Переходное состояние соответствует области пересечения кривых:

$$\begin{aligned} 1,79 \cdot (1 - \cos x) &= \\ &= 1,94 + 0,54 \cdot \cos x, \\ x &= 1,635 = \\ &= 0,52\pi = 94^\circ. \end{aligned}$$

Энергия активации равна разности энергий переходного состояния и реагента:

$$\begin{aligned} E_A &= E_{\text{цис}}(1,63) - E_{\text{цис}}(0) = 1,91 \text{ эВ} = \\ &= 184 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Это слишком высокий энергетический барьер для термического воздействия. Однако под действием света реакция становится безбарьерной.

3. Минимальная длина волны поглощаемого света соответствует разности энергий *транс*- и *цис*-ретиналя при $x = 0$ (рис. 2):

$$\begin{aligned} \frac{hc}{\lambda} &= E_{\text{транс}}(0) - E_{\text{цис}}(0) = 2,48 - 0 = \\ &= 2,48 \text{ эВ} = 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}. \\ \lambda &= \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3,97 \cdot 10^{-19}} = 5,01 \cdot 10^{-7} \text{ м} = \\ &= 501 \text{ нм}. \end{aligned}$$

4. Сопряжённая система *цис*-ретиналя содержит 6 двойных связей, т. е. 12π -электронов, которые занимают первые 6 энергетических уровней. Поглощение света приводит к переходу с высшего заполненного на низший вакантный уровень:

$$\frac{hc}{\lambda} = E_7 - E_6 = \frac{h^2}{8ml^2} (7^2 - 6^2) = \frac{13h^2}{8ml^2},$$

где $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона. Отсюда

$$\begin{aligned} l &= \sqrt{\frac{13h^2}{8m\Delta E}} = \\ &= 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot \sqrt{\frac{13}{8 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3,97 \cdot 10^{-19}}} = \\ &= 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,4 \text{ нм}. \end{aligned}$$

Это значение хорошо коррелирует с длиной цепи сопряжённых связей (6 двойных связей и 5 одинарных).

Задача 5.

Наночастицы и нанофазы

В последние годы в области нанохимии сделано немало удивительных открытий, и исследованию наноматериалов было посвящено большое количество работ. Одностенные нанотрубки (ОСНТ) являются наиболее известным примером таких материалов. Такая трубка может быть представлена как слой графита, без шва свёрнутый в трубку ($d \approx 1,5$ нм). Эти цилиндрические углеродные «молекулы» в будущем могут быть использованы как компоненты электронных устройств молекулярных размеров.

Свойства наноматериалов существенно зависят от формы и размера молекул.

Давление насыщенного пара над малой сферической частицей (жидкости или кристалла) выше, чем над макрофазой, образованной тем же веществом. В равновесии молярные функции Гиббса конденсированной фазы ($G_{\text{конд}}$) и пара ($G_{\text{пар}}$) равны. Уравнение (1) позволяет рассчитать давление насыщенного пара, находящегося в равновесии с конденсированной фазой:

$$G_{\text{конд}} = G_{\text{пар}} = G_{\text{пар}}^{\circ} + RT \ln p, \quad (1)$$

где $G_{\text{пар}}^{\circ}$ — стандартная мольная энергия Гиббса насыщенного пара при стандартном давлении $p = 1$ бар.

Вещество, заключённое внутри малого сферического объёма, находится под повышенным давлением, обусловленным поверхностным натяжением:

$$\Delta p_{\text{пов}} = 2\sigma/r,$$

где r — радиус сферического образца, σ — поверхностное натяжение на границе раздела «конденсированная фаза—пар». Увеличение внутреннего давления приводит к изменению мольной энергии Гиббса вещества в сферическом образце. Эта мольная энергия Гиббса $G_{\text{сф}}^*$ больше, чем мольная энергия Гиббса в макрофазе $G_{\text{конд}}$. Разница мольных энергий Гиббса равна $\Delta p_{\text{пов}} V$:

$$G_{\text{сф}}^* = G_{\text{конд}} + \Delta p_{\text{пов}} V = G_{\text{конд}} + 2\sigma V/r, \quad (2)$$

где V — мольный объём вещества в конденсированном состоянии. Из уравнения (1) следует:

$$G_{\text{сф}}^* = G_{\text{конд}} + 2\sigma V/r = G_{\text{пар}}^{\circ} + RT \ln p^*, \quad (3)$$

где p^* — давление насыщенного пара над сферическим образцом радиусом r .

1. Давление насыщенного водяного пара при 298 К равно $3,15 \cdot 10^{-2}$ бар. Рассчитайте давление насыщенного водяного пара над сферическими каплями воды радиусом: а) 1 мкм; б) 1 нм. Поверхностное натяжение воды на границе раздела «вода—насыщенный пар» равно 0,072 Дж/м².

Примем, что фаза является макрофазой, если давления насыщенного пара над этой фазой и макрофазой отличаются не более чем на 1%. Рассчитайте мини-

мальный радиус капли воды, при котором её ещё можно считать макрофазой. Сколько молекул содержится в такой капле?

2. Несколько капель ртути были помещены внутрь ОСНТ, температура которой поддерживается равной 400 К. Каково минимальное давление паров ртути внутри нанотрубки? При указанной температуре давление насыщенного пара ртути над макрофазой равно $1,38 \cdot 10^{-3}$ бар, плотность ртути $\rho(\text{Hg}) = 13,5 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение на границе ртуть—насыщенный пар равно $0,484 \text{ Дж/м}^2$.

3. Температура кипения бензола при стандартном давлении $T_{\text{кип}} = 353,3 \text{ К}$. Температурную зависимость давления насыщенного пара бензола вблизи температуры кипения выражают уравнением:

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + \text{const}, \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{исп}} = 30\,720 \text{ Дж/моль}$ — энтальпия испарения бензола. Рассчитайте температуру кипения бензола, находящегося в виде капель радиусом 50 нм, при стандартном атмосферном давлении. Поверхностное натяжение бензола $0,021 \text{ Дж/м}^2$, плотность $0,814 \text{ г/см}^3$.

4. Таким образом, свойства макрофазы и нанофазы, образованных одним и тем же веществом **A**, существенно различаются. Какие из приведённых величин будут уменьшаться при переходе от макро- к нанофазе?

- 1) Растворимость **A** в любом растворителе;
- 2) температура кипения **A** при атмосферном давлении;
- 3) давление насыщенного пара **A** над кристаллом;
- 4) константа равновесия реакции, в которой **A** является реагентом;
- 5) константа равновесия реакции, в которой **A** является продуктом.

РЕШЕНИЕ

1. Давление насыщенного пара над сферической каплей, p^* , определяется уравнением:

$$G_{\text{ж}}^* = G_{\text{ж}} + 2\sigma V/r = G_{\text{пар}}^{\circ} + RT \ln p^*.$$

Сравним это уравнение с соотношением

$$G_{\text{ж}} = G_{\text{пар}} = G_{\text{пар}}^{\circ} + RT \ln p.$$

Получаем

$$2\sigma V/r = RT \ln (p^*/p),$$

$$p^* = p \exp \left(\frac{2\sigma V}{rRT} \right). \quad (5)$$

Соотношение (5) позволяет рассчитать отношение давлений p^*/p над каплей и макрофазой соответственно. Зная p из условия задачи, определим значения p^* .

а) Радиус капли воды 1 мкм:

$$\begin{aligned} p^* &= 3,15 \cdot 10^{-2} \exp \left(\frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-6} \cdot 8,314 \cdot 298} \right) = \\ &= 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ бар.} \end{aligned}$$

б) Радиус 1 нм:

$$\begin{aligned} p^* &= 3,15 \cdot 10^{-2} \exp \left(\frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-9} \cdot 8,314 \cdot 298} \right) = \\ &= 8,97 \cdot 10^{-2} \text{ бар.} \end{aligned}$$

Для расчёта минимального размера капли решим неравенство:

$$\exp \left(\frac{2\sigma V}{rRT} \right) \leq 1,01,$$

$$\exp \left(\frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{r \cdot 8,314 \cdot 298} \right) \leq 1,01,$$

$$r \geq 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 105 \text{ нм.}$$

Радиус капли 105 нм можно считать минимальным радиусом макрофазы.

Число молекул воды N в капле радиусом $r = 105$ нм можно рассчитать по формуле:

$$N = \frac{4\pi r^3}{3V} N_A,$$

где $V = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ — мольный объём воды, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — постоянная Авогадро.

$$N = \frac{4\pi \cdot (1,05 \cdot 10^{-7})^3}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,62 \cdot 10^8.$$

2. Максимальный возможный радиус капли равен радиусу нанотрубки. Поскольку максимальный радиус капли отвечает минимальному давлению насыщенного пара, необходимо рассчитать давление насыщенного пара именно над каплей радиусом 0,75 нм (половина диаметра нанотрубки). Используя данные из условия задачи и уравнение (5), получаем:

$$p^* = 1,38 \cdot 10^{-3} \exp \left(\frac{2 \cdot 0,484 \cdot \frac{200,5}{13,5} \cdot 10^{-6}}{0,75 \cdot 10^{-9} \cdot 8,314 \cdot 400} \right) = 0,440 \text{ бар}.$$

3. Обозначим температуру кипения диспергированного бензола T^* . При этой температуре давление насыщенного пара p^* равно атмосферному, т. е. 1 бар. Следовательно,

$$\ln p^*(T^*) = \ln \frac{p^*(T^*)}{p(T^*)} + \ln p(T^*) = 0.$$

Подставляя сюда уравнение (5), находим:

$$\frac{2\sigma V}{rRT^*} - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^*} + \text{const} = 0.$$

Значение константы можно определить из температуры кипения бензола:

$$\ln p(T_{\text{кип}}) = - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}} + \text{const} = 0;$$

$$\text{const} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}}.$$

Отсюда

$$\frac{2\sigma V}{rRT^*} - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^*} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_{\text{кип}}} = 0;$$

$$T^* = T_{\text{кип}} \left(1 - \frac{2\sigma V}{\Delta H_{\text{исп}} r} \right) =$$

$$= 353,3 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot 0,021 \cdot \frac{78}{0,814} \cdot 10^{-6}}{30720 \cdot 5 \cdot 10^{-8}} \right) = 352,4 \text{ К.}$$

4. Энергия Гиббса жидкости А в капле отличается от энергии жидкости А в макрофазе (см. уравнение 2). Переход к нанофазе увеличивает энергию Гиббса вещества А. Увеличение энергии Гиббса А приводит к уменьшению двух из перечисленных констант: температуры кипения при атмосферном давлении и константы равновесия химической реакции, если А — продукт.

Уменьшение температуры кипения было продемонстрировано в ответе на вопрос 3. Константа равновесия реакции K связана со стандартной энергией Гиббса реакции ΔG_r° :

$$RT \ln K = -\Delta G_r^\circ = -(G_{\text{прод}}^\circ - G_{\text{реак}}^\circ),$$

где $G_{\text{прод}}^\circ$, $G_{\text{реак}}^\circ$ — мольные энергии Гиббса продуктов и реагентов, соответственно. Если растёт ΔG_r° , константа равновесия K уменьшается.

Задача 6.

В какую сторону идёт химическая реакция?

Возможность протекания любой химической реакции при постоянном давлении определяется знаком энергии Гиббса реакции ΔG . Это универсальный принцип. Если $\Delta G < 0$, реакция преимущественно идёт в прямую сторону (в сторону продуктов). Если $\Delta G > 0$, реакция протекает в обратную сторону (в сторону реагентов). При $\Delta G = 0$ продукты и реагенты находятся в равновесии.

Стандартная энергия Гиббса реакции ΔG° может быть рассчитана с помощью энергий Гиббса образования реагентов и продуктов (табл. 1).

Таблица 1

Энергии Гиббса образования*

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
NiO	1627	-72,1
TiO ₂	727	-757,8
TiC	727	-162,6
CO	727	-200,2
NH ₃	27	-16,26

1. Рассчитайте константу равновесия реакции (1) при 1627 °С. Может ли реакция протекать преимущественно в прямом направлении, если начальное парциальное давление кислорода ниже 1,00 Торр?



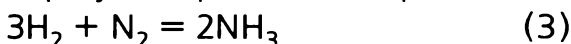
* Стандартное давление — 1 атм. Таблицы JANAF.

2. Стандартная энергия Гиббса реакции:



положительна при 727 °С. Рассчитайте равновесное давление СО при 727 °С. При каких условиях (если такие условия существуют) реакция при данной температуре будет преимущественно протекать в прямом направлении?

3. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции:



при 300 К. Возможно ли протекание данной реакции слева направо при следующих условиях: $p(\text{NH}_3) = 1,0$ атм, $p(\text{H}_2) = 0,50$ атм, $p(\text{N}_2) = 3,0$ атм? В действительности при 300 К реакция идёт чрезвычайно медленно. Почему?

РЕШЕНИЕ

1. Стандартная энергия Гиббса реакции (1) равна удвоенной энергии Гиббса образования NiO:

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot (-72,1) = -144,2 \text{ кДж/моль.}$$

При $T = 1900$ К получаем константу равновесия и равновесное давление кислорода:

$$K = \frac{1}{p(\text{O}_2)} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{144200}{8,314 \cdot 1900}\right) = 9215,$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{K} = 1,085 \cdot 10^{-4} \text{ атм} = 0,0825 \text{ Торр.}$$

Если давление кислорода больше равновесного, то реакция идёт слева направо. Условию задачи удовлетворяет интервал давлений

$$0,0825 \text{ Торр} < p(\text{O}_2) < 1 \text{ Торр.}$$

2. Возможность протекания реакции в определённом направлении определяет величина ΔG , а не ΔG° . Для реакции (2) справедливо соотношение (изотерма химической реакции):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln p(\text{CO})^2$$

(концентрации твёрдых веществ постоянны и в уравнение изотермы не входят). Реакция может идти слева направо при $\Delta G < 0$:

$$\Delta G^\circ < -RT \ln p(\text{CO})^2,$$

$$p(\text{CO}) < \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{2RT}\right).$$

По данным таблицы 1 находим:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -162,6 + 2 \cdot (-200,2) - (-757,8) = \\ &= 194,8 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

$$p(\text{CO}) < \exp\left(-\frac{194800}{8 \cdot 8,314 \cdot 1000}\right) = 8,17 \cdot 10^{-6} \text{ атм}.$$

Если давление CO в системе меньше указанного, реакция может идти слева направо.

3. По данным таблицы 1 получим выражение для ΔG реакции (3):

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{H}_2)^3 \cdot p(\text{N}_2)} = \\ &= 2 \cdot (-16\,260) + 8,314 \cdot 300 \cdot \ln \frac{1^2}{0,5^3 \cdot 3} = \\ &= -30\,100 \text{ Дж/моль} = -30,1 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

При температуре 300 К реакция (3) может протекать только слева направо. Реакция, однако, не идёт в этом направлении из-за очень низкого значения константы скорости. Реакция справа налево термодинамически запрещена.

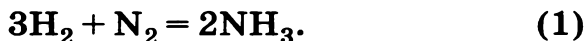
Задача 7.

Принцип Ле Шателье

Принцип Ле Шателье гласит:

«Система, находящаяся в равновесии, реагирует на внешнее воздействие так, чтобы уменьшить вызываемый им эффект».

Посмотрим, как работает этот принцип. Пусть в ходе нижеприведённой реакции между газами, которые мы будем считать идеальными, установилось равновесие:



При температуре $T = 400 \text{ К}$ парциальные давления реагентов и продукта равны соответственно: $p(\text{H}_2) = 0,376 \text{ бар}$, $p(\text{N}_2) = 0,125 \text{ бар}$, $p(\text{NH}_3) = 0,499 \text{ бар}$.

Равновесие было нарушено. Внешние воздействия таковы:

а) увеличение общего давления в системе при постоянной температуре;

б) увеличение количества NH_3 в системе при постоянных температуре и общем давлении;

в) небольшое увеличение количества N_2 в системе при постоянных температуре и общем давлении;

г) небольшое увеличение количества H_2 в системе при постоянных температуре и общем давлении.

1. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции (1) при $T = 400 \text{ К}$.

2. Напишите выражение для энергии Гиббса реакции (1) для любых парциальных давлений веществ после воздействия. Это выражение носит название **изотермы химической реакции**.

3. Используя изотерму химической реакции (см. вопрос 2), определите, в каком направлении будет преимущественно протекать реакция после «возмущений» равновесия, перечисленных в пунктах а—г.

4. Изменяются ли ответы на вопрос 3, если начальные парциальные давления в системе равны: $p(\text{H}_2) =$

$= 0,111$ бар, $p(\text{N}_2) = 0,700$ бар, $p(\text{NH}_3) = 0,189$ бар? Примите, что общее давление и температура те же, что и в вопросах 1—3.

РЕШЕНИЕ

$$1. \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{H}_2)^3 \cdot p(\text{N}_2)}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -8,314 \cdot 400 \cdot \ln \frac{0,499^2}{0,376^3 \cdot 0,125} = \\ &= -12100 \text{ Дж/моль} = -12,1 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

2. Для системы, отклонившейся от состояния равновесия, энергия Гиббса равна:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p'(\text{NH}_3)^2}{p'(\text{H}_2)^3 p'(\text{N}_2)}, \quad (3)$$

где p' — парциальные давления в неравновесном состоянии. Знак ΔG и определит возможное направление протекания химической реакции.

3, 4. Определим знак ΔG для случаев, описанных в задаче. Используя уравнения (2) и (3), получим:

$$\frac{\Delta G}{RT} = 2 \ln \frac{p'(\text{NH}_3)}{p(\text{NH}_3)} - 3 \ln \frac{p'(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)} - \ln \frac{p'(\text{N}_2)}{p(\text{N}_2)}. \quad (4)$$

Поскольку участники реакции — идеальные газы, можно применить закон Дальтона и от парциальных давлений перейти к мольным долям:

$$\begin{aligned} p(\text{NH}_3) &= x_{\text{NH}_3} \cdot P, \quad p(\text{H}_2) = x_{\text{H}_2} \cdot P, \quad p(\text{N}_2) = x_{\text{N}_2} \cdot P, \\ x_{\text{NH}_3} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} &= 1, \end{aligned} \quad (5)$$

где P — общее давление в системе. Учитывая уравнение (5), соотношение (4) можно переписать в виде:

$$\frac{\Delta G}{RT} = 2 \ln \frac{x'_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} - 3 \ln \frac{x'_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} - \ln \frac{x'_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} - 2 \ln \frac{P'}{P}. \quad (6)$$

В случае (а) в правой части уравнения (6) только последний член отличен от нуля. Поскольку система выводится из равновесия путём увеличения давления, то $P' > P$, поэтому правая часть уравнения (6) отрицательна, следовательно, $\Delta G < 0$. При увеличении общего давления реакция всегда может идти только слева направо, в сторону образования аммиака.

В случае (б) в правой части уравнения (6) только последний член уравнения равен нулю. Остальные члены меняются за счёт добавки в систему небольшого количества молей аммиака. Молярная доля аммиака увеличивается, а водорода и азота — уменьшается:

$$\ln \frac{x'_{\text{NH}_3}}{x_{\text{NH}_3}} > 0, \quad \ln \frac{x'_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}} < 0, \quad \ln \frac{x'_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2}} < 0,$$

поэтому все слагаемые в правой части уравнения (6) становятся положительными и $\Delta G > 0$. При добавлении аммиака к равновесной системе реакция всегда идёт справа налево.

в) Как и в случае (б), все молярные доли при добавлении водорода изменяются. Учитывая определение молярной доли, после простых преобразований можно переписать уравнение (6) в виде:

$$\frac{\Delta G}{RT} = -3 \ln \frac{n'_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} - 2 \ln \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}{n'_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}, \quad (7)$$

где n обозначает количество вещества в молях. В правой части уравнения (7) первое слагаемое отрицательно ($n'_{\text{H}_2} > n_{\text{H}_2}$), второе — положительно. Решим неравенство $\Delta G < 0$:

$$-2 \ln \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}}{n'_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} < 3 \ln \frac{n'_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}}. \quad (8)$$

Обозначим $n'_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} + \Delta_{\text{H}_2}$, где Δ_{H_2} — число молей водорода, добавленного в систему. По условию Δ_{H_2} мало, т. е. $\Delta_{\text{H}_2} \ll n_{\text{H}_2}$. Тогда неравенство (8) приобретает вид:

$$\left(1 + \frac{\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}}\right)^2 < \left(1 + \frac{\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}}\right)^3.$$

Раскроем скобки и пренебрежём слагаемыми, содержащими Δ_{H_2} во второй и третьей степени (по условию, Δ_{H_2} мало):

$$\frac{2\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} < \frac{3\Delta_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}}$$

или

$$x_{\text{H}_2} < \frac{3}{2}.$$

Последнее неравенство выполняется всегда. Следовательно, всегда выполняется и неравенство $\Delta G < 0$. Таким образом, при добавлении в систему небольшого количества водорода реакция может идти только слева направо, в сторону образования аммиака.

г) Казалось бы, азот и водород — равноправные участники реакции и для азота можно ожи-

дать результат, аналогичный результату в пункте (в). Однако проделаем расчёт:

$$\frac{\Delta G}{RT} = -\ln \frac{n'_{N_2}}{n_{N_2}} - 2\ln \frac{n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}}{n_{H_2} + n'_{N_2} + n_{NH_3}}. \quad (9)$$

В правой части уравнения (9) первое слагаемое отрицательно ($n'_{N_2} > n_{N_2}$), второе — положительно. Решим неравенство $\Delta G < 0$:

$$-2\ln \frac{n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}}{n_{H_2} + n'_{N_2} + n_{NH_3}} < \ln \frac{n'_{N_2}}{n_{N_2}}, \quad (10)$$

где $n'_{N_2} = n_{N_2} + \Delta_{N_2}$,

$$\left(1 + \frac{\Delta_{N_2}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}}\right)^2 < 1 + \frac{\Delta_{N_2}}{n_{N_2}}.$$

Раскроем скобки и пренебрежём квадратичным слагаемым (по условию, Δ_{N_2} мало):

$$\frac{2\Delta_{N_2}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}} < \frac{\Delta_{N_2}}{n_{N_2}}$$

или

$$x_{N_2} < \frac{1}{2}.$$

4. Таким образом, если в начальной равновесной смеси мольная доля азота меньше 0,5 (вопрос (3)), добавление азота направляет реакцию в сторону образования аммиака, в противном случае (вопрос (4)) добавление азота заставляет аммиак диссоциировать, т. е. реакция может идти только справа налево.

Вопреки распространённой интерпретации принципа Ле Шателье, добавление реагента в некоторых случаях может приводить к разложению продукта!

Задача 8.

**Дмитрий Иванович Менделеев —
что кроме Периодического закона?**

Русский химик Д. И. Менделеев известен благодаря Периодической таблице химических элементов. Это открытие принесло Д. И. Менделееву всемирную известность. Однако Д. И. Менделееву принадлежат и другие, тоже весьма интересные исследования. Ниже мы обсудим два из них.



Д. И. Менделеев

1. Менделеев первым высказал мысль о том, что каждому веществу соответствует определённая «температура абсолютного кипения», выше которой «вещество останется газом независимо от того, насколько велико приложенное давление». Согласно Менделееву, «температура абсолютного кипения воды» равна 543 °С.

- а) Что такое «температура абсолютного кипения»?
- б) Укажите температуру абсолютного кипения воды на её фазовой диаграмме p — T .
- в) Рассчитайте температуру абсолютного кипения воды с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

для воды $a = 5,464 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$,
 $b = 0,03049 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. В России многие считают, что Менделеев изобрёл рецепт широко известного напитка «русская водка». У нас есть возможность проверить эту легенду.

Действительно, диссертация Д. И. Менделеева была посвящена исследованию некоторых

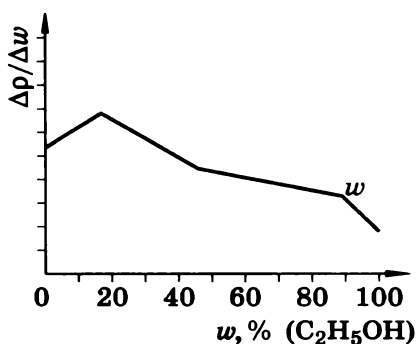


Рис. 3

свойств бинарной системы «этанол—вода». Он измерял плотность ρ растворов разного состава w , где $w(\%)$ — массовое содержание этанола в смеси. На рисунке 3 представлена зависимость производной $\Delta\rho/\Delta w$ от w .

Интересно, что кривая трижды меняет наклон. По мнению Д. И. Менделеева, точки, в которых кривая меняет наклон, соответствуют трём слабосвязанным химическим соединениям — «гидратам этанола».

- Приведите химические формулы «гидратов этанола».
- Соответствует ли состав хотя бы одного из «гидратов этанола» водке (40 объёмных процентов спирта)? Плотность этанола $0,794 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Принимал ли участие Менделеев в открытии «русской водки»?

РЕШЕНИЕ

1. а) Речь идёт о критической температуре вещества. Д. И. Менделеев говорил о существовании «абсолютной температуры кипения» ещё в 1860 г. Приводимое определение совпадает с современным. Т. Эндрюс ввёл понятия «критическая температура» и «критическая точка» в 1869 г.

б) На диаграмме состояния воды критической точкой заканчивается линия фазового равновесия «жидкость—пар» (рис. 4).

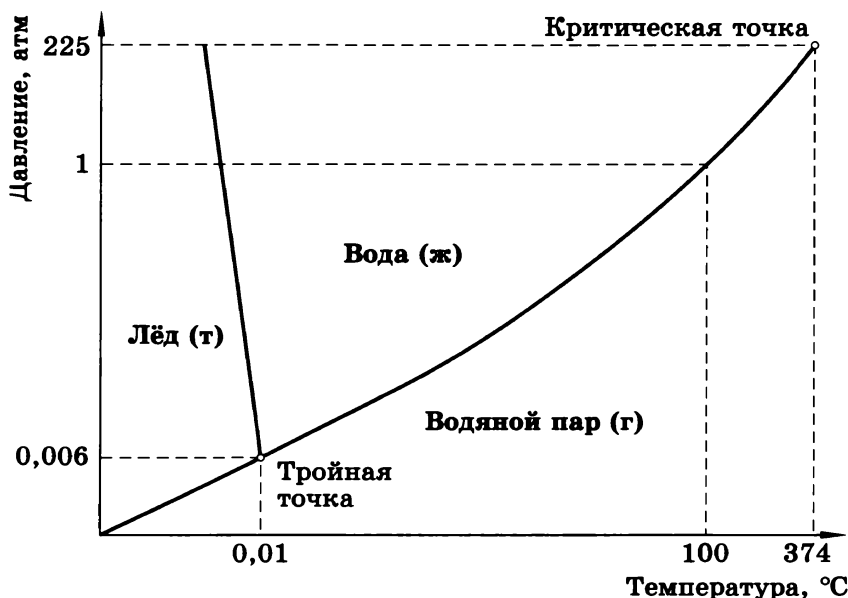


Рис. 4

в) Критическая температура рассчитывается из параметров уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}.$$

Расчёт для воды:

$$\begin{aligned} T_c(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{8 \cdot 5,464 \cdot 101,3}{27 \cdot 8,314 \cdot 0,03049} = \\ &= 647 \text{ К} = 374 \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Мы видим, что оценка «абсолютной температуры кипения воды», сделанная Менделеевым, даёт значение на 170 градусов выше современного.

2. Из массового соотношения компонентов раствора находим мольное:

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{w/46}{(100-w)/18} = \frac{18w}{46(100-w)}.$$

На графике видны три точки излома при $w = 17,5, 46$ и 88% . Этим точкам соответствуют молярные отношения спирта к воде $1 : 12, 1 : 3, 3 : 1$, т. е. гидраты состава $C_2H_5OH \cdot 12H_2O, C_2H_5OH \cdot 3H_2O, 3C_2H_5OH \cdot H_2O$. Менделеев считал, что в растворе существуют соединения спирта с водой, «гидраты спирта», трёх указанных составов.

Однако найденные Менделеевым особые точки не имеют отношения к составу водки. Для водки (объёмное содержание спирта 40%) массовая доля спирта равна:

$$w = \frac{40 \cdot 0,794}{40 \cdot 0,794 + 60 \cdot 1,000} \cdot 100\% = 34,6\%.$$

В этой области на графике нет особых точек!

С точки зрения физической химии состав водки ничем не примечателен!

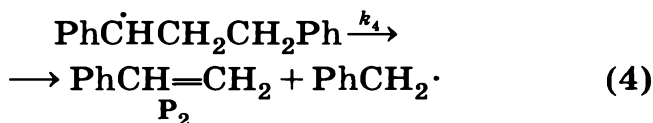
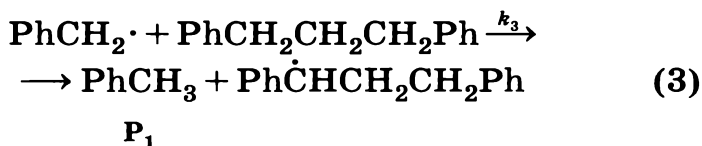
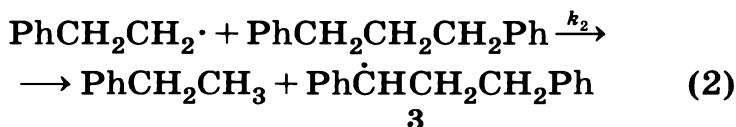
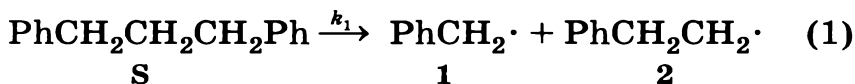
Задача 9.

Кинетика свободнорадикальных реакций

Пиролиз является важным промышленным процессом, ведущим к превращению угля в жидкое топливо и химическое сырьё. Структуру угля можно представить как трёхмерную сетку полициклических ароматических фрагментов, связанных короткими алифатическими мостиками. Иногда при моделировании пиролиза уголь заменяют на α -, ω -дифенилалканы.

Термическое разложение 1,3-дифенилпропана преимущественно приводит к образованию толуола и стирола. В качестве побочных продуктов образуются этилбензол и другие углеводороды. Был предложен следующий механизм

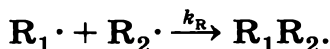
термической деструкции 1,3-дифенилпропана (первая стадия является самой медленной).



1. Приняв, что для радикала **2** выполняется квазистационарное приближение, получите выражение для скорости побочной реакции образования этилбензола.

2. Каково отношение стационарных концентраций радикалов **1** и **3**?

Кроме того, возможна рекомбинация радикалов. Константа скорости рекомбинации k_R предполагается одинаковой для любых радикалов.



3. Почему можно пренебречь рекомбинацией радикалов при составлении квазистационарных уравнений (вопросы 1 и 2)?

4. Концентрация одного из радикалов в реакционной смеси значительно превосходит остальные. Какой это радикал?

а) $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, так как он наиболее стабилен;

- б) $\text{PhCH}_2\cdot$, так как константа скорости β -отщепления (4) больше константы скорости продолжения цепи (3);
в) $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\cdot$, так как он накапливается в системе.

5. Получите выражение для скорости образования толуола. Определите порядок реакции. Выразите эффективную энергию активации через энергии активации элементарных стадий.

РЕШЕНИЕ

$$1. \quad \frac{d[2]}{dt} = 0 = k_1[S] - k_1[S][2]$$
$$r = k_2[S][2] = k_1[S].$$

$$2. \quad \frac{d[1]}{dt} = 0 = k_1[S] - k_3[S][1] + k_4[3]$$
$$\frac{d[3]}{dt} = 0 = k_2[S][2] + k_3[S][1] - k_4[3] =$$
$$= k_1[S] + k_3[S][1] - k_4[3].$$

Поскольку первая реакция самая медленная, $k_1[S] \ll k_3[S][1]$, то $R_1[S]$ можно пренебречь. Тогда получим:

$$k_3[S][1] = k_4[3];$$
$$\frac{[1]}{[3]} = \frac{k_4}{k_3[S]}.$$

3. При низкой скорости генерации радикалов их концентрации в реакционной смеси малы, поэтому скорости реакций рекомбинации, в которых участвуют два радикала, значительно меньше скоростей реакций развития цепи, когда радикал реагирует с молекулой исходного вещества.

4. Правильный ответ — б).

5. Скорость генерации радикалов равна скорости их рекомбинации. Учитываем только реком-

бинацию радикала $\text{PhCH}_2\cdot$, который присутствует в наибольшей концентрации и потому рекомбинирует с наибольшей скоростью.

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{S}] - 2k_{\text{R}}[\text{1}]^2,$$

$$[\text{1}] = \sqrt{\frac{k_1[\text{S}]}{k_{\text{R}}}},$$

$$r = k_3[\text{1}][\text{S}] = \frac{k_1^{1/2} k_3 [\text{S}]^{3/2}}{k_{\text{R}}^{1/2}}.$$

Общий порядок равен 1,5.

Эффективная константа скорости:

$$k = \frac{k_1^{1/2} k_3}{k_{\text{R}}^{1/2}}.$$

Энергия активации:

$$E = \frac{E_1}{2} + E_3 - \frac{E_{\text{R}}}{2} \approx \frac{E_1}{2} + E_3,$$

так как энергия активации рекомбинации свободных радикалов близка к нулю.

Задача 10.

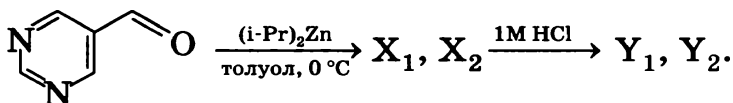
Асимметрический автокатализ — усиление хиральной асимметрии

Живая природа гомохиральна: практически все природные аминокислоты имеют *L*-конфигурацию, сахара — *D*-конфигурацию. Одно из возможных объяснений этого явления основано на идее асимметрического автокатализа. В некоторых реакциях хиральные продукты могут служить катализаторами для собственного образования: чем больше содержание одного из энантиомеров, тем быстрее идёт его синтез.

1. Простейшая кинетическая схема с автокатализом имеет вид: $A + P \longrightarrow 2P$, где P — продукт. Реакция может проводиться в различных условиях: в закрытой системе, когда реагенты были смешаны и затем предоставлены самим себе, или в открытой системе, когда реагенты непрерывно подводятся в систему, так что их концентрация поддерживается постоянной.

Напишите кинетические уравнения и нарисуйте кинетические кривые для продукта P в случаях закрытой и открытой систем. Примите, что начальная концентрация продукта мала, но не равна нулю.

Первая реакция асимметрического автокатализа была открыта в начале 1990-х. Добавление диизопропилцинка к пиримидин-5-карбальдегиду в толуоле приводит к образованию смеси энантиомеров X_1 и X_2 , которые после гидролиза превращаются в спирты Y_1 и Y_2 .



2. Нарисуйте структуры энантиомерных пар X и Y , в каждой из них укажите конфигурацию хирального центра.

Оказалось, что присутствие небольших количеств одного из продуктов (Y_1 или Y_2) преимущественно ускоряет его же образование, приводя к энантиомерному обогащению реакционной смеси. Примите, что выход каждого продукта пропорционален квадрату его мольной доли в смеси спиртов.

3. К 1 ммоль смеси Y_1 и Y_2 , содержащей 55% Y_1 , несколько раз добавили по 1 ммоль альдегида и 1 ммоль диизопропилцинка. Считая, что реагенты количественно превращаются в продукты, определите, сколько раз надо провести реакцию, чтобы доля Y_1 в смеси энантиомеров возросла: а) до 70%; б) до 90%; в) до 99%.

Примечание. Для расчёта можно составить небольшую итерационную программу.

РЕШЕНИЕ

1. а) Кинетическое уравнение для закрытой системы:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][P].$$

С учётом уравнения материального баланса $[A] + [P] = [A]_0 + [P]_0$,

$$\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 + [P]_0 - [P])[P].$$

Сначала скорость образования $[P]$ растёт, по мере накопления продукта — падает (рис. 5). Кинетическая кривая имеет перегиб при $[P] = ([A]_0 + [P]_0) / 2$.

б) Кинетическое уравнение для открытой системы:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]_0[P].$$

Скорость образования $[P]$ и концентрация продукта возрастают со временем (рис. 6):

$$[P] = [P]_0 \exp(k[A]_0 t).$$

2. Диизопропилцинк присоединяется по карбонильной группе. При последующем гидролизе

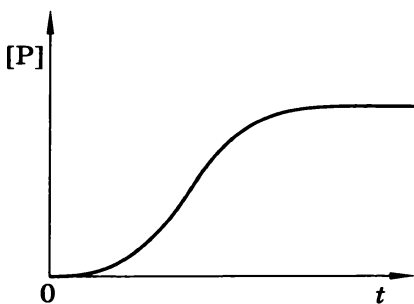


Рис. 5

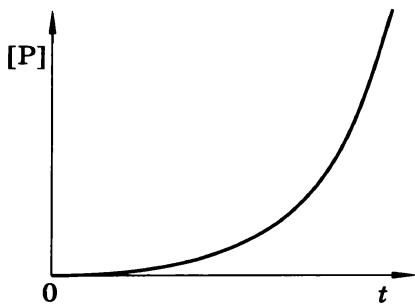
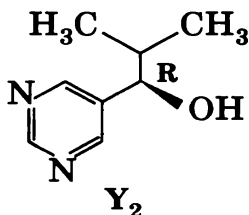
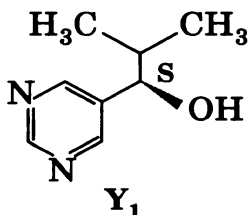
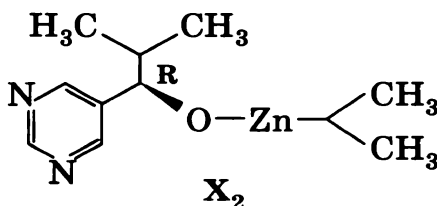
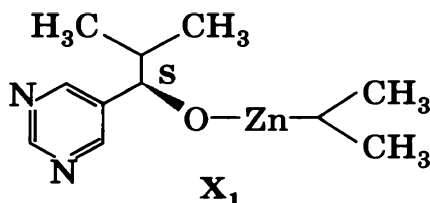


Рис. 6

образуется смесь энантиомерных вторичных спиртов:



3. Решим задачу в общем виде. После $(n - 1)$ добавления в системе будет n ммоль смеси энантиомерных спиртов. Пусть доля (S)-изомера составляет a_n , а (R)-изомера — b_n . Добавим ещё 1 ммоль. По условию, выход каждого спирта пропорционален квадрату его доли, поэтому дополнительно образуется $\frac{a_n^2}{a_n^2 + b_n^2}$ ммоль (S)-изо-

мера и $\frac{b_n^2}{a_n^2 + b_n^2}$ ммоль (R)-изомера. Доля (S)-изомера составит:

$$a_{n+1} = \frac{na_n + \frac{a_n^2}{a_n^2 + b_n^2}}{n+1} = \frac{na_n + \frac{a_n^2}{a_n^2 + (1-a_n)^2}}{n+1}.$$

Неравенства $a_{n+1} > 0,7; 0,9; 0,99$ необходимо решить с начальным условием, $a_1 = 0,55$. Для этого надо написать простую программу на любом языке программирования. Например, в пакете MathCad подобная процедура выглядит следующим образом:

$$n := 436$$

$$r := \left| \begin{array}{l} a \leftarrow 0,55 \\ \text{for } x \in 1..n \\ \quad a \leftarrow \frac{a \cdot x + \frac{a^2}{a^2 + (1-a)^2}}{x+1} \\ r = 0,99001 \end{array} \right.$$

Применяя рекуррентную процедуру, находим: $a_9 > 0,7$; $a_{40} > 0,9$; $a_{437} > 0,99$.

Ответ: а) 8; б) 39; в) 436.

Задача 11.

Радиоуглеродный анализ

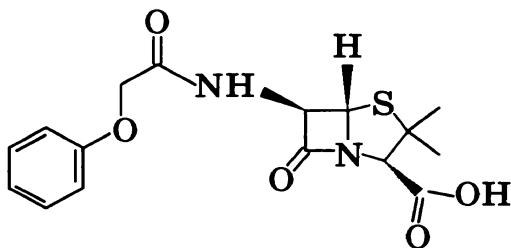
Углерод-14, радиоактивный изотоп углерода, часто используется при определении возраста археологических находок, геологических и гидрогеологических образцов. Период полураспада ^{14}C составляет 5730 лет, однако при определении возраста используется другое значение периода полураспада, 5568 лет. Изотоп ^{14}C образуется из атмосферного азота под действием космических лучей. В процессе фотосинтеза или посредством пищевых цепей углерод-14 попадает в организмы растений и животных. Содержание этого изотопа в живых организмах практически постоянно и определяет активность, равную 230 Бк на килограмм углерода.

После смерти организма обмен углерода между организмом и окружающей средой прекращается и содержание радиоактивного изотопа начинает непрерывно снижаться.

1. Напишите уравнения реакций образования и распада углерода-14.

2. Активность радиоуглерода в образце ткани одной из египетских пирамид равна 480 распадов на грамм углерода в час. Каков возраст этого образца?

В другой пирамиде был найден белый порошок. Анализ показал, что этот порошок является чистым феноксиметилпенициллином (пенициллин V):



Выпускаемый промышленно феноксиметилпенициллин синтезируется плесневыми пенициллиновыми грибами в питательной среде, содержащей сахара, кукурузный экстракт, минеральные соли и феноксиуксусную кислоту.

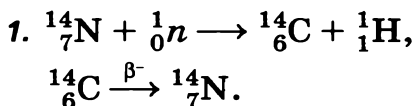
Было решено определить содержание углерода-14 в порошке для оценки его возраста. С помощью масс-спектрометрии нашли отношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, оно оказалось равным $6,0 \cdot 10^{-13}$.

3. Археологи определили возраст порошка с помощью закона радиоактивного распада. Какой результат они получили?

4. Объясните полученный археологами результат. Когда порошок был произведён на самом деле?

Значения констант взяты из книги: *Lloyd A. Currie. The Remarkable Metrological History of Radiocarbon Dating. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. — 2004. — P. 109, 185—217.*

РЕШЕНИЕ



2. Зависимость радиоактивности (a) от времени:

$$a = a_0 e^{-\lambda t},$$

$$\ln \frac{a_0}{a} = \lambda t;$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 1,245 \cdot 10^{-4} \text{ лет}^{-1},$$

$$t = \frac{\ln \frac{230}{480 \cdot 1000 / 3600}}{1,245 \cdot 10^{-4}} = 4380 \text{ лет}.$$

3. Радиоактивность 230 Бк/кг соответствует следующему отношению w числа атомов ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$:

$$a = N_A \lambda \frac{m}{M({}^{12}\text{C})} w = N_A \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \frac{m}{M({}^{12}\text{C})} w$$

(содержанием ${}^{13}\text{C}$ можно пренебречь),

$$w = \frac{a t_{1/2} M({}^{12}\text{C})}{N_A m \ln 2} = \frac{230 \cdot 5730 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 12}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1000 \cdot \ln 2} =$$

$$= 1,2 \cdot 10^{-12}.$$

Поскольку $6,0 \cdot 10^{-13} / 1,2 \cdot 10^{-12} = 1/2$, это значит, что прошёл один период полураспада (для определения возраста, как сказано в усло-

вии, используется значение 5568 лет). Археологи решили, что препарат изготовлен примерно в 3560 г. до н. э.

4. На самом деле феноксиацетильная группа пенициллина образуется из феноксиуксусной кислоты, получаемой из продуктов переработки нефти и угля, которые почти не содержат радиоуглерода. Из 16 атомов углерода только 8 — природные, а значит, в природной части содержание углерода вдвое больше и в ней $w = 1,2 \cdot 10^{-12}$, т. е. препарат вполне современный.

Задача 12.

Определение железа

Железо является одним из жизненно необходимых для человека элементов. Его недостаток может привести к анемии, для лечения которой обычно используют препараты, содержащие двухвалентное железо. О терапевтическом эффекте соединений трёхвалентного железа сообщается гораздо меньше.

Fe(II) является довольно сильным восстановителем, легко окисляющимся до Fe(III). Поэтому методы определения как общего количества железа, так и содержания различных его форм, необходимы для контроля качества фармацевтических препаратов. Посмотрим, как можно решить эту проблему.

1. Перед определением общего количества железа всё оно количественно переводится либо в форму Fe(II), либо в Fe(III). Используя нижеприведённые стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (табл. 2), определите, какие из окислителей могут при стандартных условиях перевести Fe(II) в Fe(III). Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. После окисления всего железа до Fe(III) его содержание может быть определено осаждением в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$, прокаливанием до весовой формы Fe_2O_3 и взвешиванием.

- а) Оцените pH 0,010 М раствора FeCl_3 в воде. Примите, что катион $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ является одноосновной кислотой с константой диссоциации $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$.
- б) Рассчитайте pH начала осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из вышеупомянутого раствора. Произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равно $K_{sp} = 6,3 \cdot 10^{-38}$.
- в) При каком pH осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из 100,0 мл 0,010 М раствора FeCl_3 будет полным? Осаждение будем считать полным, если в растворе осталось не более 0,2 мг железа.

Примечание. Все значения pH следует приводить с точностью до 0,1. Ионной силой можно пренебречь.

Т а б л и ц а 2

Окисленная форма	Восстановленная форма	E° , В
Fe^{3+}	Fe^{2+}	+0,77
HNO_3	$\text{NO} (+ \text{H}_2\text{O})$	+0,96
$\text{H}_2\text{O}_2 (+ \text{H}^+)$	H_2O	+1,77
I_2	I^-	+0,54
Br_2	Br^-	+1,09

3. Содержание Fe(II) в присутствии Fe(III) может быть определено при титровании раствором KMnO_4 в кислой среде. Поскольку в растворах KMnO_4 со временем разлагается, их концентрацию следует определять непосредственно перед титрованием. Обычно растворы

KMnO_4 стандартизуют по первичному стандарту — чистому веществу известного состава. Стандартный раствор может быть приготовлен растворением точно известного количества первичного стандарта в точно известном объёме воды в мерной колбе.

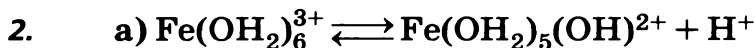
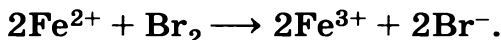
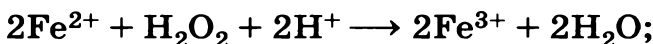
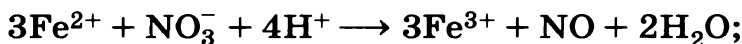
На титрование 10,00 мл раствора первичного стандарта, содержащего 0,2483 г As_2O_3 в 100,0 мл воды, было затрачено 12,79 мл раствора KMnO_4 , а на титрование 15,00 мл раствора, содержащего 2,505 г железа в литре воды, было затрачено 11,80 мл того же раствора KMnO_4 . Какая доля железа присутствует в растворе в форме Fe(II) ?

4. К раствору, содержащему Fe(II) и Fe(III) , добавили винную кислоту. Раствор нейтрализовали раствором аммиака и добавили избыток KCN . Потенциал платинового электрода, помещённого в этот раствор, оказался равным +0,132 В относительно насыщенного каломельного электрода.

- а) Считая, что в условиях анализа все ионы железа переходят в комплексные ионы Fe(CN)_6^{n-} , рассчитайте долю Fe(II) в исходном образце. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ равен +0,364 В. Потенциал насыщенного каломельного электрода равен +0,241 В. Температура раствора 25 °С.
- б) Для предотвращения каких побочных реакций в раствор добавили винную кислоту и раствор аммиака? Напишите уравнения этих реакций.

РЕШЕНИЕ

1. Окислитель способен превратить Fe(II) в Fe(III) только тогда, когда окислительно-восстановительный потенциал соответствующей пары выше, чем пары $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$. Таким образом, можно использовать все окислители, перечисленные в таблице 2, кроме I_2 :



$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]} = 6,3 \cdot 10^{-3}.$$

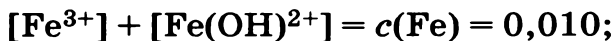
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]$ (далее обозначаемый как $[\text{Fe}^{3+}]$) + $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}]$ (далее обозначаемый как $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$) = $c(\text{Fe}) = 0,010 \text{ M}$;

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{H}^+] = x.$$

Отсюда

$$6,3 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{H}^+] \Rightarrow \Rightarrow \text{pH} = 2,3.$$

Примечание. В этом случае упрощённая формула расчёта $[\text{H}^+]$ как $\sqrt{K_a c}$, дающая величину pH, равную 2,1, неприменима, поскольку константа диссоциации $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]$ велика, и значением x в знаменателе нельзя пренебречь по сравнению с 0,01.



$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \Rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]\beta,$$

где $\beta = \frac{K_a}{K_w} = 6,3 \cdot 10^{11}$ и $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}.$

Из приведённых уравнений можно получить кубическое уравнение относительно $[\text{OH}^-]$. Его можно решить итерационным способом следующим образом.

Обозначим $[\text{Fe}^{3+}] = x$, $[\text{OH}^-] = y$,

тогда $x(1 + \beta y) = c \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y}$,

$$K_{\text{sp}} = xy^3 \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{x}} \Rightarrow \text{pH} = -\lg K_w + \lg y.$$

Нулевое приближение: $y = 0 \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} =$

$$= 0,010 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{x}} = 1,85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow$$

$\Rightarrow \text{pH} = 2,27$.

Первая итерация: $y = 1,85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow$

$$\Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0,00462 \text{ M} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{x}} = 2,39 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,38.$$

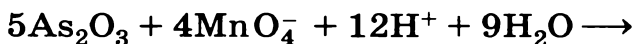
Вторая итерация: $y = 2,39 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow$

$$\Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0,00399 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{x}} =$$

$= 2,51 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,40$. Требуемая точность достигнута.

в) Решается аналогично для $c(\text{Fe}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. $\text{pH} = 4,3$ (после 4 итераций).

3. Определение концентрации KMnO_4 :

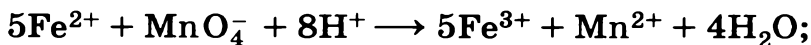


$$M(\text{As}_2\text{O}_3) = 197,8.$$

$$c(\text{As}_2\text{O}_3) = 0,2483 / 0,1000 / 197,8 = 0,01255 \text{ M};$$

$$c(\text{KMnO}_4) = 0,01255 / 5 \cdot 10,00 / 12,79 \cdot 4 = 7,850 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Определение Fe(II):



$$A(\text{Fe}) = 55,85.$$

$$c(\text{Fe(II)}) = 7,850 \cdot 10^{-3} \cdot 11,80 / 15,00 \cdot 5 \cdot 55,85 = 1,724 \text{ мг/мл} = 1,724 \text{ г/л}.$$

$$w(\text{Fe(II)}) = (1,724 / 2,505) \cdot 100\% = 68,8\%.$$

4. а) Из уравнения Нернста (при 25 °С):

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]};$$

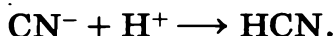
$$E = 0,132 + 0,241 = 0,373 \text{ В};$$

$$E^\circ = 0,364 \text{ В} \Rightarrow \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = \frac{E - E^\circ}{0,059} = 0,153 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 1,42;$$

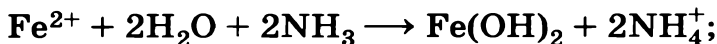
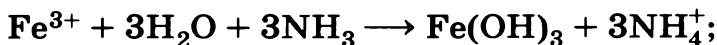
$$w(\text{Fe(II)}) = 1 / (1 + 1,42) \cdot 100\% = 41,3\%.$$

б) Добавление аммиака предотвращает образование HCN в кислой среде:



При добавлении винной кислоты образуются устойчивые тартратные комплексы Fe(III) и Fe(II). Это предотвращает протекание следующих нежелательных процессов:

- осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и, возможно, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при действии NH_3 :



- образование нерастворимого смешанного цианида Fe(II) — Fe(III) (берлинская лазурь, турнбулева синь):



Задача 13.

Определение серы

Соединения серы в низших степенях окисления содержатся в отходах многих промышленных производств (металлургических, бумажных, химических) и являются опасными экотоксикантами. Основными формами соединений серы в низших степенях окисления в растворах являются ионы S^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$. Их содержание может быть определено окислительно-восстановительным титрованием в различных условиях.

1. К 20,00 мл раствора, содержащего S^{2-} , SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, добавили избыток водной суспензии $ZnCO_3$. После завершения реакции раствор профильтровали в 50,00 мл мерную колбу и довели водой до метки. К 20,00 мл фильтрата добавили избыток формалина. Смесь подкислили уксусной кислотой и оттитровали 5,20 мл 0,01000 М стандартного раствора иода.

- а) Напишите уравнения протекающих при анализе реакций.
- б) Какой из ионов, S^{2-} , SO_3^{2-} или $S_2O_3^{2-}$, может быть определён этим методом?
- в) Рассчитайте концентрацию этого иона в исходном растворе в миллионных долях.

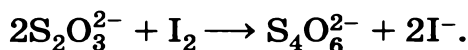
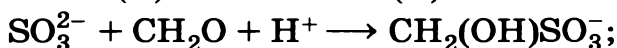
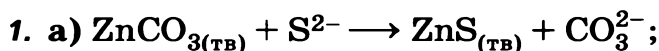
2. К 20,00 мл 0,01000 М раствора иода, подкислённого уксусной кислотой, прилили 15,00 мл описанного выше фильтрата. На титрование смеси было израсходовано 6,43 мл 0,01000 М стандартного раствора тиосульфата натрия.

- а) Напишите уравнения протекающих при анализе реакций.
- б) Какой из ионов, S^{2-} , SO_3^{2-} или $S_2O_3^{2-}$, может быть определён этим методом (учтите предыдущий анализ)?
- в) Рассчитайте концентрацию этого иона в исходном растворе в миллионных долях.

3. К 10,00 мл 0,05000 М раствора иода, подкислённого уксусной кислотой, прилили 15,00 мл исходного раствора. На титрование смеси было израсходовано 4,12 мл 0,05000 М стандартного раствора тиосульфата натрия.

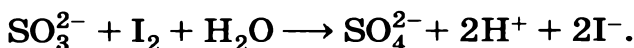
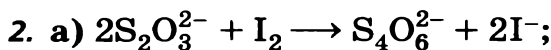
- а) Напишите уравнения протекающих при анализе реакций.
- б) Какой из ионов, S^{2-} , SO_3^{2-} или $S_2O_3^{2-}$, может быть определён этим методом (учтите предыдущий анализ)?
- в) Рассчитайте концентрацию этого иона в исходном растворе в миллионных долях.

РЕШЕНИЕ



в) $n(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot 5,20 \cdot 0,01000 = 0,104$ ммоль
(в 20,00 мл фильтрата),

$$\begin{aligned} c(S_2O_3^{2-}) &= 0,104 / 20,00 \cdot 50,00 / 20,00 = \\ &= 0,0130 \text{ моль/л (в исходном растворе)} = \\ &= 0,01300 \cdot 112,13 = 1,46 \text{ г/л (1460 ppm)}. \end{aligned}$$



в) $n(I_2)_{\text{исходное}} = 20,00 \cdot 0,01000 =$
 $= 0,20$ ммоль;

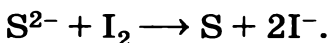
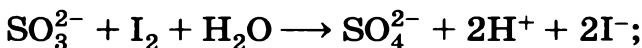
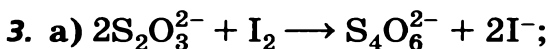
$$\begin{aligned} n(I_2)_{\text{избыточное}} &= 0,5 \cdot 6,43 \cdot 0,01000 = \\ &= 0,0322 \text{ ммоль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(SO_3^{2-}) + 0,5n(S_2O_3^{2-}) &= 0,2000 - 0,03215 = \\ &= 0,1679 \text{ ммоль (в 15,00 мл фильтрата)}. \end{aligned}$$

$$n(\text{SO}_3^{2-}) = 0,1679 - 0,5 \cdot 0,1040 / 20,00 \times \times 15,00 = 0,1289 \text{ ммоль (в 15,00 мл фильтрата);}$$

$$c(\text{SO}_3^{2-}) = 0,1289 / 15,00 \cdot 50,00 / 20,00 = = 0,02148 \text{ моль/л (в исходном растворе);}$$

$$c(\text{SO}_3^{2-}) = 0,02148 \cdot 80,07 = 1,720 \text{ г/л (1720 ppm).}$$



б) S^{2-} .

в) $n(\text{I}_2) \text{ исходное} = 10,00 \cdot 0,05000 =$
 $= 0,5000 \text{ ммоль};$

$$n(\text{I}_2) \text{ избыточное} = 0,5 \cdot 4,12 \cdot 0,05000 =$$

 $= 0,103 \text{ ммоль};$

$$n(\text{S}^{2-}) + n(\text{SO}_3^{2-}) + 0,5 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$$

 $= 0,5000 - 0,1030 = 0,3970 \text{ ммоль}$
 (в 10,00 мл исходного раствора);

$$n(\text{S}^{2-}) = 0,3970 - 10,00 \cdot 0,02148 -$$

 $- 10,00 \cdot 0,5 \cdot 0,01300 = 0,1172 \text{ ммоль}$
 (в 10,00 мл исходного раствора);

$$c(\text{S}^{2-}) = 0,1172 / 10,00 = 0,01172 \text{ моль/л} =$$

 $= 0,01172 \cdot 32,07 = 0,376 \text{ г/л (376 ppm).}$

Задача 14.

Определение магния

Для определения магния к анализируемому раствору, подкислённому HCl , добавляют избыток раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и раствор NH_3 до слабощелочной реакции. При этом выпадает осадок MgNH_4PO_4 , который отфильтровывают, промывают разбавленным раствором NH_3 , про-

каливают при 1000 °С до постоянной массы и взвешивают.

Ответьте на следующие вопросы, при необходимости пользуясь численными величинами, приведёнными в конце условия задачи (см. приложение).

1. Напишите уравнение реакции, протекающей при осаждении.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при прокаливании осадка.
3. При определении содержания магния в гранулированном медицинском препарате «Калмагин» из 1,8005 г препарата было получено 0,1532 г прокалённого осадка. Рассчитайте массовую долю MgO в «Калмагине».
4. При осаждении MgNH_4PO_4 возможно соосаждение или захват осадком таких веществ, как MgHPO_4 , $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4Cl . При прокаливании некоторые из них могут разлагаться. Напишите уравнения соответствующих реакций.
5. Укажите в таблице 3, ведёт ли присутствие нижеприведённых примесей к погрешностям при определении содержания магния описанным выше способом. Поставьте 0, если не ведёт, и «–» или «+», если ведёт к отрицательным или положительным погрешностям соответственно.

Т а б л и ц а 3

Примесь	Погрешность
MgHPO_4	
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	
NH_4Cl	

6. При каком максимальном значении pH осаждение MgNH_4PO_4 не сопровождается осаждением $\text{Mg}(\text{OH})_2$? Примите, что начальный объём раствора 200 мл, а масса магния в нём равна 0,10 г.

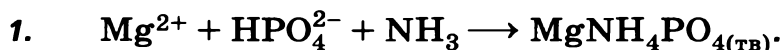
7. Для определения произведения растворимости (K_{sp}) MgNH_4PO_4 к 100 мл раствора, содержащего по 0,010 М MgCl_2 , NH_4Cl и NaH_2PO_4 , по каплям добавляли раствор NaOH до начала выпадения осадка. Осаждение началось при pH 6,48. Рассчитайте K_{sp} . Пренебрегите изменением объёма в ходе эксперимента.

Т а б л и ц а 4

Справочные данные

Вещество	Константа равновесия		Значение
H_3PO_4	Константы кислотности	K_{a1}	$7,1 \cdot 10^{-3}$
		K_{a2}	$6,2 \cdot 10^{-8}$
		K_{a3}	$5,0 \cdot 10^{-13}$
NH_3	Константа основности	K_b	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Произведение растворимости	K_{sp}	$6,0 \cdot 10^{-10}$
H_2O	Ионное произведение	K_w	$1,0 \cdot 10^{-14}$

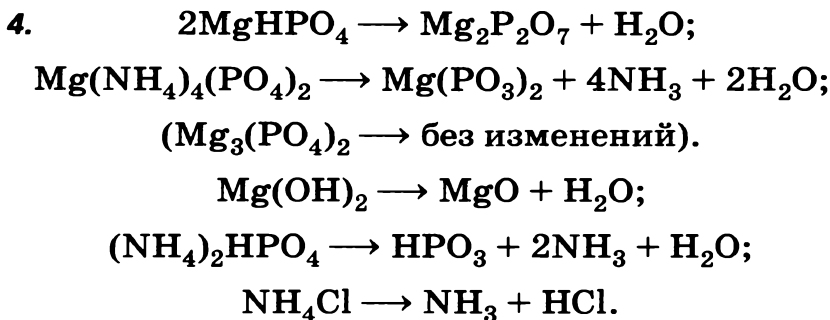
РЕШЕНИЕ



$$3. \quad M_r(\text{MgO}) = 24,31 + 16,00 = 40,31;$$

$$M_r(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 2 \cdot 24,31 + 2 \cdot 30,97 + 7 \cdot 16,00 = 222,56;$$

$$w(\text{MgO}) = \frac{2 \cdot 40,31}{222,56} \cdot \frac{0,1532}{1,8005} \cdot 100\% = 3,08\%.$$



5.

Примесь	Погрешность
MgHPO_4	0
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$	+
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	–
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	–
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	+
NH_4Cl	0

Погрешность положительна, если массовая доля магния в продукте прокаливания ниже, чем в $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; отрицательна, если она выше; равна нулю, если она такая же либо если загрязнение полностью улетучивается в процессе прокаливания.

6. $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg K_w + \lg [\text{OH}^-];$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]};$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,10 \text{ г}}{0,200 \text{ л} \cdot 24,31 \text{ г/моль}} \approx 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{2,1 \cdot 10^{-2}}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = 14,00 - 3,8 = 10,2.$$

7. При $\text{pH} = 6,48$ $[\text{H}^+] = 3,31 \cdot 10^{-7} \text{ М};$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = c(\text{PO}_4) \cdot (K_{a1} K_{a2} K_{a3}) /$$

$$/ (K_{a1} K_{a2} K_{a3} + K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+] + K_{a1} [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3) =$$

$$= 0,010 \cdot 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-3} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} /$$

$$/ (7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} +$$

$$+ 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 3,31 \cdot 10^{-7} +$$

$$+ 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot (3,31 \cdot 10^{-7})^2 + (3,31 \cdot 10^{-7})^3) =$$

$$= 2,40 \cdot 10^{-9} \text{ М};$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx c(\text{NH}_4^+) = 0,010 \text{ М}$$

(поскольку $\text{pH} = 6,48 \ll \text{p}K_a(\text{NH}_3) =$

$$= \text{p}K_w - \text{p}K_b(\text{NH}_3) = 9,25);$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,010 \text{ М};$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = 2,4 \cdot 10^{-13}.$$

Задача 15.

**Неорганические фосфаты:
от растворов к кристаллам**

Неорганические кислоты, содержащие фосфор и кислород, а также большинство их солей состоят из кислородных тетраэдров с атомом фосфора в центре. Тетраэдр может быть изолированным или соединённым с другим тетраэдром с помощью общего атома кислорода, образуя при этом мостики P—O—P .

1. а) Нарисуйте структуры средних солей следующих кислот: H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 .

б) Для указанной последовательности кислот опишите изменения:

- 1) кислотности (сравните значения pK_{a1});
- 2) валентного угла $O-P-O$ в анионах нейтральных солей.

2. Формула метафосфорной кислоты записывается как $(HPO_3)_n$. Эта кислота тоже состоит из фосфор-кислородных тетраэдров. Предложите структуру метафосфорной кислоты с минимальным количеством атомов фосфора в молекуле.

3. а) Для оценки относительных зарядов атомов в анионе $P_n O_k^{(2k-5)-}$ введём вспомогательный параметр A_i для i -го атома.

$$A_i = \frac{Z_i}{CN_i},$$

где Z_i — степень окисления атома;

CN_i — координационное число этого атома.

Сумма степени окисления (Z_N) атома N (например, атома фосфора) и значений A_i атомов из его координационного окружения (например, атомов кислорода) равна относительному заряду $Q(N)$ на атоме N :

$$Q(N) = Z_N + \sum_{i=1}^k \frac{Z_i}{CN_i}.$$

Рассчитайте $Q_m(P)$ для тетраэдра PO_4 , имеющего $m = 1, 2, 3$ и 4 мостиковых атомов кислорода.

б) Прodelайте те же вычисления для тетраэдров EO_4 , соединённых общими вершинами, где:

- 1) $E = Si$; 2) $E = S$.

4. Предположим, что тетраэдр с наименьшим абсолютным значением $Q_m(P)$ наиболее устойчив к гидролизу.

- а) Какому значению m соответствует наиболее устойчивый к гидролизу фосфор-кислородный тетраэдр?
- б) Какому значению m соответствует наиболее устойчивый к гидролизу тетраэдр ЭO_4 : 1) $\text{Э} = \text{Si}$, 2) $\text{Э} = \text{S}$?

5. Изолированные фосфор-кислородные тетраэдры (без связей P—O—P) встречаются в кристаллах. Известны кристаллические смешанные фосфаты (V) M_aPO_b , состоящие из тетраэдров PO_4 и MO_4 , причём каждый атом кислорода в их составе имеет одно и то же число координированных с ним атомов M и P .

- а) Определите значение $Q(\text{O})$ для таких веществ.
- б) Установите возможные значения индексов a и b для таких веществ.

6. Фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ содержится в зубной ткани. Он может быть получен методом двойной диффузии с желатиновой мембраной, разделяющей растворы, содержащие ионы F^- , HPO_4^{2-} и Ca^{2+} . Синтез приводит к образованию гибридного материала — биоорганический полимер/неорганический фосфат, схожего с зубной (или костной) тканью.

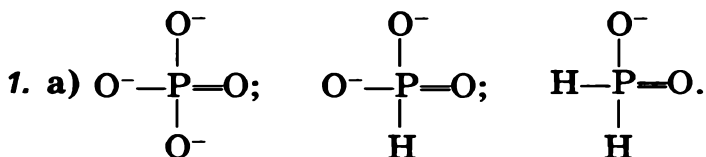
- а) Предложите составы двух растворов, находящихся по разные стороны желатиновой мембраны, позволяющие получить фторапатит в качестве целевого продукта в эксперименте с двойной диффузией. Объясните свой выбор, заполнив таблицу 5.

Таблица 5

Номер раствора	Концентрация веществ, входящих в растворы		
	5 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1 мМ NaF	3 мМ Na_2HPO_4
1			
2			

- б) Напишите уравнение вышеупомянутой реакции, приводящей к образованию фторапатита.
- в) Рассчитайте осмотическое давление, действующее на мембрану в начале эксперимента (25 °С, активность всех ионов равна единице).

РЕШЕНИЕ



б) 1) Сила кислот уменьшается при переходе от H_3PO_2 к H_3PO_4 , т. е. pK_{a1} в этом ряду возрастает. Это объясняется индуктивным эффектом связи $\text{P}=\text{O}$, сдвигающим электронную плотность с $\text{P}-\text{OH}$ -групп в тетраэдре $\text{PH}_{4-n-m}\text{O}_n(\text{OH})_m$: с возрастанием количества $\text{P}-\text{OH}$ -групп смещение заряда на единственную для каждой из кислот группу $\text{P}=\text{O}$ будет слабее, следовательно, и прочность связи $\text{O}-\text{H}$ с возрастанием числа OH -групп в кислоте увеличится.

2) В соответствии с теорией отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) угол $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ уменьшается в той же последовательности. Подобный факт можно объяснить различной полярностью связей $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{H}$, что очевидно, исходя из значений электроотрицательности по Полингу для данных атомов: $\chi_{\text{P}}(\text{H}) = 2,20$, $\chi_{\text{P}}(\text{P}) = 2,19$ и $\chi_{\text{P}}(\text{O}) = 3,44$. Это приводит к появлению частичного отрицательного заряда δ^- на кислородном атоме и практически $\delta = 0$ в атоме водорода. Таким образом, $\text{P}-\text{O}$ -связи испытывают большее отталкивание друг от друга, чем от $\text{P}-\text{H}$ -связей, и в первом приближении мы можем пренебречь $\text{P}-\text{H}$ -связями. Тогда в случае H_3PO_2 следует принять во внимание

одну $\text{P}=\text{O}$ и одну $\text{P}-\text{OH}$ -связи, одну $\text{P}=\text{O}$ и две $\text{P}-\text{OH}$ -связи для H_3PO_3 , одну $\text{P}=\text{O}$ и три $\text{P}-\text{OH}$ -связи в случае H_3PO_4 .

2. Три тетраэдра, связанные общими вершинами; протоны при этом связаны с одним из атомов кислорода в каждом из тетраэдров так, чтобы $\text{KЧ}(\text{O})_{\text{OH}} = 2$.

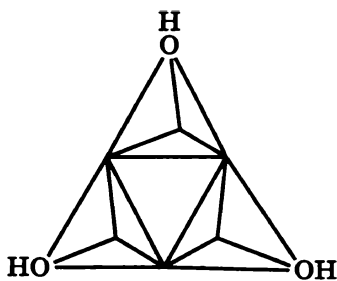


Рис. 7

Для стехиометрии HPO_3 в случае сочленения двух тетраэдров (меньшее число по сравнению с представленным решением) они могут быть связаны только общей гранью, что противоречит условию. Таким образом, наименьшее количество атомов фосфора в метафосфорной кислоте — 3. Это соответствует *цикло*-триметафосфорной кислоте (рис. 7).

3. а)

m	1	2	3	4
$Q_m(\text{P})$	$-2 \cdot 3 -$ $- 2/2 + 5 =$ $= -2$	$-2 \cdot 2 -$ $- 2 \cdot 2/2 +$ $+ 5 = -1$	$-2 \cdot 1 -$ $- 2 \cdot 3/2 +$ $+ 5 = 0$	$-2 \cdot 0 -$ $- 2 \cdot 4/2 +$ $+ 5 = +1$

б) 1), 2)

m	1	2	3	4
$Q_m(\text{Si})$	$-2 \cdot 3 -$ $- 2/2 + 4 =$ $= -3$	$-2 \cdot 2 -$ $- 2 \cdot 2/2 +$ $+ 4 = -2$	$-2 \cdot 1 -$ $- 2 \cdot 3/2 +$ $+ 4 = -1$	$-2 \cdot 0 -$ $- 2 \cdot 4/2 +$ $+ 4 = 0$
$Q_m(\text{S})$	$-2 \cdot 3 -$ $- 2/2 + 6 =$ $= -1$	$-2 \cdot 2 -$ $- 2 \cdot 2/2 +$ $+ 6 = 0$	$-2 \cdot 1 -$ $- 2 \cdot 3/2 +$ $+ 6 = +1$	$-2 \cdot 0 -$ $- 2 \cdot 4/2 +$ $+ 6 = +2$

4. а) $m = 3$,

б) $m(\text{Si}) = 4$, $m(\text{S}) = 2$.

5. а) Так как в соединении отсутствуют связи М и Р, справедливо следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \text{KЧ}_\text{O} \cdot b &= (a + 1) \cdot 4, \text{ кроме того,} \\ \text{KЧ}_\text{O} &= (a + 1) \cdot 4/b. \end{aligned}$$

Доли М и Р в KЧ_O — $v(\text{M}) : v(\text{P}) = a : 1$, тогда числа М и Р в координационном окружении О:

$$\begin{aligned} n(\text{M}) &= a/(a + 1) \cdot \text{KЧ}_\text{O} = a/(a + 1) \cdot (a + 1) \cdot 4/b = \\ &= 4a/b, \quad n(\text{P}) = 4/b, \end{aligned}$$

тогда

$$\begin{aligned} Q(\text{O}) &= -2 + 5/4 \cdot 4/b + Z/4 \cdot 4a/b = \\ &= (-2 \cdot b + 5 + Z \cdot a)/b; \quad Z — степень окисления М. \end{aligned}$$

$$-2 \cdot b + 5 + Z \cdot a = 0:$$

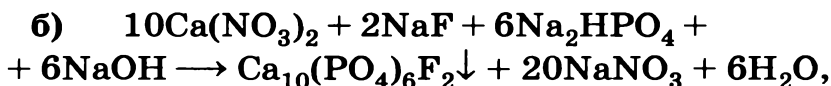
условие электронейтральности для формулы M_aPO_b . $Q(\text{O}) = 0$.

б) $n(\text{P})$ — целое число: 1, 2 или 4 (так как b — целое), причём стехиометрия « M_aPO » и « M_aPO_2 » для фосфора(V) не подходит, значит, $b = 4$. Отсюда из (А): $-8 + 5 + Z \cdot a = 0$, решая в целых числах: $Z = +3$ ($a = 1$) или $Z = +1$ ($a = 3$). Действительно, таким составам MPO_4 и M_3PO_4 отвечают соединения AlPO_4 и Li_3PO_4 , удовлетворяющие критерию эквивалентности всех атомов кислорода.

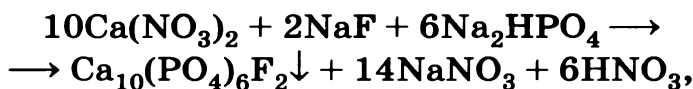
6. а) Поскольку ионы Ca^{2+} образуют малорастворимые соединения с NaF и Na_2HPO_4 , целесообразно разделить мембраной растворы ($\text{NaF} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Возможны два варианта:

Номер раствора	Вещества, входящие в растворы		
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NaF	Na_2HPO_4
1	v		
2		v	v

Номер раствора	Вещества, входящие в растворы		
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NaF	Na_2HPO_4
1		v	v
2	v		



если поддерживать pH в щелочной области во время эксперимента, или



при этом выделяется кислота, которая негативно влияет на рост фторапатита.

в) В результате диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2HPO_4 образуется по три иона для каждой из солей, в случае NaF — два иона. Общая концентрация слева и справа от мембраны составит:

$$\begin{aligned} c &= 5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 + 2 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-3} \cdot 3 = \\ &= (15 + 2 + 9) \cdot 10^{-3} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М} = 26 \text{ моль/м}^3. \\ p &= cRT = 26 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К} = \\ &= 6,44 \cdot 10^4 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Задача 16.

Фрукты, овощи и атомы

В 1611 г. немецкий математик и астроном Иоганн Кеплер, наблюдая за укладкой пушечных ядер в пирамиду, пришёл к выводу, что существует только один способ максимально плотного заполнения пространства равновеликими твёрдыми сферами, «...так, что никоим образом нельзя поместить больше сфер в тот же объём». Кеплер был первым, кто сформулировал эту проблему, названную впоследствии за-

дачей Кеплера. Однако доказать это простое на первый взгляд утверждение удалось лишь в 1998 г. американскому математику профессору Томасу Хэйлсу, который объявил о решении задачи Кеплера в серии статей, опубликованных в «Discrete and Computational Geometry» (начиная с 1997 г.). Он рассмотрел ещё 150 вариантов заполнения пространства помимо предложенного Кеплером. Решение Хэйлса опирается на 250 страниц печатного текста и 3 Гб компьютерных файлов. Таким образом, представления о плотнейших шаровых упаковках (ПШУ), широко используемые в кристаллохимии, успешно прошли суровую математическую проверку.

Нет, мы не ожидаем от вас альтернативного решения задачи Кеплера. Тем не менее вы можете оценить с нашей помощью пользу от фундаментальных принципов заполнения пространства для нашей повседневной жизни.

1. Для того чтобы помидоры не помялись при транспортировке, их укладывают ровным слоем на стеллажах. Рассмотрим два варианта такой укладки (рис. 8).

- а) Рассчитайте плотность упаковки помидоров (ϕ) для случаев *a* и *б*, изображённых на рисунке 8, по формуле:

$$\phi = S_{\text{томат}} / (S_{\text{пустота}} + S_{\text{томат}}).$$

- б) При каком способе упаковки (рис. 8) помидоры занимают меньшее место на стеллаже?

2. Твёрдые овощи, такие как картофель или капуста, можно укладывать в контейнеры. Рассмотрим несколько типов укладки.

1) Первый слой построен по типу *a*. Второй слой представляет собой точную копию первого; овощи второго слоя находятся точно над овощами первого (такая упаковка обычно называется простой кубической упаковкой, или ПК).

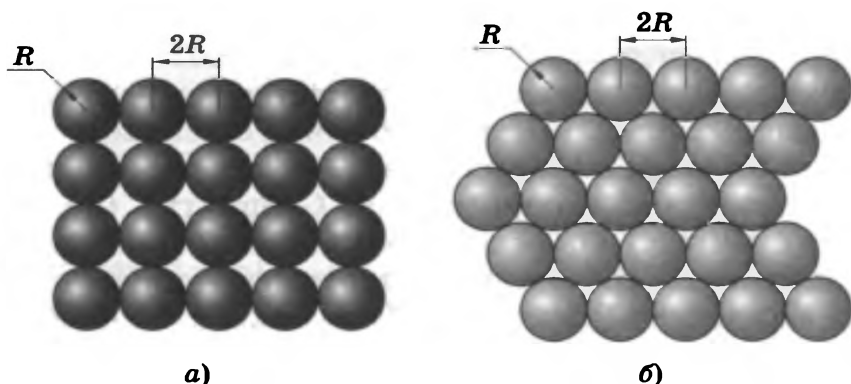


Рис. 8. Два возможных варианта укладки помидоров на плоскости

2) Первый слой построен по типу *а*. Во втором слое каждый овощ располагается в углублении между овощами первого (объемноцентрированная кубическая упаковка, или ОЦК).

3) Первый слой построен по типу *б*. Второй слой представляет собой точную копию первого, т. е. овощи второго слоя находятся в точности над овощами первого (гексагональная упаковка, или ПГ).

4) Первый слой построен по типу *б*. Во втором слое каждый овощ располагается в углублении между овощами первого (гексагональная плотнейшая упаковка, ГПУ).

- а) Рассчитайте плотности упаковок (1) — (4).
- б) Какой тип упаковки наиболее эффективен при загрузке фургона?
- в) Существуют два альтернативных способа расположить третий слой для случая *б*: 1) поместить новые овощи непосредственно над овощами первого слоя; 2) поместить новые овощи непосредственно над пустотами первого слоя (вариант *б* на рис. 8). Рассчитайте плотность упаковки ϕ для способа размещения (2), который называют гранцентрированной кубической упаковкой (ГЦК).

- г) Фермер заполнил третий слой по ГЦК упаковке, а затем забыл, где пустоты первого слоя, а где овощи. Как изменится плотность упаковки ϕ из-за нарушения порядка чередования слоёв?

3. Предположим, что предприимчивый фермер решил упаковать персики в один фургон с арбузами. Ему пришло в голову, что очень выгодно поместить персики в пустоты между плотно упакованными арбузами.

- а) Каково наибольшее отношение радиусов персика и арбуза, при котором персики не помнутся при их размещении:
- 1) в кубических пустотах в ПК;
 - 2) в октаэдрических пустотах в ОЦК;
 - 3) в октаэдрических пустотах в ГЦК?
- б) Какое максимальное количество персиков в расчёте на один арбуз сможет разместить фермер в случае ПК, ГПУ, ОЦК и ГЦК упаковок?
- в) Каковы максимальные значения ϕ для ПК, ОЦК и ГЦК упаковок, содержащих персики в пустотах?

4. Фрукты могут испортиться из-за недостаточной вентиляции.

- а) Для того чтобы разгрузить пустоты в ОЦК и ГЦК кладках, находчивый фермер решил укладывать персики только в те октаэдрические пустоты упаковки, которые не связаны ребрами и гранями. Сколько персиков будет приходиться на один арбуз в этих случаях?
- б) Хозяйственный фермер решил заполнить октаэдрические пустоты ГЦК персиками (и это уже не ново), а все тетраэдрические (а это воистину гениально) — яблоками. Какое количество яблок удастся поместить в пустоты в расчёте на один арбуз?

Природа часто «подбрасывает» нам головоломки, подобные задаче Кеплера. Опал — природный минерал, состоящий из микроглобул SiO_2 , упакованных по принципу ПШУ. Замечательным свойством опала является необычная

игра красок, возникающая при освещении камня (так называемая иризация). Этот феномен объясняется дифракцией световых волн видимого света согласно закону Брэгга—Вульфа:

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

где λ — длина световой волны, d — расстояние между слоями ПШУ опала, 2θ — угол между падающим и дифрагированным лучами (или, другими словами, θ — это угол наклона светового луча к поверхности опала).

Опал является прототипом фотонных кристаллов, составленных из плотно упакованных сфер с высоким показателем преломления. Оптические спектры фотонных кристаллов обладают рядом необычных свойств. Например, они имеют фотонную запрещённую зону (аналогично электронной запрещённой зоне в полупроводниках). Ожидается, что фотонные кристаллы станут основой фотоники — информационной технологии будущего.

5. а) Найдите минимальные значения индексов Миллера ($h\ k\ l$), отвечающих первому «разрешенному» отражению в ГЦК.

б) Рассчитайте длину световой волны, для которой первое отражение будет расположено при $2\theta = 60^\circ$. Радиус микроглобул SiO_2 составляет 450 нм. Дисперсией показателя преломления SiO_2 (т. е. его зависимостью от длины волны света) можно пренебречь.

РЕШЕНИЕ

1. а) Поскольку в слоях a и b томаты касаются друг друга, то правильные n -гранники (n — число соседей) с серединами сторон в точках касания ограничивают объём пространства для одного томата. n -Гранники — квадрат и правиль-

ный шестиугольник — заполняют всё пространство без остатка, значит,

$$\varphi = S_{\text{томат}} / S_{\text{многогр}},$$

$$R = R_{\text{овоща/фрукта}} \text{ (здесь и далее).}$$

$$S_{\text{квадрат}} = 4R^2, S_{\text{шестиугольник}} = 2\sqrt{3}R^2, S_{\text{томат}} = \pi R^2.$$

$$\varphi_a = \frac{\pi}{4} \approx 0,7854; \quad \varphi_b = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,9069.$$

б) Тип б.

2. а) Плотности упаковок рассчитаем, выбрав произвольным образом объёмные фигуры (ОФ), заполняющие пространство, определив для них объём (V_{ϕ}), число томатов в фигуре (Z):

$$\varphi = \frac{4\pi Z R^3}{3V_{\phi}}.$$

Тип упаковки	(1) ПК	(2) ОЦК	(3) ПГ	(4) ГПУ
ОФ	Куб, $a = 2R$	Куб, $a = \frac{4\sqrt{3}}{3} R$	Ромбическая призма, $h = 2R,$ $L = 2R$	4-угольная призма, $h = \frac{4\sqrt{6}}{3} R,$ $L = 2R$
V_{ϕ}	$8R^3$	$\frac{64\sqrt{3}}{9} R^3$	$4\sqrt{3} R^3$	$8\sqrt{2} R^3$
Z	$8 \cdot (1/8) = 1$	$1 + 8 \cdot (1/8) = 2$	$4 \cdot (1/12) + 4 \cdot (1/6) = 1$	$1 + 4 \cdot (1/12) + 4 \cdot (1/6) = 2$
φ	0,5236	0,6802	0,6046	0,7405

б) Наиболее эффективный способ заполнения пространства — ГПУ (4).

в) Расчёт для ГЦК: ОФ — куб, $a = 2\sqrt{2}R$,
 $Z = 6 \cdot (1/2) + 8 \cdot (1/8) = 4$, $V_{\phi} = 16\sqrt{2}R^3$.

$$\varphi_{\text{ГЦК}} = \frac{16\pi}{3 \cdot 16\sqrt{2}} \approx 0,7405.$$

г) Для плотнейшей упаковки шаров плотность упаковки не зависит от слойности.

3. а) Чтобы персики не помялись, необходимо, чтобы радиус пустоты был меньше радиуса персика (r — радиус персика, R — радиус арбуза).

Тип упаковки	(1) ПК	(2) ОЦК	(3) ГЦК
Транспортельность	$2r < (a_{\text{ПК}}\sqrt{3} - 2R)$	$2r < (a_{\text{ОЦК}} - 2R)$	$2r < (a_{\text{ГЦК}} - 2R)$
$r(\text{max})/R$	$(\sqrt{3} - 1) \approx 0,7321$	$\left(\frac{2\sqrt{3}}{3} - 1\right) \approx 0,1547$	$(\sqrt{2} - 1) \approx 0,4142$

б) Число персиков не может быть больше числа соответствующих пустот (Z_{π} — число персиков; Z_a — число арбузов):

Тип упаковки	ПК	ОЦК	ГПУ	ГЦК
Z_{π}	1	$6 \cdot 1/2 + 12 \cdot 1/4 = 6$	2	$1 + 12 \cdot 1/4 = 4$
Z_{π}/Z_a	1	3	2	1

в) Рассчитаем максимальную плотность по формуле:

$$\varphi = \frac{4\pi R^3 Z_a \left(1 + \frac{Z_{\pi} r^3(\text{max})}{Z_a R^3}\right)}{3 \cdot V_{\phi}}.$$

Тип упаковки	(1) ПК	(2) ОЦК	(3) ГЦК
ОФ	Куб, $a = 2R$	Куб, $a = \frac{4\sqrt{3}}{3} R$	Куб, $a = 2\sqrt{2} R$
V_{ϕ}	$8R^3$	$\frac{64\sqrt{3}}{9} R^3$	$16\sqrt{2} R^3$
$Z_{\text{п}}/Z_{\text{а}}$	1	3	1
$1 + \frac{Z_{\text{п}}^3(\text{max})}{Z_{\text{а}} R^3}$	1,3924	1,0111	1,0711
ϕ	0,721	0,6878	0,7931

4. а) Заполнив пустоту в центре одной из граней ОЦК, из соображений трансляционной симметрии следует считать занятой и противоположную грань ячейки, при этом окажется, что заполнение любой из оставшихся пустот приведёт к сочленению октаэдров по рёбрам. Рассмотренная ячейка не может соединяться с аналогичными ячейками гранями (иначе возникнет контакт занятых пустот по ребру), но может соединяться рёбрами. В таком случае заполненные ячейки будут располагаться в каждой из плоскостей $\langle 100 \rangle$ в шахматном порядке. При переходе от плоскости к плоскости вдоль $[100]$ пустые и заполненные ячейки могут чередоваться (подобно чередованию Na и Cl в структуре каменной соли) или образовывать колонки. При этом соотношение арбузов к персикам в каждом из случаев будет одинаково, так как соотношение заполненной и незаполненной ячеек одинаково — 1 : 1. В таком случае на $1_{\text{яч}} \cdot 1/2 \cdot 2 = 1$ персик приходится $2_{\text{яч}} \cdot 2 = 4$ арбуза, т. е. оптималь-

ное соотношение персиков к арбузам равно $1/4$. Если бы все арбузы имели двух соседей-персиков в октаэдрических пустотах, то их соотношение персик : арбуз = число соседей у арбуза : число соседей у персика = $2 : 6 = 1/3$, однако такого расположения для ОЦК добиться нельзя. Для учащихся, знакомых с основными структурными типами неорганических веществ, трансформацию структуры можно описать так: заполнение октаэдрических пустот приводит к каркасу из октаэдров, соединённых общими вершинами по мотиву структуры перовскита ABX_3 , при этом оказывается, что арбуз выступает как в роли А (катиона), так и в роли Х (аниона), отсюда сразу следуют и невозможность дальнейшего уплотнения, и соотношение персик : арбуз во фруктовом ассорти.

Для ГЦК, поместив персик в центр ячейки, обнаруживаем, что для достижения требований условия большее количество пустот заполнить нельзя. Помимо этого, в случае ГЦК дополнительных построений не потребуется, и можно вычислить соотношение персик : арбуз = $1 : Z_{\text{ГЦК}} = 1/4$. Равенство результатов вычислений не должно пугать, это — закономерность. Если переместить центр ячейки ГЦК в заполненную пустоту, можно увидеть всё тот же перовскит ABX_3 , с теми же оговорками, что сделаны выше. Оказывается, что такие виртуальные трансформации разных структур привели к аналогичным результатам.

б) Для ГЦК $Z_{\text{яблок}} = 8$, $Z_{\text{п}}/Z_{\text{а}} = 2$.

5. а) Для выполнения условий дифракции необходимо, чтобы произведение обратных координат дифрагирующих плоскостей $\left(\frac{h}{a} \frac{k}{a} \frac{l}{a} \right)$ на ко-

ординаты каждой из микроглобул в ячейке было целым числом. В ГЦК есть 3 независимые трансляции $\left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0\right)$, $\left(\frac{a}{2} 0 \frac{a}{2}\right)$ и $\left(0 \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right)$, тогда условие наблюдения дифракционного максимума: $h + k = 2n$, $k + l = 2m$, $h + l = 2q$, где m , n , q — натуральные числа. Значит, условию удовлетворяет отражение 1 1 1.

$$\text{б) } a = 2\sqrt{2}r, d_{\min} = \frac{2\sqrt{2}r}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 450 \approx 734,85 \text{ нм.}$$

$$\lambda = d_{\min} \cdot \sin 30^\circ = 734,85 \cdot \frac{1}{2} \approx 367,42 \text{ нм.}$$

Задача 17.

Кобальт-хамелеон

Информация всегда считалась наиболее ценным продуктом развития человеческой цивилизации. Не потому ли сразу после осознания этого факта возникла потребность в её защите? Криптография, или тайнопись, ещё в древности представлялась одним из удобных способов достижения этой безопасности. Тайнопись неотделима от симпатических чернил, становящихся видимыми только после специальной обработки, например нагревания. История знает немало подобных рецептов, среди них — чернила на основе солей кобальта(II). Будучи бледно-розового цвета, чернила на основе солей кобальта после высыхания не оставляют следов на бумаге. Однако стоит осторожно нагреть письмо над пламенем свечи, и выступают скрытые до сей поры надписи ярко-синего цвета.

Известны и другие, менее таинственные применения солей кобальта(II), использующие описанный цветовой переход. Синие гранулы сили-

кагеля, пропитанные разбавленным раствором соли кобальта(II) и помещённые в эксикатор для осушения какого-либо вещества, в конце концов становятся розовыми. Это сигнал к регенерации самого осушителя (силикагеля). Подобным же образом пропитанная насыщенным раствором CoCl_2 бумага окрашивается в голубой цвет за счёт образования кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сухом воздухе и в розовый — за счёт образования $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ во влажном, т. е. выступает в качестве измерителя влажности — гигрометра.

1. Используя приведённые ниже термодинамические данные (табл. 6), оцените, при каком значении влажности (%) «срабатывает» такой гигрометр.

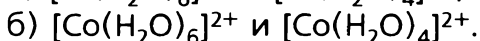
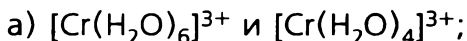
Т а б л и ц а 6

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	2113,0	346,0
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	1538,6	211,4
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	285,8	70,1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	241,8	188,7

Переход окраски из розового (иногда фиолетового) в синий в комплексных соединениях кобальта связан с изменением координационного окружения иона Co^{2+} : октаэдр \rightleftharpoons тетраэдр. В частности, в рассматриваемом выше случае речь идёт о переходе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{\text{окт}}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_{\text{тетр}}^{2+}$. В целом, комплексных соединений с тетраэдрической геометрией значительно меньше, чем октаэдрических комплек-

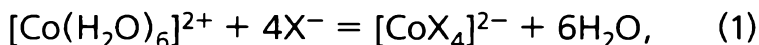
сов. Однако именно у Co(II) тетраэдрические комплексы конкурируют с октаэдрическими.

2. Для выяснения возможной причины такого поведения рассмотрим следующие октаэдрические и тетраэдрические комплексы:



Для каждого случая изобразите диаграммы расщепления всех $3d$ -орбиталей металла в тетраэдрическом и октаэдрическом поле лигандов; укажите параметр расщепления d -орбиталей Δ ; изобразите заполнение электронами расщеплённого $3d$ -подуровня. Для каждого из приведённых ионов рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем лигандов (ЭСКП). Сравните результаты и сделайте вывод.

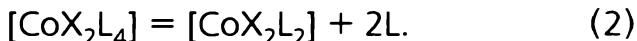
3. Реакция



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$, приводится в некоторых учебниках для иллюстрации принципа смещения равновесия (принципа Ле Шателье). При добавлении избытка соли, содержащей X^- , раствор окрашивается в синий цвет, а при разбавлении его водой восстанавливается бледно-розовая окраска.

- а) Предскажите знаки изменения энтальпии ($\Delta_r H_{298}^\circ$) и энтропии ($\Delta_r S_{298}^\circ$) для реакции (1).
- б) Как будет влиять температура на положение равновесия в реакции (1)?
- в) В качестве X^- -содержащих солей возьмём KCl и KSCN в виде растворов одинаковых концентраций. Какая из солей сильнее сдвигает равновесие реакции (1) вправо? Дайте ответ, используя понятие о жёстких и мягких кислотах и основаниях (ЖМКО).

4. Рассмотрим аналогичное равновесие (вопрос 3):



- а) Если L — пиридин (py), какой из лигандов X (Cl^- или I^-) сильнее смещает равновесие (2) вправо? Дайте ответ, используя понятие о жёстких и мягких кислотах и основаниях (ЖМКО).
- б) Если L = RNH_2 , какой из лигандов X (Cl^- или I^-) сильнее сдвигает равновесие (2) вправо? Обоснуйте свой выбор, используя концепцию ЖМКО.
- в) Комплекс с брутто-формулой $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$, где L = py, X = Cl^- , существует в двух формах: с синей и фиолетовой окраской. Строение первой из них очевидно, а как устроена фиолетовая форма? Изобразите фрагмент структуры фиолетовой формы, достаточный для определения координационного окружения иона кобальта.

Опираясь на некоторые факты химии комплексных соединений Co(II) , изложенные выше, вы сможете расшифровать описанные далее превращения.

К раствору соли Co(II) при охлаждении (0°C) по каплям добавляют щёлочь NaOH , при этом выпадает осадок голубого цвета. Если оставить осадок в течение некоторого времени при комнатной температуре (25°C), то цвет осадка изменится на розовый. При добавлении избытка щёлочи осадок растворяется и образуется синий раствор.

5. Напишите уравнения реакций, соответствующих описанным выше превращениям.

РЕШЕНИЕ



$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ &= 2 \cdot (-241,8) - 1538,6 - (-2113) = \\ &= 90,8 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2 \cdot 188,7 + 211,4 - 346 = 242,8 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 90\,800 - 298 \cdot 242,8 = 18,45 \text{ кДж.}$$

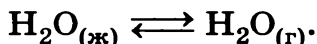
$$-RT \ln K_p = \Delta_r G_T^\circ,$$

$$-RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \Delta_r G_T^\circ,$$

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{H}_2\text{O}} &= -\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{2 \cdot 2,3 \cdot 298 \cdot R} = \\ &= -\frac{18\,450}{2,3 \cdot 2 \cdot 298 \cdot 8,31} = -1,62, \end{aligned}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,024 \text{ атм.}$$

При 298 К давление насыщенного водяного пара можно определить из равновесия:



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 188,7 - 70,1 = 118,6 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 44\,000 - 298 \cdot 118,6 = 8,66 \text{ кДж.}$$

$$-RT \ln K_p = \Delta_r G_T^\circ,$$

$$-RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \Delta_r G_T^\circ.$$

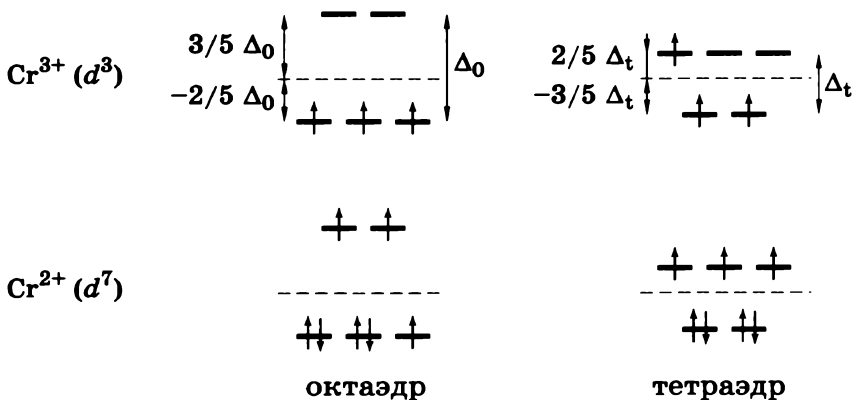
$$\begin{aligned} \lg p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ &= -\frac{\Delta_r G_{298}^\circ}{2,3 \cdot 298 \cdot R} = -\frac{8660}{2,3 \cdot 298 \cdot 8,31} = \\ &= -1,52. \end{aligned}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 0,03 \text{ атм.}$$

Относительная влажность воздуха, при которой «срабатывает» гигрометр:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ} = 0,024/0,03 = 0,8, \text{ или } 80\%.$$

2. В слабом кристаллическом поле лигандов



а) ЭСКП ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) = $-6/5 \Delta_t = -1,2 \Delta_0$;
 ЭСКП ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$) = $-4/5 \Delta_t \approx -16/45 \Delta_0 =$
 = $-0,36 \Delta_0$ (считая, что $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_0$);

б) ЭСКП ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) = $-4/5 \Delta_0 = -0,8 \Delta_0$;
 ЭСКП ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) = $-6/5 \Delta_t \approx -24/45 \Delta_0 =$
 = $-0,53 \Delta_0$ (считая, что $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_0$).

Величина |ЭСКП (тетраэдр) — ЭСКП (октаэдр)| становится минимальной именно для конфигурации d^7 (т. е. для Co^{2+}). Теория кристаллического поля подразумевает ионную связь лиганд — центральный ион. Это справедливо в случае пары жёсткая кислота (центральный ион) — жёсткое основание (лиганд) в терминах ЖМКО (см. ниже). В случае иона кобальта (ближе к мягким кислотам) ковалентная составляющая химической связи при взаимодействии с крупным поляризуемым лигандом дополнительно стабилизирует тетраэдрический комплекс.

3. а) Энтропия реакции (1) $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$, так как реакция сопровождается увеличением количества частиц (ионов). В то же время $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$, в противном случае реакция (1) протекала бы полно-

стью в прямом направлении. Следовательно, подобное $\Delta_r H_{298}^\circ > T\Delta_r S_{298}^\circ > 0$; заключение согласуется с расчётами ЭСКП (см. выше).

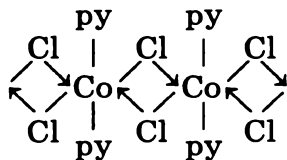
б) Нагревание сдвигает равновесие (1) вправо, поскольку $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$, и розовый раствор приобретает синюю окраску.

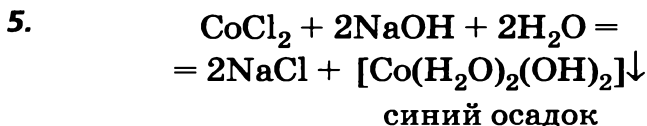
в) Поскольку Co^{2+} не является жёсткой кислотой по классификации ЖМКО (промежуточная по силе кислота, ближе к мягкой), то с мягкими основаниями он образует более устойчивые комплексы. Роданид-ион более мягкое основание, чем хлорид-ион, следовательно, в случае роданид-иона равновесие (1) сдвинуто вправо в большей степени. Это используется для аналитического обнаружения иона Co^{2+} в растворе.

4. а) $\text{X} = \text{I}^-$. С точки зрения ЖМКО иодид-ион более мягкое основание, чем хлорид-ион.

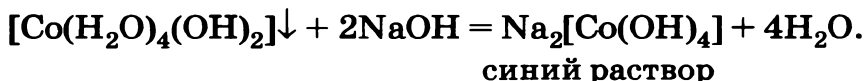
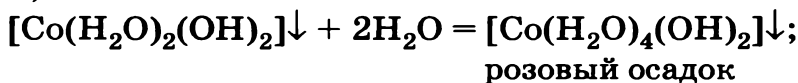
б) В обоих случаях, т. е. при $\text{X} = \text{I}^-$ и при $\text{X} = \text{Cl}^-$, устойчивы тетраэдрические комплексы. Это связано с тем, что фосфин значительно более мягкое основание, чем пиридин, поэтому для стабилизации тетраэдрического комплекса мягкость второго лиганда не является существенным фактором.

в) Фиолетовая окраска комплекса соответствует октаэдрическому координационному окружению иона кобальта. Это возможно в случае полимерного строения соединения (связь через мостиковые ионы хлора):





(на самом деле строение гидроксидов или основных солей переходных металлов достаточно сложное, зачастую оно имеет полимерный характер; однако цвет правильно передаёт координационное окружение иона кобальта с КЧ = 4).

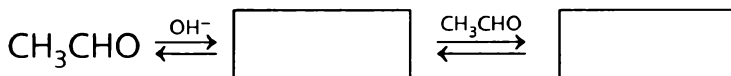


Задача 18.

Формозная реакция

Альдегиды обладают высокой и разнообразной химической активностью, что делает их незаменимыми реагентами в органическом синтезе. Углеродный атом карбонильной группы является электрофильным центром. В реакции альдольной конденсации нуклеофильный енол (или енолят-ион) атакует электрофильную карбонильную группу в молекуле другого альдегида (или кетона).

1. Напишите механизм приведённой ниже реакции альдольной конденсации, обозначив буквами Е и N электрофильный и нуклеофильный реакционные центры соответственно.



Альдегиды, не имеющие α -водородных атомов, не могут выступать в реакции альдольной конденсации в качестве нуклеофильного компонента, поэтому они не подвергаются самоконденсации.

2. Такие альдегиды обычно называют *неенолизуемыми*. Почему? Приведите три примера таких альдегидов.

Формальдегид является наиболее известным примером неенолизуемых альдегидов. Этот факт был открыт одним из основателей органической химии Александром Михайловичем Бутлеровым. Ещё в 1859 г. Бутлеров обнаружил, что водный рас-



А. М. Бутлеров

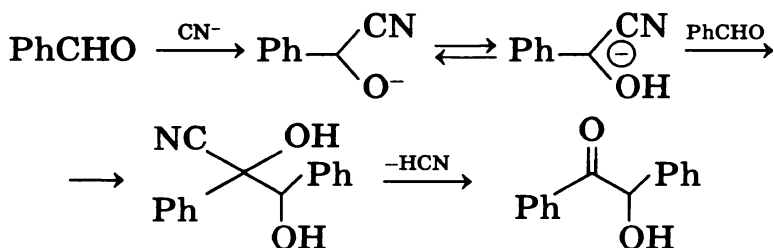
твор формальдегида в присутствии извести превращается в сахарный сироп. Другой великий химик, Эмиль Фишер, более детально изучив это превращение полвека спустя, обнаружил, что на самом деле продуктом реакции является сложная смесь рацемических углеводов. Смеси было дано название формоза, а реакции — формозная реакция. Эта реакция очень интересна, так как именно таким образом могли образоваться сахара до появления жизни на Земле. Также это весьма многообещающий с практической точки зрения процесс получения сахаров для биотехнологий, так как формальдегид может быть легко получен в огромных количествах из воды и угля.

3. Предложите способ промышленного получения формальдегида из угля и воды не более чем в три стадии.

Путь, по которому формальдегид вступает в реакцию, долгое время после работ Фишера оставался загадкой. Одной из подсказок является так называемый *Umpolung**. Суть этого важного

* Это немецкое слово обычно не переводится на русский, английский и другие языки ввиду отсутствия коротких и точных эквивалентов.

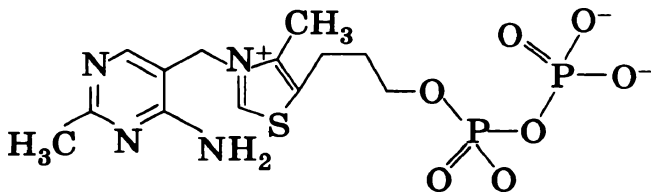
синтетического метода можно проиллюстрировать на примере бензоиновой конденсации:



4. Отметьте в структуре продукта фрагменты бензальдегида и обозначьте буквами Е и N электрофильный и нуклеофильный центры.

Промежуточное образование нуклеофильного реагента из вещества, проявляющего, как правило, свойства электрофила или наоборот, в современной химии носит название *Umpolung* (часто некорректно переводится буквально как «обращение полярности», хотя суть концепции не в полярности, а в реакционной способности — меняется природа реагента, а не его полярность).

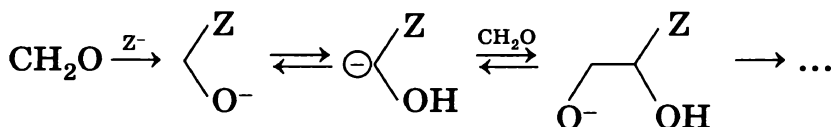
Во избежание использования смертельно опасных цианидов используются другие вещества, обладающие схожей СН-кислотностью, например тиазолиевые соли. Такой далеко не тривиальный выбор основан на важной аналогии. Одна из тиазолиевых солей, производное витамина В₁, или тиаминпирофосфат, является коферментом для транскетолаз, который *in vivo* осуществляет реакцию, весьма похожую на бензоиновую конденсацию, а именно перенос остатка карбоновой кислоты (ацила) в виде нуклеофильного, а не электрофильного реагента.



5. В соли отметьте СН-кислотный центр, эквивалентный соответствующему центру в HCN. Изобразите структуру соответствующего карбаниона, а также покажите резонансные структуры, объясняющие СН-кислотность.

6. Люди, злоупотребляющие спиртным, часто страдают от острого дефицита в организме витамина B₁. Почему?

Была изучена следующая модель формозной реакции: формальдегид в присутствии гидроксида кальция и витамина B₁ (обозначим его как HZ) даёт простейшую кетотриозу (дигидроксиацетон, ДНА) с хорошим выходом.



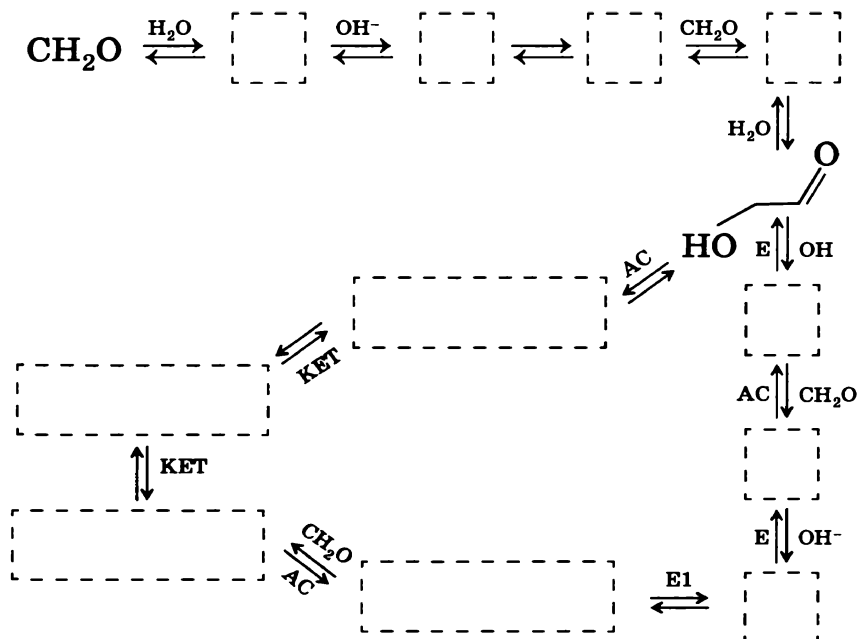
7. Завершите приведённую схему.

Опираясь на эти данные, мы можем попробовать разгадать загадку формозной реакции. Очень важным является то, что конденсация чистого водного формальдегида в присутствии извести является автокаталитической, т. е. очень медленной вначале (в течение индукционного периода) и быстро ускоряющейся впоследствии. Следы *любого* углевода резко ускоряют реакцию и моментально «запускают» её, если они были введены в течение индукционного периода. Процесс включает каталитический цикл, состоящий из реакций альдольной конденсации (АС), кето-енольной таутомеризации (КЕТ), переноса протона, приводящего к еноляту (Е), и изомеризации енолята или енола (Е1).

8. Дополните упрощённую схему формозной реакции, приведённую в вопросе 10.

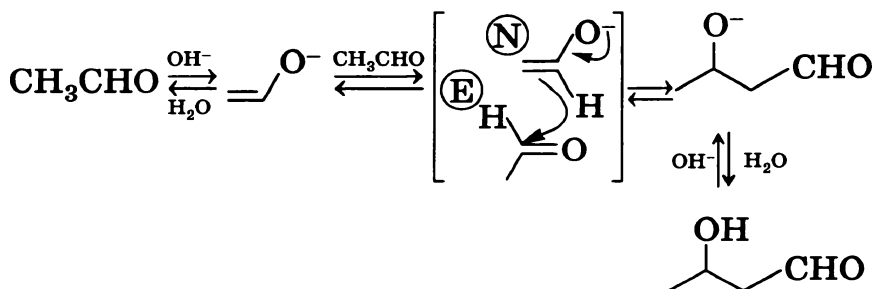
9. Какие стадии входят в индукционный период?

10. Укажите каталитический цикл. Какое(ие) вещество(а) служит(ат) катализатором(ами)?



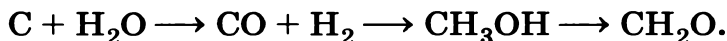
РЕШЕНИЕ

1. Катализируемая основанием альдольная конденсация протекает с участием интермедиата — высоко реакционноспособного енолят-иона, который атакует электрофильный карбонильный углерод другого альдегида, образуя β-гидроксиальдегид (альдол).

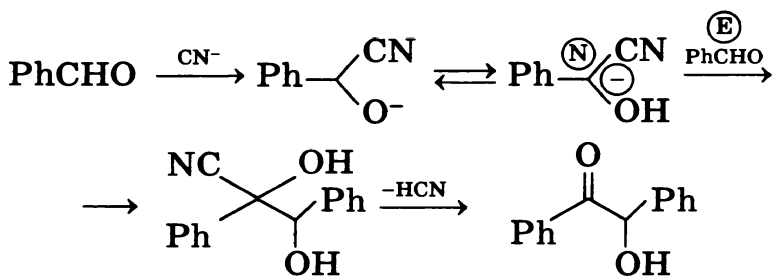


2. Неенолизуемыми являются альдегиды, у которых нет α -протонов, т. е. такие, которые не могут образовывать енолы и еноляты. Среди часто встречающихся неенолизуемых альдегидов можно упомянуть, кроме формальдегида, бензальдегид PhCHO , хлораль CCl_3CHO , глиоксаль OHC—CHO и др.

3. Формальдегид производится в трёхстадийном процессе, включающем газификацию угля, например, при действии перегретого водяного пара при высокой температуре с образованием синтез-газа, который используется как сырьё для синтеза метанола с использованием гетерогенного катализатора (оксиды цинка и меди) при 250°C и 100 атм. Метанол каталитически дегидрогенизуют, пропуская пары над нагретой до 650°C серебряной сеткой.

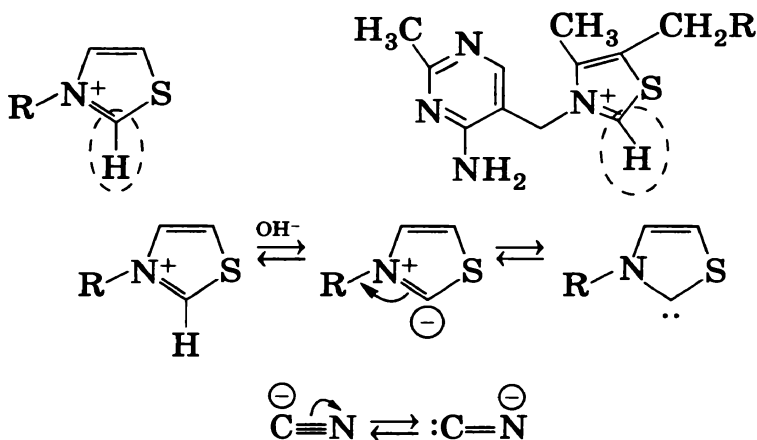


4. В основе бензоиновой конденсации — присоединение нуклеофильного катализатора к карбонильной группе неенолизуемого альдегида. При этом карбонильный атом углерода превращается в sp^3 -гибридный центр с двумя акцепторными заместителями, придающими CH -связи достаточную кислотность. Депротонирование этого фрагмента даёт карбанион, который осуществляет нуклеофильную атаку на электрофильный карбонил другой молекулы альдегида или кетона. Элиминирование нуклеофильного катализатора регенерирует карбонильную группу. Таким образом, формальным общим результатом реакции является перенос бензоильной группы (или в общем случае — ацильной) от молекулы альдегида.



Обычно ацильные группы переносятся электрофильными реагентами (хлорангидридами, ангидридами, иными производными кислот) на нуклеофилы. Использование *Umpolung* даёт способ достичь того же синтетического результата с помощью пары реагентов противоположной реакционной способности (ацил переносится нуклеофильным реагентом на электрофил).

5. Аналогия между цианидом и тиазолием глубока и интересна. Очевидно, что и HCN, и тиазолий (C2-центр) можно рассматривать как производные муравьиной кислоты.



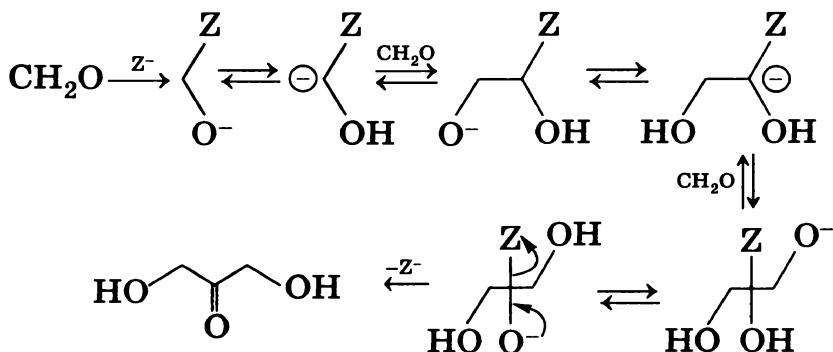
Для аниона тиазолия можно рассмотреть ещё одну резонансную структуру, и это электро-нейтральный карбен. Настоящий секстетный карбен с вакантной орбиталью и неподелённой

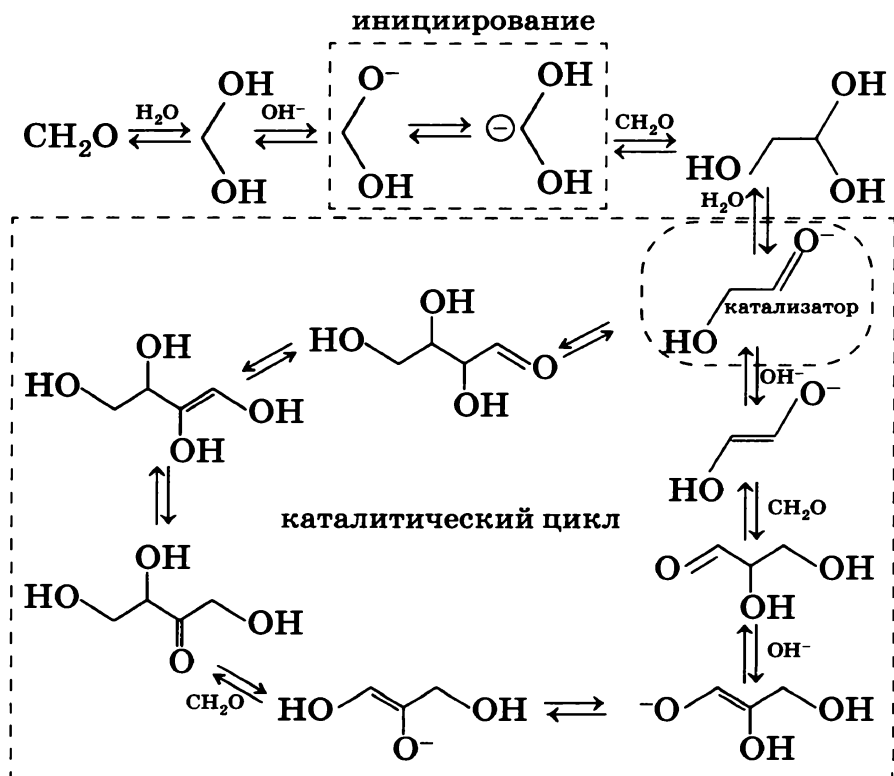
парой. В 90-х гг. XX в. было доказано, что депротонированные формы тиазолия и близких по структуре гетероциклов (например, имидазолия) действительно представляют собой стабильные карбены, которые немедленно нашли массу интересных применений в органической химии и катализе. Эти карбены всегда нуклеофильны из-за двух электронодонорных гетероатомов, связанных с карбеновым центром. Таким образом, оказывается, что природа использует стабильные карбены в транскетолазной ферментной системе.

Возвращаясь к аналогии с цианидом, заметим, что и цианид имеет резонансную структуру с карбеноподобным двухвалентным углеродом.

6. Как мы уже убедились, тиамин-пирофосфат, являясь солью тиазолия, легко реагирует с альдегидами в транскетолазной системе. В организме людей, страдающих алкоголизмом, всегда много продукта дегидрогенизации спирта — ацетальдегида. Этот реакционноспособный альдегид связывает тиамин, выключая его из других биохимических процессов.

7. Продолжение использует ту же химию, что и уже показанные стадии. Катализатор в виде тиазолильного аниона или тиазолидинового карбена регенерируется на последней стадии подобно цианиду в бензоиновой конденсации.





Задача 19.

Аналогии в органической химии

Хотя принцип аналогии (структурной, электронной, стереохимической) является скорее интуитивным, нежели строгим, он часто используется химиками для объяснения различных явлений. Например, органики часто предсказывают новые реагенты и даже реакции, руководствуясь аналогией с уже известными.

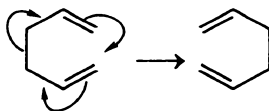
Важным видом аналогии является гетероаналогия — сходство свойств или реакционной способности соединений, полученных заменой атома или группы на другой (другую), связанный подобным образом (с соблюдением изоэлектронности и изоструктурности).

Так, гетероаналогами альдегидов являются иминиевые соли, например соль Эшенмозера $\text{CH}_2=\text{NMe}_2^+ \text{I}^-$.

1. Чем является катион соли Эшенмозера? Электрофилом ☐, нуклеофилом ☐, свободным радикалом ☐, кислотой Льюиса ☐, окислителем ☐, защитной группой ☐?

2. Используя принцип гетероанalogии, напишите реакцию соли Эшенмозера с ацетоном. Почему для этой реакции не нужен катализатор?

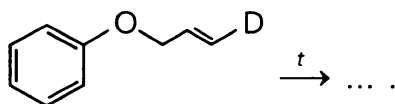
Теперь применим гетероаналогию к химическим реакциям. Например, при нагревании 1,5-диены вступают в перегруппировку Коупа. Реакция представляет собой согласованное перемещение 6 электронов, из которых 4 принадлежат π -связям, а остальные 2 — σ -связи, и является так называемым сигматропным сдвигом.



3. Какое вещество образуется при длительном нагревании 1,5-гексадиена, в котором один из протонов при атоме C_1 заменён на дейтерий, в инертной атмосфере (не учитывайте возможные изотопные эффекты)?

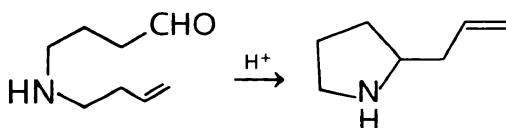
Если вместо диена взять винилаллиловый эфир $CH_2=CH-O-CH_2-CH=CH_2$, то произойдёт похожая, но более интересная перегруппировка, приводящая к веществу нового класса, ненасыщенному кетону. Такой гетеро(окса)-аналог перегруппировки Коупа обычно называют окса-перегруппировкой Коупа, или перегруппировкой Кляйзена. Эта реакция была открыта великим немецким химиком Людвигом Кляйзеном.

4. Завершите уравнение реакции



Перегруппировки такого типа особенно интересны, так как позволяют легко получать новые функциональные группы, которые могут быть далее модифицированы без выделения промежуточного продукта. Такие цепочки превращений обычно называют домино-реакциями, по аналогии с известным фокусом, в котором цепочка костей домино складывается от одного щелчка.

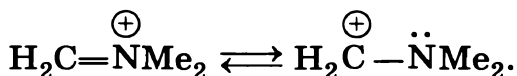
5. Постарайтесь представить механизм приведённой ниже домино-реакции, которая инициируется каталитическим количеством сильной кислоты и дегидратирующим агентом, например $HC(OEt)_3$:



Напишите все стадии этого процесса.

РЕШЕНИЕ

1. Соль Эшенмозера — это иминиевая соль, гетероаналог карбонильного соединения (альдегида). Поэтому соль Эшенмозера — электрофил, с электрофильным углеродным центром, аналогичным карбонильному атому углерода. Формально, она должна иметь свойства стабилизированного карбениевого иона, как и следует из резонансных структур:

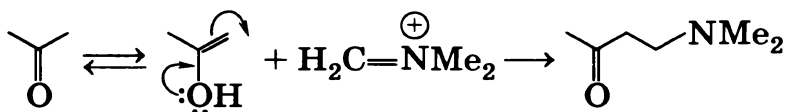


Вследствие очень высокой π -донорности диметиламино-группы, первая каноническая структура является преобладающей, следовательно, нуклеофильные свойства, которые можно было бы ожидать от второй структуры, в действительности вряд ли проявляются. Кроме того, это соединение можно рассматривать как кислоту Льюиса, как и любой C-электрофил, вследствие очевидной способности реагировать с основаниями, например водой или гидроксид-ионом.

Таким образом, ответ на данный вопрос — электрофил, но дополнительное указание на Льюисову кислотность или нуклеофильность ошибкой не считается.

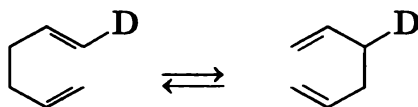
2. Катализатор не нужен, так как иминиевая соль уже сильно поляризована, и атом углерода достаточно электрофилен для атаки енола, образованного из альдегида или кетона без дополнительной активации катализатором. В таких реакциях иминиевая соль фактически является гетероаналогом даже не самой карбонильной группы, а ее активированной протонированной формы (двойная связь углерод-гетероатом сильно поляризована из-за положитель-

ного заряда на гетероатоме). Поэтому иминиевая соль достаточно реакционноспособна, чтобы реагировать с енольной формой карбонильного соединения, образуя так называемые основания Манниха, которые сами по себе являются гетероаналогами альдолей.



3. В случае перегруппировки Коупа важно учитывать, что эта реакция представляет собой равновесие, причём исходное и конечное вещества одинаковы (или очень близки по структуре, если в реакцию вводили замещённые 1,5-диены). Поэтому и прямая, и обратная реакции одинаковы по природе.

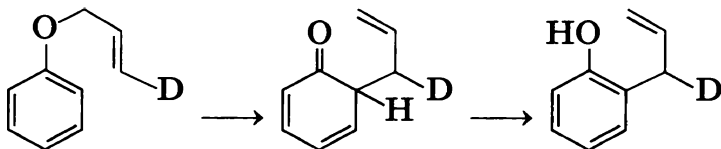
В случае вырождённой реакции (когда исходное и конечное вещества одинаковы, а изотопными эффектами можно пренебречь) очевидно, что константа равновесия равна единице.



Таким образом, в результате образуется эквимолярная смесь 1- и 3-дейтерогексадиена-1,5.

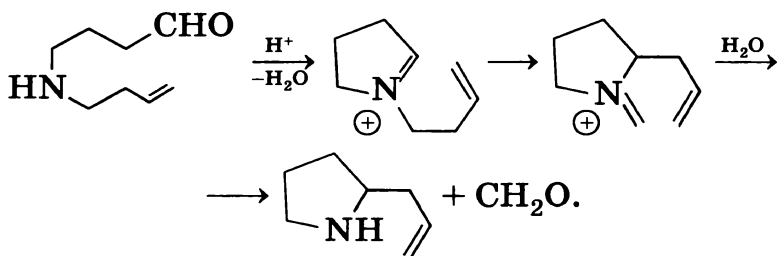
4. В отличие от классической перегруппировки Коупа, в окса-версии этой перегруппировки (термин «окса-Коуп» в русском языке не прижился) участвуют два разных по природе вещества, поэтому обратимость этой реакции неочевидна. Например, в случае перегруппировки аллиловых эфиров фенолов необходимая для реакции диеновая система образуется аллилок-

си-заместителем и формально одной из двойных связей ароматической системы.



Так как первоначально образующаяся кето-форма фенола немедленно превращается в более устойчивую нормальную енольную (фенольную) форму, необходимое для перегруппировки Коупа расположение кратных связей исчезает, и сама перегруппировка становится необратимой.

5. Домино-реакция начинается с образования циклической иминиевой соли, аналогичной соли Эшенмозера, под действием дегидратирующего агента триэтилортоформиата. В этой соли есть две двойные связи с расположением, пригодным для перегруппировки Коупа (в данном случае аза-версии — азотного гетероаналога). В результате перегруппировки образуется новая иминиевая соль с экзоциклической двойной связью, которая легко гидролизуется с образованием искомого амина.



Задача 20.

Кето-енольная таутомерия

Водные и спиртовые растворы кетонов или альдегидов могут быть оттитрованы растворами галогенов или интергалогенидов. Для получения

воспроизводимых результатов титрование необходимо проводить быстро и в буферном растворе, например в присутствии NaHCO_3 .

К 10,0 г циклогексанона в водно-метанольном растворе добавили 2,00 ммоль NaHCO_3 и 1,00 мл 2,00 н метанольного раствора ICl . После тщательного перемешивания к смеси добавили избыток водного раствора NaI , и смесь оттитровали, затратив 1,594 мл 1,00 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, используя крахмал в качестве индикатора.

1. Напишите уравнения реакций, использованных в описанном выше анализе.
2. Какое вещество реагирует с ICl ? Определите содержание этого вещества в циклогексаноне.
3. В чём заключается роль буферного раствора? Что произойдёт, если вместо NaHCO_3 использовать Na_2CO_3 ?

Бесцветное соединение **A** с эмпирической формулой $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ в спектре ^{13}C ЯМР имеет два сигнала при 94 и 159 м. д. Реакция вещества **A** с галогенами или интергалогенидами проходит практически мгновенно, но описанная выше методика титрования неприменима для **A**, поскольку на 1 моль **A** расходуется более 1 моль галогена, а в результате реакции образуется тяжёлый осадок.

Соединение **A** легко вступает в реакции с альдегидами в отношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 в присутствии основного или кислотного катализатора, причём состав продуктов зависит от соотношения количеств реагентов. Эти продукты обычно окрашены, что часто используется в качественных реакциях обнаружения альдегидов. Например, углеводы дают красное окрашивание при добавлении **A** и капли HCl .

В щелочной среде **A** реагирует с метилиодидом с образованием смеси продуктов. В присутствии избытка метилиодида образуется только **B**. Соединение **B** является тримером диметилкетена, получающимся из него в присутствии основных катализаторов. С другой стороны, реакция **A** с избытком MeI в присутствии NaHCO_3 приводит к другому продукту — **C**. Это соединение обладает приятным запахом и является одним из веществ, обуславливающих аромат розы. В ^1H ЯМР-спектре соединение **B** имеет один пик, в то время как **C** даёт два острых синглета с отношением интегральных интенсивностей 1 : 3.

Соединение **A** реагирует с NaHSO_3 при нагревании с образованием бесцветного, растворимого в воде вещества (брутто-формула $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_5\text{S}$), дающего лиловое окрашивание с раствором FeCl_3 . Его ^{13}C ЯМР-спектр в D_2O имеет 4 пика при 157, 144, 106, 105 м. д.

При реакции **A** с гидроксиламином образуется соединение **D** (брутто-формула $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$), которое селективно восстанавливается H_2 на никеле Ренея с образованием **E** (брутто-формула $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), быстро темнеющего на воздухе. Это вещество плохо растворяется в воде, но легко — в разбавленной соляной кислоте. При кипячении этого раствора снова получается **A**.

4. Определите строение веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**.

5. Напишите упомянутые в задаче реакции.

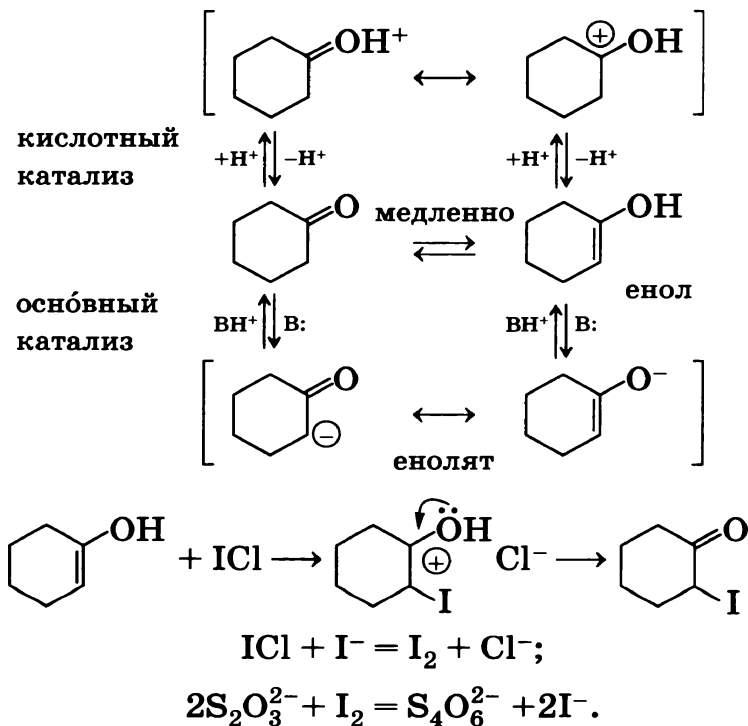
РЕШЕНИЕ

1—3. Кетоны непосредственно не реагируют с галогенами. Енолизуемые альдегиды и кетоны содержат соответствующие енолы, которые являются по химическим свойствам сильнодонор-

ными олефинами, весьма реакционноспособными по отношению к галогенам. Реакции эти очень быстрые и количественные. В то же время превращение кетона в енол весьма медленно, но катализируется кислотами и основаниями.

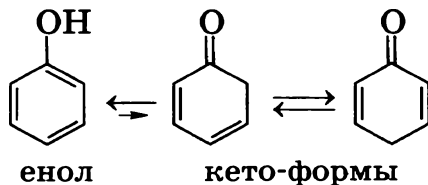
Таким образом, если проводить реакцию с галогеном быстро, реагирует только енол, а кето-форма остаётся. Чтобы избежать превращения кетона в енол за счёт катализа кислотой, высвобождающейся при реакции енола с галогеном, добавляют бикарбонат, который, в свою очередь, сам по себе недостаточно основан, чтобы вызвать кето-енольное превращение, катализируемое основанием.

Монохлорид иода более удобен, чем молекулярные галогены как реагент для титрования енолов, так как он более полярен, и скорость реакции присоединения к двойной связи выше.



По приведённым данным расчёт содержания енола должен дать величину 1,18%. Как было позднее показано более точными кинетическими и спектроскопическими измерениями, эта оценка сильно преувеличена. Истинная константа таутомерного превращения циклогексана имеет порядок $pK = 5,0-6,0$.

4, 5. Содержание енолов в простых кетонах ничтожно. Тем не менее есть карбонильные соединения, у которых именно енольная форма стабильнее keto-формы. Один из наиболее явных примеров такого поведения — фенолы. Простые одноатомные фенолы практически не проявляют свойств, характерных для keto-форм, так как неароматическая keto-форма гораздо менее устойчива, чем ароматическая енольная (фенольная) форма.

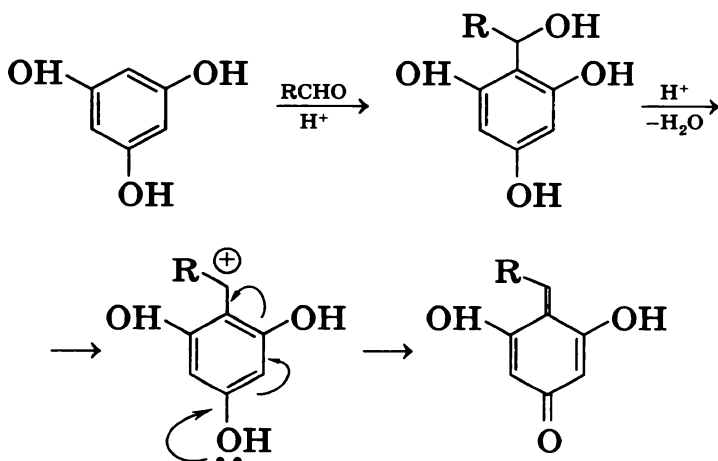


Однако для некоторых полиатомных фенолов, а также полициклических и гетероциклических фенолов присутствие keto-форм проявляется явно. Превращения, рассмотренные во второй части задачи, являются типичными именно для карбонильных соединений (реакции с гидроксиламином, бисульфитом, конденсация с альдегидами). Из брутто-формулы бисульфитного производного можно заключить, что в соединении 6 атомов углерода, а все остальные брутто-формулы, упомянутые в задаче, есть делители настоящих формул.

Так, соединение **A** имеет формулу $C_6H_6O_3$ и, согласно данным ^{13}C ЯМР, является высокосим-

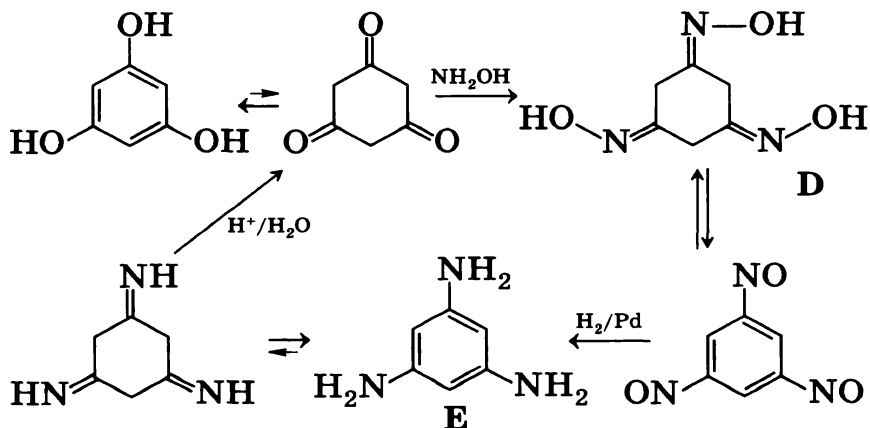
метричным соединением. Как можно понять из явных признаков наличия в этом соединении кето-групп, этим соединением может быть циклогексатрион-1,3,5, который в виде полной енольной формы известен как флороглюцин (1,3,5-тригидроксibenзол).

Конденсация с альдегидами даёт соответствующие альдоли, которые легко отщепляют воду с образованием хиноидной структуры, известного хромофора. В реакцию могут вступать две или три молекулы альдегида. При использовании альдегидов с функциональными группами (например, таких природных соединений, как углеводы-альдозы или коричные альдегиды, являющиеся строительными блоками каркасного полимера древесины — лигнина) могут образовываться очень сложные окрашенные молекулы, что лежит в основе качественных реакций на углеводы или лигнин.



Метилирование может давать перметилированные кетонную (6 метилов) или фенольную (3 метила) формы.

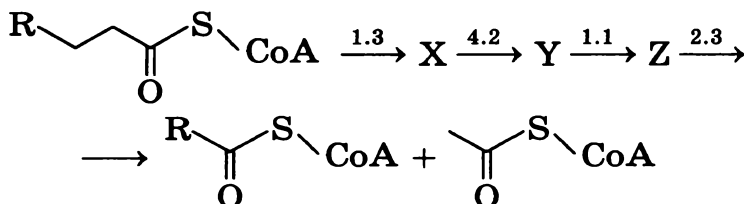
Oc1ccc(O)cc1 \rightleftharpoons Oc1ccc(=O)cc1O $\xrightarrow{\text{NaHSO}_3}$ Oc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1 \rightarrow Oc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1



Задача 21.

**Необычные пути окисления
жирных кислот: α -окисление**

Окислительное расщепление жирных кислот — универсальный процесс, происходящий во всех живых организмах. Так называемое β -окисление является основным путём деградации жирных кислот в митохондриях. Оно может быть описано следующей схемой:

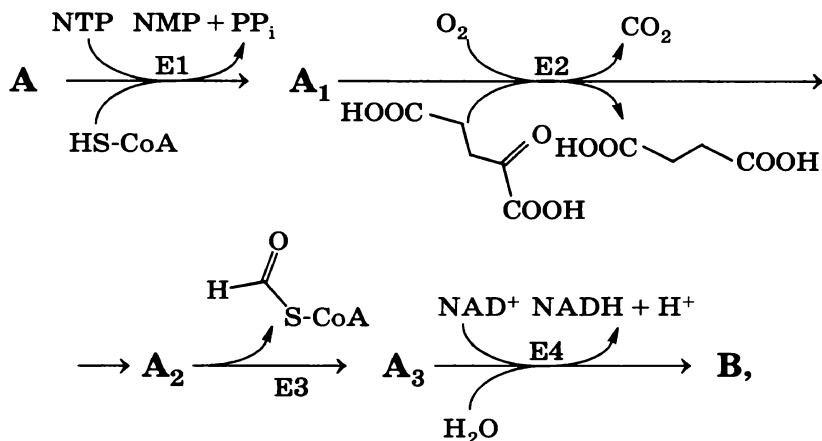


На всех стадиях β -окисления ацил связан с коферментом А тиоэфирной связью. На приведённой выше схеме классы и подклассы (цифры над стрелками) ферментов, катализирующих соответствующие реакции, даны согласно IUB-классификации. Обратите внимание, что заместитель R остаётся неизменным в ходе одного цикла.

1. Изобразите структуры (не указывая стереохимию) метаболитов X, Y и Z, используя символ «R» для остатка в ациле.

Фитановая кислота А является насыщенной жирной кислотой и встречается в природе в виде смеси двух диастереомеров. Она не вступает в процесс β -окисления из-за своих структурных особенностей. Тем не менее млекопитающие метаболизируют её в пристановую кислоту В с сохранением конфигурации хиральных атомов. Этот процесс (известный как α -окисление) протекает в специальных клеточных органеллах,

пероксисомах. Приведённые ниже уравнения реакций описывают метаболизм А:



где NMP и NTP — моно- и трифосфаты рибонуклеозида N (А, С, G или U), соответственно, PP_i — пирогосфат, CoA-SH — кофермент А, NAD⁺ и NADH — окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида, соответственно, E1—E4 — ферменты, катализирующие соответствующие реакции.

Биосинтез А₁, катализируемый E1, представляет собой двухстадийный процесс. Образующийся промежуточный продукт содержит фосфор и кислород в молярном соотношении 1 : 8.

2. Из списка приведённых ниже типов реакций выберите те, которые катализируются E1 и E3:

- образование эфира рибонуклеозидфосфата и карбоновой кислоты;
- перенос остатка фосфорной кислоты на субстрат за счёт разрыва высокоэнергетической связи в другом веществе (киназная реакция);
- гидролиз сложноэфирной связи;
- образование тиоэфира карбоновой кислоты;
- окислительное декарбоксилирование;
- разрыв связи углерод—углерод.

3. Изобразите структуру интермедиата в реакции, катализируемой E1, обозначив фитановую кислоту $R-COOH$, где R обозначает углеводородный остаток.

Соединение **В** затем метаболизируется в серии последовательных циклов β -окисления. Данные по окислительной деструкции пристановой кислоты даны в таблице 7.

Таблица 7

Стадия	Продукт(ы) расщепления
Образование пристаноил-СоА	Отсутствуют
Первый цикл β -окисления	Пропионил-СоА
Второй цикл β -окисления	Ацетил-СоА
Третий цикл β -окисления	Пропионил-СоА
Четвёртый цикл β -окисления	Ацетил-СоА
Пятый цикл β -окисления	Пропионил-СоА
Шестой цикл β -окисления	Ацетил-СоА
Седьмой цикл β -окисления	Пропионил-СоА + формил-СоА (конечные продукты дегградации)

4. Определите эмпирическую и молекулярную формулы фитановой кислоты **А**, не расшифровывая стадии α -цикла и не устанавливая структурную формулу пристановой кислоты.

5. Изобразите структурные формулы **А** и **В** с учётом стереохимии. Примите во внимание, что все хиральные центры в молекулах этих жирных кислот, кроме ближайшего к карбоксильной группе, имеют R-конфигурацию.

6. Объясните, почему фитановая кислота не подвергается β -окислению.

Фермент, катализирующий первую реакцию в цикле β -окисления, стереоспецифичен. Ацил-СоА метаболизируется данным ферментом, только если наиболее удалённый от ω -углеродного атома хиральный центр имеет S-конфигурацию. Существует специальный фермент рацемаза AMCAR (маркер некоторых онкологических патологий), который катализирует обращение конфигурации $R \rightarrow S$ наиболее удалённого от ω -углеродного атома хирального центра в пристановой кислоте и ряде её метаболитов в процессе β -окисления.

7. Предложите механизм рацемизации пристаноил-СоА.

8. Изобразите (включая стереохимию) метаболиты окисления пристановой кислоты в цикле окисления, которые являются субстратами для AMCAR.

В процессе окисления А в клетках млекопитающих в реакции, катализируемой E2, образуется только одна пара диастереомеров.

9. Основываясь на стерических соображениях, определите конфигурации (R или S) хиральных центров в диастереомерах A_2 .

РЕШЕНИЕ

1. Согласно классификации IUB:

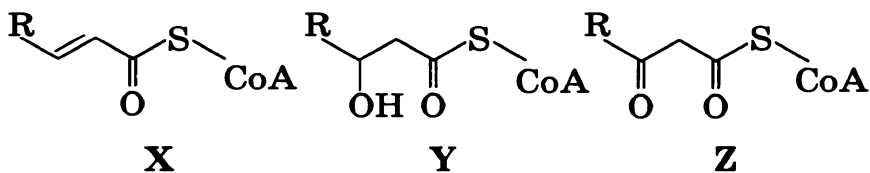
1.3 — оксидоредуктазы, действующие на $CH-CH$ -группу доноров;

4.2 — углерод—кислород-лиазы (или гидролазы);

1.1 — оксидоредуктазы, действующие на $CH-OH$ -группу доноров;

2.3 — ацилтрансферазы.

Первый фермент осуществляет реакцию дегидрирования, однозначно затрагивающую α - и β -атомы углерода (иные атомы углерода, за исключением тех, что в составе карбоксильной группы входят в R, а значит, не могут быть модифицированы), с образованием непредельной двойной связи в кислотном остатке. Дальнейшее присоединение молекулы воды к двойной связи приводит к образованию 3-гидроксиацил-CoA (образование 2-гидроксиацил-CoA невозможно, так как в итоге, исходя из этого соединения, нельзя получить заявленные конечные продукты). Этот вывод подтверждается подклассом третьего фермента, который осуществляет окислительный переход гидроксильной группы в карбонильную. Четвёртый фермент осуществляет перенос фрагмента R—CO на новую молекулу кофермента A с образованием конечного паттерна продуктов.



2. Фермент E1, согласно условию, катализирует две последовательные реакции. Исходя из предложенного в условии списка, на первом этапе может протекать или образование сложноэфирной связи между рибонуклеозидфосфатом и карбоновой кислотой, или киназная реакция. Вторым этапом, судя по всему, выступает образование тиоэфира карбоновой кислоты (фитаноил-CoA). Реакция, катализируемая E1, протекает в два этапа в связи с тем, что образование

фитаноил-СоА из фитановой кислоты и кофермента А — процесс, характеризующийся положительным значением изменения энергии Гиббса, поэтому он должен быть сопряжён с деструкцией макроэргической связи в нуклеозидтрифосфате, обеспечивающей термодинамическую возможность протекания реакции в целом.

Если первый этап — киназная реакция, то возможен только один продукт: остаток фитановой кислоты связан с одним фосфатом. Для данного продукта молярное соотношение Р : О составляет 1 : 5. Следовательно, протекает образование интермедиата, содержащего остаток или NMP, или NTP (остаток NDP не может быть присоединён, так как на следующем этапе он не сможет дать паттерн фосфорсодержащих продуктов реакции).

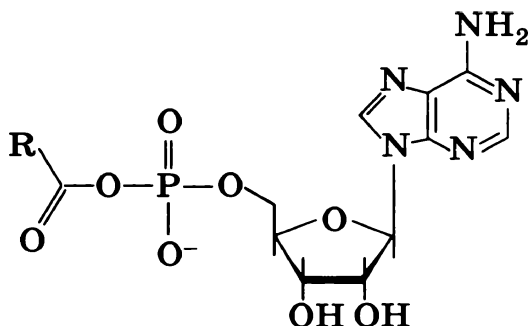
Отсюда типы реакций для ферментов:

E1 — а), г); E2 — е).

3. Составим таблицу, содержащую данные по молярному соотношению фосфора и кислорода для всех возможных производных рибонуклеозидмоно- и трифосфатов.

Интермедиат содержит нуклеозид	Молярное соотношение Р : О, если исходный нуклеотид содержит в качестве азотистого основания			
	Аденин	Гуанин	Урацил	Цитозин
Монофосфат	1 : 8	1 : 9	1 : 10	1 : 9
Трифосфат	1 : 4,66	1 : 5	1 : 5,33	1 : 5

Подходит вариант переноса ферментом Е1 на молекулу фитановой кислоты остатка аденозин-монофосфата:

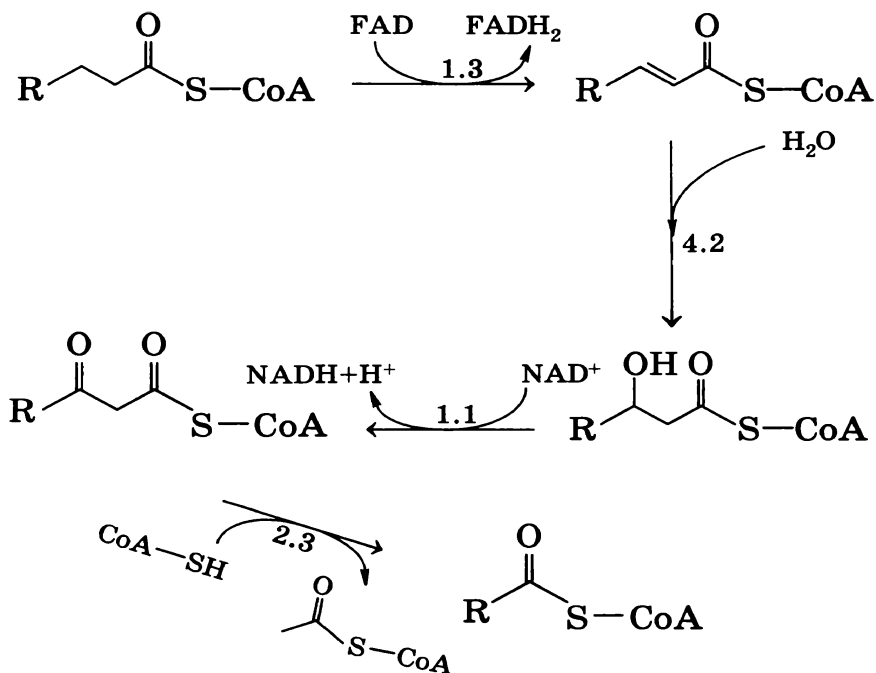


4. Количество атомов углерода в пристановой кислоте составляет, исходя из данных таблицы 7 (см. с. 136): $4 \cdot 3$ (пропионил-СoA) + $2 \cdot 3$ (ацетил-СoA) + 1 (формил-СoA) = 19.

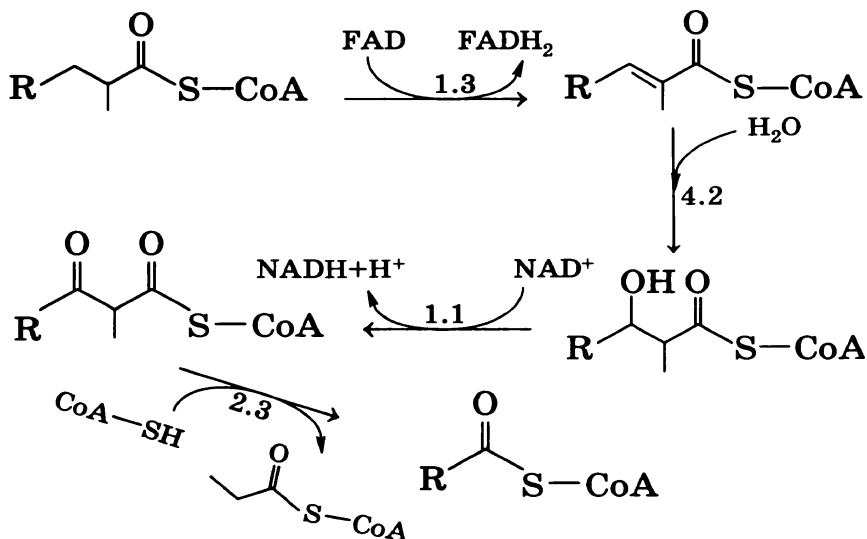
Согласно реакциям α -цикла, на стадии, катализируемой ферментом Е3, происходит отщепление одноуглеродного фрагмента — молекулы формил-СoA. На других стадиях (обратите внимание, что представлены уравнения реакций), включая катализируемую ферментом Е2, изменения числа атомов углерода в составе метаболитов фитановой кислоты не происходит. Следовательно, соединение А содержит $19 + 1 = 20$ атомов углерода.

Брутто-формула предельной фитановой кислоты: водород $20 \cdot 2$, кислород — 2 (одна карбоксильная группа). Отсюда, $C_{20}H_{40}O_2$. Заметим, что формулу фитановой кислоты можно представить как $R-COOH$, где R — углеводородный остаток. Это говорит о том, что радикал R не содержит функциональных групп (включая гидроксильную и карбоксильную). Нетто-формула — $C_{10}H_{20}O$.

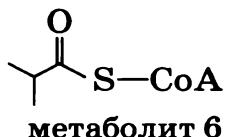
5. На схеме β -окисления, расшифрованной в ответе на вопрос 4, продуктом отщепления на конечном этапе является ацетил-CoA.



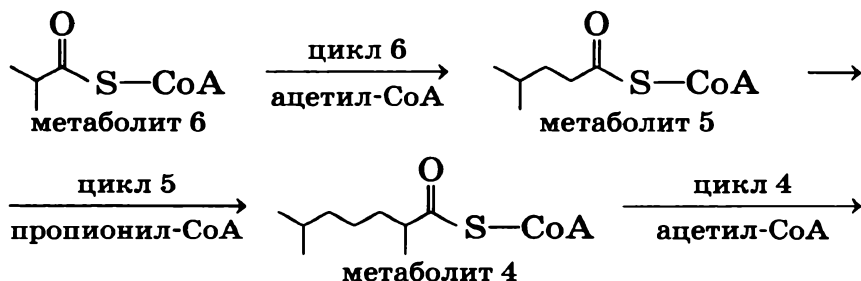
В то же время в ходе каждого второго цикла деградации пристановой кислоты выделяется другой метаболит — пропионил-CoA. Пропионил-CoA образуется, если с α -атомом углерода связана метильная группа. α -Атом углерода в данном случае связан также с атомом водорода, который удаляется при образовании двойной связи на этапе первой реакции цикла, т. е. метильная группа структурно не препятствует процессу β -окисления, что продемонстрировано ниже:

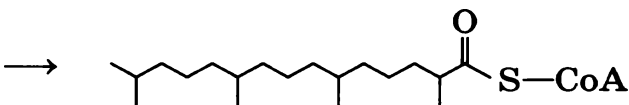
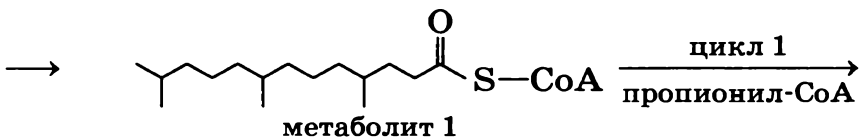
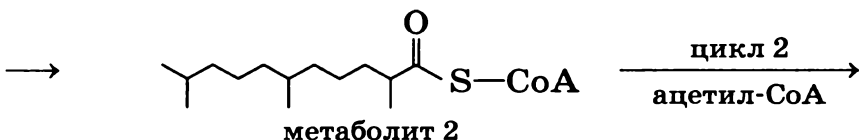
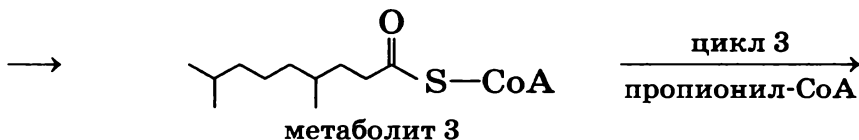


Рассмотрим седьмую, заключительную стадию метаболизма пристановой кислоты. Как видно на схеме, указанные в таблице продукты окислительной деградации могут быть получены, если заменить R на H. Соответственно, формула продукта, образующегося после шестого цикла β -окисления:

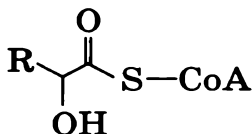


Тогда, двигаясь в направлении, обратном окислительному расщеплению пристановой кислоты, можно получить следующие структуры:



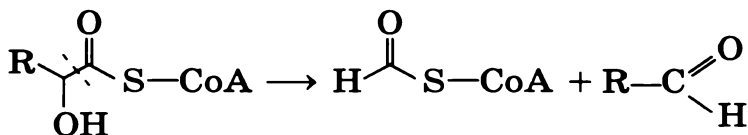


Зная структуру В, можно перейти к расшифровке α -окисления и определению структуры А. Переход от А к A_1 соответствует образованию фитаноил-CoA. По материальному балансу атомов для второй реакции цикла получаем, что при образовании A_2 в структуру A_1 включается только один атом кислорода, скорее всего, связываясь с α -атомом углерода (судя по названию пути окисления и образованию на следующей стадии формил-CoA, а не ацетил-CoA). Структура соединения A_2 в общем виде:

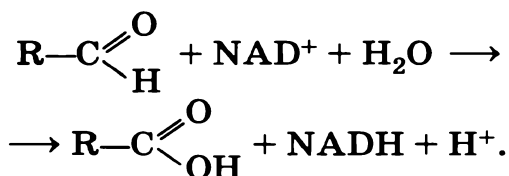


Следующая стадия — реакция, протекающая с деструкцией углерод-углеродной связи и при-

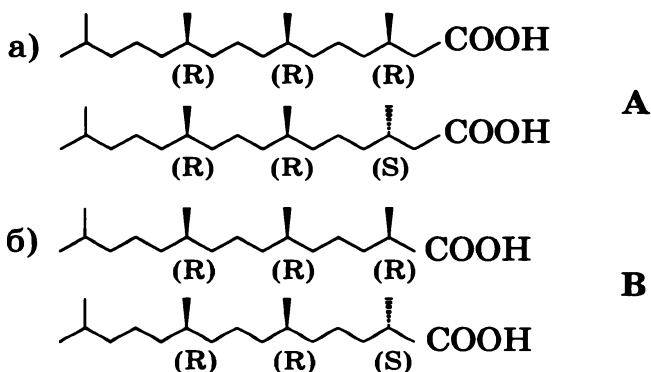
водящая к образованию формил-CoA и соответствующего альдегида A_3 :



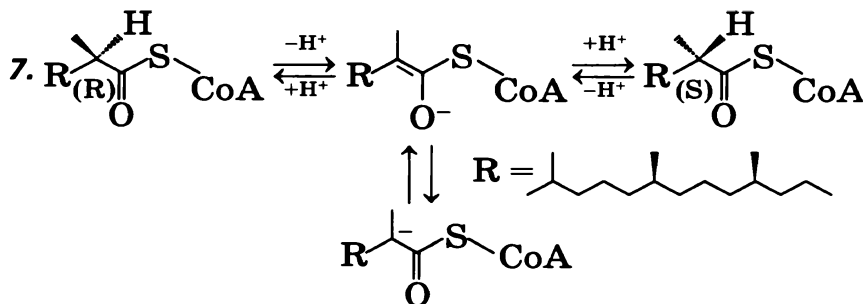
На последней стадии происходит окисление карбонильной группы в составе A_3 до карбоксильной и образование A .



Отсюда с учётом конфигурации хиральных центров в молекуле фитановой и пристановой кислот, сохранения конфигурации хиральных атомов в ходе α -окисления, на основании информации, что в природе фитановая кислота встречается в виде смеси двух диастереомеров:

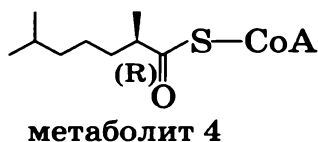
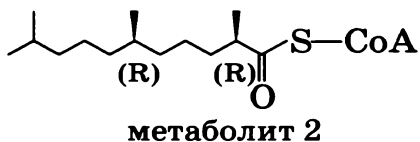


6. Фитановая кислота не может подвергнуться β -окислению ввиду наличия метильной группы при β -углеродном атоме, которая структурно препятствует образованию кето-производного жирной кислоты в ходе третьей реакции цикла β -окисления.



Образование пристаноил-CoA приводит к росту кислотности атома водорода, связанного с С-2, что делает возможным процессы де- и репротонирования.

8. Видно, что для протекания процесса рацемизации надо, чтобы соответствующий атом углерода находился в α -позиции к сложноэфирной группе. Это достигается ещё в двух метаболитах окислительной деградации пристановой кислоты — метаболитах 2 и 4 (см. схему пункта 7).



9. Так как в реакции образуются только два стереоизомера из четырёх возможных, то гидроксилирование атома С-2 протекает стереоспецифично со стороны, противоположной расположению метильной группы, благодаря меньшей стерической затруднённости атаки соответствующего атома углерода.

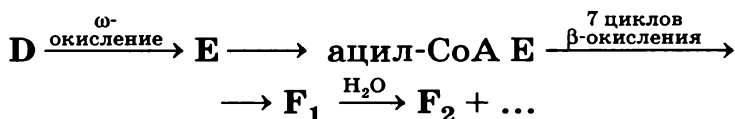
Соответственно, конфигурация хиральных центров диастереомеров: для первого — 11R, 7R, 3R, 2S, для второго — 11R, 7R, 3S, 2R.

Задача 22.

**Необычные пути окисления
жирных кислот: ω - и $(\omega-1)$ -окисление**
(Решать после задачи 21)

ω -Окисление — один из метаболических путей жирных кислот, хотя и менее распространённый, чем β -окисление. Этот необычный путь начинается с окисления метильной группы жирной кислоты в ещё одну карбоксильную. Образовавшаяся дикарбоновая кислота далее вступает в несколько циклов β -окисления по направлению к карбоксильной группе, присутствовавшей в молекуле изначально. Все реакции ω -окисления нестереоспецифичны.

За счёт определённых структурных особенностей синтетическая жирная кислота **D** может вступать в клетках млекопитающих только в процесс ω -окисления (ни в α -, ни в β -окисление она вступать не может). Образовавшаяся дикарбоновая кислота **E** затем превращается в соответствующий ацил-СоА, который затем подвергается семи последовательным циклам β -окисления, приводящим к семи молекулам ацетил-СоА. В конечном итоге образуется вещество **F**₁ с брутто-формулой $C_{27}H_{39}N_7P_3SO_{19}^{5-}$. **F**₁ при физиологических значениях pH существует в виде аниона. Гидролиз **F**₁ приводит к двум продуктам, один из которых, **F**₂, не содержит асимметрических атомов углерода.



1. Изобразите структуры соединений **D**, **E**, **F**₂ и аниона **F**₁ при pH 7,0. Докажите однозначность выбора этих структур.

2. Объясните, почему жирная кислота **D** не может вступать в процессы α - и β -окисления.

3. Предложите структуру (без стереохимии) синтетической жирной кислоты **G**, изомерной **D**, которая содержит такое же число атомов в главной цепи и не может участвовать в процессах α - и β -окисления в силу структурных особенностей.

(ω -1)-Окисление — другая цепочка превращений жирных кислот в клетках млекопитающих. Оно играет важную роль в метаболизме простагландинов и развитии некоторых генетических заболеваний. Один цикл (ω -1)-окисления включает пять реакций двухэлектронного окисления, начинающихся с жирной кислоты.

Жирная монокарбоновая кислота **H**, содержащая 75,97% углерода, 12,78% водорода и 11,25% кислорода по массе, широко распространена в природе. Она даёт соединение **J** в качестве конечного продукта цикла (ω -1)-окисления. Соединение **I**, содержащее 72,42% углерода, 11,50% водорода, 16,08% кислорода по массе, является одним из интермедиатов на пути от **H** к **J**. ^1H ЯМР-спектр **I** состоит из двух синглетов с разными интегральными интенсивностями и нескольких мультиплетов. Интегральные интенсивности каждого мультиплета также отличаются от интенсивностей любого из синглетов. Один из синглетов имеет максимальную интегральную интенсивность среди всех пиков спектра.

4. Изобразите структуры соединений **H** и **I**. Докажите однозначность выбора этих структур.

5. Определите, сколько реакций двухэлектронного окисления **H** приводят к **I**, если известно, что весь цикл ω -окисления является частью (ω -1)-цикла.

6. Изобразите структуру J.

В организме пациентов с наследственной патологией — болезнью Рефсума (ARD), поражающей взрослых людей, — α -окисление оказывается невозможным из-за генетически детерминированного отсутствия одного из ферментов этого пути. Метаболизм фитановой кислоты **A** (в виде смеси двух диастереомеров, обогащённой **R**-изомером, т. е. $R > S$, см. задачу 21) в организме таких пациентов приводит к дикарбоновой кислоте **C** (в виде смеси двух энантиомеров в неравных количествах, $R > S$).

7. Определите, сколько стадий каждого из путей окисления, перечисленных ниже, необходимо для получения **C** из **A** в организме пациентов, страдающих ARD, если известно, что в первом цикле β -окисления малонил-CoA не образуется.

β -окисление	_____
ω -окисление	_____
$(\omega-1)$ -окисление	_____

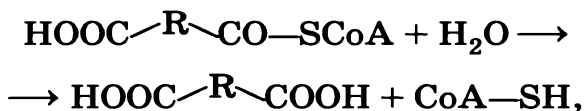
Единственная эпимераза, участвующая в процессе окисления **A** в **C**, — AMCAR (см. задачу 21 для получения подробной информации про AMCAR).

8. Изобразите формулу(ы) (указав стереохимию) интермедиата(ов) окисления **A** в организме пациентов, страдающих ARD, которые могут являться субстратами AMCAR.

РЕШЕНИЕ

1. Из механизмов ω - и β -окисления вытекает, что вещество **F**₁ представляет собой ацил-CoA дикарбоновой кислоты. Действительно одна карбоксильная группа исходно имела в составе жирной кислоты **D**, тогда как вторая образо-

валась в ходе заключительной, седьмой стадии β -окисления. Приняв во внимание уравнение реакции гидролиза:



можно определить формулу метаболита F_2 согласно следующим вычислениям: формула $\text{F}_2 =$ формула аниона $\text{F}_1 + \text{H}_5$ — формула неионизированной формы кофермента $\text{A} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{P}_3\text{SO}_{19} + \text{H}_5 - \text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{P}_3\text{SO}_{16} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Заметим, что в роли F_2 не может выступать второй продукт гидролиза — кофермент A , так как он содержит хиральные атомы углерода.

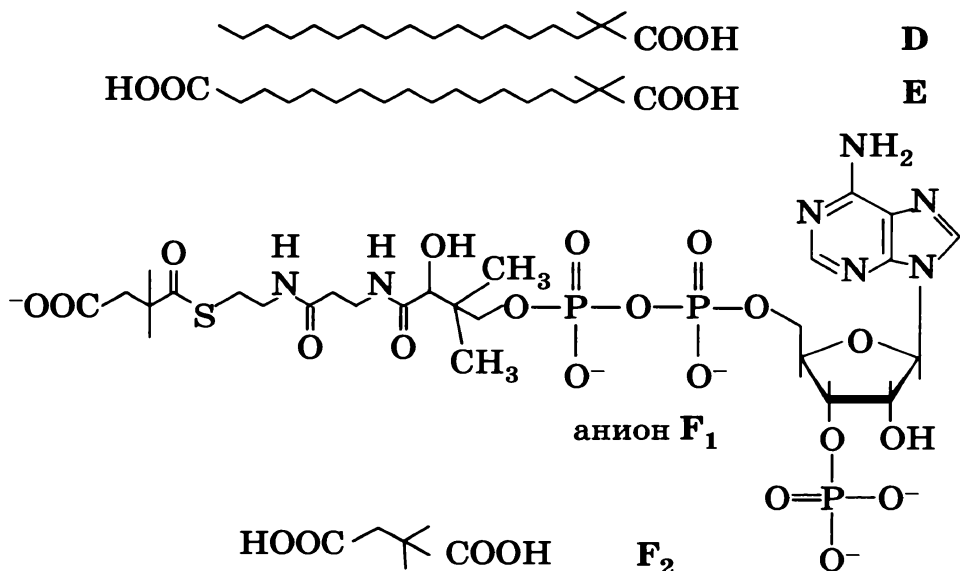
Все возможные формулы дикарбоновых кислот состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, не содержащих хиральных атомов углерода, представлены ниже. Тестирование всех вариантов жирной кислоты D , соответствующих определённому варианту продукта F_2 , на возможность/невозможность окисления одновременно и по α -, и по β -пути позволяет заключить, что условию удовлетворяет только один вариант, выделенный полужирным шрифтом.

Продукт F_2 и общая формула кислоты D	Возможность	
	α -ПУТИ	β -ПУТИ
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	ДА	ДА
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	ДА	НЕТ
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH} \rightarrow \begin{cases} \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH} \\ \text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH} \end{cases}$	НЕТ	НЕТ
	ДА	НЕТ

Окончание

Продукт F_2 и общая формула кислоты D	Возможность	
	α -ПУТИ	β -ПУТИ
	НЕТ	ДА
<p>где R — неидентичные радикалы</p>	НЕТ	ДА

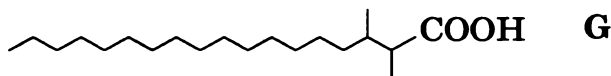
Формулы соединений D и E получаются путём добавления 14 атомов углерода (7 β -циклов) к четвёртому углеродному атому в составе соединения F_2 . При этом больше разветвлений, помимо тех, которые есть при α -атоме углерода, в молекулах D и E нет, так как на каждом этапе β -окисления выделяется ацетил-СоА, а не пропионил-СоА или любой иной тиоэфир.



2. Соединение **D** не может окисляться ни по α -, ни по β -механизму, так как при α -атоме углерода нет ни одного атома водорода, что не позволяет образоваться гидроксильной группе в первом случае и двойной связи во втором.

3. Жирная кислота **D** и её изомер — соединение **G**, содержат в основной цепи по 18 атомов углерода. Понятно, что в случае насыщенной жирной кислоты **G** разветвления в её структуре могут быть представлены либо этильной группой, либо двумя метильными. Варианты структуры **G** с этильной группой в качестве заместителя эквивалентны по путям окисления фитановой и пристановой кислотам, содержащим метильные радикалы (см. задачу 21). Мы уже выяснили на примере кислоты **D**, что α - и β -пути структурно запрещены для жирных кислот, содержащих два заместителя при α -атоме углерода. В то же время α -путь возможен при наличии двух заместителей при β -атоме углерода (см. решение вопроса 1). Остаётся единственный вариант: жирная кислота, содержащая метильные группы при α - и при β -атомах углерода. Тогда β -путь невозможен по причине, аналогичной таковой для фитановой кислоты, а α -механизм — вследствие образования в качестве интермедиа не альдегида, а кетона, который не может быть окислен до карбоновой кислоты *in vivo*.

Поэтому структура **G**:



4. Определим нетто-формулы соединений **H** и **I**.

$$\begin{aligned} \text{Для H: } n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) &= \\ &= 75,97/12,01 : 12,78/1,01 : 11,25/16,00 = \\ &= 9 : 18 : 1. \end{aligned}$$

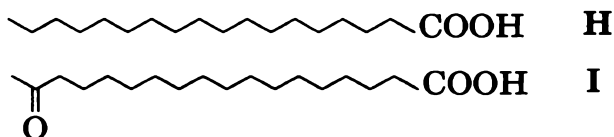
$$\begin{aligned}\text{Для I: } n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) &= \\ &= 72,42/12,01 : 11,50/1,01 : 16,08/16,00 = \\ &= 6 : 11,33 : 1.\end{aligned}$$

Простейшая формула I — $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Учитывая, что жирная кислота H не может содержать меньше углерода, чем её метаболит, и должна включать два атома кислорода (так как является монокарбоновой кислотой), для H брутто-формула будет $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$.

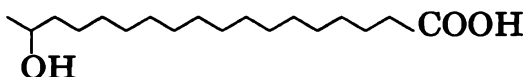
H — предельная жирная кислота. В метаболите I кислород формально замещает два атома водорода, что может быть объяснено: 1) образованием карбонильной группы; 2) образованием эпоксида; 3) образованием непредельной двойной связи и спиртовой группы (при другом атоме углерода, не входящем в двойную связь); 4) образованием кислородсодержащего гетероцикла. Понятно, что один из синглетов ответствен за водород карбоксильной группы (интегральная интенсивность минимальна). Тогда в структуре молекулы I нет больше водородов с такой интегральной интенсивностью (не подходят гидроксильная группа, $-\text{CH}-\text{CH}-$ фрагмент в составе эпоксидного цикла, $-\text{CH}-$ фрагмент в составе гетероцикла). В рассмотрении остаётся только вариант с карбонильной группой: альдегидная исключается, так как даёт синглет одинаковой интегральной интенсивности с карбоксилем, условию удовлетворяет только кето-группа. При этом возможно расположение кето-группы только при предпоследнем $[(\omega-1)]$ атоме углерода, так как лишь в этом случае структура жирной кислоты включает метильную группу, дающую синглет в ПМР-спектре (интегральная интенсивность в три раза больше, чем карбоксильной группы). Все остальные мультиплеты, согласно условию, дают интег-

ральную интенсивность относительно карбоксильной группы, равную 2 (меньше 3, но больше 1). Значит, Н — линейная жирная кислота, не содержащая разветвлений (между концевыми атомами углерода только неэквивалентные метиленовые группы $-\text{CH}_2-$).

Суммируя всё вышесказанное, получаем:



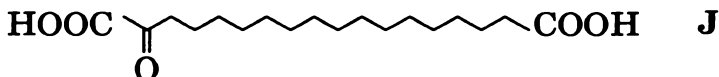
5. Исходя из того что все реакции (ω -1)-пути представляют последовательное двухэлектронное окисление молекулы жирной кислоты, двигаясь ретроградно, получаем, что I должен образовываться из соответствующего вторичного спирта:



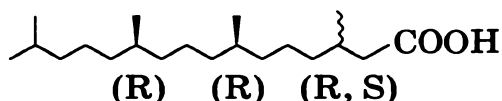
Тот, в свою очередь (не забываем о двух электронах), образуется непосредственно по оксигеназной реакции из стеариновой кислоты (Н). Значит, метаболизм Н в I протекает в две стадии.

6. Метаболизм I в конечный продукт (соединение J) должен протекать в три стадии, так как всего (ω -1)-окисление включает пять последовательных реакций. Определим количество стадий, необходимых для ω -цикла, окисления концевой метильной группы жирной кислоты до карбоксильной. В данном случае все стадии также являются последовательным двухэлектронным окислением жирной кислоты, а значит, на первом этапе, по аналогии с таковой же по номеру стадией (ω -1)-пути, происходит оксигеназная

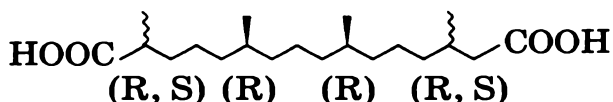
реакция, и образуется первичный спирт, который сначала окисляется до альдегида и далее до дикарбоновой кислоты. Следовательно, ω -окисление должно начинаться с метаболита I и включать в себя конечный продукт J, формула которого, суммируя всё вышесказанное:



7. Окисление фитановой кислоты A:

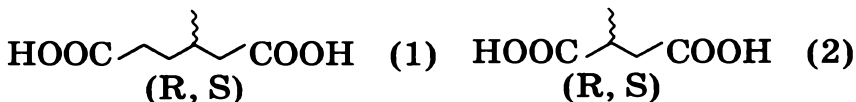


со стороны исходной карбоксильной группы невозможно у пациентов с болезнью Рефсума ни по одному из возможных механизмов. Следовательно, деградация жирной кислоты в таком случае должна начинаться с ω -конца. При этом окислению по (ω -1)-пути структурно препятствует наличие метильной группы при ω -1 атоме углерода, ввиду чего он не может быть окислен до карбонильной группы. Тогда первым этапом метаболизма A у людей с болезнью Рефсума выступает ω -окисление, приводящее к образованию интермедиата следующей структуры:

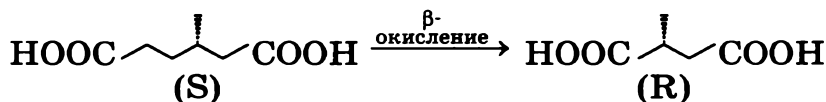
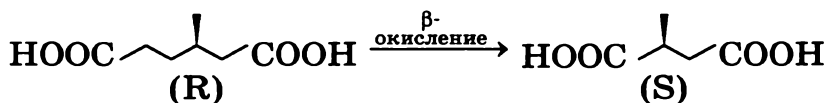


Образующаяся дикарбоновая кислота далее не может быть окислена повторно по ω -механизму до трикарбоновой кислоты, так как β -окисление последней приводит к малонил-CoA, что противоречит условию. Таким образом, дикарбоновая кислота, образующаяся в результате ω -пути, далее может быть окислена только по β -механизму. Количество β -циклов можно опре-

делить на основании анализа данных о соединениях А и С. Так как метаболит С — смесь двух энантиомеров, то он содержит один хиральный атом углерода. Подобное условие выполняется для двух возможных метаболитов β-окисления:



Обратите внимание, что β-окисление метаболита (1) в метаболит (2) приводит к изменению конфигурации хирального центра ввиду смены старшинства заместителей.



В свою очередь, пять циклов β-окисления А с образованием метаболита (1) к смене конфигурации хирального центра, наиболее приближенного к карбоксильной группе, не приводят. Следовательно, ввиду сохранения соотношения $R > S$ при метаболизме А в С подходит только соединение (1). В случае образования вещества (2) соотношение энантиомеров удовлетворяло бы неравенству $S > R$. Даже если предположить, что метаболит (2) является субстратом АМСАР, то соотношение $S > R$ и в этом случае остаётся неизменным.

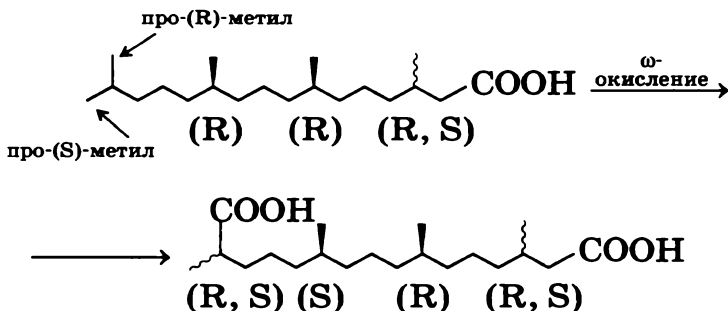
Поэтому для превращения А в С необходимо:

β-окисление — пять циклов;

ω-окисление — один этап;

(ω-1)-окисление невозможно.

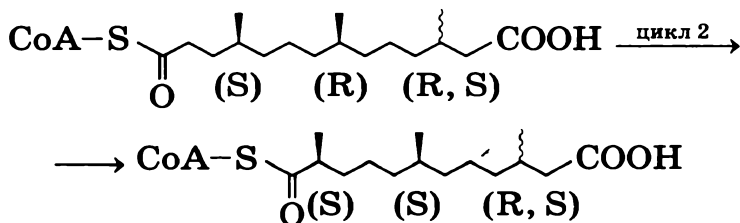
8. Фермент, катализирующий первый этап ω -окисления, не является стереоспецифичным, а значит, в случае фитановой кислоты будет образовываться смесь диастереомеров:



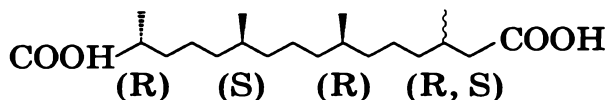
Следовательно, после образования соответствующего ацил-CoA продукт ω -окисления, 15R-эпимер, выступает субстратом АМСАR, трансформируясь в S-эпимер.

На представленной выше схеме видно, что конфигурация C-11 по завершению ω -окисления изменяется, так как осуществляется $R \rightarrow S$ переход за счёт изменения старшинства заместителей. Данное обстоятельство делает АМСАR абсолютно ненужным ферментом перед третьим циклом β -окисления.

То же самое касается и конфигурации атома углерода C-7, так как после второго цикла β -окисления он изменяет конфигурацию по аналогичной причине:



Значит, единственным субстратом АМСАR является соединение:



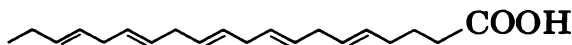
Задача 23.

Необычные пути окисления жирных кислот: перекисное окисление липидов

Перекисное окисление липидов, в частности присутствующих в биомембранах и липопротеинах, считается важной стадией развития различных заболеваний, включая атеросклероз. Липиды, содержащие остатки полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), наиболее чувствительны к подобному окислению.

Х является одним из конечных продуктов перекисного окисления всех полиненасыщенных кислот в клетках млекопитающих, а также может быть получен восстановительным озонлизом ПНЖК.

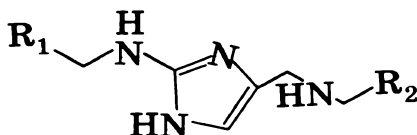
1. Напишите суммарную реакцию исчерпывающего озонлиза тимнодоновой кислоты с последующей обработкой реакционной массы диметилсульфидом.



тимнодоновая кислота (без стереохимической информации)

Х обладает высокой реакционной способностью по отношению к различным биомолекулам, включая белки. В частности, он вступает в неферментативную реакцию с аминокислотными остатками альбумина, важного транспортного белка сыворотки. В результате боковые группы двух канонических аминокислот оказываются связанными. Сшивка, образующаяся в

этой реакции, изображена ниже (R_1 и R_2 —фрагменты полипептидной цепи белка):

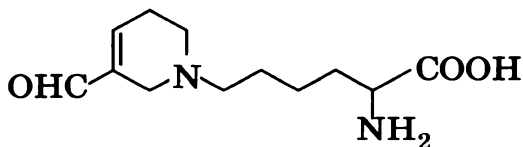


2. Изобразите (показав стереохимию) структуру **X** и канонических аминокислот, между боковыми группами которых образуется связь.

3. Предложите механизм образования этой сшивки, если известно, что в этом процессе отщепляется только вода.

Y является другим продуктом перекисного окисления липидов. Он содержит такое же количество атомов углерода, что и **X**, и реагирует как с белками, так и с нуклеиновыми кислотами.

Взаимодействие **Y** с остатками лизина, присутствующими в белке, приводит к образованию неканонической аминокислоты N^ϵ -(3-формил-3,4-дегидропиперидино)лизин (FDP-лизин):



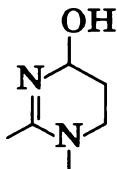
4. Изобразите структуру **Y**, приняв во внимание, что при образовании FDP-лизина выделяется эквимольное количество воды.

5. Предложите механизм образования остатка FDP-лизина, если исходный остаток лизина входит в состав некоторого белка. Обратите внимание, что одной из стадий этого механизма является реакция Михаэля.

Взаимодействие **Y** с нуклеозидом **Z**, обнаруженным в нуклеиновых кислотах, приводит к аддукту — нуклеозиду **Z1**. Масс-спектр **Z1**, полученный бомбардировкой вещества быстрыми атомами (FAB-MS), содержит два основных пика, соответствующих монопротонированным фрагментам ($M + H^+$), для которых величины m/z равны 191 и 307.

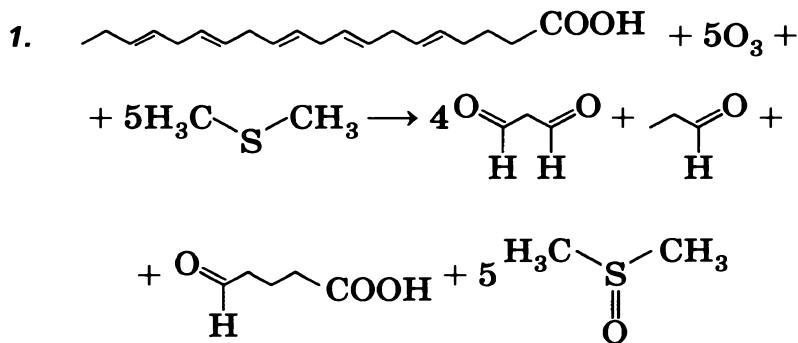
6. Изобразите структуру **Z**, если его реакция с **Y** даёт **Z1** в качестве единственного продукта.

Z1 содержит основание, остаток которого:



7. Изобразите структуру **Z1**.

РЕШЕНИЕ



2. Поскольку соединение **X** образуется при восстановительном озоноллизе ПНЖК, оно содержит только углерод, водород и кислород, а зна-

чит, все четыре атома азота, входящие в состав соединительного фрагмента, происходят из боковых радикалов двух аминокислот (боковых — потому что во фрагмент никак нельзя вписать пептидные связи — $\text{NH}-\text{CO}-$).

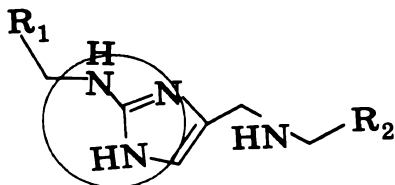
Существует шесть канонических аминокислот, содержащих азот в составе радикала: аспарагин, глутамин, лизин, гистидин, аргинин и триптофан.

Триптофан вписать в представленный фрагмент не представляется возможным. Глутамин и аспарагин не могут быть вписаны по той же причине, что и пептидные связи, так как фрагмент не содержит CO -групп, непосредственно связанных с атомами азота и радикалами R_1 и R_2 (восстановление амида до амина в условиях неферментативной реакции с малоновым диальдегидом невозможно).

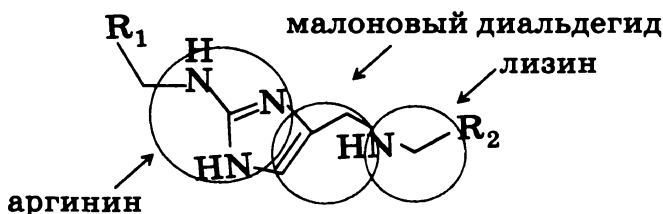
Если предположить, что одна из этих аминокислот гистидин (имидазольный фрагмент достаточно легко видеть в составе сшивки), то, во-первых, абсолютно непонятно, куда включилось соединение X (должно содержать три или пять атомов углерода), а во-вторых, невозможно объяснить природу оставшихся двух атомов азота, разобщённых имидазольной группой.

В рассмотрении остаются две аминокислоты: лизин и аргинин и, соответственно, две возможные комбинации с их участием: Arg-Arg и Arg-Lys (Lys-Lys невозможна, так как включает в сшивку только два атома азота). Тогда одной из канонических аминокислот, участвующих в формировании представленного фрагмента модифицированного белка, является аргинин, гу-

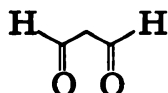
анидиновая группа которого определяется в составе сшивки:



Оставшийся атом азота может принадлежать только лизину, так как он связан с двумя CH_2 -группами (в противном случае для второго аргинина хотя бы частично обнаруживалась гуанидиновая группа). В итоге:

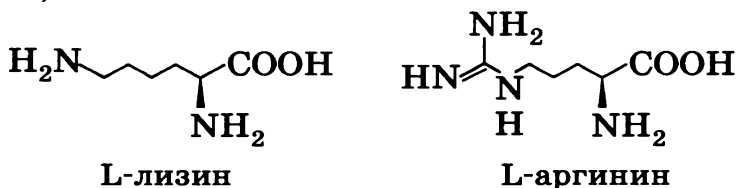


X соответствует малоновому диальдегиду — позиция его трёх атомов углерода показана в представленной выше формуле. При этом второй продукт, полученный при озоноллизе тимноновой кислоты и содержащий столько же атомов углерода, — пропаналь не подходит на роль **X**, так как, во-первых, он не может образовываться при перекисном окислении большинства ПНЖК, а во-вторых, невозможно предложить механизм его участия в формировании сшивки (проще говоря, одной карбонильной группы недостаточно).

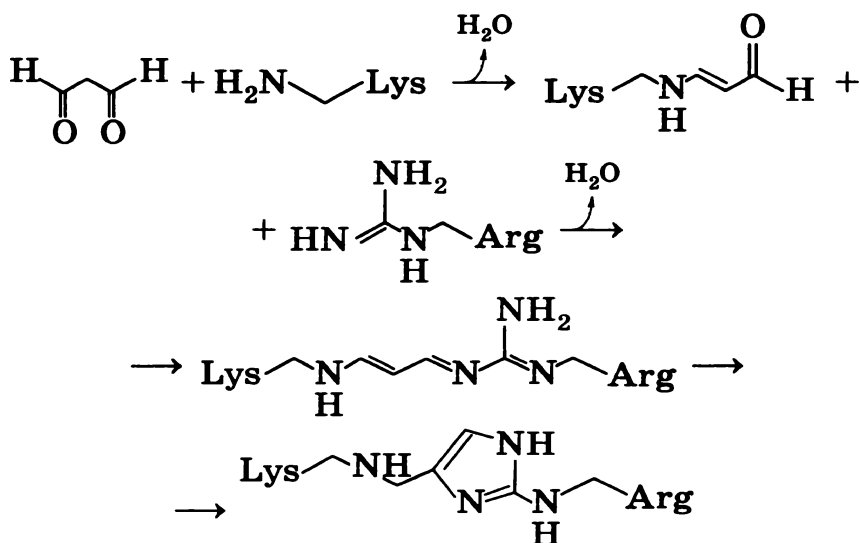


X

Структуры L-лизина и L-аргинина (L — потому что аминокислотные остатки входят в состав белка):



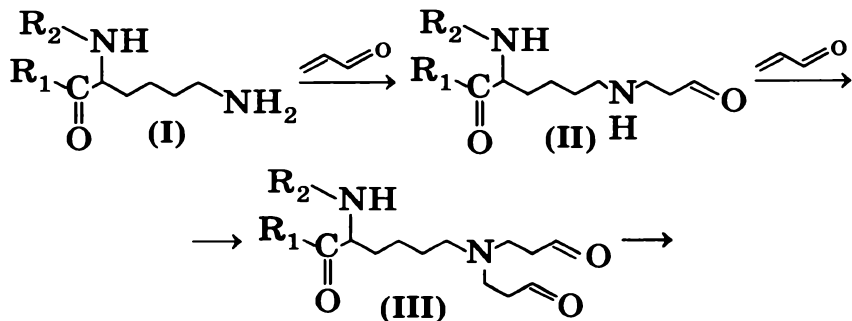
3. Механизм образования сшивки (для большей ясности R_1 заменён Arg, R_2 — Lys):

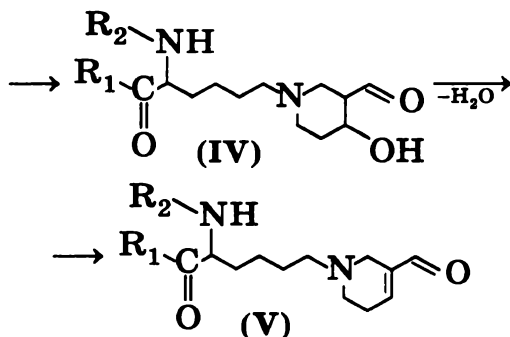


4. Исходя из формулы лизина, его аддукт с соединением Y содержит на шесть атомов углерода больше, чем исходная каноническая аминокислота. Молекула Y содержит три атома углерода (столько же, сколько и X), а значит, при образовании FDP-лизина происходит присоединение к остатку лизина двух молекул Y.

Так как образование остатка FDP-лизина сопровождается выделением эквимольного количества воды, то брутто-формула соединения Y:

$$\begin{aligned}
 Y &= (\text{FDP-лизин} - \text{лизин} + \text{H}_2\text{O})/2 = \\
 &= (\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O})/2 = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}.
 \end{aligned}$$



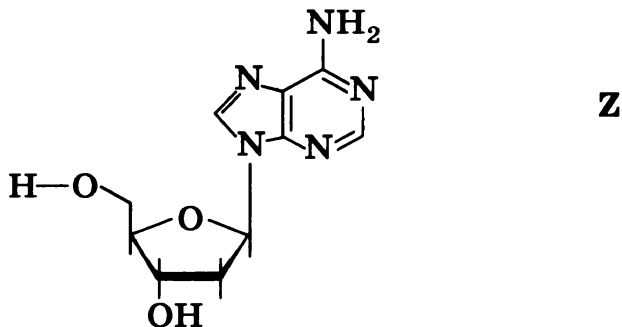


6. Оба пика в масс-спектре **Z1** соответствуют монопротонированным фрагментам. Определим, потерей какого фрагмента нуклеозида обусловлен пик с меньшим отношением m/z , т. е. найдём разницу $307 - 191 = 116$. С учётом строения нуклеозида подобную массу имеет остаток дезоксирибозы, т. е. происходит фрагментация по наиболее уязвимой N-гликозидной связи (остаток рибозы и традиционные азотистые основания имеют иные молекулярные массы). Следовательно, **Z** — дезоксирибонуклеозид, входящий в состав ДНК.

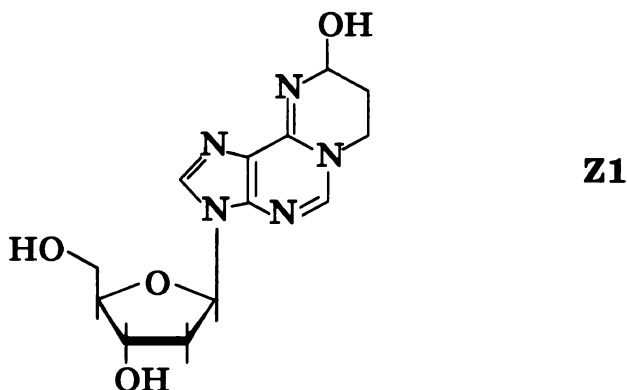
Тогда второй компонент **Z1**, азотистое основание, имеет молекулярную массу 191. Ввиду интактности остатка дезоксирибозы (согласно FAB-MS), соединение **Y** модифицирует традиционное азотистое основание в составе **Z**, для определения которого заполним следующую таблицу (учтите, что **Z1** — единственный продукт реакции акролеина и нуклеозида **Y**).

Количество остатков (<i>N</i>) акролеина (молекулярная масса 56) в составе аддукта	1	2	3
Молекулярная масса азотистого основания в составе Z ($191 - N \cdot 56$)	135	79	23

Подходит один вариант — азотистое основание аденин ($M = 135$, $N = 1$). Отсюда **Z** — дезоксиаденозин:



7. Указанный в условии фрагмент может быть вписан в молекулу дезоксиаденозина только одним способом:



Следует заметить, что так как вещества реагируют в эквимольных количествах, то никаких других модификаций азотистого основания, помимо той, что изображена в условии, более невозможно.

Задача 24.

**Биологически активные пептиды
и пути их метаболизма**

(Подсказка: во всех вычислениях округляйте атомные массы элементов до целых.)

Ангиотензины (Ang) образуют класс биологически активных олигопептидов, имеющих различное влияние на организм человека. Они играют важную роль в регулировании артериального давления, поддержании водно-солевого баланса и осуществлении интеллектуально-мнестических функций.

Декапептид ангиотензин I (Ang I) является родоначальником класса и предшественником всех остальных его членов. Полный кислотный гидролиз Ang I даёт смесь девяти аминокислот: аспарагиновой кислоты, аргинина, валина, гистидина, изолейцина, лейцина, пролина, тирозина и фенилаланина.

Аспарагин в условиях полного гидролиза пептидов гидролизуется до аспарагиновой кислоты.

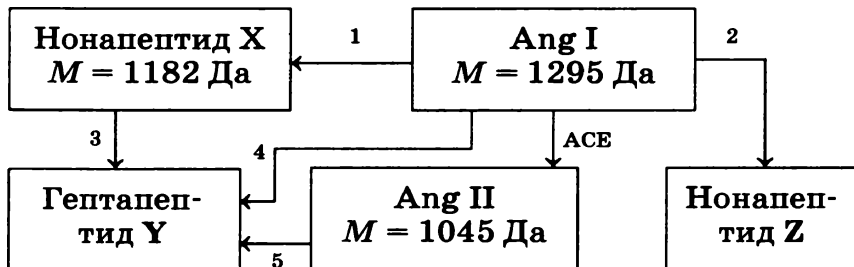
1. Напишите уравнение кислотного гидролиза аспарагина.

В метаболизме ангиотензинов задействованы ферменты различных групп. Первая группа включает аминопептидазы (АМА и АМН), которые «отрезают» аминокислоты или фрагменты пептида с N-конца олигопептида. Вторая группа представлена карбоксипептидазами (фермент, действующий на ангиотензин, ACE и его гомолог ACE2), которые «отрезают» аминокислоты или фрагменты пептида с C-конца олигопептида. Третья группа включает пептидазы (нейтральная эндопептидаза (MEP) и пролилэндопептидаза (PER)), которые расщепляют пеп-

тидные связи между определёнными аминокислотными остатками.

Ang I метаболизируется в организме человека согласно схеме 1.

Схема 1



Цифрами 1—5 обозначены пептидазы, катализирующие соответствующие реакции. Каждая из этих пептидаз катализирует гидролиз ровно одной пептидной связи. Одна и та же пептидаза может быть обозначена разными цифрами.

Для генерации названий ангиотензинов была разработана специальная номенклатура. Аминокислотные остатки Ang I нумеруются от N- к С-концу. Поскольку все ангиотензины содержат фрагмент Ang I, за словом «ангиотензин» в их названиях следуют арабские цифры в скобках, обозначающие номера N- и С-терминальных остатков, которые они занимают в Ang I. Например, Ang I по этой номенклатуре должен быть назван «ангиотензин (1—10)».

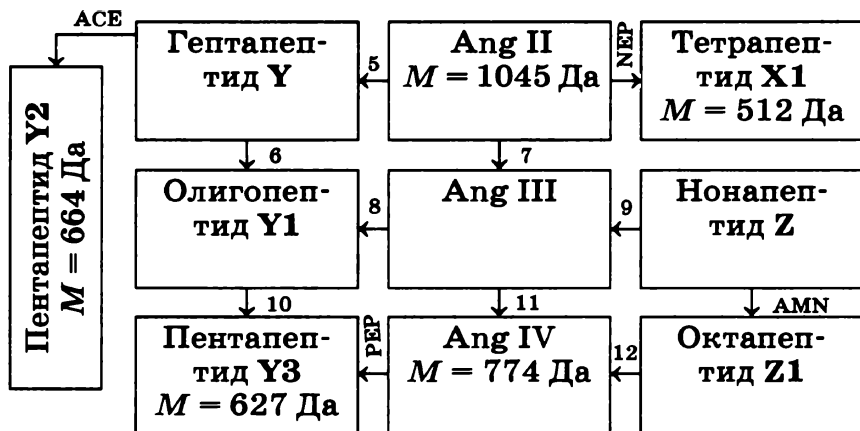
2. Напишите все возможные варианты аминокислот и/или олигопептидов, которые могут быть «отрезаны» при образовании Ang II из Ang I.

3. Назовите олигопептиды X, Y и Z согласно номенклатуре ангиотензинов. Определите, являются ферменты 1—3 амино- или карбоксипептидазами.

4. Определите аминокислотный состав Ang I. Покажите, что этот состав определяется однозначно.

Пути метаболизма производных Ang суммированы на схеме 2.

Схема 2



Цифрами 6—12 обозначены пептидазы, катализирующие соответствующие реакции. Одна и та же пептидаза может быть обозначена разными цифрами.

Панкреатиновая протеаза трипсин катализирует гидролиз пептидной связи, образованной карбоксильной группой аргинина или лизина. Z1 имеет наибольшую молекулярную массу среди всех пептидов, образующихся при катализируемом трипсином протеолизе Ang I.

5. Определите, какие фрагменты «отрезаются» при трансформации Ang II в Ang IV.

PEP селективно разрушает пептидную связь, образованную карбоксильной группой пролина.

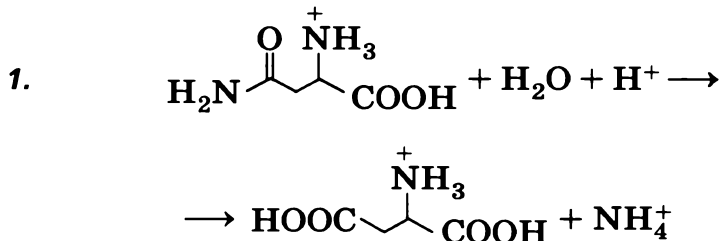
6. Определите С-концевую аминокислоту в Ang II и структуру дипептида, образующегося при обработке гептапептида Y ферментом ACE.

Панкреатинная протеаза химотрипсин катализирует гидролиз пептидной связи, образованной карбоксильной группой ароматических аминокислот фенилаланина, тирозина и триптофана. Достаточно часто химотрипсин проявляет селективность по отношению к лейцину, который по гидрофобности похож на перечисленные аминокислоты. При обработке Ang II химотрипсином образуются только два тетрапептида.

7. Напишите окончательную аминокислотную последовательность Ang I.

8. Назовите олигопептиды **X1**, **Y1** и **Z1** согласно Ангиотензинной номенклатуре.

РЕШЕНИЕ



2. Понятно, что нонапептиды **X** и **Z** (или **Z** и **X**) образуются при отщеплении от Ang I — ациклического пептида в одном случае N-концевой, а в другом C-концевой аминокислоты. Гептапептид **Y** образуется, согласно схеме 1, из Ang II, который не может быть нонапептидом (ими являются олигопептиды **X** и **Y**, а из декапептида могут формироваться по реакции гидролиза только два нонапептида). Поэтому Ang II — октапептид. АПФ — карбоксипептидаза, а значит, гептапептид — это или ангиотензин (1—7), или (2—8).

Но — и это важно! — Y получен из Ang I непосредственно в одну стадию под действием фермента 4, что указывает на ангиотензин (1—7).

В то же время Y образуется непосредственно из X, поэтому последний включает в свой состав Y и содержит N-концевую аминокислоту, идентичную таковой для Ang I и Y. Тогда нонапептид X образуется при удалении от Ang I C-концевой аминокислоты, имеющей молекулярную массу: $1295 - 1182 + 18 = 131$, что соответствует или лейцину, или изолейцину.

Ang II образуется из Ang I путём удаления двух C-концевых аминокислотных остатков. Тогда молекулярная масса девятой по счёту с N-конца пептида аминокислоты в структуре Ang I: $1182 - 1045 + 18 = 155$, что соответствует гистидину.

Поэтому возможны два дипептида: гистидин-изолейцин и гистидин-лейцин.

3. X — ангиотензин (1—9);

Y — ангиотензин (1—7);

Z образуется при отщеплении N-концевой аминокислоты, поэтому для него — ангиотензин (2—10);

2 — N-пептидаза;

1 и 3 — C-пептидазы.

4. Брутто-аминокислотный состав Ang I можно определить, исходя из его молекулярной массы, согласно следующим вычислениям:

$M(\text{Ang I})$ — сумма молекулярных масс всех аминокислот, образующихся в результате гидролиза + $9 M(\text{H}_2\text{O})$ = молекулярная масса дублирующейся аминокислоты, если в Ang I не содержится аспарагин.

Если Ang I содержит аспарагин, полученное значение будет отличаться от массы дублирующей аминокислоты на 1 г/моль. Это обусловлено разницей молярных масс аспарагина и аспарагиновой кислоты (132 и 133 г/моль соответственно).

Расчёт:

$$M(\text{дублирующаяся аминокислота}) = 1295 - (155 + 2 \cdot 131 + 133 + 174 + 117 + 181 + 115 + 165 - 9 \cdot 18) = 155.$$

Видно, что условию удовлетворяет вариант с двумя гистидинами и аспаратом (аспарагиновая кислота). Поэтому брутто-состав
Ang I : 2His : 1Asp : 1Arg : 1Ile : 1Leu : 1Phe : 1Pro : 1Tyr.

5. Z1 образуется по двум путям: из Ang I по реакции гидролиза, катализируемой трипсином, и из нонапептида Z [ангиотензина (2—10)] по реакции, катализируемой ферментом AMN, который является N-пептидазой. Поэтому Z1 — ангиотензин (3—10). Учитывая характер специфичности действия трипсина, понятно, что вторая с N-конца аминокислота Ang I — аргинин.

Теперь рассмотрим процесс трансформации Ang II в Ang IV. Ангиотензин III — гептапептид (рассмотрите последовательность реакций, катализируемых ферментами 7, 8 и 10). Поэтому Ang IV может быть только гексапептидом, так как он образуется из гептапептида Ang III и гидролизует до пентапептида Y3. Если учесть, что Ang IV образуется как из ангиотензина (3—10), так и из Ang (1—8), то Ang IV может быть только Ang (3—8). Следовательно, при образовании Ang IV из Ang II последовательно отщепляются первая и вторая с N-конца Ang II аминокислоты.

кислоты. Вторую мы уже знаем — это аргинин, определим теперь первую по разнице молекулярных масс Ang II и Ang IV : $1045 - 774 - 174 + 2 \cdot 18 = 133$, что соответствует аспартату.

6. PER , действуя на Ang (3—8) , отщепляет восьмой аминокислотный остаток, связанный с пролином — седьмой аминокислотой с N-конца Ang I . Молекулярная масса восьмой аминокислоты с N-конца Ang I : $774 - 627 + 18 = 165$, что соответствует фенилаланину.

Гептапептид Y является Ang (1—7) . Гидролиз его в условиях катализа АПФ может привести только к одному пентапептиду — Ang (1—5) . Тогда молекулярная масса шестой аминокислоты, удаляющейся из Y при гидролизе в составе дипептида, составляет: $1045 - 664 - 165 - 115 + 3 \cdot 18 = 155$, что соответствует гистидину.

C-концевая аминокислота ангиотензина II — фенилаланин; дипептид, отщепляющийся от Y под действием АПФ, — гистидин — пролин.

7. Обработка октапептида Ang II химотрипсином приводит только к двум тетрапептидам. Значит, во-первых, в числе первых семи аминокислот могут быть или тирозин, или фенилаланин, или лейцин. Во-вторых, достоверно определяется, что одна из перечисленных выше аминокислот занимает четвёртую позицию. Фенилаланин, как мы определили ранее, — восьмая аминокислота, поэтому она выпадает из нашего рассмотрения сразу. Если предположить, что четвёртая аминокислота — это лейцин, то тогда тирозин будет или 3, или 5 остатком, приводя при обработке химотрипсином Ang II к бо-

лее сложной смеси пептидов. Значит, четвёртая аминокислота — это тирозин. В свою очередь, лейцин не может быть 3 или 5 аминокислотой по изложенным выше соображениям, поэтому он занимает вакантную 10 позицию.

Остались 3 и 5 позиции и две аминокислоты — валин и изолейцин. Для правильного сопоставления необходимо посчитать возможные молекулярные массы тетрапептидов, образующихся из Ang II под действием NEP.

1) Val — 3, Ile — 5: $M(\text{ангиотензин (1—4)}) = 133 + 174 + 117 + 181 - 3 \cdot 18 = 551$;

$M(\text{ангиотензин (5—8)}) = 131 + 155 + 115 + 165 - 3 \cdot 18 = 512$;

2) Val — 5, Ile — 3: $M(\text{ангиотензин (1—4)}) = 133 + 174 + 131 + 181 - 3 \cdot 18 = 565$;

$M(\text{ангиотензин (5—8)}) = 117 + 155 + 115 + 165 - 3 \cdot 18 = 498$.

Подходит вариант 1. Отсюда структура Ang I: Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe-His-Leu.

8. X1 — Ang (5—8); Y1 — Ang (2—7); Z1 — Ang (3—10).

Задача 25.

Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация — один из самых распространённых способов получения полимеров. Она включает следующие стадии.

Инициирование — стадия, на которой в результате химической реакции и/или физического воздействия на систему (нагревание, облучение) образуются активные частицы — радикалы.

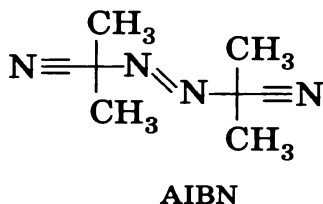
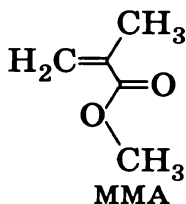
Рост цепи — последовательное присоединение молекулы мономера к радикалу с образованием нового радикала большей длины. Обычно константа скорости развития цепи принимается независимой от степени полимеризации растущей цепи (приближение равной реакционной способности).

Обрыв цепи — стадия, на которой рост цепи прекращается при взаимодействии двух радикалов. При этом может происходить их рекомбинация или диспропорционирование.

Передача цепи — стадия, на которой происходит взаимодействие растущей цепи с некоторым веществом, «переносчиком цепи» с образованием неактивной молекулы полимера. Этот процесс сопровождается превращением «переносчика цепи» в новый радикал. Последний может как инициировать образование новой цепи, так и вызывать обрыв других растущих цепей. В роли «переносчиков цепи» могут выступать молекулы мономера, растворителя или специальные добавки.

Для получения полиметилметакрилата (поли-ММА), соответствующий мономер (9,4 г) нагрели до 60 °С в присутствии 0,1 г α, α' -азодиизобутиронитрила (AIBN) и 0,5 г α -хлортолуола. Плотность реакционной массы равна 0,91 г/см³. Константы скорости элементарных стадий составляют: $k_{in} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль с⁻¹ (инициирование), $k_p = 7,1 \cdot 10^2$ л · моль⁻¹ · с⁻¹ (рост), $k_t = 2,6 \cdot 10^7$ л · моль⁻¹ · с⁻¹ (обрыв). Эффективность инициирования $f_{in} = 0,8$. Константы передачи цепи составляют: $C_A = 4,2 \cdot 10^{-4}$ (на α -хлортолуол) и $C_M = 1,0 \cdot 10^{-5}$ (на мономер).

Подсказка: константа передачи цепи определяется как отношение констант скоростей реакции передачи и роста цепи ($C = k_t / k_p$).



1. Напишите уравнения реакций инициирования, роста, обрыва и передачи цепи для описанной выше системы.
2. Напишите уравнения реакций(и), которые(ая) отвечают за снижение эффективности инициирования f_{in} .
3. Напишите выражения для скоростей следующих процессов:
 - а) образование активных радикалов;
 - б) расходование молекул мономера;
 - в) изменение концентрации радикалов.
4. Используя квазистационарное приближение, выразите равновесную концентрацию радикалов через кинетические параметры элементарных стадий.
5. Выразите скорость расходования мономера (скорость полимеризации) через текущие концентрации мономера и инициатора и кинетические параметры элементарных стадий. Определите порядок реакции полимеризации по мономеру и инициатору.

Полимер, полученный в описанных выше условиях при малой конверсии (в реакцию вступило менее 10% мономера), имеет среднюю степень полимеризации $P_n = 125$.

6. Определите константу скорости обрыва цепи путём диспропорционирования. Расположите следующие

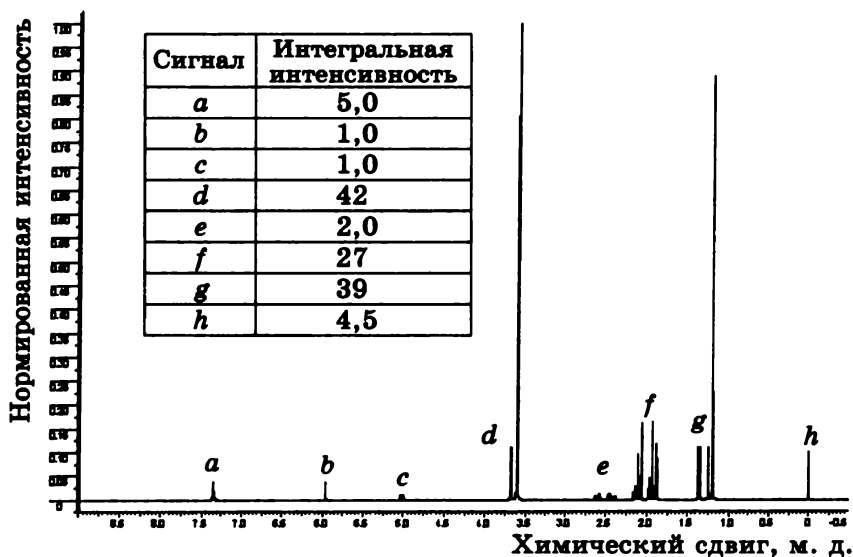


Рис. 9

процессы в порядке увеличения их влияния на величину P_n :

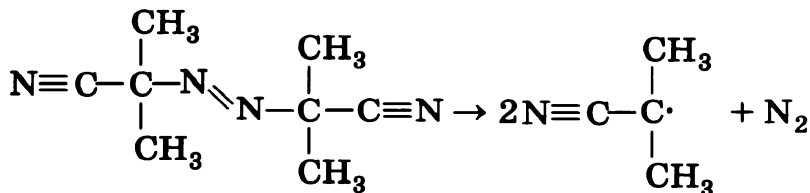
- обрыв цепи;
- передача цепи на мономер;
- передача цепи на α -хлортолуол.

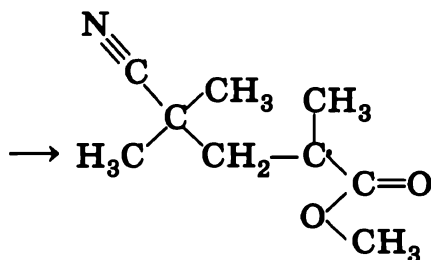
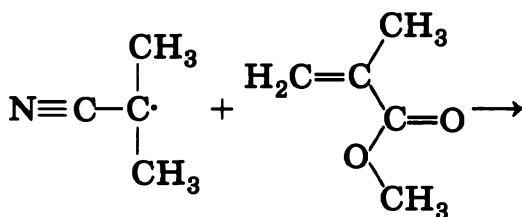
На рисунке 9 приведён ^1H ЯМР-спектр полимера, полученного описанным способом.

7. Определите структуру полимера на основе интегральных интенсивностей характеристических сигналов, приведённых на рисунке 9.

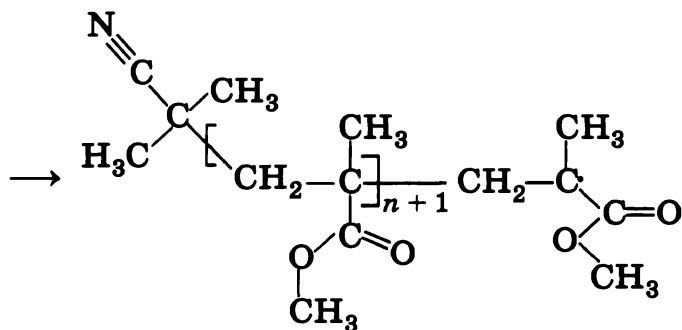
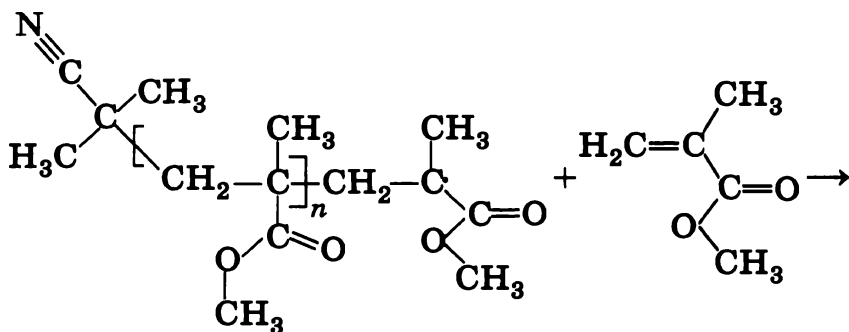
РЕШЕНИЕ

1. Инициирование:

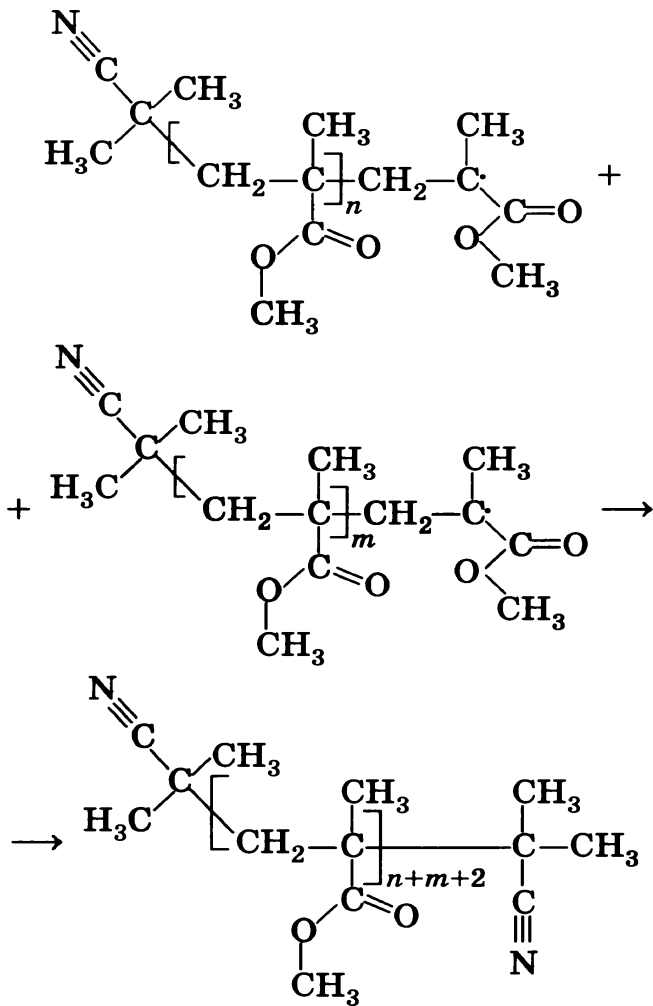




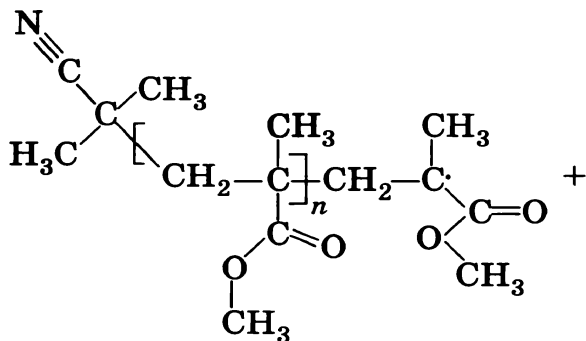
Рост цепи:

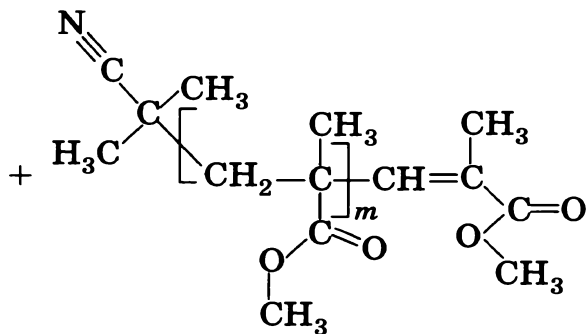
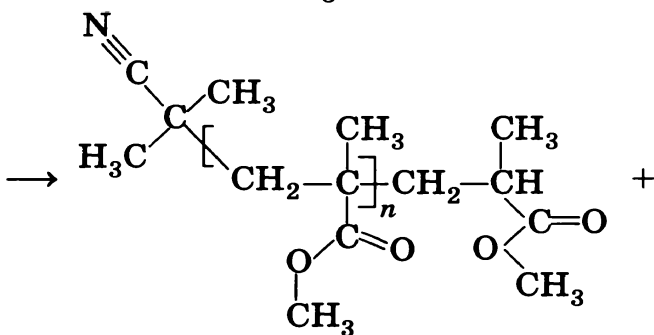
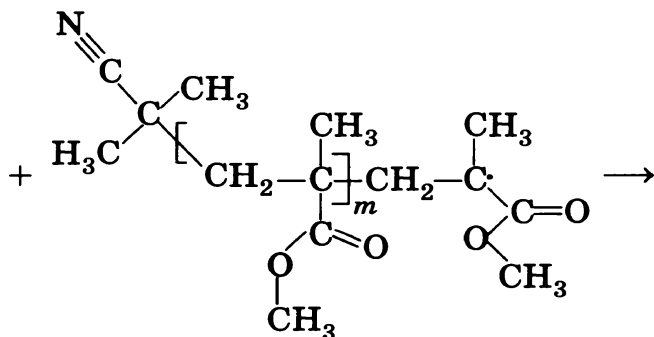


Обрыв цепи рекомбинацией:

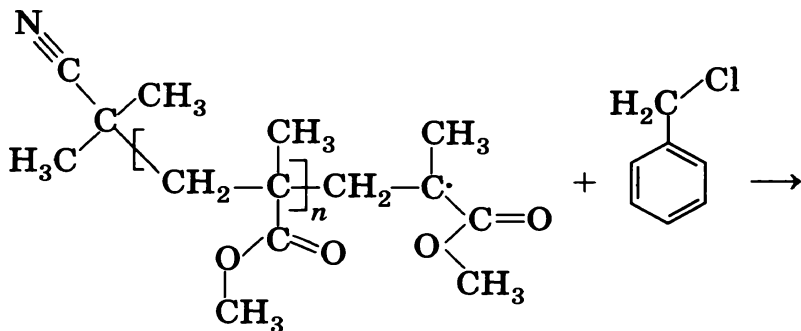


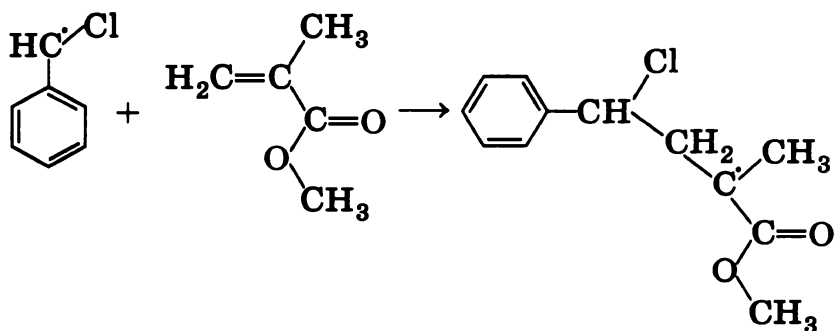
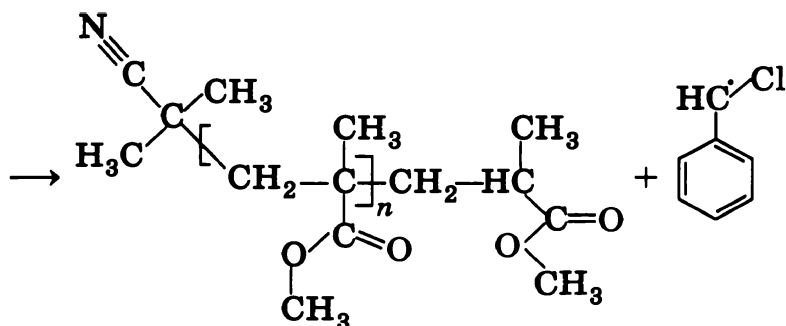
Обрыв цепи диспропорционированием:



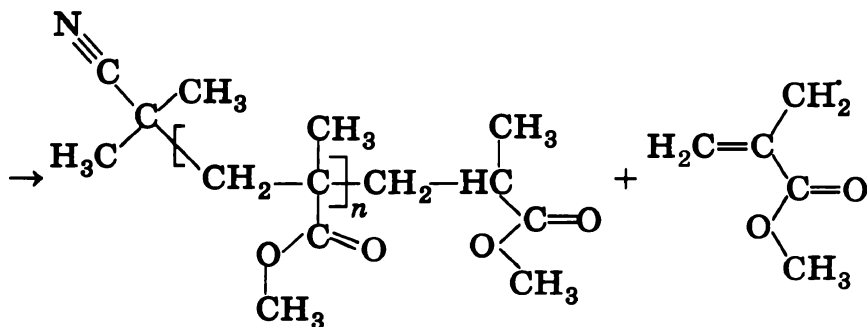
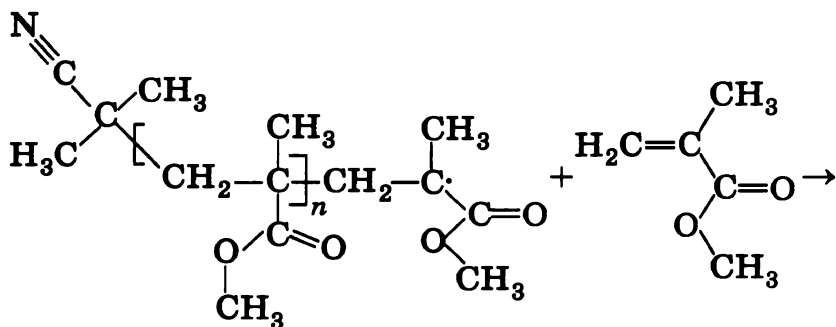


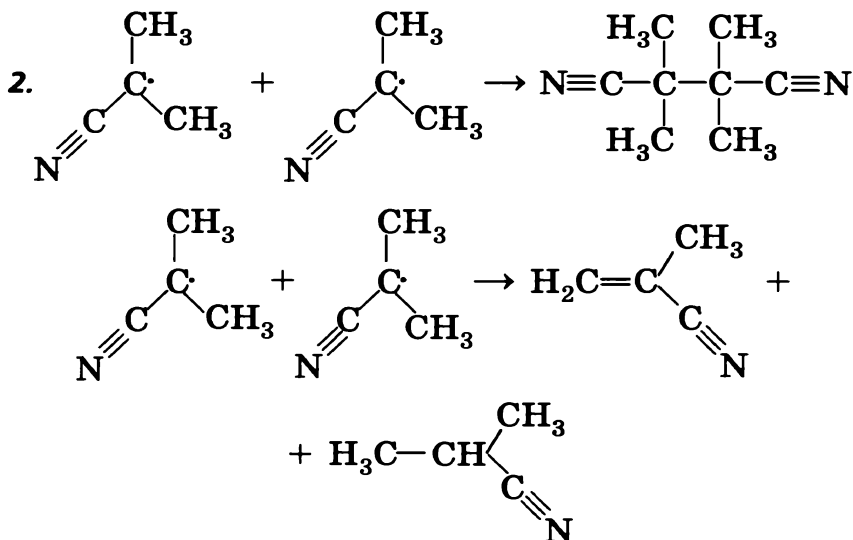
Передача цепи на хлортолуол:





Передача цепи на мономер:





3. а) $\frac{d[\text{P}]}{dt} = 2 \cdot k_{\text{in}} \cdot f_{\text{in}} \cdot [\text{In}];$

б) $\frac{d[\text{M}]}{dt} = -k_{\text{p}} \cdot [\text{P}'] \cdot [\text{M}] - k_{\text{tr}, \text{M}}[\text{P}'][\text{M}];$

в) $\frac{d[\text{P}]}{dt} = 2 \cdot k_{\text{in}} \cdot f_{\text{in}} \cdot [\text{In}] - 2k_{\text{t}} \cdot [\text{P}']^2.$

4. $\frac{d[\text{P}]}{dt} = 2 \cdot k_{\text{in}} \cdot f_{\text{in}} \cdot [\text{In}] - 2k_{\text{t}} \cdot [\text{P}']^2 = 0,$

$$[\text{P}'] = \left(\frac{k_{\text{in}} \cdot f_{\text{in}} \cdot [\text{In}]}{k_{\text{t}}} \right)^{1/2}.$$

5.
$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{M}]}{dt} &= R_{\text{p}} = k_{\text{p}} \cdot [\text{P}'][\text{M}] = \\ &= k_{\text{p}} \cdot \left(\frac{k_{\text{in}} \cdot f_{\text{in}} \cdot [\text{In}]}{k_{\text{t}}} \right)^{1/2} \cdot [\text{M}]. \end{aligned}$$

Порядок реакции по мономеру 1, по инициатору $1/2$.

6. Среднечисловая степень полимеризации равна отношению количества заподимеризо-

вавшихся мономерных звеньев к числу полимерных цепей. Последняя величина равна половине неактивных (не способных к продолжению полимеризации) концевых групп полимерной цепи.

$$P_n = \frac{\Delta n(M)}{1/2 \Delta n(\text{концов})}.$$

Разные стадии процесса либо увеличивают число неактивных концевых групп, либо не изменяют его, а именно:

инициирование +1 неактивная концевая группа на каждый первичный радикал;

рост + 0,

передача цепи + 2,

обрыв диспропорционированием +1,

обрыв рекомбинацией + 0.

Поэтому

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{R_p \cdot dt}{1/2(R_i + R_{t,d} + 2R_{tr}) \cdot dt} = \\ &= \frac{R_p}{1/2(R_i + R_{t,d} + 2R_{tr})}, \end{aligned}$$

где R_p — скорость роста, R_i — скорость инициирования, $R_{t,d}$ — скорость обрыва диспропорционированием, R_{tr} — скорость передачи.

$$R_i = 2f_{in} \cdot k_{in} [In] = 2 \cdot (k_{t,d} + k_{t,c}) \cdot [P']^2,$$

$$R_{t,d} = 2k_{t,d} \cdot [P']^2.$$

$R_{tr} = k_{tr}^M [P'] [M] + k_{tr}^A [P'] [A]$ (k_{tr}^M и k_{tr}^A — константы скорости передачи на мономер и хлортолуол соответственно).

$$R_p = k_p \cdot [M][P'].$$

По определению константы передачи

$$k_{tr}^M = C_M \cdot k_p \text{ и } k_{tr}^A = C_A \cdot k_p.$$

Подставляя выражения для соответствующих скоростей, используя выражения для констант передачи на мономер и вещество А и преобразуя, получим:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{2k_{t,d} + k_{t,c}}{k_p[M]} \left(\frac{k_{in} \cdot f_{in} \cdot [In]}{k_{t,d} + k_{t,c}} \right)^{1/2} + C_M + C_A \frac{[A]}{[M]}.$$

Концентрация мономера составляет $[M] = 9,4 \text{ г} / 100,1 \text{ г/моль} / (10 \text{ г/0,91 г/мл}) = 8,55 \text{ моль/л}$.

Концентрация инициатора составляет $[In] = 0,1 \text{ г} / 164,2 \text{ г/моль} / (10 \text{ г/0,91 г/мл}) = 0,055 \text{ моль/л}$.

Концентрация передатчика составляет $[A] = 0,5 \text{ г} / 98,96 \text{ г/моль} / (10 \text{ г/0,91 г/мл}) = 0,46 \text{ моль/л}$.

Все остальные числа берём прямо из условия.

Подставив численные значения во второе и третье слагаемые, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{P_n} &= \frac{2k_{t,d} + k_{t,c}}{k_p[M]} \left(\frac{k_{in} \cdot f_{in} \cdot [In]}{k_{t,d} + k_{t,c}} \right)^{1/2} + \\ &+ 1,0 \cdot 10^{-5} + 2,26 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Так как обрыв цепи диспропорционированием и рекомбинацией описывается идентичными кинетическими уравнениями с различными константами, то суммарная константа скорости обрыва, приведённая в условии, является суммой констант скоростей протекающих параллельно реакций обрыва диспропорционированием и рекомбинацией: $k_t = k_{t,d} + k_{t,c}$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{P_n} &= \frac{(k_{t,d} + k_t)}{k_p[M]} \left(\frac{k_{in} \cdot f_{in} \cdot [In]}{k_t} \right)^{1/2} + \\ &+ 1,0 \cdot 10^{-5} + 2,26 \cdot 10^{-5} = \\ &= (k_{t,d} + 2,6 \cdot 10^7) \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} + 1,0 \cdot 10^{-5} + \\ &+ 2,26 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

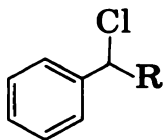
По условию $P_n = 125$, т. е.

$$0,008 = (k_{t,d} + 2,6 \cdot 10^7) \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} + \\ + 1,0 \cdot 10^{-5} + 2,26 \cdot 10^{-5},$$

окончательно $k_{t,d} = 8,2 \cdot 10^7$ л/(моль · с).

Вклад первого слагаемого в $1/P_n$ максимален, а второго и третьего сравним, причём второго несколько меньше. Таким образом, влияние процессов на степень полимеризации убывает в ряду: обрыв цепи > передача на хлортолуол > передача на мономер.

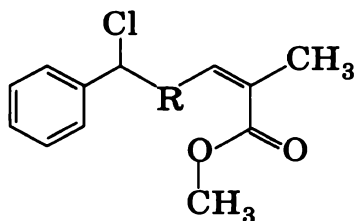
7. Сигнал *a*, очевидно, соответствует протонам ароматического кольца. Значит, по крайней мере на одном конце искомого полимера находится бензольное кольцо, появившееся там в результате передачи цепи на хлортолуол. Таким образом, один или оба конца полимера имеют структуру



Один из сигналов *b* или *c* соответствует тогда протону хлорметиленовой группы (на это указывают химический сдвиг сигнала и отношение его интенсивности к ароматическому 1 : 5).

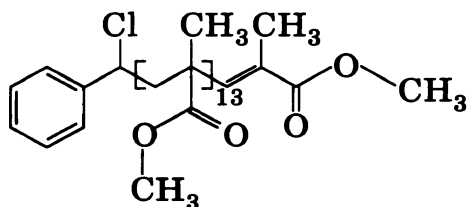
Если предположить, что оба конца полимерной цепи построены таким образом, то брутто-формулу полимера можно записать так: $(C_7H_6Cl)-(C_5H_8O_2)_n-(C_7H_6Cl)$. Из соотношения интенсивностей сигналов *a* + (*b* или *c*) и сигналов (*c* или *b*) + *d* + *e* + *f* + *g* (сигнал ТМС не суммируется) 6 : 111 получается, что сигнал от $(C_5H_8O_2)_n$ эквивалентен $111 \cdot 12/6 = 222$ протонам. Степень полимеризации в таком случае равна $222/8 = 27,75$. Степень полимеризации

индивидуального соединения по определению есть целое число, а отклонение в 0,25 заметно превосходит возможную ошибку округления. Значит, хлортолуольный фрагмент содержится только на одном конце молекулы. Кроме того, протон в достаточно слабом поле (сигнал b или c) в молекуле содержится только один — это следует из соотношения интегралов $a : b : c$. Перебирая возможные процессы обрыва цепи, необходимо заключить, что структура с одним слабопольным протоном на конце цепи может образоваться только при обрыве диспропорционированием. Тогда полимерная цепь имеет следующее строение.



Брутто-формула полимера пишется в виде:
 $(C_7H_6Cl)-(C_5H_8O_2)_n-(C_5H_7O_2)$
 или $(C_7H_6Cl)-(C_{5n+5}H_{8n+7}O_{2n+2})$.

Из соотношения интенсивностей сигналов $a + (b \text{ или } c)$ и сигналов $(c \text{ или } b) + d + c + f + g = 6/111$ можно получить, что сигнал от $(C_{5n+5}H_{8n+7}O_{2n+2})$ эквивалентен $111 \cdot 6/6 = 111$ протонам, а значит, $8n + 7 = 111$ или $n = 13$. Таким образом, структуру полимера можно изобразить как

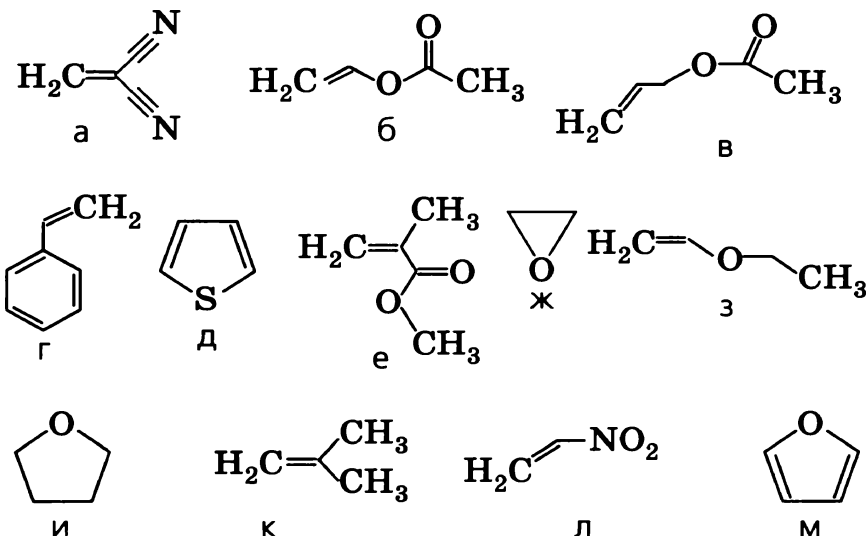


Задача 26.

Ионная полимеризация

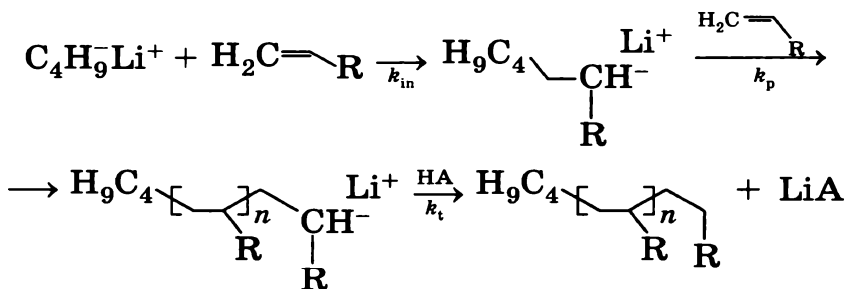
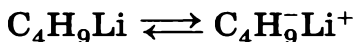
Ионы также могут выступать в роли инициаторов полимеризации. В зависимости от заряда растущей цепи различают катионную и анионную полимеризации. Ионная полимеризация, как и радикальная, включает стадии инициирования, роста, обрыва и передачи цепи. Катионная полимеризация инициируется сильными кислотами и другими электрофилами, а анионная — сильными основаниями и донорами электронов.

1. Определите, в какой(ие) тип(ы) (радикальная, катионная или анионная) полимеризации могут вступать приведённые ниже вещества.



Анионная полимеризация, катализируемая алкильными производными металлов, может быть описана следующей кинетической схемой, включающей стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Последняя стадия осуществляется

при взаимодействии карбаниона с терминирующим агентом, кислотой НА.



2. а) Напишите выражение для скорости расходования мономера, обозначив концентрации мономера и активных цепей (макроанионов) как $[\text{M}]$ и $[\text{M}^-]$ соответственно.
- б) Анионная полимеризация позволяет получать практически монодисперсные (с узким интервалом степени полимеризации) полимеры. Исходя из этого, сравните (качественно) константы скорости инициирования и развития цепи.
- в) Рассчитайте молекулярную массу полимера, полученного в результате полимеризации 100 г стирола в 600 мл 1,4-диоксана в присутствии 0,234 г нафталина и 0,042 г металлического натрия, если известно, что в реакцию полимеризации вступило 58,9% мономера.

Полимеризация — перспективный подход к дизайну цепных молекул различной формы и размера. Обрыв цепи является недостатком этого метода, поскольку приводит к молекулам, неспособным присоединять новые молекулы мономера.

3. а) Какие процессы могут приводить к обрыву цепи при радикальной и анионной полимеризации? Заполните таблицу 8.

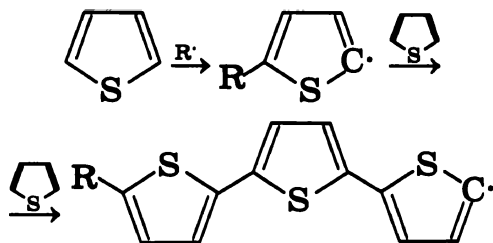
Т а б л и ц а 8

Тип обрыва цепи	Радикальная полимеризация	Анионная полимеризация
Диспропорционирование		
Рекомбинация		
Передача цепи на растворитель		
Передача цепи на мономер		

- б) Объясните, почему полимеры, полученные анионной полимеризацией, имеют меньший разброс молекулярной массы, нежели полученные радикальной.
- в) В качестве среды для проведения анионной полимеризации были использованы следующие растворители: 1) бензол; 2) 1,4-диоксан; 3) тетрагидрофуран; 4) 1,2-диметоксиэтан. Расположите эти растворители в порядке увеличения скорости полимеризации в них.
- г) Сравните скорости анионной полимеризации при использовании в качестве инициатора нафталинидов натрия, калия и цезия.

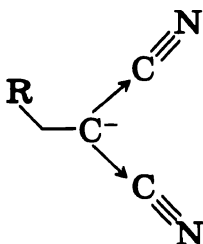
РЕШЕНИЕ

1. Все соединения, содержащие двойные связи, включая циклические ненасыщенные соединения — тиофен (*θ*) и фуран (*ж*), могут полимеризоваться по радикальному механизму. В случае ненасыщенных гетероциклов радикал растущей цепи стабилизируется за счёт взаимодействия с системой сопряжённых двойных связей:

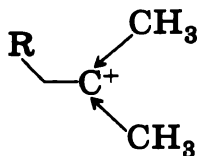


Радикальный механизм: $a - e, z, k - m$.

Соединения, содержащие при двойной связи электроноакцепторные группы, такие как нитрильная (a), карбонильная (e) или нитрогруппа ($л$), образуют стабильные карбанионы. Поэтому они могут полимеризоваться по анионному механизму.



Наоборот, соединения, содержащие электронодонорные заместители при двойной связи, как, например, в изобутилене ($к$), образуют стабильные карбокатионы. Такие соединения полимеризуются по катионному механизму.

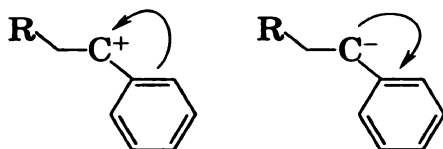


Простые виниловые эфиры также способны полимеризоваться по катионному механизму (карбокатион стабилизируется за счёт положительного мезомерного эффекта алкоксильной группы).

Соединения, содержащие напряжённый эпоксидный цикл (δ), также могут образовывать карбанион, при этом происходит раскрытие цикла. Таким образом, эпоксиды могут выступать мономерами в анионной полимеризации с раскрытием цикла. Эпоксиды раскрываются также и под действием кислот, поэтому они могут полимеризоваться и по катионному механизму.

Менее напряжённый пятичленный цикл тетрагидрофурана (μ) не способен к раскрытию под действием оснований, и поэтому не полимеризуется по анионному механизму. Однако разрыв связи —C—O— в тетрагидрофуране может происходить под действием кислот, в этом случае образуется карбокатион, который инициирует полимеризацию по катионному механизму с раскрытием цикла.

Фенильный заместитель при двойной связи мезомерно стабилизирует как карбанион, так и карбокатион, поэтому стирол (ε) полимеризуется и по катионному, и по анионному механизмам. По этой же причине возможна анионная и катионная полимеризация тиофена и фурана (δ и μ).

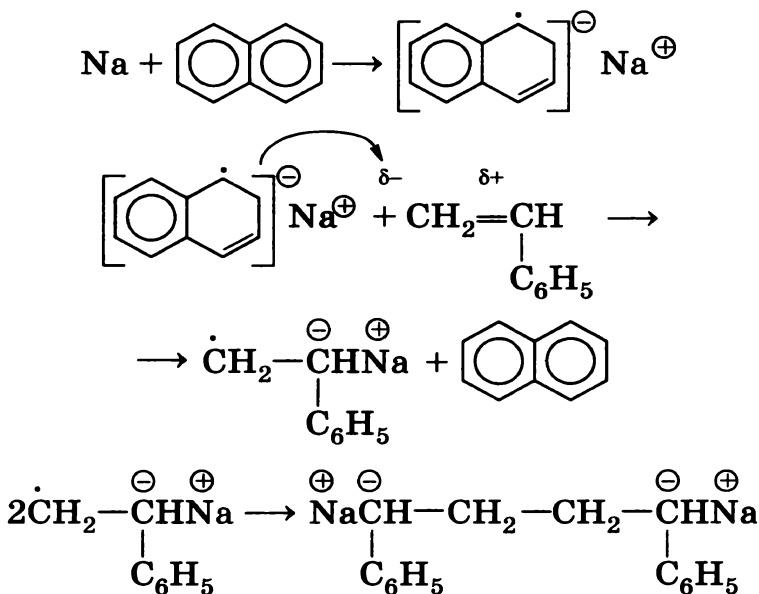


Таким образом, к группе соединений, способных полимеризоваться по анионному механизму, следует отнести a , ε , δ , e , $ж$, $л$, $м$, а к группе соединений, способных полимеризоваться по катионному механизму, — ε , δ , $з$, $к$, $м$.

2. а)
$$v_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M^-] \cdot [M].$$

б) Так как получается монодисперсный полимер, т. е. полимер, длины цепей у которого одинаковы, то рост их всех должен начинаться и продолжаться одновременно. Значит, иницирование должно быть существенно быстрее роста, и $k_{in} \gg k_p$.

в) При растворении нафталина и натрия в диоксиде происходит образование анион-радикала нафталинида натрия, который способен восстанавливать стирол по одноэлектронному механизму с образованием анион-радикала:



Пара анион-радикалов рекомбинирует с образованием дианиона, способного инициировать рост полимерной цепи в двух направлениях.

Найдём связь между степенью полимеризации P_n и долей израсходовавшегося мономера q . Для этого запишем уравнение, связывающее общую концентрацию мономера и концентрацию образовавшегося в системе полимера:

$$[M]_0 = [M] + P_n([M^-] + [In])/2 = [M] + P_n[In]_0/2,$$

где $[In]_0$ — начальная концентрация инициатора нафталината натрия, внесённого в систему, а P_n — степень полимеризации. Теперь выразим $[M]$ через долю израсходовавшегося мономера q :

$$q = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \text{ и } [M] = [M]_0(1 - q),$$

но тогда $[M]_0 = [M]_0(1 - q) + P_n[In]_0/2$

$$\text{и } P_n = 2 \frac{[M]_0 q}{[In]_0}.$$

Концентрация мономера равна

$$[M]_0 = \frac{100}{0,600 \cdot 104} = 1,60 \text{ моль/л.}$$

Концентрация инициатора равна

$$[In]_0 = \frac{0,234}{0,600 \cdot 128} = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$[P_n] = 2 \cdot \frac{q[M]_0}{[In]_0} = 2 \cdot \frac{0,589 \cdot 1,60 \text{ моль/л}}{3,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}} = 620,$$

а молекулярная масса полученного полимера составит: $M = P_n \cdot 104 \text{ г/моль} = 64\,480 \text{ г/моль}$.

3. а)

Тип реакции обрыва	Радикальная полимеризация	Анионная полимеризация
Диспропорционирование	+	Невозможно для большинства мономеров
Рекомбинация	+	—

Окончание

Тип реакции обрыва	Радикальная полимеризация	Анионная полимеризация
Передача цепи на растворитель	+	Наблюдается при проведении реакции в некоторых растворителях, например в жидком аммиаке. Примеси воды или кислот в реакционной смеси также способны в очень низких концентрациях обрывать растущую цепь
Передача цепи на мономер	+	—

б) В отличие от радикальной полимеризации, полимеризация по анионному механизму может протекать без обрыва цепи, причём активные центры сохраняются на конце цепи вплоть до окончания процесса. Если скорость инициирования реакции выше, чем скорость роста, то длины всех цепей будут близки, и ММР будет уже, чем в случае радикальной полимеризации.

в) Скорость анионной полимеризации зависит от того, насколько сильно взаимодействие карбаниона растущей цепи с противоионом. Очевидно, что чем ниже сольватирующая способность растворителя по отношению к противоиону, тем медленнее идёт полимеризация. Бензол сольватирует катионы щелочных металлов в наименьшей степени, поэтому скорость анионной полимеризации в этом растворителе минимальная. 1,4-Диоксан, имеющий симметричное строение и поэтому не имеющий дипольного момента, сольватирует ионы щелочных металлов также очень слабо, но в большей степени, чем бензол, поэтому скорость полимери-

зации в диоксане выше, чем в бензоле. Тетрагидрофуран содержит один атом кислорода, и поэтому сольватирует ионы щелочных металлов гораздо эффективнее, чем диоксан. Скорость полимеризации в тетрагидрофуране значительно выше, чем в диоксане и бензоле. Наконец, гибкая молекула диметоксиэтана способна образовывать двухкоординированные комплексы с ионами щелочных металлов, благодаря чему этот растворитель наиболее эффективен для проведения анионной полимеризации. Таким образом, скорость анионной полимеризации возрастает в ряду растворителей: бензол < 1,4-диоксан < тетрагидрофуран < диметоксиэтан.

г) Чем сильнее электростатическое взаимодействие между катионом щелочного металла и карбанионом растущей цепи, тем медленнее рост цепи при анионной полимеризации. Константа взаимодействия противоионов с карбанионом цепи зависит от радиуса противоиона, причём с увеличением радиуса иона взаимодействие ослабевает. Радиус ионов металлов увеличивается в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. Соответственно в том же ряду должна увеличиваться скорость анионной полимеризации.

Задача 27.

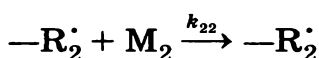
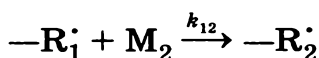
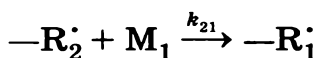
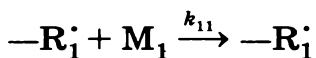
Сополимеризация

Для получения молекул со сложной архитектурой могут быть использованы различные подходы: можно использовать различные типы полимеризации, различные инициаторы, растворители и условия реакции; также можно сополимеризовать различные мономеры или модифицировать уже полученные полимеры. Некоторые примеры сополимеров приведены в таблице 9.

Т а б л и ц а 9

Тип сополимера	Схематическая структура	Обозначение
Блочный	AAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBB	poly(A)-block-poly(B)
Чередующийся	ABABABABABABABAB	poly(A-alt-B), poly(AB)
Статистический	AABABAABVBAABVBAABAABAAB	poly(A-stat-B)
Привитой	AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA B B B B B B B B B B B B B B B B B B	poly(A)-graft-poly(B)
Градиентный	AAAAABAABAABVBAVBBVABVVV	poly(A-grad-B)

При разработке методики сополимеризации необходимо учитывать относительную реакционную способность мономеров. Кинетика сополимеризации может быть описана совокупностью элементарных реакций, имеющих соответствующие константы скорости. В случае радикальной сополимеризации двух мономеров возможны четыре элементарных реакции развития цепи (модель концевое звено):

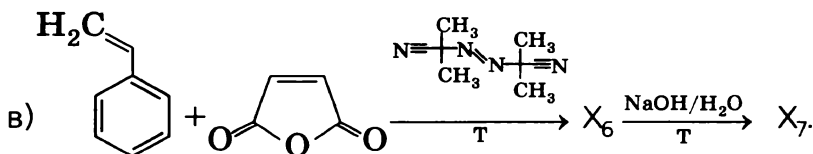
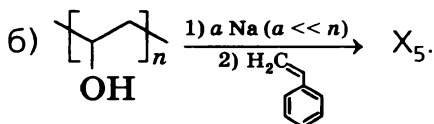
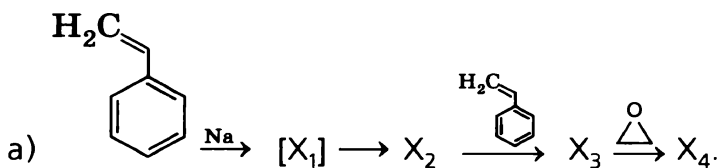


Относительная реакционная способность мономеров при сополимеризации характеризуется отношением констант присоединения к макро-радикалу «своего» и «чужого» мономеров:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ и } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}. \text{ Эти отношения называются}$$

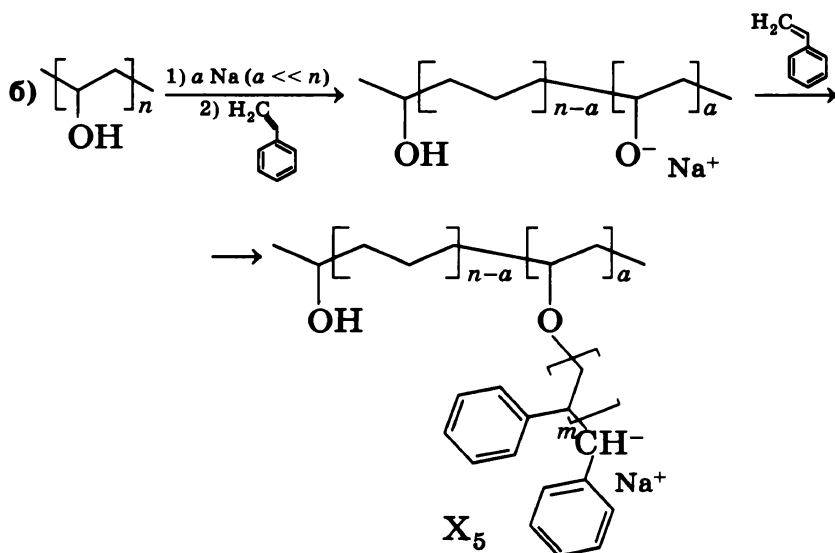
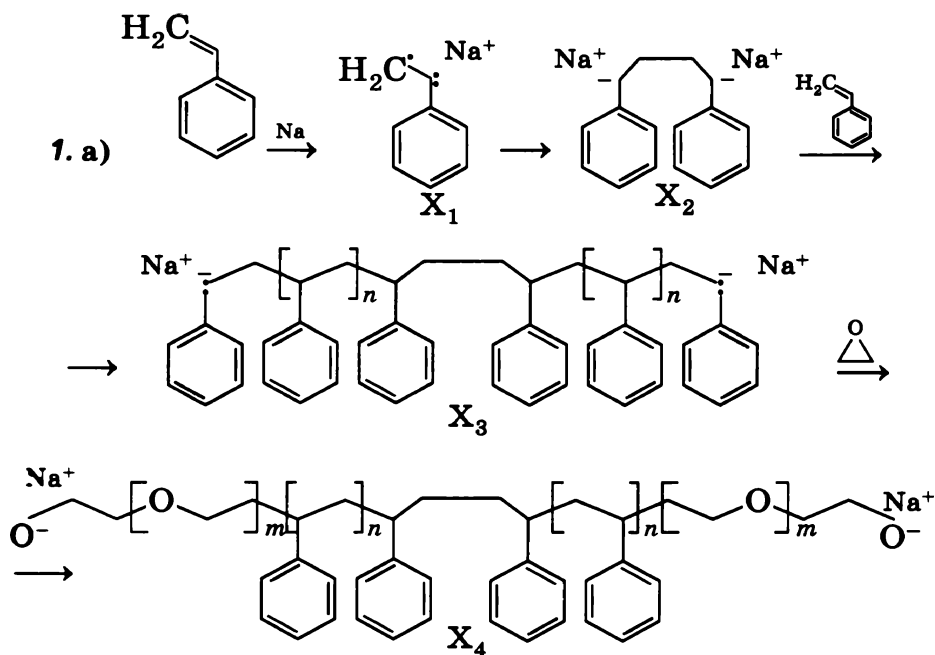
константами сополимеризации и принимают значения от 0 до 1. Например, для стирола и maleinowego ангидрида константы сополимеризации равны 0,04 и 0,01 соответственно. Иногда этот подход применяют для определения констант бинарной ионной сополимеризации.

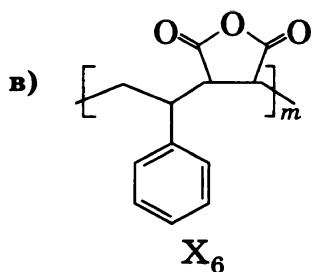
1. Завершите уравнения реакций полимеризации, приведённых ниже, и изобразите структуры веществ X_1 — X_7 . Приведите полную и сокращённую формулы всех сополимеров. В сокращённых формулах остатки стирола обозначьте St, этиленоксида — EO, винилового спирта — VA и maleinowego ангидрида — MA. При необходимости используйте сокращения из таблицы 9.



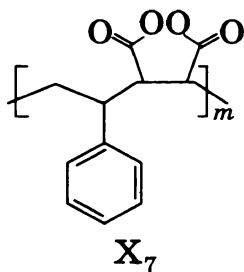
2. Рассчитайте среднюю длину цепи звеньев А в полимере, полученном радикальной сополимеризацией эквимолярной смеси двух мономеров одинаковой реакционной способности.

РЕШЕНИЕ





X_6 — poly(St-alt-MA)



X_7 — poly(St-alt-Ma)
(здесь Ma — малеат)

2. Так как мономеры обладают равной реакционной способностью, или (что то же самое) $r_1 = r_2 = 1$, то доля звеньев А в полимере будет равна доле звеньев А в смеси мономеров, т. е. $1/2$. Кроме того, распределение звеньев по цепи полимера будет случайным. В частности, доли диад АА, АВ, ВА и ВВ будут равны между собой (по $1/4$).

Вариант 1. Рассмотрим длинную полимерную цепочку, состоящую из N звеньев. В ней содержится $N/2$ звеньев А (с точностью до 1 звена). Суммарное количество диад АВ и ВА будет равно $(N - 1)/2$, так как всего диад в цепочке $N - 1$. Суммарное количество блоков в цепочке будет на единицу больше суммы числа диад АВ и ВА, т. е. $(N + 1)/2$ блоков, причём половина их будет блоками А. Таким образом, всего в цепочке будет содержаться $(N + 1)/4$ блоков А. Тогда среднее количество звеньев А на блок равно $((N + 1)/2) : ((N + 1)/4) \approx (N/2) : (N/4) = 2$.

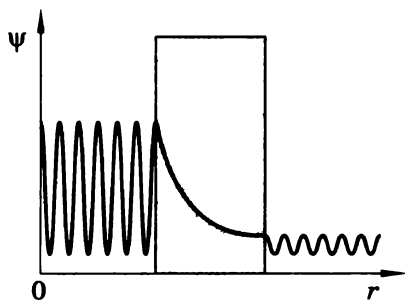
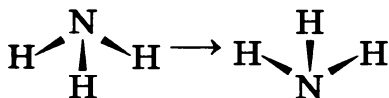
Вариант 2. В силу симметрии задачи относительно перестановки (А, В) длины блоков А и В будут одинаковы. В цепочке длиной N звеньев содержится $(N + 1)/2 \approx N/2$ блоков (их подсчёт см. в варианте 1), поэтому средняя длина блока будет равна $N : (N/2) = 2$.

Задача 28.

Туннелирование в химии

Туннелирование через энергетические барьеры является квантово-механическим явлением. Оно объясняется тем, что волновая функция частицы может отличаться от нуля даже в классически запрещённых областях, в которых энергия частицы меньше высоты барьера (рис. 10).

Инверсия молекулы аммиака является хорошо известным примером туннелирования:

**Рис. 10**

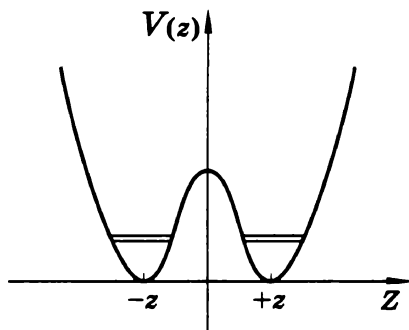
В этом процессе молекула аммиака «вы-
ворачивается наизнанку», как зонт в сильный ветер.

Частота туннелирования равна 24 ГГц, а энергетический барьер между двумя этими состояниями равен 25 кДж/моль.

1. Изобразите энергетическую диаграмму (зависимость энергии от координаты реакции) для процесса туннелирования при инверсии аммиака. Что является координатой реакции? Чему равно её значение в максимуме энергетической кривой?
2. В какой области спектра можно наблюдать туннельный переход в аммиаке?
3. Какую долю от высоты барьера составляет разность между энергетическими уровнями, соответствующими частоте перехода?
4. Как изменится частота туннелирования при замене некоторых атомов водорода атомами дейтерия? Объясните.

РЕШЕНИЕ

1. Энергетическая диаграмма — симметричная двухъямная кривая, минимумы соответствуют устойчивым конфигурациям аммиака (рис. 11). Координата реакции — угол между связями HNH. Энергетическому максимуму соответствует плоская конфигурация молекулы, в которой $\angle \text{HNH} = 120^\circ$.



2. Длина волны перехода

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}}{24 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}} = \text{Рис. 11} \\ = 1,25 \text{ см.}$$

Это — радиоволны сантиметрового диапазона.

3. Энергия, соответствующая частоте 24 ГГц, равна (на 1 моль):

$$E = h\nu N_A = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 24 \cdot 10^9 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 10 \text{ (Дж/моль)},$$

что составляет $10 / 25000 = 0,0004$, или 0,04% от высоты барьера.

4. При замене атома водорода на более тяжёлый изотоп частота колебаний и их энергия уменьшаются, разница между высотой барьера и энергией молекулы растёт, вероятность туннелирования понижается и частота туннелирования падает.

ТРЕНИРОВОЧНЫЕ ЗАДАЧИ ПРАКТИЧЕСКОГО ТУРА И ИХ РЕШЕНИЯ

Правила работы в химической лаборатории

- Участники должны иметь собственные лабораторные халаты.
- Перед работой участникам олимпиады будут письменно разъяснены правила техники безопасности на их родном языке. Каждый участник должен внимательно с ними ознакомиться и подтвердить это своей подписью.
- Перед работой участники олимпиады должны ознакомиться с расположением запасных выходов, лабораторного душа, пожарного одеяла и промывалки для глаз.
- В лаборатории нужно находиться только в лабораторном халате, перчатках и защитных очках.
- Запрещено приносить в лабораторию сумки и верхнюю одежду. Их следует оставлять в гардеробе.
- В лаборатории строго запрещается принимать пищу, пить, курить и пробовать химические реактивы на вкус.
- Строго воспрещается ртом набирать растворы в пипетку.
- Организаторы постарались исключить использование агрессивных химических реактивов во время практического тура олимпиады. Все потенциально опасные реактивы будут маркированы международными символами. Каж-

дый участник обязан уметь их распознавать и понимать их значение.

- Не выливайте химические реактивы в раковину. Следуйте инструкциям по утилизации реактивов, выданным организаторами.
- Если у вас есть вопросы по технике безопасности, задавайте лаборанту вопросы.

Невозможно создать правила на все случаи жизни, поэтому мы надеемся на ваш здравый смысл и персональную ответственность.

Желаем удачи при подготовке и во время практического тура!

***Предупреждающая маркировка
химических реактивов, используемых
во время практического тура***

R-МАРКИРОВКА

- R5: Нагревание может повлечь взрыв
R8: Контакт с горючими материалами может вызвать возгорание
R9: Образует взрывоопасные смеси с горючими материалами
R10: Огнеопасно
R11: Очень огнеопасно
R20: Опасно при вдыхании
R22: Опасно при проглатывании
R23: Ядовито при вдыхании
R25: Ядовито при проглатывании
R34: Вызывает ожоги
R35: Вызывает сильные ожоги
R36: Раздражает глаза
R37: Раздражает дыхательную систему
R40: Имеются указания на канцерогенный эффект
R43: Может вызвать повышенную чувствительность кожи

- R50: **Очень ядовито для водных организмов**
R61: **Опасно при беременности**
R20/21/22: **Опасно при вдыхании, контакте с кожей и проглатывании**
R23/24/25: **Ядовито при вдыхании, контакте с кожей и проглатывании**
R36/38: **Раздражает глаза и кожу**
R36/37/38: **Раздражает глаза, дыхательную систему и кожу**
R50/53: **Очень ядовито для водных организмов, может вызвать долговременные неблагоприятные последствия для водной среды**

S-МАРКИРОВКА

- S2: **Беречь от детей**
S7: **Хранить плотно закрытым**
S16: **Хранить вдали от источника огня — Не курить**
S17: **Хранить вдали от горючих материалов**
S22: **Не вдыхать пыль**
S23: **Не вдыхать газ/пары/аэрозоль (указано производителем)**
S24: **Избегать контакта с кожей**
S26: **При попадании в глаза немедленно промыть большим количеством воды и обратиться за медицинской помощью**
S28: **При контакте с кожей немедленно промыть большим количеством... (указано производителем)**
S30: **Беречь от воды**
S35: **Ёмкость и её содержимое следует утилизировать с осторожностью**
S36: **Используйте защитную одежду**
S37: **Используйте защитные перчатки**
S38: **При недостаточной вентиляции используйте противогаз**

- S45: В случае неосторожного обращения или плохого самочувствия немедленно обратитесь за медицинской помощью (укажите данный знак, где только возможно)
- S60: Ёмкость и её содержимое следует утилизировать как опасные отходы
- S61: Не допускать попадания в окружающую среду. Используйте специальные инструкции по безопасности
- S1/2: Хранить плотно закрытым. Беречь от детей
- S36/37: Используйте защитные перчатки и одежду
- S36/37/39: Используйте защитные перчатки, очки и одежду
- S37/39: Используйте защитные перчатки и очки

Задача 29.

Титриметрическое определение железа в разных степенях окисления

Некоторые методы определения железа в степенях окисления +2 и +3 обсуждаются в задаче 12. Предлагаем вам на практике познакомиться ещё с одним методом.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

KIO₃ (R9, R22, R36/37/38, S35), ч. д. а., твёрдый;
аскорбиновая кислота, твёрдая;
KI (R36/38, R42—43, R61; S26, S36/37/39, S45), 5%-й водный раствор;
HCl (R34, R37, S26, S36, S45), конц. и 2 М раствор;
HNO₃ (R8, R35, S1/2, S23, S26, S36, S45), конц.;
сульфосалициловая кислота, 25%-й водный раствор;
NH₃ (R10, R23, R34, R50, S1/2, S16, S36/37/39, S45, S61), 10%-й водный раствор;
EDTA (R36, S26), стандартный раствор, концентрация около 0,05 М (точная концентрация будет указана).

МЕТОДИКА

1. Приготовление раствора KIO_3 — первичного стандарта.

1.1. Рассчитайте с точностью до 0,0001 г массу KIO_3 , необходимую для приготовления 200,0 мл 0,0100 М раствора KIO_3 .

1.2. На аналитических весах возьмите навеску KIO_3 с точностью не менее 0,0001 г. Масса навески должна отличаться от вычисленной не более чем на 0,05 г.

1.3. Перенесите навеску в 200,0 мл мерную колбу, растворите в воде, перемешайте, доведите до метки водой.

1.4. Рассчитайте точную мольную концентрацию приготовленного раствора.

2. Приготовление раствора титранта — аскорбиновой кислоты.

2.1. Рассчитайте с точностью до 0,01 г массу аскорбиновой кислоты, необходимую для приготовления 200 мл 0,1 М раствора.

2.2. На технических весах возьмите навеску аскорбиновой кислоты. Масса навески должна отличаться от вычисленной не более чем на 0,05 г.

2.3. Поместите навеску в коническую колбу, добавьте 200 мл воды, растворите, тщательно перемешайте и закройте пробкой.

3. Стандартизация раствора аскорбиновой кислоты.

3.1. Заполните бюретку приготовленным раствором аскорбиновой кислоты.

3.2. Пипеткой отберите 10,00 мл аликвоту стандартного раствора KIO_3 и поместите её в 100 мл коническую колбу. Добавьте 20 мл 5%-го раствора KI и 5 мл 2 М раствора HCl .

3.3. Титруйте смесь раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения окрашивания.

Примечание. Часто при титровании иода восстановителями к титруемому раствору добавляют крахмал в качестве индикатора. В данном случае этого делать не рекомендует-

ся, так как в присутствии крахмала реакция значительно замедляется.

3.4. Повторяйте титрование до тех пор, пока не будут получены три результата, отличающиеся не более чем на 0,10 мл.

3.5. Рассчитайте средний объём затраченного титранта.

3.6. Рассчитайте мольную концентрацию аскорбиновой кислоты в растворе.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения всех реакций, протекающих во время стандартизации раствора аскорбиновой кислоты. Учтите, что аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$ при этом превращается в дегидроаскорбиновую $C_6H_6O_6$.

2. В присутствии избытка иодида калия KIO_3 может быть использован как первичный стандарт для растворов HCl . Методика аналогична предыдущей за исключением того, что HCl в данном случае к титруемому раствору не добавляется. Какие вещества могут быть использованы как индикаторы для данной реакции: а) крахмал; б) сульфосалициловая кислота; в) метиловый оранжевый; г) метиловый оранжевый + $Na_2S_2O_3$ (в избытке)?

4. Определение $Fe(III)$ с помощью аскорбинометрии.

4.1. Получите у лаборанта исследуемый раствор, содержащий $Fe(II)$ и $Fe(III)$ (в 100,0 мл мерной колбе). Доведите водой до метки и перемешайте.

4.2. Заполните бюретку стандартным раствором аскорбиновой кислоты.

4.3. Пипеткой отберите 10,00 мл аликвоту исследуемого раствора, поместите её в 100 мл коническую колбу, добавьте 40 мл воды и нагрейте почти до кипения.

4.4. Добавьте в раствор 4—5 капель 25%-го раствора сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора.

4.5. Титруйте раствор до исчезновения фиолетовой окраски. Во время титрования и особенно около конечной точки раствор должен быть горячим. Если необхо-

димо, периодически подогревайте колбу. Вблизи конечной точки титровать следует медленно.

4.6. Повторяйте титрование до тех пор, пока не будут получены три результата, отличающиеся не более чем на 0,10 мл.

4.7. Рассчитайте средний объём затраченного титранта.

4.8. Рассчитайте массу Fe(III) в выданном вам образце.

Примечание. Аскорбиновая кислота неустойчива и легко окисляется кислородом воздуха, особенно в водных растворах. Поэтому стандартизацию раствора и его использование следует проводить в один день.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения всех реакций, протекающих при определении Fe(III). Аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$ при этом окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты $C_6H_6O_6$.
2. В какой среде аскорбиновая кислота наиболее ярко проявляет восстановительные свойства: а) в кислой; б) в нейтральной; в) в щелочной; г) её восстановительные свойства не зависят от pH?

5. Определение общего количества железа с помощью комплексонометрического титрования.

5.1. Заполните бюретку стандартным раствором ЭДТА.

5.2. Пипеткой отберите 10,00 мл аликвоту исследуемого раствора и поместите её в 100 мл коническую колбу. Добавьте 5 мл концентрированной HCl и 2 мл концентрированной HNO_3 для полного окисления Fe(II) до Fe(III). Накройте колбу часовым стеклом, нагрейте до кипения и продолжайте нагревание в течение 3—5 мин, стараясь избегать разбрызгивания жидкости.

5.3. Охладите раствор и осторожно нейтрализуйте, по каплям добавляя 10%-й раствор NH_3 до возникновения небольшого помутнения и изменения окраски от лимонно-жёлтой до коричневой.

5.4. Добавьте несколько капель 2 М HCl для растворения осадка, затем прилейте ещё 0,5 мл, разбавьте водой до 50 мл и нагрейте почти до кипения.

5.5. В горячий раствор добавьте 4—5 капель раствора сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора.

5.6. Титруйте до изменения окраски от фиолетовой до чисто жёлтой. Во время титрования и особенно около конечной точки раствор должен быть горячим. Если необходимо, периодически подогревайте колбу. Вблизи конечной точки титровать следует медленно.

5.7. Повторяйте титрование до тех пор, пока не будут получены три результата, отличающиеся не более чем на 0,10 мл.

5.8. Рассчитайте средний объём затраченного титранта.

5.9. Рассчитайте общую массу железа в выданном вам образце.

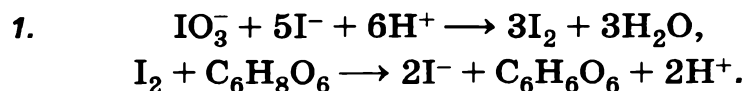
5.10. Рассчитайте массу Fe(II) как разницу чисел, полученных при ответах на вопросы 5.9 и 4.8.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения всех реакций, протекающих при определении общего количества железа.
2. При комплексонометрическом определении Fe(III) необходимо строго контролировать кислотность раствора. Почему?
 - а) Если кислотность слишком низка, выпадает осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
 - б) если кислотность слишком велика, Fe(III) не образует комплекс с сульфосалициловой кислотой;
 - в) если кислотность слишком велика, Fe(III) не образует комплекс с ЭДТА;
 - г) если кислотность слишком низка и/или велика, ЭДТА разлагается.

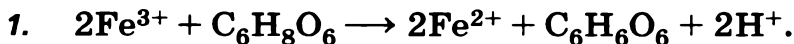
РЕШЕНИЕ

К РАЗДЕЛУ 3



2. Метилловый оранжевый + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в избытке).

К РАЗДЕЛУ 4



2. В щелочной.

К РАЗДЕЛУ 5



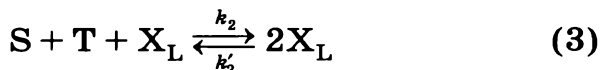
2. а; б; в.

Задача 30.

**Асимметрический автокатализ —
численный эксперимент**

Нарушение хиральной симметрии в живой природе (*L*-аминокислоты и *D*-углеводы) до сих пор остаётся загадкой. Одно из объяснений этого явления основано на идее автокатализа. Хиральный (асимметрический) автокатализ — это реакция, в которой хиральный продукт служит катализатором своего собственного образования. В таких реакциях малый избыток одного из двух энантиомеров, который может образоваться в результате флуктуации, экспоненциально возрастает с течением времени.

Рассмотрим кинетическую схему, объясняющую это явление. Два энантиомера, X_L и X_D , обратимо образуются из реагентов T и S :





Энантиомеры реагируют между собой, давая продукт Р. Реакции протекают в открытой системе, где концентрации реагентов Т и S поддерживаются постоянными.

Система кинетических уравнений может быть решена численно с помощью любого математического программного пакета, например Mathematica, MathCad и т. д. Также может быть использована программа KINET, размещённая на официальном сайте www.icho39.chem.msu.ru. Примем следующие значения кинетических констант, выраженные в относительных единицах: $k_1 = 0,5$, $k_1' = 0,1$, $k_2 = 0,5$, $k_2' = 0,2$, $k_3 = 0,5$.

МЕТОДИКА

Для численного решения системы дифференциальных уравнений различные программные пакеты используют разные команды. В Mathematica такой командой является NDSolve. Аргументами команды являются система уравнений, начальные условия и временной интервал. Например, система уравнений

$$a'(t) = -a(t)p(t),$$

$$p'(t) = a(t)p(t) - 2 \cdot p(t)$$

с начальными условиями $a(0) = 2$, $p(0) = 0,5$ на временном интервале от $t = 0$ до $t = 10$ численно решается в результате выполнения команды:

```
sol=NDSolve [{a'[t] == -a[t] * p[t],
p'[t] == a[t] * p[t] - 2 * p[t], a[0] == 2, p[0] == 0,5},
{a, p}, {t, 0,10}]
```

Полученное решение может быть представлено в виде графика с помощью команды Plot:

Plot [Evaluate [{a [t], p [t]}/.sol, {t, 0,10}], PlotRange-> All]

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните реакции 1 и 2 или 3 и 4 в вышеприведённой схеме. Почему константы скорости одинаковы для энантиомеров X_L и X_D ?
2. Управляющим параметром данной модели является произведение концентраций реагентов. Численно решите систему кинетических уравнений и представьте на одном графике кривые зависимости X_L и X_D с начальными условиями: $[X_L]_0 = 0$, $[X_D]_0 = 0,01$ для случаев: а) произведение $[S][T]$ мало; б) произведение $[S][T]$ велико. Варьируя значение параметра $[S][T]$, определите пороговое значение, выше которого форма кривых качественно меняется.
3. При заданном значении $[S][T] = 5$ исследуйте влияние начальной хиральной асимметрии на кинетические кривые. Рассмотрите два случая: $[X_D]_0 = 0,001$, $[X_L]_0 = 0,1$.
Попробуем определить элементарные стадии, ответственные за усиление хиральной асимметрии.
4. Выясним роль обратимости. Для этого сравним кинетические кривые при одних и тех же начальных условиях для двух моделей: с обратимым ($k'_1 \neq 0$; $k'_2 \neq 0$) и необратимым ($k'_1 = k'_2 = 0$) образованием энантиомеров.
5. Проанализируем упрощённую схему, в которой отсутствуют две первые реакции. Возможно ли усиление хиральной асимметрии в такой системе?
6. Сравним открытую и закрытую системы. Открытую систему вы уже исследовали. В закрытой системе реагенты S и T не поступают в реакционную смесь, и поэтому теперь их нужно включить в систему кинетических уравнений.

тических уравнений. Возможно ли усиление хиральной асимметрии в закрытой системе?

Сделайте выводы. Какие условия необходимы для усиления хиральной асимметрии? Какие элементарные стадии ответственны за это?

РЕШЕНИЕ

3. Чем больше исходная хиральная асимметрия, тем раньше разделяются кинетические кривые.

4. Для усиления хиральной асимметрии обратимость реакций необязательна.

5. Эти реакции не нужны для усиления хиральной асимметрии.

6. В закрытой системе усиление хиральной асимметрии невозможно. В открытой системе для этого необходимы стадии (3) — (5).

Задача 31.

Колебательные реакции

В 1921 г. У. Брэй опубликовал статью, посвящённую колебательному характеру окисления перекиси водорода иодатом калия. Однако тщательное изучение механизмов колебательных реакций началось лишь в 1951 г., когда Б. П. Белоусов обнаружил колебания концентраций окисленной и восстановленной форм церия, катализирующего окисление лимонной кислоты бромат-ионом. Позже было показано, что колебания возможны и в других окислительно-восстановительных системах. А. М. Жаботинский изучал окисление малоновой кислоты бромат-ионом в присутствии ионов марганца. Механизм этой реакции чрезвычайно сло-

жен и включает десятки промежуточных веществ.

Мы изучим колебательную реакцию между малоновой кислотой и иодат-ионом в присутствии соли марганца и перекиси водорода.

РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

- 1) 40%-й H_2O_2 (R5, R8, R20, R22, R35; S1/2, S17, S26, S28, S36/37/39, S45);
- 2) KIO_3 (R9, R22, R36/37/38, S35);
- 3) H_2SO_4 конц. (R23/24/25, R35, R36/37/38, R49, S23, S30, S36/37/39, S45);
- 4) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, малоновая кислота (R20/21/22, S26, S36/37/39);
- 5) $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (R20/21/22, R36/37/38, R40, S26, S36);
- 6) крахмал;
- 7) раствор KI (R36/38, R42—43, R61; S26, S36/37/39, S45);
- 8) раствор AgNO_3 (R34, R50/53, S1/2, S26, S45, S60, S61);
- 9) аналитические весы;
- 10) чашки для взвешивания;
- 11) плоскодонные колбы или стаканы (250—500 мл), 4 шт.;
- 12) секундомер.

МЕТОДИКА

Приготовьте три раствора (можно сделать заранее):

- 1) раствор 80 мл 40% -го H_2O_2 в 120 мл воды;
- 2) раствор 8,7 г KIO_3 и 0,9 мл конц. H_2SO_4 в 190 мл воды;
- 3) раствор 3 г $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, 2,4 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,06 г крахмала в 195 мл воды.

Смешайте растворы в одном сосуде и наблюдайте колебательный процесс. Определите период колебаний и его изменение во времени.

Разделите смесь на две части и поместите в стаканы.

К одной части добавьте раствор AgNO_3 (сначала несколько капель, затем около 3 мл).

Наблюдайте изменение периода колебаний. Отметьте цвет раствора по окончании колебательного процесса.

К другой части добавьте раствор KI (несколько капель). Наблюдайте изменения в периоде колебаний.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

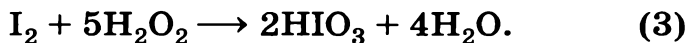
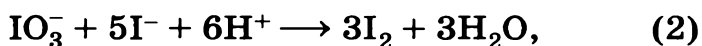
1. Окисление малоновой кислоты иодатом калия — автокаталитический процесс. Напишите полное уравнение реакции. Какой продукт катализирует колебательный процесс? Объясните действие нитрата серебра.
2. Б. П. Белоусов использовал в качестве окислителя бромат-ион. Предположите, что произойдёт при замене иодата на бромат в реакции с малоновой кислотой. Какую роль играет пероксид водорода при окислении малоновой кислоты иодатом?
3. Хорошо известно, что одной из стадий колебательного процесса является образование иодмалоновой кислоты и её последующее разложение. Как можно объяснить, что иодид калия ингибирует реакцию?
4. Б. П. Белоусов использовал редокс-пару $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ для изучения колебательных реакций. Возможно ли использование следующих редокс-пар переходных металлов в качестве катализаторов: $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^{+}$?
 $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,81 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ В}$,
 $E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$

РЕШЕНИЕ

1. Механизм реакции очень сложен и состоит из многих реакций и параллельных путей. Суммарное уравнение реакции:



отдельные стадии:



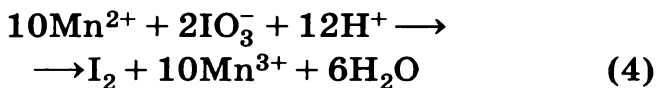
Таким образом, иодсодержащие вещества катализируют колебательный процесс.

Добавление AgNO_3 удаляет ион I^- из сферы реакции, поэтому колебания сначала становятся более медленными, а затем прекращаются.

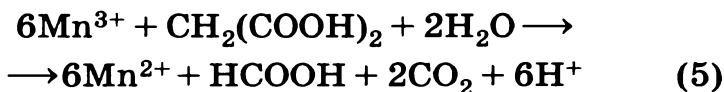
2. BrO_3^- — более сильный окислитель, чем IO_3^- , поэтому частота колебаний возрастёт и визуально наблюдать их будет труднее. H_2O_2 окисляет I_2 до иона IO_3^- .

3. Ион I^- взаимодействует с одним из реагентов по уравнению (2), поэтому добавление I^- уменьшит частоту осцилляций и увеличит их период.

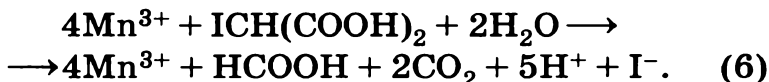
4. Ионы переходных металлов участвуют в колебательной реакции:



и затем



или

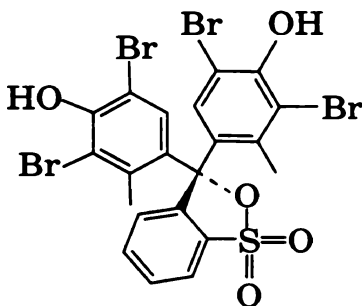


Co^{2+} не окисляется иодат-ионом, Fe^{3+} — слабый окислитель и не может окислить малоновую кислоту. Процесс восстановления $\text{Tl}^{3+} \longrightarrow \text{Tl}^+$ включает перенос двух электронов и поэтому происходит очень медленно.

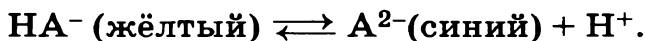
Задача 32.

**Определение константы кислотности
бромкрезолового синего
(3',3'',5',5''-тетрабром-м-
крезолсульфонфталейн, БКС)**

Бромкрезоловый синий (БКС)



представляет собой органический краситель, используемый в качестве кислотно-основного индикатора и являющийся слабой двухосновной кислотой (H_2A). Водные растворы БКС изменяют свою окраску с жёлтой на синюю в диапазоне pH 3,0—6,0 в результате отщепления второго протона:



На основании зависимости оптической плотности раствора БКС от pH можно рассчитать константу его кислотной диссоциации по второй ступени, $\text{p}K_{\text{a}2}$.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Бромкрезоловый синий, 0,25%-й раствор в 50%-м водном этаноле (R11, S2, S7, S16). Смесь кислот для приготовления буферных растворов: водные растворы H_3PO_4 (R34, S1/2, S26, S45), CH_3COOH (R10, R35, S1/2, S23, S26, S45) и H_3BO_3 (S22, S26, S36/37, S38, S45), каждый 0,04 М.

NaOH (R35, S1/2, S26, S37/39, S45), 0,2 М и 2 М растворы.

HCl (R34, R37, S26, S36, S45), 2 М раствор.

1. Выбор оптимальной длины волны для определения K_{a2} .

1.1. В две 50,0 мл мерные колбы поместите 1,00 мл раствора БКС и 10,00 мл смеси кислот (см. список реагентов). Затем добавьте 1,00 мл 0,2 М раствора NaOH в первую и 6,00 мл раствора 2 М NaOH во вторую колбу. Разбавьте растворы водой до метки и перемешайте.

1.2. Измерьте pH приготовленных растворов. Первый должен иметь pH порядка 2,0—3,0, второй — порядка 7,0—8,0. В этих условиях весь БКС находится в форме HA^- или A^{2-} соответственно. Если какое-либо значение pH отличается от требуемого, измените его, добавив несколько капель 2 М HCl или 2 М NaOH .

1.3. Измерьте спектр поглощения растворов в интервале 400—700 нм; 5—10 точек будет достаточно.

1.4. Выберите длину волны, при которой разница в оптической плотности растворов наибольшая. Обычно эта длина волны соответствует максимуму поглощения одного из образцов или близка к ней. Далее проводите все измерения при этой длине волны.

2. Приготовление серии растворов БКС, измерение их поглощения и pH.

2.1. В каждую из двенадцати 50,0 мл мерных колб поместите 1,00 мл раствора БКС и 10,00 мл смеси кислот. Затем добавьте 0,2 М NaOH в каждую колбу в количестве, указанном в таблице 10.

Т а б л и ц а 10

Номер колбы	0,2 М NaOH, мл
1	0,75
2	1,50
3	2,50
4	2,75
5	3,00
6	3,25
7	3,50
8	3,75
9	4,00
10	4,25
11	5,25
12	6,25

Разбавьте растворы водой до метки и перемешайте.

Примечание. Необходимо, чтобы концентрация БКС была абсолютно одинакова во всех растворах. Обратите на это особое внимание при приготовлении растворов!

2.2. Для каждого раствора измерьте рН и оптическую плотность при выбранной длине волны.

2.3. Из полученных данных рассчитайте значение $\lg K_{a2}$ для каждого исследованного раствора (исключая те, в которых содержание одной из форм красителя ничтожно мало по сравнению с другой).

2.4. Рассчитайте среднее значение $\lg K_{a2}$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Обозначим:

$[\text{HA}^-]$, $[\text{A}^{2-}]$, c — равновесные концентрации соответствующих форм БКС и его общая концентрация соответственно;

l — длина кюветы;

K_{a2} — константа кислотности HA^- ;

ϵ_{HA} , ϵ_{A} — коэффициенты поглощения соответствующих форм при выбранной длине волны;

A_{HA} , A_{A} , A — оптическая плотность растворов БКС, содержащих только HA^- , только A^{2-} и их смесь соответственно.

1. Напишите выражения для A_{HA} , A_{A} и A через $[\text{HA}^-]$, $[\text{A}^{2-}]$ и c .
2. Выразите A через A_{HA} , A_{A} и $[\text{H}^+]$.
3. Составьте уравнение для нахождения K_{a2} , исходя из значений A_{HA} , A_{A} , A и $[\text{H}^+]$.
4. Рассмотрим длину волны, при которой $\epsilon_{\text{HA}} = \epsilon_{\text{A}}$. Она называется изосбестической.
 - а) Возможно ли определить K_{a} красителя измерением оптической плотности при изосбестической длине волны?
 - б) Какая аналитическая информация может быть получена из этого измерения?

РЕШЕНИЕ

1.
$$A_{\text{HA}} = \epsilon_{\text{HA}}lc; \quad A_{\text{A}} = \epsilon_{\text{A}}lc;$$
$$A = (\epsilon_{\text{HA}}[\text{HA}^-] + \epsilon_{\text{A}}[\text{A}^{2-}])l.$$
2.
$$[\text{HA}^-] = c \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}}; \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}.$$

Следовательно,

$$A = A_{\text{HA}} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}} + A_{\text{A}} \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}.$$

$$3. \quad A - A_{\text{HA}} = (A_A - A_{\text{HA}}) \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}};$$

$$A_A - A = (A_A - A_{\text{HA}}) \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}}.$$

Таким образом,

$$K_{a2} = [\text{H}^+] \frac{A - A_{\text{HA}}}{A_A - A}.$$

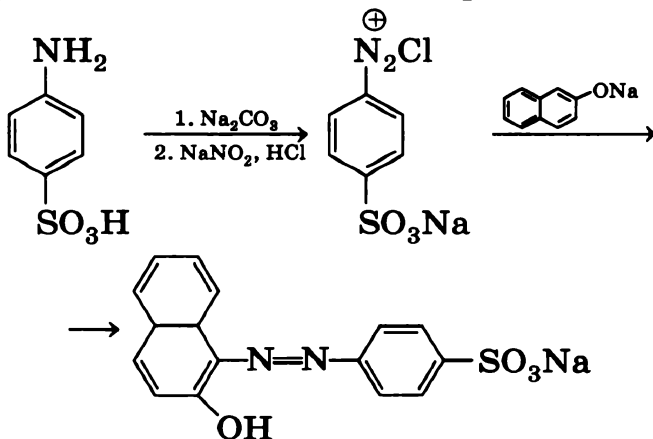
4. а) Нет. Если $\epsilon_{\text{HA}} = \epsilon_A (= \epsilon)$, тогда при любом рН $A = (\epsilon[\text{HA}^-] + \epsilon[\text{A}^{2-}])l = \epsilon lc = A_{\text{HA}} = A_A$. Расчёт K_{a2} будет невозможен.

б) Общая концентрация (с) красителя.

Задача 33.

Кислотный оранжевый 7

Очень популярный азокраситель, известный под множеством торговых названий и широко используемый в производстве текстиля, кожи, продуктов питания, косметики и т. д. Кислотный 7 (Кислотный оранжевый II, Персидский оранжевый и т. п., CI 15510 по универсальному каталогу красителей Color Index) может быть легко получен азосочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты и 2-нафтолята:



РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Сульфаниловая кислота (R36/37/38, R43, S24, S37);
2-нафтол (R36/37/38, S26, S37);
карбонат натрия (R36, S2, S22, S26);
нитрит натрия (R8, R25, R36/37/38, R50, S26, S36, S45, S61);
гидроксид натрия (R35, S1/2, S26, S37/39, S45);
соляная кислота, конц. (R34, R37, S26, S36, S45);
лёд;
стеклянные стаканы (150, 200, 500 мл), термометр, шпатели, магнитная мешалка и плитка, прибор для вакуумного фильтрования, эксикатор.

ДИАЗОТИРОВАНИЕ

Сульфаниловую кислоту (8,66 г, 0,05 моль) растворяют в растворе 3 г карбоната натрия в 50 мл воды, находящемся в стакане на 150 мл, используя магнитную мешалку. При интенсивном перемешивании добавляют 15 мл концентрированной HCl. После охлаждения раствора до комнатной температуры стакан помещают в ледяную баню (для обеспечения лучшего охлаждения к смеси может быть добавлено несколько кусочков льда) и охлаждают смесь далее до 0 °С. По каплям прибавляют раствор NaNO₂ (3,45 г, 0,05 моль) в 20 мл воды (**внимание!** Эту операцию необходимо проводить под тягой, так как выделяются оксиды азота). Скорость прибавления устанавливается таким образом, чтобы температура была как можно ближе к 0 °С (**внимание!** Повышение температуры всего на 2—3 °С приводит к побочным реакциям, в результате которых образуются фенолы, которые затем дают азокрасители, резко уменьшающие чистоту цвета целевого продукта). Иногда по мере прибавления может образовываться белый осадок диазониевой соли (диазотированный сульфанилат является бетаином, внутренней солью с ну-

левым суммарным зарядом, малорастворимой из-за этого в воде). Результат азосочетания не зависит от того, находится ли диазониевая соль в растворе или в осадке.

После прибавления всего раствора нитрита перемешивание продолжают 10—15 мин (внимание! Необходимо внимательно следить за температурой!). Раствор (или суспензию) диазониевой соли необходимо использовать сразу после приготовления.

АЗОСОЧЕТАНИЕ

2-Нафтол (7,21 г, 0,05 моль) растворяют в 40 мл 5% -го раствора NaOH. Полученный раствор смешивают с раствором 12,5 г Na_2CO_3 в 100 мл воды в стакане на 500 мл. Получившийся раствор должен быть прозрачным; если в нём присутствует муть или осадок, необходимо его профильтровать. Раствор нафтолята охлаждают до 0 °С льдом (ледяная баня и несколько кусочков льда непосредственно в раствор). Раствор диазониевой соли медленно приливают к раствору нафтолята при интенсивном перемешивании шпателем или стеклянной палочкой. Во время прибавления необходимо поддерживать температуру ниже 8 °С. Затем смесь оставляют на час, желательно на магнитной мешалке. За это время краситель частично выпадает в осадок в виде золотистых пластинок.

Через час раствор нагревают до полного растворения осадка, фильтруют горячим (примечание: эту процедуру можно не выполнять при отсутствии воронки для горячего фильтрования) и насыщают 50 г хлорида натрия (необходимо поддерживать температуру выше 50 °С во время насыщения, поэтому стакан помещают на плитку). Осадок красителя, полученный высалива-

нием, отделяют вакуум-фильтрованием горячего раствора.

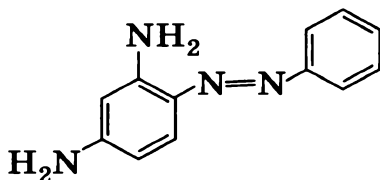
Примечание. Если температура раствора падает ниже 50°C , хлорид натрия может также выпадать в осадок вместе с красителем.

Оранжевый продукт высушивают в эксикаторе над CaCl_2 . Выход 25 г.

Качество красителя может быть определено УФ-видимой спектроскопией. В водном растворе λ_{max} 487 нм ($\lg \epsilon$ 4,87).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Этот краситель под названием тропеолин 000 используют как кислотно-основный индикатор в водных растворах. Предположите, в какой области pH он изменит свой цвет: а) сильноокислой ($\text{pH} < 2,0$); б) кислой ($\text{pH } 2,0\text{—}6,5$); в) нейтральной ($\text{pH } 6,5\text{—}7,5$); г) слабощелочной ($\text{pH } 7,5\text{—}9,0$); д) сильнощелочной ($\text{pH } 9,0\text{—}14,0$).
2. Напишите уравнение реакции, соответствующей цветовому переходу.
3. Напишите уравнение реакции азосочетания, приводящей к красителю хризоидину.

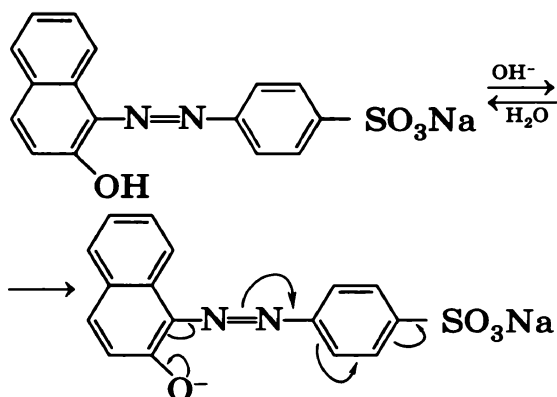


4. В какой среде необходимо проводить это азосочетание: а) сильнощелочной; б) слабощелочной; в) слабокислой; г) сильноокислой?

РЕШЕНИЕ

1, 2. Самая очевидная функциональная группа, которая отвечает за изменение цвета при варьировании pH, — это фенольный гидроксил. Та-

ким образом, это соединение — слабая кислота, которая может быть депротонирована в слабощелочной среде. Фактически превращение происходит в интервале рН 7,5—8,5. Так как кислород в фенолят-ионе — более сильный донор электронов, чем гидроксигруппа, окраска становится более интенсивной при добавлении основания (от жёлто-оранжевой до красноватой).

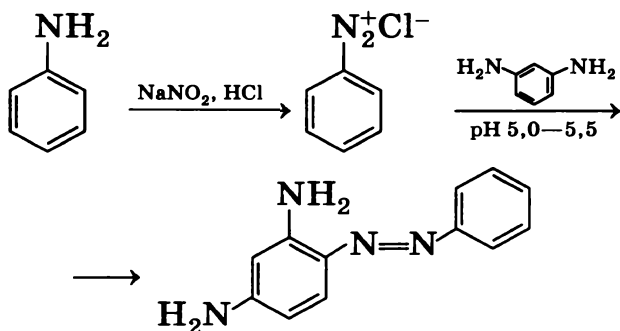


Однако можно принять во внимание, что все азокрасители в сильноокислой среде протонируются по азогруппе. На самом деле в роли индикаторов в кислой среде могут выступать только те азокрасители, которые содержат аминогруппу. Фенольные красители также протонируются при рН меньше 1,0, однако эти переходы не имеют практического значения. Следовательно, эту идею можно рассматривать в качестве вспомогательного решения.

3, 4. При выборе условий для взаимодействия молекул азокрасителей самый важный критерий — слабая электрофильность солей диазония, которые могут реагировать только с такими электроноизбыточными производными бензола, как амины и феноляты. Следовательно, в случае хризоидина единственный вариант со-

стоит в сочетании бензолдиазония и *м*-фенилендиамина. Согласно правилам ориентации, электрофильная атака возможна в единственное положение 6. Положение 2 недоступно из-за стерических (геометрических) затруднений.

Азосочетание с аминами обычно проводится в слабокислой среде.



Задача 34.

Определение молекулярной массы белка с использованием гель-фильтрации

Гель-фильтрация — простой и надёжный хроматографический метод разделения молекул в зависимости от их размера. При разделении молекулы элюируются в порядке уменьшения их размеров. Многосторонность метода делает его применимым для очистки и характеристики биологических веществ всех классов, включая те, которые трудно разделить другими способами.

Некоторые гелеобразующие органические полимеры с трёхмерной сетчатой структурой (обычно называемые матрицами для гель-фильтрации, GFM) проявляют свойства молекулярных сит и могут разделять молекулы по их размерам и форме. Хроматографическая колонка заполняется набухшим гелем и уравновешивается

вается подходящим для разделяемых биомолекул буферным раствором. Механизм разделения основан не на адсорбции и не зависит от выбранного элюента; вследствие этого он значительно мягче, чем в других типах хроматографии. Жидкость внутри пористых гранул геля GFM является стационарной фазой, в то время как элюируемый раствор снаружи — подвижной.

В колонке все молекулы образца могут присутствовать в жидкой фазе между гранулами. Объем всей этой «наружной» жидкости называют **мёртвым объёмом** в гель-фильтрации; обычно он составляет 30% объёма всей колонки. Молекулы образца распределяются между элюентом (подвижная фаза) и доступной частью пор гранул (стационарная фаза). Это приводит к **динамическому равновесию** распределения молекул образца между подвижной и стационарной фазами, которое определяется исключительно диффузией. Подвижная фаза переносит молекулы вниз по колонке. Молекулы, присутствующие в порах, являются «стационарными» и нигде не переносятся. Скорость перемещения зоны, содержащей образец, зависит от доли молекул образца в подвижной фазе. Разделение индивидуальных макромолекул может быть достигнуто только в том случае, когда возможно их частичное проникновение в поры GFM. **Приемлемый объём** образца должен составлять не более 0,5—5% от объёма колонки, поскольку при гель-фильтрации нет эффекта концентрирования. Скорость потока необходимо поддерживать низкой во избежание уширения пиков из-за неполного массопереноса, в то время как колонка должна быть достаточно длинной для обеспечения оптимального разделения.

РЕАКТИВЫ

Голубой декстран (молекулярная масса $M_w = 2$ МДа), 4 мг.

Белки:

овальбумин ($M_w = 43$ кДа), 1,5 мг;

цитохром С ($M_w = 13$ кДа), 0,4 мг;

бычий сывороточный альбумин (BSA) ($M_w = 67$ кДа), 2,2 мг;

химотрипсиноген ($M_w = 25$ кДа), 1 мг;

гемоглобин ($M_w = 64,5$ кДа), 1,5 мг;

0,1 М HCl (R34, R37, S26, S36, S45) 230 мл, KCl 22,35 г.

Буфер: Трис (2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол; R36/37/38, S26, S36) 6,05 г;

GFM: Toyopearl HW-50 (или HW-55), 70 мл.

Если некоторые из приведённых выше белков недоступны, их можно заменить другими с близкой молярной массой (не протеазами). Toyopearl может быть также заменён GFM со схожими свойствами.

ОБОРУДОВАНИЕ

Хроматографическая колонка объёмом 75 мл; удлинительная трубка; штатив; перистальтический насос: уви-корд, соединённый с самописцем; центрифуга для пробирок Eppendorf; аналитические весы; водоструйный насос; один мерный цилиндр (1000 мл); одна мерная колба (250 мл); одна большая воронка Бюхнера со стеклянным фильтрующим дном; одна колба Бунзена (1000 мл); одна круглодонная колба (1000 мл); одна микропипетка на 100 мкл с насадками; одна микропипетка на 1000 мкл с насадками; один шприц на 2 мл, соединённый со шлангом длиной 20 см; 4 пробирки Eppendorf; один мерный цилиндр (100 мл); одна колба (200 мл); один химический стакан (100 мл); большой стальной шпатель; маленький шпатель; стеклянная палочка; фильтровальная бумага; ножницы.

Указание: вместо увикорда можно использовать УФ-вид. спектрофотометр и мерные пробирки.

МЕТОДИКА

Шаг 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ БУФЕРНОГО РАСТВОРА

Для приготовления 0,2 М Трис растворите 6,05 г Трис в 250 мл дистиллированной воды в мерной колбе объёмом 250 мл. Смешайте 125 мл 0,2 М раствора Трис и 230 мл 0,1 Н HCl в мерном цилиндре объёмом 1000 мл. Разбавьте смесь водой до 800 мл. Прибавьте 22,35 г KCl к Трис-HCl раствору и тщательно перемешайте до полного растворения соли. Добавьте воды до 1000 мл (конечная концентрация KCl составляет 0,3 М). Конечное значение pH буфера составляет 7,5.

Шаг 2. ПОДГОТОВКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Набивка колонки — одна из самых важных стадий хроматографии, часто определяющая качество всего процесса в целом. Колонку набивают равномерно, причём нижняя и верхняя поверхности геля должны быть строго горизонтальными.

1. Доведите гель до комнатной температуры.
2. Осторожно встряхните бутылку до получения однородной суспензии.
3. Поместите 70 мл геля в стакан и разбавьте буферным раствором до 100 мл.
4. Размешайте смесь стеклянной палочкой до однородной суспензии без больших комков.
5. Заполните буферным раствором колонку для обнаружения утечек, увлажнения стенок и вытеснения воздуха из-под нижнего фильтра.

(Лучше заполнять колонку снизу вверх, используя водоструйный насос.) Слейте буфер так, чтобы над поверхностью нижнего стеклянного фильтра колонки оставался слой раствора примерно в 1 см. Для колонок, имеющих снизу пористый стеклянный фильтр, необходимо вырезать из фильтровальной бумаги кружок, диаметр которого равен внутреннему диаметру колонки, и положить его на фильтр во избежание утечки геля.

6. Установите колонку строго вертикально и плотно присоедините к удлинительной трубке. Трубка должна быть в 2 раза короче колонки.

7. Промойте гель тремя порциями (примерно по 100—120 мл) Трис-буферного раствора на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром, присоединенной к 1000 мл колбе Бунзена, под вакуумом водоструйного насоса. Желательно, чтобы при этом Toyopearl полностью не высыхал. После каждого промывания отсоединяйте вакуумный шланг насоса в тот момент, когда верхний слой геля начинает подсыхать. Затем добавьте следующую порцию буфера, размешайте суспензию большим стальным шпателем до гомогенности и повторите фильтрование.

8. Перенесите гель из воронки в 1 л круглодонную колбу, добавьте 50 мл буферного раствора и подсоедините колбу к водоструйному насосу через переходник, плотно закройте колбу пробкой. Вакуумную дегазацию нужно проводить в течение как минимум 5 мин для полного удаления пузырьков воздуха из гранул GFM.

9. Суспендируйте гель и сразу же перелейте суспензию в колонку одним плавным движением, не прерываясь. Переливание суспензии по стеклянной палочке помогает избежать образо-

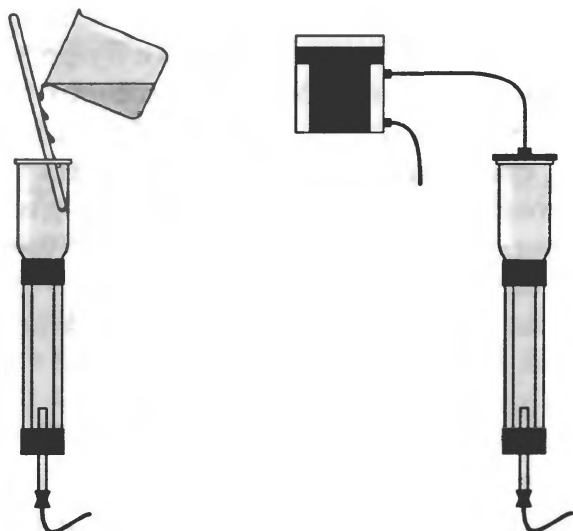


Рис. 12. Набивка колонки для GFM

вания пузырьков воздуха (рис. 12). Постарайтесь, чтобы суспензия геля стекала по стенке колонки.

10. Осторожно заполните удлинительную трубку буферным раствором до конца, стараясь не «беспокоить» гель. Подсоедините резервуар к перистальтическому насосу, который должен быть соединён с запасом буфера в 200 мл колбе. Включите насос и откройте выход колонки.

11. Необходимо прокачивать буферный раствор через колонку, пока гель не перестанет «усаживаться». После прохождения буфера в объёме, равном двукратному объёму геля, отсоедините резервуар и присоедините адаптер.

Шаг 3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Взвесьте голубой декстран и белки при помощи аналитических весов и маленького шпателя. Приготовьте раствор голубого декстрана, растворив его в 1 мл Трис-буферного раствора

в пробирке Errendorf. Приготовьте два раствора стандартных белков в пробирках Errendorf. Первый раствор содержит овальбумин, цитохром С, 0,07 мл раствора голубого декстрана и 0,93 мл трис-буферного раствора. Второй раствор содержит бычий сывороточный альбумин, химотрипсиноген, 0,07 мл раствора голубого декстрана и 0,93 мл трис-буферного раствора. Также приготовьте раствор гемоглобина (неизвестный белок) в 1 мл трис-буферного раствора. Центрифугируйте два раствора стандартных белков и раствор неизвестного белка в течение 5 мин.

Шаг 4. НАНЕСЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

1. Наносите образцы осторожно, стараясь не «беспокоить» гель. Для удобства можно положить кружок фильтровальной бумаги на поверхность геля (однако не стоит забывать о возможной адсорбции белков на бумаге). Отсоедините насадку и перистальтический насос, откройте выход колонки. Дайте буферному раствору стечь (поверхность геля не должна быть покрыта слоем буфера, но и не должна полностью высыхать) и закройте выход колонки. Медленно прибавьте раствор образца при помощи пипетки или шприца, соединённого со шлангом длиной 20 см, откройте выход колонки и дайте раствору впитаться в гель. Закройте выход колонки и добавьте буферный раствор (примерно 1 мл) медленно и осторожно (как и при нанесении образца). Откройте выход колонки и дайте буферному раствору впитаться в гель. Повторите эту процедуру. Она позволяет образцу глубже проникнуть в гель и избежать обратной диффузии. Закройте выход колонки и

осторожно покройте гель слоем буфера высотой примерно 2 см.

2. Подсоедините перистальтический насос ко входу колонки и увикорд к выходу колонки (длина соединительного шланга должна быть как можно меньше) и начните элюцию.

Шаг 5. КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Проведите калибровку колонки, состоящую из двух стадий.

1) Нанесите первый раствор стандартных белков, содержащий голубой декстран, овальбумин и цитохром С, на колонку. Начните элюирование со скоростью 1—2 мл/мин, собирая элюат в мерный цилиндр объёмом 100 мл. За процессом элюции наблюдают по поглощению элюата при 280 нм, которое регистрируется увикордом. Измерьте объёмы элюции голубого декстрана и белков, используя цилиндр (запишите объёмы, соответствующие максимальному поглощению элюата).

Примечание. В случае использования спектрофотометра и пробирок необходимо действовать несколько по-другому. Соберите элюат объёмом 25% от объёма колонки в мерном цилиндре. Затем продолжайте собирать элюат в пробирки порциями по 1 мл. Определите поглощение элюата при 280 нм в каждой пробирке, используя спектрофотометр, и запишите общие объёмы, соответствующие максимумам поглощения элюата.

После регистрации трёх пиков промойте колонку буферным раствором до достижения общего объёма, равного объёму колонки.

Нанесите на колонку второй раствор стандартных белков и действуйте как описано выше.

2) Нанесите на колонку раствор неизвестного белка. После регистрации пика отключите перистальтический насос, закройте выход колонки и выключите увикорд.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Соотнесите хроматографические пики с веществами, нанесёнными на колонку. Заполните таблицу 11.

Т а б л и ц а 11

Номер стандартного раствора	Номер пика в порядке появления		
	1	2	3
1			
2			

2. Чему равен мёртвый объём колонки? Объясните.
3. Рассчитайте объём хроматографической колонки.
4. Рассчитайте коэффициент доступности K_{av} для всех белков по формуле:

$$K_{av} = \frac{V_r - V_0}{V_c - V_0},$$

где V_r — объём элюции молекул образца, V_0 — мёртвый объём, V_c — объём колонки.

5. Постройте калибровочный график, отражающий зависимость K_{av} от $\lg(M_w)$, используя данные, полученные для четырёх стандартных белков.
6. Определите M_w неизвестного белка.
7. Другой важной характеристикой колонки является **предел эксклюзии**, M_r , который определяется как молекулярная масса наименьшей молекулы, не входящей в поры геля. Определите этот параметр, найдя точку пересечения экстраполированной линейной части калибровочной кривой и оси $\lg(M_w)$.
8. Оцените объём элюата, необходимый для выхода низкомолекулярных веществ. Дайте пояснения.

РЕШЕНИЕ

1.

Номер стандартного раствора	Номер пика в порядке появления		
	1	2	3
1	Голубой декстран	Овальбумин	Цитохром С
2	Голубой декстран	Бычий сывороточный альбумин	Химотрипсिनоген

2. Мёртвый объём колонки равен объёму элюции голубого декстрана, так как молекулы этого вещества из-за своего размера не могут проникать через поры геля и поэтому движутся между частицами геля вместе с фронтом элюента.

3. Объём хроматографической колонки равен объёму цилиндра с диаметром, равным внутреннему диаметру колонки, и высотой слоя геля.

5–7. Типичный график приведён ниже (рис. 13).

8. Объём элюата, необходимый для выхода низкомолекулярных веществ, примерно равен объёму колонки, так как все поры геля доступны для таких веществ.

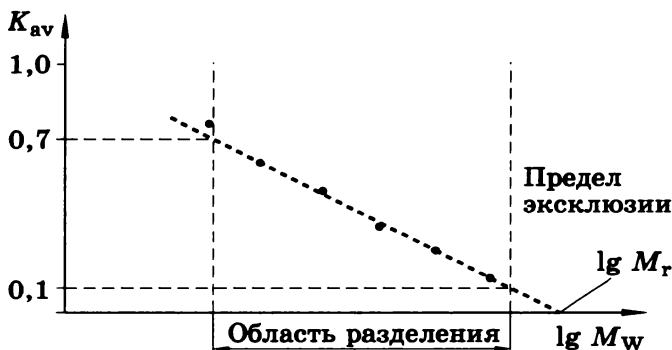


Рис. 13

ЗАДАЧИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА И ИХ РЕШЕНИЯ

КОНСТАНТЫ И НЕКОТОРЫЕ ФОРМУЛЫ

Универсальная газовая постоянная	$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
	$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Скорость света в вакууме	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Соотношение неопределённости Гейзенберга	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
Энергия Гиббса вещества в конденсированном состоянии при давлении p	$G = pV + \text{const}$
Избыточное давление, вызванное поверхностным натяжением	$\Delta p_{\text{in}} = 2\sigma/r$
Соотношение между константой равновесия и энергией Гиббса	$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
Энергия Гиббса при постоянной температуре	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Окончание

Изотерма химической реакции	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$, где $Q = \frac{\text{произведение } c \text{ (продуктов)}}{\text{произведение } c \text{ (реагентов)}}$
Уравнение Аррениуса	$k = A \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right)$
Осмотическое давление раствора	$p = cRT$
Закон Ламберта—Бера	$A = \lg \frac{P_0}{P} = \varepsilon lc$

$$V(\text{цилиндра}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{сферы}) = 4\pi r^2$$

$$V(\text{шара}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Задача 1.

Туннелирование протона

Вопрос	1.1	1.2	2.1	3.1	3.2	3.3	3.4	Всего	Баллы
Число очков	3	3	2	4,5	2	4	6	24,5	7

Туннелирование протона сквозь энергетические барьеры — важный эффект, наблюдаемый во многих сложных соединениях, содержащих водородные связи (ДНК, белки и т. д.). Пропандиаль (малоновый альдегид) — одна из самых простых молекул, в которых может происходить внутримолекулярный перенос протона.

1.1. Нарисуйте структуру пропандиала и двух его изомеров, которые могут находиться в равновесии с ним.

1.2. В водном растворе малоновый альдегид является слабой кислотой, по силе сравнимой с уксусной. Укажите кислый атом водорода. Объясните причину его кислотности. Укажите правильный ответ:

- а) стабильность карбаниона за счёт сопряжения с двумя карбонильными группами;
- б) слабость C—H-связи в карбонильной группе;
- в) водородные связи между двумя молекулами пропандиала.

На рисунке 14 приведён энергетический профиль внутримолекулярного переноса протона (зависимость энергии от координаты переносимого протона (в нм)). График зависимости имеет симметричную форму с двумя минимумами.

2.1. Нарисуйте структурные формулы, соответствующие минимумам на графике.

Протон делокализован между двумя атомами и колеблется между двумя минимумами, L и

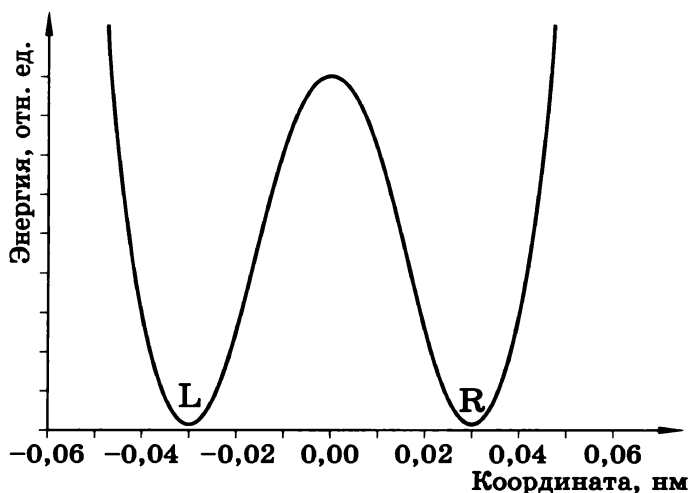


Рис. 14

R , с угловой частотой $\omega = 6,48 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Зависимость плотности вероятности нахождения протона от времени выглядит так:

$$\begin{aligned} \psi^2(x, t) = \\ = \frac{1}{2} [\psi_L^2(x) + \psi_R^2(x) + (\psi_L^2(x) - \psi_R^2(x)) \cos(\omega t)], \end{aligned}$$

где волновые функции $\psi_L(x)$ и $\psi_R(x)$ соответствуют протону, локализованному в левом и правом минимуме соответственно.

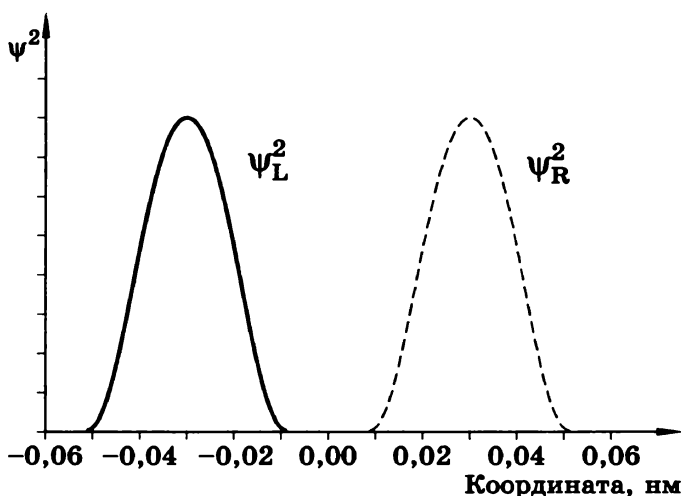


Рис. 15

3.1. Напишите выражение для плотности вероятности при (а) $t = 0$, (б) $t = \pi/(2\omega)$, (в) $t = \pi/\omega$. Нарисуйте графики этих трёх функций.

3.2. Не используя расчёты, определите вероятность нахождения протона в левом минимуме при $t = \pi/(2\omega)$.

3.3. Сколько времени требуется протону для перехода из одного минимума в другой? Какова при этом его средняя скорость?

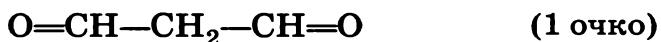
3.4. Из графика, приведённого выше, оцените неопределённость положения протона. Рассчитайте минимально возможную неопределённость его скорости. Сравните полученное значение с ответом на вопрос 3.3 и сделайте вывод о туннелировании протона.

Укажите правильный ответ.

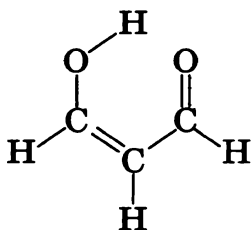
- а) Протон — достаточно тяжёлая частица, и его туннелирование в малоновом альдегиде может быть описано с помощью классических понятий координаты и скорости.
- б) Туннелирование протона — часто квантовый эффект; оно не может быть объяснено с помощью классических понятий.
- в) Неопределённость скорости протона настолько велика, что туннелирование протона не может быть обнаружено экспериментально.
- г) Неопределённость скорости протона настолько мала, что туннелирование протона не может быть обнаружено экспериментально.

РЕШЕНИЕ

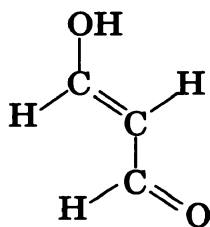
1.1. Структуры пропандиала и двух его изомеров



пропандиаль



(1 очко)

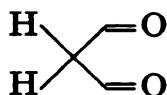


(1 очко)

1.2. Кислый атом водорода — в CH_2 (в енольной форме кислый атом — в OH). (1 очко)

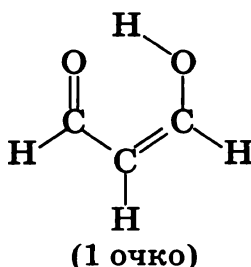
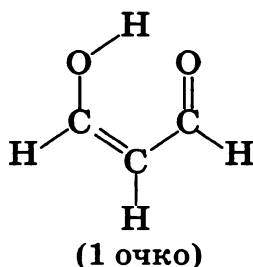
Кислотность CH_2 -группы объясняется стабильностью карбаниона за счёт сопряжения с двумя карбонильными группами. Правильный ответ — а). (2 очка)

2.1. Расстояние между двумя минимумами на энергетической кривой равно 0,06 нм. В альдегидной форме



такое расстояние между двумя положениями протона невозможно.

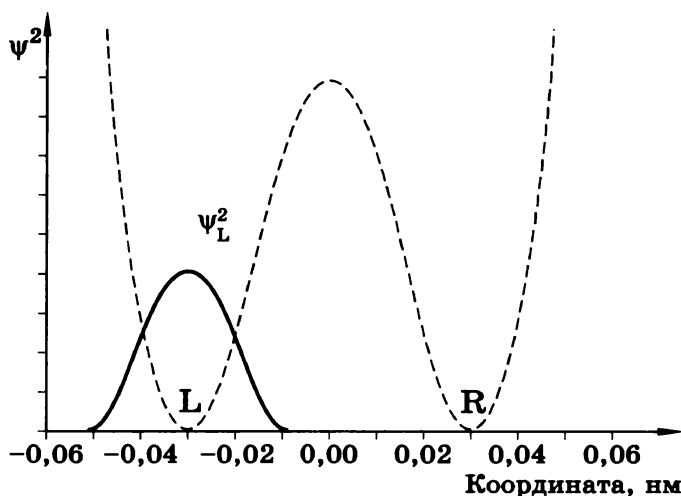
Туннелирование происходит только в енольной Z-форме:



3.1. Выражения и графики для плотности вероятности.

$$\begin{aligned}
 \text{а)} \quad \psi^2(x, 0) &= \\
 &= \frac{1}{2} [\psi_L^2(x) + \psi_R^2(x) + \psi_L^2(x) - \psi_R^2(x)] = \\
 &= \psi_L^2(x). \quad (1 \text{ очко})
 \end{aligned}$$

Плотность вероятности сконцентрирована в левой яме.



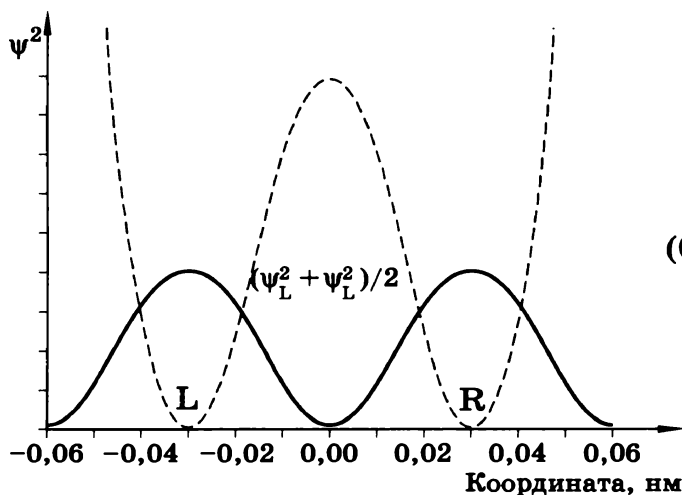
(0,5 очка)

Рис. 16

б) В середине временного интервала

$$\psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2}[\psi_L^2(x) + \psi_R^2(x)]. \quad (1 \text{ очко})$$

Плотность вероятности имеет симметричную форму, протон делокализован между двумя ямами.



(0,5 очка)

Рис. 17

$$\begin{aligned} \text{в) } \psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) &= \frac{1}{2} [\psi_L^2(x) + \psi_R^2(x) - \psi_L^2(x) + \psi_R^2(x)] = \\ &= \psi_R^2(x). \end{aligned} \quad (1 \text{ очко})$$

Плотность вероятности сконцентрирована в правой яме.

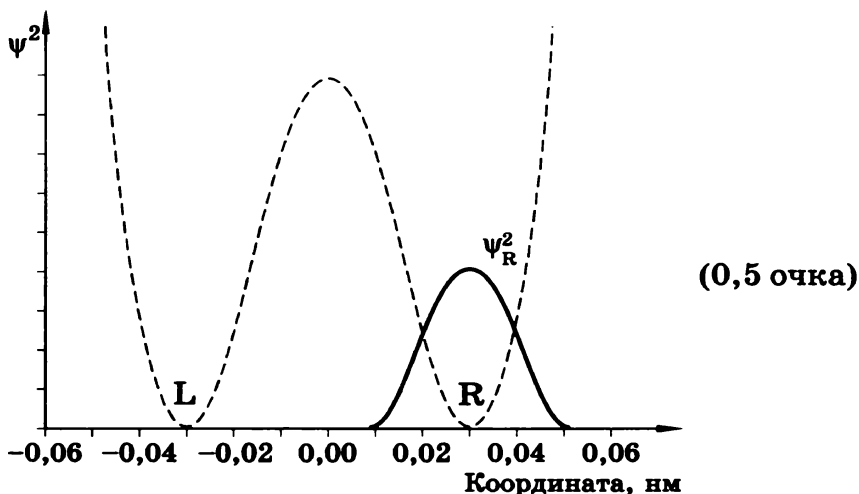


Рис. 18

3.2. Вероятность обнаружить протон в левой яме равна $1/2$, так как плотность вероятности имеет симметричную форму, и обе ямы одинаковы. (2 очка)

3.3. Время переноса протона из одной ямы в другую: $t = \pi/\omega$.

$$t = \frac{3,14}{6,48 \cdot 10^{11}} = 4,85 \cdot 10^{-12} \text{ с.} \quad (2 \text{ очка})$$

Скорость протона:

$$v = \frac{0,06 \cdot 10^{-9}}{4,85 \cdot 10^{-12}} = 12 \text{ м/с.} \quad (2 \text{ очка})$$

3.4. Неопределённость положения протона примерно равна половине расстояния между минимумами, т. е. 0,03 нм (0,06 нм также считалось правильным ответом). (1 очко)

Минимальную неопределённость в скорости находим из соотношения неопределённости:

$$\Delta v = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1,055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0,001}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 0,03 \cdot 10^{-9}} \approx 1000 \text{ м/с.}$$

(3 очка)

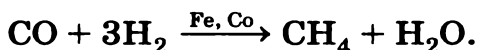
Сравнивая этот результат со значением скорости 12 м/с, видим, что понятие «скорость» протона при переносе из одной ямы в другую не имеет смысла. Следовательно, туннелирование протона — чисто квантовый эффект, который не может быть объяснён с помощью классических понятий. Правильный вывод — б). (2 очка)

Задача 2.

Нанохимия

Вопрос	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	Всего	Баллы
Число очков	1	2	4	2	1	5	2	3	2	22	8

Металлы подгруппы железа являются эффективными катализаторами гидрирования СО (реакция Фишера—Тропша):



Катализатор (например, кобальт) часто используют в виде твёрдых наночастиц сферической формы (рис. 19, а). Уменьшение размеров частиц катализатора существенно увеличивает каталитическую активность. Нежелательная

побочная реакция включает окисление катализатора:



При этом в реакционном сосуде образуется макрофаза оксида кобальта. Это приводит к необратимой потере массы катализатора. Оксид кобальта может также образовываться на поверхности Co(тв) . В этом случае вокруг поверхности частиц катализатора образуется сферический слой оксида (рис. 19, б) и каталитическая активность уменьшается.

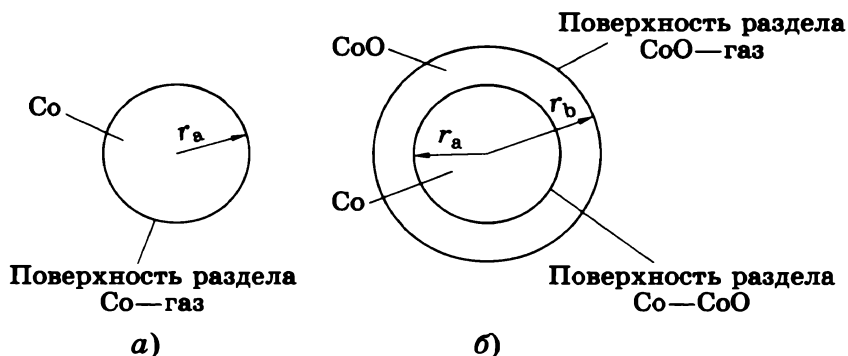


Рис. 19

Рассмотрим, как образование наночастиц влияет на равновесие реакции (1). Полезное уравнение:

$$G^\circ(r) = G^\circ(\text{макрофаза}) + \frac{2\sigma}{r} V.$$

1.1. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$ (1) и константу равновесия реакции (1) при $T = 500$ К.

1.2. Рассчитайте константу равновесия реакции (1), если кобальтовый катализатор находится в виде сферических частиц (см. рис. 19, а) радиусом: а) 10^{-8} м; б) 10^{-9} м.

Поверхностное натяжение на границе раздела Со—газ равно $0,16 \text{ Дж/м}^2$. СоО образует макрофазу.

Смесь газов, участвующих в реакции Фишера—Тропша (CO , CH_4 , H_2 , H_2O), помещена в реакционный сосуд, содержащий кобальтовый катализатор. Общее давление $p = 1 \text{ бар}$, температура $T = 500 \text{ К}$. Мольная доля водорода (%) в смеси равна $0,15\%$.

2.1. При какой минимальной мольной доле воды (%) в газовой смеси станет возможным самопроизвольное нежелательное окисление катализатора с образованием в системе макрофазы СоО? Считайте, что Со катализатор находится в виде: а) макрофазы; б) сферических наночастиц радиусом $r_a = 1 \text{ нм}$ (см. рис. 19, а).

2.2. Предложите, что нужно для защиты наночастиц Со от самопроизвольного окисления с образованием макрофазы СоО при постоянном соотношении $p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2)$ и постоянной температуре:

- а) увеличение r_a ;
- б) уменьшение r_a ;
- в) изменение r_a не оказывает влияния.

Допустим теперь, что макрофаза оксида кобальта образует сферический слой вокруг наночастицы кобальта. В этом случае наночастица содержит как реагент (Со), так и продукт (СоО) (см. рис. 19, б). В следующих вопросах обозначим поверхностные натяжения $\sigma_{\text{СоО-газ}}$, $\sigma_{\text{СоО-Со}}$, радиусы r_a , r_b , мольные объёмы $V(\text{Со})$; $V(\text{СоО})$.

3.1. Запишите выражение для стандартной мольной функции Гиббса СоО.

3.2. Запишите выражение для стандартной мольной функции Гиббса Со.

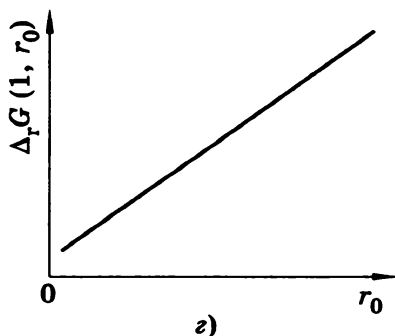
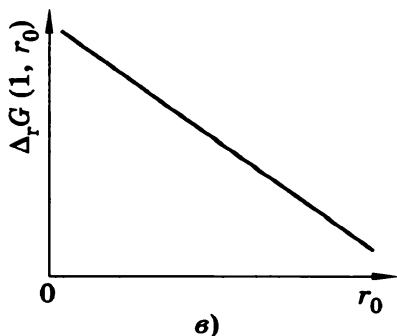
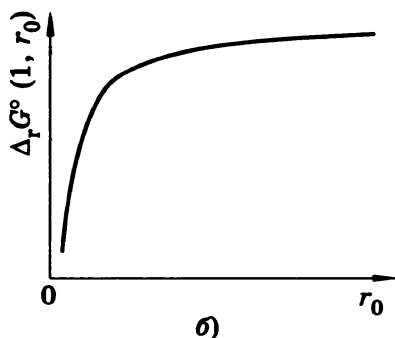
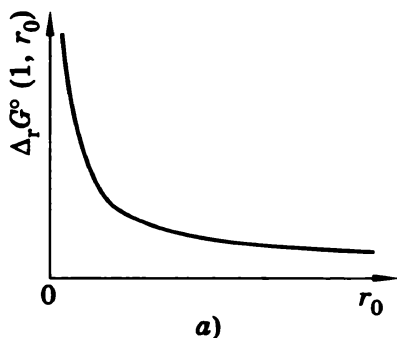
Примечание. Если две сферические поверхности раздела окружают наночастицу, избыточное давление в её центре описывается выражением:

$$P_{\text{внутр}} - P_{\text{внешн}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = \frac{2\sigma_1}{r_1} + \frac{2\sigma_2}{r_2},$$

где r_i , σ_i – соответственно радиус и поверхностное натяжение на i -й границе раздела.

3.3. Выразите стандартную энергию Гиббса реакции (1) $\Delta_r G^\circ(1, r_a, r_b)$ через $\sigma_{\text{CoO-газ}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$, $V(\text{CoO})$ и $\Delta_r G^\circ(1)$.

3.4. Когда самопроизвольное окисление начинается, радиусы двух слоёв на наночастице (см. рис. 19, б) почти равны, $r_a = r_b = r_0$, и $\Delta_r G^\circ(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^\circ(1, r_0)$. Допустим, что $\sigma_{\text{CoO-газ}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$. Какой из графиков правильно описывает зависимость $\Delta_r G^\circ(1, r_0)$ от r_0 ?



3.5. Что бы вы предложили для защиты наночастиц Co от самопроизвольного образования внешнего слоя CoO при постоянном соотношении $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ и постоянной температуре:

- а) увеличить r_0 ;
- б) уменьшить r_0 ;
- в) изменение r_0 не оказывает влияния?

Т а б л и ц а 12

Справочные данные

Вещество	ρ , г/см ³	$\Delta_f G_{500}^\circ$, кДж/моль
Co(тв)	8,90	
CoO(тв)	5,68	-198,4
H ₂ O(г)		-219,1

РЕШЕНИЕ

1.1. Стандартная энергия Гиббса и константа равновесия реакции (1) (табл. 12)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{500}^\circ(1) &= \Delta_f G_{500}^\circ(\text{CoO, тв}) - \Delta_f G_{500}^\circ(\text{H}_2\text{O, г}) = \\ &= -198,4 + 219,1 = 20,7 \text{ кДж/моль.} \\ &\hspace{15em} (0,5 \text{ очка})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K &= e^{-\frac{\Delta_r G_{500}^\circ(1)}{RT}} = e^{-\frac{20700}{8,314 \cdot 500}} = \\ &= 6,88 \cdot 10^{-3}. \hspace{10em} (0,5 \text{ очка})\end{aligned}$$

1.2. Стандартная энергия Гиббса реакции (1) со сферическими наночастицами Co радиуса r_a :

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{500}^\circ(1, r_a) &= G_{500}^\circ(\text{CoO, тв}) + G_{500}^\circ(\text{H}_2, \text{г}) - \\ &\quad - G_{500}^\circ(\text{H}_2\text{O, г}) - G_{\text{сф}}^\circ(\text{Co}) = \\ &= G_{500}^\circ(\text{CoO, тв}) + G_{500}^\circ(\text{H}_2, \text{г}) - G_{500}^\circ(\text{H}_2\text{O, г}) -\end{aligned}$$

$$- \left(G_{500}^{\circ}(\text{Co}, \text{ТВ}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-газ}} V(\text{Co})}{r_a} \right) =$$

$$= \Delta_r G_{500}^{\circ}(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-газ}} V(\text{Co})}{r_a};$$

$$V(\text{Co}) = \frac{M(\text{Co})}{\rho(\text{Co})} = \frac{10^{-6} \cdot 59,0}{8,90} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль};$$

для сферических частиц радиуса $r_a = 10^{-8}$, 10^{-9} м получаем соответственно

$$\frac{2\sigma_{\text{Co-газ}} V(\text{Co})}{r_a} = 210 \text{ и } 2100 \text{ Дж/моль.}$$

$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a)$ равно (а) 20,5 и (б) 18,6 кДж/моль соответственно. Константу равновесия можно рассчитать по формуле:

$$K(1, r_a) = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a)}{RT} \right);$$

$$K(1, r_a) = 7,22 \cdot 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-8} \text{ м,}$$

$$K(1, r_a) = 11,4 \cdot 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-9} \text{ м.}$$

(2 очка)

2.1. Стандартная энергия Гиббса реакции (1) со сферическими наночастицами Co имеет вид:

$$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^{\circ}(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-газ}} V(\text{Co})}{r_a},$$

где $\Delta_r G_{500}^{\circ}(1)$ равно 20,7 кДж/моль. Для сферических частиц кобальта радиуса $r_a = 1$ нм

$$\Delta_r G_{500}^{\circ}(1, r_a) = 18,6 \text{ кДж/моль.}$$

Твёрдый оксид кобальта может образоваться самопроизвольно, если энергия Гиббса реакции

(1) имеет отрицательное значение. Неравенство для объёмной фазы кобальта имеет вид:

$$\begin{aligned}\Delta_r G(1) &= \Delta_r G_{500}^\circ(1) + RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} \right) = \\ &= \Delta_r G_{500}^\circ(1) - RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0,\end{aligned}$$

а для частиц кобальта радиусом $r_a = 1$ нм:

$$\begin{aligned}\Delta_r G(1, r_a) &= \Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) + RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} \right) = \\ &= \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-газ}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0.\end{aligned}$$

Минимальное значение $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$ равно

145,6 (а) и 87,7 (б) соответственно.

Давление водорода:

$$p(\text{H}_2) = 1 \text{ бар} \cdot 0,0015 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ бар}.$$

Минимальное давление воды:

$$\text{а) } p(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 145,6 = 0,218 \text{ бар};$$

$$\text{б) } p(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 87,7 = 0,132 \text{ бар}$$

для макрофазы и для наночастиц соответственно.

$\text{H}_2\text{O}\%$ (макрофаза Co) = 21,8%, $\text{H}_2\text{O}\%$ (наночастицы с $r_a = 1 \cdot 10^{-9}$ м) = 13,2%. Предполагается, что оксид кобальта образуется в макрофазе. (4 очка)

2.2. При самопроизвольном окислении

$$\begin{aligned}\Delta_r G(1, r_a) &= \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-газ}}}{r_a} V(\text{Co}) - \\ &- RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0,\end{aligned}$$

и

$$\Delta_r G_{500}^\circ (1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-газ}}}{r_a} V(\text{Co}) \leq RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right).$$

Левая часть неравенства возрастает с увеличением r_a . Начиная с некоторого значения r_a , неравенство перестанет быть справедливым и окисление уже не будет самопроизвольным. Значит, чтобы защитить наночастицы кобальта от окисления, надо увеличивать их размер r_a . Правильный ответ — а). (2 очка)

3.1. Выражение для стандартной молярной энергии Гиббса CoO (внешний слой):

$$\begin{aligned} G_{\text{сф}}^\circ (\text{CoO}, r_b) &= \\ &= G^\circ (\text{CoO}, \text{тв}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-газ}}}{r_b} V(\text{CoO}). \quad (1 \text{ очко}) \end{aligned}$$

3.2. Выражение для стандартной молярной энергии Гиббса Co (внутренний слой):

$$\begin{aligned} G_{\text{сф}}^\circ (\text{Co}, r_a, r_b) &= G^\circ (\text{Co}) + \\ &+ V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_a} \right) = \\ &= G^\circ (\text{Co}, \text{тв}) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right). \end{aligned}$$

Выражение в скобках описывает дополнительное давление во внутреннем слое. (5 очков)

3.3. Стандартная энергия Гиббса реакции (1) в случае наночастиц с двумя слоями:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ (1, r_a, r_b) &= G_{\text{сф}}^\circ (\text{CoO}, r_b) + G^\circ (\text{H}_2, \text{газ}) - \\ &- G^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) - G_{\text{сф}}^\circ (\text{Co}, r_a, r_b) = G^\circ (\text{CoO}, \text{тв}) + \\ &+ G^\circ (\text{H}_2, \text{газ}) - G^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) - G^\circ (\text{Co}, \text{тв}) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_b} V(\text{CoO}) - 2V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\
 & = \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \\
 & \quad \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}).
 \end{aligned}$$

(2 очка)

3.4. При сделанных предположениях:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G^\circ(1, r_a, r_b) &= \Delta_r G^\circ(1, r_0) = \Delta_r G^\circ(1) + \\
 & + \frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) = \\
 & = \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right).
 \end{aligned}$$

Выражение в скобках в правой части положительно:

$$\left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) = 6,56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

$\Delta_r G^\circ(1, r_0)$ прямо пропорционально $\left(\frac{1}{r_0} \right)$. Правильный график — а).

(3 очка)

3.5. Реакция (1) протекает самопроизвольно, если $\Delta_r G^\circ(1, r_0) \leq 0$ и

$$\Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-газ}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) \leq RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Выражение в скобках в левой части положительно. Левая часть неравенства возрастает с уменьшением r_0 . Начиная с некоторого значения r_0 , неравенство перестанет быть справедливым и окисление уже не будет самопроизволь-

ным. Чтобы защитить наночастицы от окисления, в этом случае надо уменьшать их размер. Правильный ответ — б). (2 очка)

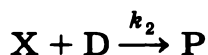
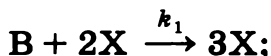
Задача 3.

Неустойчивые химические реакции

Вопрос	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	4.1	Всего	Баллы
Число очков	2	4,5	4	3	3	3	19,5	7

Многие химические реакции имеют неустойчивый характер. В зависимости от условий (концентрация, температура) такие реакции могут протекать в различных режимах: устойчивом, колебательном или хаотическом. Механизм большинства таких реакций включает автокаталитические элементарные стадии.

Рассмотрим механизм простой реакции, включающий автокаталитическую стадию:



(В и D — реагенты, X — интермедиат, P — продукт).

1.1. Напишите суммарное уравнение реакции, соответствующей этому двухстадийному механизму. Напишите кинетическое уравнение для X.

1.2. Выведите кинетическое уравнение этой реакции, используя квазистационарное приближение. Найдите:

порядок реакции по реагенту В,
порядок реакции по реагенту D,
суммарный порядок реакции.

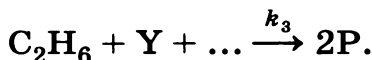
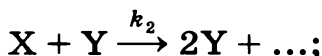
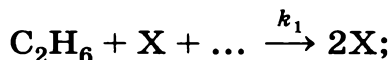
Пусть реакция протекает в открытой системе, причём вещества В и D постоянно добавляют в систему так, что их концентрации поддерживаются постоянными и равными друг другу: $[B] = [D] = \text{const}$.

2.1. Не решая кинетическое уравнение, нарисуйте кинетические кривые $[X](t)$ для случаев: 1) $[X]_0 > k_2/k_1$; 2) $[X]_0 < k_2/k_1$.

2.2. Не решая кинетическое уравнение, нарисуйте кинетическую кривую $[X](t)$ для случая, когда реакция протекает в закрытой системе, а начальные концентрации удовлетворяют следующим соотношениям:

$$[B]_0 = [D]_0, [X]_0 > k_2/k_1.$$

Гораздо более сложное кинетическое поведение присуще реакциям с несколькими интермедиатами. Рассмотрим упрощённый механизм холодного горения этана в кислороде:



При определённых условиях эта реакция протекает в колебательном режиме. Интермедиатами являются пероксид $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ и альдегид $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, а Р — стабильный продукт.

3.1. Определите вещества X, Y и P. Заполните пробелы в механизме реакции.

Поведение неустойчивых химических реакций часто определяется температурой, влияющей на значения констант скорости. В приве-

дённом выше механизме колебания концентраций возможны лишь при $k_1 \geq k_2$. Параметры уравнения Аррениуса были определены экспериментально (табл. 13).

Таблица 13

Номер стадии	A , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E_A , кДж/моль
1	$1,0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3,0 \cdot 10^{12}$	100

4.1. Какова наибольшая температура, при которой ещё возможны колебания? Ответ подтвердите расчётами.

РЕШЕНИЕ

1.1. Суммарное уравнение реакции:



Кинетическое уравнение для X:

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}]. \quad (1 \text{ очко})$$

1.2. В условиях квазистационарности:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{D}][\text{X}] = k_1[\text{B}][\text{X}]^2,$$

откуда

$$[\text{X}] = \frac{k_2[\text{D}]}{k_1[\text{B}]},$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_2^2[\text{D}]^2}{k_1[\text{B}]} \quad (3 \text{ очка})$$

Порядок реакции по D равен 2, по B равен –1; общий порядок — первый.

(0,5 очка за каждое правильное значение)

2.1. Начальная скорость реакции в открытой системе имеет вид

$$\frac{d[X]}{dt} = [B][X] (k_1[X] - k_2).$$

1) Если $[X]_0 > k_2/k_1$, то в любой момент времени $d[X]/dt > 0$, и концентрация X монотонно растёт.

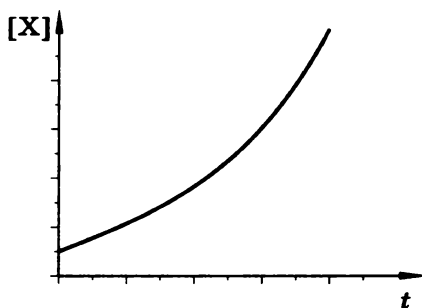


Рис. 20

2) Если $[X]_0 < k_2/k_1$, то в любой момент времени $d[X]/dt < 0$, и концентрация X монотонно убывает. Здесь возможны два типа кинетических кривых. Если $k_2/2k_1 < [X]_0 < k_2/k_1$, то на кинетической кривой будет наблюдаться точка перегиба.

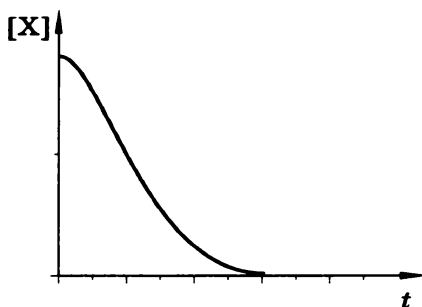


Рис. 21

Если же начальная концентрация мала, $[X]_0 < k_2/2k_1$, то концентрация X будет монотонно убывать вместе с её производной.

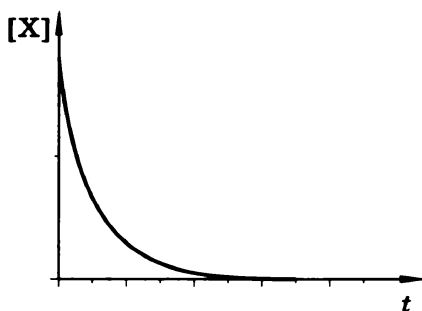


Рис. 22

(любая из двух кривых принималась как правильная). (2 очка)

2.2. Начальная скорость реакции в закрытой системе:

$$\begin{aligned}\frac{d[X]}{dt} &= k_1[B]_0[X]^2_0 - k_2[D]_0[X]_0 = \\ &= [B]_0[X]_0 (k_1[X]_0 - k_2) > 0.\end{aligned}$$

В начале реакции $[X]$ возрастает, однако она не может увеличиваться бесконечно и в конце концов возвращается к исходному значению, поскольку вторая реакция необратима.

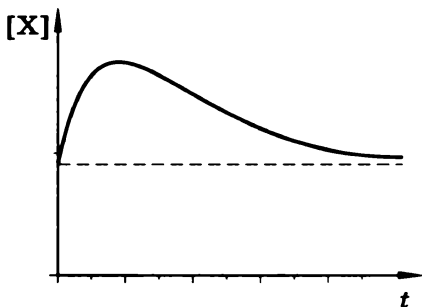
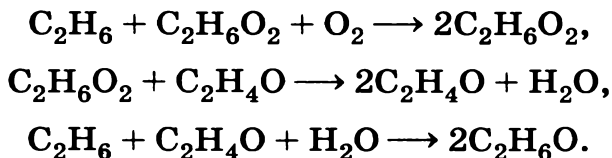


Рис. 23

(2 очка за максимум, 1 очко за правильное асимптотическое значение)

3.1. X — $C_2H_6O_2$, Y — C_2H_4O , P — C_2H_6O . Пропущенные вещества — O_2 и H_2O .



(0,5 очка за каждое из неизвестных веществ (X, Y, P, три пропущенных))

4.1. При наибольшей возможной температуре константы скорости равны:

$$\begin{aligned}A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) &= A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right), \\T &= \frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{R \ln \frac{A_2}{A_1}} = 354 \text{ К}.\end{aligned}$$

(1 очко за расчёт, 2 очка за правильное решение)

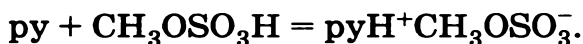
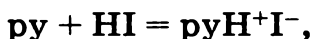
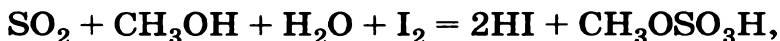
Задача 4.

Определение воды титрованием по Фишеру

Вопрос	1	2.1	2.2	2.3	3	4.1	4.2	4.3	Всего	Баллы
Число очков	1	1,25	1,75	2,25	1	2	1	2,25	12,5	8

Классическая методика определения воды по Фишеру включает в себя титрование раствора (или суспензии) анализируемого образца в метаноле метанольным раствором иода, содержащим избыток SO_2 и пиридин (C_5H_5N , py), — ре-

агентом Фишера. При титровании протекают следующие реакции:



Содержание иода обычно выражают в виде титра — количества мг воды, реагирующей с 1,00 мл раствора титранта (здесь и ниже обозначено T , мг/мл). Титр (T) определяют экспериментально, проводя титрование образца с известным содержанием воды. В качестве такого образца может выступать, например, какой-либо кристаллогидрат или стандартный раствор воды в метаноле.

В последнем случае необходимо учитывать, что сам метанол может содержать определённое количество воды.

Во всех расчётах используйте значения атомных масс с двумя знаками после запятой.

1. Иногда титрование воды проводят в пиридине без метанола. Как будет протекать реакция между I_2 , SO_2 и H_2O в этом случае? Приведите уравнение реакции с коэффициентами.

Рассчитайте значение титра раствора иода в каждом из указанных ниже случаев.

2.1. 12,20 мл раствора иода было использовано на титрование 1,352 г $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрата тартрата натрия).

2.2. Известное количество воды (21,537 г) поместили в мерную колбу на 1,000 л и затем довели до метки метанолом. Для титрования 10,00 мл полученного раствора потребовалось 22,70 мл реагента Фишера, в то время как на титрование 25,00 мл метанола потребовалось 2,20 мл этого же реагента Фишера.

2.3. 5,624 г воды разбавили метанолом до общего объёма 1,000 л (раствор **A**); 22,45 мл этого раствора затратили на титрование 15,00 мл реагента Фишера (раствор **B**). Затем смешали 25,00 мл метанола (такого же, как использованный выше для приготовления раствора **A**) и 10,00 мл раствора **B** и эту смесь оттитровали раствором **A**. На титрование пошло 10,79 мл этого раствора.

3. Неопытный аналитик попытался определить содержание воды в образце CaO при помощи реагента Фишера. Напишите уравнение(я) реакции(й), приводящей(их) к возможным ошибкам.

Для титрования 0,6387 г кристаллогидрата $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ было затрачено 10,59 мл реагента Фишера ($T = 15,46$ мг/мл).

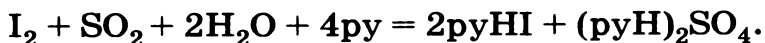
4.1. Какая(ие) другая(ие) реакция(и), кроме приведенных в условии задачи, может протекать при титровании этого образца? Приведите уравнения двух таких реакций.

4.2. Запишите полное уравнение реакции $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times x\text{H}_2\text{O}$ с реагентом Фишера.

4.3. Рассчитайте состав гидрата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x — целое число).

РЕШЕНИЕ

1. Уравнение реакции:



(1 очко; 0,75 очка,
если не учитывается образование солей py)

2.1. Расчёт значения T :

$$M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 230,05 \quad 2M(\text{H}_2\text{O}) = 36,04,$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,3520 \cdot 36,04 / 230,05 = \\ = 0,2118 \text{ г} = 211,8 \text{ мг.}$$

(1 очко за формулу)

$$T = 211,8 / 12,20 = 17,36 \text{ мг/мл.}$$

(0,25 очка за правильный результат
(с двумя знаками))

2.2. Расчёт значения T .

Объём раствора иода на 10 мл чистого CH_3OH равен $2,20 \cdot 10,00 / 25,00 = 0,88 \text{ мл.}$

(0,5 очка за правильную формулу
при титровании чистого метанола)

$$T = 21,537 \cdot 0,01 \cdot 10^3 / (22,70 - 0,88) = \\ = 9,87 \text{ мг/мл.}$$

Более точный расчёт

10,00 мл раствора содержат

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = (1000 - 21,5) \cdot 10,00 / 1000 = 9,785 \text{ мл.}$$

Объём раствора иода на 9,785 мл чистого CH_3OH равен $2,20 \cdot 9,785 / 25,00 = 0,86 \text{ мл.}$

$$T = 21,537 \cdot 0,01 \cdot 10^3 / (22,70 - 0,86) = \\ = 9,86 \text{ мг/мл.}$$

(1 очко за формулу при титровании воды:
0,5 очка, если 0,88 не вычитается)

$$T = 9,87 \text{ мг/мл.}$$

(0,25 очка за правильный результат)

2.3. Расчёт значения T .

Способ 1

Пусть 1 мл CH_3OH содержит x мг H_2O , тогда 1 мл А содержит $((1,000 - 0,006) \cdot x + 5,624)$ мг H_2O .

$$15,00 \cdot T = 22,45 \cdot (0,994 \cdot x + 5,624) \\ \text{(первое титрование),}$$

$$10,00 \cdot T = 25,00 \cdot x + 10,79 \cdot (0,994 \cdot x + 5,624) \\ (\text{второе титрование}).$$

Следовательно, $x = 1,13$ мг/мл, $T = 10,09$ мг/мл (10,10 без учёта множителя 0,994).

Способ 2

Пусть y мл В потрачено на титрование воды, содержащейся в 1 мл CH_3OH . Тогда

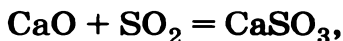
$$T = \frac{22,45 \cdot 5,624}{15,00 - 22,45 \cdot 0,994 \cdot y} \quad (\text{первое титрование}) = \\ = \frac{10,79 \cdot 5,624}{10,00 - 25,00y - 10,79y} \quad (\text{второе титрование}).$$

Отсюда, $y = 0,1116$, $T = 10,10$ мг/мл:

$T = 10,09$ мг/мл (10,10 без учёта множителя 0,994).

(2 очка за правильные формулы (с учётом фактора 0,994 или без него) и 0,25 очка за правильный расчёт (10,10 или 10,09))

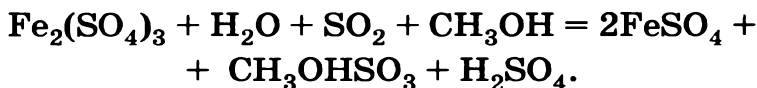
3. Уравнения реакций:



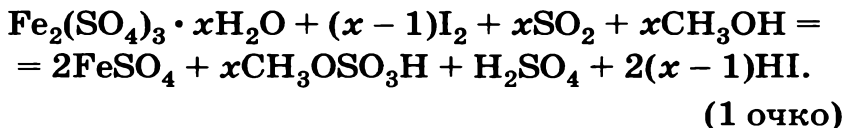
(Вместо CaO допускается Ca(OH)_2 .)

(1 очко за любое правильное уравнение)

4.1. Уравнения реакций в молекулярной или ионной форме:



(1 очко за любое правильное уравнение)

4.2. Уравнения реакций:**4.3. Расчёт состава кристаллогидрата:**

$$M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 399,9 + 18,02x,$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{г}) = \frac{0,6387 \cdot 18,02x}{399,9 + 18,02x}, \quad (1 \text{ очко})$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{г}) =$$

$$= 10,59 \text{ мл} \cdot 15,46 \text{ мг/мл} \cdot 0,001 \text{ г/мг} \cdot \frac{x}{x-1},$$

(1 очко)

$$0,1637 \cdot (399,9 + 18,02x) = 11,51x - 11,51;$$

$$x = 8,994.$$

Формула: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $x = 9$.

(0,25 очка за правильный ответ)

Задача 5.**Загадочная смесь (органическая угадка)**

Вопрос	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	3.1	3.2	Всего	Баллы
Число очков	5	5	10	30	10	10	5	75	7,5

Эквимольная смесь **X** трёх бесцветных органических жидкостей **A**, **B**, **C** при нагревании в воде, содержащей каталитические количества соляной кислоты, даёт после отделения воды только смесь уксусной кислоты и этанола в молярном соотношении 1 : 2, которая не содержит других компонентов. Если добавить к этой смеси каталитическое количество (1—2 капли) серной кислоты, то после долгого кипячения с об-

ратным холодильником можно с 85% -м выходом получить летучую жидкость **D** с приятным запахом. Соединение **D** не идентично ни одному из веществ **A**, **B**, **C**.

1.1. Изобразите структуру вещества **D**.

1.2. К какому классу органических соединений относится **D**?

1.3. Даже если кипячение продолжается вдвое дольше, выход **D** не превышает 85%. Рассчитайте ожидаемый выход **D**, если в реакции была использована смесь этанола и уксусной кислоты в молярном соотношении 1 : 1. Считайте, что: а) объём смеси не меняется в ходе реакции; б) всеми сопутствующими факторами (эффект растворителя, неаддитивность объёмов, изменение температуры) можно пренебречь. Если вы не можете точно рассчитать выход, укажите, будет ли он: а) таким же (85%); б) больше 85%; в) меньше 85%.

¹H ЯМР спектры соединений **A**, **B**, **C** очень похожи и все содержат синглет, триплет и кватер с отношением интегральных интенсивностей 1 : 3 : 2.

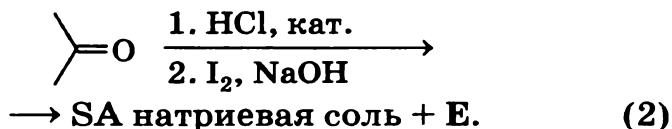
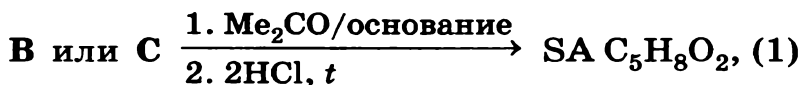
Смесь **X** подвергли щелочному гидролизу. При этом **A** не вступило в реакцию, и его отделили. Подкисление и непродолжительное кипячение полученного после гидролиза раствора дало смесь уксусной кислоты и этанола в молярном соотношении 2 : 3; в ходе кипячения происходило выделение газа.

Та же самая смесь **X** (3,92 г) была растворена в диэтиловом эфире и подвергнута гидрированию в присутствии Pd на активированном угле. При этом было поглощено 0,448 л (при н. у.) водорода, но после завершения реакции **A** и **C** были выделены в неизменном виде (общей массой 3,22 г), а в оставшемся растворе не было обнаружено никаких других органических веществ, кроме диэтилового эфира.

2.1. Определите и изобразите структуры **A**, **B** и **C**.

2.2. Какие промежуточные соединения образуются при кислотном гидролизе **C** и щелочном гидролизе **B**?

Реакция как **B**, так и **C** с ацетоном в присутствии основания с последующим подкислением HCl и небольшим нагреванием даёт одно и то же вещество, сенециовую кислоту, широко распространённую в природе. Также сенециовая кислота может быть получена из ацетона обработкой концентрированной HCl с последующим окислением продукта реакции иодом в щелочной среде. В последней реакции, помимо натриевой соли сенециовой кислоты, образуется тяжёлый жёлтый осадок **E** (см. схему реакции 2).

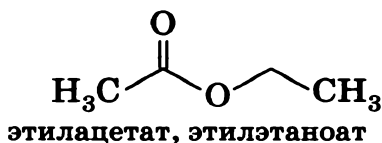


3.1. Определите структуру натриевой соли сенециовой кислоты и нарисуйте схему реакций её получения из ацетона.

3.2. Изобразите структуру **E**.

РЕШЕНИЕ

1.1. Структура продукта **D**



Любая структурная формула или сокращённая запись ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$). Общепринятые сокращения для радикалов (Me , Et , Ac) или систе-

матические названия ИЮПАК также приемлемы. (5 очков)

1.2. D принадлежит к классу сложных эфиров. (5 очков)

1.3. Ожидаемый выход D.

Утверждение, что реакция находится в равновесии. (1 очко)

Ответ на качественный вопрос: меньше, чем 85%. (2 очка)

Количественная оценка может быть сделана путём расчёта в предположении, что реакция находится в равновесии, а также полагая, что константа равновесия не зависит от температуры и состава реакционной смеси:

$$K = \frac{[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOH}][\text{EtOH}]} = \frac{(0,85)^2}{0,15 \cdot 1,15} = 4,2.$$

Расчёт выхода при соотношении реагентов 1 : 1 даёт значение 67%.

(10 очков)

Если выход рассчитан с точностью $67 \pm 1\%$.

2.1. Структуры A, B и C.

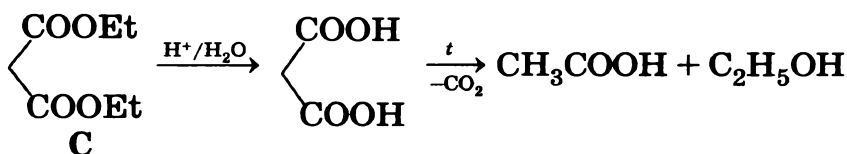
 <p>$\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$ триэтилортоацетат, 1,1,1-триэтоксиэтан</p>	 <p>этоксияцетилен, этинилэтиловый эфир</p>	 <p>$\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$ диэтилмалонат</p>
A	B	C

(каждая правильная структура или однозначное линейное представление 10 очков.

Систематическое название вместо структуры 5 очков)

2.2. а) Промежуточное вещество при гидролизе диэтилмалоната — малоновая кислота.

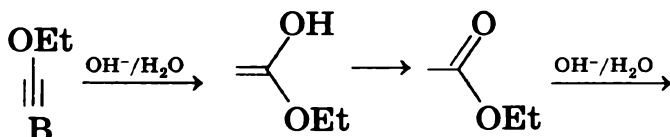
(5 очков)



Также принимается моноэтилмалонат.

(2 очка)

б) Гидролиз этоксиацетилен начинается с присоединения гидроксигруппы к тройной связи с образованием неустойчивой енольной формы этилацетата, в который эта форма мгновенно превращается:



(любая форма этилацетата — 5 очков)

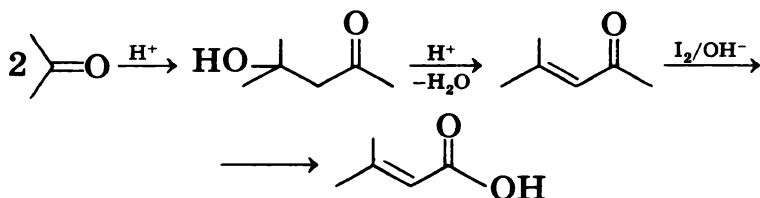
Гидролиз простого эфира (очень прочная связь) с образованием гидроксиацетилен или любого продукта его превращений невозможен.

(0 очков)

3.1. Структура сенециовой кислоты.

Синтез из ацетона включает альдольную конденсацию, дегидратацию и последующую иодоформную реакцию.

(3 очка)



(только структура сенециовой кислоты — 4 очка, структура вместе со схемой синтеза — 10 очков)

3.2. Структура Е.

Иодоформ, трийодометан, CHI_3 . (5 очков)

Задача 6.

Силикаты как основа земной коры

Вопрос	1.1	1.2	2.1	2.2	2.3	2.4	3.1	3.2	Всего	Баллы
Число очков	3	9	2	2	3	10	5	3	37	7

Оксид кремния и производные от него вещества — силикаты — составляют около 90% веществ земной коры. Производным оксида кремния является и замечательный материал — стекло. Никто точно не знает, как именно было открыто стекло. Существует красивая история о финикийских морях, которые случайно сплавляли морской кварцевый песок с кальцинированной содой. Возможно, финикийцы открыли и секрет «жидкого стекла» (ЖС) — растворимого в воде метасиликата натрия (Na_2SiO_3).

1.1. Водный раствор ЖС раньше использовали в качестве канцелярского клея. Напишите общее ионное уравнение реакции, ответственной за способность ЖС застывать на воздухе.

Гидролиз ЖС в воде позволяет получить коллоидный раствор кремниевой кислоты.

1.2. Изменяют ли перечисленные ниже процессы кислотность раствора?

- а) протонирование ортосиликат-ионов приводит к образованию Si—OH -групп;

б) образование гидратированных анионов $[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$;

в) поликонденсация ортосиликат-ионов, приводящая к образованию связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$?

Напишите общие ионные уравнения реакций, соответствующие этим процессам.

Структура частиц, содержащихся в водных растворах силикатов, весьма сложна. Однако можно выделить главный структурный элемент всех частиц — тетраэдр ортосиликата (SiO_4^{4-} , 1):



(1)

Для иона $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$, встречающегося в водных растворах силикатов:

2.1. Определите заряд (n).

2.2. Определите число атомов кислорода, связывающих смежные тетраэдры.

2.3. Изобразите структуру иона, соединив несколько тетраэдров (1). Учтите, что любые смежные тетраэдры имеют одну общую вершину.

Заряженные монослои состава $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ встречаются в каолините (глине).

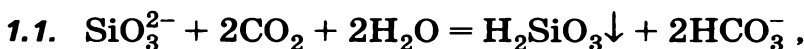
2.4. Используя тот же подход, что и в пунктах 2.1—2.3, изобразите фрагмент слоистой структуры, соединив 16 тетраэдров (1). Учтите, что 10 тетраэдров имеют общие вершины с 2 соседями каждый, а остальные 6 имеют общие вершины с 3 соседями каждый.

При помещении в водный раствор ЖС соли переходных металлов образуют причудливые «деревья», окрашенные в цвет соответствующей соли переходного металла. Например, кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образуют «деревья» голубого цвета, а кристаллы $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — «деревья» зелёного цвета.

3.1. Определите pH 0,1 М водного раствора сульфата меди при 25 °С, считая, что его гидролиз протекает только в малой степени. Используйте значение первой константы кислотности $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $K_a^1 = 1 \cdot 10^{-7}$ М.

3.2. Напишите уравнение реакции между водным раствором CuSO_4 и метасиликатом натрия (ЖС). Примите во внимание значения pH водных растворов этих солей.

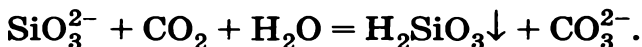
РЕШЕНИЕ



или



или

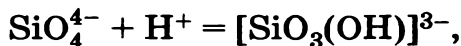


(3 очка максимум; 2 очка, если в любой форме записана кремниевая кислота; 1 очко, если уравнение включает карбонат или гидрокарбонат-ионы без кремниевой кислоты.)

1.2. а) Да. Протонирование ортосиликат-ионов, приводящее к образованию Si—OH-групп:



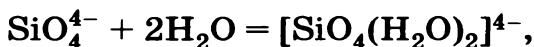
или



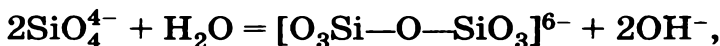
или



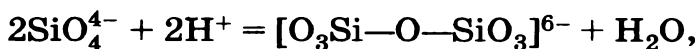
б) Нет. Образование гидратированных анионов $[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$:



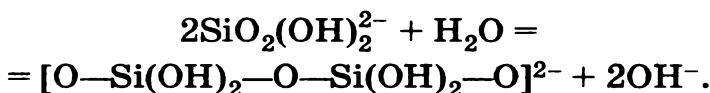
в) Да. Поликонденсация ортосиликат-ионов, приводящая к образованию связей Si—O—Si:



или



или



(9 очков максимум;

2 очка за каждое верное уравнение реакции;

1 очко за каждый правильный ответ

«Да» или «Нет»)

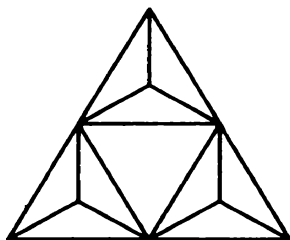
2.1. $n = 6$ (с учётом степеней окисления кремния (+4) и кислорода (−2), или из анализа структуры с учётом заряда ортосиликат-иона (−4)).

(2 очка максимум)

2.2. $\text{Si}_3\text{O}_9 = 3[\text{SiO}_4] - 3\text{O}$, т. е. три смежных тетраэдра связаны через три атома кислорода.

(2 очка максимум)

2.3.



(3 очка максимум)

Рис. 24

2.4. Расчёты:

$m = 4$ (с учётом степеней окисления кремния (+4) и кислорода (−2) или из анализа структуры с учётом заряда ортосиликат-иона (−4)).

$\text{Si}_4\text{O}_{10} = 4[\text{SiO}_4] - 6\text{O}$, т. е. формула тетраэдра в этом случае $\text{SiO}_{2,5}$: один атом кислорода при-

надлежит самому тетраэдру, а остальные 3 принадлежат одновременно двум тетраэдрам. Это возможно, если основания тетраэдров находятся в одной плоскости, а сами тетраэдры соединены друг с другом через вершины оснований.

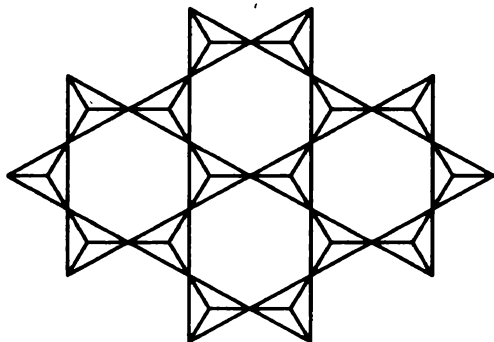
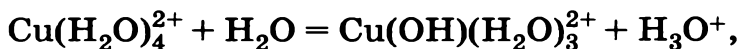


Рис. 25

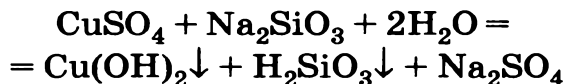
(2 очка за определение заряда; 3 очка за определение числа кислородных мостиков; 5 очков за правильную структуру)

3.1. $\text{pH} = 4,0$.

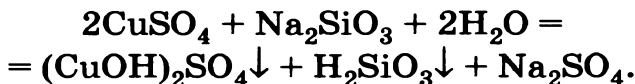


$$[\text{H}^+] \approx (cK_a^1)^{1/2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 4,0.$$

3.2.



или



Эти уравнения описывают взаимный гидролиз солей меди и кремниевой кислоты. Данный вывод следует из предыдущих частей задачи:

п. 1.: pH раствора метасиликата натрия выше 7,0;

п. 3.1.: pH раствора сульфата меди ниже 7,0.

(3 очка)

Задача 7.

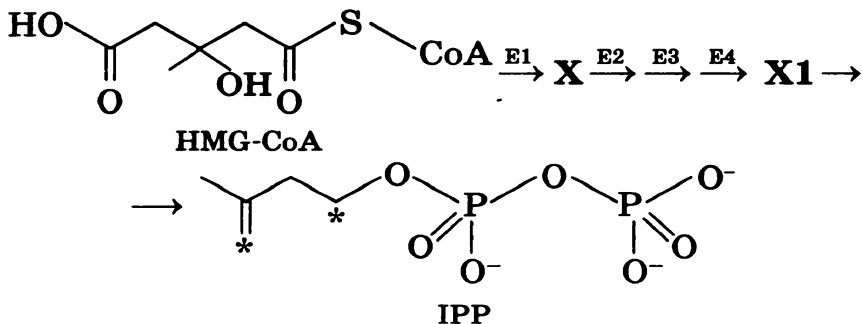
**Атеросклероз и интермедиаты
в биосинтезе холестерина**

Вопрос	1.1	1.2	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	Всего	Баллы
Число очков	12	12	5	12	7	8,5	16	72,5	7,5

Холестерин — широко распространённый в природе липид. Нарушение его метаболизма ведёт к атеросклерозу и связанным с ним заболеваниям.

Вещества **X** и **Y** являются ключевыми интермедиатами в биосинтезе холестерина у животных.

X — оптически активная монокарбоновая кислота, состоящая из атомов трёх элементов. В организме она образуется из (*S*)-3-гидрокси-3-метилпентандиоил-кофермента **A** (HMG-CoA). Эта реакция катализируется ферментом **E1** и не включает воду в качестве субстрата. Затем **X** метаболизируется в **X1** в результате трёхстадийного процесса, протекающего под действием ферментов **E2**, **E3**, **E4**, которые катализируют реакции одного и того же (и только одного) типа. Наконец, **X1** спонтанно (неферментативно) разлагается с образованием изопентенилпирофосфата (3-метилбут-3-енилдифосфата, **IPP**) и неорганических продуктов:



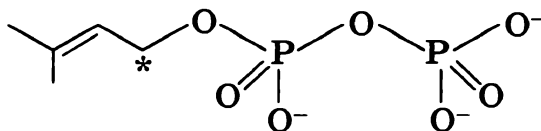
1.1. Выберите тип(ы) реакции(й), катализируемой(ых) E1 и E3.

Тип реакции

1. Дегидрирование.
2. Декарбоксилирование.
3. Дефосфорилирование.
4. 4-Электронное восстановление.
5. Образование восстановленной формы кофермента А (CoA-SH).
6. Монофосфорилирование.
7. Окисление гидроксильной группы как третья стадия цикла β -окисления HMG-CoA.

1.2. Изобразите структуру **X** с учётом стереохимии и укажите абсолютную конфигурацию (*R* или *S*) стереоцентра.

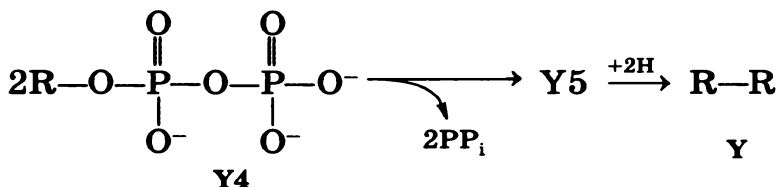
Y — ненасыщенный ациклический углеводород. При восстановительном озоноллизе он даёт смесь трёх органических соединений **Y1**, **Y2** и **Y3** в молярном соотношении 2 : 4 : 1. **Y** образуется в результате серии последовательных конденсаций двух изомерных соединений: **IPP** и диметилаллилпирофосфата (3-метилбут-2-енилдифосфата, **DAP**) с последующим восстановлением двойной связи в конечном продукте конденсаций **Y5**. Атомы углерода в **IPP** и **DAP**, участвующие в образовании C—C-связи в процессе биосинтеза **Y**, отмечены звёздочкой.



DAP

2.1. Приведите общее уравнение реакции восстановительного озоноллиза **DAP**, если в качестве восстановителя использован диметилсульфид.

Конечный продукт конденсации (углеводород **Y5**) образуется в результате соединения двух углеводородных остатков (**R**) интермедиата **Y4**:



В ходе каждой реакции конденсации (за исключением предыдущей реакции) на 1 моль продукта выделяется 1 моль пирогосфата.

2.2. Определите брутто-формулу **Y**, если известно, что **Y2** и **Y3** содержат 5 и 4 атома углерода соответственно.

2.3. Рассчитайте количество молекул IPP и DAP, необходимых для получения одной молекулы **Y5**, если известно, что все атомы углерода изомерных пирогосфатов входят в состав **Y**.

2.4. Изобразите структуру продукта конденсации одной молекулы IPP и одной молекулы DAP (в образовании C—C-связи участвуют только атомы углерода, отмеченные звёздочкой), если известно, что последующий восстановительный озонолиз этого вещества даёт **Y1**, **Y2** и ещё один продукт, содержащий фосфор.

Единственная двойная связь, которая подвергается восстановлению при превращении **Y5** в **Y**, образуется в результате реакции, указанной на последней схеме уравнения реакции. Все двойные связи в **Y** и **Y4** имеют *транс*-конфигурацию.

2.5. Изобразите структуры **Y** и **Y4** с указанием стереохимии.

РЕШЕНИЕ

1.1. **E2—E4** катализируют один и тот же (и только один) тип реакций. Единственная реакция, которая может быть осуществлена три раза подряд, — монофосфорилирование (все остальные типы реакций несовместимы, либо с продуктами, либо с реагентами). Это также подтверждается присутствием остатка пирогосфата в **IPR** и образованием неорганических продуктов (включая неорганический фосфат) при спонтанном разложении **X1**.

X — монокарбоновая кислота, состоящая из атомов трёх элементов: углерода, водорода и кислорода. Она не может содержать ни серу, присутствующую в **CoA**, ни фосфор, который входит в состав интермедиатов на пути от **HMG-CoA** к **IPR** или присутствует в **CoA**. Таким образом, **E1** катализирует негидролитическое удаление **CoA** из **HMG-CoA** и не участвует в фосфорилировании. Поскольку вода не является субстратом в этой реакции, выделение **CoA** должно быть сопряжено с другой реакцией, в которой участвует карбоксильная группа, этерифицированная в **HMG-CoA**. Единственный возможный вариант — четырёхэлектронное восстановление до гидроксильной группы. **E1** не может катализировать дегидратацию, так как **X** оптически активен, а удаление воды приведёт к потере хирального центра. Декарбоксилирование исключается, так как **X** — кислота и должна содержать карбоксильную группу. Окисление третичной гидроксогруппы в **HMG-CoA**, согласно механизму β -окисления,

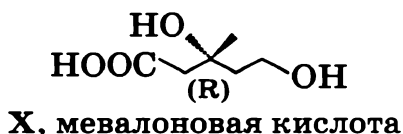
невозможно. Дополнительным свидетельством в пользу выбранного варианта служит то, что карбоксильная группа, участвовавшая в образовании тиоэфирной связи, присутствует как остаток гидроксильной группы в IPR. Итак:

E1: 4, 5; E3: 6.

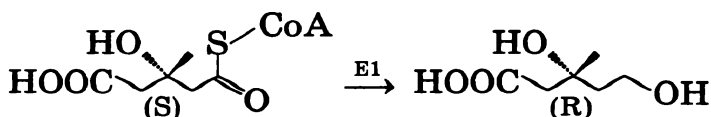
(E1: 9 очков за два правильных ответа.

4 очка, если дан только один ответ и он правильный; 4 очка, если даны два правильных и один неправильный ответ; 0 очков, если дан только один правильный и любое число неправильных ответов; 0 очков, если дано больше трёх вариантов ответа. E3: 3 очка за единственный правильный вариант, 0 очков во всех остальных случаях. Максимум 12 очков)

1.2. Исходя из типов реакций, катализируемых E1, и конфигурации стереоцентра в HMG-CoA, структура X имеет вид:

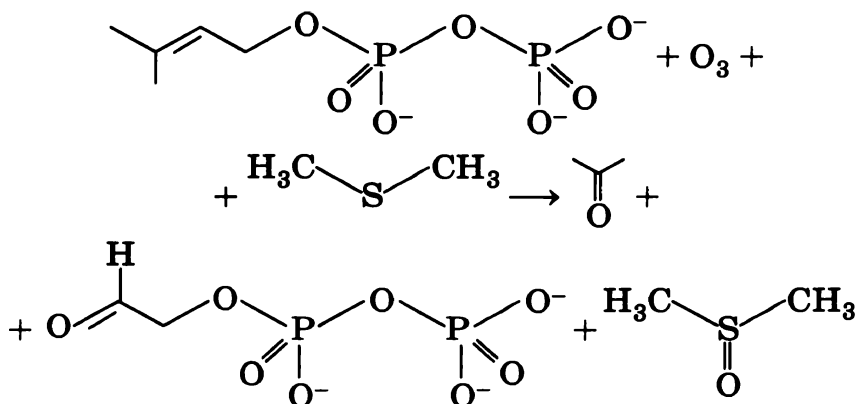


Заметьте, что абсолютная конфигурация хирального центра меняется в процессе метаболизма HMG-CoA в мевалоновую кислоту из-за изменения приоритета заместителей.



(8 очков за правильную структурную формулу; 4 очка за правильную стереохимию (только в случае правильной структуры и указания R-изомера). Максимум 12 очков)

2.1. Уравнение реакции восстановительного озонлиза:



(4,5 очка за продукты (по 1,5 очка), 0,5 очка за правильные коэффициенты в уравнении реакции. Всего 5 очков)

2.2. Молекула DAP содержит только один атом углерода, который может участвовать в образовании C—C-связи в процессе биосинтеза Y. Независимо от того, как фрагмент этой молекулы входит в состав Y, озонлиз этого фрагмента даёт диметилкетон (ацетон) (см. реакцию озонлиза DAP в 2.1). Таким образом, ацетон — это Y1, так как он содержит 3 атома углерода (Y2 и Y3 содержат 5 и 4 атома углерода соответственно). Учитывая молярное соотношение между продуктами озонлиза, находим:

$$\begin{aligned}
 n_Y(\text{C}) &= 2 \cdot n_{Y1}(\text{C}) + 4 \cdot n_{Y2}(\text{C}) + n_{Y3}(\text{C}) = \\
 &= 2 \cdot 3 + 4 \cdot 5 + 4 = 30,
 \end{aligned}$$

где Y — ациклическая молекула, поэтому остатки DAP могут находиться только на концах цепи. Y имеет только два конца, так как IPP содержит только два атома углерода, участвующих в продолжении цепи (а для разветвлённой молекулы необходимо как минимум три таких

атома). Поскольку восстановительный озonoлиз одной молекулы **Y** даёт две молекулы ацетона, **Y** содержит 30 атомов углерода.

Чтобы определить число атомов водорода, необходимо посчитать число двойных связей в **Y**. Образование каждой двойной связи уменьшает число атомов водорода на 2 по сравнению с суммой числа атомов в реагентах. Отношение **Y** к сумме продуктов озonoлиза равно 1 : 7 (2 + 4 + 1), что соответствует 6 двойным связям в **Y**. Тогда, отталкиваясь от общей формулы алканов, находим:

$$\begin{aligned}n(\text{H}) &= 2 \cdot n_{\text{Y}}(\text{C}) + 2 - 2 \cdot n_{\text{C}=\text{C}} = \\&= 30 \cdot 2 + 2 - 6 \cdot 2 = 50.\end{aligned}$$

Формула **Y** (сквалена) — $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$.

Число атомов углерода — 30.

Число атомов водорода — 50.

Молекулярная формула **Y** — $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$.

(8 очков за правильный ход расчёта молекулярной формулы; 4 очка за правильную формулу. Всего 12 очков)

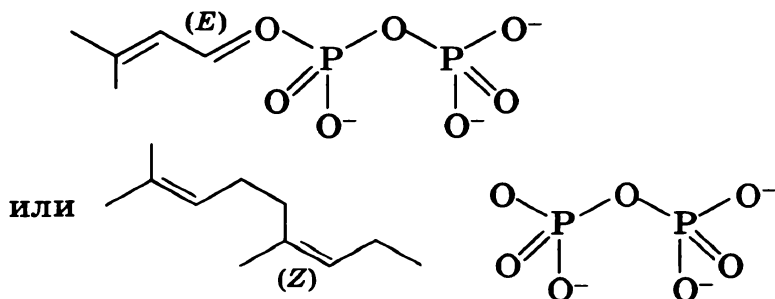
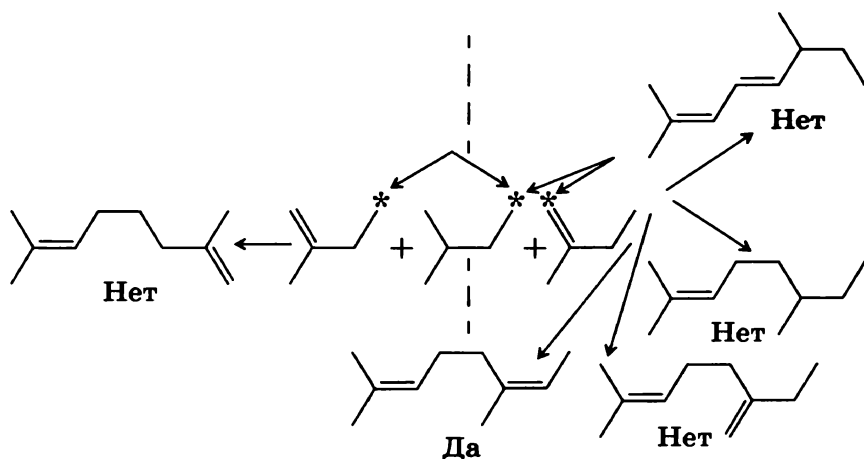
2.3. IPP и DAP — структурные изомеры, каждый из них содержит 5 атомов углерода. Поскольку все атомы углерода этих веществ входят в состав **Y**, можно рассчитать общее число молекул **IPP** и **DAP**, необходимых для синтеза **Y**:

$$n(\text{IPP и DAP}) = n_{\text{Y}}(\text{C}) / 5 = 30 / 5 = 6.$$

Число молекул **DAP** было определено раньше, оно равно 2. Следовательно, необходимо 4 молекулы **IPP**.

(3,5 очка за расчёт общего числа молекул **DAP** и **IPP**; 3,5 очка за правильное число молекул **DAP** и **IPP**)

2.4. Все возможные комбинации, которые не изменяют углеводородного скелета, приведены ниже (пирофосфаты не показаны). Две группы продуктов, которые отличаются атомами углерода, участвующими в связывании, разделены пунктирной линией. Фрагменты IPP должны быть присоединены к DAP так, чтобы озонлиз продукта давал Y2, содержащий 5 атомов углерода. Только один вариант возможен, если не рассматривать стереохимию. Если учитывать стереохимические детали, возможны два варианта:

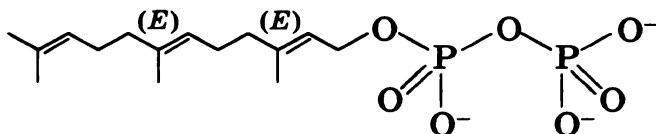


Верхний изомер — пирофосфат геранила.

(8,5 очков за правильную структуру; 2,5 очка, если озонлиз продукта даёт ацетон, но не

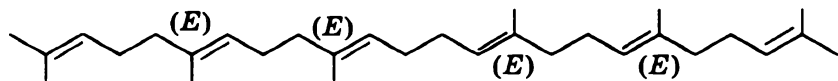
даёт соединения с 5 атомами углерода; 2,5 очка, если озонлиз продукта даёт соединение с 5 атомами углерода, но не даёт ацетона; 0 очков за любой другой вариант ответа)

2.5. Из реакции соединения видно, что Y4 содержит 15 атомов углерода или 1 фрагмент DAP и 2 фрагмента IPP, причём последние присоединены к первому последовательно. Важно отметить, что Y3 не может входить в два углеводородных остатка, происходящих из Y4, так как Y3 образуется в результате озонлиза в соотношении 1 : 1 к Y. Таким образом, геранилфосфат — интермедиат при синтезе Y (все двойные связи — в *транс*-конфигурации). Присоединение следующего фрагмента IPP к геранилфосфату приводит к образованию продукта, дающего при озонлизе 1 молекулу Y1 и 2 молекулы Y2. Таким образом, структура Y4 со стереохимической информацией имеет вид:



Y4, фарнезил пирофосфат

Объединяя два углеводородных фрагмента Y4 и учитывая, что двойная связь между ними восстанавливается, находим структуру Y:



Y, сквален

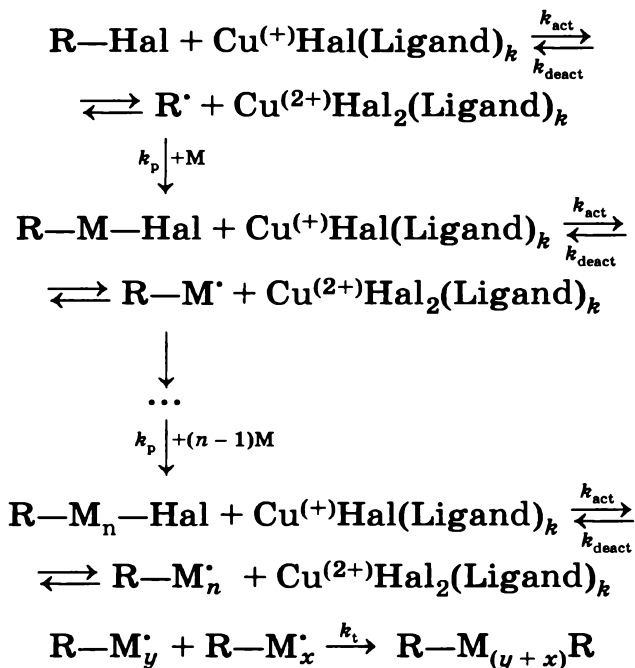
(16 очков максимум; 9 очков за фарнезил пирофосфат (6,5 очков за правильную структуру и 2,5 очка за правильную стереохимию). 7 очков за сквален (5 очков за правильную структуру и 2 очка за правильную стереохимию))

Задача 8.

ATRP открывает путь к новым полимерам

Воп- рос	1.1	1.2	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	3.4	Все- го	Бал- лы
Чис- ло очков	8	9	5	11	14	16,5	12	10	13,5	99	8

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization — радикальная полимеризация с переносом атома) — один из наиболее перспективных новых подходов к синтезу полимеров. Эта модификация радикальной полимеризации основана на окислительно-восстановительной реакции органических галогенсодержащих соединений с комплексами переходных металлов, в частности Cu(I). Процесс можно описать следующей схемой (M — мономер, Hal — галоген):



Константы скорости реакции имеют следующие обозначения: k_{act} — все реакции активации, k_{deact} — все реакции обратимой деактивации, k_p — развитие цепи, k_t — необратимый обрыв цепи.

1.1. Запишите выражения для скоростей элементарных стадий ATRP: активации (v_{act}), деактивации (v_{deact}), развития (v_p) и обрыва цепи (v_t). Запишите общее уравнение, считая, что в реакцию вступает только один галогенид $R'-\text{Hal}$ (где R' обозначает $R-$ или $R-\text{M}_n-$).

Считайте, что общее число полимерных цепей равно числу молекул инициатора, а также что в каждый момент времени на всём протяжении полимеризации все цепи имеют одинаковую длину.

1.2. Сравните скорость дезактивации со скоростями элементарных стадий ATRP.

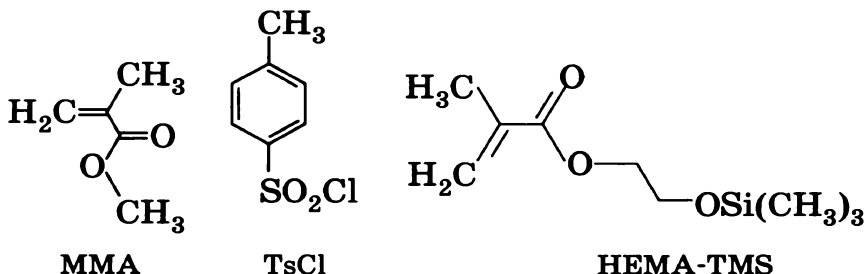
Зависимость концентрации мономера ($[M]$) от времени реакции (t) для ATRP такова:

$$\ln \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right) = -k_p \cdot [R] \cdot t,$$

где $[M]_0$ — начальная концентрация мономера, k_p — константа скорости роста цепи, $[R]$ — концентрация активных радикалов.

Для получения образца полимера с помощью ATRP были смешаны каталитические количества CuCl и органического лиганда (L) и 31,0 ммоль мономера (метилметакрилата, или MMA). Реакцию инициировали путём добавления 0,12 ммоль тозилхлорида (TsCl). Полимеризацию проводили в течение 1400 с. Значение k_p

равно $1616 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а стационарная концентрация радикалов равна $176 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.



2.1. Рассчитайте массу (m) полученного полимера.

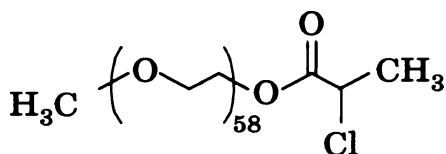
В другом эксперименте время полимеризации MMA изменили (все остальные условия реакции остались прежними). Масса полученного полимера равна 0,73 г. Затем к смеси добавили 23,7 ммоль 2-триметилсилокси-этилметакрилата (HEMA-TMS) и продолжали полимеризацию ещё в течение 1295 с. Реакционная способность MMA и HEMA-TMS одинакова в условиях проведения реакции.

2.2. Рассчитайте степень полимеризации (DP) полученного полимера.

2.3. Изобразите структуру полученного полимера (включая концевые группы), обозначив звенья MMA и HEMA-TMS буквами **A** и **B** соответственно. Если необходимо, для представления структуры сополимеров используйте следующие обозначения: block (блок-сополимер), stat (статистический), alt (чередующийся), grad (градиентный), graft (привитой). Например, $(A_{65}\text{-graft-C}_{100})\text{-stat-B}_{34}$ означает, что цепи полимера **C** привиты к звеньям **A** в статистическом сополимере **A** и **B**.

ATRP была использована для синтеза двух блок-сополимеров, P1 и P2. Один из блоков в обоих сополимерах был одинаков и синтезирован из моно-2-хлорпропионил-полиэтилен-

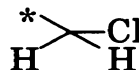
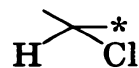
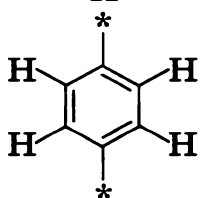
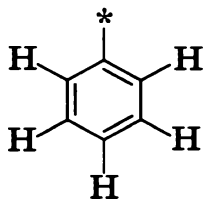
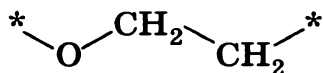
оксида, использованного в качестве макроинициатора:



Второй блок в P1 состоял из звеньев стирола (C), а в P2 — из звеньев *пара*-(хлорметил)-стирола (D).

^1H ЯМР-спектры макроинициатора, P1 и P2 представлены ниже. Интегральные интенсивности характеристических сигналов приведены в таблице на рисунке 26.

3.1. Отнесите сигналы в ^1H ЯМР-спектрах к структурным фрагментам, приведённым ниже.



3.2. Определите мольные доли звеньев C и D и молекулярные массы P1 и P2.

3.3. Напишите все возможные уравнения реакций активации, протекающих при синтезе P1 и P2. Вы можете использовать символ R для обозначения любой не изменяющейся части макромолекулы, но при этом должны указать, какая структура ей соответствует.

3.4. Нарисуйте структуру P1 и одну из возможных структур P2, изображая цепь полиэтиленоксида волнистой линией и обозначая звенья мономеров буквами **C** и **D** соответственно.

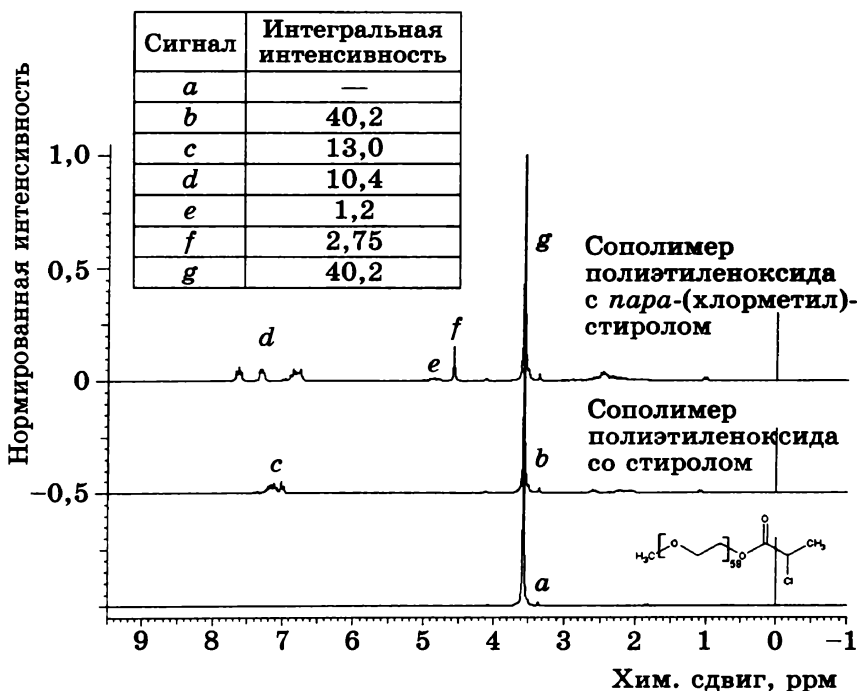


Рис. 26

РЕШЕНИЕ

1.1. Выражения для скоростей элементарных стадий ATRP: активации (v_{act}), деактивации (v_{deact}), роста (v_p) и обрыва (v_t).

$$v_{\text{act}} = k_{\text{act}} \cdot [\text{R-Hal}] \cdot [\text{CuHal}(\text{Ligand})_k]. \quad (2 \text{ очка})$$

$$v_{\text{deact}} = k_{\text{deact}} \cdot [\text{R}] \cdot [\text{CuHal}_2(\text{Ligand})_k]. \quad (2 \text{ очка})$$

$$v_p = k_p \cdot [\text{R} \cdot \text{M}]. \quad (2 \text{ очка})$$

$$v_t = 2k_t \cdot [\text{R}]^2. \quad (2 \text{ очка})$$

1.2. Сравнение скоростей элементарных стадий ATRP. Так как все цепи растут с равной скоростью, процесс происходит как живая полимеризация. Живая радикальная полимеризация возможна, только если концентрация активных радикалов мала, чтобы не происходил перенос или обрыв цепи. Поэтому

$$v_{\text{deact}} \gg v_{\text{act}}. \quad (3 \text{ очка})$$

Доля активных радикалов должна быть мала, поэтому равновесие сдвинуто в сторону неактивных частиц.

$$v_{\text{deact}} \gg v_p. \quad (3 \text{ очка})$$

Рост цепи должен быть значительно медленнее деактивации, чтобы цепи росли с равной скоростью.

$$v_{\text{deact}} \gg v_t. \quad (3 \text{ очка})$$

Обрыв не происходит, так как общее число полимерных цепей постоянно и равно числу молекул инициатора.

2.1. Расчёт массы (m) полученного полимера.

Способ 1

$$[\text{M}] = [\text{M}]_0 \exp(-k_p [\text{R}^\cdot] t)$$

$$\text{или } n(\text{ММА}) = n_0(\text{ММА}) \exp(-k_p [\text{R}^\cdot] t). \quad (1 \text{ очко})$$

Количество мономера ММА, оставшегося после полимеризации в течение 1400 с:

$$\begin{aligned} 31,0 \cdot \exp(-1616 \cdot 1,76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = \\ = 20,8 \text{ ммоль}. \end{aligned} \quad (2 \text{ очка})$$

Количество мономера, израсходованного в процессе полимеризации:

$$31 - 20,8 = 10,2 \text{ ммоль.} \quad (1 \text{ очко})$$

Масса полученного полимера:

$$\begin{aligned} m &= \Delta n(\text{MMA}) \cdot M(\text{MMA}) = \\ &= (10,2/1000) \cdot 100,1 = 1,03 \text{ г.} \quad (1 \text{ очко}) \end{aligned}$$

Способ 2

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p[R^\cdot]t)$$

или

$$n(\text{MMA}) = n_0(\text{MMA}) \exp(-k_p[R] \cdot t). \quad (1 \text{ очко})$$

Количество мономера MMA, израсходованного в течение 1400 с полимеризации:

$$\begin{aligned} \Delta n(\text{MMA}) &= n_0(\text{MMA})(1 - \exp(-k_p[R^\cdot] \cdot t)) = \\ &= 31,0 \cdot (1 - 1616 \cdot 1,76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = \\ &= 10,2 \text{ ммоль.} \quad (3 \text{ очка}) \end{aligned}$$

Масса полученного полимера:

$$\begin{aligned} m &= \Delta n(\text{MMA}) \cdot M(\text{MMA}) = \\ &= (10,2/1000) \cdot 100,1 = 1,03 \text{ г.} \quad (1 \text{ очко}) \end{aligned}$$

Способ 3

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right) &= -k_p[R^\cdot]t = -1616 \cdot 1,76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400 = \\ &= -0,398. \quad (1 \text{ очко}) \end{aligned}$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = e^{-0,398} = 0,672. \quad (1 \text{ очко})$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{n(\text{MMA})}{n_0(\text{MMA})},$$

$$\begin{aligned} n(\text{MMA}) &= 0,672 \cdot n_0(\text{MMA}) = 20,8 \text{ ммоль.} \\ &\quad (1 \text{ очко}) \end{aligned}$$

Количество мономера, израсходованного в процессе полимеризации: $31 - 20,8 = 10,2$ ммоль.
(1 очко)

Масса полученного полимера:

$$m = \Delta n(\text{ММА}) \cdot M(\text{ММА}) = (10,2 / 1000) \cdot 00,1 = 1,03 \text{ г.} \quad (1 \text{ очко})$$

$$m = 1,03 \text{ г.} \quad (5 \text{ очков максимум})$$

2.2 Расчёт степени полимеризации (DP) полученного полимера.

Число растущих цепей равно числу молекул

$$\text{TsCl} (0,12 \text{ ммоль}). \quad (2 \text{ очка})$$

На первой стадии было израсходовано 7,3 ммоль ММА (0,73/100,1).

Общее количество мономеров в начале второй стадии:

$$23,7 + 23,7 = 47,4 \text{ ммоль.} \quad (2 \text{ очка})$$

Поскольку мономеры имеют одинаковую реакционную способность, они будут вступать в реакцию полимеризации с равной скоростью.

Количество мономеров, израсходованных на второй стадии:

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_0(1 - \exp(-k_p [R^\cdot]t)) = \\ &= 47,4(1 - \exp(-1616 \cdot 1,76 \cdot 10^{-7} \cdot 1295)) = \\ &= 14,6 \text{ ммоль.} \quad (4 \text{ очка}) \end{aligned}$$

Всего за две стадии полимеризовалось

$$7,3 + 14,6 = 21,9 \text{ ммоль мономеров.} \quad (2 \text{ очка})$$

$$\text{DP} = 21,9 / 0,12 = 182,5. \quad (1 \text{ очко})$$

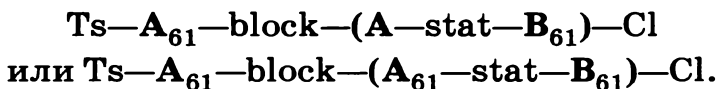
DP = 182—183 (принимаются все ответы в этом диапазоне).

2.3. Структура полученного полимера.

Продукт полимеризации — это блок-сополимер, поскольку он получен последовательной полимеризацией на живых цепях.

Первый блок построен только из единиц ММА. Степень полимеризации: $\text{DP} = 7,3 / 0,12 = 60,8 \approx 61$ мономерное звено.

Второй блок получен сополимеризацией двух конкурирующих мономеров с одинаковой реакционной способностью, т. е. это статистический сополимер. Доли **A** и **B** во втором блоке равны, так как были равны их концентрации в начале второй стадии. DP второго блока равна $183 - 61 = 122$ мономерных звена (121 также принимается, если в пункте 2.2 $DP = 182$).

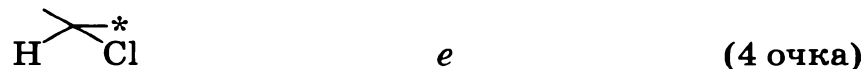
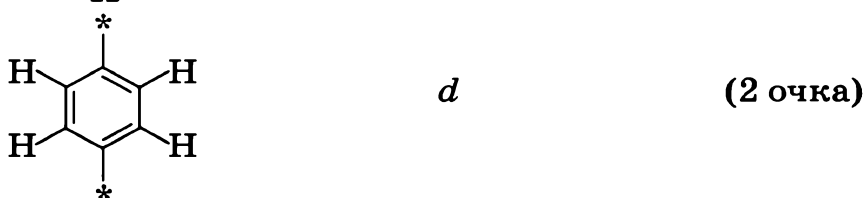
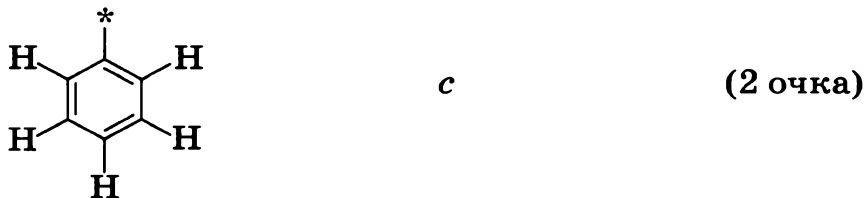


(4 очка за блок-сополимер с блоками **A** и **AB**;
4 очка за указание на статистический характер второго блока;

1 очко за равные доли **A** и **B** во втором блоке
по 2 очка за правильную DP каждого блока;

1 очко за указание концевых групп)

3.1. Отнесение сигналов ЯМР:



3.2. Определение мольных долей звеньев С и D и молекулярных масс P1 и P2.

Интенсивность мультиплетов *b* и *g* равна 40,2, поэтому интенсивность на 1 протон составляет $40,2/4/58 = 0,173$ для обоих спектров сополимеров. (2 очка)

Интенсивность мультиплета *c* равна 13,0, что эквивалентно $13,0/0,173 = 75$ протонам. Учитывая, что каждое кольцо в стироле имеет 5 ароматических протонов, степень полимеризации стирольного блока равна: $DP = 75/5 = 15$. (2 очка)

Мольная доля стирола в P1: $15/(15 + 58) = 20,5\%$. (1 очко)

Интенсивность мультиплета *d* равна 10,4, что эквивалентно $10,4/0,173 = 60$ протонам. Так как каждое мономерное звено *n*-хлорметилстирола имеет 4 ароматических протона, степень полимеризации равна:

$$DP = 60/4 = 15. \quad (2 \text{ очка})$$

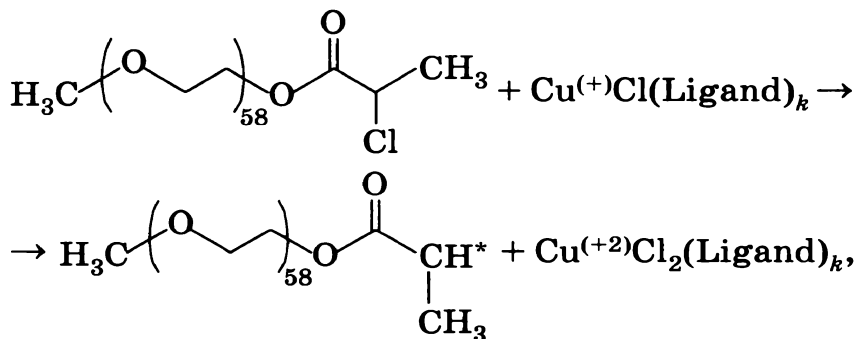
Мольная доля D: $15 / (15 + 58) = 20,5\%$. (1 очко)

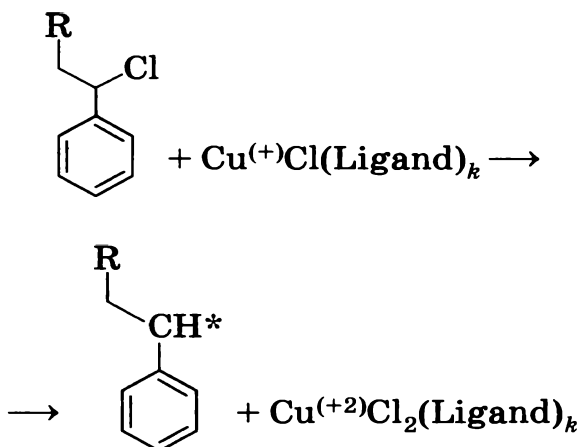
$$M(P1) = 15,03 + 58 \cdot 44,05 + 72,06 + \\ + 15 \cdot 104,15 + 35,45 = 4240. \quad (2 \text{ очка})$$

$$M(P2) = 15,03 + 58 \cdot 44,05 + 72,06 + \\ + 15 \cdot 152,62 + 35,45 = 4967. \quad (2 \text{ очка})$$

3.3. Все возможные реакции активации при синтезе P1 и P2.

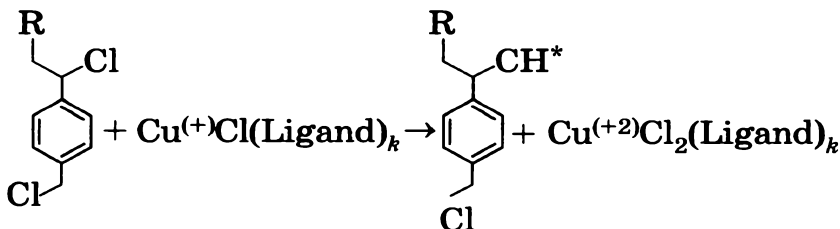
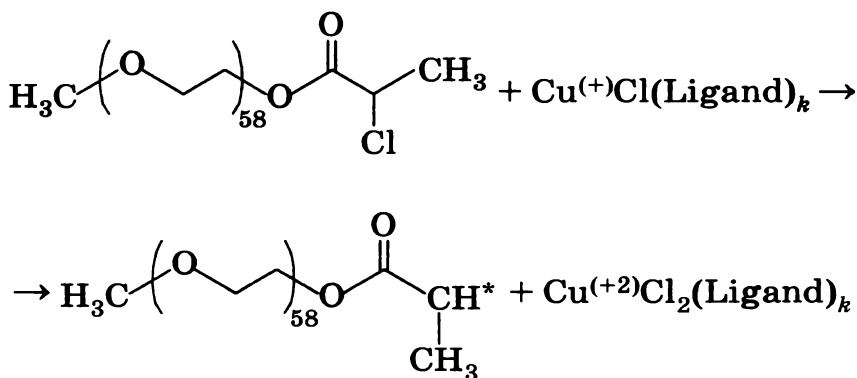
P1: (1,5 + 2 очка)

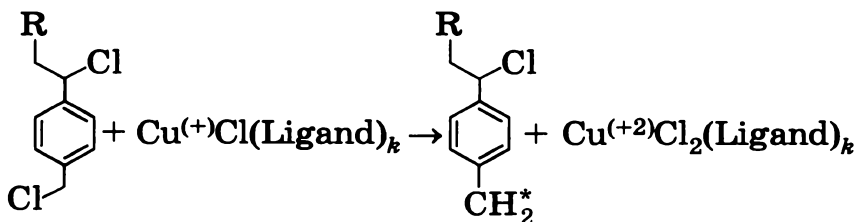




Здесь R используется для обозначения фрагмента макроинициатора с одним или несколькими присоединёнными звеньями стирола.

P2: (1,5 + 2 + 3 очков)





Здесь R используется для обозначения фрагмента макроинициатора с одним или несколькими присоединёнными звеньями *n*-хлорметилстирола.

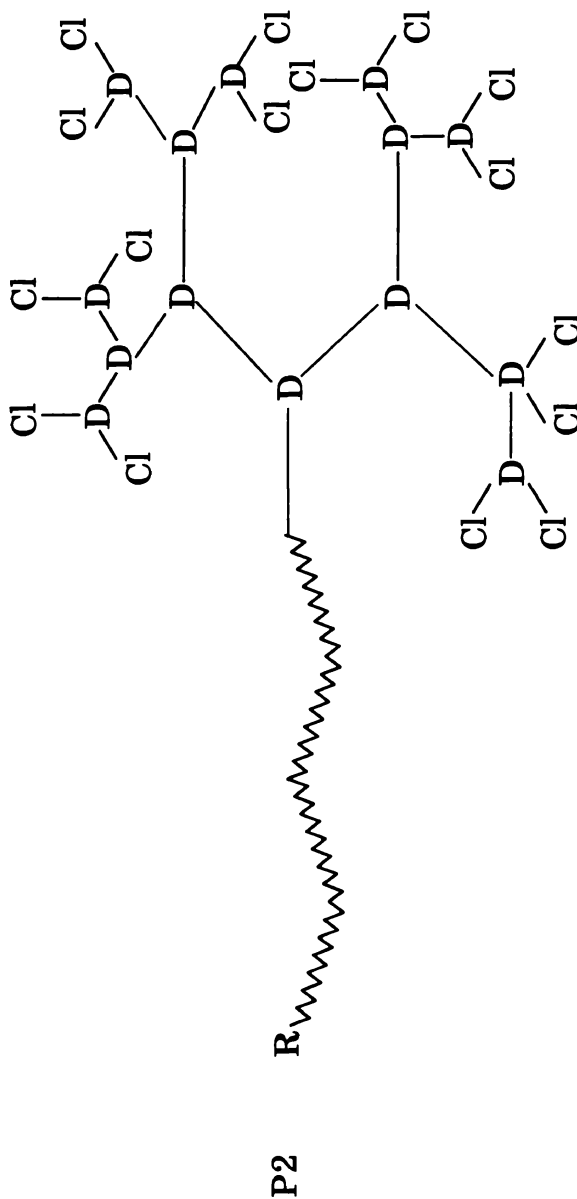
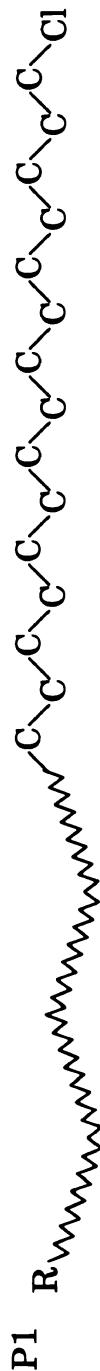
3.4. Структура P1 и одна из возможных структур P2:

P1 — блок-сополимер PEO и PS. PS-блок содержит 15 звеньев;

P2 — блок-сополимер, состоящий из блока PEO и разветвлённого стирольного блока.

Интегральная интенсивность мультиплета *f* равна 2,75, что соответствует $2,75/0,173 = 15,9 \approx 16$ протонам, или 8 хлорметильным группам.

Если бы в молекуле P2 не было разветвлений, она бы содержала 15 хлорметильных групп. Каждое разветвление уменьшает число таких групп на 1. Следовательно, P2 имеет $15 - 8 = 7$ разветвлений. Каждая структура с 7 разветвлениями — правильная, если каждое мономерное звено соединено не более чем с тремя другими звеньями.



(2 очка за P1; 7,5 очков за полностью правильную структуру P2; 4 очка за структуру P2 с ненулевым, но неверным числом разветвлений)

ЗАДАЧИ ПРАКТИЧЕСКОГО ТУРА И ИХ РЕШЕНИЯ

СПИСОК РЕАКТИВОВ

Реактив	Количество	Где находится	Этикетка
Задание 1			
Элюент 1	100 мл	Пузырёк из тёмного стекла*	Eluent 1
Элюент 1	1 мл	Пластиковая микро-пробирка	Eluent 1
Элюент 2	50 мл	Пузырёк из тёмного стекла*	Eluent 2
Элюент 2	1 мл	Пластиковая микро-пробирка	Eluent 2
Элюент 3	50 мл	Пузырёк из тёмного стекла*	Eluent 3
Элюент 3	1 мл	Пластиковая микро-пробирка	Eluent 3
0,5 М карбонатный буфер, pH 9,5	10 мл	Стеклянный пузырёк	NaHCO_3
0,5 М Tris-HCl буфер, pH 8,5	10 мл	Стеклянный пузырёк	Tris-HCl

Продолжение

Реактив	Количество	Где находится	Этикетка
Смесь аминокислот для анализа**	1,2 мл	Пластиковая микро-пробирка	Число между 301 и 600
Реактив Элмана: 0,2 М фосфатный буфер, содержащий 10 мМ ЭДТА и 3 мМ 5,5'-дитиобис-2-нитробензойную кислоту, pH 7,0	10 мл	Стеклянный пузырёк	DTNB
Реактив Паули: раствор 4-диазонио-бензолсульфоната натрия в 0,1 М водном HCl	1 мл	Пластиковая микро-пробирка	Pauli
Гидроксид натрия, 10% -й водный раствор	10 мл	Стеклянный пузырёк	NaOH 10% -й
8-гидроксихинолин, 5,2 мМ раствор в смеси этанола / <i>n</i> -бутанола (9:1)	5 мл	Стеклянный пузырёк	8-HQ
Гипобромит натрия, 0,24 М раствор в 10% -м водном NaOH	1,2 мл	Пластиковая микро-пробирка	NaBrO
2,4,6-тринитробензолсульфоновая кислота, 3,4 мМ водный раствор	1 мл	Пластиковая микро-пробирка	TNBS
8 М водный раствор мочевины	1 мл	Пластиковая микро-пробирка	Urea

Продолжение

Реактив	Количество	Где находится	Этикетка
Задание 2			
HCl, стандартный раствор, ~1 М (смотрите точное значение на этикетке)	40 мл	Пузырёк из тёмного стекла	HCl <точная концентрация>
NaOH (должен быть стандартизован)	200 мл	Пузырёк из тёмного стекла	NaOH
Порошкообразный образец для анализа**	0,5—1 г	150 мл стакан, покрытый часовым стеклом	<номер рабочего места>
H ₂ O дистиллированная	400 мл	Пластиковая промывалка	H ₂ O
H ₂ O дистиллированная (для использования 2 участниками)	30 мл	Стеклоанный пузырёк с пипеткой	H ₂ O
H ₂ O дистиллированная (для общего использования)	5 л	Бутыль со шлангом и зажимом на верхней полке лабораторного стола	H ₂ O
NaH ₂ PO ₄ , 15% -й раствор (для использования 2 участниками)	20 мл	Стеклоанный пузырёк с пипеткой	NaH ₂ PO ₄ 15% -й
Бромкрезоловый зелёный, 0,5% -й раствор в 20% -м этаноле (для использования 3—4 участниками)	30 мл	Стеклоанный пузырёк с пипеткой	Bromocresol green

Окончание

Реактив	Количество	Где находится	Этикетка
Тимолфталейн, 0,5% -й раствор в этаноле (для использования 3—4 участниками)	30 мл	Стекланный пузырёк с пипеткой	Thymolphthalein
$K_2C_2O_4$, 15% -й раствор (для использования 2 участниками)	50 мл	Пузырёк из тёмного стекла	$K_2C_2O_4$ 15% -й

* Закреплены на верхней полке со шлангом и зажимом.

** 10 штрафных баллов за дополнительную порцию образца.

СОСТАВ ЭЛЮЕНТОВ 1—3

Элюент 1: 0,1 М водный цитрат натрия, 50 мМ хлорид натрия, 40 мМ тиодигликоль, 1 мМ каприловая кислота, 0,1% Brij-35; pH 4,9.

Элюент 2: 0,2 М водный фосфат натрия, 0,1% Brij-35; pH 7,0.

Элюент 3: 0,2 М водный гидроксид натрия.

ОБОРУДОВАНИЕ

Наименование	Количество
Штатив для пробирок	1
Лабораторный штатив	1
Хроматографическая колонка с ионообменной смолой	1
Лабораторный штатив с белым основанием	1
Двойной зажим для бюретки	1
Кольцо для воронки	1
25 мл бюретка	1

Продолжение

Наименование	Количество
100 мл колба с этикеткой «Waste»	1
100 мл мерная колба	2
100 мл коническая колба	2
Шприц с иглой	1
Пробирки с делениями для сбора фракций и приготовления смесей	50
Пластиковый планшет с 96 лунками	1
Дозатор (микропипетка) фиксированного объема 0,1 мл	1
Одноразовые наконечники (в синем пластиковом стакане)	20
Кюветы для спектрофотометра с маркировкой «A1», «B1», «A2», «B2», «A3», «B3» в коробке для кювет	6
10 мл градуированные пластиковые пипетки	3
10 мл стеклянная пипетка	1
Пипетатор	1
Трехходовая резиновая груша	1
Стеклянная палочка	1
Воронка для фильтрования	1
Маленькая воронка	1
60 мл пузырьки из темного стекла для объединённых фракций (пиков)	3
10 мл мерный цилиндр с маркировкой «K ₂ C ₂ O ₄ 15%» (для использования 2 участниками)	1

Окончание

Наименование	Количество
10 мл мерный цилиндр (для использования 2 участниками)	1
50 мл мерный цилиндр	1
100 мл мерный цилиндр с маркировкой «H ₂ O» (для использования 2 участниками)	1
Пластиковая тарелка с бумажными фильтрами (для использования 3—4 участниками)	3 фильтра на участ- ника
Плитка нагревательная (для общего использования в вытяжном шкафу)	6 штук на шкаф
Резиновые защитные напальчники (для общего использования в вытяжном шкафу)	6 пар на шкаф
Спектрофотометр (для использования группой участников; смотрите номер спектрофотометра на рабочем месте «SP»)	
Маркер	1
Линейка	1
Белый лист бумаги	1

МАРКИРОВКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

Гидрофосфат натрия	R:36/37/38 S:26-36
Этилендиаминтетрауксус- ная кислота, динатриевая соль (ЭДТА)	R:36/37/38 S:26-36/37/39
Tris-HCl	R:36/37/38 S:26-36
Аргинин	R:36 S:26

Окончание

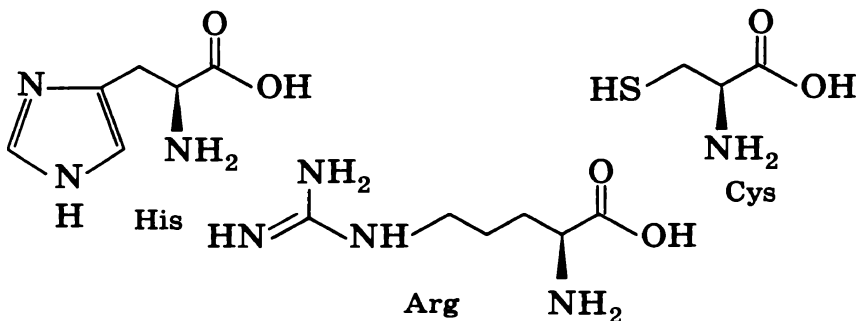
Цистеин	R:22
Гистидин	S:22-24/25
Соляная кислота	R:34-37 S:26-36-45
4-Диазобензолсульфонат натрия	R: 1-37/37 S:26-36
Гидроксид натрия	R:34-35 S:26-36-37/39-45
8-Гидроксихинолин	R:22-36/37/38 S:26-36/37
Этанол	R:11 S:7-16
Бутанол-1	R:10-22-37/38-41-67 S:7/9-13-26-37/39-46
Гипобромит натрия	R31-34 S:26-36-45
5,5'- Дитиобис-2-нитробензойная кислота	R:36/37/38 S:26-36
2,4,6-Тринитробензолсульфовая кислота	R: 1-22-36/38-43 S: 26-36/37
Хлорид натрия	R:36 S:26
Тиодигликоль	R:36 S:26
Каприловая кислота	R:34 S:26-27-45-36/37/39
Brij-35	R:36/37/38 S:26-36
Дигидрофосфат натрия	S:22-24/25
Карбонат натрия	R:36 S:22-26
Карбонат кальция	R:41-37/38 S:26-39
Бромкрезоловый зелёный	S:22-24/25
Тимолфталейн	S:22-24/25
Оксалат калия	R:34 S:26-27-36/37/39

Задача 1.

Ионообменная хроматография аминокислот

Вопрос	1а	1б	2—3	4	Всего	Баллы
Число очков	9	0	3	72	2	86
						20

Ионообменная хроматография является важным аналитическим и препаративным методом, позволяющим разделять заряженные вещества. В основе метода лежит взаимодействие заряженных групп молекул с противоположно заряженными группами смолы. В этом задании вы должны будете произвести разделение смеси трёх аминокислот и определить количество каждой из них с помощью специфических цветных реакций.



В смеси находятся гистидин, цистеин и аргинин (формулы приведены выше). В качестве ионообменной смолы используется сшитая полистиролсульфо кислота (рис. 27). В начале эксперимента колонка находится в равновесии с Элюентом 1 (рН 4,9).

МЕТОДИКА

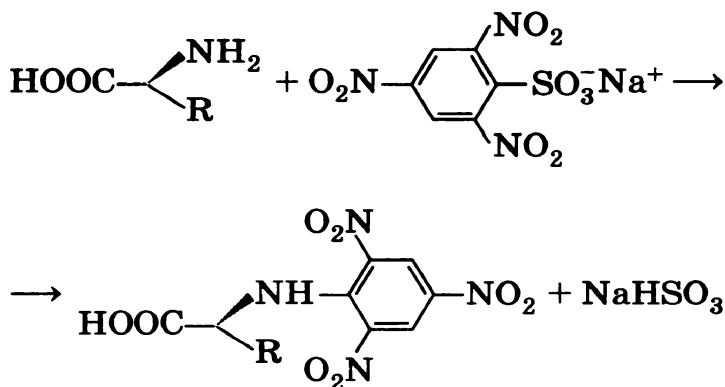
Шаг 1. ХРОМАТОГРАФИЯ

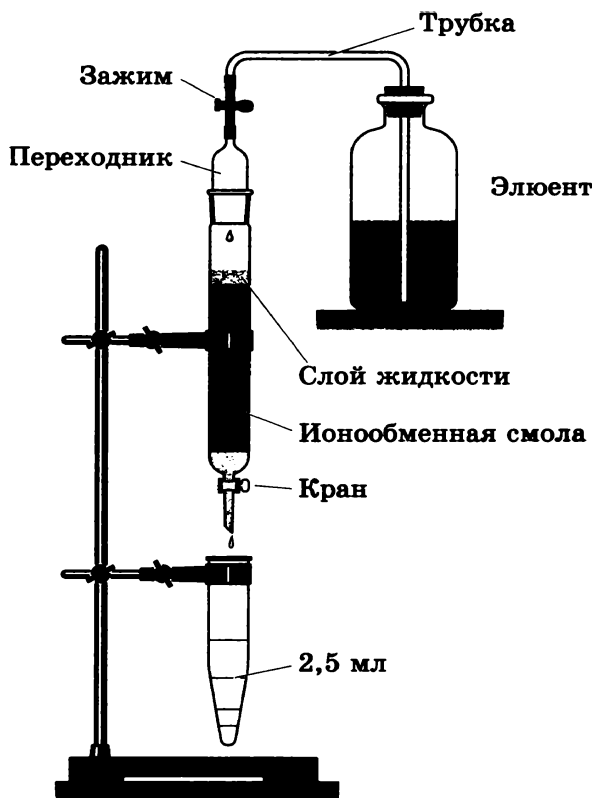
Поместите раствор аминокислот в колонку. Для этого сначала откройте кран и слейте часть

жидкости из колонки в колбу с надписью «Waste» так, чтобы оставшаяся жидкость доходила до верха смолы, не допуская при этом её высыхания. Закройте кран и с помощью шприца аккуратно поместите анализируемый раствор в колонку. Откройте кран и снова сливайте жидкость до тех пор, пока мениск не дойдёт до поверхности смолы. Плотнo закройте кран и, аккуратно открывая зажим, добавьте около 1 мл Элюента 1 (1 мл примерно соответствует 1 см жидкости в колонке). Вставьте переходник, придерживая колонку (убедитесь, что он вставлен плотно). Отставьте колбу с надписью «Waste», откройте кран и зажим, и выполняйте элюирование, собирая в пробирки фракции по 2,5 мл (см. рис. 27). Для начала элюирования открывайте кран, для прекращения — закрывайте. Если необходимо, помечайте пробирки с фракциями маркером. После отбора каждые 4—8 фракций останавливайте элюирование и проводите качественный анализ собранных фракций.

Качественный анализ фракций

Качественный анализ аминокислот основан на реакции их α -аминогрупп с 2,4,6-тринитробензолсульфонатом натрия (TNBS):



**Рис. 27**

Анализ проводится на пластиковом планшете с лунками, каждая из которых играет роль пробирки. Смешайте 1 мл раствора TNBS, 10 мл карбонатного буфера и поместите по 0,1 мл смеси в половину лунок на планшете (с A1 по H5). В те же лунки добавьте по 0,1 мл анализируемых фракций (сначала в ячейку A1, затем B1, C1 и т. д., слева направо и сверху вниз). Если в анализируемой фракции присутствует аминокислота, в течение трёх минут появится интенсивное жёлтое окрашивание. Для сравнения используйте окраску в первой лунке. Чтобы на-

дѣжно установить степень окрашивания, положите планшет на белый лист бумаги.

Примечание. Аликвоты объѣмом 0,1 мл следует отбирать микропипеткой. Для отбора фракций, соответствующих одному хроматографическому пику, используйте один и тот же наконечник.

1.1. а) Отметьте интенсивность окраски. Укажите следующие изменения: нет окрашивания, слабое окрашивание, умеренное окрашивание, интенсивное окрашивание.

Продолжайте собирать и анализировать фракции до тех пор, пока в планшете не появится по крайней мере две лунки с таким же окрашиванием, как и в А1, что свидетельствует о том, что первая аминокислота полностью вышла из колонки (окончание первого пика).

Шаг 2. ХРОМАТОГРАФИЯ

Как только первый пик закончился, начинайте проводить элюирование Элюентом 2. Для этого закройте кран и зажим(!), отсоедините от переходника трубку из ёмкости с Элюентом 1 и плотно подсоедините трубку из ёмкости с Элюентом 2 к переходнику.

б) На рисунке обозначьте смену элюентов, соединив линиями лунки в том месте, где произошла замена элюента.

Продолжайте элюирование, собирая фракции и проводя их качественный анализ описанным выше способом.

Шаг 3. ХРОМАТОГРАФИЯ

После окончания второго пика смените элюент на Элюент 3. Продолжайте элюирование до

тех пор, пока третья аминокислота полностью не выйдет из колонки.

Завершите элюирование. Для этого закройте кран и зажим. На основании результатов качественного анализа выберите фракции, содержащие аминокислоты.

в) Запишите обозначения лунок, соответствующих выбранным фракциям.

1.2. Объедините фракции, соответствующие одному пику. Измерьте объёмы объединённых фракций мерным цилиндром. Запишите объёмы объединённых фракций (не учитывая объём, затраченный на качественный анализ).

Поместите объединённые фракции в пузырьки из тёмного стекла с надписями «Пик 1», «Пик 2» и «Пик 3». Подготовьте образцы к количественному спектрофотометрическому анализу так, как описано ниже.

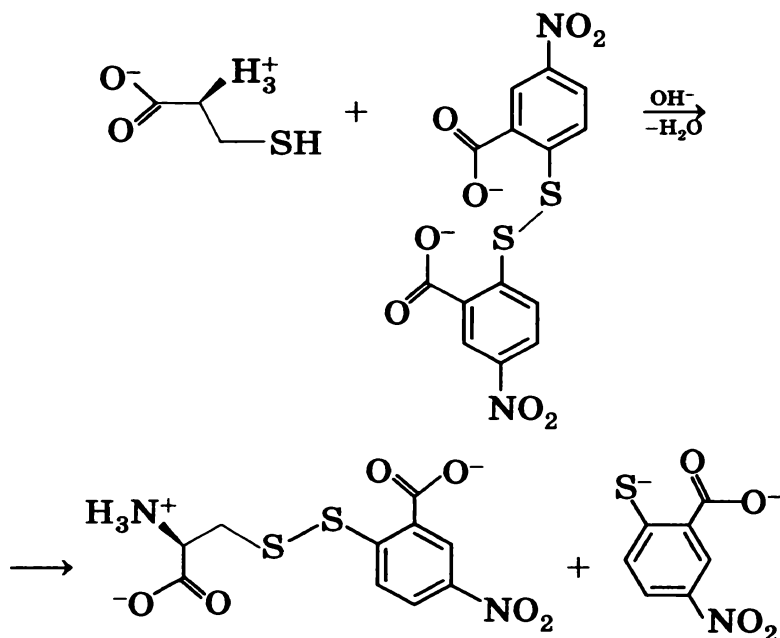
После окончания экспериментального тура закройте пузырьки из тёмного стекла «Пик 1—3» и оставьте на столе.

Спектрофотометрический анализ

Для каждой пробы вы должны передать оператору две кюветы. Пробы подготовьте, как указано ниже.

Важно! Неиспользуемые кюветы всегда должны находиться в коробке для кювет! Каждая кювета имеет 2 ребристые и 2 рабочие вертикальные грани. При работе с кюветами не касайтесь рабочих поверхностей, иначе вы можете получить неправильные значения оптической плотности.

Анализ 1 (пик 1). Концентрацию цистеина определяют с помощью реакции Элмана:



Пробирка А1 (раствор сравнения). Поместите 0,1 мл Эллюента 1 из пластиковой микропробирки в пробирку и добавьте 2,9 мл реагента Элмана (DTNB).

Пробирка В1 (образец). Поместите 0,1 мл анализируемого раствора в пробирку и добавьте 2,9 мл реагента Элмана (DTNB).

Энергично перемешайте содержимое пробирок и перенесите каждую смесь в соответствующую кювету (с маркировкой А1 (раствор сравнения) и В1 (образец)).

Анализ 2 (пик 2). Определение концентрации гистидина основано на способности имидазольной группы реагировать с солями диазония (реакция Паули).

Пробирка А2 (раствор сравнения). Поместите 2,8 мл буферного раствора Tris-HCl в пробирку,

добавьте 0,1 мл Элюента 2 из пластиковой микропробирки и 0,1 мл реагента Паули.

Пробирка В2 (образец). Поместите 2,8 мл буферного раствора Tris-HCl в пробирку, добавьте 0,1 мл анализируемого раствора и 0,1 мл реагента Паули.

Энергично перемешайте содержимое пробирок и перенесите каждую смесь в соответствующую кювету (с маркировкой А2 (раствор сравнения) и В2 (образец)).

Анализ 3 (пик 3). Определение концентрации аргинина основано на способности гуанидиновой группы реагировать с некоторыми фенолами в щелочной окислительной среде (реакция Сакагучи).

Пробирка А3 (раствор сравнения). Поместите 0,1 мл Элюента 3 в пробирку и добавьте 1,5 мл 10%-го раствора NaOH, 1 мл раствора 8-гидроксихинолина и 0,5 мл раствора гипобромита натрия.

Пробирка В3 (образец). Поместите 0,1 мл анализируемого раствора в пробирку и добавьте 1,5 мл 10%-го раствора NaOH, 1 мл раствора 8-гидроксихинолина и 0,5 мл раствора гипобромита натрия.

Энергично встряхивайте пробирки в течение 2 мин (**Важно!**) и наблюдайте появление оранжевой окраски. Добавьте 0,2 мл 8 М раствора мочевины в каждую пробирку, перемешайте раствор и перенесите примерно по 3 мл каждой смеси в соответствующую кювету (с маркировкой А3 (раствор сравнения) и В3 (образец)).

Все смеси следует анализировать спектрофотометрически не ранее чем через 10 мин и не позднее чем через 2 ч после приготовления. Передайте набор из 6 кювет оператору спектрофотометра. Если у спектрофотометра очередь, попросите оператора внести ваш личный код

в список на доске объявлений. Через некоторое время вы будете приглашены оператором. В это время вы можете ответить на теоретические вопросы и начать выполнять задачу № 2.

В случае, если ваш(и) образец(ы) не был(и) проанализирован(ы) в указанный временной интервал (что крайне маловероятно), приготовьте его(их) заново.

Получите распечатки спектров ваших образцов и проверьте их. Подпишите спектры и получите подпись оператора.

1.3. Определите оптическую плотность при соответствующих длинах волн и рассчитайте содержание (в мг) каждой аминокислоты в выданной смеси. Оптическая длина пути равна 1,0 см. Напишите ответ, учитывая, что один моль каждой аминокислоты даёт 1 моль окрашенного продукта.

Справочные данные

Значения коэффициентов поглощения	Молярные массы аминокислот
Продукт реакции Элмана: $13\,600\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$ при 410 нм	Цистеин 121 г/моль
Продукт реакции Паули: $6400\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$ при 470 нм	Гистидин 155 г/моль
Продукт реакции Сакагучи: $7700\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$ при 500 нм	Аргинин 174 г/моль

1.4. Изобразите 3 резонансные структуры вещества, ответственного за окраску раствора в результате реакции Элмана.

РЕШЕНИЕ

1.1. а) 3 очка за каждый пик, если между пиками есть не меньше двух пустых мест. (9 очков максимум)

б) Не оценивается.

в) 1 очко за каждый правильный выбор. Объединённые смеси должны содержать все фракции, обозначенные «2» и «3», и не должны содержать фракций без аминокислот. Фракции, обозначенные «1», могут быть как включены, так и нет. (3 очка максимум)

1.2, 1.3. Содержание аминокислоты равно

$$\frac{A_{\lambda} \cdot n \cdot V \cdot M_w}{\varepsilon \cdot l},$$

где A_{λ} — оптическая плотность образца, рассчитанная из спектра, l — оптическая длина пути (1,0 см), n — фактор разбавления, который определяется как отношение аликвоты анализируемого раствора (0,1 мл) к конечному объёму образца в кювете, V — объём объединённой фракции из соответствующего пика, M_w — молярная масса аминокислоты. (3 очка за правильную формулу, 3 очка за правильное определение оптических плотностей (по 1 очку за каждый образец). Штраф 1 очко за неправильный расчёт)

Содержание каждой аминокислоты определяется по следующему графику (значения пере-

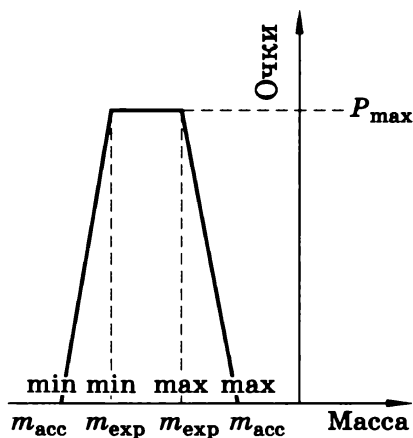


Рис. 28

считаны из объёмов, найденных участниками, и значений оптической плотности, зарегистрированных спектрофотометром).

Оценка:

$$m < \min m_{\text{acc}} \text{ или } m > \max m_{\text{acc}}. \quad (0 \text{ очков})$$

$$\min m_{\text{acc}} < m < \min m_{\text{exp}}$$

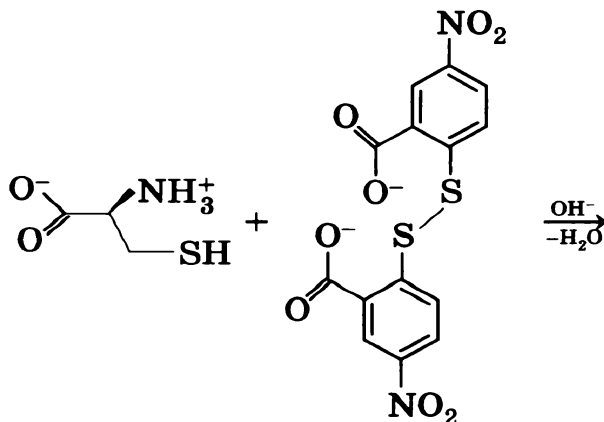
$$\left(P_{\text{max}} \frac{(m - \min m_{\text{acc}})}{\min m_{\text{exp}} - \min m_{\text{acc}}} \text{ очков} \right)$$

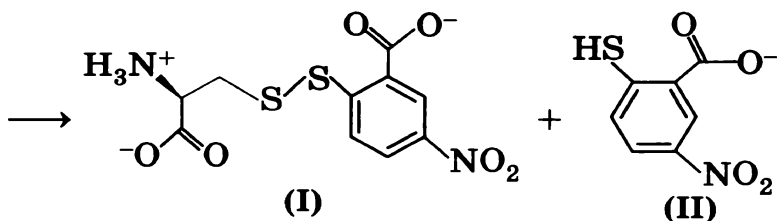
$$\min m_{\text{exp}} < m < \max m_{\text{acc}}. \quad (P_{\text{max}} \text{ очков})$$

АМИ-НО-КИС-ЛОТА	Min $\frac{m_{\text{acc}}}{m_{\text{exact}}} \cdot 100\%$	Min $\frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{exact}}} \cdot 100\%$	Max $\frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{exact}}} \cdot 100\%$	Max $\frac{m_{\text{acc}}}{m_{\text{exact}}} \cdot 100\%$	P_{max}
Cys	70	85	110	115	22
His	60	85	110	115	22
Arg	25	45	65	85	22

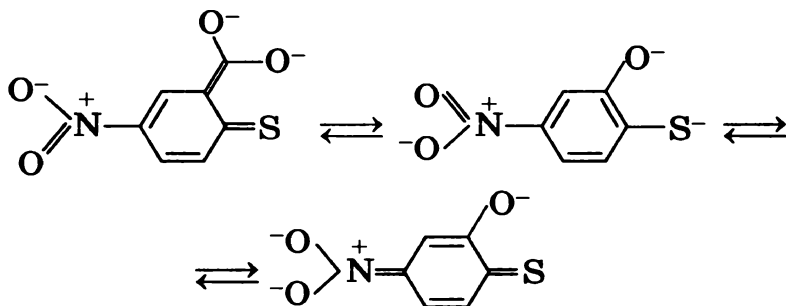
(72 очка максимум)

1.4. Как было указано в тексте задания, в результате реакции образуется смесь дисульфида и 2-тио-5-нитробензойной кислоты.





В слабощелочной среде тиольная группа (II) диссоциирует, и образуется тиофенолят-анион. Его резонансные структуры имеют вид:



Электронная структура асимметричного дисульфида (I) не может сильно отличаться от исходного реагента Элмана. Следовательно, можно сделать вывод, что окраска раствора вызвана присутствием тиофенолят-аниона (в форме, содержащей связь C=S);

(2 очка за три резонансные структуры, одна из которых содержит связь C=S);

1 очко за три другие структуры, все без связи C=S;

1 очко, если число структур меньше трёх, но одна из них — со связью C=S)

Задача 2.

Определение карбоната и гидрофосфата в абразивном порошке

Вопрос	1а	1б	2	3	4	5	6а	6б	Всего	Баллы
Число очков	25	5	25	25	5	5	1	9	100	20

Na_2CO_3 , CaCO_3 и Na_2HPO_4 являются основными компонентами чистящего порошка. В этой задаче вам предстоит определить содержание карбонат- и гидрофосфат-ионов в чистящем порошке при помощи двух кислотно-основных титрований.

Сначала к образцу добавляют точно известное количество соляной кислоты, взятой в избытке. В результате гидрофосфаты переходят в H_3PO_4 , а карбонаты — в CO_2 , который удаляют кипячением. Ионы кальция, изначально присутствовавшие в образце, переходят в раствор. Они могут помешать при дальнейшем анализе, поэтому перед титрованием кальций осаждают в виде CaC_2O_4 и отфильтровывают.

Затем образующуюся фосфорную кислоту два раза титруют предварительно стандартизованным раствором NaOH в присутствии двух разных индикаторов: одно титрование проводят в присутствии бромкрезолового зелёного (BCG), а другое — в присутствии тимолфталейна (ТР). В первом титровании H_3PO_4 (и избыток HCl) титруют до H_2PO_4^- , конечная точка титрования находится в области слабокислых значений ($\text{pH} \sim 4,5$). При этом наблюдается цветовой переход из жёлтого в синий. Во втором титровании образуется HPO_4^{2-} . Конечная точка титрования соответствует цветовому переходу из бесцветного в синий (умеренно щелочная среда, $\text{pH} \sim 10,0$).

Содержание CO_3^{2-} в образце определяют по разности между:

а) количеством титранта, эквивалентным количеству HCl (использованной для растворения образца);

б) количеством титранта, соответствующим второй конечной точке титрования (по ТР).

Содержание HPO_4^{2-} определяют по разности между количествами титранта, необходимыми для достижения двух конечных точек титрования (по ТР и BCG).

МЕТОДИКА

Шаг 1. РАСТВОРЕНИЕ ОБРАЗЦА И УДАЛЕНИЕ CO_2

К образцу чистящего порошка в стакане, накрытом часовым стеклом, добавьте 10,00 мл HCl (при помощи пипетки! *Осторожно*, не снимайте стекло! Возможны потери за счёт разбрызгивания!) с концентрацией примерно 1 моль/л (точная концентрация кислоты указана на этикетке). После того как наиболее интенсивное газовыделение закончилось, *осторожно* нагрейте стакан (накрытый часовым стеклом) на плитке до прекращения выделения газа. Затем нагрейте раствор до кипения и кипятите в течение 2—3 мин.

Шаг 2. ОСАЖДЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Снимите стакан с плитки; смойте конденсат с часового стекла в стакан с дистиллированной водой. Добавьте 1—2 мл 15%-го раствора $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при помощи мерного цилиндра. Подождите, пока бóльшая часть оксалата кальция выпадет в осадок (обычно это занимает от 10 до 20 мин). Это время используйте для стандартизации раствора NaOH (см. методику ниже).

Шаг 3. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА NaOH

При помощи пипетки поместите 10,00 мл раствора HCl в мерную колбу на 100 мл, доведите раствор до метки дистиллированной водой и перемешайте. Заполните бюретку раствором

NaOH. При помощи пипетки перенесите 10,00 мл разбавленного раствора HCl из мерной колбы в коническую. Добавьте 1—2 капли раствора тимолфталейна и титруйте до появления синей окраски, устойчивой при перемешивании в течение 5—10 с.

Повторяйте титрование до получения близких результатов. Желательно, чтобы наибольшие и наименьшие объёмы титранта отличались не более чем на 0,10 мл. Все средние значения объёмов приводите с точностью до 0,01 мл.

2.1. а) Заполните таблицу.

Стандартизация раствора NaOH

№ титрования	Начальное показание бюретки, мл	Конечное показание бюретки, мл	Объём израсходованного раствора NaOH (V_1), мл
1			
2			
3			
Среднее значение объёма раствора NaOH (V_1), мл			

б) Рассчитайте концентрацию NaOH в растворе (в моль/л).

Шаг 4. ФИЛЬТРОВАНИЕ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

После того как большая часть CaC_2O_4 выпала в осадок, отфильтруйте раствор, собирая фильтрат в мерную колбу на 100 мл. Слабое помутнение раствора допустимо, так как небольшие количества оксалата кальция не мешают проведению титрования. Промойте фильтр дистилли-

рованной водой, доведите раствор в колбе до метки и перемешайте. Использованный фильтр положите в корзину для отходов.

**Шаг 5. ТИТРОВАНИЕ ОБРАЗЦА
ПО БРОМКРЕЗОЛОВОМУ ЗЕЛЁНОМУ**

При помощи пипетки перенесите аликвоту 10,00 мл раствора образца, полученного на 4-м шаге, из мерной колбы в коническую колбу и добавьте к ней 3 капли раствора BCG. Приготовьте в другой конической колбе раствор сравнения, добавив 3 капли 15%-го раствора NaH_2PO_4 и 3 капли раствора BCG к 15—20 мл дистиллированной воды. Титруйте раствор образца раствором NaOH до тех пор, пока его окраска не будет совпадать с цветом раствора сравнения.

2.2. Заполните таблицу.

Первое титрование образца (BCG)

№ титрования	Начальное показание бюретки, мл	Конечное показание бюретки, мл	Объём израсходованного раствора NaOH (V_2), мл
1			
2			
3			
Среднее значение объёма раствора NaOH ($V_{2, \text{ср}}$), мл			

Шаг 6. ТИТРОВАНИЕ ОБРАЗЦА ПО ТИМОЛФТАЛЕИНУ

. При помощи пипетки перенесите аликвоту 10,00 мл раствора образца, полученного на 4-м шаге, из мерной колбы в коническую. Добавьте 2 капли раствора ТР и титруйте раство-

ром NaOH до появления синей окраски, устойчивой при перемешивании в течение 5—10 с.

2.3. Заполните таблицу.

Второе титрование образца (ТР)

№ титрования	Начальное показание бюретки, мл	Конечное показание бюретки, мл	Объём израсходованного раствора NaOH (V_3), мл
1			
2			
3			
Среднее значение объёма раствора NaOH ($V_{3, \text{ср}}$), мл			

Шаг 7. РАСЧЁТЫ

2.4. Рассчитайте массу CO_3^{2-} в образце.

2.5. Рассчитайте массу HPO_4^{2-} в образце.

Шаг 8. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

2.6. а) Напишите уравнение хотя бы одной реакции, которая обуславливает мешающее влияние Ca^{2+} в процессе проведённого вами анализа образца.

б) В таблице приведены некоторые ошибки, которые могут быть допущены на отдельных стадиях анализа. Укажите, какие ошибки могут привести к погрешностям в определении содержания CO_3^{2-} и/или HPO_4^{2-} . Используйте следующие обозначения: «0» при отсутствии погрешности, «+», если результат окажется завышен (положительная погрешность), или «-», если результат окажется занижен (отрицательная погрешность) по сравнению с истинным.

Ошибка	Шаг	Погрешность	
		Содержание CO_3^{2-}	Содержание HPO_4^{2-}
Неполное удаление CO_2	1		
Слишком большой избыток $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для осаждения кальция	2		
Слишком поздняя фиксация конечной точки титрования (перетитрование) при стандартизации NaOH	3		
Недостаточная промывка фильтра при фильтровании CaC_2O_4	4		
Перетитрование образца по ВСГ	5		
Перетитрование образца по ТР	6		

H_2CO_3 : $\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,32$,

H_2CO_4 : $\text{pK}_{a1} = 1,25$; $\text{pK}_{a2} = 4,27$.

РЕШЕНИЕ

2.1. а), 2.2, 2.3. Значения конечных объёмов $V_{1, f}$, $V_{2, f}$ и $V_{3, f}$ оцениваются по следующей схеме:

$$\Delta V = |V_{\text{получ}} - V_{\text{ист}}|,$$

где $V_{\text{получ}}$ — это каждый из объёмов $V_{1, f}$, $V_{2, f}$ и $V_{3, f}$, $V_{\text{ист}}$ — соответствующее значение, заданное авторами задачи.

Значение ΔV	Число очков
$\Delta V \leq \Delta V_{\min}$	25
$\Delta V \geq \Delta V_{\max}$	0
$\Delta V_{\min} \leq \Delta V \leq \Delta V_{\max}$	$25 \cdot \left(\frac{\Delta V_{\max} - \Delta V}{\Delta V_{\max} - \Delta V_{\min}} \right)$

Значения ΔV_{\min} и ΔV_{\max} (в мл) приведены в таблице.

	ΔV , мл	
	min	max
$V_{1,f}$	0,10	0,25
$V_{2,f}$	0,15	0,40
$V_{3,f}$	0,15	0,40

(25 очков максимум за каждое титрование)

2.1. б) Расчёт концентрации NaOH:

$$\begin{aligned}
 c(\text{NaOH}) &= \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V(\text{аликвоты})}{V(\text{колбы}) \cdot V(\text{NaOH})} = \\
 &= \frac{1,214(\text{моль/л}) \cdot 10,00(\text{мл}) \cdot 10,00(\text{мл})}{100,00(\text{мл}) \cdot V_{1,f}(\text{мл})}.
 \end{aligned}$$

2.4. Расчёт массы CO_3^{2-} :

$$\begin{aligned}
 &m(\text{CO}_3^{2-})(\text{г}) = \\
 &= M(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 1/2 \cdot \frac{c(\text{NaOH})(V_{1,f} - V_{3,f}) \cdot V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} = \\
 &= 60,01(\text{г/моль}) \times \\
 &\times 1/2 \cdot \frac{c(\text{NaOH})(\text{моль/л}) \cdot (V_{1,f} - V_{3,f})(\text{мл}) \cdot 100,0(\text{мл})}{10,00(\text{мл})} \times \\
 &\times 0,001(\text{л/мл}).
 \end{aligned}$$

2.5. Расчёт массы HPO_4^{2-} :

$$\begin{aligned}
 m(\text{HPO}_4^{2-}) (\text{г}) &= \\
 &= M(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot \frac{c(\text{NaOH})(V_{3,f} - V_{2,f}) \cdot V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} = \\
 &= 95,98 (\text{г/моль}) \times \\
 &\times \frac{c(\text{NaOH})(\text{моль/л}) \cdot (V_{3,f} - V_{2,f})(\text{мл}) \cdot 100,0(\text{мл})}{10,00 (\text{мл})} \times \\
 &\times 0,001 (\text{л/мл}).
 \end{aligned}$$

2.1. б), 2.4, 2.5. Правильность расчётов оценивается путём:

1) сравнения численного результата, полученного участником (включая число значащих цифр), со значением, полученным из данных участника с использованием правильного метода расчёта;

2) проверки способа расчёта, предложенного участником.

(5 очков максимум за полностью правильный расчёт каждого значения)

Штрафы за ошибки в расчётах или в представлении данных

	Тип ошибки	Штрафные очки (за каждое значение)
1	Неправильный метод расчёта	–5
2	Ошибка в факторе разбавления	–1
3	Ошибка в единицах измерения	–1
4	Ошибка в стехиометрических расчётах	–1
5	Больше или меньше 4-х значащих цифр в $c(\text{NaOH})$	–0,5*
6	Больше 4-х или меньше 3-х значащих цифр в $m(\text{CO}_3^{2-})$ и $m(\text{HPO}_4^{2-})$	–0,5*

Окончание

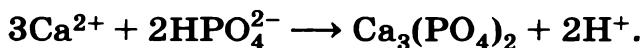
	Тип ошибки	Штрафные очки (за каждое значение)
7	Ошибки округления, влияющие на 1 или 2 значащие цифры в ответе	−0,5**
8	Описки и случайные ошибки	−0,2 за каждую

* Учитывается только число значащих цифр в конечном ответе.

** Не учитывается, если ошибка вызвана недостаточным числом значащих цифр рассчитанной ранее $c(\text{NaOH})$.



или



В ходе этих реакций выделяются ионы водорода, которые влияют на результаты титрования. (1 очко за любое правильное уравнение)

б)

Последствия ошибки	Погрешность	
	Содержание CO_3^{2-}	Содержание HPO_4^{2-}
Ниже pH 4,5 (первая конечная точка, V_2) H_2CO_3 не титруется	−	+
Между pH 4,5 и 10 (вторая конечная точка, V_3) H_2CO_3 титруется		
Таким образом, V_3 увеличивается; V_1 и V_2 не изменяются		
Не влияет, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — слишком слабое основание	0	0

Окончание

Последствия ошибки	Погрешность	
	Содержа- ние CO_3^{2-}	Содержа- ние HPO_4^{2-}
V_1 увеличивается, а $c(\text{NaOH})$ пропорционально уменьшается [величина $c(\text{NaOH})V_1$ эквивалентна начальному количеству стандартного раствора HCl и поэтому является постоянной]; V_2 и V_3 не изменяются	–	–
Потери образца приводят к уменьшению V_2 , V_3 , $V_3 - V_2$; V_1 не изменяется	+	–
V_2 увеличивается, V_1 и V_3 не изменяются	0	–
V_3 увеличивается, V_1 и V_2 не изменяются	–	+

ЗОЛОТЫЕ ПРИЗЁРЫ ОЛИМПИАДЫ

Место	Имя, фамилия	Страна	Практич. тур, балл (макс. 40)	Теор. тур, балл (макс. 60)	Сумма баллов	Награда
1	Lei Xu	Китай	19,771	56,3	76,071	Золото
2	Yuan Fang	Китай	25,768	47,541	73,309	Золото
3	Leonid Romashov	Российская Федерация	32,555	39,712	72,267	Золото
4	Vasiliy Vorobyev	Российская Федерация	28,201	43,408	71,609	Золото
5	Zi-yang Zhang	Китай	20,396	50,192	70,588	Золото
6	Ying Yu Ho	Тайвань	23,385	47,016	70,401	Золото
7	Dimitry Ur'evic Loutchko	Германия	26,113	44,115	70,228	Золото
8	Jae Soo Kim	Корея	35	34,721	69,721	Золото
9	Simon Gourdin-Bertin	Франция	27,457	40,529	67,986	Золото
10	Tae Gon Oh	Корея	22,718	45,027	67,745	Золото
11	Wei-Lun Huang	Тайвань	23,135	44,214	67,349	Золото

12	Dawid Grzegorz Lichosyt	Польша	37,806	27,458	65,264	Золото
13	Krzysztof Cezary Kosinski	Польша	28,21	35,5	63,71	Золото
14	Le Yang	Китай	13,729	49,136	62,865	Золото
15	Stanislav Terehov	Российская Федерация	25,214	37,564	62,778	Золото
16	Philipp Albert Steininger	Германия	31,457	30,621	62,078	Золото
17	Bavorn Hongrichinda	Таиланд	32,137	29,501	61,638	Золото
18	Eugeny Nekhoroshev	Российская Федерация	12,991	48,481	61,472	Золото
19	Wojciech Dominik Magon	Польша	23,19	37,745	60,935	Золото
20	Chang Ho Lee	Корея	22,309	37,602	59,911	Золото
21	Hande Boyaci	Турция	26,934	32,959	59,893	Золото
22	Sumit Somani	Индия	16,19	43,569	59,759	Золото
23	Soham Mehta	Индия	13,96	45,797	59,757	Золото
24	Martin Lukadsin	Словакия	26,865	32,135	59	Золото

Окончание

Мес-то	Имя, фамилия	Страна	Практич. тур, балл (макс. 40)	Теор. тур, балл (макс. 60)	Сумма баллов	Награда
25	Gyula Raifu	Венгрия	19,154	39,712	58,866	Золото
26	Karolis Leonavicius	Литва	25,819	32,58	58,399	Золото
27	Minh Nguyen Thi Ngoc	Вьетнам	11,198	47,043	58,241	Золото
28	Aurimas Vysniauskas	Литва	23,883	34,212	58,095	Золото
29	Hyeonjin Bae	Канада	26,641	31,362	58,003	Золото
30	Przemyslaw Krzysztof Tredak	Польша	19,576	38,006	57,582	Золото
31	Ehsan Shabani	Иран	28,64	28,783	57,423	Золото

НЕОФИЦИАЛЬНЫЙ КОМАНДНЫЙ ЗАЧЁТ

Страна	Сумма мест	Медали
Китай	1 + 2 + 5 + 14	4 золота
Российская Федерация	3 + 4 + 15 + 18	4 золота
Польша	12 + 13 + 19 + 30	4 золота
Тайвань	6 + 11 + 32 + 38	2 золота + 2 серебра
Корея	8 + 10 + 20 + 64	3 золота + серебро
Германия	7 + 16 + 60 + 81	2 золота + 2 серебра
Таиланд	17 + 33 + 56 + 87	Золото + 3 серебра
Венгрия	25 + 47 + 59 + 76	Золото + 3 серебра
Индия	22 + 23 + 46 + 128	2 золота + серебро + бронза
Словакия	24 + 35 + 44 + 141	Золото + 2 серебра + бронза
Армения	34 + 48 + 105	2 серебра + бронза
Литва	26 + 28 + 63 + 160	2 золота + серебро

Продолжение

Страна	Сумма мест	Медали
США	40 + 43 + 65 + 152	3 серебра + бронза
Вьетнам	27 + 45 + 80 + 163	Золото + 2 серебра
Великобритания	50 + 53 + 91 + 143	2 серебра + 2 бронзы
Беларусь	37 + 68 + 113 + 123	2 серебра + 2 бронзы
Эстония	36 + 69 + 104 + 132	2 серебра + 2 бронзы
Индонезия	61 + 66 + 101 + 121	2 серебра + 2 бронзы
Румыния	67 + 72 + 79 + 134	3 серебра + бронза
Украина	39 + 94 + 106 + 119	Серебро + 3 бронзы
Австрия	49 + 70 + 97 + 145	2 серебра + 2 бронзы
Иран	31 + 73 + 96 + 164	Золото + серебро + бронза
Австралия	42 + 71 + 114 + 142	2 серебра + 2 бронзы
Сингапур	51 + 84 + 108 + 126	2 серебра + 2 бронзы
Казахстан	52 + 93 + 112 + 115	Серебро + 3 бронзы

Новая Зеландия	$54 + 74 + 131 + 140$	2 серебра + 2 бронзы
Чехия	$41 + 55 + 118 + 202$	2 серебра + бронза
Венесуэла	$88 + 129$	2 бронзы
Япония	$92 + 100 + 103 + 148$	4 бронзы
Турция	$21 + 99 + 146 + 185$	Золото + 2 бронзы
Франция	$9 + 124 + 161 + 179$	Золото + бронза
Словения	$77 + 83 + 147 + 188$	2 серебра + бронза
Аргентина	$85 + 107 + 154 + 158$	Серебро + 3 бронзы
Бразилия	$75 + 95 + 139 + 209$	Серебро + 2 бронзы
Италия	$78 + 130 + 156 + 170$	Серебро + 2 бронзы
Канада	$29 + 120 + 192 + 206$	Золото + бронза
Малайзия	$102 + 137 + 138 + 186$	3 бронзы
Израиль	$57 + 155 + 172 + 181$	Серебро + бронза
Киргизия	$82 + 168 + 191$	Серебро

Окончание

Страна	Сумма мест	Медали
Куба	150	Бронза
Голландия	98 + 153 + 173 + 177	2 бронзы
Латвия	89 + 122 + 200 + 229	2 бронзы
Швейцария	110 + 151 + 162 + 217	2 бронзы
Дания	90 + 111 + 208 + 232	2 бронзы
Туркмения	116 + 125 + 157 + 255	3 бронзы
Болгария	58 + 35 + 234 + 238	Серебро + бронза
Швеция	86 + 180 + 194 + 205	Серебро
Молдова	62 + 193 + 218 + 223	Серебро
Ирландия	109 + 183 + 198 + 215	Бронза
Пакистан	117 + 149 + 220 + 226	2 бронзы
Испания	144 + 174 + 190 + 219	Бронза
Норвегия	127 + 165 + 207 + 233	Бронза

Хорватия	171 + 178 + 189 + 204	
Таджикистан	133 + 167 + 225 + 231	Бронза
Мексика	159 + 169 + 210 + 230	
Перу	175 + 187 + 221	
Кипр	182 + 197 + 212 + 213	
Финляндия	136 + 196 + 235 + 237	Бронза
Исландия	176 + 199 + 203 + 227	
Монголия	166 + 195 + 222 + 247	
Греция	184 + 211 + 214 + 243	
Бельгия	201 + 216 + 224 + 236	
Португалия	228 + 239 + 241 + 246	
Уругвай	240 + 245 + 249 + 250	
Азербайджан	242 + 244 + 254 + 256	
Саудовская Аравия	248 + 251 + 252 + 253	

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ЗАДАЧАМ

	Теоретический тур								Практический тур	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
Номер задачи	1									
Макс. балл	7	8	7	8	7,5	7	7,5	8	20	20
Средний балл	4,65	3,23	3,94	3,57	2,29	3,49	1,84	2,13	6,23	7,15
% выполнения	66	40	56	43	31	50	25	26	31	36

Содержание

Уважаемые читатели!	3
Авторы задач	6
Предисловие	7
Выдержки из регламента Международной олимпиады школьников по химии (МХО)	9
Научная программа	
Международной химической олимпиады	15
Программа экспериментального тура	33
Тренировочные задачи теоретического тура и их решения	38
Задача 1. На границах Периодической системы	38
Задача 2. «Кот Шредингера» и химия	43
Задача 3. Квантовая неопределённость	48
Задача 4. Квантовая химия зрения	50
Задача 5. Наночастицы и нанофазы	53
Задача 6. В какую сторону идёт химическая реакция?	59
Задача 7. Принцип Ле Шателье	61
Задача 8. Дмитрий Иванович Менделеев — что кроме Периодического закона	67
Задача 9. Кинетика свободнорадикальных реакций	70
Задача 10. Асимметрический автокатализ — усиление хиральной асимметрии	73
Задача 11. Радиоуглеродный анализ	77
Задача 12. Определение железа	80
Задача 13. Определение серы	86
Задача 14. Определение магния	88

Задача 15. Неорганические фосфаты: от растворов к кристаллам	92
Задача 16. Фрукты, овощи и атомы	98
Задача 17. Кобальт-хамелеон	107
Задача 18. Формозная реакция	114
Задача 19. Аналогии в органической химии	123
Задача 20. Кето-енольная таутомерия	127
Задача 21. Необычные пути окисления жирных кислот: α -окисление.....	134
Задача 22. Необычные пути окисления жирных кислот: ω - и $(\omega-1)$ -окисление	146
Задача 23. Необычные пути окисления жирных кислот: перекисное окисление липидов	157
Задача 24. Биологически активные пептиды и пути их метаболизма	166
Задача 25. Радикальная полимеризация	173
Задача 26. Ионная полимеризация	186
Задача 27. Сополимеризация	194
Задача 28. Туннелирование в химии	199

Тренировочные задачи практического тура и их решения	201
---	------------

Правила работы в химической лаборатории	201
--	------------

Предупреждающая маркировка химических реактивов, используемых во время практического тура	202
--	------------

Задача 29. Титриметрическое определение железа в разных степенях окисления	204
Задача 30. Асимметрический автокатализ — численный эксперимент	209
Задача 31. Колебательные реакции	212
Задача 32. Определение константы кислотности бромкрезолового синего (3',3'',5',5''-тетрабром- м-крезолсульфонфталейн, БКС)	216
Задача 33. Кислотный оранжевый 7	220

Задача 34. Определение молекулярной массы белка с использованием гель-фильтрации	225
Задачи теоретического тура и их решения	235
Константы и некоторые формулы	235
Задача 1. Туннелирование протона	236
Задача 2. Нанохимия	243
Задача 3. Неустойчивые химические реакции	252
Задача 4. Определение воды титрованием по Фишеру	257
Задача 5. Загадочная смесь (органическая угадайка)	262
Задача 6. Силикаты как основа земной коры	267
Задача 7. Атеросклероз и интермедиаты в биосинтезе холестерина	272
Задача 8. ATRP открывает путь к новым полимерам	281
Задачи практического тура и их решения	294
Список реактивов	294
Оборудование	297
Маркировка химических реактивов	299
Задача 1. Ионообменная хроматография аминокислот	301
Задача 2. Определение карбоната и гидрофосфата в абразивном порошке	311
Золотые призёры олимпиады	322
Неофициальный командный зачёт	325
Статистический анализ результатов по задачам	330