

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1.

Для получения соединения **I** в большом тигле емкостью 200 мл нагревают 100 г бертолетовой соли (хлората калия) до полного расплавления ($T_{\text{пл.}} = 356 \text{ }^\circ\text{C}$) и выдерживают расплав в течение 30 мин до окончания реакции. Расплавленная масса вспучивается и затвердевает. Тигель охлаждают. Полученный продукт массой 96 г растирают в тонкий порошок и растворяют в минимальном объеме кипящей воды. Затем раствор охлаждают, выпавший кристаллический осадок отделяют фильтрованием.

Температурная зависимость растворимости продуктов реакции (г/100 г воды).

| T, $^\circ\text{C}$ | 20 | 25 | 30 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| I | 1,68 | 2,07 | 2,56 | 3,73 | 7,3 | 13,4 | 22,2 |
| II | 34,4 | 36,0 | 37,4 | 40,3 | 45,8 | 51,2 | 56,0 |

Вопросы.

1. Определите качественный состав продуктов разложения бертолетовой соли. Рассчитайте содержание компонентов плава (г).
2. В таблице приведены данные по растворимости продуктов реакции **I** и **II**. Оцените минимальный объем воды, необходимый для полного растворения продуктов реакции. Определите, может ли полученное при кристаллизации вещество **I** содержать примеси **II**? (Минимальной температурой кристаллизации примите $20 \text{ }^\circ\text{C}$.)
3. Рассчитайте выход продукта **I** (в %) от максимально возможного: а) без учета потерь при кристаллизации; б) с учетом этих потерь.
4. Предложите способы качественного определения присутствия примесей в продукте **I**: а) продукта **II**; б) исходной бертолетовой соли. (Уравнения реакций, наблюдаемые признаки).
5. Какой тип химической реакции использован для синтеза продукта **I** (обратите внимание, как меняется степень окисления элемента в данной реакции)? Приведите два примера химических реакций этого типа для соединений **элементов**, находящихся в 15 и 16 группах периодической таблицы.

Задача 9-2.

Замечательный русский учёный Товий Егорович Ловиц (1757 – 1804) прославился своими работами во многих областях химии, в частности в химической технологии и ана-

литической химии. Так, в своих статьях «О новом роде сибирской хромиевой руды» и «Заметки о свойствах титана» он писал:

«Исследуемая весьма тонко истолченная руда растирается вместе с двойным против её весу количеством селитры. Смесь сия раскисляется в плавильном горшке от 10 до 15 минут, потом горячую ещё массу разводят восемью частями воды и процеживают. Если процеженная жидкость имеет золотистый цвет, если с раствором свинцового сахара даёт желтую, а с раствором серебра – карминовую осадку, то всё сие означает, что в руде находится хромий...

Дабы удостовериться, действительно ли она осадка состоит из хромокислого свинцу, следует дать осадке хорошо вскипеть с соляной кислотой, и ежели при этом соляная кислота примет изумрудный цвет, то сие точно означает присутствие хромия...

Если водянистый раствор вместо желто-золотистого цвета будет иметь другой цвет, то нельзя заключить, что хромия в руде не содержится, ибо такой цвет может произойти от другого присутствующего металла, который скрывает золотистый цвет хромокислой щелочной соли... От кремниевых руд, марганец в себе содержащих, получил я темно-зелёные растворы. Растворы сии... по прошествии нескольких дней, когда марганец в виде темного порошка осел на дно, совершенно изменили зелёный свой цвет на золотисто-желтый, хромиевым солям свойственный».

Вопросы.

1. О каких ещё научных работах Т.Е. Ловица вы знаете? Кратко опишите их.
2. Что такое «свинцовый сахар» и «раствор серебра»?
3. Приведите уравнения шести химических реакций, описанных Т.Е. Ловицем.

«Я получил прошлым летом образец руды, найденной на Уральских горах. По внешнему виду, это может быть титановая руда, что и подтвердилось проведёнными мной испытаниями. Я получил из 100 частей руды 53 части титановой извести и 47 частей железной извести.

Отделение железа от титана может быть произведено путем кипячения истолченной в порошок руды с дымящей соляной кислотой. Всё железо при этом полностью растворяется, и остаётся один титан в виде совершенной металлической извести. Чтобы сделать этот порошок растворимым, необходимо прокалить его с щелочной солью.

Из зелёно-желтого солянокислого раствора после надлежащего выпаривания получаются красивые зеленые кристаллы солекислого железа. Как известно, полная известь железа с соляной кислотой даёт некристаллизующийся шафраново-желтый раствор.

Раствор титания в соляной кислоте при добавлении цинковых стружек кажется...».

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

4. Что такое титановая известь, железная известь, полная известь железа, щелочная соль, солекислое железо?
5. Какова химическая формула сибирской титановой руды?
6. Приведите уравнения четырёх реакций, описанных Т.Е. Ловицем.
7. В какой цвет окрашен раствор титания в соляной кислоте при добавлении цинковых стружек?

Задача 9-3.

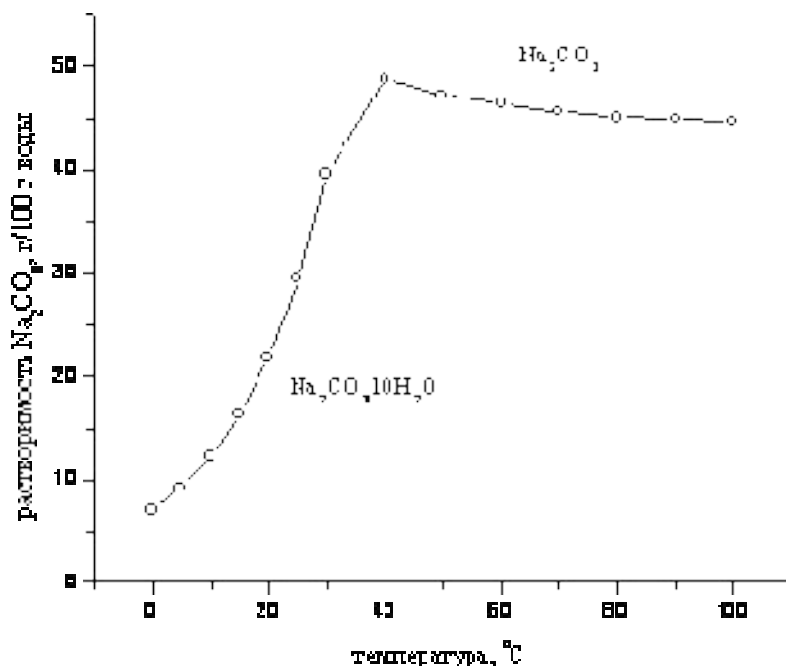
“Жавелевая вода”.

“Об этом сильнейшем моющем и отбеливающим средстве я слышала от дореволюционных старушек. Найти его в готовом виде не удастся. Не спрашивайте жавелевую воду в аптеке – вас засмеют. Хотя название ее напоминает одеколон, в парфюмерных магазинах (не говоря уж о хозяйственных) о ней тоже ничего не слыхали.

Рецепт жавелевой воды я отыскала в старинной английской книге. Вот он: фунт (примерно 450 г) соды, пинта (примерно 570 мл) кипятка, полфунта хлорной извести, 2 пинты воды.

Соду полагается насыпать в большую неметаллическую (стеклянную или керамическую) посудину и добавить кипящую воду, позаботившись, чтобы посуда не лопнула. Отдельно размешайте хлорную известь в холодной воде и дайте полчаса отстояться. Слейте чистую жидкость с осадка, соедините ее с раствором соды, перелейте в бутылку и держите в темном месте”.

Н. Коноплева “Химия и жизнь”, 1991, № 6, стр. 67.



Вопросы.

1. Использование какой соды (кристаллической, кальцинированной, каустической, питьевой и т.д.) предлагается в рецепте? (Вывод подтвердите расчетами с использованием данных графика по растворимости.).
2. Что может находиться в осадке после растворения хлорной извести?
3. Рассчитайте состав образующейся «жавелевой воды» (масс.%), полагая, что все исходные компоненты полностью растворились.
4. Рассчитайте максимальный объем 1 М раствора тиосульфата натрия, необходимый для полного обесцвечивания иода, образующегося при добавлении 10 мл полученной «жавелевой воды» к избытку подкисленного раствора иодида калия. (Для удобства считайте, что плотность «жавелевой воды» составляет 1,00 г/мл, исходная хлорная известь растворилась полностью. Реакции запишите в краткой ионной форме.)
5. Какой раствор исторически называют «жавелевой водой»? Как ее получают?
6. Чем отличается раствор, полученный по методике, приведенной в условии, от настоящей «жавелевой воды»? Какое название носит традиционно этот продукт?

Задача 9-4.

При добавлении к 50 мл 1 М раствора гидроксида натрия 0,5 М раствора соляной кислоты температура образующегося раствора заметно повышается. Численные данные

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

добавляемого объема соляной кислоты и повышение температуры образующегося раствора представлены в таблице.

| | | | | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Объём HCl, мл | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 110 | 130 | 150 | 170 |
| Повышение температуры, К | 1,11 | 2,50 | 3,34 | 3,90 | 4,29 | 4,17 | 3,71 | 3,34 | 3,04 |

Вопросы:

1. Протеканием какой химической реакции обусловлено повышение температуры образующегося раствора? Запишите уравнение этой реакции в молекулярном и ионном виде.
2. Приведите формулы, необходимые для расчёта теплового эффекта реакции по данным таблицы. Рассчитайте тепловой эффект данной реакции (кДж/моль).
3. Рассчитайте максимально возможное повышение температуры в этом эксперименте. При каком соотношении реагентов оно будет достигнуто?
4. Рассчитайте максимальное повышение температуры, полученное при сливании 1 М растворов гидроксида калия и азотной кислоты. Постройте график зависимости повышения температуры от объёма добавленного раствора кислоты при добавлении к 50 мл 1 М раствора гидроксида калия 1 М раствора азотной кислоты

Указание: можно принять удельную теплоёмкость всех используемых и образующихся растворов равной теплоёмкости воды 4,18 Дж/(К·мл).

Задача 9-5.

Состав алканов и циклоалканов описывается общими формулами C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n} соответственно.

Вопросы.

1. Углеводород **A** содержит 84,2% углерода. Определите его молекулярную формулу.
2. Напишите все возможные структурные формулы углеводорода **A**, если известно, что он образует четыре монобромпроизводных.
3. При бромировании в некоторых условиях одного из изомеров **A** (**A**¹) образуются монобромиды **B**, **C**, **D** и **E** с относительным выходом 2,6%, 3,9%, 6,9% и 86,6%. Считая, что константа скорости бромирования всех первичных атомов углерода в углеводороде **A**¹ равна k , всех вторичных атомов углерода l , а всех третичных m , рассчитайте со-

отношение констант скоростей $k:l:m$. Напишите структурные формулы соединений **A¹**, **B**, **C**, **D** и **E**.

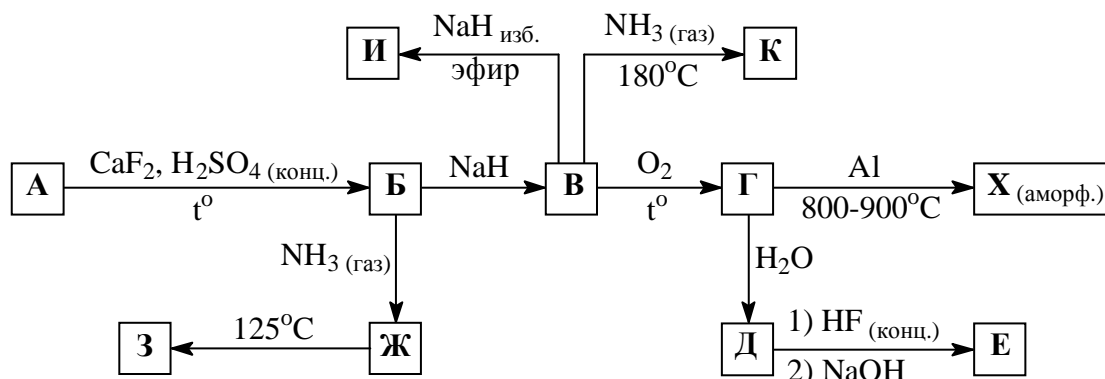
4. Укажите, где используется соединение **A¹**?

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1.

На приведенной ниже схеме представлены превращения соединений А–К, содержащих в своем составе один и тот же элемент X.



Дополнительно известно:

- элемент X встречается в природе в виде минерала А (содержание по массе: Na – 12,06 % , X – 11,34 % , H – 5,29 % , остальное – кислород);
- B – бинарное соединение, содержащее 15,94 % (по массе) X;
- V – бесцветный газ с плотностью по воздуху около 1;
- соединение D используется в медицине в виде спиртового раствора;
- α -модификация Z схожа с графитом по физическим свойствам;
- вещество I находит широкое применение в органическом синтезе в качестве восстановителя;
- Молекула K (почти плоская) имеет ось симметрии третьего порядка (при полном повороте вокруг этой оси симметрии молекула K воспроизводит свое положение в пространстве три раза); в спектре ЯМР ^1H соединения K наблюдаются два сигнала.

Вопросы.

1. Определите элемент X. Ответ подтвердите расчетом.
2. Приведите формулы соединений А–И. Назовите минерал А.
3. Изобразите структурную формулу K и назовите это соединение.
4. Напишите уравнения всех представленных на схеме реакций.
5. Напишите уравнение реакции X (аморф.) со смесью концентрированных азотной и плавиковой кислот.
6. Чем объясняется сходство физических свойств α -модификации Z с графитом?

Задача 10-2.

Calomel (C) – бесцветное кристаллическое соединение пл. $7,15 \text{ г/см}^3$. Продолжительное действие света вызывает потемнение препарата. При постепенном нагревании возгоняется ($T_{\text{возг.}} = 383,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Экспериментальное значение плотности паров **C** по водороду при $440 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 118,5. **C** практически нерастворима в воде ($\text{ПР} = 1,3 \cdot 10^{-18}$ при 25°C), этиловом спирте, диэтиловом эфире и разбавленных кислотах. Растворяется в горячих конц. HNO_3 , H_2SO_4 , а также при кипячении в соляной кислоте, растворе NH_4Cl , давая при этом черный осадок. Растворима в бензоле и пиридине.

Sublimat (S) – соединение того же качественного, но иного количественного состава, образует бесцветные игольчатые кристаллы пл. $5,44 \text{ г/см}^3$, плавящиеся при 277°C , $T_{\text{кип.}} = 302^\circ\text{C}$, экспериментальное значение плотности паров **S** по водороду при 440°C составляет 136. **S** хорошо растворяется в горячей воде, этиловом спирте (25% при $20 \text{ }^\circ\text{C}$) значительно хуже в диэтиловом эфире (7 – 8%) и в холодной воде (6,18% при $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Водные растворы **S** не проводят электрический ток. В водных растворах **S** под действием света разлагается, образуя осадок **C**.

Результаты химического взаимодействия водного раствора **C** и водной суспензии **S** с набором реагентов, взятых в различных мольных соотношениях приведены в таблице (\downarrow – осадок, р-р – раствор, ч. – черный, крас. – красный, желт. – желтый, б. – бесцветный).

| реагент | KOH | $\text{NH}_3 \text{ aq.}$ | $\text{NH}_3 \text{ aq.}$ | KI | KI | Na_2S | Na_2S | SnCl_2 | SnCl_2 |
|---------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| Мольное соотношение | изб. | недост.. | избыт. | недост. | изб. | недост. | изб. | недост. | изб. |
| C | желт. \downarrow | б. \downarrow | б. \downarrow | крас. \downarrow | б.р-р | черн. \downarrow | б.р-р | б. \downarrow | черн. \downarrow |
| S | черн. \downarrow | черн. \downarrow | черн. \downarrow | черн. \downarrow | черн. \downarrow | черн. \downarrow | черн. \downarrow | черн. \downarrow | черн. \downarrow |

Вопросы.

1. Определите качественный и количественный состав **C** и **S**.
2. Определите состав газовой фазы над **C** и **S**.
3. Изобразите строение **C** и **S**.
4. Напишите уравнения приведенных реакций (в соответствии с таблицей).

Задача 10-3.

Юный химик Юра Б. разбирая в 2000 году старый захламлённый шкаф в лаборатории, обнаружил пузырёк, на котором была надпись «Сплав меди». «Что же это может быть?» - промелькнула мысль в его голове.

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Недолго думая, он взял несколько стружек вещества и растворил при нагревании в концентрированной азотной кислоте. При этом выпал белый осадок, который он отфильтровал. Добавив к фильтрату концентрированный водный раствор аммиака, Юра наблюдал образование белого дыма (реакция 1). Раствор окрасился в яркий синий цвет (реакция 2), выпал бурый осадок (реакция 3). Пробирка сильно разогрелась. Через некоторое время он отделил осадок фильтрованием, растворил в соляной кислоте (реакция 4) и прибавил несколько капель роданида аммония (реакция 5). В результате раствор стал интенсивно красным.

«С качественным составом всё ясно!!! – обрадовался Юра. – Но нужно определить и количественный состав».

1,0321 г стружек сплава Юра растворил в 10 мл концентрированной азотной кислоты. Полученный белый осадок он отделил и прокалил при температуре 1200°C в течение 4 часов. Масса осадка после прокаливания составила 0,0923 г. Фильтрат был разбавлен до 200,00 мл в мерной колбе. К первой аликвотной части полученного раствора объемом 10,00 мл он прибавил 2 мл раствора 1 М HCl и 10 мл 20%-ого раствора KI. Полученный раствор Юра оттитровал 0,0500 М раствором тиосульфата натрия. На титрование потребовалось 14,71 мл тиосульфата. К другой аликвотной части объемом 10,00 мл он добавил 20 мл раствора пиррофосфата натрия, 7 мл концентрированной HCl и 10 мл 20%-ого раствора KI. На титрование пошло 14,13 мл 0,0500 М раствора тиосульфата натрия.

Вопросы.

1. Как называется сплав, который нашёл юный химик? Какие медные сплавы вам известны и каков их качественный состав?
2. Установите качественный состав сплава, предполагая, что он содержит только три металла. Напишите реакции, которые помогли установить качественный состав сплава.
3. Определите количественный состав сплава. Напишите реакции, которые помогли установить количественный состав сплава.
4. Какова роль пиррофосфата натрия во втором титровании?
5. Напишите уравнения реакций, которые произойдут при добавлении к синему раствору
 - а) сухой щелочи?
 - б) сероводорода?
 - в) 20% серной кислоты?
 - г) 20% H₂SO₄, NaCl, SO₂?

Задача 10-4.

«Реакция... образования HCl из $H_2 + Cl_2$ занимает особое место в истории развития цепной теории»

Лауреат Нобелевской премии по химии
академик Н. Н. Семёнов

Приводим реакцию к порядку

Реакция $H_2 + Cl_2$ идет по радикально-цепному механизму. Её может инициировать синий или ультрафиолетовый свет (разрывается связь Cl–Cl, $E_{дисс.} = 242$ кДж/моль) или нагревание (разрывается та же связь, так как для связи Н–Н $E_{дисс.} = 436$ кДж/моль). При малой скорости инициирования реакция идет спокойно. При этом, в соответствии с принципом стационарности Боденштейна, скорость изменения концентрации всех активных частиц (их концентрация пренебрежимо мала по сравнению с H_2 и Cl_2) можно приравнять нулю, то есть суммарная скорость их образования равна суммарной скорости расходования.

Вопросы.

1. Запишите полный механизм термической реакции (реакции инициирования, продолжения и обрыва цепи) в предположении, что обрыв цепей происходит в результате комбинации атомов хлора.

Указание: обозначьте константы скорости реакций инициирования и обрыва цепи соответственно $k_{ин.}$ и $k_{обр.}$, а константы скорости двух реакций продолжения цепи соответственно k_1 и k_2 .

2. Используя принцип стационарности, докажите, что скорости двух реакций продолжения цепи с константами скорости k_1 и k_2 равны друг другу, а скорость стадии инициирования равна скорости стадии обрыва цепи.

3. Обе стадии продолжения цепи – элементарные реакции, константы скорости которых определяются уравнением Аррениуса:

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right),$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

где $A_1 = A_2 = 10^{11}$ л/(моль с), $E_1 = 25$ кДж/моль, $E_2 = 2$ кДж/моль. Исходя из этих значений, докажите, что обрыв цепей происходит почти исключительно на атомах хлора.

Указание: состав исходной смеси 1:1; $t = 200$ °С, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);
 $\exp(x) = e^x = 10^{0,434x}$.

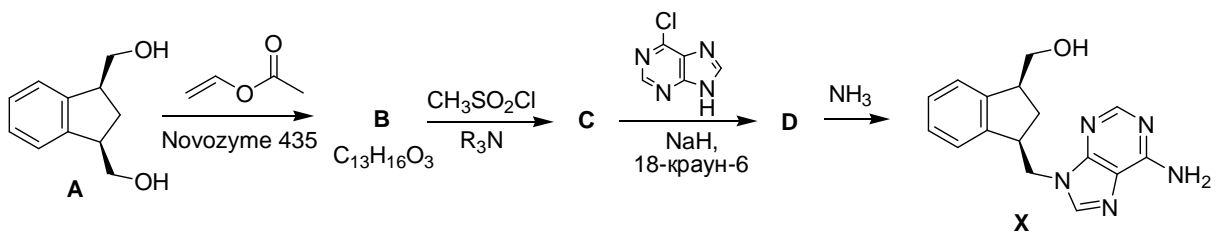
4. Выведите кинетическое уравнение, т. е. зависимость скорости образования HCl от концентраций исходных веществ – H_2 и Cl_2 .

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

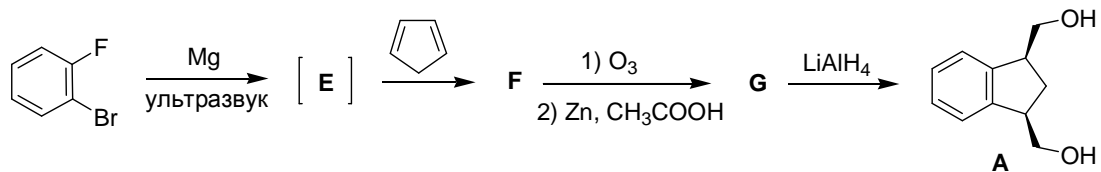
5. Определите частные порядки реакции по H_2 и Cl_2 , т. е. степени x и y в уравнении $r = k_{\text{эфф}}[\text{H}_2]^x[\text{Cl}_2]^y$ и полный порядок реакции $n = x + y$.

Задача 10-5.

Перед химиками-органиками нередко встает проблема десимметризации симметричных диолов с получением их хиральных производных. Такая проблема была решена при использовании некоторых ферментов или микроорганизмов, выступающих в качестве катализатора. Ниже дана схема синтеза оптически активного карбоциклического аналога нуклеозидов (*1R,3S*)-1-[(аденин-9-ил)метил]-3-(гидроксиметил)индана (**X**), проявляющего противоопухолевую активность:



Исходное соединение **A** было получено по следующей схеме:



Вопросы.

1. Напишите структурные формулы **B-G**, учитывая, что соединение **E** является нестабильным интермедиатом.

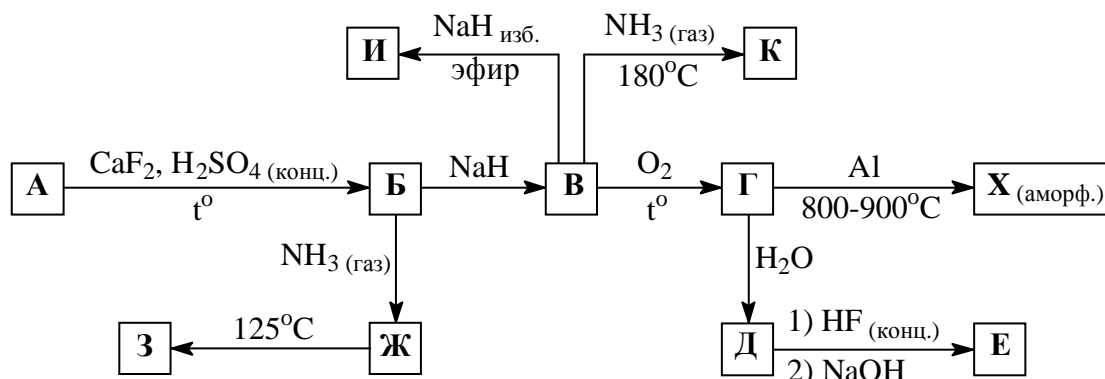
Если первую стадию этого синтеза проводить в отсутствии циклопентадиена или любого иного активного соединения, интермедиат **E** превращается в продукт **H**.

2. Напишите структурную формулу продукта **H**.
3. Укажите основную причину, почему на стадии превращения **A** в **B** используют винилацетат, но не этилацетат.
4. Какие из изомерных ацетатов формулы $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ эффективны в этой реакции, какие нет?

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1.

На приведенной ниже схеме представлены превращения соединений **А–К**, содержащих в своем составе один и тот же элемент **Х**.



Дополнительно известно:

- элемент **Х** встречается в природе в виде минерала **А** (содержание по массе: **Na** – 12,06 % , **Х** – 11,34 % , **H** – 5,29 % , остальное – кислород);
- **Б** – бинарное соединение, содержащее 15,94 % (по массе) **Х**;
- **В** – бесцветный газ с плотностью по воздуху около 1;
- соединение **Д** используется в медицине в виде спиртового раствора;
- α -модификация **З** схожа с графитом по физическим свойствам;
- вещество **И** находит широкое применение в органическом синтезе в качестве восстановителя;
- Молекула **К** (почти плоская) имеет ось симметрии третьего порядка (при полном повороте вокруг этой оси симметрии молекула **К** воспроизводит свое положение в пространстве три раза); в спектре ЯМР ^1H соединения **К** наблюдаются два сигнала.

Вопросы.

1. Определите элемент **Х**. Ответ подтвердите расчетом.
2. Приведите формулы соединений **А–И**. Назовите минерал **А**.
3. Изобразите структурную формулу **К** и назовите это соединение.
4. Напишите уравнения всех представленных на схеме реакций.
5. Напишите уравнение реакции **Х** (аморф.) со смесью концентрированных азотной и плавиковой кислот.
6. Чем объясняется сходство физических свойств α -модификации **З** с графитом?

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-2.

Бесцветное легкоплавкое бинарное вещество **A** (в котором массы элементов относятся друг к другу как 2:3) дает с жидкостью **B** (массовые доли элементов равны 7,79% и 92,21%) смесь продуктов X_1 , X_2 , X_3 (количественное соотношение продуктов меняется в зависимости от соотношения реагентов), а также газ **C** с запахом прелого сена, применявшийся как боевое отравляющее вещество (массовые доли тех же элементов, что и в **B** равны 12,12% и 71,72%, соответственно). Вещества X_1 , X_2 , X_3 можно считать «гомологами». При пропускании этих веществ через раскаленную трубку образовались газовые смеси одинакового качественного состава, которые затем пропустили над твердым K_2SO_4 . Потеря массы после пропускания над сульфатом калия для трех веществ приведена в таблице:

| Вещество | Δm , % |
|----------|----------------|
| X_1 | 37,21% |
| X_2 | 54,24% |
| X_3 | 64,00% |

Далее полученную смесь (её состав одинаков во всех случаях) пропустили над камфорой (уст. камфара) (альтернативный катализатор – активированный уголь), убыль объема составила 50%, причем образовался родоначальник «гомологического» ряда **X**. Также известно, что структурная единица **A** является «гомологической» разностью для X_1 , X_2 , X_3 .

Вопросы.

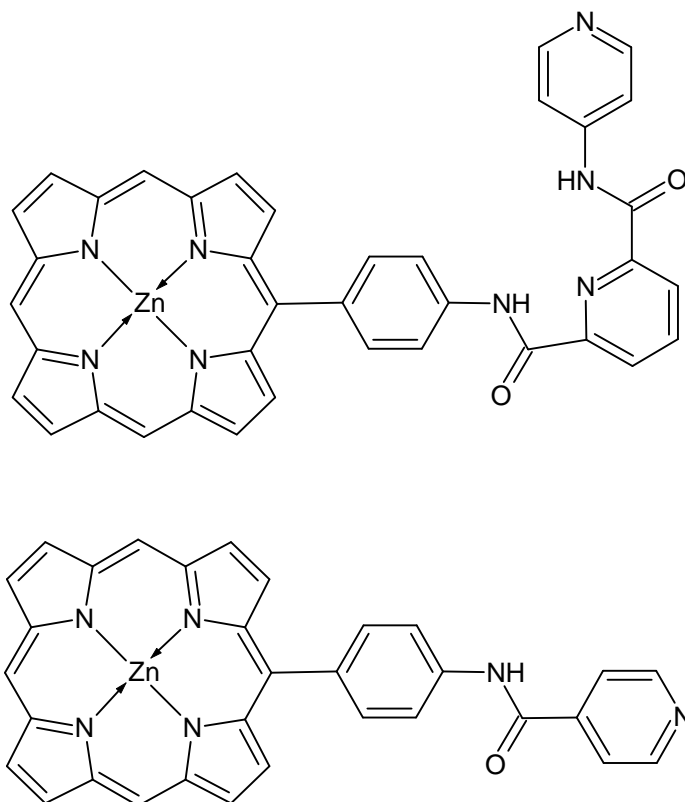
1. Определите все неизвестные вещества (**A**, **B**, **C**, **D**, **X**, X_1 , X_2 , X_3), если газ **C** массой 5,3 г полностью поглощается водным раствором NaOH, образуя раствор двух солей, при подкислении которого выделяется 1200 мл газа **D** (н.у.) без цвета и запаха.
2. Изобразите структурные формулы **A** (в кристаллическом состоянии), X_1 , X_2 , X_3 , **X**. Каков качественный состав газовых смесей, образовавшихся после пропускания веществ X_1 – X_3 через раскаленную трубку?
3. Напишите уравнения вышеупомянутых реакций.
4. Приведите по два примера гомологических рядов и изомерии (кроме оптической) в неорганической химии.

Задача 11-3

Термодинамика самосборки

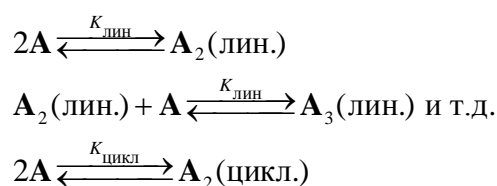
Самосборка – один из способов ковалентного синтеза сложных молекулярных структур из более простых молекул. Образующиеся при самосборке супрамолекулярные структуры находятся в динамическом равновесии с исходными веществами. Положение этого равновесия зачастую сильно зависит от растворителя, концентрации или температуры.

В качестве примера рассмотрим порфириновые производные цинка, такие как:



В дихлорметановых растворах возможно образование как макроциклических структур, так и линейных олигомеров. Определим, при каких условиях в растворе преобладают циклы.

Пусть **A** обозначает мономер. В растворах **A** конкурируют равновесия образования линейных структур и циклического димера:



причём $K_{\text{цикл}} \gg K_{\text{лин}} \gg 1$ л/моль.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

1. За счёт какого типа связей указанные выше молекулы могут соединяться друг с другом? Какая из приведённых молекул может образовать циклический димер? Какое минимальное число молекул второго типа необходимо для образования макроцикла?

2. Сравните между собой термодинамические функции образования $A_2(\text{лин.})$ и $A_2(\text{цикл.})$ из A . Какие знаки ($>$, $<$ или $=$) надо поставить вместо \vee в соотношениях:

$$\Delta H_{\text{цикл}} \vee \Delta H_{\text{лин}}$$

$$\Delta S_{\text{цикл}} \vee \Delta S_{\text{лин}}?$$

Объясните, почему $K_{\text{цикл}} \gg K_{\text{лин}} \gg 1$. Какой из факторов – энтальпийный или энтропийный – оказывается решающим в данном случае?

3. Выразите константу равновесия $A_2(\text{лин.}) \rightleftharpoons A_2(\text{цикл.})$ через константы $K_{\text{лин}}$ и $K_{\text{цикл.}}$.

4. Критической концентрацией самосборки (ККС) называют минимально возможную концентрацию мономера, при которой ровно половина молекул A входит в состав цикла. Запишите выражение для расчёта ККС, считая, что при низких концентрациях линейные структуры практически не образуются.

5. При увеличении концентрации A растёт доля линейных структур. При какой максимальной концентрации мономера ровно половина молекул A будет входить в состав цикла? Считайте, что в растворе есть только молекулы $A_2(\text{цикл.})$ и $A_3(\text{лин.})$, а число свободных молекул A мало.

Необходимые формулы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Задача 11-4.

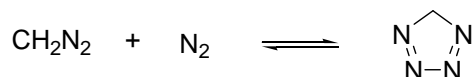
Диазометан CH_2N_2 проявляет высокую реакционную способность и широко используется в различных реакциях, несмотря на его неустойчивость и высокую токсичность. Так, он эффективно алкилирует карбоновые кислоты и другие соединения, содержащие группы $-\text{OH}$ с выраженными кислотными свойствами.

1. Напишите уравнение реакции диазومتана с *para*-нитрофенолом.

При облучении диазометан образует неустойчивую частицу **X**, которая выступает в роли интермедиата во многих реакциях с его участием.

2. Изобразите частицу **X**.
3. Напишите уравнение реакции диазومتана с циклогексенном.

Однако оказалось, что диазометан длительное время существует при 10 К в аргоновой матрице даже при облучении. Для объяснения этого явления было предложено два механизма. Согласно первому, фотолитический распад диазометана обратим. Другой механизм является двухстадийным. На первой стадии диазометан необратимо разлагается на **X** и азот. Вторая стадия представляет собой обратимое взаимодействие диазометана с молекулой азота:



Для определения механизма использовали эксперименты с диазометаном, меченым ^{15}N .

4. Напишите, каким будет распределение изотопной метки в диазометане после длительного облучения, предполагая, что распад проходит: а) по одностадийному механизму? б) по двухстадийному механизму?
5. К чему приведёт бесконечно длительное облучение диазометана согласно первому и второму механизму?

Было найдено, что облучение диимидметана в матрице азота при 10 К сопровождается образованием диазометана. Этот эксперимент послужил основой для вывода, что, по крайней мере, один из двух упомянутых механизмов точно реализуется в указанных условиях, хотя и не отбросил окончательно возможность протекания и другого механизма.

6. Укажите, какой механизм распада диазометана доказан этим экспериментом.

Задача 11-5.

М. С. Цвет: "Every scientific advance is an advance in method"

Хроматография аминокислот

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Хроматография – метод разделения смеси веществ, основанный на разнице в скорости передвижения веществ, зависящей от их сродства к неподвижной фазе.

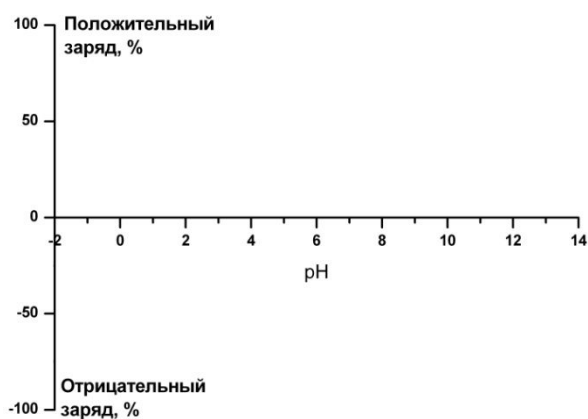
Ионообменная хроматография основана на электростатическом взаимодействии между противоположно заряженными частицами. В качестве неподвижной фазы используется полимер с заряженными группами, ионообменник. Одним из примеров таких носителей является стекло, на поверхность которого присоединены заряженные группы. Подвижная фаза – жидкость с определенным значением рН и концентрации солей. Чем больше разница в зарядах неподвижной фазы и разделяемого вещества, тем прочнее это вещество удерживается на полимере. Ионообменники делятся на четыре типа в зависимости от знака заряда и константы ионизации заряженной группы.

В таблице приведены примеры функциональных групп каждого типа и их значения pK_a

| Тип смолы | Сильный катионообменник | Слабый катионообменник | Сильный анионообменник | Слабый анионообменник |
|-----------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Функциональная группа | $-(CH_2)_2-SO_3H$ | $-CH_2-COOH$ | $-(CH_2)_2-N^+(C_2H_5)_3$ | $-(CH_2)_2-NH^+(C_2H_5)_2$ |
| Название | Сульфэтил | Карбоксиметил | Триэтиламмониоэтил | Диэтиламмониоэтил |
| Сокращение | SE | CM | TEAE | DEAE |
| pK_a | Около -1,5 | Около 4 | – | Около 9 |

Вопросы.

- К какому типу ионообменников можно отнести смолу, содержащую следующие группы:
 - диэтил-2-оксипропил-аммониоэтил-;
 - фосфо-;
 - n*-аминобензил-;
 - сульфо-;
- Используя предложенные оси координат, изобразите зависимость числа заряженных групп (в процентах) от значения рН раствора для ионообменников, перечисленных в таблице. Обозначьте кривые сокращенными названиями.



Разделение α -аминокислот $\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}$ ионообменной хроматографией основано на различии в общем заряде аминокислот. Все они содержат, по крайней мере, 2 группы, способные к ионизации – α -амино и карбоксильную: $\text{H}_3\text{N}^+\text{-CHR-COO}^-$. В общем случае (без учета ионизируемых групп в R) при титровании щелочью из сильноокислой среды аминокислоты ведут себя как двухосновные кислоты, отдавая 2 протона. Значение pH, при котором общий заряд молекулы равен нулю (заряды на ионизируемых группах скомпенсированы), называется изоэлектрической точкой. Это значение важно для определения значения pH элюента (раствора, которым промывают колонку и который «смывает» разделяемые вещества с носителя), используемого для разделения методом ионообменной хроматографии.

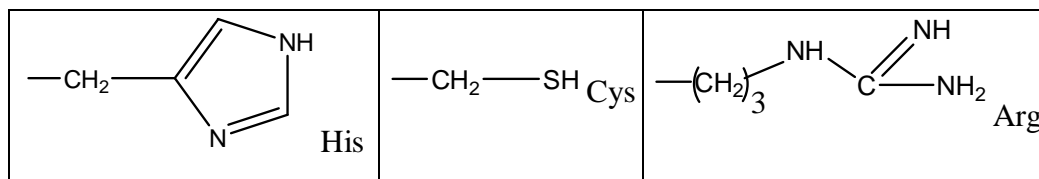
В таблице для четырех аминокислот приведены значения pK_a групп, способных к ионизации.

| Аминокислота, боковой радикал | Значение pK_a α -NH ₂ группы | Значение pK_a α -COOH группы | Значение pK_a боковой группы |
|--|---|--|-----------------------------------|
| Фенилаланин –CH ₂ C ₆ H ₅ | 9,13 | 1,83 | – |
| Серин –CH ₂ OH | 9,2 | 2,2 | 13 |
| Лизин –(CH ₂) ₄ NH ₂ | 9,2 | 2,2 | 10,8 |
| Аспарагиновая кислота –CH ₂ COOH | 9,60 | 1,88 | 3,65 |

3. Для этих четырех аминокислот изобразите ионные формы, в которых общий заряд молекулы равен нулю, и вычислите значения изоэлектрических точек с учетом приведенных pK_a .

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

4. Рассчитайте минимальный объем смолы, содержащей сульфогруппы, необходимый для разделения смеси из 0,5 г лизина и 0,5 г аланина при pH 4,0. Емкость катионообменника (количество ионизируемых групп в мл смолы) составляет 1,7 мэкв/мл.



Три аминокислоты: гистидин (His), цистеин (Cys) и аргинин (Arg) можно разделить на анионообменнике.

5. Каков будет порядок элюции («смывания») этих аминокислот с колонки, если в качестве анионообменника используется смола, содержащая DEAE-группы, а в качестве элюента – фосфатный буфер с pH 7,0? Примите, что все аминокислоты характеризуются одинаковым значением pK_a карбоксильной группы (2,2) и одинаковым значением pK_a аминогруппы (9,5). Значения pK_a боковых групп составляют 8,0 (Cys), 6,0 (His) и 12,5 (Arg).