

Государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Красноярский государственный медицинский университет
имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

Кафедра биологической химии с курсами медицинской,
фармацевтической и токсикологической химии

Неорганическая и органическая химия

сборник ситуационных задач с эталонами ответов для
студентов 1 курса, обучающихся по специальности
060609.65 - Медицинская кибернетика

Красноярск
2015

УДК 546+547(076.1)

ББК 24.1

Н 52

Неорганическая и органическая химия: сб. ситуац. задач с эталонами ответов для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 060609.65 - Медицинская кибернетика / сост. Р.Я. Оловяникова, Т.А. Руковец. – Красноярск: тип. КрасГМУ, 2015. – 54 с.

Составители: к.б.н., доцент Оловяникова Р.Я.,
старший преподаватель Руковец Т.А.

Ситуационные задачи с эталонами ответов полностью соответствуют ФГОС ВПО 2011 по специальности 060609.65 - Медицинская кибернетика, рабочей программе дисциплины (2012) и СТО СМК 4.2.01-11. Выпуск 3.

Рецензенты: Заведующий кафедрой химии КГПУ
им. В.П. Астафьева д.х.н.,
профессор Горностаев Л.М.;

Декан фармацевтического факультета
КрасГМУ им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого,
к.б.н., доцент Труфанова Л.В.

Утверждено к печати ЦКМС КрасГМУ(протокол № от . .2015)

КрасГМУ
2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
РАЗДЕЛ 1. Введение в титриметрический анализ.....	5
РАЗДЕЛ 2. Метод нейтрализации	5
РАЗДЕЛ 3. Буферная система как сопряженная протолитическая пара	6
РАЗДЕЛ 4. Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии .	7
РАЗДЕЛ 5. Классификация и номенклатура органических соединений Электронное строение атомов-органогенов и химических связей	8
РАЗДЕЛ 6. Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений.....	9
РАЗДЕЛ 7. Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты) и их структурные компоненты.....	13
РАЗДЕЛ 8. Липиды.....	14
ЭТАЛОНЫ ОТВЕТОВ	16
Раздел 1. Введение в титриметрический анализ.....	16
Раздел 2. Метод нейтрализации.....	18
Раздел 3. Буферная система как сопряженная протолитическая пара	21
Раздел 4. Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии....	23
Раздел 5. Классификация и номенклатура органических соединений Электронное строение атомов-органогенов и химических связей	26
Раздел 6. Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений.....	30
Раздел 7. Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты).....	43
Раздел 8. Липиды.....	45

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Неорганическая и органическая химия: сборник ситуационных задач с эталонами ответов» предназначено для углубления знаний, предусмотренных программой по химии, закрепления умений и навыков, полученных студентами на лекциях и лабораторно-практических занятиях. Сборник ситуационных задач рекомендуется к использованию студентам для подготовки к текущему контролю, проводимому на лабораторных занятиях по неорганической и органической химии.

Сборник состоит из восьми разделов. В первом разделе «Введение в титриметрический анализ» представлены задачи на расчеты параметров приготовления растворов, их концентраций, рН. Во втором разделе «Метод нейтрализации» рассматриваются расчетные задачи по определению кислот и оснований, участвующих в реакции нейтрализации, выбора индикаторов для кислотно-основного титрования, а также применения метода нейтрализации для определения кислотности желудочного сока. В основе всех расчетов используется закон эквивалентов. Задачи третьего раздела «Буферная система как сопряженная протолитическая пара» посвящены характеристикам буферных растворов, механизмам буферного действия, нарушению кислотно-основного равновесия в организме и его причинам. В задачах четвертого раздела «Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии» представлены задачи на понимание основных реакций методов оксидиметрии, способов определения окислителей и восстановителей с учетом их редокс потенциалов, проведения расчетов параметров участников реакции, составления уравнений окислительно-восстановительных реакций с использованием метода электронно-ионного баланса.

В пятом разделе «Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов-органогенов и химических связей» представлены задачи, для решения которых студенту необходимо знать принципы классификации, номенклатуры и изомерии органических соединений. Решение задач из шестого раздела «Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений» поможет в формировании у студентов системных знаний о закономерностях в химическом поведении основных классов органических соединений во взаимосвязи с их строением. Эти знания составят основу для изучения на молекулярном уровне процессов, протекающих в живом организме. В седьмом и восьмом разделах сборника «Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты) и их структурные компоненты», «Липиды» уделено внимание задачам, охватывающим строение и принцип функционирования биологически активных молекул с позиций органической химии.

РАЗДЕЛ 1. Введение в титриметрический анализ.

Задача 1.1.

Сколько воды надо прилить к 200 мл 1э раствора NaOH, чтобы получить 0,05Э раствор.

Задача 1.2.

Сколько мл 70% раствора H_2SO_4 ($\rho=1,622$ г/мл) надо взять для приготовления 25 мл 2М раствора её.

Задача 1.3.

Титр раствора H_2SO_4 равен 0,004933 г/мл. Вычислить $C_{\text{Э}}$ и $C_{\text{М}}$ H_2SO_4 .

Задача 1.4.

Вычислить титр раствора HCl по определяемому веществу CaO для 0,1143М раствора HCl.

Задача 1.5.

Вычислить pH 0,05Э раствора H_2SO_4 .

Задача 1.6.

Рассчитать массу NaOH, содержащуюся в 1 л раствора, если его pH 12.

Задача 1.7.

Значение pH внеклеточной среды 7,4, а внутриклеточной – 6,9. Где больше концентрация H^+ и во сколько раз?

РАЗДЕЛ 2. Метод нейтрализации

Задача 2.1.

На титрование 15 мл раствора карбоната натрия пошло 13,4 мл 0,15М раствора серной кислоты. Вычислить процентную концентрацию карбоната натрия, если его плотность равна 1,15 г/мл. С каким индикатором надо титровать?

Задача 2.2.

На титрование 10 мл раствора аммиака затрачено 5 мл 0,1э раствора соляной кислоты (хлороводорода). Константа ионизации аммиака K_b $1,77 \cdot 10^{-5}$. Вычислить эквивалентную концентрацию раствора аммиака. Выяснить, с каким индикатором проводилось титрование.

Задача 2.3.

Как можно определить концентрацию водного раствора аммиака методом нейтрализации, используя обратное титрование?

Задача 2.4.

Для установки точной концентрации титранта раствора NaOH использовали кристаллическую щавелевую кислоту ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). На титрование навески щавелевой кислоты массой 0,063 г пошло 2,5 мл раствора NaOH. Вычислить эквивалентную концентрацию титранта и его титр.

Задача 2.5.

Рассчитать содержание соляной кислоты и общую кислотность желудочного сока, если на титрование его 10 мл с метиловым желтым израсходовано 3,1 мл 0,098 э раствора NaOH, а с фенолфталеином – 6 мл такого же раствора NaOH.

РАЗДЕЛ 3. Буферная система как сопряженная протолитическая пара

Задача 3.1.

Рассчитать pH буферного раствора, состоящего из 50 мл 0,1э раствора CH_3COOH и 100 мл 0,2э CH_3COONa . $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,8$.

Задача 3.2.

Какие объемы компонентов бикарбонатного буфера с одинаковой исходной концентрацией нужно взять, чтобы получить 100 мл буферного раствора с pH 6,0. $pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)$ 6,4 при 25°C.

Задача 3.3.

К 25 мл ацетатного буфера с pH 4,3 прибавили 5,0 мл 0,1э HCl, что привело к снижению pH до 3,7. Рассчитать буферную емкость по кислоте.

Задача 3.4.

Показать механизм действия фосфатного буфера.

Задача 3.5.

Какое нарушение КОР у больного, если $pH_{\text{крови}} 7,1$ а $P_{\text{CO}_2} = 60$ мм рт. ст. Каковы причины такого нарушения?

Задача 3.6.

Какое нарушение КОР у больного, если $pH_{\text{крови}} 7,1$ а $P_{\text{CO}_2} = 40$ мм рт. ст.. Каковы причины такого нарушения?

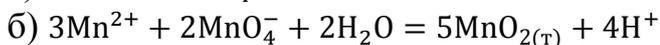
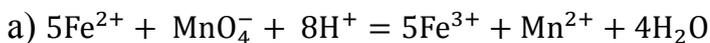
Задача 3.7.

Какое нарушение КОР можно предположить, если $pH_{\text{крови}} 7,4$, а $P_{\text{CO}_2} = 30$ мм рт. ст.

РАЗДЕЛ 4. Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии

Задача 4.1.

Приготовили 0,02М раствор $KMnO_4$. Какую эквивалентную концентрацию будет иметь этот раствор в приведенных реакциях:



Задача 4.2.

На титрование 10 мл раствора соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ пошло 12,5 мл 0,05э раствора $KMnO_4$. рассчитать массу железа в 100 мл раствора соли Мора. Составить уравнение реакции, используя метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

Задача 4.3.

Рассчитать массу Na_3AsO_3 в растворе, если к нему добавлено 50 мл 0,02э раствора иода, а на титрование избытка иода затрачено 10 мл 0,05э раствора $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Задача 4.4.

К навеске 1,5 г технического сульфита натрия после растворения было прибавлено 100 мл 0,1э раствора иода. На титрование избытка иода потребовалось 42 мл 0,05э раствора тиосульфата натрия. Определить процентное содержание Na_2SO_3 в техническом образце.

Задача 4.5.

К 30 мл 0,105э раствора $KMnO_4$ прибавили избыток KI и H_2SO_4 . На титрование выделившегося иода израсходовано 33 мл тиосульфата натрия. Определить $C_3(Na_2S_2O_3)$.

Задача 4.6.

Сколько мл 0,5э раствора $Na_2S_2O_3$ потребуется для титрования иода, выделившегося при взаимодействии 50 мл 0,2э раствора $KMnO_4$ с избытком KI и H_2SO_4 .

Задача 4.7.

Навеску белильной извести 700 мг поместили в колбу на 100 мл и довели водой до метки. На титрование взяли 10 мл полученного раствора. После добавления избытка HCl и KI образовавшийся иод оттитровали 25 мл 0,2э раствора тиосульфата $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Определить процентное содержание активного хлора в навеске белильной извести.

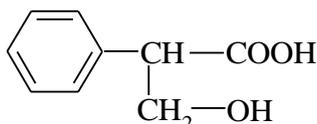
РАЗДЕЛ 5. «Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов-органогенов и химических связей»

Задача 5.1.

Написать формулы всех изомеров соединения состава C_6H_{12} , относящихся к классу алкенов.

Задача 5.2.

Троповая кислота в алкалоиде атропине содержится в виде сложного эфира.

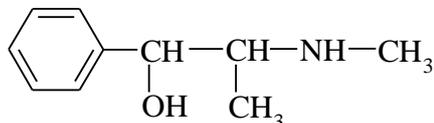


Троповая кислота

- 1) Выделить в её молекуле родоначальную структуру и назвать троповую кислоту по заместительной номенклатуре.
- 2) Какие функциональные группы содержатся в её молекуле?

Задача 5.3.

Эфедрин – алкалоид, по действию близкий к адреналину, возбуждает центральную нервную систему. Гидрохлорид эфедрина применяют для лечения бронхиальной астмы, аллергических заболеваний.



Эфедрин

В молекуле эфедрина:

- 1) выделить родоначальную структуру
- 2) указать функциональные группы
- 3) назвать эфедрин по заместительной номенклатуре
- 4) определить тип гибридизации атома азота в молекуле эфедрина
- 5) нарисовать схематично (показывая форму орбиталей) электронное строение атома кислорода в молекуле эфедрина.

Задача 5.4.

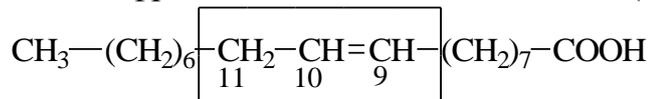
Нарисовать схематично (показывая форму орбиталей) электронное строение атома азота в молекуле сульфаниловой кислоты.



Сульфаниловая кислота

Задача 5.5.

Используя атомные орбитали атомов С и Н, изобразить схему σ -связей выделенного фрагмента олеиновой кислоты ($C_{18:1}$).



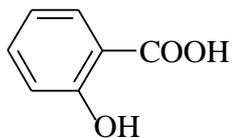
РАЗДЕЛ 6. «Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений»

Задача 6.1.

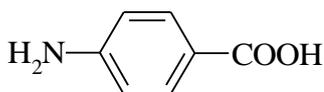
Основу ряда биологически важных соединений (нуклеотидов, коферментов, мочевой кислоты) и лекарственных средств составляет конденсированная гетероциклическая система пурина, включающая ядра пириимидина и имидазола. Чем объясняется повышенная устойчивость пурина к окислению?

Задача 6.2.

Указать вид и знак электронных эффектов заместителей в следующих соединениях:



Салициловая
кислота
(о-гидроксibenзойная)



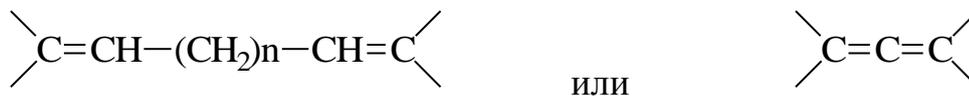
p-Аминобензойная
кислота



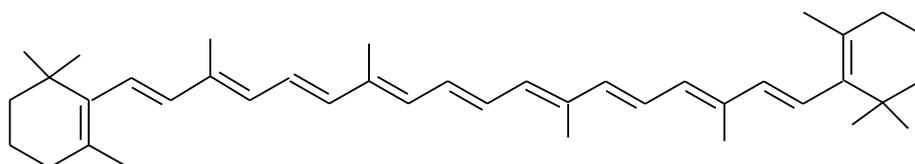
Сульфаниловая
кислота

Задача 6.3.

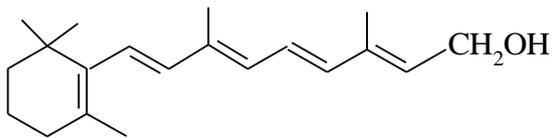
Многие природные полиены (β -каротин, ретинол, ретиналь) обладают высокой термодинамической устойчивостью по сравнению с диенами, содержащими изолированные или кумулированные двойные связи:



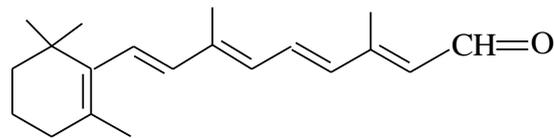
Объяснить эти экспериментальные данные и сравнить устойчивость перечисленных ниже соединений.



β -каротин



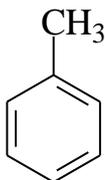
ретинол



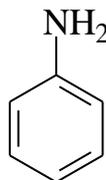
ретиаль

Задача 6.4.

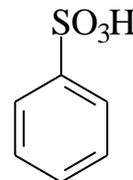
Охарактеризовать взаимное влияние заместителей и ароматического кольца в толуоле, анилине и бензолсульфокислоте.



Толуол



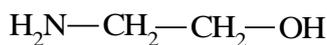
Анилин



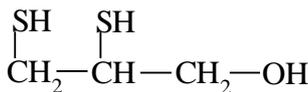
Бензолсульфокислота

Задача 6.5.

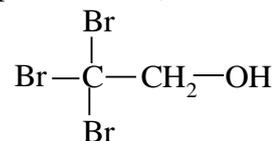
Сравнить кислотность этаноламина, нарколана (2,2,2- трибромэтанола-1) и британского антилюизита (БАЛ; 2,3-димеркаптопропанол-1).



Этаноламин



БАЛ

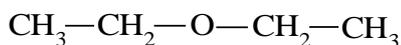


Нарколан

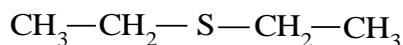
Какое из этих соединений можно использовать как противоядие при отравлении мышьяковистыми или ртутными ядами?

Задача 6.6.

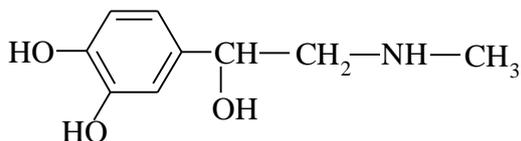
Расположить в ряд по уменьшению основности следующие вещества: диэтиловый эфир, диэтилсульфид, норадреналин (НА), адреналин (А), анилин.



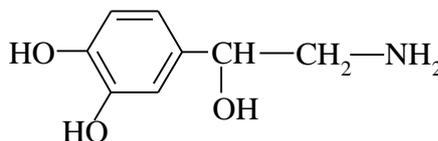
Диэтиловый эфир



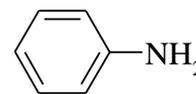
Диэтилсульфид



Адреналин



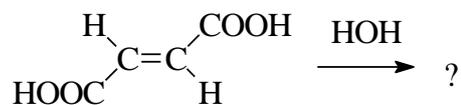
Норадреналин



Анилин

Задача 6.7.

В организме имеет место реакция гидратации фумаровой кислоты (транс-бутендиовой):



Транс-бутендиовая кислота

Написать схему реакции. Прогнозировать условия проведения.

Задача 6.8.

С помощью каких реакций, приводящих к визуально наблюдаемым изменениям, можно различить циклогексан и циклогексен?

Задача 6.9.

В качестве источника брома в реакциях бромирования алкенов используют либо бромную воду, либо раствор брома в четыреххлористом углероде. Отражается ли это на продуктах реакции? Ответ обосновать.

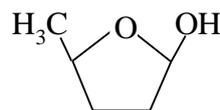
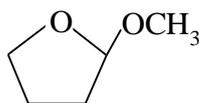
Задача 6.10.

Написать схему и механизм реакции алкилирования фенола.



Задача 6.11.

Из перечисленных соединений выберите полуацеталь и приведите схему его образования.



Задача 6.12.

При воздействии на организм больших доз гидразина или его производных наблюдаются нервные расстройства. Опишите химизм воздействия гидразина, если известно, что он реагирует с коферментом пиридоксальфосфатом.

Задача 6.13.

Напишите использующуюся для открытия ацетона реакцию получения его оксима. По какому механизму протекает реакция? Какая ещё реакция используется для открытия ацетона в клинических лабораториях?

Задача 6.14.

Коричный альдегид (3-фенилпропеналь) – составная часть коричневого масла, применяемого в парфюмерии. Напишите реакцию получения коричневого альдегида через стадию образования соответствующего альдоля, используя основной катализ.

Задача 6.15.

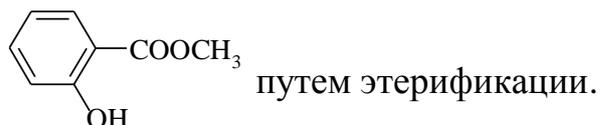
Напишите реакцию получения акролеина (пропеналя) через соответствующий альдоль, используя в качестве исходных продуктов муравьиный и уксусный альдегиды (в щелочной среде). Почему легко протекает реакция дегидратации альдоля? Где используется акролеин?

Задача 6.16.

Формалин, применяющийся как консервант для хранения биологических препаратов, со временем проявляет кислую реакцию. Какое химическое превращение приводит к появлению кислотных свойств?

Задача 6.17.

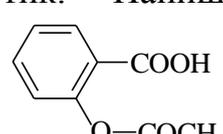
Метилсалицилат относится к группе ненаркотических анальгетиков. Напишите схему и механизм реакции получения метилсалицилата



Задача 6.18.

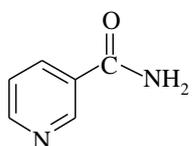
Фенилсалицилат (салол) применяется внутрь при кишечных заболеваниях и гидролизуется в щелочной среде кишечника. Напишите уравнение гидролитического расщепления фенилсалицилата в щелочной среде.

Задача 6.19.

Ацетилсалициловая кислота (аспирин) применяется как ненаркотический анальгетик. Напишите схему реакции получения ацетилсалициловой кислоты , используя реакцию этерификации,

и объясните необходимость кислотного катализа.

Задача 6.20.

Витамин PP (Никотинамид)  предупреждает развитие пеллагры. Напишите схему реакции получения никотинамида из

никотиновой кислоты и её хлорангидрида.

Задача 6.21.

Фенацетин (N-ацетил-*n*-этоксианилин) используется как жаропонижающее средство. Напишите реакцию получения фенацетина



его молекуле амидную группу.

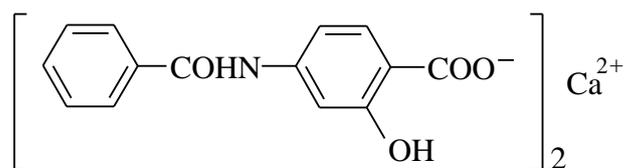
Задача 6.22.

Бензилбензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ – средство, применяемое против чесотки. Написать схему гидролитического расщепления сложного эфира в условиях кислотного катализа. По какому механизму осуществляется реакция?

Задача 6.23.

Медицинский препарат бепаск, применяемый для лечения туберкулеза, представляет собой *para*-бензоиламиносалицилат кальция.

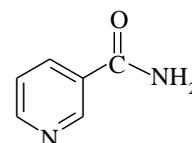
Укажите в молекуле амидную связь и напишите реакцию её гидролиза в кислой среде. Назовите полученные продукты.



para-Бензоиламиносалицилат кальция
(бепаск)

Задача 6.24.

При нагревании амида никотиновой кислоты (витамин РР)



в присутствии гидроксида натрия выделяется характерный запах аммиака. Напишите схему и механизм реакции.

РАЗДЕЛ 7. «Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты) и их структурные компоненты»

Задача 7.1.

Если величина pI для какой-то аминокислоты равна 4,9, в какой форме будет находиться эта же аминокислота при следующих значениях pH : 2,0; 4,9; 8,5?

Задача 7.2.

Две аминокислоты имеют значения pI 4,8 и 5,5. Какая из них обладает большей электрофоретической подвижностью при pH 6,5? В направлении какого электрода будут двигаться эти аминокислоты при pH 6,5?

Задача 7.3.

Оформить схему образования дипептида Ала-Фен. Указывать реакционные центры, атаку и тип реакции.

Задача 7.4.

Какой из белков – пепсин (pI 2,75) или казеин (pI 4,6) – более эффективен во взаимодействии с солями стронция?

Задача 7.5.

Образование устойчивых нерастворимых меркаптидов является химической основой токсического действия на организм солей свинца, связанного с блокированием ферментных систем, содержащих тиольные группы в активном центре. Написать реакцию взаимодействия белков с солями свинца.

Задача 7.6.

Оформить схему лактим-лактамной таутомерии для урацила.

Задача 7.7.

Сколько молекул воды потребуется для полного гидролиза АМФ? Оформить схему реакции. Указывать реакционные центры, атаку и тип реакции.

Задача 7.8.

Оформить схему фосфоролитического распада мальтозы с указанием реакционных центров, атаки, типа реакции. Подобный процесс имеет место в организме при фосфоролитическом распаде гликогена.

РАЗДЕЛ 8. «Липиды»

Задача 8.1.

Основу медицинского препарата линетола, применяемого для лечения и профилактики атеросклероза, составляют этиловые эфиры ненасыщенных высших жирных кислот C_{16} и C_{18} , а также насыщенные аналоги этих кислот. Написать структурные формулы компонентов линетола и изобразить конформации их углеводородных радикалов.

Задача 8.2.

Арахидоновая кислота $C_{19}H_{31}COOH \Delta^{5,8,11,14}$ (указаны положения двойных связей) является предшественником гормонов – простагландинов. Написать структурную формулу цис-арахидоновой кислоты. Относится ли она к сопряженным системам?

Задача 8.3.

Написать формулу 1,3-диолеоил-2-стеароилглицерина. Синтезировать этот жир, указывая реакционные центры, атаку и тип реакции. Определить, к твердым или жидким жирам (маслам) относится это вещество, если его йодное число выше 70.

Задача 8.4.

При патогенном воздействии ионизирующего излучения наблюдается повреждение клеточных мембран. Объяснить химическую основу повреждения на примере входящего в состав клеточной мембраны фосфатидилэтаноламина, содержащего остатки пальмитиновой и олеиновой кислот.

Задача 8.5.

Написать строение лецитина, включающего пальмитиновую и линолевую кислоты. Оформить схему щелочного гидролиза лецитина.

Задача 8.6.

Холестерин + R-COOH \rightarrow ? (стерид). Оформить схему с указанием реакционных центров, атаки и типа реакции.

Задача 8.7.

Трипальмитин + $3H_2O \rightarrow$?
Написать схему реакции. Указывать реакционные центры, атаку и тип реакции.

ЭТАЛОНЫ ОТВЕТОВ

РАЗДЕЛ 1. Введение в титриметрический анализ.

Задача 1.1.

Краткое изложение задачи:

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) - ?$$

$$V^0(\text{NaOH}) = 200 \text{ мл}$$

$$C_3^0(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/л}$$

$$C_3(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/л}$$

Решение:

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{NaOH}) - V^0(\text{NaOH}) = 4000 - 200 = 3800 \text{ мл} = 3,8 \text{ л}$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{C_3^0 \cdot V^0}{C_3} = \frac{1 \cdot 200 \text{ мл}}{0,05} = 4000 \text{ мл}$$

(здесь воспользовались законом сохранения количества эквивалентов растворенного вещества при разбавления раствора)

Ответ: надо прилить 3,8 л воды

Задача 1.2.

Краткое изложение задачи:

$$V^0(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$C_{\%}^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 70 \%$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 1,622 \text{ г/мл}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25 \text{ мл}$$

$$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/л}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

Решение:

От вопроса в два шага: 1) используем закон сохранения количества вещества в получаемом растворе и в исходном растворе (который забираем в пипетку, а его параметры индексируем сверху нуликом «0»);

2) выражаем молярную концентрацию исходного раствора через процентную:

$$V^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_M \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C_M^0(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{C_M \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C_{\%}^0(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 10\rho} = \frac{2 \cdot 25 \cdot 98}{70 \cdot 10 \cdot 1,622} = 4,3 \text{ мл}$$

Ответ: надо взять 4,3 мл исходного раствора серной кислоты.

Задача 1.3.

Краткое изложение задачи:

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004933 \text{ г/мл}$$

$$C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

Решение:

$$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,004933 \cdot 1000}{98} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot Z = 0,05 \cdot 2 = 0,1 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$

Задача 1.4.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} T_{HCl/CaO} - ? \\ \hline C_M(HCl) = 0,1143 \text{ моль/л} \\ \hline M\left(\frac{1}{2} CaO\right) = \frac{M}{2} = \frac{56}{2} = 28 \\ \text{г/моль} \end{array}$$

Решение:

$$T_{HCl/CaO} = \frac{C_3(HCl) \cdot M\left(\frac{1}{2} CaO\right)}{1000} = \frac{0,1143 \cdot 28}{1000} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Ответ: титр раствора HCl по CaO равен $3,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл

Задача 1.5.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} \text{pH}(H_2SO_4) - ? \\ \hline C_3(H_2SO_4) = 0,05 \text{ моль/л} \end{array}$$

Решение:

$$\begin{aligned} \text{pH}(H_2SO_4) &= \text{p}C_3(H_2SO_4) = \\ &= -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -\bar{2},7 = 1,3 \end{aligned}$$

Ответ: pH 0,05-эсерной кислоты 1,3

Задача 1.6.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} m(NaOH) - ? \\ \hline V(NaOH) = 1 \text{ л} \\ \hline \text{pH}(NaOH) = 12 \\ \hline M(NaOH) = 40 \text{ г/моль} \end{array}$$

Решение:

$$\begin{aligned} m(NaOH) &= M(NaOH) \cdot C_M(NaOH) \cdot V_L =: \\ &= 40 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 0,4 \text{ г} \\ C_M(NaOH) &= C_M(OH^-) = \text{alg} -\text{pOH} = \\ &= \text{alg} -(14 - \text{pH}) = \text{alg} -(14 - 12) = \\ &= \text{alg} -2 = 10^{-2} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Ответ: $m(NaOH) = 0,4$ г в 1 л раствора

Задача 1.7.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} \text{pH}_{\text{over}} 7,4 \\ \hline \text{pH}_{\text{inter}} 6,9 \end{array}$$

Решение: Уже из условий задачи понятно, что концентрация H^+ внутри клетки больше, чем внеклеточная: $[H^+]_{\text{inter}} > [H^+]_{\text{over}}$. Убедимся в этом с помощью расчетов. Исходя из определения pH, выведем формулу для расчета $[H^+]$.

$$\text{pH} = -\lg [H^+], \text{ отсюда } -\text{pH} = \lg [H^+] \text{ и } [H^+] = \text{alg} -\text{pH} = 10^{-\text{pH}}$$

$$\frac{[H^+]_{\text{inter}}}{[H^+]_{\text{over}}} = \frac{10^{-6,9}}{10^{-7,4}} = 10^{0,5} = \text{alg} 0,5 = 3,2$$

Ответ: концентрация H^+ внутри клетки больше внеклеточной в 3,2 раза.

РАЗДЕЛ. 2. Метод нейтрализации

Задача.2.1.

Краткое изложение задачи:

$$V(Na_2CO_3) = 15 \text{ мл}$$

$$V(H_2SO_4) = 13,4 \text{ мл}$$

$$C_M(H_2SO_4) = 0,15 \text{ моль/л}$$

$$C_{\%}(Na_2CO_3) - ?$$

$$\rho(H_2SO_4) = 1,62 \text{ г/мл}$$

индикатор - ?

$$M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right) = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль}$$

Решение:

$$C_{\%}(Na_2CO_3) = \frac{C_3(Na_2CO_3) \cdot M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)}{10 \cdot \rho} =$$

$$= \frac{C_3(H_2SO_4) \cdot V_{\#}(H_2SO_4) \cdot M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)}{V_{\#}(Na_2CO_3) \cdot 10 \cdot \rho} =$$

$$:= \frac{0,3 \cdot 13,4 \cdot 53}{15 \cdot 10 \cdot 1,15} = 1,24 \%$$

$$C_3(H_2SO_4) = 2C_M(H_2SO_4) = 2 \cdot 0,15 =$$

$$= 0,3 \text{ ммоль/л}$$

Индикатор выбираем с условием $pH_3 = pT \pm 1$. Показатель pH_3 (pH в точке эквивалентности) определяется продуктами реакции. Поэтому обращаем внимание на продукты реакции:



Соль Na_2SO_4 не подвергается гидролизу, и кислотность среды в точке эквивалентности обусловлена только угольной кислотой:

$$pH_{H_2CO_3} = \frac{pK_{a1}(H_2CO_3) + pC_M(H_2CO_3)}{2} = \frac{6,4 + 1,1}{2} = 3,8$$

$$pK_{a1}(H_2CO_3) = -\lg K_{a1} = -\lg 4 \cdot 10^{-7} = -\bar{7},6 = 6,4$$

$$pC_M(H_2CO_3) = -\lg C_M(H_2CO_3) = -\lg \frac{C_3(H_2CO_3)}{2} = -\lg \frac{C_3(H_2SO_4)}{2 \cdot 2 \text{ учет разведен.}} =$$

$$= -\lg \frac{C_M(H_2SO_4) \cdot Z}{4} = -\lg \frac{C_M(H_2SO_4) \cdot 2}{4} = -\lg \frac{0,15 \cdot 2}{4} = -\lg \frac{0,15}{2} = -\lg 7,5 \cdot 10^{-2} =$$

$$= -\bar{2},88 = 1,12$$

Найденное значение pH_3 , 3,8 попадает в зону перехода цвета индикатора метилового оранжевого.

Ответ: $C_{\%}(Na_2CO_3) = 1,24 \%$; индикатор – метиловый оранжевый.

Задача 2.2.

Краткое изложение задачи:

$$V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ мл}$$

$$V(\text{HCl}) = 5 \text{ мл}$$

$$C_3(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

$$C_3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = ?$$

$$\text{Индикатор} = ?$$

Решение:

По закону эквивалентов:

$$C_3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{C_3 \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{0,1 \cdot 5}{10} \\ = 5 \cdot 10^{-2} = 0,05 \text{ моль/л}$$

Выбор индикатора – по условию $\text{pH}_3 = \text{pT} \pm 1$. Ориентируемся на продукты реакции, которую можно написать в упрощенной форме (без учета молекулы воды в левой и правой части):



Отсюда видно, что значение pH_3 будет определяться гидролизом соли по катиону: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pH} < 7$

$$\text{pH}_{\text{соли NH}_4\text{Cl}} = 7 - \frac{\text{p}K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - \text{p}C_{\text{M}}(\text{NH}_4\text{Cl})}{2} = 7 - \frac{4,8 - 1,3}{2} = 5,25$$

$$\text{p}K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = -\lg K_b = -\lg 1,77 \cdot 10^{-5} = -\bar{5},23 = 4,77 \\ \text{p}C_{\text{M}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = -\lg C_{\text{M}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = -\lg C_3(\text{NH}_4\text{Cl}) = -\lg \frac{C_3(\text{HCl})}{2} = \\ = -\lg \frac{0,1}{2} = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -\bar{2},7 = 1,3$$

Таким, образом, найденное значение pH_3 5,2 попадает в зону перехода цвета индикатора метилового красного или бромкрезолового зеленого.

Ответ: $C_3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,05$ моль/л ; индикатор с $\text{p}K_{\text{Ind}} 5,2$ – это метиловый красный или бромкрезоловый зеленый.

Задача 2.3.

Решение: К раствору аммиака добавляют избыток титрованного раствора HCl, который затем оттитровывают титрованным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина (индикатор на лишнюю каплю щелочи) или другого индикатора, который имеет зону перехода цвета вблизи нейтральной области pH (где будет находиться точка эквивалентности 2-й реакции).

Расчет концентрации аммиака. Приведенная ниже схема техники выполнения обратного титрования поможет разобраться в расчетах.

NH ₃	V(NH ₃ ·HOH)
1)	
HCl	HCl _{изб} V ^Σ (HCl), C ₃ (HCl)
2)	
NaOH	V(NaOH), C ₃ (NaOH)

По закону эквивалентов:

$$C_3(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{C_3(HCl) \cdot V_1(HCl)}{V(NH_3 \cdot H_2O)} \quad \text{::} =$$

$$V_1(HCl) = V^{\Sigma} - V_2(HCl) \quad \text{::} =$$

$$V_2(HCl) = \frac{C_3 \cdot V(NaOH)}{C_3(NaOH)},$$

где $V_1(HCl)$ - объем соляной кислоты, пошедший на взаимодействие с NH_3 в 1-й реакции; $V_2(HCl)$ – объем избытка соляной кислоты, израсходованный во 2-й реакции (взаимодействие с титрантом NaOH); V^{Σ} – общий объем соляной кислоты, добавляемый к определяемому аммиаку в избытке.

Задача 2.4.

Краткое изложение задачи:

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0,063 \text{ г}$$

$$V(NaOH) = 2,5 \text{ мл}$$

$$C_3(NaOH) = ?$$

$$T(NaOH) = ?$$

Решение:

$$T(NaOH) = \frac{m(NaOH)}{V_{\text{мл}}(NaOH)} \quad \text{::} = \frac{0,04}{2,5} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$$

$$M\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O\right) = \frac{M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{2} = \frac{126}{2} = 63 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M\left(\frac{1}{2}NaOH\right) = M(NaOH) = 40 \text{ г/моль}$$

$$m(NaOH) = m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot \frac{M\left(\frac{1}{2}NaOH\right)}{M\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O\right)} = 0,063 \cdot \frac{40}{63} = 0,04 \text{ г}$$

$$C_3(NaOH) = \frac{T(NaOH) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}NaOH\right)} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3}{40} = 0,4 \text{ моль/л}$$

Ответ: $T(NaOH) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$; $C_3(NaOH) = 0,4 \text{ моль/л}$

Задача 2.5.

Краткое изложение задачи:

Свободная кислотность – ?

Общая кислотность – ?

$$V(\text{ж.сока}) = 10 \text{ мл}$$

$$V_{NaOH}^{T(\text{м.ж.})} = 3,1 \text{ мл}$$

$$V_{NaOH}^{T(\text{Ф-н})} = 6 \text{ мл}$$

$$C_3(NaOH) = 0,098 \text{ моль/л}$$

Решение:

Кислотность желудочного сока измеряется в титриметрических единицах (титр.ед.). Приведение к титриметрическим единицам осуществляют, исходя из предпосылки, какой объем 0,1 э раствора NaOH потребовался бы на титрование 100 мл желудочного сока.

Поэтому, с учетом поправки на необходимую концентрацию NaOH (0,1э) и объем желудочного сока (100 мл) мы получим:

Свободная кислотность (в титр. ед.), обусловленная содержанием соляной кислоты, равна

$$\begin{aligned} V_{NaOH}^{0.1э,100(м.ж)} &= 10C_э(NaOH) \cdot 100 \frac{V_{NaOH}^{T(м.ж)}}{V(ж. сока)} = \\ &= 10 \cdot 0,098 \cdot 100 \cdot \frac{3,1}{10} = 30,4 \text{ титр. ед.} \end{aligned}$$

Общая кислотность (в титр. ед), обусловленная содержанием как соляной кислотой, так и различными видами слабых кислот, равна

$$\begin{aligned} V_{NaOH}^{0.1э,100(ф-н)} &= 10C_э(NaOH) \cdot 100 \frac{V_{NaOH}^{T(ф-н)}}{V(ж. сока)} = \\ &= 10 \cdot 0,098 \cdot 100 \cdot \frac{6}{10} = 58,8 \text{ титр. ед.} \end{aligned}$$

Ответ: Содержание соляной кислоты (свободная кислотность) в желудочном соке равно 30,4 титр.ед.. Общая кислотность желудочного сока равна 58,8 титр.ед.

РАЗДЕЛ 3. Буферная система как сопряженная протолитическая пара.

Задача 3.1.

Краткое изложение задачи:

$pH_6 - ?$ $V(CH_3COOH) = 50 \text{ мл}$ $C_3(CH_3COOH) = 0,1 \text{ моль/л}$ $V(CH_3COONa) = 100 \text{ мл}$ $C_3(CH_3COONa) = 0,2 \text{ моль/л}$ $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8.$
--

Решение:

$$\begin{aligned}
 pH_6 &= pK_a + \lg \frac{C \cdot V(CH_3COO^-)}{C \cdot V(CH_3COOH)} = \\
 &= 4,8 + \lg \frac{0,2 \cdot 100}{0,1 \cdot 50} = 4,8 + \lg 4 = \\
 &= 4,8 + 0,6 = 5,4
 \end{aligned}$$

Ответ: $pH_{\text{ацетатного буфера}} = 5,4$

Задача 3.2.

Краткое изложение задачи:

$V(H_2CO_3) - ?$ $V(NaHCO_3) - ?$ $C_3(H_2CO_3) = C_3(NaHCO_3)$ $V(\text{буфера}) = 100 \text{ мл}$ $pH \ 5,8$ $pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) \ 6,4$

Решение:

Используем формулу для нахождения объема кислотного компонента, а затем и основного:

$$\begin{aligned}
 V(H_2CO_3) &= \frac{V(\text{буфера})}{1 + \text{alg}(pH - pK_a)} = \frac{100}{1 + 0,40} = \\
 &= \mathbf{71,4 \text{ мл}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{alg}(pH - pK_a) &= \\
 &= \text{alg}(6,0 - 6,4) = \text{alg}(-0,4) = \text{alg} \bar{1},6 = \\
 &= 10^{-1} \cdot 4,0 = 0,40
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V(NaHCO_3) &= V(\text{буф}) - V(H_2CO_3) = \\
 &= 100 - 71,4 = \mathbf{28,6 \text{ мл}}
 \end{aligned}$$

Ответ: $V(H_2CO_3) = 71,4 \text{ мл}$; $V(NaHCO_3) = 28,6 \text{ мл}$

Задача 3.3.

Краткое изложение задачи:

$V(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 25 \text{ мл}$ $pH_1 \ 4,3$ $V(HCl) = 5,0 \text{ мл}$ $C_3(HCl) = 0,1 \text{ моль/л}$ $pH_2 \ 3,7$ $B_K - ?$
--

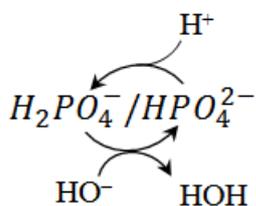
Решение:

$$\begin{aligned}
 B_K &= \frac{C_3(HCl) \cdot V(HCl)}{V(\text{буф}) \cdot |\Delta pH|} = \\
 &= \frac{0,1 \cdot 5,0}{25 \cdot |3,7 - 4,3|} = \\
 &= \frac{0,5}{25 \cdot 0,6} = \\
 &= \mathbf{0,033 \text{ моль/л}}
 \end{aligned}$$

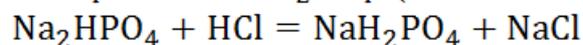
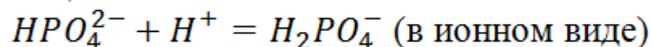
Ответ: $B_K = 0,033 \text{ моль/л}$

Задача 3.4.

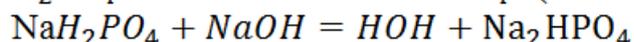
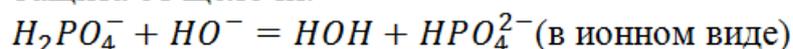
Ответ: Действие фосфатного буфера можно показать на рисунке, а затем уже легко записать в виде уравнений соответствующих протолитических реакций.



Защита от кислоты:



Защита от щелочи:



Задача 3.5.

Ответ: Сравним исходные показатели: $pH_{\text{крови}} 7,1$ и $P_{CO_2} = 60$ мм рт. ст. с показателями нормы: $pH_{\text{крови}} 7,4$, и $P_{CO_2} = 40$ мм рт. ст.

Понижение $pH_{\text{крови}}$ до 7,1 при нарушенном парциальном давлении свидетельствует о респираторном ацидозе. Причем, исходя из уравнения Гендерсона-Гассельбаха для бикарбонатного буфера:

$$pH_6 = pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 6,1 + \lg \frac{[HCO_3^-]}{P_{CO_2} \cdot S},$$

где S – коэффициент растворимости CO_2 в крови, равный 0,033 (коэф. Будзена), мы видим четкую причинно-следственную связь. Повышение парциального давления углекислого газа приводит к снижению pH. Дальнейшие действия врача – дифференцировать патологию органов дыхания и угнетение дыхательного центра.

Задача 3.6.

Ответ: Сравним исходные показатели: $pH_{\text{крови}} 7,1$ и $P_{CO_2} = 40$ мм рт. ст. с показателями нормы: $pH_{\text{крови}} 7,4$, и $P_{CO_2} = 40$ мм рт. ст.

Понижение $pH_{\text{крови}}$ до 7,1 при нормальном парциальном давлении свидетельствует о метаболическом ацидозе. Причем, исходя из буферного уравнения Гендерсона-Гассельбаха (см. выше), можно предположить, что причиной ацидоза, по всей видимости является снижение щелочного резерва крови, в частности – бикарбонатов. Дальнейшие действия врача – дифференцировать патологию органов пищеварения, кровообращения и почек.

Задача 3.7.

Ответ: Сравним исходные показатели: $pH_{\text{крови}} 7,4$ и $P_{CO_2} = 30$ мм рт. ст. с показателями нормы: $pH_{\text{крови}} 7,4$, и $P_{CO_2} = 40$ мм рт. ст.

Отсутствие изменений $pH_{\text{крови}}$ при пониженном парциальном давлении свидетельствует о компенсированном метаболическом ацидозе. По-видимому, за счет увеличения вентиляции легких и, таким образом, снижения содержания кислых компонентов удается компенсировать недостаток бикарбонатов (или дигидрофосфатов). В такой ситуации соотношение основных и кислых компонентов крови поддерживается постоянным. Дальнейшие действия врача – выяснить причину снижения щелочного резерва организма (дифференцировать патологию органов пищеварения, кровообращения и почек).

РАЗДЕЛ 4. «Перманганатометрия и иодометрия как методы оксидиметрии»

Задача 4.1.

Решение: $C_3(KMnO_4) = C_M \cdot Z(KMnO_4)$

$Z(KMnO_4)$ находим, исходя из степеней окисления марганца в его окисленной и восстановленной формах.

Для сопряженной редокс пары MnO_4^-/Mn^{2+} $Z=5$; а для редокс пары MnO_4^-/MnO_2 $Z=3$. Поэтому

а) $C_3(KMnO_4) = C_M \cdot Z(KMnO_4) = 0,02 \cdot 5 = 0,1$ моль/л

б) $C_3(KMnO_4) = 0,02 \cdot 3 = 0,06$ моль/л

Задача 4.2.

Краткое изложение задачи;

$$V^T(\text{соли Мора}) = 10 \text{ мл}$$

$$V(KMnO_4) = 12,5 \text{ мл}$$

$$C_3(KMnO_4) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$m(Fe^{2+}) - ?$$

$$V(\text{соли Мора}) = 100 \text{ мл}$$

$$M\left(\frac{1}{2} Fe^{2+}\right) = M(Fe^{2+}) = 56 \text{ г/моль}$$

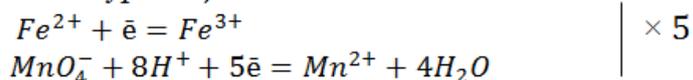
Решение:

$$\begin{aligned} m(Fe^{2+}) &= \frac{m^T(Fe^{2+}) \cdot V(\text{соли Мора})}{10} = \\ &= \frac{35 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{10} = 350 \cdot 10^{-3} \text{ г} = \\ &= 0,35 \text{ г} \end{aligned}$$

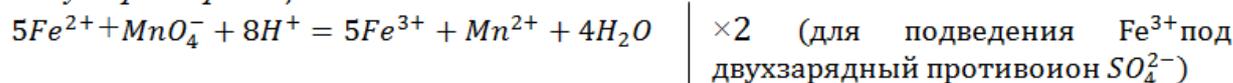
$$\begin{aligned} m^T(Fe^{2+}) &= M\left(\frac{1}{2} Fe^{2+}\right) \cdot C_3(KMnO_4) \cdot V_L(KMnO_4) = 56 \cdot 0,05 \cdot 12,5 \cdot 10^{-3} = \\ &= 35 \cdot 10^{-3} \text{ г} \end{aligned}$$

Ответ: в 100 мл раствора соли Мора содержится 0,35 г железа.

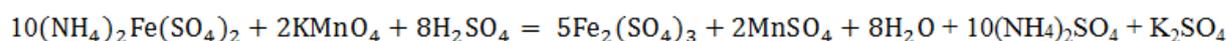
Полуреакции в ионном виде:



Суммарная реакция в ионном виде:



Суммарная реакция в молекулярном виде:



Задача 4.3.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} m(Na_3AsO_3) = ? \\ V^\Sigma(I_2) = 50 \text{ мл} \\ C_3(I_2) = 0,02 \text{ моль/л} \\ V(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 10 \text{ мл} \\ C_3(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,05 \text{ моль/л} \\ \hline M\left(\frac{1}{z} Na_3AsO_3\right) = \frac{M(Na_3AsO_3)}{z} = \\ = \frac{192}{2} = 81 \text{ г/моль} \end{array}$$

Решение:

$$\begin{array}{l} m(Na_2AsO_3) = \\ = M\left(\frac{1}{z} Na_2AsO_3\right) \cdot C_3(I_2) \cdot V_{л1}(I_2) = \\ = 81 \cdot 0,02 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 40,5 \cdot 10^{-3} = 0,04 \text{ г} \\ \\ V_1(I_2) = V^\Sigma(I_2) - V_2(I_2) = 50 - 25 = 25 \text{ мл} \\ \\ V_2(I_2) = \frac{C_3 \cdot V(Na_2S_2O_3)}{C_3(I_2)} = \frac{0,05 \cdot 10}{0,02} = 25 \text{ мл} \end{array}$$

Ответ: $m(Na_2AsO_3) = 0,04 \text{ г}$

Задача 4.4.

Краткое изложение задачи:

$$\begin{array}{l} m(Na_2SO_3)_T = 1,5 \text{ г} \\ V^\Sigma(I_2) = 100 \text{ мл} \\ C_3(I_2) = 0,1 \text{ моль/л} \\ V(Na_2S_2O_3) = 42 \text{ мл} \\ C_3(Na_2S_2O_3) = 0,05 \text{ моль/л} \\ \hline \omega\%(Na_2SO_3)_ч = ? \\ M\left(\frac{1}{z} Na_2SO_3\right) = \frac{M(Na_2SO_3)}{z} = \\ = \frac{126}{2} = 63 \text{ г/моль} \end{array}$$

Решение:

$$\begin{array}{l} \omega\%(Na_2SO_3)_ч = \frac{m(Na_2SO_3)_ч \cdot 100}{m(Na_2SO_3)_T} = \frac{0,498 \cdot 100}{1,5} = \\ = 33,2 \% \\ m(Na_2SO_3)_ч = M\left(\frac{1}{z} Na_2SO_3\right) \cdot C_3(I_2) \cdot V_{л1}(I_2) = \\ = 63 \cdot 0,1 \cdot 79 \cdot 10^{-3} = 497,7 \cdot 10^{-3} = 0,498 \text{ г} \\ \\ V_1(I_2) = V^\Sigma(I_2) - V_2(I_2) = 100 - 21 = 79 \text{ мл} \\ V_2(I_2) = \frac{C_3 \cdot V(Na_2S_2O_3)}{C_3(I_2)} = \frac{0,05 \cdot 42}{0,1} = 21 \text{ мл} \end{array}$$

Ответ: $\omega\%(Na_2SO_3)_ч = 33,2 \text{ моль/л}$

Задача 4.5.

Краткое условие задачи:

$$\begin{array}{l} V(\text{KMnO}_4) = 30 \text{ мл} \\ C_3(\text{KMnO}_4) = 0,105 \text{ моль/л} \\ V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 33 \text{ мл} \\ \hline C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - ? \end{array}$$

Решение:

$$C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_3(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,105 \cdot 30}{33} = 0,095 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,095 \text{ моль/л}$

Задача 4.6.

Краткое условие задачи:

$$\begin{array}{l} V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - ? \\ \hline C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ моль/л} \\ V(\text{KMnO}_4) = 50 \text{ мл} \\ C_3(\text{KMnO}_4) = 0,2 \text{ моль/л} \end{array}$$

Решение:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_3(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,2 \cdot 50}{0,5} = 20 \text{ мл}$$

Ответ: $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 20 \text{ мл}$

Задача 4.7.

Краткое условие задачи:

$$\begin{array}{l} m(\text{CaOCl}_2) = 700 \text{ мг} \\ V^\Sigma(\text{раствора CaOCl}_2) = 100 \text{ мл} \\ V^\Gamma(\text{CaOCl}_2) = 10 \text{ мл} \\ V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 25 \text{ мл} \\ C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,2 \text{ моль/л} \\ \hline \omega\%(\text{Cl}_2) - ? \end{array}$$

Решение:

$$\omega\%(\text{Cl}_2) = \frac{m^\Sigma(\text{Cl}_2) \cdot 100}{m(\text{CaOCl}_2)} = \frac{177,5 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{700 \cdot 10^{-3}} = 25,4 \%$$

$$\begin{array}{l} M\left(\frac{1}{z}\text{Cl}_2\right) = \frac{M(\text{Cl}_2)}{z} = \frac{71}{2} = \\ = 35,5 \text{ г/моль} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} m^\Sigma(\text{Cl}_2) = \frac{m^\Gamma(\text{Cl}_2) \cdot V^\Sigma(\text{CaOCl}_2)}{V^\Gamma(\text{CaOCl}_2)} = \\ = \frac{17,75 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{10} = 177,5 \cdot 10^{-3} \text{ г} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} m^\Gamma(\text{Cl}_2) = M\left(\frac{1}{z}\text{Cl}_2\right) \cdot C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_\Gamma(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \\ = 35,5 \cdot 0,2 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 17,75 \cdot 10^{-3} \text{ г} \end{array}$$

Ответ: $\omega\%(\text{Cl}_2) = 25,4 \%$

РАЗДЕЛ 5. «Классификация и номенклатура органических соединений. Электронное строение атомов-органогенов и химических связей»

Задача 5.1.

Решение:

Исходя из формулы нормального строения для заданного соединения изменяют положение функциональных групп или кратных связей, получают формулы изомеров. Для углеводорода состава C_6H_{12} :

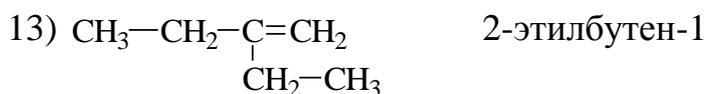
- 1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ Гексен-1
- 2) $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$ Гексен-2
- 3) $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$ Гексен-3

Затем укорачивают цепь на одну группу $-CH_3$ и производят все возможные перестановки группы $-CH_3$ и кратной связи:

- 4) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH=CH_2$ 4-метилпентен-1
- 5) $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=CH_2$ 2-метилпентен-1
- 6) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH=CH-CH_3$ 4-метилпентен-2
- 7) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2$ 3-метилпентен-1
- 8) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=CH-CH_2-CH_3$ 2-метилпентен-2
- 9) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=CH-CH_3$ 3-метилпентен-2

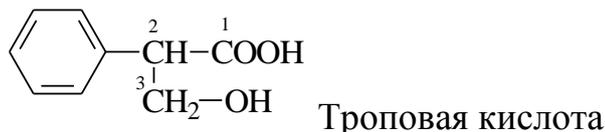
Наконец, укорачивают цепь ещё на одну группу $-CH_3$ и ещё раз проделывают все возможные перестановки групп $-CH_3$ и двойной связи:

- 10) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=CH_2$ 2,3-диметилбутен-1
- 11) $CH_3-\underset{\substack{| \\ H_3C}}{C}=\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}-CH_3$ 2,3-диметилбутен-2



Задача 5.2.

Решение:



1) Родоначальная структура - пропан

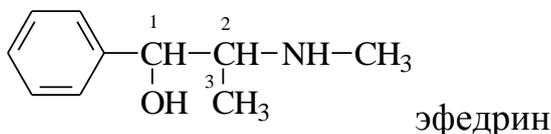
Название троповой кислоты по заместительной номенклатуре:

3-гидрокси-2-фенилпропановая кислота

2) Функциональные группы: гидроксильная группа (-ОН), карбоксильная группы (-СООН)

Задача 5.3.

Решение:



1) Родоначальная структура – пропан $-\overset{1}{\text{CH}}-\overset{2}{\underset{\underset{3}{\text{CH}_3}}{\text{CH}}}-$

2) Функциональные группы: гидроксильная группа (-ОН), N – метиламиногруппа (-NH-CH₃)

3) Название по заместительной номенклатуре: 2-N-метиламино-1-фенилпропанол-1

4) Тип гибридизации атома устанавливают по правилу Тернея, т.е. по числу «объектов» при данном атоме:

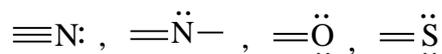
- четыре «объекта» при атоме соответствуют его sp³-гибридизации.
- три «объекта» - соответствуют его sp²-гибридизации.
- два «объекта» - соответствуют его sp-гибридизации.

В качестве «объекта» при атоме рассматриваются его свободная электронная пара и соседний атом (партнер).

Свободная пара электронов - это пара валентных электронов, которая не участвует в образовании никаких ковалентных связей между атомами (это неподделенная никаким образом электронная пара).

Распознавать неподеленную (свободную) электронную пару можно по одному из двух формальных признаков:

1. Она находится на атомах, имеющих кратные связи (двойные или тройные) со своими партнерами:



2. Она находится на атомах, не имеющих кратных связей, но и у партнеров



При наличии же кратных связей у атома-партнера электронная пара данного атома будет участвовать в сопряжении (делокализованной π -связи) с таким партнером и, тем самым, будет частично поделена.

Согласно строению молекулы эфедрина, атом азота имеет 4 объекта (3 партнера (C,C,H) + 1 свободная электронная пара). Следовательно, атом азота имеет sp^3 -гибридизацию. Ответ можно записать в краткой форме: $N(3 \text{ партн.} + 1 \text{ своб. } \bar{e}\text{-пара} = 4 \text{ объекта}) \Rightarrow sp^3$

5) Атом кислорода sp^3 -гибридизован, т.к. имеет 4 объекта (2 партнера (C, H) + 2 свободные электронные пары). Поэтому электронное строение

атома кислорода:  . Заметим, что его одноэлектронные σ -атомные орбитали пойдут на образование σ -связей с указанными партнерами (C и H).

Задача 5.4.

Решение:

1 этап. Определяем тип гибридизации атома азота в молекуле сульфаниловой кислоты



Здесь атом азота имеет 3 объекта (3 партнера (C,H,H) + 0 свободных электронных пар) $\Rightarrow sp^2$ - гибридизация.

Электронная пара атома азота не свободна, т.к. у партнера (атома углерода) есть двойная связь (т.е. электронная пара атома азота участвует в p - π – сопряжении с бензольным кольцом).

Таким образом, получаем конфигурацию атомных орбиталей атома азота:



Осталось нанести электроны.

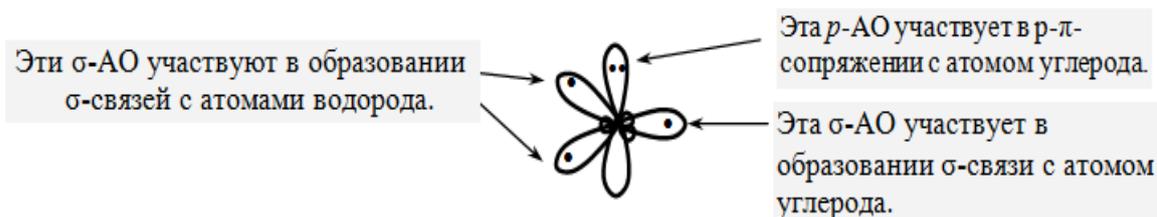
2 этап. Наносим электроны исходя из принципов формирования молекул:

- Одноэлектронные σ -АО идут на образование σ -связей.
- Одноэлектронные p -АО идут на образование π -связей.
- Двухэлектронные σ - и p -АО являются несвязывающими. Однако

при определенных условиях они могут пойти на образование ковалентных связей, например:

- а) при наличии в среде катионов H^+ , M^{n+} двухэлектронные σ -АО данного атома вступают в донорно-акцепторные связи с этими катионами;
- б) при наличии у партнера π -МО (π -связи) двухэлектронные p -АО данного атома вступают в делокализованную π -связь (p - π –сопряжение) с этим партнером.

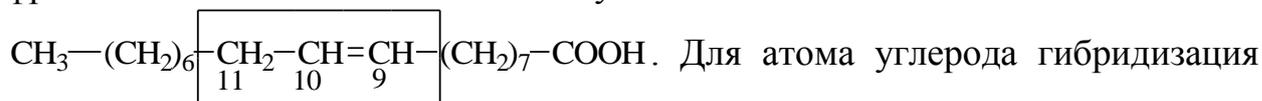
В молекуле сульфаниловой кислоты атом азота образует 3 σ -связи. На образование 3 σ -связей пойдут 3 одноэлектронные σ -АО. Четвертая – p -АО будет двухэлектронной. Таким образом, электронное строение атома азота в сульфаниловой кислоте:



Задача 5.5.

Решение:

1. Определяем тип гибридизации атомов углерода выделенного фрагмента в молекуле олеиновой кислоты

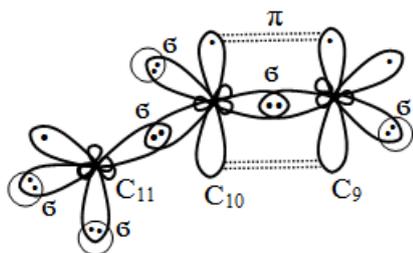


по правилу Тернея определяется числом партнеров.

Атом C_{11} - в sp^3 -гибризованном состоянии (тетрагональный), т.к. у него 4 партнера (C,C,H,H).

Атомы C_9 и C_{10} - в sp^2 -гибризованном состоянии (тригональные), т.к. у них по 3 партнера (C,C,H).

2. Рисуем конфигурацию выделенного фрагмента олеиновой кислоты (орбитали атомов C_9 , C_{10} и C_{11} , а также атомов водорода) с обозначением типа связи между атомами:

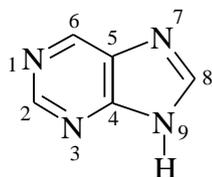


РАЗДЕЛ 6. «Закономерности химического поведения биологически важных классов органических соединений»

Задача 6.1.

Решение:

Формула пурина:

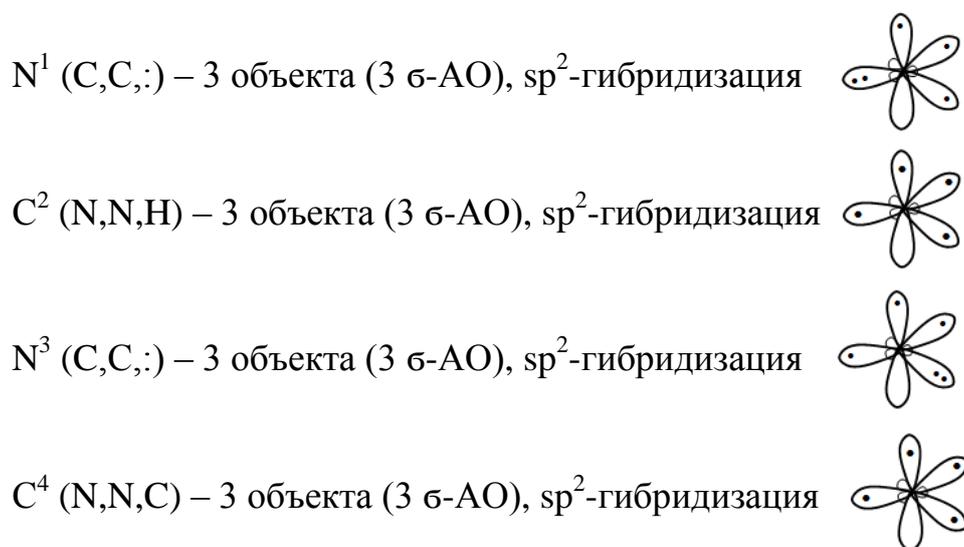


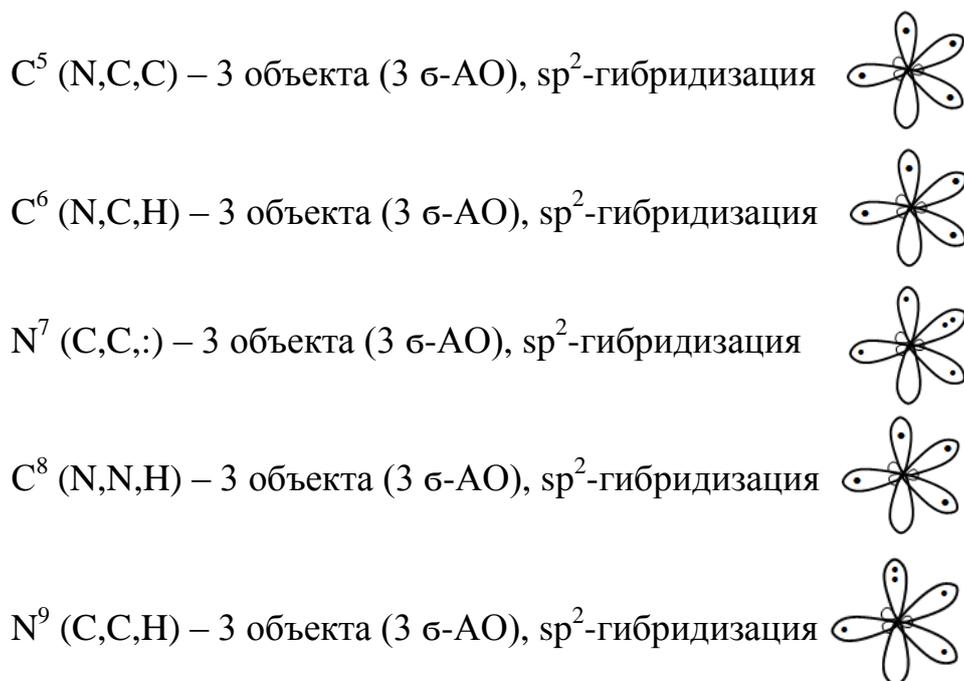
Причиной повышенной устойчивости пурина к окислению может являться его ароматичность.

Проверим, выполняются ли критерии ароматичности для пурина:

1) Наличие замкнутого плоского σ -скелета (где все атомы цикла sp^2 -гибридизованы), будет указывать на замкнутую систему сопряжения (с участками π - π - или p - π -типа сопряжения).

Действительно, определим тип гибридизации каждого атома цикла по правилу Тернея (отмечая в скобках объекты, а также соответствующее им число σ -АО) и изобразим электронное строение этого атома:

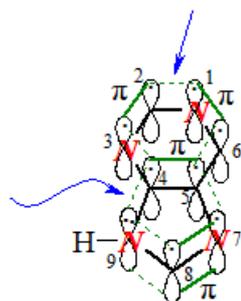




Неподеленная \bar{e} -пара атома азота N^9 формально находится на несвязывающей АО, так как все три одноэлектронные σ -АО N^9 использованы на образование σ -связей с партнерами, а четвертая двухэлектронная АО на образование обычной связи с партнером не идет (и поэтому является несвязывающей). Причем, эта формально неподеленная \bar{e} -пара N^9 не является свободной в полном смысле этого слова, так как рядом с атомом азота N^9 находится атом углерода, имеющий двойную связь. Следовательно, по правилу Тернея, она не считается «объектом» и не может быть на σ -АО (только «объекты» размещаются на σ -АО).

Вывод: формально неподеленная электронная пара атома азота N^9 в молекуле пурина должна находиться на p -АО и, тем самым, участвовать в сопряжении по типу p - π с двумя соседними атомами углерода C^4 и C^8 . Сопряжение позволит делокализовать p - \bar{e} -пару атома N^9 по всей молекуле пурина, что понизит ее энергию.

2) Число электронов, участвующих в сопряжении, должно быть равно $4n+2$, где n – любое целое число (правило Хюккеля). Считаем сумму электронов на p -орбиталях атомов цикла, исходя из рисунка:



Сопряжение типа π - π наблюдается на участках между атомами 1-2 (указано прямой стрелкой), а также между атомами 3-4, 5-6 и 5-7

Сопряжение типа p - π наблюдается на участках между атомами 4-9 (указано изогнутой стрелкой), а также между атомами 8-9

$$1\bar{e}(N^1)+1\bar{e}(C^2)+1\bar{e}(N^3)+1\bar{e}(C^4)+1\bar{e}(C^5)+1\bar{e}(C^6)+1\bar{e}(N^7)+1\bar{e}(C^8)+2\bar{e}(N^9) = 10\bar{e}$$

Следовательно, $4n + 2 = 10$

$2n = 8$

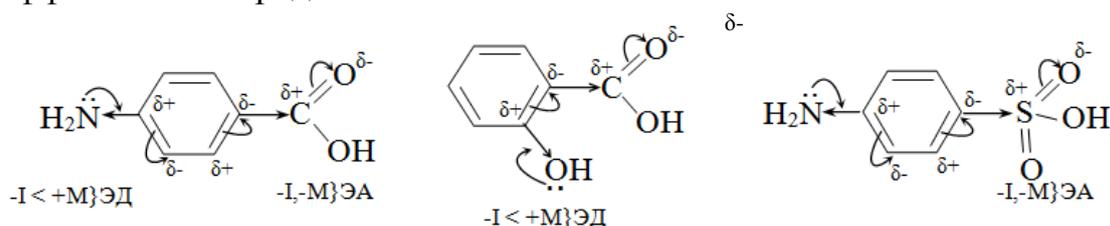
$n = 2$ (целое число).

Вывод: Согласно критериям ароматичности, пурин является ароматическим соединением, что служит причиной его повышенной устойчивости к окислению.

Задача 6.2.

Решение:

Определяем электронные эффекты заместителей и возникшие эффективные заряды δ^+ и δ^- .



Эффективные заряды δ^+ и δ^- свидетельствуют о неравномерном распределении электронной плотности в бензольном кольце при наличии ЭД и ЭА заместителей.

Задача 6.3.

Решение:

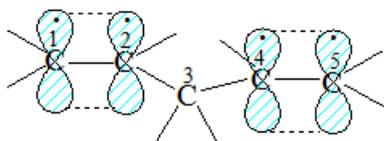
Термодинамическая устойчивость полиенов связана с сопряжением (в данном случае π - π сопряжение).

Сопряжение - это перекрывание π -МО в системах с чередующимися двойными и одинарными связями или перекрывание π -МО с p -АО в системах, где рядом с двойной связью имеется атом с несвязывающей p -АО (занятой одним электроном, двумя электронами или вакантной). Другими словами, сопряжение – это делокализованная π -связь, или механизм выравнивания электронной плотности, а значит, и энергии.

Энергия сопряжения – это тот выигрыш энергии, который дает сам эффект сопряжения.

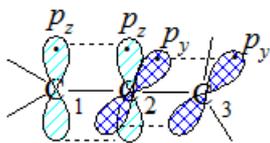
В природных полиенах (β -каротин, ретинол, ретиналь) электронная плотность делокализована благодаря взаимному перекрыванию π - π -молекулярных орбиталей так, что образует единую многоцентровую π -МО (молекулярную орбиталь). Чем длиннее цепь сопряжения, тем больше делокализованы π -электроны и больше выигрыш энергии (энергии сопряжения, или энергии делокализации), а значит, устойчивее молекула (т.к. она имеет более низкий энергетический уровень). Отсюда, самой устойчивой молекулой является β -каротин, затем идет ретиналь, а на третьем месте – ретинол.

Диены с изолированными $\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{C}$ или кумулированными двойными связями $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ лишены эффекта сопряжения (см. рис. ниже) и, следовательно, имеют более высокий энергетический уровень и меньшую устойчивость.



Диен с изолированными двойными связями

В диенах с изолированными двойными связями отсутствует сопряжение, т.к. нет контакта между p -АО атомов C^2 и C^4 (атом C^3 в состоянии sp^3 – гибридизации).



Диен с кумулированными двойными связями

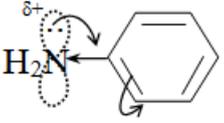
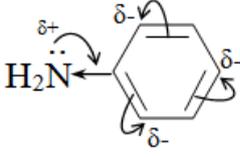
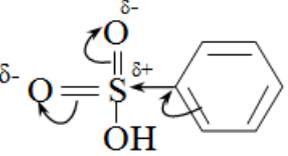
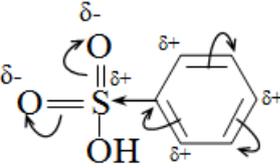
В диенах с кумулированными двойными связями отсутствует сопряжение, т.к. нет контакта между p_z -АО и p_y -АО атома C^2 , который находится в sp -гибридизованном состоянии.

Задача 6.4.

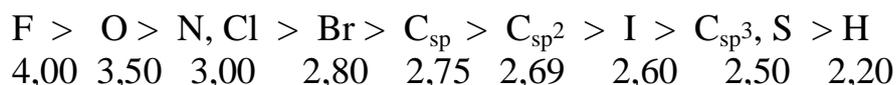
Решение:

Рассмотрим электронные эффекты заместителей с использованием шкалы Полинга. Делаем вывод о виде заместителя (ЭД или ЭА), а затем показываем смещение электронной плотности в бензольном кольце (см. таблицу).

Соединение	Электронный эффект заместителя	Вид заместителя	Распределение электронной плотности
1	2	3	4
Толуол	<p>1) C_{sp^2} более электроотрицателен, чем C_{sp^3}; 2) Группа CH_3 не находится в сопряжении с бензольным кольцом, поэтому М-эффекта не оказывает</p>	ЭД	<p>Повышена нуклеофильность (δ^-) в o- и p-положениях бензольного кольца</p>

Анилин	 <p>-I_{NH₂} (N_{sp²} более электроотрицателен, чем C_{sp²}) +M_{NH₂} (атом N участвует в сопряжении по типу <i>p</i>-π и отдает свою неподеленную <i>p</i>-\bar{e}-пару в сопряженную систему) +M \gg -I</p>	ЭД	Повышена нуклеофильность (δ^-) в <i>o</i> - и <i>p</i> -положениях бензольного кольца 
Бензолсульфо кислота	 <p>-I_{SO₃H} (атом S^{δ^+} более электроотрицателен, чем атом C_{sp²}) -M_{SO₃H} (атом S участвует в π-π-сопряжении, и атом кислорода более электроотрицателен, чем атом серы)</p>	ЭА	Нуклеофильность (δ^-) в <i>m</i> -положении бензольного кольца 

Шкала электроотрицательности элементов-органогенов по Полингу.



Задача 6.5.

Решение:

1) Подчеркнем все кислотные центры и выберем наиболее сильные в каждой молекуле. Для этого используем принцип стабильности сопряженных оснований (анионов).

В этаноламине сопряженные кислотно-основные пары по каждому центру следующие:



Стабильность сопряженных анионов определяется делокализацией заряда: чем больше делокализован заряд, тем стабильнее анион.

Делокализация заряда в первую очередь зависит от природы атома (его электроотрицательности и поляризуемости) в активном (анионном) центре. Для атомов, находящихся в одном периоде, наиболее важное значение имеет электроотрицательность, а для атомов одной группы – поляризуемость. Чем выше электроотрицательность и поляризуемость, тем сильнее делокализован заряд и, следовательно, стабильнее анион.

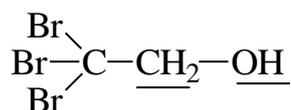
Электроотрицательность атома уменьшается в ряду: $O > N > C$.

Делокализация заряда аниона уменьшается в этом же ряду: $\bar{O} > \bar{N} > \bar{C}$.

Соответственно, уменьшается и *стабильность* анионов.

Таким образом, сила кислотных центров уменьшается в ряду: $OH > NH > CH$ и, значит, сравнивать этаноламин с другими молекулами будем по его OH-кислотному центру (как наиболее сильному).

В нарколоне так же – наиболее сильный OH-кислотный центр по сравнению с CH – кислотным:



В британском антилюизите (БАЛ) стабильность сопряженных оснований (анионов) уменьшается в ряду:

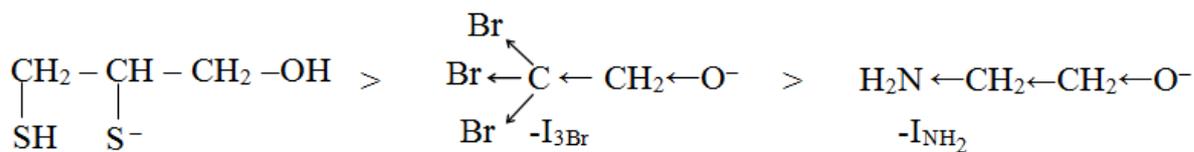


Две последних частицы отличаются природой атома в анионном центре: атом S более поляризуем, чем атом O. Следовательно делокализация заряда уменьшается в ряду: $\text{S}^- > \text{O}^-$. В этом же порядке уменьшается стабильность анионного центра БАЛ, а значит, и кислотность $\text{SH} > \text{OH}$.

Однако, из двух SH-кислотных центров БАЛ более сильным является тот, которому соответствует более стабильный сопряженный анион. Стабильность анионов одного класса зависит от природы заместителя у активного центра: электроноакцепторы повышают делокализацию отрицательного заряда, а вместе с ней и стабильность аниона. Электроноакцепторная OH-группа находится ближе к атому S при C₂ и способствует делокализации его заряда. Поэтому группа SH при C₂ обладает более выраженными кислотными свойствами, чем группа SH при C₃.

2) Осталось сравнить кислотность этаноламина, нарколана и БАЛ между собой по наиболее выраженным их кислотным центрам.

Ряд стабильности сопряженных анионов выглядит так:



Фактор делокализации заряда – поляризуемость.

Она в большей степени выражена у атома S, чем O.

Фактор делокализации заряда – электроноакцепторные заместители: но три атома брома оказывают более сильный –I-эффект, чем одна амино-группа.

Таким образом, кислотные свойства уменьшаются в ряду:



3) **Кислоты легко взаимодействуют с металлами.** При острых и хронических отравлениях мышьяковистыми и ртутными ядами предпочтительнее использовать БАЛ, как более сильную кислоту. БАЛ будет легче связывать мышьяк и ртуть и тем самым предохранять от поражения сульфгидрильные группы белка организма.

Лучшее защитное действие БАЛ по сравнению с нарколаном можно объяснить и с помощью принципа ЖМКО (жестких и мягких кислот и оснований по Льюису): атом S – мягкое основание по Льюису, а катионы тяжелых металлов и катионы мышьяка – мягкие кислоты по Льюису. Мягкое основание более эффективно реагирует с мягкой кислотой.

Задача 6.6.

Решение:

В указанных формулах находим все основные центры. Если их несколько, то выбираем самый сильный в каждом соединении, а затем по самому сильному основному центру сравниваем все соединения между собой.

Сравнительная сила основных центров определяется напрямую – по локализации \bar{e} -пары в основном центре: чем больше локализация \bar{e} -пары, тем сильнее выражена основность. n -Основания сильнее, чем π -основания.

Факторы локализации электронной пары в ряду n -оснований – те же, что и факторы делокализации, только работают наоборот. Этими факторами локализации являются:

а) электроотрицательность (для атомов одного и того же периода таблицы Менделеева) и поляризуемость (для атомов одной и той же группы таблицы Менделеева) основного центра: чем меньше

электроотрицательность и поляризуемость атома, тем больше локализация его \bar{e} -пары;

б) участие \bar{e} -пары атома (основного центра) в сопряжении с соседними атомами: наличие сопряжения ослабляет локализацию \bar{e} -пары и, наоборот, при отсутствии сопряжения \bar{e} -пара более локализована;

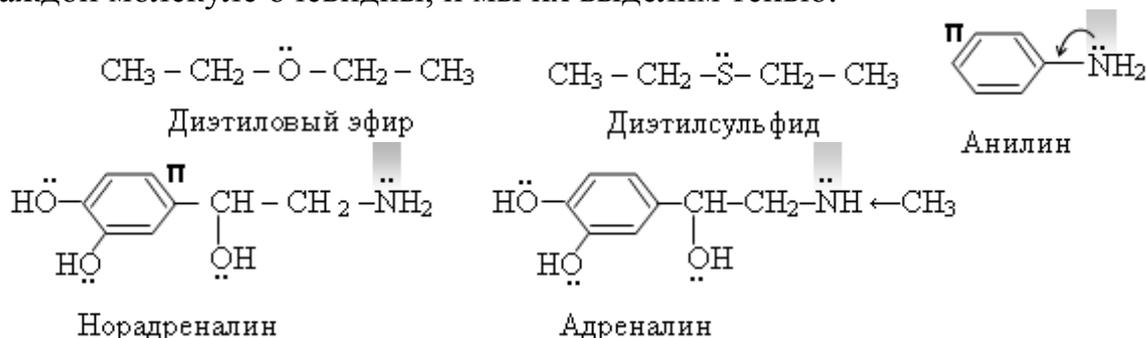
в) электронодонорные и электроноакцепторные заместители у основного центра: электронодонорные заместители усиливают локализацию \bar{e} -пары, а электроноакцепторные – уменьшают локализацию \bar{e} -пары;

г) участие \bar{e} -пары основного центра в образовании водородных связей уменьшает локализацию \bar{e} -пары;

д) сольватирующий эффект растворителя для сопряженного катиона ВН^+ : сольватирующие растворители стабилизируют катион ВН^+ и тем самым увеличивают основность центра $\ddot{\text{В}}$.

Поэтому, если кислотность уменьшалась в ряду: $\text{SH}^- > \text{OH}^- > \text{NH}^- > \text{CH}^-$ - кислот, то основность будет увеличиваться в ряду: $\bar{\text{C}} < \bar{\text{N}} < \bar{\text{O}} < \bar{\text{S}}$ - оснований.

Таким образом, самые сильные основные центры (если их несколько) в каждой молекуле очевидны, и мы их выделим тенью.



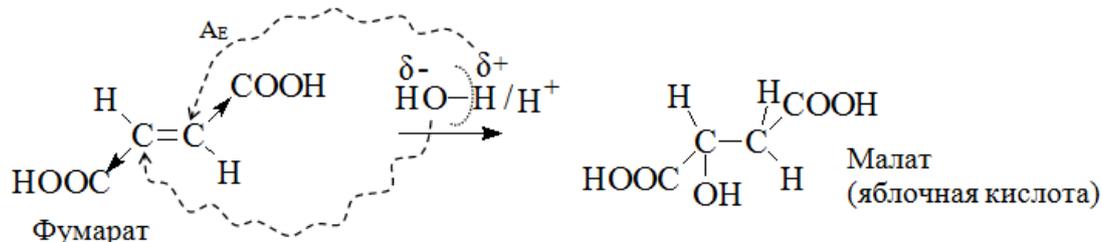
Теперь сравним все молекулы друг с другом по основности. Первые три места по силе основности занимают аммониевые основания: анилин, норадреналин и адреналин, затем идут в порядке уменьшения основности диэтиловый эфир и диэтилсульфид. Среди аммонивых оснований самым слабым будет тот, у которого **наиболее выражен фактор делокализации** – участие \bar{e} -пары в сопряжении – и это анилин (у него \bar{e} -пара атома азота участвует в сопряжении с бензольным кольцом). В адреналине и норадреналине \bar{e} -пары атома азота не участвуют в сопряжении и потому более локализованы, чем в анилине. Однако, адреналин, в отличие от норадреналина, имеет еще и такой фактор локализации, как электронодонорную (по +I-эффекту) метильную группу у основного центра, значит адреналин – более сильное основание, чем норадреналин.

Вывод: основность вышеуказанных соединений увеличивается в ряду: диэтилсульфид < диэтиловый эфир < анилин < норадреналин < адреналин.

Задача 6.7.

Решение:

Схема реакции (учет статического фактора): транс-бутендиовая кислота является симметричным алкеном, у двойной связи которого имеются две электроноакцепторные COOH группы, обладающие -I и -M эффектами. Эти группы понижают нуклеофильность субстрата и затрудняют атаку электрофилом, в роли которого должна выступить вода.



Вода - слабый электрофильный реагент. Поскольку слабый электрофильный реагент со слабым нуклеофильным субстратом эффективно взаимодействовать не может, то необходим катализатор, усиливающий свойства одного из реагирующих веществ. В реакциях гидратации такую роль выполняет H^+ .

Задача 6.8.

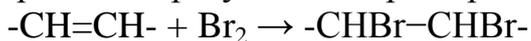
Решение:

Циклогексен обесцвечивает бромную воду (оформляем схему реакции электрофильного присоединения, где алкен – нуклеофильный субстрат за счет наличия π -плотности, а бром – электрофильный реагент). **Циклогексан** же не обесцвечивает бромную воду, т.к. алканы не являются нуклеофильными субстратами и с электрофильными реагентами не взаимодействуют. Для различения этих соединений можно также использовать перманганат калия. Алкены в реакции с перманганатом калия дают диолы (пишем схему реакции), а алканы не окисляются в мягких условиях.

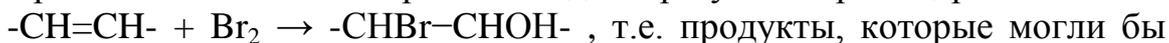
Задача 6.9.

Решение:

Обязательно отразится. При использовании брома в органическом растворителе образуются дибромпроизводные:



При использовании же бромной воды образуются бромгидрины:



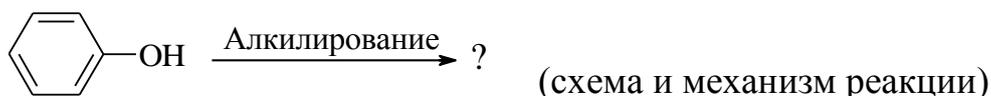
получаться при использовании бромноватистой кислоты $HBrO$. Действительно, в бромной воде есть бромноватистая кислота: $Br_2 + H_2O = HBrO + HBr$.

Однако, предполагается, что бромирование с образованием бромгидринов происходит в две основные стадии: сначала присоединяется

катион брома и образуется карбокатион (σ -комплекс), а затем присоединяется вода (с дальнейшим выбросом протона H^+).

Пишем схему реакции взаимодействия алкена с бромом а) в четыреххлористом углероде, б) при использовании бромной воды на примере несимметричного алкена с указанием реакционных центров в субстрате и реагенте, проведением атаки от электрофильного центра (атома брома в молекуле брома или молекуле бромноватистой кислоты) на нуклеофильный центр несимметричного алкена, с указанием типа реакции и оформлением в соответствии с этим типом, выходя на продукт.

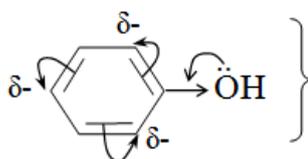
Задача 6.10.



Решение:

Схема реакции записывается на основе статического фактора (исходного строения).

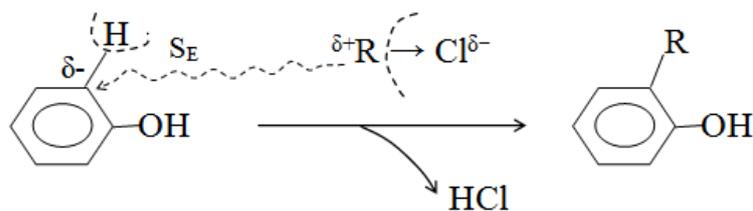
Фенолы являются нуклеофильными субстратами. Причем, их нуклеофильность повышена из-за электронодонорных свойств ОН-группы. Объясняем это, показывая электронные эффекты графически и обозначая символически:



ОН-группа – *орто*- и *пара*-ориентант (заместитель I рода), электронодонор ($-I_{OH} < +M_{OH}$), повышает электронную плотность бензольного кольца и, тем самым, его нуклеофильность; оказывает влияние на распределение электронной плотности в кольце, создавая нуклеофильные центры в *о*- и *п*-положениях.

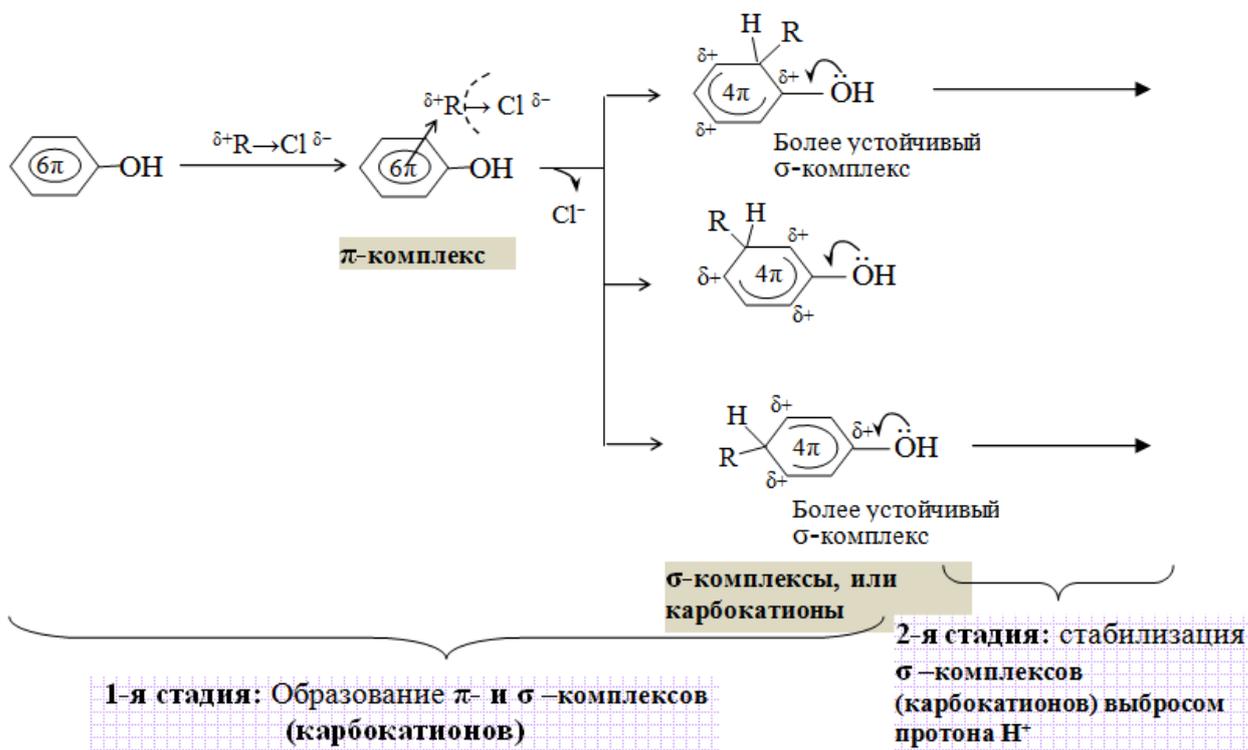
Повышенная нуклеофильность бензольного кольца в феноле облегчает электрофильную атаку так, что реакция может идти даже без катализатора (усиливающего электрофильность реагента). Хотя катализатор никогда не помешает.

В роли электрофильного реагента в данной задаче должен выступать алкил (так как термин «алкилирование» означает введение алкила в субстрат). Электрофильный алкил существует в алкилгалогенидах, например, $\delta^+R \rightarrow Cl^{\delta-}$



Орто- (и аналогично, пара-)замещенный продукт

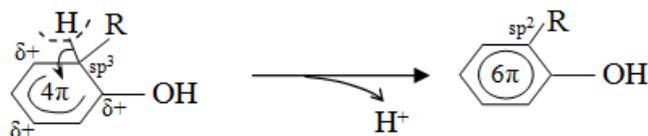
Механизм реакции алкилирования (учет динамического фактора – т.е. стабильности промежуточных частиц) при использовании алкилхлоридов в качестве источника алкильных групп.



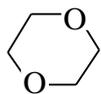
Источниками алкильных групп в реакциях алкилирования являются также алкены в кислой среде или спирты в кислой среде.

Карбокатионы, полученные путем входа электрофила в *o*- и *p*-положения, более устойчивы (по сравнению с карбокатионом, полученным входом электрофила в *m*-положение) благодаря гашению (делокализации) положительного заряда кольца электронодонорным действием OH -заместителя. Стабилизация σ -комплексов (карбокатионов) происходит путем выброса протона H^+ .

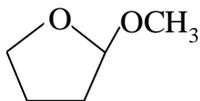
Показать стадию стабилизации карбокатионов путем выброса H^+ можно на примере *o*-алкилкарбокатиона: в этом случае происходит выброс протона H^+ , переход атома углерода из состояния C_{sp^3} в C_{sp^2} и возврат пары электронов, освободившихся из σ -связи (и оказавшихся теперь на *p*-АО), в сопряженную систему бензольного кольца:



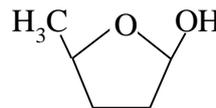
Задача 6.11.



1



2



3

Решение:

Полуацеталем среди этих трех соединений является соединение 3 (это 2-гидрокси-5-метилтетрагидрофуран). Для его получения необходимо взять 4-гидроксипентаналь и обработать его соляной кислотой. В кислой среде будет происходить внутримолекулярная реакция ацетализации между активированной альдегидной группой и спиртовой группой. Схему реакции оформляем стандартным образом: показываем реакционные центры в функциональных группах (альдегидной и спиртовой), атаку от нуклеофильного центра (спиртовой группы) на электрофильный (альдегидной группы), указываем тип реакции (A_N) для атакующей функциональной группы (альдегидной) и в соответствии с указанным типом наглядно отмечаем результат.

Задача 6.12.

Решение:

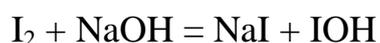
Альдегидная группа пиридоксальфосфата вступает в реакцию присоединения – отщепления с гидразином (по механизму $A_N \rightarrow E(S_N)$). Образуется гидразон пиридоксальфосфата, который не обладает функциональной активностью (в организме нарушаются процессы переаминирования и окислительного декарбоксилирования аминокислот, лежащего в основе синтеза и катаболизма биогенных моноаминов – медиаторов нервной системы).

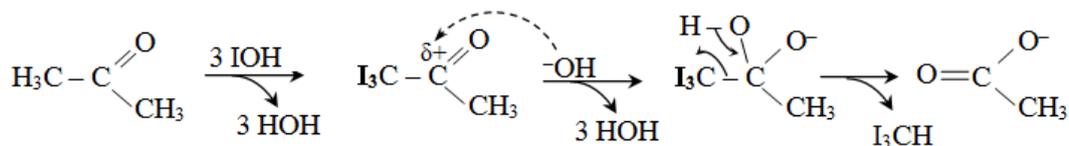
Схему реакции оформляем стандартным образом: обозначаем реакционные центры в функциональных группах (альдегидной и амино-), показываем атаку от нуклеофильного центра (амино-группы гидразина) на электрофильный центр (атом углерода альдегидной группы), указываем тип реакции для атакующей функциональной группы ($A_N \rightarrow E(S_N)$) и в соответствии с указанным типом наглядно отмечаем результат.

Задача 6.13.

Решение:

Для получения оксима ацетона берут ацетон и гидроксилламин. Температура плавления оксима ацетона 60 °С. На этом основана идентификация ацетона. Для открытия ацетона в моче в клинических лабораториях может быть использована реакция получения йодоформа из ацетона (проба Либена):





Задача 6.14.

Решение в 2 этапа:

1 этап. Реакция альдольной конденсации между двумя карбонильными соединениями: бензальдегидом и этаналем. Бензальдегид предоставляет в работу электрофильный центр, а этаналь – α -СН-кислотный центр, после работы которого (под действием щелочи) появляется сильный нуклеофильный центр на α -углероде. Таким образом, реакция получения альдоля потребует щелочного катализатора для трансформации α -СН-кислотного центра в сильный α -С-нуклеофильный.

Схему реакции получения альдоля (3-гидрокси-3-фенилпропаналя) оформляем стандартным образом: обозначаем реакционные центры в функциональных группах (альдегидной и α -СН-кислотной), показываем атаку от нуклеофильного центра (α -С этанала) на электрофильный центр (атом углерода альдегидной группы), указываем тип реакции для атакующей функциональной группы (A_N) и в соответствии с указанным типом наглядно отмечаем результат.

2 этап. Реакция получения коричневого альдегида (3-фенилпропеналя) из полученного на 1 этапе альдоля (3-гидрокси-3-фенилпропаналя) путем его дегидратации при нагревании. Эта реакция протекает легко, так как образовавшийся в щелочной среде α -карбанионный центр (по отношению к альдегидной группе, но не спиртовой) стабилизирован резонансом с альдегидной группой. При написании схемы этой реакции показываем (прямо на формуле), какие связи и как рвутся.

Задача 6.15.

Решение:

Здесь имеет место реакция кротоновой конденсации, которая сначала протекает по механизму A_N с образованием альдоля (3-гидроксипропаналя) из двух карбонильных соединений (муравьиного и уксусного альдегида). Затем при дальнейшем нагревании от альдоля отщепляется вода и образуется непредельный альдегид - акролеин. Стадия дегидратации по типу элиминирования (E) у β -СН-кислотного центра спиртов (в нашем случае это 3-гидроксипропаналь) протекает легко, так как образовавшийся в щелочной среде β -карбанионный центр (но по отношению к альдегидной группе это α -карбанионный центр) стабилизирован резонансом с альдегидной группой. Оформляя схему реакции кротоновой конденсации, обозначаем реакционные центры, атаку от нуклеофильного центра уксусного альдегида на электрофильный центр муравьиного альдегида, указываем тип реакции для

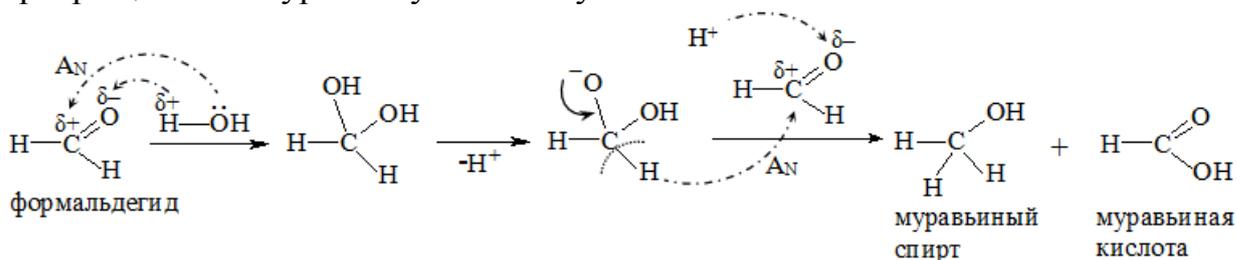
атакуемой группы (сначала A_N , а затем E), пишем продукты этих превращений и обосновываем необходимость щелочного катализатора.

Акролеин оказывает слезоточивое действие.

Задача 6.16.

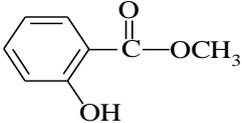
Решение:

Формалин – это 40 % раствор формальдегида. При хранении раствора формальдегид способен диспропорционировать (реакция Канницаро). В результате одна молекула формальдегида восстанавливается и превращается в муравьиный спирт, а другая молекула формальдегида – окисляется и превращается в муравьиную кислоту.



Задача 6.17.

Решение:

Для получения метилсалицилата  используются

метиловый спирт (роль реагента) и салициловая кислота (роль субстрата). Схему реакции оформляем на основе статического фактора – нахождения реакционных центров в субстрате (электрофильный углерод в карбоксильной группе салициловой кислоты) и в реагенте (нуклеофильный кислород в спиртовой группе метилового спирта). Поскольку оба центра слабые, то необходим кислотный катализатор (для усиления электрофильного центра субстрата). Механизм реакции записываем, начиная с участия катализатора, а затем показываем нуклеофильную атаку метанолом. Полученная промежуточная частица неустойчива (из-за наличия трех электронноакцепторных групп у одного атома углерода) и стабилизируется путем выброса гидроксильной группы (после ее протонирования) в составе воды. Таким образом, реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения у тригонального атома углерода в карбоксильной группе.

Задача 6.18.

Решение:

Схему реакции оформляем в соответствии с наличием электрофильного центра в сложноэфирной группе фенилсалицилата и нуклеофильного центра

в молекуле щелочи, а также закономерностей химического поведения сложных эфиров (реакция по типу S_N у C_{sp^2}). Гидроксильная группа щелочи является сильным нуклеофилом, и поэтому реакция щелочного гидролиза (щелочолиза) сложного эфира не требует катализатора. Оформление схемы реакции стандартным образом приведет нас к образованию фенола и соли салициловой кислоты.

Механизм реакции щелочного гидролиза показываем в две стадии: 1) стадия – атака гидроксид-анионом с образованием промежуточного неустойчивого тетраэдрического аниона; 2) стадия – стабилизация аниона (тетраэдрического интермедиата) путем вытеснения нуклеофильного спирта с образованием резонансного (устойчивого) салицилат аниона. Как известно, реакции, идущие с образованием продуктов, стабилизированных резонансом, необратимы. Таким образом, реакция щелочного гидролиза фенолсалицилата необратима. Ее продуктами являются фенол и соль салициловой кислоты.

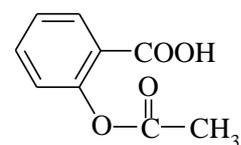
Однако, очень часто *реакцию щелочного гидролиза оформляют иначе. При написании схемы реакции* в качестве нуклеофильного реагента берут не щелочь, а воду. Атака нуклеофильным центром молекулы воды по электрофильному центру сложноэфирной группы фенолсалицилата приводит к вытеснению хорошо уходящей (стабильной) группы – фенола (по типу S_N у C_{sp^2}). Второй продукт реакции – салициловая кислота – взаимодействует со щелочью с образованием соли. Таким образом, в этом случае щелочь необходима для связывания салициловой кислоты в соль и, тем самым, смещения равновесия реакции гидролиза сложного эфира (фенолсалицилата) вправо, в сторону образования фенола и салициловой кислоты, а в конечном счете соли салициловой кислоты.

При таком подходе к написанию схемы щелочного гидролиза *имеются незначительные отличия и в написании механизма реакции*: промежуточный интермедиат получается сначала в виде неустойчивого биполярного иона тетраэдрического типа, а затем (также неустойчивого) тетраэдрического интермедиата абсолютно нейтрального типа (с тремя электроотрицательными группами у одного и того же атома углерода). Последний интермедиат окончательно стабилизируется отщеплением хорошо уходящей фенольной группы и образования салициловой кислоты.

Задача 6.19.

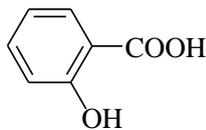
Решение:

Для реакции синтеза ацетилсалициловой кислоты берется салициловая кислота (роль нуклеофильного реагента), где имеется нуклеофильный центр в гидроксильной группе, и уксусная кислота (роль субстрата), где имеется электрофильный центр в карбоксиле. Схему реакции оформляем стандартным



Ацетилсалициловая кислота

образом (по типу S_N у C_{sp^2}). Кислотный катализатор требуется для усиления электрофильного центра уксусной кислоты, ибо фенольный гидроксил



салициловой кислоты обладает очень слабой нуклеофильностью. Вместо уксусной кислоты можно использовать ее ангидрид. В этом случае кислотный катализатор не потребуется.

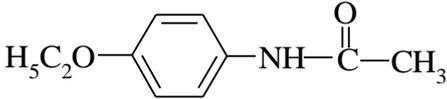
Задача 6.20.

Решение:

На никотиновую кислоту или её хлорангидрид действуют аммиаком. Во втором случае реакция протекает гораздо легче. В первом случае сначала образуется аммоний никотината (соль), а затем при нагревании этой соли получим никотинамид. Оформляя схему реакции получения никотинамида, обозначаем реакционные центры, атаку от нуклеофильного центра атома азота в аммиаке на электрофильный центр карбоксильной никотиновой кислоты (или хлорангидридной группы хлорангирида никотиновой кислоты), указываем тип реакции для атакующей группы (S_N у C_{sp^2}), показываем (прямо на формуле), какие связи и как рвутся, пишем продукты реакции

Задача 6.21.

Решение:

Для получения фенацетина  берется *n*-этоксианилин и хлорангидрид уксусной кислоты. Схему реакции оформляем стандартным образом по известному типу S_N у электрофильного центра хлорангирида уксусной кислоты. Амидная группа: $-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$

Задача 6.22.

Решение:

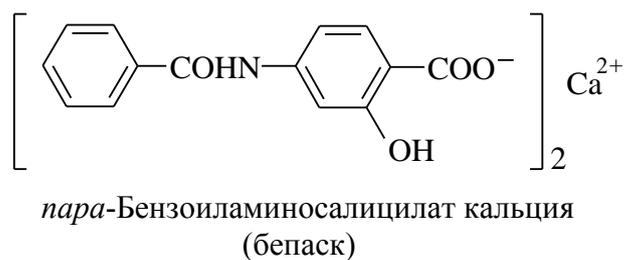
При гидролизе бензилбензоата $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$ образуются бензойная кислота и бензиловый спирт. Вода здесь выступает в роли слабого нуклеофильного реагента, атакующего слабый электрофильный центр сложноэфирной группы. Поэтому, чтобы реакция была эффективна, необходим кислотный катализатор для усиления электрофильного центра. Реакция осуществляется по механизму S_N у электрофильного центра сложноэфирной группы бензилбензоата. Схему реакции оформляем

стандартным образом, обозначая реакционные центры в субстрате (бензилбензоате) и реагенте (воде), показывая атаку от нуклеофильного центра молекулы воды на электрофильный центр сложноэфирной группы бензилбензоата, указывая тип реакции и отмечая, какие связи и как рвутся в соответствии с этим типом. Пишем продукты реакции. Прогнозируем необходимость кислотного катализатора.

Задача 6.23.

Решение:

Амидная связь находится между остатком бензойной кислоты и остатком ПАБК. На эти компоненты и распадается бепаск при кислотом гидролизе, относящемся к типу реакций S_N у тригонального атома углерода.

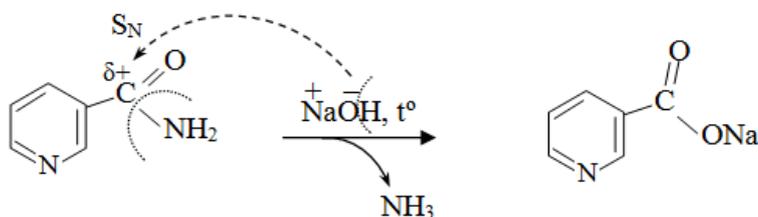


Схему реакции оформляем стандартным образом, обозначая реакционные центры в субстрате (бепаск) и реагенте (вода), показывая атаку от нуклеофильного центра молекулы воды на электрофильный центр амидной группы бепаска, указывая тип реакции и отмечая, какие связи и как рвутся в соответствии с этим типом. Пишем продукты реакции. Прогнозируем необходимость кислотного катализатора.

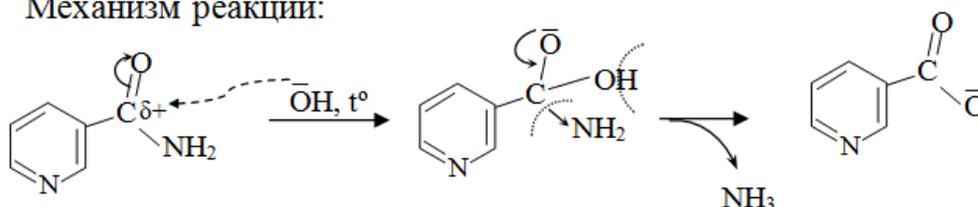
Задача 6.24.

Решение:

Оформление схемы:



Механизм реакции:



РАЗДЕЛ 7. «Биополимеры (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты) и их структурные компоненты»

Задача 7.1.

Решение:

При pH 2,0 заданная аминокислота будет находиться в катионной форме (pH < pI, преобладают протонированные ионогенные функциональные группы), при pH 4,9 – в виде цвиттериона (pH = pI, число протонированных и депротонированных ионогенных групп одинаково – изоэлектрическое состояние), при pH 8,5 – в анионной форме (pH > pI, преобладают депротонированные ионогенные функциональные группы).

Задача 7.2.

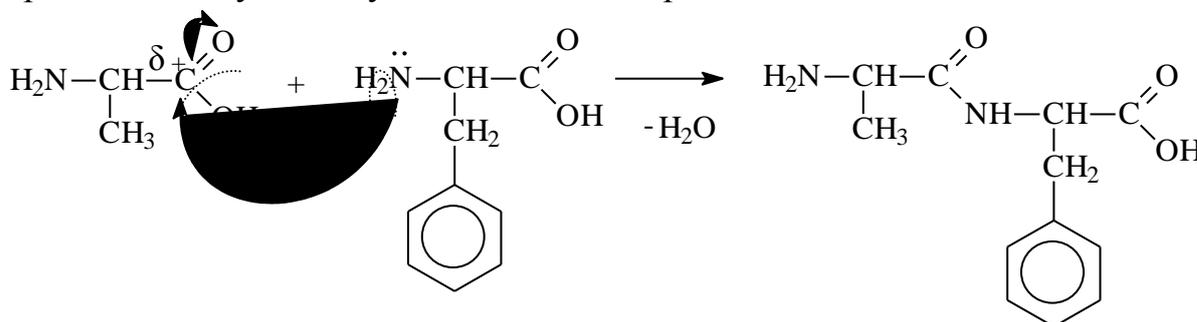
Решение:

И первая, и вторая аминокислоты при pH 6,5 будут находиться в анионной форме (pH > pI, преобладают депротонированные ионогенные функциональные группы), но **первая аминокислота будет иметь больший отрицательный заряд**, чем вторая, так как заданное значение pH 6,5 находится дальше от ее изоэлектрической точки pI 4,8, чем от изоэлектрической точки второй аминокислоты с pI 5,5 (сравним ΔpH, соответственно, 6,5 – 4,8 = 1,7 для первой аминокислоты и 6,5 – 5,5 = 1,0 для второй аминокислоты), что отразится на числе депротонированных ионогенных групп (у первой аминокислоты их будет больше). Отсюда следует, что первая аминокислота будет обладать большей электрофоретической подвижностью. Обе аминокислоты будут при электрофорезе двигаться к аноду.

Задача 7.3.

Решение:

Дипептид Ала-Фен состоит из остатков аланина и фенилаланина. Принципиальную схему синтеза можно представить так:



Задача 7.4.

Решение:

Общий подход: Изоэлектрические точки белков в какой-то мере отражают их аминокислотный состав на поверхности белка. В самом деле, избыток, например, отрицательно заряженных ионогенных групп (карбоксильных) над положительно заряженными ионогенными группами

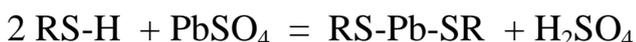
(амино-, имидазолино-, аргинино) потребует более кислой среды (протонирования) для удержания белка в изоэлектрическом состоянии (равенства отрицательных и положительных зарядов). Судя по изоэлектрическим точкам, и у пепсина, и у казеина преобладают кислые аминокислоты (рI у обоих в кислой среде), которые и будут взаимодействовать с солями стронция. Но тот белок, у которого меньше значение рI (рН для удержания в изоэлектрическом состоянии), должен иметь на поверхности и большее число карбоксильных групп, и эффективнее связывать ионы стронция.

Конкретно: У пепсина рI 2,75, а у казеина рI 4,6 . Следовательно, пепсин содержит большее количество карбоксильных групп, чем казеин, и пепсин будет более эффективно связывать ионы стронция, чем казеин.

Задача 7.5.

Решение.

Реакцию взаимодействия белков с солями свинца можно представить в традиционной форме



с объяснением: кислота Бренстеда отдает протон H^+ на основание Бренстеда (показываем на схеме кислоту и основание Бренстеда и изогнутой стрелочкой направление движения протона от кислоты на основание).

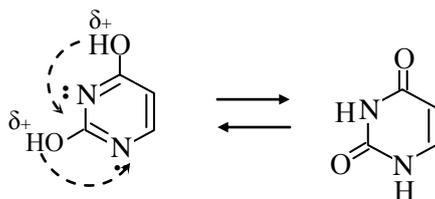
Однако, эту же реакцию можно объяснить и как кислотно-основное взаимодействие по Льюису в соответствии с принципом ЖМКО: мягкая кислота взаимодействует с мягким основанием.

R-SH – мягкое основание, Pb^{2+} - мягкая кислота

Задача 7.6.

Решение:

Лактим-лактаминная таутомерия – это динамическое равновесие между лактимной и лактаминной формой урацила, в основе которого лежит внутримолекулярное кислотно-основное взаимодействие (показываем на формулах с помощью изогнутых стрелок движение протона от кислотного центра к основному)



Задача 7.7.

Решение:

В молекуле АМФ гидролизу будут подвергаться сложноэфирная и β -N-гликозидная связи. Для полного гидролиза одной молекулы АМФ потребуется 2 молекулы воды.

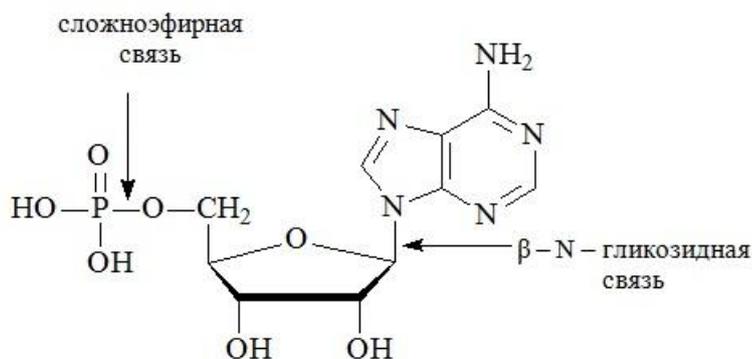
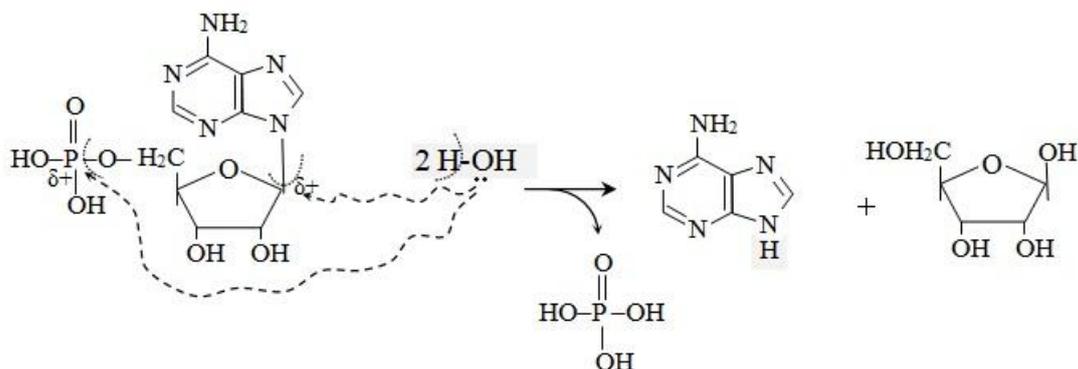


Схема гидролиза:

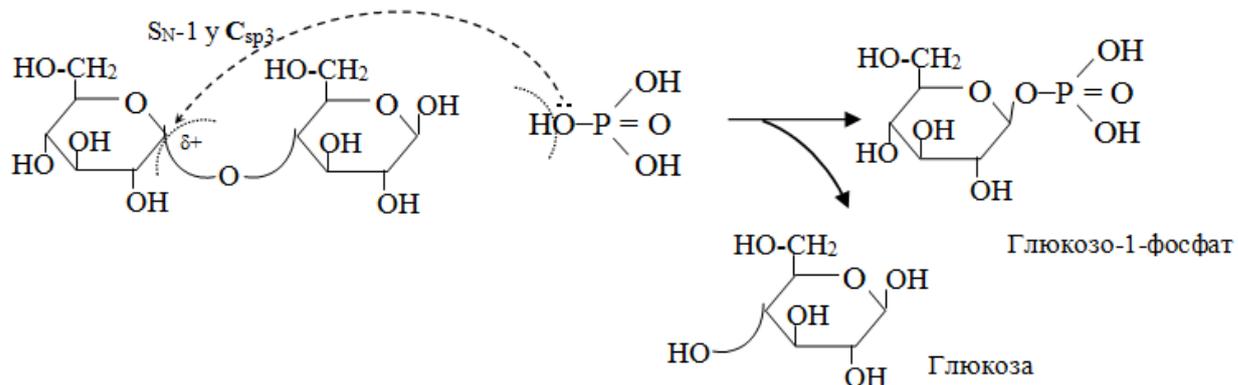


Задача 7.8.

Решение:

Фосфоролит мальтозы – это её разрушение мальтозы с помощью фосфорной кислоты. В отличие от гидролиза здесь получают только одну молекулу глюкозы, а не две; другая молекула глюкозы образуется в виде фосфорного эфира. Фосфорная кислота с помощью своих нуклеофильных центров (атомов кислорода) атакует электрофильные центры мальтозы в области гликозидной связи. Реакция протекает по типу $\text{S}_{\text{N}}-1$ у sp^3 -гибридизованного атома углерода. Уходящей группой является молекула глюкозы.

Схема фосфорилиза:

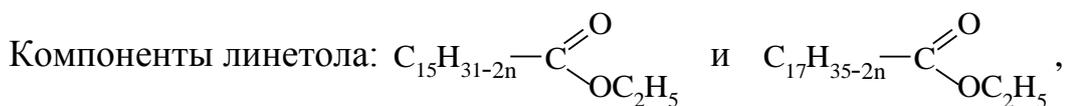


Таким образом, фосфоролитическое расщепление мальтозы в отличие от гидролитического, приводит к образованию фосфорного эфира глюкозы (глюкозо-6-фосфата). По аналогичной схеме происходит процесс фосфоролитического распада гликогена в организме (в клетках печени и мышц) под действием фермента фосфорилазы.

РАЗДЕЛ 8. «Липиды»

Задача 8.1.

Решение:



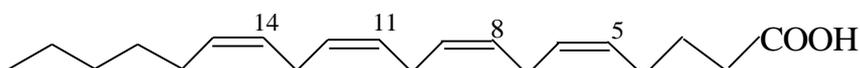
где n – число двойных связей.

Конформация углеводородных радикалов:

Задача 8.2.

Решение:

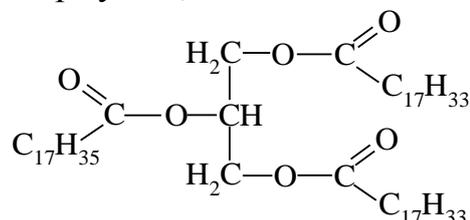
Арахидоновая кислота к сопряженным системам не относится, так как двойные связи разобщены sp^3 -гибридизованным атомом углерода (показываем его на формуле, отражающей конфигурацию углеродной цепи):



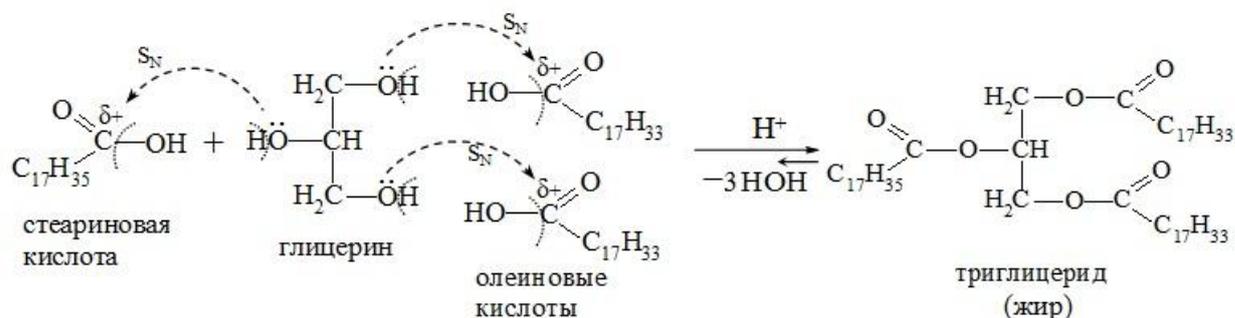
Задача 8.3.

Решение:

Формула 1,3-диолеоил-2-стеароилглицерина (триглицерида):



Синтезируется из глицерина и жирных кислот (необходим кислотный катализ для усиления электрофильного центра в карбоксильной группе):



1,3-диолеоил-2-стеароилглицерин относится к жидким жирам (маслам), так как в его составе преобладают ненасыщенные жирные кислоты. Йодное число у масел выше 70 (у твердых жиров ниже 70).

Задача 8.4.

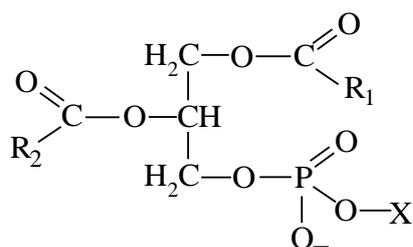
Решение:

Ионизирующее излучение инициирует процесс образования свободных радикалов, которые приводят к перекисному окислению липидов. В частности, в молекуле фосфатидилэтаноламина происходит разрушение длинноцепочечной непредельной жирной кислоты по соседству с двойной связью. Образуются короткоцепочечные альдегиды и карбоновые кислоты.

Задача 8.5.

Решение:

Фосфатидилхолин (лецитин) относится к фосфолипидам. Их общая формула:



В молекуле лецитина в качестве спиртового компонента X выступает холин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

Следовательно, строение лецитина, включающего пальмитиновую и линолевую кислоты в качестве ацильных компонентов, отражается формулой:

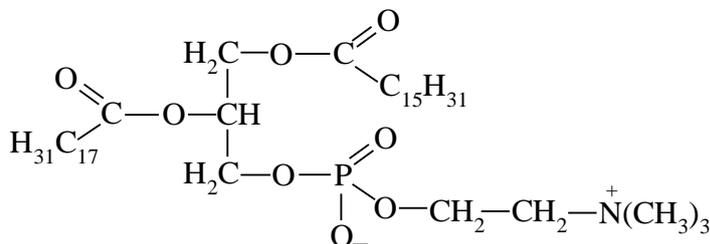
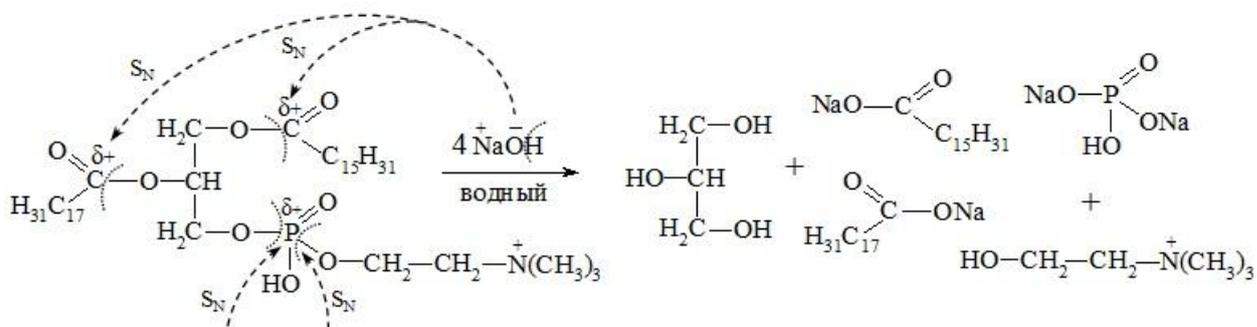
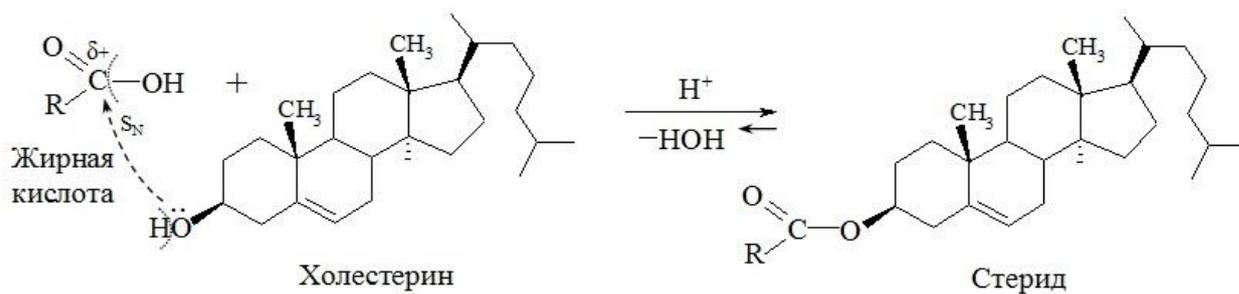


Схема щелочного гидролиза лецитина:



Задача 8.6.

Решение:



Задача 8.7.

Решение:

