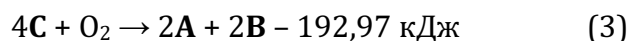
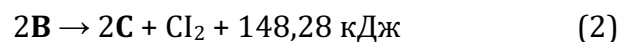
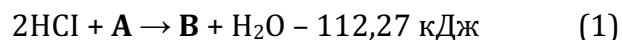


Задача 1. Термодинамика (8 баллов)

Некоторый каталитический процесс при 625°C может быть описан тремя уравнениями реакции (с коэффициентами):



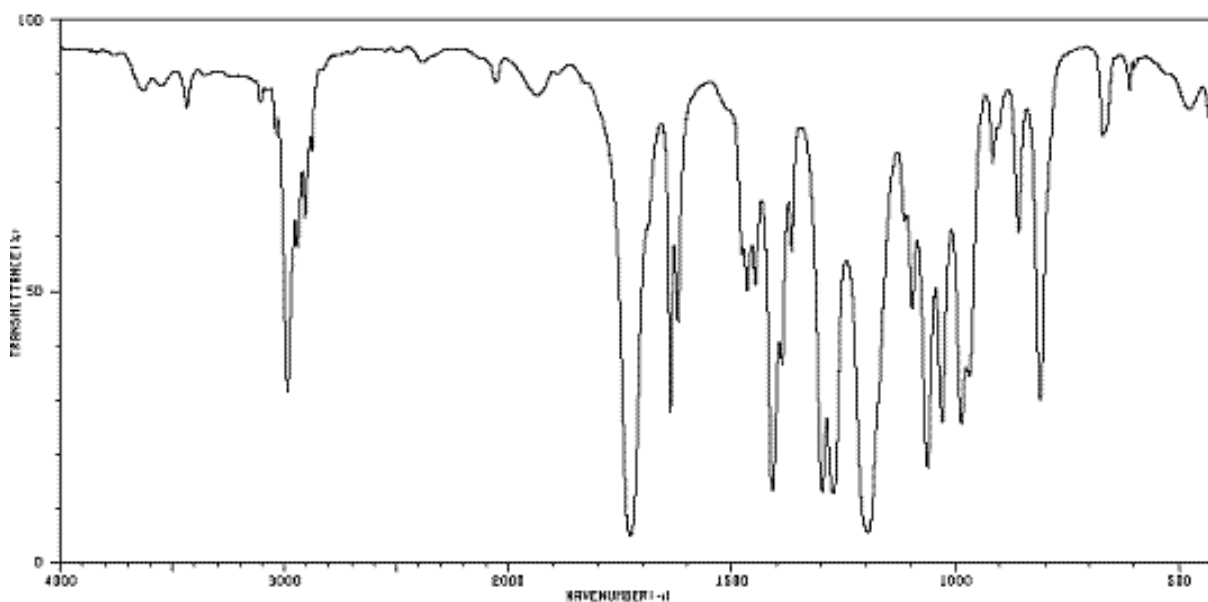
А, В, С – бинарные вещества, **С** содержит 64,19 масс. % металла.

1. Напишите полное уравнение реакции, катализируемой соединениями металла.
2. Определите состав соединений А-С. Ответ подтвердите расчетом.
3. Выразите $\Delta_r H$ катализируемой реакции (п 1) через теплоты отдельных стадий.
4. Какие способы получения целевого продукта катализируемой реакции используются в промышленном масштабе и в лаборатории (приведите по одному примеру).
5. Стехиометрическую смесь исходных веществ для проведения реакции ввели в реактор при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 625^\circ\text{C}$, выход продукта составил $2/3$. Найдите константу равновесия (K_p) катализируемой реакции в условиях эксперимента.
6. Рассчитайте величину $\Delta_r S$ рассматривайте реакции, протекающей в газовой фазе при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 625^\circ\text{C}$. Для расчета используйте величину $\Delta_r H$, рассчитанную Вами в п 3, K_p из п 5 и уравнение:

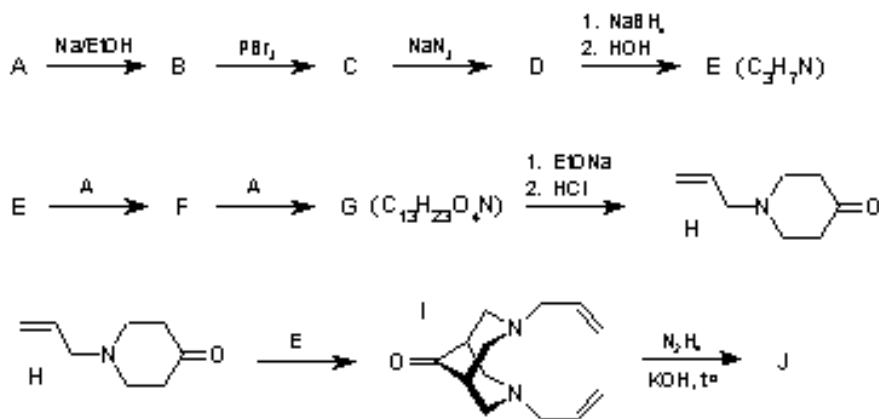
$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$$

Задача 2. Спектроскопия (12 баллов)

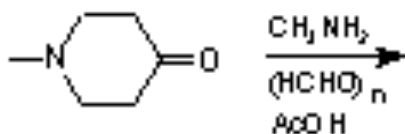
В ^1H ЯМР спектре вещества А ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) присутствуют следующие сигналы: 1,30, триплет (3H); 4,21, квартет (2H), 5,81, мультиплет (1H); 6,13, мультиплет (1H); 6,37, мультиплет (1H). Вам дан также инфракрасный спектр.



С этим соединением осуществили следующие синтезы.



1. Определите структурную формулу соединения **A**.
2. Идентифицируйте сигналы в ^1H ЯМР спектре вещества **A**.
3. Определите структурные формулы соединений **B-E**.
4. Определите структурные формулы соединений **F, G** и **J**.
5. Напишите механизм образования соединения **H**.
6. Изобразите структурную формулу основного продукта, который образуется в следующей реакции.



Задача 3. Неизвестное вещество (9 баллов)

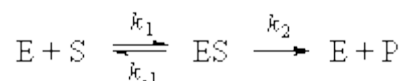
Некоторый хлорид подверли химическому анализу. Исходя из навески его массой 0,514 г приготовили раствор объемом 250 мл. На титрование 50 мл этого раствора по Фольгарду пошло 50 мл 0,012M раствора нитрата сеоебра.

Затем 1 г исходной соли нагревали в чашке при 180-220°C до прекращения выделения газообразных продуктов. Твердый остаток массой 0,5184 г растворили в воде, объем раствора довели до 1 л, на титрование 20 мл полученного раствора пошло 13,33 мл раствора нитрата серебра. Часть бесцветных кристаллов, образовавшихся при прокаливании на краях чашки, массой 0,1068 г растворили в воде в колбе объемом 500 мл. На титрование 25 мл этого раствора пошло 8,33 мл раствора нитрата серебра.

1. Установите состав и название исходной соли. Ответ подтвердите расчетами.
2. Приведите уравнение электролитической диссоциации этой соли.
3. Приведите уравнение термического разложения исходного соединения, с учетом того, что газообразные продукты термоллиза не обладают окислительным действием.
4. Какова среда раствора, полученного при поглощении газообразных продуктов термоллиза водой?
5. Какова окраска исходной соли и твердого остатка после ее прокаливании?
6. Каков цвет водного раствора твердого остатка? Какие ионы придают раствору эту окраску?

Задача 4. Ферментативный катализ (14 баллов)

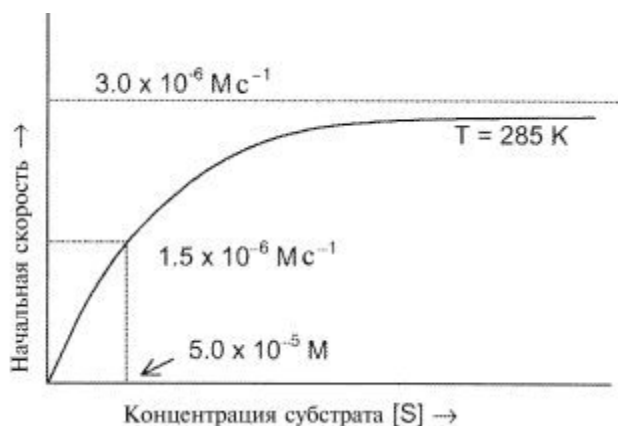
Ферменты играют ключевую роль во многих химических реакциях в живых организмах. Некоторые ферментативные реакции можно описать простым механизмом Михаэлиса-Ментен:



где E обозначает фермент, S - субстрат, на который действует фермент, а P - конечный продукт реакции.

Предположим, что вторая стадия необратима, а равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро.

А. В эксперименте начальную скорость (образования P) определяли при различных концентрациях субстрата, поддерживая общую концентрацию фермента постоянной и равной 1.5×10^{-9} М. При этом получили следующую зависимость:



1. При малых [S] зависимость - линейная, а при больших [S] она стремится к постоянному значению. Покажите, что эти свойства соответствуют механизму Михаэлиса-Ментен. (Используйте приближение стационарных концентраций для промежуточного комплекса).
2. Определите константу скорости k_2 для второй стадии.
3. На базе механизма Михаэлиса-Ментен предскажите начальную скорость реакции при концентрации субстрата [S] = 1.0×10^{-4} М.
4. Определите константу равновесия образования фермент-субстратного комплекса ES.

Б. Описанный эксперимент, который был проведен при 285 К, повторили при другой температуре (310 К) с той же самой общей концентрацией фермента, и получили аналогичную кривую:



Определите энергию активации превращения ES в E и P

В. Интересное приложение ферментативного катализа состоит в том, что ферменты инактивируют антибиотики. Так, антибиотик пенициллин инактивируется ферментом пенициллиназой, выделяемым некоторыми бактериями. Этот фермент имеет один активный центр. Предположим для простоты, что данная реакция описывается константами скорости, определенными выше в п. а. Допустим также, что доза 3 мкмоль антибиотика вызывает выделение 2.0×10^{-6} мкмоль фермента в 1.00 мл бактериальной суспензии.

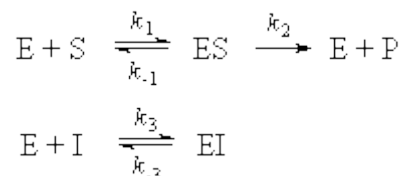
1. Определите долю фермента, которая связывается с субстратом (пенициллином) на начальной стадии реакции.
2. Определите время, необходимое для инактивации 50% дозы антибиотика.

Г. Предположим, что для управления инактивацией пенициллина введено вещество, которое имеет похожую на пенициллин структуру и может занимать активный центр фермента, однако не обладает биологической активностью. Это приводит к ингибированию ферментативной реакции. Степень ингибирования определяется следующим образом:

$$i = 1 - \frac{r}{r_0}$$

где r и r_0 - начальные скорости ингибируемой и неингибируемой реакции, соответственно.

Рассмотрим следующий механизм ингибирования:



1. Покажите, что степень ингибирования понижается с увеличением концентрации субстрата (при постоянной концентрации ингибитора), и ингибитор становится неэффективным при больших концентрациях субстрата. (Такая механизм ингибирования называется конкурентным).
2. При низкой концентрации субстрата пенициллина определите, какая концентрация ингибитора вызовет понижение скорости инактивации пенициллина в 4 раза. Константа диссоциации комплекса "фермент-ингибитор" равна 5.0×10^{-5} .

Задача 5. ТКП и диаграмма Латимера (8 баллов)

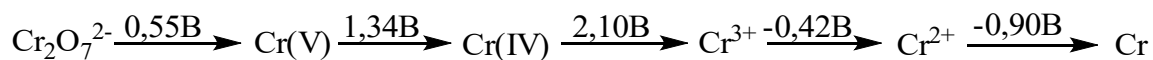
А) При взаимодействии солей кобальта(II) с оксалатом аммония и оксида свинца(IV) в присутствии уксусной кислоты образуется зеленый раствор *трис*- (оксалато)кобальтата(III) аммония, а при окислении кислородом в присутствии аммиака, хлорида аммония и активированного угля образуется коричневый раствор хлорида гексааминкобальта(III).

Для описанных комплексов выполните следующие задания:

1. Напишите уравнения реакций получения соответствующих комплексов;
2. Нарисуйте, соблюдая масштаб, распределение электронов на расщепленных d-орбиталях центрального атома комплексных частиц $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, используя следующие данные:

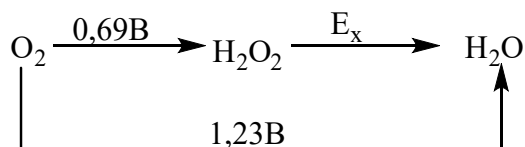
Комплексная частица	Энергия спаривания кДж/моль	Энергия расщепления в октаэдрическом поле, кДж/моль
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	254	274
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	254	215
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	304	109

3. Рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем;
 4. Известно что $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) \gg K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})$; объясните этот факт с точки зрения ТКП; как вы думаете, какова должна быть $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})$ по сравнению с этими двумя константами;
 5. Рассчитайте эффективный магнитный момент каждого комплексного иона;
 6. Приведите пример комплексного октаэдрического иона, для которого возможно образования *гран*-, *ос*-изомеров; изобразите эти изомеры.
- Б)** Проанализируйте диаграмму Латимера (pH=0):



и выполните следующие задания:

1. Определите, какие формы хрома будут диспропорционировать в кислой среде (pH=0); ответ поясните;
2. Объясните, для каких форм хрома, устойчивых к диспропорционированию, термодинамически возможна окислительно-восстановительная реакция с растворителем (водой) при pH=0, если $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{В}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{В}$;
3. Укажите, образование какой формы хрома: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или Cr^{2+} термодинамически наиболее вероятно при взаимодействии ионов Cr^{3+} с раствором пероксида водорода при pH = 3, если



Напишите уравнения реакций. Ответ подтвердите расчетом $\Delta_r G$ (считайте активность всех ионов, кроме ионов H^+ , равными 1)

Задача 6. Аналитика (12 баллов)

А) Известно, что диссоциация угольной кислоты в водном растворе описывается константами $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$. Однако значение K_1 на несколько порядков ниже, чем для других кислот состава H_2EO_3 .

1. Опишите равновесия, которые существуют в водном растворе CO_2 .
2. Рассчитайте истинную константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени (K_a). Константа скорости гидролиза CO_2 (k_1) равна 0,03, а дегидратации H_2CO_3 (k_2) равна 20
3. Рассчитайте концентрации всех частиц в растворе CO_2 в воде с концентрацией 0,01 моль/л.

Примечание: $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$

Б) В справочнике Д. Добуша «Электрохимические константы» для Bi_2O_3 приведены два значения произведений растворимости:

$$\text{ПР}_1 = [\text{Bi}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 4,3 \cdot 10^{-31};$$

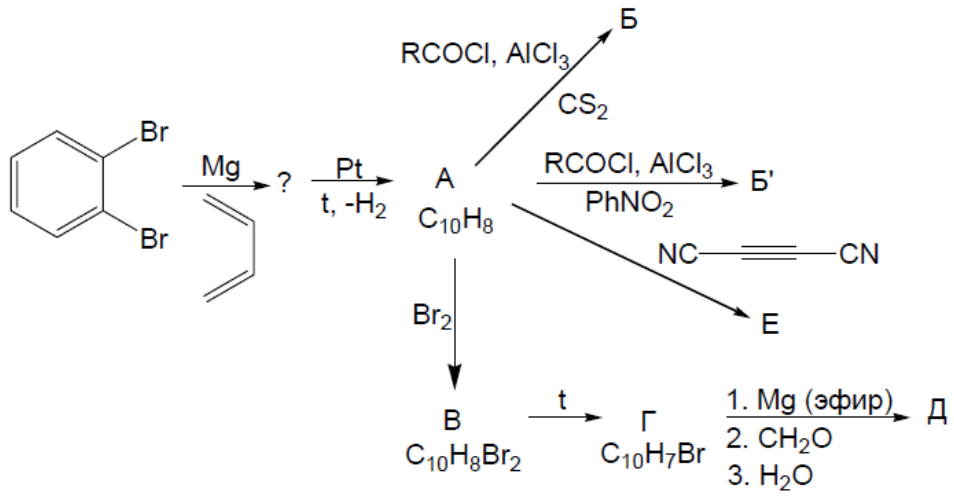
$$\text{ПР}_2 = [\text{BiO}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-12}.$$

1. Рассчитайте константу гидролиза Bi^{3+} до BiO^+ в водном растворе.
2. Используя полученное значение константы гидролиза, определите, какие ионы на самом деле присутствуют в насыщенном растворе Bi_2O_3 .
3. Найдите растворимость Bi_2O_3 (моль/л) и pH насыщенного раствора.
4. Произведение растворимости BiOCl составляет $7 \cdot 10^{-9}$. Рассчитайте растворимость BiOCl в воде.
5. К 0,1 моль/л раствору BiCl_3 , подкисленному хлорной кислотой, прибавляют по каплям раствор NaOH . Какой осадок будет образовываться? При каком значении pH начнется этот процесс (образование комплексов типа BiCl_4^- пренебречь)?

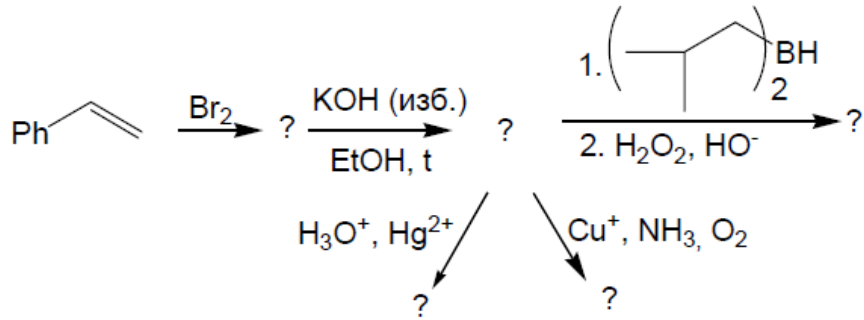
Задача 7. Химические превращения (7 баллов)

Установите строение веществ в следующих превращениях:

А)



Б)



В)

