

Аналитическая химия

Автор – А.В.Гармаш

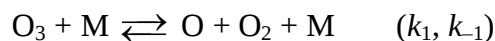
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (все данные в условии задачи относятся к 25⁰С) пар $I_{2(aq)}/I^-$, $I_{2(тв)}/I^-$ и I_3^-/I^- составляют, соответственно, $E_1^0 = +0,621$ В, $E_2^0 = +0,536$ В и $E_3^0 = +0,545$ В.

1. Рассчитайте растворимость (г/л) иода в воде. Молярная масса I_2 равна 253,8.
2. Рассчитайте константу устойчивости комплекса I_3^- .
3. Какова концентрация раствора KI (М), растворимость иода в котором составляет 1,00 г/л?
4. В насыщенный раствор I_2 в KI, содержащий 1,00 г/л I_2 (см. п. 3), погрузили платиновый электрод. Чему равен его потенциал?
5. 100,0 мл этого раствора проэкстрагировали равным объемом хлороформа (константа распределения I_2 равна $K_D = 7,2$). Какова масса (мг) иода в хлороформном экстракте?

Физическая химия

Автор – В.В.Еремин

1) Распад озона в смеси озон-кислород описывается механизмом:



а) Считая концентрацию атомов кислорода стационарной, выведите выражение для скорости разложения озона через концентрации устойчивых частиц:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} =$$

б) В начале реакции, когда в газовой фазе находится чистый озон:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} =$$

Порядок реакции по озону: _____

Суммарный порядок реакции: _____

в) В конце реакции:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} =$$

Порядок реакции по озону: _____

Суммарный порядок реакции: _____

2) Исходное давление озона – 100 Торр. Через 10 минут после начала реакции давление стало равно 112 Торр. Температура реакционной смеси постоянна: -50°C . Рассчитайте среднюю скорость разложения озона за этот промежуток времени:

$$r_{\text{cp}} = \text{_____ моль/л}\cdot\text{с}.$$

3) Озон характеризуется следующими физическими свойствами.

Температура плавления: -193°C ,

нормальная температура кипения: -112°C ,

критическая температура: -12°C ,

критическое давление 54.6 атм,

плотность жидкого озона: 1.57 г/см^3 ,

плотность кристаллов: 1.728 г/см^3 ,

теплота плавления: 2.1 кДж/моль

Считаем, что плотности конденсированных фаз и теплоты фазовых переходов не зависят от температуры и давления.

а) Теплота испарения озона: _____ кДж/моль.

б) Равновесное давление над жидкостью при -50°C : _____ атм.

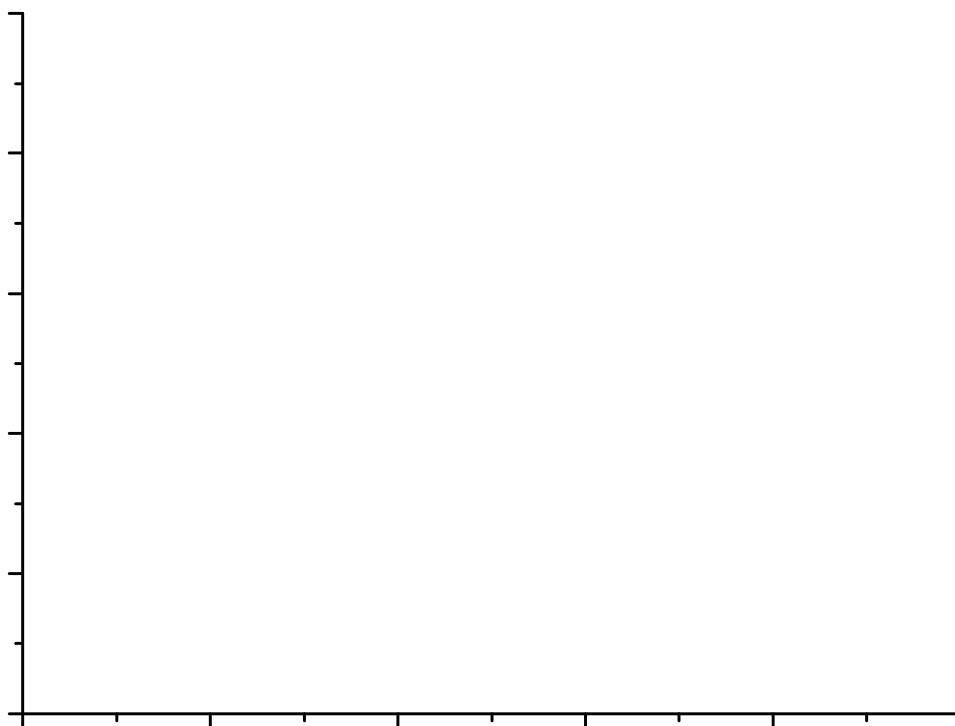
в) Температура плавления при критическом давлении: _____ $^\circ\text{C}$.

г) Примерные координаты тройной точки:

давление _____ Торр,

температура: _____ $^\circ\text{C}$.

д) Фазовая диаграмма:



На фазовой диаграмме укажите области существования всех агрегатных состояний.

Ответы

1)

$$\text{a)} \quad -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]}$$

$$\text{б)} \quad -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_1[\text{O}_3][\text{M}]$$

Порядок реакции по озону: 1

Суммарный порядок реакции: 2

$$\text{в)} \quad -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2]}$$

Порядок реакции по озону: 2

Суммарный порядок реакции: 1

$$2) \quad r_{\text{cp}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

3) а) Теплота испарения озона: 14.0 кДж/моль.

б) Равновесное давление над жидкостью при -50°C : 18.3 атм.

в) Температура плавления при критическом давлении: -192.4°C .

г) Примерные координаты тройной точки:

давление 1.9×10^{-2} Торр,

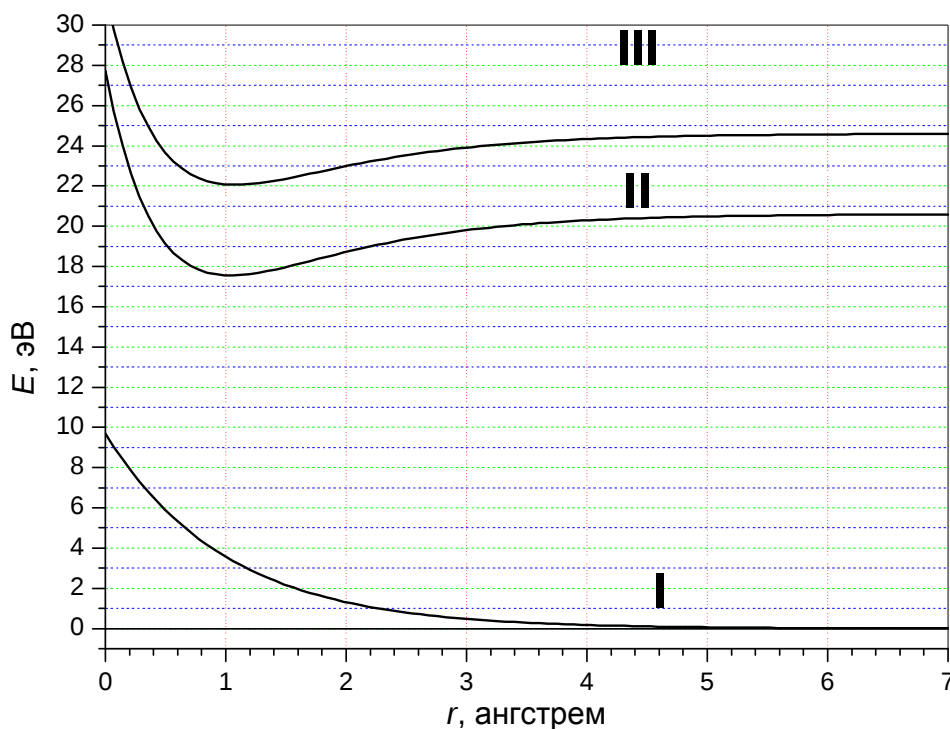
температура: -193°C .

Строение атомов и молекул

Автор – В.В.Еремин

Молекула He_2 и ее производные

На рисунке приведены потенциальные кривые основного и первого связанного возбужденного электронного состояний He_2 , а также основного состояния иона He_2^+ .



- Используя теорию МО, определите порядок связи в:
молекуле He_2 в основном электронном состоянии: _____
молекуле He_2 в первом возбужденном электронном состоянии: _____
ионе He_2^+ в основном электронном состоянии: _____
- He_2^+ , основное состояние – кривая _____
 He_2 , основное состояние – кривая _____
 He_2 , возбужденное состояние – кривая _____
- Продукты диссоциации (у каждого атома укажите электронную конфигурацию):
 $\text{He}_2(\text{осн.}) \rightarrow$ _____;
 $\text{He}_2(\text{возб.}) \rightarrow$ _____;
 $\text{He}_2^+(\text{осн.}) \rightarrow$ _____
- Энергия перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия: _____ эВ.
- Энергия ионизации атома гелия из основного состояния: _____ эВ.

6) Применив к атому гелия теорию водородоподобных атомов, оцените эффективный заряд ядра гелия по энергии перехода $1s \rightarrow 2s$:

$$Z_{\text{eff}} = \underline{\hspace{2cm}}.$$

Молекула He_2 в возбужденном электронном состоянии имеет очень небольшое время жизни (около 10^{-8} с) и переходит в основное электронное состояние, испуская квант света.

7) а) Что происходит с молекулой в основном электронном состоянии?

б) По графику рассчитайте длину волны света, испускаемого молекулой He_2 в возбужденном состоянии, если в исходном состоянии расстояние между ядрами – равновесное.

$$\lambda = \underline{\hspace{2cm}} \text{ нм}$$

в) Определите кинетическую энергию и рассчитайте скорость относительного движения атомов гелия после распада He_2 , вызванного испусканием света.

$$E_{\text{кин}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ эВ} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ кДж/моль}$$

$$V = \underline{\hspace{2cm}} \text{ км/с}$$

8) Применив к молекуле He_2 модель частицы в ящике, оцените размер области движения электронов. Масса электрона 9.11×10^{-31} кг, постоянная Планка $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Дж·с, энергия частицы в ящике: $E_n = h^2 n^2 / (8ml^2)$. Энергию электронного перехода в He_2 оцените как разность энергий электронных термов при равновесном межъядерном расстоянии He_2^* .

$$l = \underline{\hspace{2cm}} \text{ \AA}$$

Ответы.

1): 0
 1
 1/2

2) III
 I
 II

3) $\text{He}_2(\text{осн.}) \rightarrow \text{He}(1s^2) + \text{He}(1s^2)$
 $\text{He}_2(\text{возб.}) \rightarrow \text{He}(1s^2) + \text{He}(1s^1 2s^1)$
 $\text{He}_2^+(\text{осн.}) \rightarrow \text{He}(1s^2) + \text{He}^+(1s^1)$

4) Энергия перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия: 20.6 эВ.

5) Энергия ионизации атома гелия: 24.6 эВ.

6) $Z_{\text{eff}} = 1.42$.

7) а) Молекула распадается на атомы гелия.

б) $\lambda = 92 \text{ нм}$

в) $E_{\text{кин}} = 3.5 \text{ эВ} = 338 \text{ кДж/моль}$

$$V = \sqrt{\frac{2E_{\text{кин}}}{m_{\text{прив}}}} = 18 \text{ км/с}$$

8) $l = \sqrt{\frac{3h^2}{8m\Delta E}} = 2.9 \text{ \AA}$

Неорганическая химия

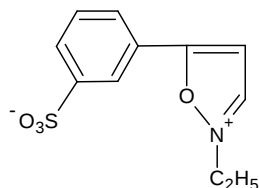
Автор – А.А.Дроздов

1. Предложите несколько способов синтеза хлорида хрома (III) из гидроксида хрома (III) в минимальное число стадий.
2. Безводный хлорид хрома (III) практически нерастворим в воде, хотя в таблице растворимости значится как растворимый. Дайте объяснение этому факту. Как приготовить водный раствор хлорида хрома (III) исходя из безводной соли?
3. Напишите все возможные изомеры шестиводного хлорида хрома (III). Назовите их окраску. Чем она вызвана?
4. Выскажите предположение о строении безводного хлорида хрома (III).
5. Константа равновесия $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ при 18°C равна $4,2 \cdot 10^{14}$. В 1М растворе 10% всего хрома присутствует в виде дихромата, а 90% – в виде хромата. Определите pH этого раствора.

Биохимия

Автор – А.К.Гладилин

Для активации карбоксильной группы N-защищенных аминокислот в целях пептидного синтеза Вудвордом с сотрудниками было предложено использовать соли изоксазолия. Наиболее часто применяемым реагентом данной группы является так называемый «К-реагент Вудворда», который позволяет получать пептиды с высокими выходами. Формула «К-реагента» приведена ниже:



Б-1. Запишите последовательность реакций, протекающих при активации карбоксильной группы N-защищенной аминокислоты (обозначьте R-COOH) «К-реагентом» и последующем взаимодействии активированного соединения с аминогруппой C-защищенной аминокислоты (обозначьте H₂N-R₁).

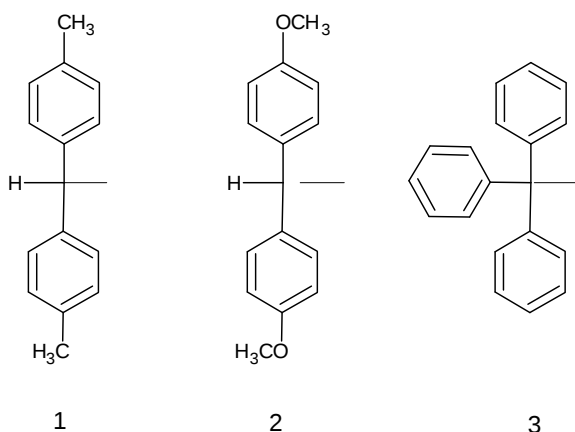
Для защиты аминогруппы аминокислоты используются группы алкильного типа. Данные группы отщепляются под действием кислот.

Б-2. Запишите схему отщепления алкильной группы от аминокислоты. Для обозначения N-защищенной аминокислоты используйте обозначение: R₁NH-CH(R₂)-COOR₃.

Б-3. Чем определяется скорость деблокирования аминогруппы (выберите наиболее подходящий ответ):

- ☐ скоростью протонирования исходного соединения
- ☐ нуклеофильностью реагента, атакующего исходное соединение
- ☐ стабильностью образующегося олефина
- ☐ стабильностью образующегося карбокатиона
- ☐ скоростью отщепления C-защитной группы

В одной из работ были исследованы следующие N-защитные группы алкильного типа (приведены в порядке увеличения числа атомов углерода, а при равенстве этого параметра – атомов кислорода):



Б-4. Расположите данные группы в порядке возрастания скорости их отщепления кислотой:

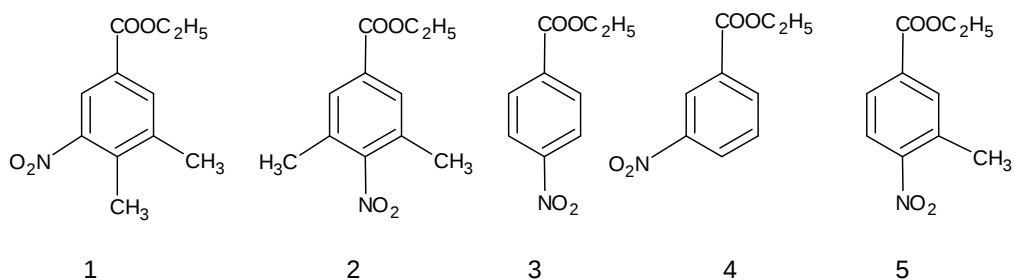
N-карбоксиангидриды (оксазолидин-2,5-дионы) аминокислот используются для активации карбоксильных групп аминокислот с незащищенной α -аминогруппой.

Б-5. Приведите реакцию получения N-карбоксиангидрида L-валина, исходя из L-валина.

Используя N-карбоксиангидрид аминокислоты можно получить гомополипептид, состоящий из остатков данной аминокислоты.

Б-6. Приведите последовательность реакций при получении гомотрипептида L-валина, исходя из N-карбоксиангидрида этой аминокислоты, указывая на каждой стадии, на которой осуществляется нуклеофильная атака, нуклеофильную и электрофильную группы.

Ниже приведены формулы соединений 1-5.



Б-7. Какой(ие) эффект(ы) будет проявлять нитрогруппа в каждом из указанных соединений. Заполните таблицу, ставя «+», если данный эффект для данного соединения проявляется, и ставя «-», если нет.

Соединение №	Индукционный эффект	Мезомерный эффект
1		
2		
3		
4		
5		

В уравнении Гаммета:

для NO_2 -группы $\sigma_{\text{п}} = 0,78$, $\sigma_{\text{м}} = 0,71$

для CH_3 -группы $\sigma_{\text{п}} = -0,17$, $\sigma_{\text{м}} = -0,07$

для омыления этиловых эфиров замещенных бензойных кислот $\rho = 2,26$

Б-8. Расположите соединения 1-5 в порядке убывания скорости омыления эфиров.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 40-х годах прошлого века американский химик Роджер Адамс (ныне известный по катализатору гидрирования Адамса, PtO_2) исследовал химию алкалоидов растений рода крестовник (*Senecio* sp.). Большинство этих алкалоидов представляет собой макроциклические сложные эфиры двухосновных кислот, не содержащих азота, и оптически активного азотистого основания ретронецина.

Ретронецин ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$) при каталитическом гидрировании на катализаторе Адамса поглощает 2 моль водорода с образованием оптически активного спирта ретронеканола.

[Подсказка. Известно, что гидрирование кротилового спирта (бутен-2-ола-1) на PtO_2 дает бутан и воду, а гидрирование гомоаллилового спирта (бутен-3-ола-1) дает н-бутанол]. При действии уксусного ангидрида ретронеканол дает моноацетат. Ретронеканол реагирует с SOCl_2 , а полученное соединение восстанавливается амальгамой натрия в спирте с образованием оптически активного основания **A** ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$), которое подвергли деструкции по Гофману.

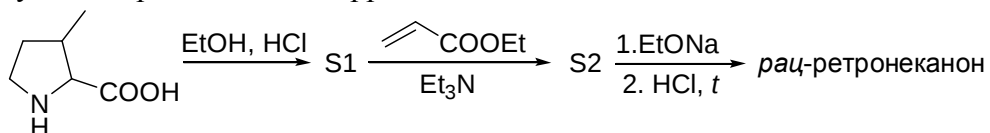
Первая деструкция дает смесь двух изомерных оптически активных оснований **B1** и **B2**, легко превращающихся при дегидрировании селеном в замещенные пирролы с потерей оптической активности.

Деструкция по Гофману смеси **B1** и **B2** дает единственный продукт **B**, также обладающий оптической активностью.

Деструкция по Гофману вещества **B** дает триен. Если подвергнуть гофмановскому расщеплению амин **BГ**, получающийся при гидрировании **B**, то образуется оптически неактивный алкен **Г**, при восстановительном озоноллизе дающий смесь пропионового альдегида и α -метилмасляного альдегида (2-метилбутаналь).

Ретронеканол окисляется CrO_3 с образованием оптически активного кетона ретронеканона, который претерпевает медленную рацемизацию в присутствии оснований.

Встречный синтез рацемического ретронеканона можно осуществить исходя из доступного производного пирролидина



Вопросы (при ответе используйте форму для ответов. Если хотите, приложите к ней более развернутый ответ, но баллы будут выставляться по ответам в форме. Приложенные к ней записи будут рассматриваться только для устранения возможных небольших неточностей в форме):

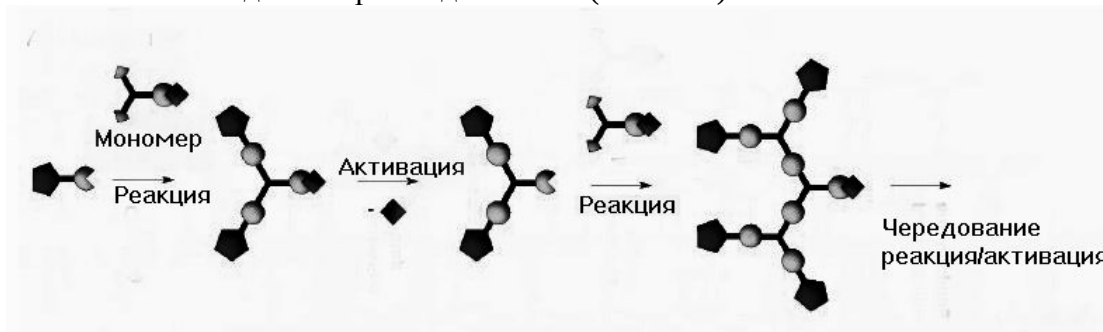
1. Расшифруйте структуры всех упомянутых в тексте соединений и приведите уравнения реакций.
2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций

Позднее было установлено, что стереохимическая конфигурация ретронеканола, а следовательно и ретронецина, соответствует конфигурации аминокислоты треонина (α -амино- β -гидроксимасляной кислоты). Нарисуйте стереохимическую формулу ретронецина (Подсказка. Если Вы забыли стереохимию треонина, само название этой аминокислоты напомним Вам ее).

Полимеры

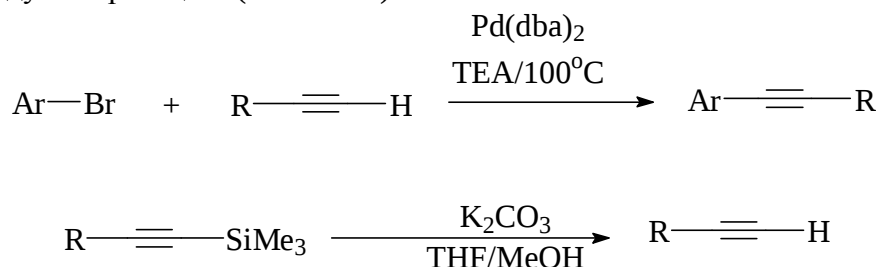
Автор – М.Козлов

1.1. Является ли приведенная ниже общая схема методом синтеза дендримера? Если да, то какой это метод? Выберите один ответ. (5 баллов)



- (А) Нет, эта схема **не имеет отношения** к дендримерам
 (Б) Да, это синтез дендримера **дивергентным** способом
 (В) Да, это синтез дендримера **конвергентным** способом
 (Г) Да, это синтез дендримера комбинацией **дивергентного и конвергентного** способов

1.2. Используя приведенные ниже общие уравнения реакций, предложите мономеры, на основании которых можно осуществить схему, показанную в 1.1., нарисуйте структуру продуктов реакций. (10 баллов)



Ar – ароматический заместитель, R – углеводород или простой эфир, TEA – триэтанолмин, dba – дибензилиденацетон, THF – тетрагидрофуран.

1.3. Как изменится выход синтеза на третьей стадии (п. 1.1), при использовании реакций в п. 1.2, при переходе от R=Ph к R=*n*-PhOMe? Выберите один ответ. (5 баллов)

- (А) **Не изменится**, так как R – нереагирующая группа
 (Б) Вероятнее всего **увеличится**
 (В) Вероятнее всего **уменьшится**
 (Г) **Нельзя ответить** однозначно

1.4. При продолжении реакционной схемы 1.1, продукты на каждой из стадий «реакция» выделяли и анализировали с помощью гель-проникающей хроматографии. Как зависит время удерживания продуктов этих реакций на хроматографической колонке от того, на какой стадии синтеза произведено выделение продукта? Выберите один ответ. (10 баллов)

- (А) Время удерживания **не зависит** от того, на какой ступени синтеза выделен продукт, так как все продукты имеют одинаковую химическую природу
- (Б) Продуктам более поздних стадий соответствуют **бóльшие** времена удерживания
- (В) Продуктам более поздних стадий соответствуют **меньшие** времена удерживания
- (Г) Время удерживания определяется составом элюента (растворителя), и может быть **как больше, так и меньше** у продуктов, выделенных на разных стадиях.