

Аналитическая химия (11 баллов)

Автор – А.В.Гармаш

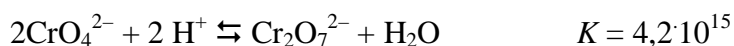
1. Константа кислотной диссоциации хромовой кислоты H_2CrO_4 по *второй* ступени равна $3,2 \cdot 10^{-7}$ (по первой ступени ее можно считать сильной). Рассчитайте pH $1,00 \cdot 10^{-3}$ М раствора K_2CrO_4 .

2. Произведения растворимости BaCrO_4 и PbCrO_4 равны $1,2 \cdot 10^{-10}$ и $1,8 \cdot 10^{-14}$, соответственно. К 200,0 мл $1,00 \cdot 10^{-3}$ М раствора K_2CrO_4 добавили маленькую каплю (0,01 мл) раствора, содержащего по $1,00 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. При этом выпал осадок. Каковы концентрации (М) $[\text{Ba}^{2+}]$ и $[\text{Pb}^{2+}]$ в растворе над осадком?

3. При каком соотношении концентраций CH_3COOH и CH_3COOK значение pH ацетатного буферного раствора составляет 4,00? Константа кислотной диссоциации CH_3COOH равна $1,74 \cdot 10^{-5}$.

4. Какой объем 1,00 М раствора KOH надо добавить к 100,0 мл 0,500 М CH_3COOH , чтобы получить буферный раствор с pH 4,00? Изменением объемов растворов при смешении пренебречь.

5. В растворах Cr(VI) существует равновесие



(оно в заметной степени сдвинуто вправо только в кислых средах).

а) Запишите уравнение материального баланса по Cr(VI) в его кислом растворе. Кислоту $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ считайте сильной по обеим ступеням.

б) 10,00 мл 0,1 М водного раствора K_2CrO_4 добавили к 10,00 мл ацетатного буферного раствора рассчитанного состава (см. п. 4). Каковы равновесные концентрации $[\text{CrO}_4^{2-}]$ и $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ в полученном растворе?

6. Какой объем 0,0100 М раствора AgNO_3 достаточно добавить к 20,00 мл полученного в п. 5 кислого раствора Cr(VI), чтобы начал выпадать осадок? Произведения растворимости Ag_2CrO_4 и $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равны $1,1 \cdot 10^{-12}$ и $1,0 \cdot 10^{-10}$, соответственно.

Ответы.

1. pH = 8,75

2. $[\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-8}$ М, $[\text{Pb}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-11}$ М.

3. $c(\text{CH}_3\text{COOH})/c(\text{CH}_3\text{COOK}) = 5,74:1$.

4. V = 7,42 мл.

5. а) $c(\text{Cr}) = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

б) $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2,26 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,0214$ М

6. V = 0,14 мл.

Биохимия (11 баллов)

Автор – А.К.Гладилин

Гемоглобин (Hgb) локализуется в эритроцитах. В крови человека содержится 160 г Hgb на 1 л крови. На 1 мл крови приходится $5,0 \cdot 10^9$ эритроцитов. Хотя эритроциты имеют форму двояковогнутого диска, в расчетах будем рассматривать их как цилиндры высотой 1,8 мкм и диаметром 8,0 мкм.

1. Рассчитайте, какое количество Hgb (по массе) содержится в одном эритроците.
2. Сколько молекул гемоглобина содержится в одном эритроците? (Молекулярная масса Hgb 64500 Да)
3. Каков объем одного эритроцита?
4. Если принять, что Hgb – сферический белок диаметром 6,8 нм, какую долю объема всех эритроцитов будет занимать Hgb (в расчете на 1 л крови)?

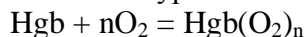
Отношение общего объема Hgb к общему объему эритроцитов не дает точного представления об упаковке Hgb в эритроцитах. Более точную оценку можно сделать, исходя из предположения, что Hgb в эритроците упакован в виде кубической решетки (длина грани куба 6,8 нм).

5. Рассчитайте общий объем решетки, занятой молекулами Hgb в одном эритроцит

При связывании дезоксигемоглобином кислорода выделяются протоны.

6. Запишите уравнение данной реакции.
7. Приведите схематически зависимость доли Hgb, насыщенного кислородом (Y), от парциального давления кислорода при двух значениях рН среды: 7,2 и 7,6.
8. Какое из значений рН, приведенных в вопр. 7, соответствует легким, а какое – тканям?

Связывание Hgb с кислородом можно описать уравнением:



9. Запишите выражение для константы равновесия K_a данной реакции

При описании поведения Hgb часто используют безразмерный параметр «степень насыщения»

$$\alpha = \text{Hgb}(\text{O}_2)_n / \text{Hgb}_0,$$

где Hgb_0 – общая концентрация гемоглобина.

10. Как будет зависеть степень насыщения от концентрации кислорода при очень низком парциальном давлении кислорода ($K_a(\text{O}_2)^n \ll 1$). При выводе учтите уравнение материального баланса по Hgb ($\text{Hgb}_0 = \text{Hgb} + \text{Hgb}(\text{O}_2)_n$)

Кооперативное связывание Hgb с кислородом не описывается схемой Михаэлиса-Ментен. Для линеаризации таких S-образных кривых используют уравнение Хилла:

$$\lg(\alpha/(1-\alpha)) = n \lg[\text{O}_2] - \lg K_a$$

11. Изобразите график зависимости для связывания Hgb с кислородом в координатах Хилла и укажите концентрацию кислорода, при которой степень насыщения равна половине максимальной.

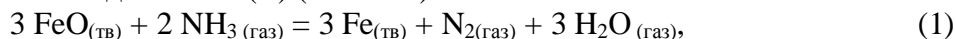
Помимо кислорода, протонов и углекислого газа, есть еще один лиганд, эффективно связывающийся с Hgb. Это 2,3-дифосфоглицерат (ДФГ), который связывается с дезоксигемоглобином, снижая при этом его сродство к кислороду. Для связывания ДФГ в Hgb имеется специальная полость.

12. Изобразите в проекции Фишера аминокислоты, остатками которых богата полость для связывания ДФГ и приведите трехбуквенные обозначения этих аминокислот

Неорганическая химия (10 баллов)

Автор – В.И.Путляев

1. Реакция восстановления оксида железа (II) (вюстита) аммиаком



начинается при температуре 322°C.

а) Вычислите стандартную энтропию $\Delta_r S_{298}^\circ$ этой реакции, если известны стандартные электродные потенциалы ($\text{pH} = 14$, $T = 298\text{K}$) $E_{\text{FeO}_{(\text{тв.})}/\text{Fe}_{(\text{тв.})}}^\circ = -0.865 \text{ В}$ и $E_{\text{N}_{2(\text{газ})}/\text{NH}_{3(\text{газ})}}^\circ = -0.771 \text{ В}$, а также стандартная энергия Гиббса испарения воды $\Delta G_{298}^\circ = 8.63 \text{ кДж/моль}$. Запишите уравнения электродных полуреакций, использованных Вами при вычислении термодинамических функций. Зависимостью энтальпии и энтропии реакции от температуры пренебречь; постоянную Фарадея принять равной 96500 Кл/моль.

б) При какой температуре (большей или меньшей 322°C) начинается реакция восстановления вюстита водородом? Дайте аргументированный ответ, используя графическую зависимость $\Delta_r G^\circ = f(T)$; запишите уравнение соответствующей реакции.

2. Использованный в реакции (1) вюстит был получен разложением оксалата железа (II) при 1100°C. Методом взвешивания в жидкости (метод Архимеда) было определено точное значение плотности образца вюстита, равное 5.549 г/см³. На рентгенограмме вюстита (Со Ка, $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$) самая интенсивная линия – вторая, была зарегистрирована при $2\theta = 49.29^\circ$. Известно, что вюстит имеет структуру NaCl. 32.991 г вюстита растворили в 1 л разбавленной H₂SO₄, при этом были приняты меры, исключаяющие окисление раствора кислородом воздуха (при расчетах пренебречь изменением объема при растворении). При добавлении к 20.0 мл полученного раствора, 13.7 мл 0.1 М раствора KMnO₄, последний полностью обесцвечивается.

а) Запишите брутто-формулу вюстита в расчете на 1 атом кислорода. Подтвердите ее расчетом плотности. Как называются такие соединения? Каким двум именованным законам классической химии противоречит факт их существования?

б) Запишите формулу вюстита с учетом степеней окисления железа. Вюстит является полупроводником. Каким типом проводимости (*n*- или *p*-типа) он обладает? Поясните свой выбор, используя зонную диаграмму твердого тела.

3. Полученное в результате реакции (1) железо растворили в азотной кислоте. Выделившиеся газы пропустили через раствор железного купороса. При этом образовался темно-коричневый раствор **A**. При нагревании раствор **A** обесцвечивается, и выделяется бесцветный газ **B**, который при контакте с воздухом превращается в бурый газ **C**. При охлаждении ниже 20°C газ **C** сгущается в бесцветную жидкость **D**, состоящую из димерных молекул. Димеризация газа **B** происходит при очень низких температурах, фактически, когда он затвердевает в бесцветные кристаллы **E**. Если конденсацию газа **B** проводить при той же температуре, но в присутствии газа **F**, полученного нагреванием смеси твердых флюорита, буры и серной кислоты (конц.), то получается смесь продуктов, один из которых – **G**, имеет красную окраску. Исследование показало [S.G.Kukulich. *J.Am.Chem.Soc.*, 1982, **104**, 4715], что продукты **E** и **G** идентичны по составу.

а) Расшифруйте вещества **A** – **G**. Запишите уравнения реакций.

б) Почему молекулы газа **B** трудно димеризуются? Объясните с позиций теории молекулярных орбиталей.

в) Изобразите резонансные льюисовы формулы для продукта **G**, рассчитайте формальные заряды атомов. Объясните роль F в формировании продукта **G**. Укажите возможную причину красной окраски димера **G**.

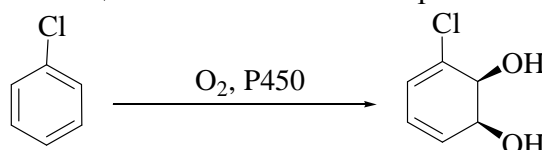
Органическая химия (11 баллов)

Авторы – А.А.Зейфман, А.В.Чепраков

Указывайте стереохимию веществ везде, где это возможно!!!

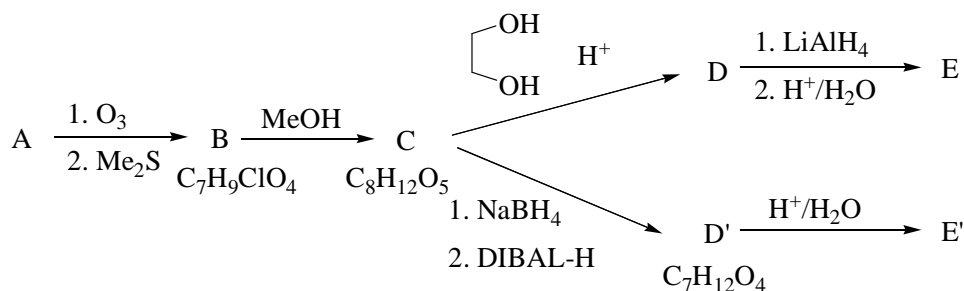
Проблема синтеза углеводовных молекул из неуглеводных исходных соединений – исключительно сложная задача органической химии. Как известно, молекулы углеводов содержат по несколько хиральных атомов. Синтез углеводов поэтому должен быть стереоспецифичен.

Один из наиболее эффективных подходов к построению углеводов использует бензол и его производные в качестве исходных. Эти соединения могут быть превращены в энантиомерно чистые цис-циклогексадиендиолы энзиматическим гидроксированием с помощью цитохрома P450, активного в специальном штамме бактерий *Pseudomonas putida* 39D.



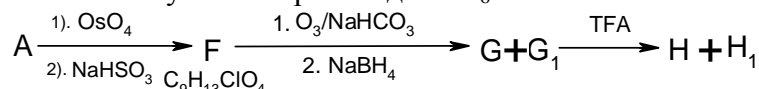
1. Как Вы думаете, почему для осуществления этого превращения выбрана энзиматическая, а не обычная химическая реакция. Постарайтесь ответ сформулировать коротко.

Далее полученный циклогексадиенол превращали в защищённое производное **A** реакцией с ацетоном в кислой среде. Полученное вещество ввели в следующую цепочку превращений:



2. Расшифруйте вещества **A-E'**, учитывая, что **E** и **E'** представляют собой защищённые формы D- и L-изомеров одного сахара.

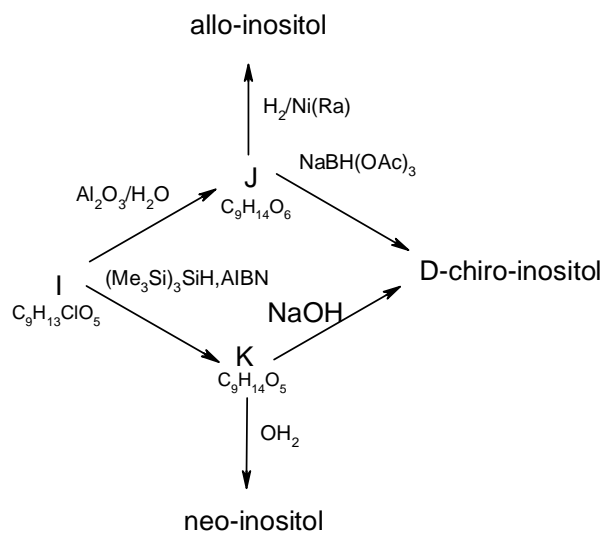
Из **A** удалось также получить и производное C₆-гексозы по схеме:



Известно, что в первой реакции атака окислителя происходит с наименее замещённой стороны. Также известно, что вещества **G** и **G₁**, равно как и **H** и **H₁** являются изомерами

3. Определите структуры веществ **F-H₁**.

Наконец, из **A** удалось получить 3 различных изомера инозита (1,2,3,4,5,6-гексагидроксициклогексана). Для этого **A** сначала обработали KMnO₄ и MgSO₄ в водно-ацетоновом растворе с образованием **I** (C₉H₁₃ClO₅, содержит эпоксидный цикл), а затем полученное вещество подвергли следующим превращениям:



4. Определите вещества **I-K**, а также мио-, нео- и D-хиро-инозит. Учтите, что в **I** все группы, возникающие при окислении, оказываются в транс-положении к исходным.

5. Напишите механизм превращения **I** в **J** (обратите внимание на стереохимию; учтите, что Al₂O₃ выступает в виде мягкого основания).

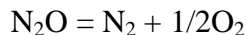
Используемые сокращения: Ph=C₆H₅, Me=CH₃, Bu=n-C₄H₉, DIBAL-H=(i-C₄H₉)₂AlH, TFA=CF₃COOH, Ac=CH₃CO, AIBN=(CH₃)₂(CN)CN=NC(CN)(CH₃)₂

Физическая химия (11 баллов)

Авторы – М.В.Коробов, В.В.Еремин

Задача 1. Равновесие (6 баллов)

Константа равновесия реакции



равна $2.57 \cdot 10^{12}$; $9.55 \cdot 10^9$; $1.38 \cdot 10^8$ при температурах 227, 427, 727 °С, соответственно.

1. Определите энтальпию реакции при температуре 250 °С.
2. Какой знак имеет величина ΔC_p реакции ?
3. При температуре 727 °С реакция идет самопроизвольно слева направо в стационарном режиме при давлениях $P(\text{O}_2) = 0.5$ бар, $P(\text{N}_2) = 10^4$ мм рт. ст, $P(\text{N}_2\text{O}) = 10^{-7}$ бар. В какое минимальное число раз нужно изменить давление кислорода, чтобы реакция самопроизвольно пошла в противоположную сторону?
4. Рассчитайте среднее расстояние между молекулами в газовой смеси для случая (3).
5. Рассчитайте среднюю скорость относительного движения молекул азота и кислорода, а также число столкновений между молекулами азота и кислорода в одном литре за одну секунду при условиях п. (3). Радиусы молекул равны по 0.1 нм.

Решение.

1.

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{8.314 \cdot 500 \cdot 700}{200} \cdot \ln \frac{9.55 \cdot 10^9}{2.57 \cdot 10^{12}} = -81.4 \text{ кДж/моль}$$

2. В интервале 227–427 °С $\Delta H = -81.4$ кДж/моль

$$\text{В интервале 427–727 °С } \Delta H = \frac{8.314 \cdot 700 \cdot 1000}{300} \cdot \ln \frac{9.55 \cdot 10^9}{9.55 \cdot 10^9} = -82.2 \text{ кДж/моль}$$

При нагревании энтальпия уменьшается, следовательно $\Delta C_p < 0$.

3. Применим уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{N}_2\text{O}}} = 0,$$

$$\text{отсюда } P_{\text{O}_2} = \left(\frac{K_p P_{\text{N}_2\text{O}}}{P_{\text{N}_2}} \right)^2 = \left(\frac{1.38 \cdot 10^8 \cdot 10^{-7}}{\frac{10^4}{750}} \right)^2 = 1.07 \text{ бар. Давление надо увеличить в 2.14}$$

раза.

$$4. \quad V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \cdot 1000}{\left(0.5 + 10^{-7} + \frac{10^4}{750} \right) \cdot 10^5} = 6.01 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$r = \left(\frac{V_m}{N_A} \right)^{1/3} = \left(\frac{6.01 \cdot 10^{-3}}{6.02 \cdot 10^{23}} \right)^{1/3} = 2.15 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

$$5. \quad v_{\text{отн}} = \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \cdot 8.314 \cdot 1000}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{0.028} + \frac{1}{0.032} \right) \right)^{1/2} = 1190 \text{ м/с.}$$

$$Z = \pi(r_1 + r_2)^2 v_{\text{отн}} n_1 n_2 = \pi \cdot (2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1190 \cdot \frac{50000}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000} \cdot \frac{133 \cdot 10^4}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000} =$$

$$= 5.2 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} = 5.2 \cdot 10^{31} \text{ л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

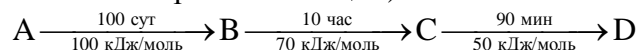
Задача 2. Кинетика и катализ (5 баллов)

Гетерогенными катализаторами реакции синтеза аммиака служат железо и рутений. Катализатор ускоряет реакцию диссоциации азота. Назовем «эффективностью» катализатора, k , долю атомов металла, участвующих в процессе катализа.

1. Оцените «эффективность» рутениевого катализатора, если он состоит из шариков радиусом $R = 10^{-6}$ м. Ионный радиус Ru, $r = 0.72 \text{ \AA}$.

2. Оцените «эффективность» железного катализатора, если он состоит из кубиков со стороной $L = 10^{-5}$ м. Ионный радиус Fe, $r = 0.53 \text{ \AA}$.

3. Имеется цепочка реакций 1-го порядка (над стрелками указаны периоды полураспада при 25°C , под стрелками – энергии активации).



В реакцию вступил 1 моль А. Рассчитайте количества веществ А, В, С и D через 30 суток, если реакции проводились при температурах: а) 25°C ; б) 40°C . Найдите периоды полураспада веществ А – С при 40°C .

Решение.

1. Объем поверхностного слоя: $V_{\text{пов}} = 4/3 \pi R^3 - 4/3 \pi (R-2r)^3$.

$$\text{Доля атомов на поверхности: } k = V_{\text{пов}} / V = 1 - \left(1 - \frac{2r}{R} \right)^3 = 6r / R = 4.3 \cdot 10^{-4}.$$

2. Объем поверхностного слоя: $V_{\text{пов}} = L^2 \cdot 12r$ (6 граней высотой по $2r$)

$$\text{Доля атомов на поверхности: } k = V_{\text{пов}} / V = 12r / L = 6.4 \cdot 10^{-5}.$$

3. $n(A) = \exp\left(-\frac{\ln 2}{100} \cdot 30\right) = 0.812$ моль

При данных условиях устанавливается вековое равновесие:

$$\frac{n(B)}{n(A)} = \frac{10 \text{ час}}{100 \text{ сут}} = \frac{1}{240}, \quad n(B) = 3.34 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$\frac{n(C)}{n(A)} = \frac{90 \text{ мин}}{100 \text{ сут}} = \frac{1}{1600}, \quad n(C) = 5.08 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$n(D) = 1 - 0.812 - 3.34 \cdot 10^{-3} - 5.08 \cdot 10^{-4} = 0.184 \text{ моль.}$$

При температуре 40°C периоды полураспада, рассчитанные по уравнению Аррениуса и формуле $\tau = \ln 2 / k$, составляют: 14.5 сут (А), 2.58 час (В), 34.2 мин (С).

$$n(A) = \exp\left(-\frac{\ln 2}{14.5} \cdot 30\right) = 0.238 \text{ моль}$$

$$n(B) = 0.238 \cdot 2.58 \text{ час} / 14.5 \text{ сут} = 1.76 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

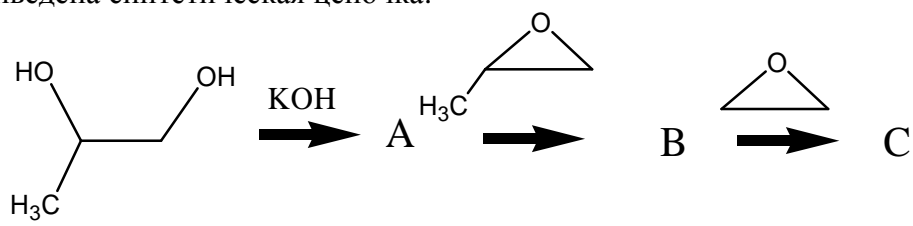
$$n(C) = 0.238 \cdot 34.2 \text{ мин} / 14.5 \text{ сут} = 3.90 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$n(D) = 1 - 0.238 - 1.76 \cdot 10^{-3} - 3.90 \cdot 10^{-4} = 0.760 \text{ моль.}$$

Химия полимеров (6 баллов)

Автор – Н.С.Мелик-Нубаров

1. Ниже приведена синтетическая цепочка:

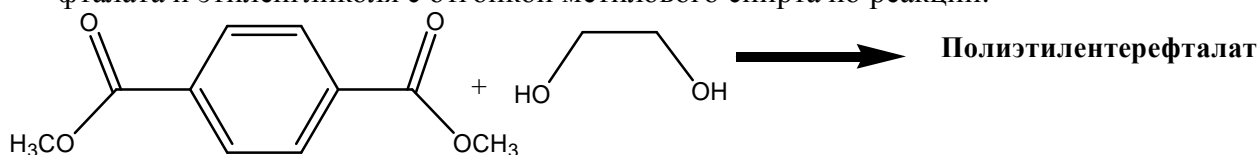


А) Изобразите соединения А-С.

Б) Какие группы находятся на концах полученного полимера?

В) К какому типу полимеризации относятся превращения А→В и В→С?

2. Напишите формулу полиэтилтерeftалата, получающегося при конденсации диметилфталата и этиленгликоля с отгонкой метилового спирта по реакции:



3. Во сколько раз можно растянуть молекулу полиэтилена молекулярной массы 280000, если принимается модель свободно-сочлененной цепи?

4. К смеси двух фракций полимера, состоящей из N молекул с $P_n=100$ и N молекул с $P_n=10000$ добавили еще N молекул с $P_n=100$. При этом параметр полидисперсности M_w/M_n изменился от значения A_1 до значения A_2 . Каково соотношение A_1/A_2 ?