

Аналитическая химия

Автор – М.К.Беклемишев

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 .

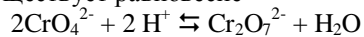
Расчет	Ответ
	pH =

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?

Расчет $[\text{Ba}^{2+}]$	Расчет $[\text{Pb}^{2+}]$

Ответ: $[\text{Ba}^{2+}] =$ М, $[\text{Pb}^{2+}] =$ М

3. В растворах Cr(VI) существует равновесие



$$K = 4,2 \cdot 10^{15}$$

(оно в заметной степени сминуто 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 обоим ступеням.

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

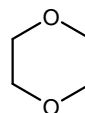
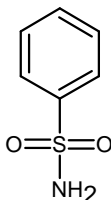
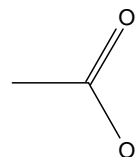
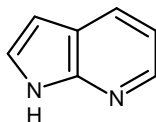
Расчет $[\text{CrO}_4^{2-}]$

$[\text{CrO}_4^{2-}] =$ М

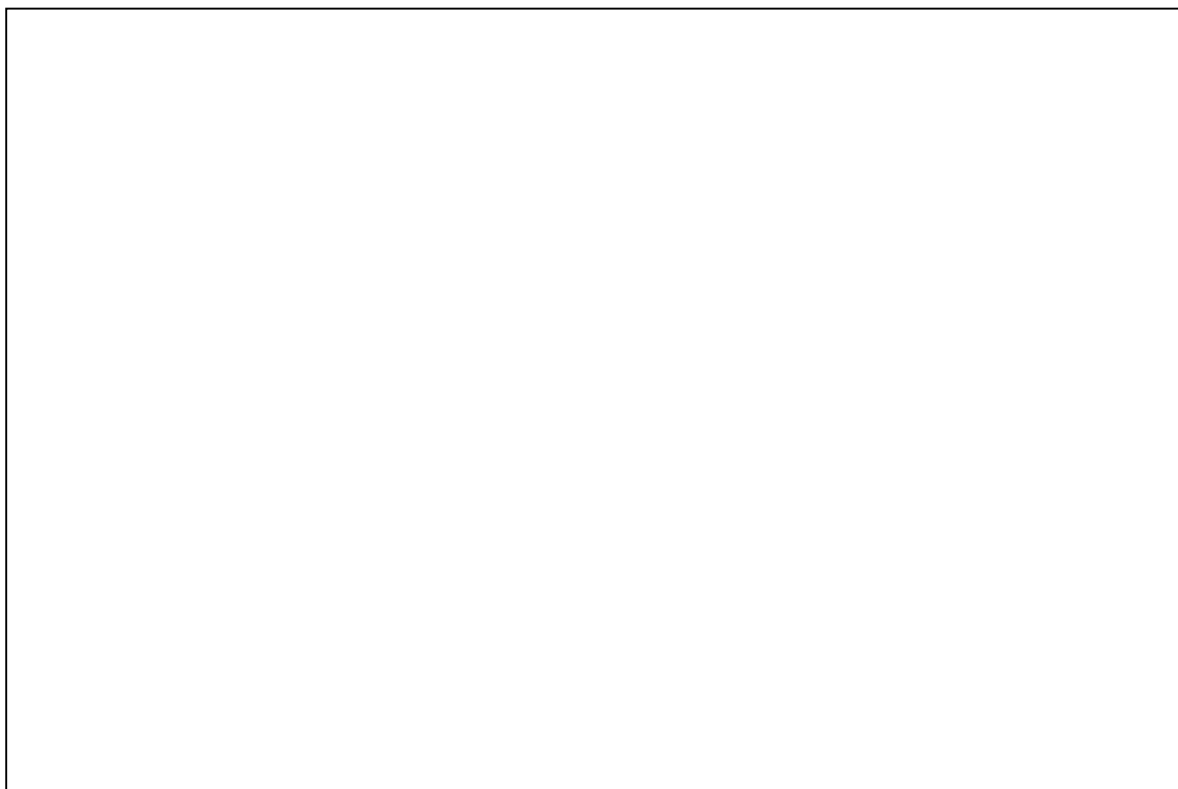
Расчет $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] =$ **M**

1. Укажите доноры и акцепторы водородной связи.



2. Изобразите водородные связи между А и Т, а также G и C.



3. Почему у термофилов пар G-C больше?



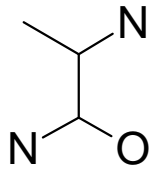
4. Рассчитайте отношение $\Delta S_2/\Delta S_1$.

5. Заполните таблицу («+» или «-»), характеризующую боковые радикалы аминокислот:

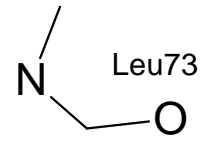
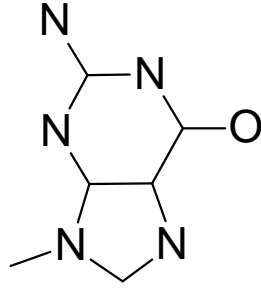
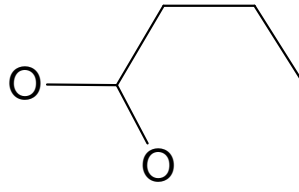
Название	Структура	Гидрофобность	Донор водородной связи	Акцептор водородной связи
Серин	$-\text{CH}_2\text{OH}$			
Лизин	$-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+$			
Фенилаланин	$-\text{CH}_2\text{Ph}$			
Глутамин	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$			
Аспаргат	$-\text{CH}_2\text{COO}^-$			

6. Изобразите положение атомов водорода, образующих водородные связи, а также положение двойных связей.

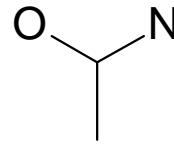
Ala174



Glu74



Leu73

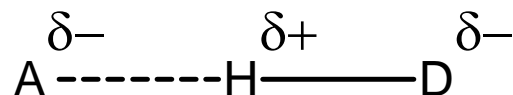


Asn71

Биохимия

Автор – А.А.Зейфман

Водородная связь – это нековалентная связь, образующаяся между атомом водорода, связанным с электроотрицательным атомом, одной молекулы и электроотрицательным атомом другой молекулы:

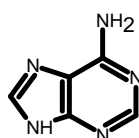


, где А и D – акцептор и донор водородной связи (O, N, F).

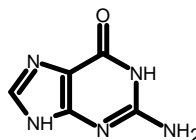
1. В изображенных соединениях укажите группы-доноры и группы-акцепторы водородной связи. (4 балла)

Водородные связи имеют гораздо меньшую по сравнению с ковалентными прочность. Так, в воде их энергия составляет 5 ккал/моль. Однако они играют огромную роль во многих биологических процессах, и именно из-за наличия водородных связей вода является жидкостью.

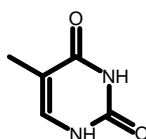
2. В молекулах ДНК комплементарность (т.е. строгое соответствие) оснований обеспечивается геометрией образования водородных связей между ними. Изобразите на листе ответов схему образования водородных связей между аденином и тиминном, гуанином и цитозином. (2 балла)



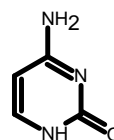
Аденин



Гуанин



Тимин

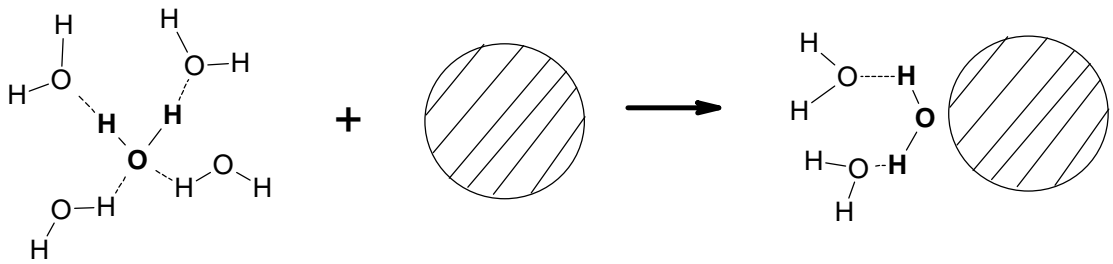


Цитозин

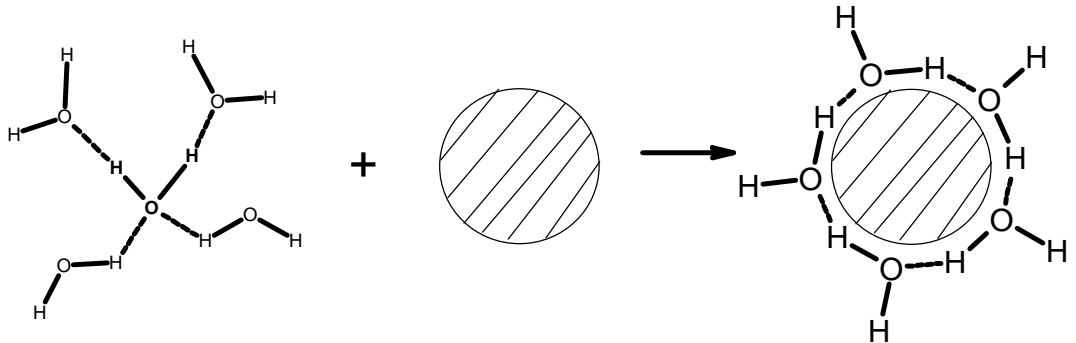
3. Почему в ДНК термофильных (живущих при высокой температуре) организмов содержание пар G-C больше, чем пар A-T? (2 балла)

Не менее важную роль в стабильности биологических макромолекул играют гидрофобные взаимодействия. Они проявляются в невыгодности контакта неполярных молекул или групп с водой. Оказывается, что они, хоть и косвенно, но тоже связаны с образованием водородных связей.

Каждая молекула воды в жидкой воде участвует в образовании 3-4 (в среднем 3,6) водородных связей. Но когда в воду попадает гидрофобная молекула, часть молекул воды, контактирующих с ней, лишаются возможности образовывать водородные связи, что, естественно, невыгодно.



Для того, чтобы компенсировать этот проигрыш в энергии, молекулы воды около неполярной группы образуют жёсткую льдоподобную структуру, тем самым выигрывая в энергии за счёт водородных связей, но существенно проигрывая в энтропии.



4. В стакан с водой поместили каплю (0,05 мл) растительного масла, которая в первом опыте образовала на поверхности плёнку толщиной 1 мкм, а во втором распалась на шарики диаметром 10 нм. В первом случае изменение энтропии воды составило ΔS_1 , а во втором – ΔS_2 . Рассчитайте отношение $\Delta S_2/\Delta S_1$. (3 балла)

5. Заполните таблицу, характеризующую свойства боковых радикалов приведённых аминокислот. (3 балла)

Специфичность связывания небольших молекул с белками часто обеспечивается образованием нескольких водородных связей. Рентгеноструктурный анализ позволяет «увидеть» связывание белка с лигандом на атомном уровне, однако не позволяет «увидеть» пространственное расположение атомов водорода.

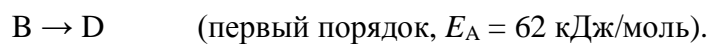
6. Дигидронеоптеринальдолаза золотистого стафилококка *Staphylococcus Aureus* является мишенью для противостафилококковых лекарств. Дополните данные рентгеновской кристаллографии комплекса этого фермента с ароматическим ингибитором, изобразив положение атомов водорода, участвующих в образовании водородных связей, и двойных связей. (4 балла)

Всего 18 баллов

Химическая кинетика

Автор – И.О.Глебов

Вещество D в растворе может быть получено двумя параллельными реакциями:



Во всех описанных ниже опытах начальные концентрации составляли:

$$[A]_0 = 0.056 \text{ М}, [B]_0 = 0.078 \text{ М}, [D]_0 = 0.$$

- 1) Определите константы скорости обеих реакций, если известно, что через 25 минут концентрации A и D составили 0.024 М и 0.057 М соответственно при $T = 298 \text{ К}$
- 2) Найти периоды полураспада A и B в исходном растворе при $T = 298 \text{ К}$.
- 3) Определите концентрацию D через 15 минут после начала реакций при $T = 310 \text{ К}$.
- 4) При какой температуре начальная скорость образования вещества D будет в 4 раза больше, чем при 298 К?

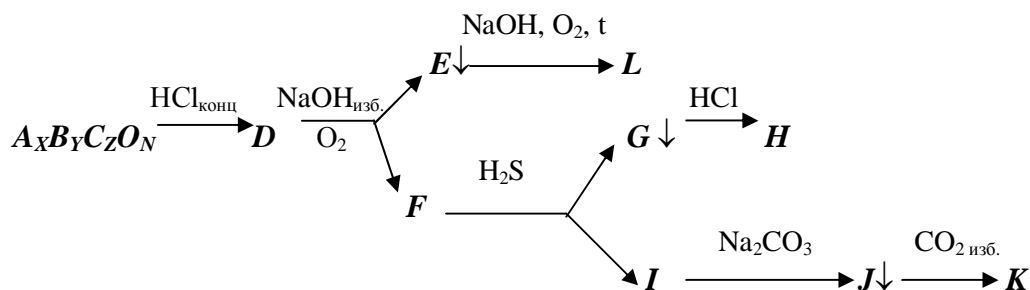
Неорганическая химия

Автор – А.А.Дроздов

При растворении **6.954 г** (что составляет **0,01 моль**) вещества $A_xB_yC_zO_N$ (A, B, C – катионы металлов) в концентрированной соляной кислоте выделился желто-зеленый газ (только катион C может окислить HCl) и образовался почти бесцветный раствор D .

При добавлении к раствору D избытка раствора $NaOH$ на воздухе образовался темно-коричневый осадок E и бесцветный раствор F . При пропускании в бесцветный раствор F сероводорода до создания нейтральной среды выпал белый осадок G (**0.03 моль**) - бинарное вещество, содержащее **32.85 %** серы, и образовался бесцветный раствор I . Осадок G растворяется в соляной кислоте с образованием вещества H . При добавлении к бесцветному раствору I карбоната натрия выпадает белый осадок J (**1.476 г**, что составляет **0.01 моль** вещества). Белый осадок J растворяется при пропускании избытка углекислого газа через его взвесь в воде (соединение K). При сплавлении на воздухе темно-коричневого осадка E с твердым гидроксидом натрия получается плав синего цвета L .

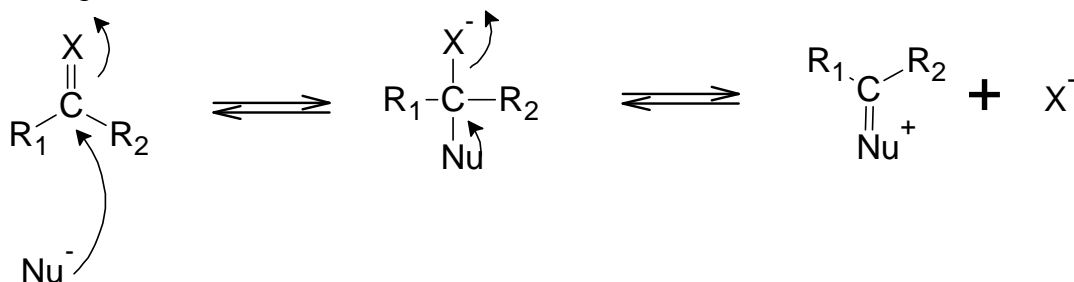
Напишите уравнения реакций, соответствующих схеме, проведите необходимые расчеты и определите состав вещества $A_xB_yC_zO_N$ и степень окисления катиона C .



Органическая химия

Автор – А.А.Зейфман

Механизмы органических реакций зачастую являются достаточно сложными для понимания. Однако, практически всегда громоздкий механизм можно разбить на несколько стандартных простых механизмов, из которых состоит все реакции. В частности, очень широко распространен механизм нуклеофильного присоединения – фрагментации. Он реализуется при атаке нуклеофилами (OH^- , RNH_2 , H_2O и т.д.) соединений, содержащих связь $\text{C}=\text{X}$, где X – гетероатом (кетоны, основания Шиффа, гидразоны, нитрилы и т.д.).

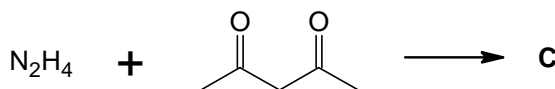
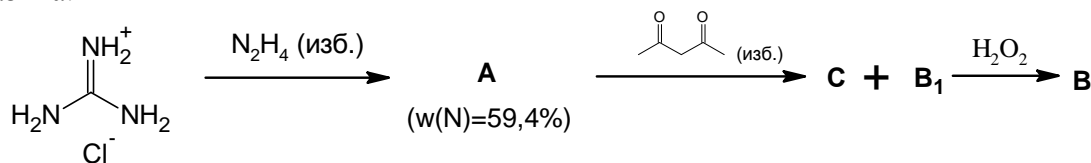


Сначала нуклеофил атакует sp^2 -гибридный атом углерода, при этом образуется интермедиат с sp^3 -гибридным атомом углерода. Затем происходит отщепление либо присутствовавшей в исходном соединении группы, либо Nu^- (в зависимости от природы групп и условий реакции). Все стадии реакции являются обратимыми. Стрелками показаны пути перемещения электронной пары.

Этот механизм реализуется, например, при образовании кеталей из кетонов, гидролизе сложных эфиров, амидов и хлорангидридов, множестве реакций конденсации.

1. Приведите подробный механизм реакции щелочного гидролиза этилацетата и образования основания Шиффа из анилина и бензальдегида (2 балла).

Синтез бинарного вещества **X** ($w(\text{C}) = 14,6\%$) целиком построен на реакциях подобного типа. Он начинается со взаимодействия гуанидиний хлорида с избытком гидразина:

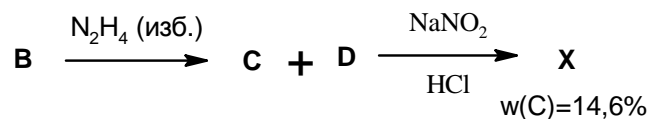


Образующуюся при этом соль **A** вводят в реакцию с избытком ацетилацетона, что в свою очередь даёт два продукта, **B** и **C**. Про них известно следующее:

- **B** содержит в своей структуре один шестичленный (тетразиновый) и 2 пятичленных цикла
- **C** содержит пятичленный цикл и образуется также при взаимодействии эквимолярных количеств гидразина и ацетилацетона
- **B₁** очень легко окисляется до **B**
- **B₁** и **C** образуются в соотношении 1:2

2. Приведите структурные формулы веществ **B**, **B₁** и **C** (4 балла).

Соединение **B** обработали гидразином, а затем образовавшийся **D** - нитритом натрия в кислой среде, что привело к образованию **X**.



3. Изобразите вещества **D** и **X** (2 балла).

Для реакции **B**→**D** можно предложить два механизма, каждый из которых представляет собой нуклеофильное присоединение – фрагментацию. При этом если в реакции использовать меченый по одному из атомов азота гидразин $\text{N}^{15}\text{H}_2\text{NH}_2$, то в одном случае метка окажется в продукте **C**, а в другом – в **D**.

4. Предложите два механизма для превращения **B**→**D** (4 балла).

Различить эти механизмы можно и без использования меченых атомов. Так, если вместо гидразина в реакции использовать аммиак, то образуется **E** и **C**, а продукт **D** не образуется.

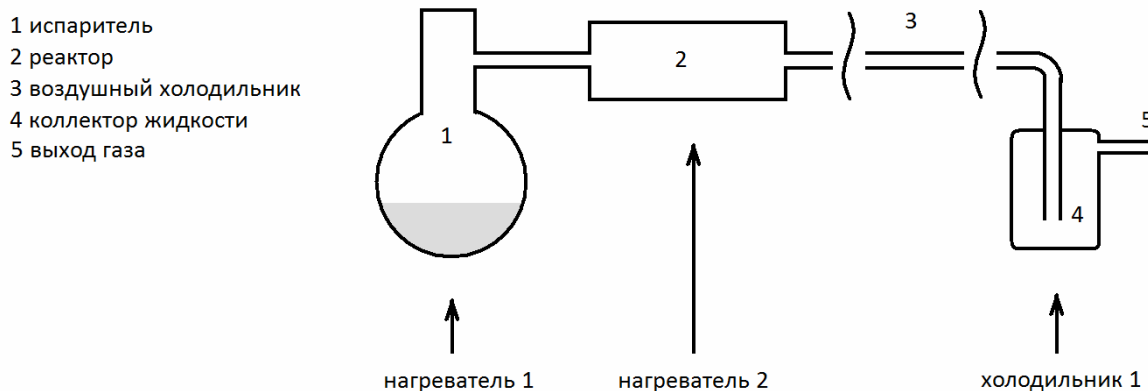
5. Приведите структуру **E**. В пользу какого механизма говорит этот эксперимент (2 балла)?

Всего 14 баллов

Химическая термодинамика

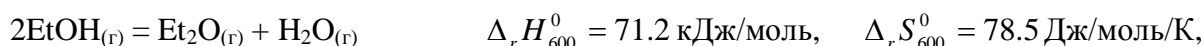
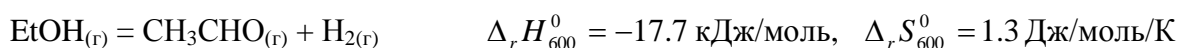
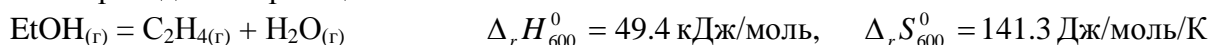
Автор – А.С.Белов

Юный химик собрал установку для превращения этилового спирта в ацетальдегид. Она состоит из испарителя, в котором кипит спирт, получающий тепло от нагревателя 1, реактора, получающего энергию от нагревателя 2, воздушного холодильника для предварительного охлаждения паров и коллектора продуктов реакции, охлаждаемого холодильником 1. Несконденсировавшиеся газы уходят из коллектора в атмосферу.



1. В какой последовательности при запуске установки следует включать нагреватель 1, нагреватель 2 и холодильник 1? Почему?

2. Примем, что при нагревании спирта до 600 К могут протекать только нижеприведенные реакции:



причем к моменту выхода из реактора между газами устанавливается термодинамическое равновесие. Рассчитайте состав газовой смеси, выходящей из реактора, нагретого до 600 К.

3. «Холодильник 1» представлял собой емкость с жидким азотом, благодаря чему в приемнике конденсировались все вещества кроме водорода. После аккуратного подогрева этилен испарился, и юный химик решил перегнать остаток при атмосферном давлении. При какой температуре закипит полученная смесь? Каково процентное содержание ацетальдегида в паре? Примите, что энтальпия испарения от температуры не зависит, а для расчета используйте следующие данные:

вещество	$\Delta_{\text{vap}} H^0$, кДж/моль	T_{vap}^0 , °C
CH ₃ CHO	26.2	20.7
EtOH	42.2	78.3
Et ₂ O	27.2	34.3
H ₂ O	46.8	100

Считайте, что данные вещества образуют идеальный раствор.

При решении задачи учтите, что механическое равновесие в системе устанавливается быстрее всех остальных. Атмосферное давление равно 1 бар.