

ФИО \_\_\_\_\_

Аналитическая химия (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	Всего
Техн. баллы	2.25	3.25	4.5	10

1. Какое количество твердого цианида калия нужно добавить к 100 мл 0.01 М раствора соли цинка (буферный раствор, имеющий рН 8.0), чтобы понизить равновесную концентрацию ионов цинка до  $1 \cdot 10^{-10}$  М? Считайте, что цинк не гидролизруется и образуется единственный цианидный комплекс  $Zn(CN)_4^{2-}$ . Значения констант равновесий даны в конце задачи.

Вывод формулы для расчетов	
Подстановка численных значений в формулу	
Концентрация цианида, М	Масса цианида, г

2. Раствор нитрата цинка (0.01 М) титруют раствором ЭДТА при рН 8.0. Рассчитайте равновесную концентрацию цинка, не связанного с ЭДТА, в точке эквивалентности. Гидролизом цинка и изменением объема при титровании пренебречь (используется концентрированный раствор титранта).

Вывод формулы для расчетов	
Подстановка численных значений в формулу	
Концентрация цинка, М	

3. Можно ли использовать цианид как маскирующий агент при комплексонометрическом титровании кальция в присутствии цинка при рН 8.0? Для решения этого вопроса рассчитайте концентрацию цианида, позволяющую связать в цианидный комплекс 99% металла (избыток свободного ЭДТА положите равным 0.01 М; считайте, что образуется только комплекс  $Zn(CN)_4^{2-}$ ).

$\beta_{CaY} = 3.9 \cdot 10^{10}$ ,  $\beta_{ZnY} = 2.0 \cdot 10^{16}$ ,  $\beta_{Zn(CN)_4^{2-}} = 4.0 \cdot 10^{19}$ , кальций цианидных комплексов не образует,  $K_{aHCl} = 5.0 \cdot 10^{-10}$ , мольная доля ЭДТА<sup>4-</sup> ( $Y^{4-}$ ) при рН 8.0  $\alpha_Y = 5.4 \cdot 10^{-3}$ , растворимость KCN в воде 716 г/л.

Вывод формул для расчетов	
Подстановка численных значений в формулу	
Концентрация цианида, М	Ответ: <input type="checkbox"/> можно <input type="checkbox"/> нельзя

**Биохимия (9 баллов)**

Вопрос	1.1	1.2	1.3	2.1	Всего
Техн. баллы	10	4	1	5.5	<b>20.5</b>

**Часть 1.**

Углеводы – предшественники многих важных биологически активных соединений, одним из которых является витамин С (L-аскорбиновая кислота). Организмы различаются по способности синтезировать это соединение. Растения и многие микроорганизмы способны к его биосинтезу (исходное вещество – D-глюкоза), а вот высшие животные – нет. Однако человек научился получать это соединение (также из D-глюкозы) в промышленном процессе с использованием на одной из стадий бактерии *Acetobacter suboxydans*. Ниже представлены пути биосинтеза витамина С в высших растениях (схема А) и промышленный процесс (схема Б)

Схема А.

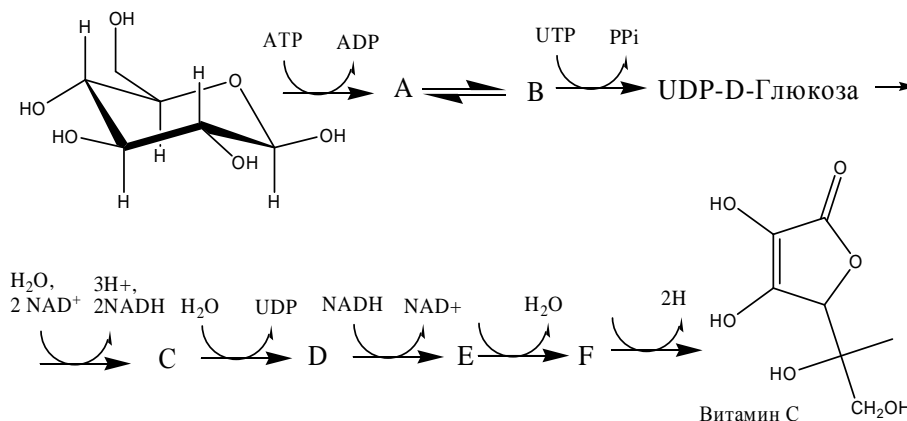
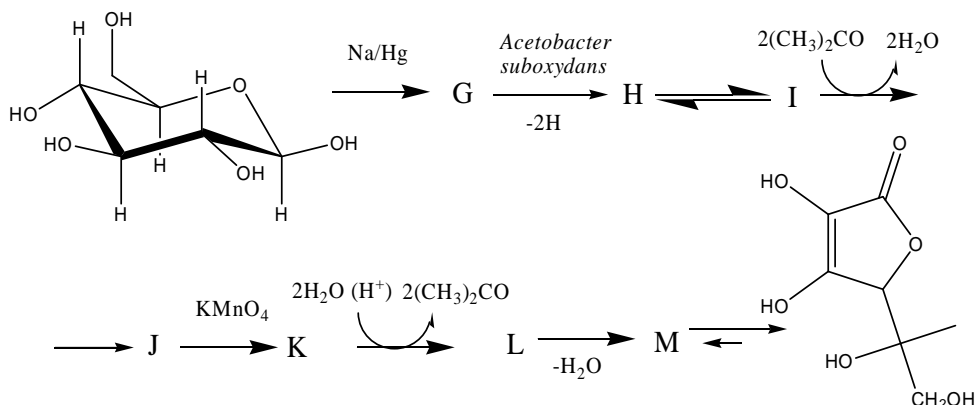


Схема Б



1.1. Изобразите в проекции Фишера соединения **D-M**.

1.2. Изобразите в проекции Хеурса соединения **A, B, UDP-D-Глюкоза, C**.

1.3. Изобразите структурную формулу витамина С со стереохимическими подробностями.

ФИО \_\_\_\_\_

**Примечания.**

1. АТФ и АДФ – аденозинтрифосфат и аденозиндифосфат, соответственно.
2. УТФ – уридинтрифосфат. Изображая соединения, используйте сокращения УТФ, УДФ и УМФ, где необходимо. РРi – неорганический пирофосфат
3. NAD<sup>+</sup> и NADH – соответственно, окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида,
4. Превращение D-глюкозы в A – первая стадия процесса гликолиза
5. Превращение A в B – изомеризация с переносом фосфатной группы
6. Превращение D в E, катализируемое ферментом глюкоуронатредуктазой, приводит к селективному восстановлению карбонильной группы.
7. Соединение H – кетоза, один из продуктов конденсации глицеральдегида и дигидроксиацетона по схеме Бутлерова-Лева.
8. В соединении I возникает новый стереоцентр по сравнению с H.

**Часть 2.**

Генциобиоза, 6-(β-D-глюкопиранозидо-)-D-глюкопираноза – первый дисахарид, полученный синтетически. Отличительной чертой данного синтеза оказалось то, что целевой продукт был получен при практически полном отсутствии побочных продуктов.

2.1. Приведите схему синтеза генциобиозы из D-глюкозы.

**Подсказка:** половина глюкозы на первом этапе превращается в одно производное глюкозы, а вторая половина – в другое производное, после чего оба производных смешиваются.

### Нанохимия (3 балла)

Существуют многостенные углеродные нанотрубки типа «матрёшка» (см. рисунок). В «матрёшках» две или несколько трубок вложены друг в друга. Расстояние между стенками трубок  $d_0$  лежит в интервале 0.34-0.36 нм (расстояние между слоями в идеальном графите – 0.3354 нм).

Могут ли две трубки различного диаметра с «хиральностью»  $m = n$  и  $m_1 = n_1$  образовать «матрешку»? Если да, то чему равны  $n$  и  $n_1$ ?

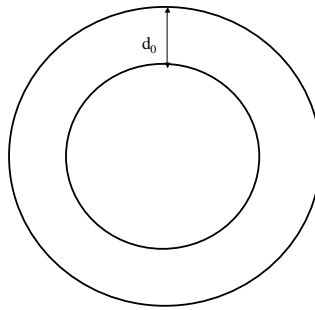


Рис. Двустенная «матрешка».

Напомним, что диаметр углеродной нанотрубки равен

$$D = (m^2 + n^2 + mn)^{\frac{1}{2}} \times \frac{\sqrt{3}}{\pi} \alpha$$

где  $\alpha = 0.142$  нм.

### Неорганическая химия (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	<b>Всего</b>
Техн. баллы	1	3	1	2	2	1	<b>10</b>

Минерал уваровит (плотность  $3.6 \text{ г/см}^3$ ) кристаллизуется в кубической элементарной ячейке с параметром  $12.27 \text{ \AA}$ . При сплавлении  $5 \text{ г}$  уваровита со смесью гидроксида и хлората калия и обработке охлажденного расплава водой образуется светло-желтый раствор Б и остаток В, нерастворимый в кислотах и щелочах. При введении в раствор Б концентрированной соляной кислоты и твердого хлорида кальция выделяются ядовитые красно-бурые пары вещества Г, а при действии на Б избытка раствора хлорида бария выпадает  $5.06 \text{ г}$  желтого осадка М. Осадок В хлорируют в присутствии углерода, в результате чего образуется  $844 \text{ мл}$  газа ( $1 \text{ атм}$ ,  $70 \text{ град Цельсия}$ ), который конденсируется в бесцветную жидкость Д, и остается твердое белое вещество Е, окрашивающее пламя горелки в кирпично-красный цвет. Жидкость Д сильно дымит на воздухе и полностью гидролизует в продукт Ж. Вещество Е при полном поглощении воды увеличивает массу на  $97.3 \%$ , превращаясь в З.

- 1) Определите состав уваровита. (1 балл).
- 2) Запишите уравнения всех описанных в задаче реакций. (3 балла)
- 3) Как Вы думаете, какую окраску имеет уваровит? (1 балл)
- 4) Определите число формульных единиц уваровита в элементарной ячейке. (2 балла)
- 5) Как Вы думаете, какие координационные числа и координационные полиэдры реализуются для каждого из катионов, входящих в состав уваровита? Подсказка: в структуре уваровита для каждого типа катионов имеется свое координационное число, отличное от других. (2 балла)
- 6) Для катиона d-металла, входящего в состав уваровита, рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем (в соответствующих единицах). Ответ поясните. (1 балл)

**Органическая химия (9 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Техн. баллы	1	2	3	1	6	1	1	1	<b>16</b>

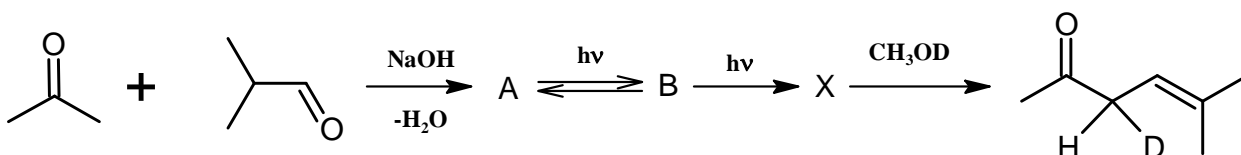
Согласованные реакции – это реакции, в которых образование и разрыв связей происходит одновременно, без участия промежуточных соединений. Многие согласованные реакции протекают через образование шестичленного переходного состояния (ПС). Наиболее известным примером согласованной реакции является реакция Дильса-Альдера.

1. Изобразите схему реакции бутадиена с малеиновым ангидридом без учёта стереохимии (здесь и далее в синхронных реакциях стрелками укажите направления перехода электронных пар) (1 балл).

Согласованные реакции могут протекать как межмолекулярно, так и внутримолекулярно. Классическим примером внутримолекулярной синхронной реакции является перегруппировка Коупа, которая также проходит через шестичленное ПС.

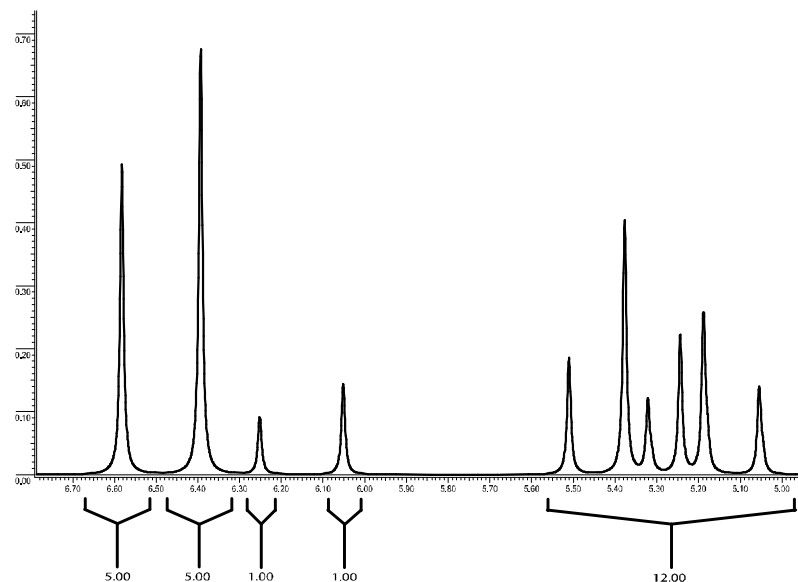
2. Напишите реакцию термической перегруппировки 3-метил-1,5-гексадиена и объясните её направление (2 балла).

В результате термических согласованных реакций получается, как правило, наиболее стабильный продукт. В то же время с помощью фотохимических реакций могут быть получены достаточно неустойчивые вещества. Примером является получение X в результате фотолиза A (перегруппировка B в X проходит через 6-членное ПС, в котором участвует атом водорода):



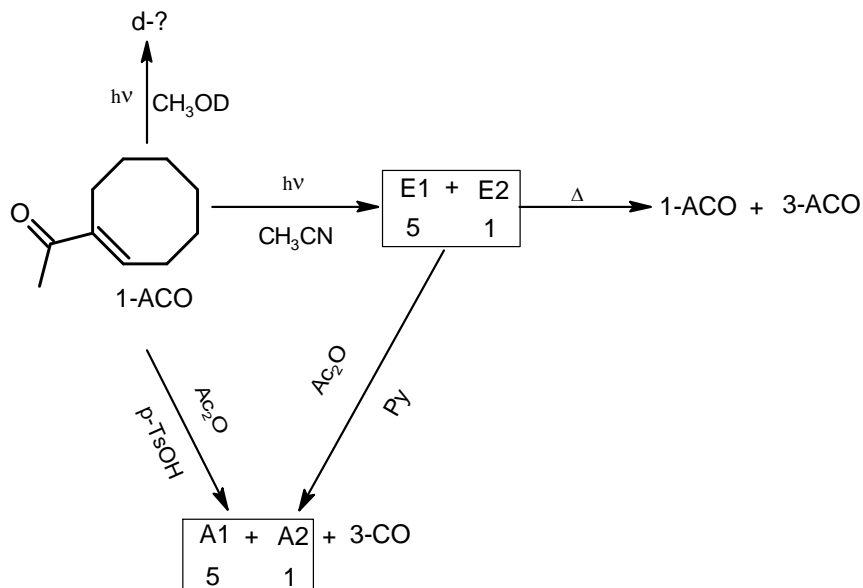
3. Изобразите структуры веществ A, B и X, если известно, что A и B – геометрические изомеры, и они изомерны X (3 балла).
4. Приведите механизм реакции B→X (1 балл).

Проведение аналогичной реакции фотоизомеризации 1-ацетилциклооктена (1-АСО) в ацетонитриле привело к геометрическим изомерам E1 и E2 в соотношении 5:1, устойчивым при комнатной температуре в ацетонитрильном растворе. ИК-спектры этих соединений не содержат сигналов, соответствующих карбонильной группе, однако в них присутствует сигнал при 3450 см<sup>-1</sup>. Участок ПМР-спектра полученной смеси в CH<sub>3</sub>OD приведён ниже.



Нагревание смеси E1 и E2 при 100°C либо добавление к ней серной кислоты приводит к образованию смеси исходного 1-АСО и 3-ацетилциклооктена (3-АСО). Обработка той же смеси уксусным ангидридом с пиридином приводит к образованию веществ А1 и А2 (5:1), а также 3-ацетилциклооктена. А1 и А2 могут быть получены при обработке исходного 1-ацетилциклооктена уксусным ангидридом (однако соотношение продуктов не равно 5:1).

Если провести фотолиз 1-АСО в CH<sub>3</sub>OD и оставить в нём продукты реакции на 4 дня, образуется дейтерированная форма одного из уже перечисленных соединений.



5. Изобразите структурные формулы 3-АСО, E1, E2, А1, А2 и d-? (6 баллов).
6. Объясните отличия в ПМР-спектрах E1 и E2 (1 балл).
7. Предложите механизм фотолиза 1-АСО (1 балл).
8. Какие продукты получатся в реакции фотолиза, если в качестве стартового кетона использовать 2-ацетилциклооктен? (1 балл).

### Полимеры (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Техн. баллы	2	1	1	1	1	2	3	<b>11</b>

Поликонденсация  $\omega$ -аминогексановой кислоты ( $d = 1.03$  г/мл) приводит к промышленно важному полимеру – найлону-6 ( $d = 1.14$  г/мл)

При проведении поликонденсации  $\omega$ -аминогексановой кислоты в некоторый момент времени потеря массы реакционной смеси составила 13.07%. Остаточная влажность реакционной смеси при этом составила 0.12% (по весу).

1. Рассчитайте конверсию карбоксильных групп. (2 балла)
2. При заданной конверсии рассчитайте среднечисловую степень полимеризации и среднечисловую молекулярную массу реакционной смеси. (1 балл)
3. Рассчитайте мольную долю гомолога со степенью полимеризации, соответствующей среднечисловой степени полимеризации смеси. (1 балл)

Экспериментально определенное значение среднечисловой степени полимеризации реакционной смеси оказалось равным 23.

4. Запишите уравнение наиболее значимой из побочных реакций, приводящей к такому отклонению. (1 балл)
5. Повлияет ли протекание этой побочной реакции на среднечисловую степень полимеризации полиамида при предельной конверсии  $\omega$ -аминогексановой кислоты (не повлияет, увеличит, уменьшит)? Ответ подтвердите при необходимости расчетами и уравнениями реакций. (1 балл)
6. Рассчитайте предельно достижимую среднечисловую степень полимеризации при отсутствии побочных реакций в закрытой системе и при удалении воды (остаточная влажность 0.12% по весу). Константа равновесия реакции полиамидирования равно 1300. (2 балла)

Для регулирования молекулярной массы полиамида в реакционную смесь была введена лимонная (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая) кислота – 0.1% по весу.

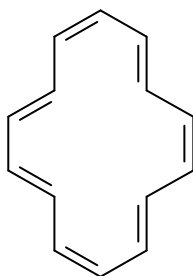
7. Изобразите строение образовавшегося полимера и рассчитайте предельно достижимую среднечисловую степень полимеризации реакционной смеси при конверсии аминок групп, равной конверсии в условиях остаточной влажности 0.12 вес.% (вопр. 6) и отсутствии побочных реакций. (3 балла)



**Строение молекул и квантовая химия (9 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5а	5б	5в	<b>Всего</b>
Техн. баллы	0.5	2	2	5	2	2	2	<b>15.5</b>

Аннулены – циклические углеводороды с сопряженной системой двойных связей. В названиях аннуленов число атомов С в цикле обозначают цифрой в квадратных скобках:



[14]Аннулен

В рамках теории Хюккеля уровни энергии  $\pi$ -электронов для всех аннуленов выражаются формулой

$$E_n = \alpha + 2 \cos\left(\frac{\pi \cdot n}{N}\right) \cdot \beta$$

где  $N$  – число двойных связей в аннулене,  $n$  – номер уровня ( $n = 0, 1, \dots, N$ ). Уровни с  $n = 0$  и  $n = N$  однократно вырождены, все остальные вырождены двукратно.

1. Что такое [6]аннулен? Напишите его общепринятое название (**0.5 балла**)

2. Для [18]аннулена изобразите распределение электронов по уровням для основного и первого возбужденного состояния (**2 балла**)

3. Найдите энергию резонанса в [18]аннулене (выразите через  $\alpha$  и  $\beta$ ) (**2 балла**)

Расчет:

$E_{\text{резон}} =$

Основное состояние	Первое возбужденное состояние

ФИО \_\_\_\_\_

4. Ниже приведены волновые функции [10]аннулена в приближении Хюккеля. Для каждой из них определите число узлов и номер уровня  $n$  (учтите, что уровни с  $n = 1-4$  двукратно вырождены)

(5 баллов)

$\Psi$	Число узлов	Номер уровня $n$
$0,138 \cdot \varphi_1 + 0,362 \cdot \varphi_2 + 0,447 \cdot \varphi_3 + 0,362 \cdot \varphi_4 + 0,138 \cdot \varphi_5 -$ $- 0,138 \cdot \varphi_6 - 0,362 \cdot \varphi_7 - 0,447 \cdot \varphi_8 - 0,362 \cdot \varphi_9 - 0,138 \cdot \varphi_{10}$		
$0,316 \cdot \varphi_1 - 0,316 \cdot \varphi_2 + 0,316 \cdot \varphi_3 - 0,316 \cdot \varphi_4 + 0,316 \cdot \varphi_5 -$ $- 0,316 \cdot \varphi_6 + 0,316 \cdot \varphi_7 - 0,316 \cdot \varphi_8 + 0,316 \cdot \varphi_9 - 0,316 \cdot \varphi_{10}$		
$0,263 \cdot \varphi_1 + 0,425 \cdot \varphi_2 - 0,425 \cdot \varphi_4 - 0,263 \cdot \varphi_5 + 0,263 \cdot \varphi_6 + 0,425 \cdot \varphi_7 - 0,425 \cdot \varphi_9 - 0,263 \cdot \varphi_{10}$		
$0,263 \cdot \varphi_1 + 0,425 \cdot \varphi_2 + 0,425 \cdot \varphi_3 + 0,263 \cdot \varphi_4 - 0,263 \cdot \varphi_6 - 0,425 \cdot \varphi_7 - 0,425 \cdot \varphi_8 - 0,263 \cdot \varphi_9$		
$0,263 \cdot \varphi_1 - 0,425 \cdot \varphi_2 + 0,425 \cdot \varphi_3 - 0,263 \cdot \varphi_4 + 0,263 \cdot \varphi_6 - 0,425 \cdot \varphi_7 + 0,425 \cdot \varphi_8 - 0,263 \cdot \varphi_9$		
$0,138 \cdot \varphi_1 - 0,362 \cdot \varphi_2 + 0,447 \cdot \varphi_3 - 0,362 \cdot \varphi_4 + 0,138 \cdot \varphi_5 +$ $+ 0,138 \cdot \varphi_6 - 0,362 \cdot \varphi_7 + 0,447 \cdot \varphi_8 - 0,362 \cdot \varphi_9 + 0,138 \cdot \varphi_{10}$		
$0,362 \cdot \varphi_1 - 0,362 \cdot \varphi_2 - 0,138 \cdot \varphi_3 + 0,447 \cdot \varphi_4 - 0,138 \cdot \varphi_5 -$ $- 0,362 \cdot \varphi_6 + 0,362 \cdot \varphi_7 + 0,138 \cdot \varphi_8 - 0,447 \cdot \varphi_9 + 0,138 \cdot \varphi_{10}$		
$0,362 \cdot \varphi_1 + 0,362 \cdot \varphi_2 - 0,138 \cdot \varphi_3 - 0,447 \cdot \varphi_4 - 0,138 \cdot \varphi_5 +$ $+ 0,362 \cdot \varphi_6 + 0,362 \cdot \varphi_7 - 0,138 \cdot \varphi_8 - 0,447 \cdot \varphi_9 - 0,138 \cdot \varphi_{10}$		
$0,316 \cdot \varphi_1 + 0,316 \cdot \varphi_2 + 0,316 \cdot \varphi_3 + 0,316 \cdot \varphi_4 + 0,316 \cdot \varphi_5 +$ $+ 0,316 \cdot \varphi_6 + 0,316 \cdot \varphi_7 + 0,316 \cdot \varphi_8 + 0,316 \cdot \varphi_9 + 0,316 \cdot \varphi_{10}$		
$0,263 \cdot \varphi_1 - 0,425 \cdot \varphi_2 + 0,425 \cdot \varphi_4 - 0,263 \cdot \varphi_5 - 0,263 \cdot \varphi_6 + 0,425 \cdot \varphi_7 - 0,425 \cdot \varphi_9 + 0,263 \cdot \varphi_{10}$		

5. В электронном спектре [18]аннулена максимум наблюдается при 342 нм.

а) Найдите значение  $\beta$  (в кДж/моль) (2 балла)

Расчет:

$\beta =$  \_\_\_\_\_ кДж/моль

ФИО \_\_\_\_\_

б) Найдите радиус [18]аннулена  $r$ , считая что к нему можно применить модель частицы на окружности. Уровни энергии для нее имеют вид:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2mr^2},$$

Все уровни энергии, кроме 0-го, двукратно вырождены. **(2 балла)**

Расчет:

$r =$

в) Максимум в спектре поглощения бензола находится при 250 нм. Во сколько раз  $|\beta|$  для бензола меньше аналогичного значения для [18]аннулена **(2 балла)**

Расчет:

$|\beta|_{[18]} / |\beta|_{\text{бенз}} =$

$\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка с чертой.

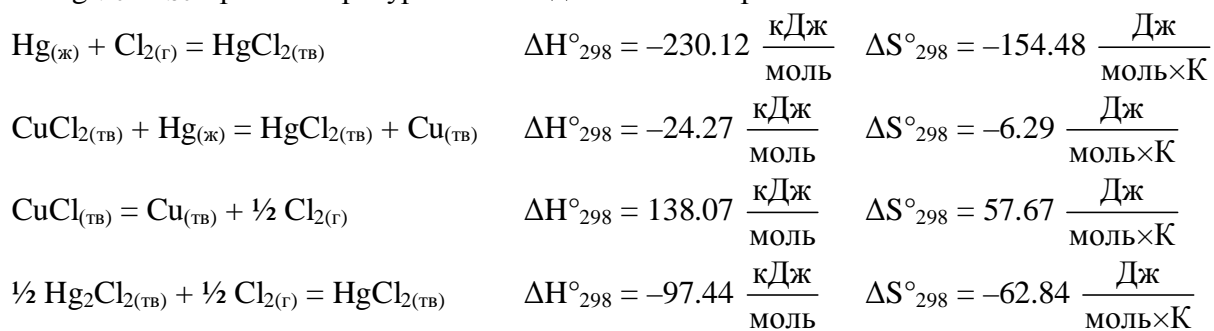
$m = 9.11 \cdot 10^{-31}$  кг – масса электрона

ФИО \_\_\_\_\_

**Химическая термодинамика (8 баллов)**

Вопрос	1	2	3	Всего
Техн. баллы	6	5	5	<b>16</b>

1. По нижеприведенным данным определите, какие хлориды (и в каком массовом соотношении) будут содержаться в термодинамически равновесной смеси брутто-состава  $\text{CuHg}_{2.20}\text{Cl}_{4.50}$  при температуре 298 К и давлении 1 бар.



Образованием твердых растворов и смешанных хлоридов (например,  $\text{Cu}[\text{HgCl}_3]$ ) пренебречь. **(6 баллов)**

Расчет:

$\text{CuCl}$ : \_\_\_\_\_ %

$\text{CuCl}_2$ : \_\_\_\_\_ %

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ : \_\_\_\_\_ %

$\text{HgCl}_2$ : \_\_\_\_\_ %

ФИО \_\_\_\_\_

2. Стандартный электродный потенциал пары  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  при 298 К и 1 бар равен +0.521 В. Рассчитайте концентрацию ионов меди и электродный потенциал этой пары в растворе, насыщенном одновременно и  $\text{CuNCS}$  ( $K_{\text{SP}} = 3.26 \cdot 10^{-13}$ ), и  $\text{CuI}$  ( $K_{\text{SP}} = 1.10 \cdot 10^{-12}$ ). Гидролизом и прочими побочными процессами пренебречь. **(5 баллов)**

Расчет:

$[\text{Cu}^+]$ : \_\_\_\_\_ М

Е: \_\_\_\_\_ В

3. С помощью фильтра по скоростям из газа меди с температурой 2000 °С удалось получить атомарный пучок, в котором все атомы имели одну и ту же скорость  $V$ . Этот пучок атомов уловили в вакуумированный сосуд. После достижения термодинамического равновесия температура в сосуде тоже оказалась равной 2000 °С. Найдите скорость  $V$ . Медь имеет два стабильных изотопа –  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ , в атомарном пучке их распределение – такое же как в земной коре. **(5 баллов)**

$V$ : \_\_\_\_\_ м/с