

Аналитическая химия (9 баллов)

Вопрос	1а	1б	1в	2	3а	3б	Всего
Баллы	1,5	1,5	1,5	2	1,5	1	9

1. Перед определением общего содержания железа его обычно полностью переводят в одну из форм, например Fe(III). После окисления всего железа осаждают Fe(OH)₃, затем прокаливают осадок до Fe₂O₃ и взвешивают.

а) Рассчитайте величину pH (с точностью 0.05 pH) в 0,01 М водном растворе FeCl₃. Катион Fe(OH₂)₆³⁺ считайте одноосновной кислотой с конст. кислотности $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$.

б) Какое значение pH (с точностью 0.05 pH) необходимо создать в этом растворе для того, чтобы начал выпадать осадок Fe(OH)₃? Произведение растворимости Fe(OH)₃ равно $K_{sp} = 6,3 \cdot 10^{-38}$.

в) Какое значение pH необходимо создать для полного осаждения Fe(OH)₃ из 0,01 М раствора FeCl₃? Осаждение считайте полным, если в растворе осталось не более $1 \cdot 10^{-6}$ М Fe.

2. Fe(II) в присутствии Fe(III) можно определить титрованием раствором KMnO₄ в кислой среде. Предварительно определяют точную концентрацию раствора KMnO₄, титруя раствор первичного стандарта (чистого вещества известного состава), приготовленный по точной навеске. На титрование 10,00 мл раствора первичного стандарта As₂O₃ (0,2483 г в 100,0 мл) в кислой среде пошло 12,79 мл раствора KMnO₄, а на титрование 15,00 мл раствора железа (2,505 г/л Fe) – 11,80 мл этого раствора. Какова доля (масс. %) Fe(II) по отношению к общему содержанию железа в этом растворе?

3. В ходе потенциометрического определения железа(II) к раствору, содержащему Fe(II) и Fe(III), добавили тартрат аммония и избыток KCN. Потенциал платинового электрода, погруженного в полученный раствор, оказался равен +0,132 В относительно насыщенного каломельного электрода (потенциал насыщенного каломельного электрода равен +0,241 В).

а) Считая, что в условиях анализа все ионы железа переходят в комплексные ионы Fe(CN)₆ⁿ⁻, рассчитайте долю железа в степени окисления (+2) в анализируемом растворе (по отношению к общему содержанию железа). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ равен 0,364 В.

б) Для предотвращения каких побочных реакций к анализируемому раствору добавляют тартрат? Запишите уравнения таких реакций.

Биохимия (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Техн. баллы	7	7	8	5	3	30

Рассмотрим равновесия в системе, содержащей фермент папаин (E), субстрат этиловый эфир N-бензоил-L-аргинина (S) и активатор профлавин (A). рН-оптимум функционирования папаина равен 6.6.

В первом эксперименте в систему внесли только E и S. В этом случае реакция описывается схемой:



где K_s – константа диссоциации комплекса ES, k_2 – каталитическая константа.

Исходные концентрации сразу же после смешения составили: $[E]_0 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ М, $[S]_0 = 2.0 \cdot 10^{-2}$ М. рН довели до значения 3.0, при котором k_2 практически равна нулю. $K_s = 1.33 \cdot 10^{-2}$ М. Примите, что во всем обсуждаемом в задаче интервале рН все константы равновесия не зависят от рН.

1. Определите концентрации всех частиц, присутствующих в системе после установления равновесия, и долю фермента (R_1), связанного в ES. (7 баллов)

Во втором эксперименте в систему внесли только E и A. В этом случае реакция описывается схемой:



где K_A – константа диссоциации комплекса EA. Исходные концентрации сразу же после смешения составили: $[E]_0 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ М, $[A]_0 = 4.9 \cdot 10^{-5}$ М. рН довели до значения 3.0. $K_A = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М.

2. Определите концентрации всех частиц, присутствующих в системе после установления равновесия, и долю фермента (R_2), связанного в EA. (7 баллов)

В третьем эксперименте в систему внесли E, S и A. В этом случае реакция описывается схемой:



Активатор, связываясь с ферментом, облегчает его последующее связывание с субстратом (A часто называют синергетическим активатором). Исходные концентрации E, S и A сразу же после смешения и значения констант диссоциации такие же, как в предыдущих экспериментах; $\alpha = 0,33$. Учтите, что связывание E с S никак не сказывается на связывании E с A (активатор как бы «не чувствует» присутствия S в ES). рН раствора 3.0.

3. Определите концентрацию E в системе после установления всех равновесий. (8 баллов)

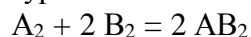
4. Определите концентрации всех остальных частиц, присутствующих в системе после установления всех равновесий. (5 баллов)

5. Определите долю фермента (R_3), связанного в частицы, являющиеся непосредственными предшественниками продукта ферментативной реакции P. (2 балла)

Химическая кинетика (9 баллов)

Вопрос	а	б	в	г	Всего
Техн. баллы	4	4	2	6	16

Химическая реакция описывается общим уравнением:



Для определения порядка реакции была построена кинетическая кривая при начальных концентрациях $[A_2] = 50$ мкМ, $[B_2] = 20$ мМ и температуре 350°C . Полученные результаты даны в таблице:

t (мин)	0	5	10	15	20	30	40	60
$[A_2]$ (мкмоль / л)	50	42	35	29	24	17	12	6

а) определите порядок реакции по веществу A_2 и эффективную константу скорости.

Для определения порядка по веществу B_2 были проведены аналогичные эксперименты при других начальных условиях:

$T = 350^\circ\text{C}$ $[B_2] = 100$ мМ

t (мин)	0	5	10	15	20	30	40	60
$[A_2]$ (мкмоль / л)	50	39	30	23	18	11	7	2

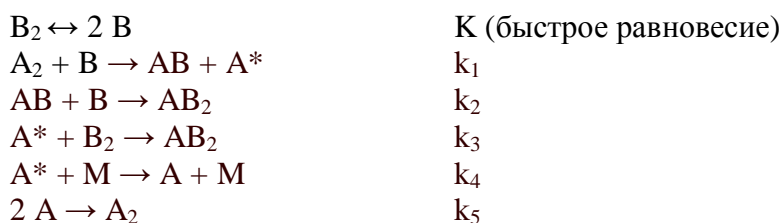
$T = 340^\circ\text{C}$ $[B_2] = 50$ мМ

t (мин)	0	5	10	15	20	30	40	60
$[A_2]$ (мкмоль / л)	50	44	39	34	30	23	18	11

б) Определите порядок реакции по веществу B_2 и константу скорости при 350°C

в) Определите энергию активации E_A .

Для данной реакции предложен механизм:



M – инертная молекула, или в отсутствие таковых молекула A_2 (но не B_2).

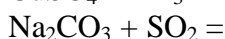
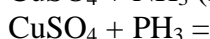
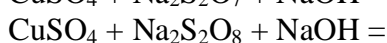
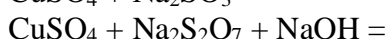
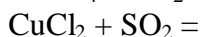
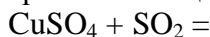
г) Используя квазиравновесное и (или) квазистационарное приближение, выразите скорость образования продукта реакции через концентрации исходных веществ. Упростите полученное выражение для случаев избытка: а) A_2 ; б) B_2 .

Неорганическая химия (9 баллов)

Автор – А.А.Дроздов

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Техн. баллы	2.5	2	1	2	1	2.5	11

1) Завершите реакции, протекающие в водном растворе между указанными парами или тройками веществ, в том случае, если эти реакции протекают (**0.25 за каждую реакцию**)



2) Предскажите геометрию комплексов и рассчитайте их магнитные моменты (**по 0.5 за каждый комплекс**):

Тетрацианоникелат(II) калия

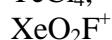
Тетрахлороцинкат натрия

Тетрахлороникелат(II) аммония

Тетрахлороаурат(III) аммония

3) Изобразите все возможные изомеры для диамминдителиоцианатопалладия(II) (**1 балл**).

4) Запишите в виде AB_nE_m строение по Гиллеспи следующих ионов и молекул, укажите геометрию центрального атома без учета неподеленных электронных пар и общую геометрию частицы (учитывая неподеленные электронные пары), опишите гибридизацию центрального атома (**2 балла**).



5) Изобразите все возможные льюисовы структуры (все предельные резонансные формы) для BF_3 , N_2O (**1 балл**)

6) Используя приведенные ниже данные, сделайте вывод о возможности окисления желтой кровяной соли бромом в водном растворе в стандартных условиях (**2.5 балла**).

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.058 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.47 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.09 \text{ В}$$

$$\lg K_{\text{уст}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 43.9$$

$$\lg K_{\text{уст}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 36.9$$

Органическая химия (9 баллов)

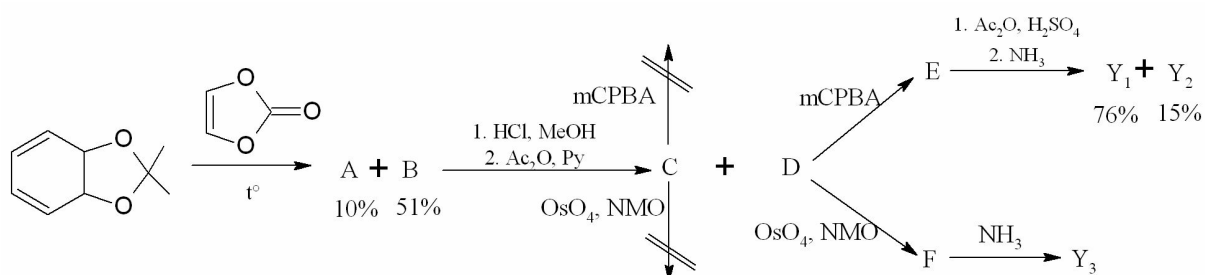
Синтез ингибиторов гликозидазы

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Техн. баллы	9.5	1	2	1	3	1	5	3	25.5

Альфа-глюкозидаза – это фермент, который превращает сложные полисахариды в отдельные молекулы сахаров в процессе пищеварения. Моносахариды способны всасываться в кишечнике и проникать в кровь, в отличие от полимеров. Ингибиторы альфа-глюкозидазы позволяют снизить усвоение сахаров и уменьшить их концентрацию в крови, что актуально для больных диабетом.

Ингибиторы ферментов, как правило, имеют определённое сходство с субстратом. Поскольку субстратом глюкозидазы являются сахара, её ингибиторы также содержат большое количество гидроксильных групп. Синтез некоторых из них описан ниже.

Синтез трёх изомерных полигидроксилированных производных Y_1 , Y_2 и Y_3 углеводорода X был осуществлён в соответствии со следующей схемой:



В результате первой реакции образуется смесь изомеров с преобладанием B. Дальнейший кислотный гидролиз с последующим ацилированием приводит к образованию C из A и D из B. C не вступает в реакцию ни с OsO_4 , ни с mCPBA. Из D в аналогичных условиях удалось получить Y_1 , Y_2 и Y_3 . Y_3 не обладает оптической активностью, Y_1 и Y_2 хиральны. Изначально авторы не предполагали образования продукта Y_2 .

1. Приведите формулы веществ A, B, C, D, E, F, X, Y_1 , Y_2 и Y_3 (везде, где возможно, указывайте стереохимию!).
2. Приведите тривиальное название трижды дегидрированного X.
3. Предложите механизм образования Y_2 .
4. Объясните, почему C не вступает в реакцию эпексидирования и гидроксирования.
5. Для винилкарбоната (один из реагентов в синтезе A/B) возможно существование двух изомерных соединений. Характеристики спектров ЯМР этих изомеров (EC_1 , EC_2 и EC_3) приведены ниже:

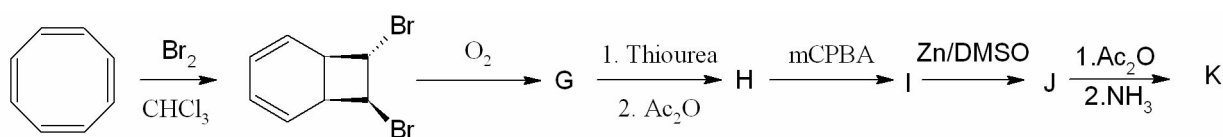
ЕС₁ ПМР: 4.12 м.д. (синглет); ¹³С-ЯМР: 45.4 м.д., 165.7 м.д.

ЕС₂ ПМР: 9.04 м.д. (синглет); ¹³С-ЯМР: 186.4 м.д.; 200.9 м.д.

ЕС₃ ПМР: 6.53 м.д. (синглет); ¹³С-ЯМР: 132.2 м.д.; 154.8 м.д.

Приведите структуры ЕС₁ – ЕС₃, отнесите сигналы.

Другой синтез потенциальных ингибиторов α-глюкозидазы начинается с циклооктатетраена. В результате бромирования в хлороформе циклооктатетраен переходит в бициклический дибромид; дальнейшее присоединение кислорода приводит к образованию G. Восстановление G тиомочевиной с последующим ацетилированием даёт H. В результате эпоксицирования H переходит в I, восстановление которого цинком даёт J. Ацетилирование с последующим гидролизом приводит к полиолу K.



6. Предложите механизм бромирования циклооктатетраена, приводящий к образованию указанного бициклического дибромиды.

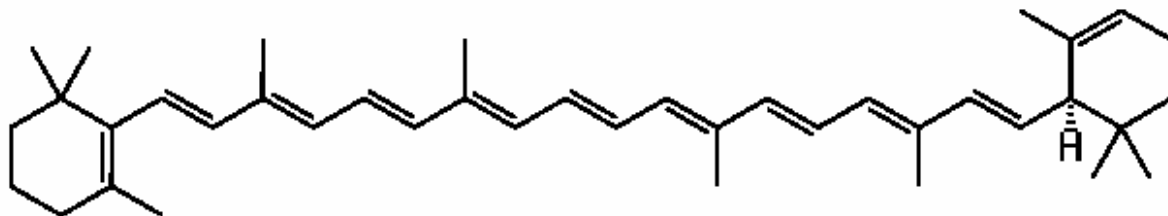
7. Приведите структуры веществ G, H, I, J, K. Укажите стереохимию.

8. Определите R/S конфигурацию каждого стереоцентра в изображенном вами энантимере K.

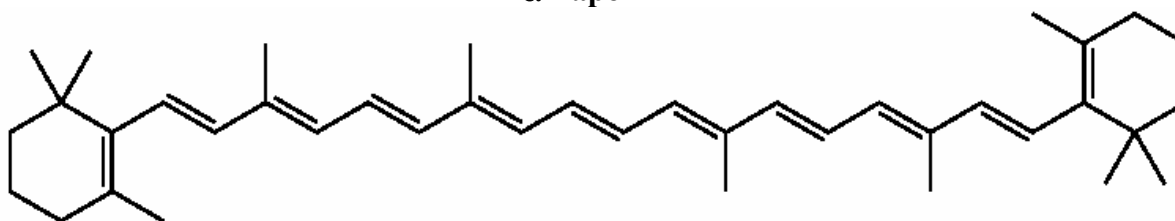
Строение молекул (9 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Техн. баллы	1	1	2	3	5	4	2	18

Каротины – углеводородные пигменты, присутствующие во многих растениях. Чаще всего встречаются два каротина:

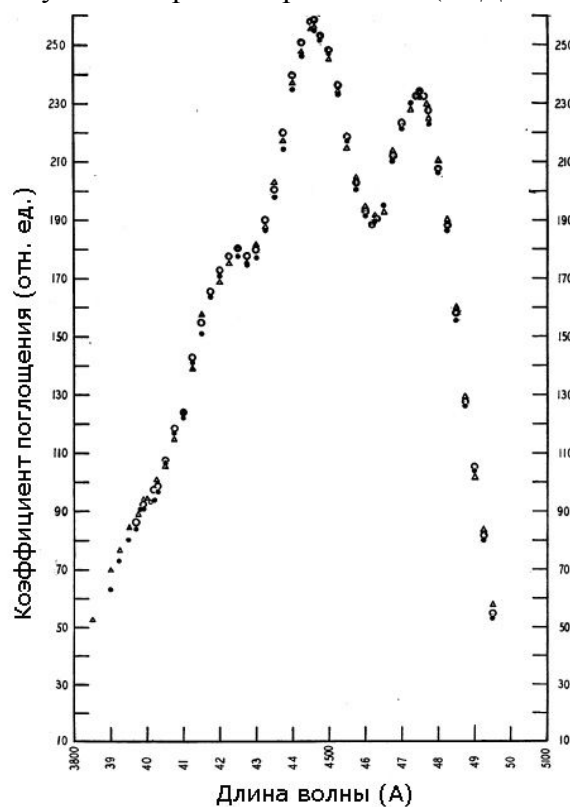


α-каротин



β-каротин

1. Определите молекулярную формулу каждого каротина. (1 балл)
2. Сколько электронов включает π-система каждого каротина? (1 балл)
3. Ниже приведен спектр поглощения α-каротина. Определите максимальную длину волны λ_{max} (в нм) и соответствующую ей энергию перехода ΔE (в кДж/моль) (2 балла)



Спектр поглощения α-каротина

4. Используя модель «частица в одномерном ящике», рассчитайте размер π -системы в α -каротине, считая, что λ_{\max} соответствует переходу с высшего занятого уровня на низший свободный (3 балла)

5. Полагая, что линейный размер π -системы в каротинах прямо пропорционален числу π -электронов, предскажите длину волны в максимуме спектра поглощения β -каротина (4 балла). На основе вашего расчета предскажите цвет β -каротина (1 балл)

6. Наличие в космосе линейных молекул HC_xN обнаруживают по их вращательным спектрам излучения. Для молекулы HC_5N зарегистрировано излучение с частотой $1.0651 \cdot 10^{10}$ Гц (Гц = с^{-1}), соответствующее вращательному переходу $J = 4 \rightarrow 3$. Определите вращательную постоянную HC_5N (в см^{-1}) и частоту перехода $J = 1 \rightarrow 0$ (в Гц) (4 балла)

7. Какие из указанных ниже величин меняются при полном изотопном замещении $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ в молекуле HC_5N ? Обведите их (2 балла)

Вращательная
постоянная

Момент инерции

Длина связи $\text{C}\equiv\text{N}$

Частота
колебания $\text{C}-\text{H}$

$h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка

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

$c = 3.00 \cdot 10^8$ м/с – скорость света

Термодинамика (9 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Техн. баллы	2	3	3	3	11

Сосуд объемом 20.0 л разделен перегородкой пополам. Один из отсеков наполнили азотом, имеющим температуру 20°C, под давлением 100 бар. Другой отсек наполнили водородом, имеющим такую же температуру, под давлением 300 бар. Перегородку убрали.

1. На сколько изменилась энтропия системы после того как перегородку убрали? (2 балла)

Газовую смесь в сосуде нагрели до 300°C и внесли катализатор синтеза аммиака. Температуру в ходе реакции поддерживали постоянной, отводя выделяющуюся теплоту.

2. Сколько моль аммиака образовалось в результате реакции? (3 балла)

Термодинамические характеристики аммиака при 300°C:

$$\Delta_f H_{573}^\circ = -26.01 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f S_{573}^\circ = -106.34 \text{ Дж/моль/К}$$

3. На сколько изменилась энтропия газа в результате реакции? (3 балла)

4. Сосуд быстро (так, что равновесие реакции не успело сместиться) охладили до 20°C; под давлением (так, что газ не вышел наружу) налили в него 10.0 л воды и поместили в раствор электрод из губчатой платины. Каков потенциал данного электрода относительно стандартного водородного? Константа основности аммиака равна $1.76 \cdot 10^{-5}$. Растворимостью азота и водорода в воде, сжимаемостью воды и зависимостью плотности раствора от концентрации пренебрегите. Считайте, что весь аммиак поглотился водой. (3 балла)