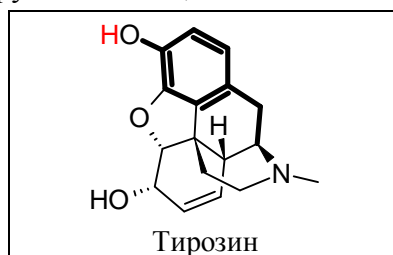


Биохимия – решение и разбалловка

1. По 0.5 балла за структуру и название, всего – 1 балл



2. По 1 баллу за каждый, всего – 2 балла.

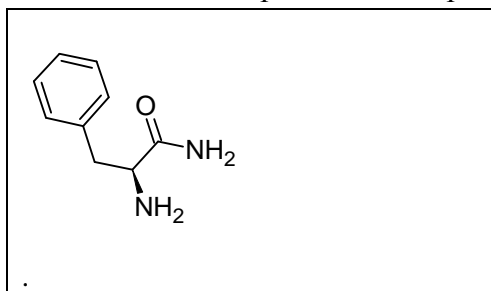
A – 1 Trp, 1 Phe, 1 Pro, 1 Tyr (1 балл)

B – 1 Tyr, 2 Phe, 1 Pro (1 балл)

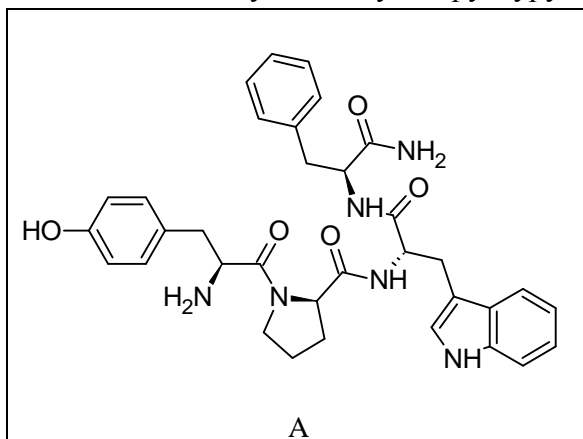
3. 0.5 балла

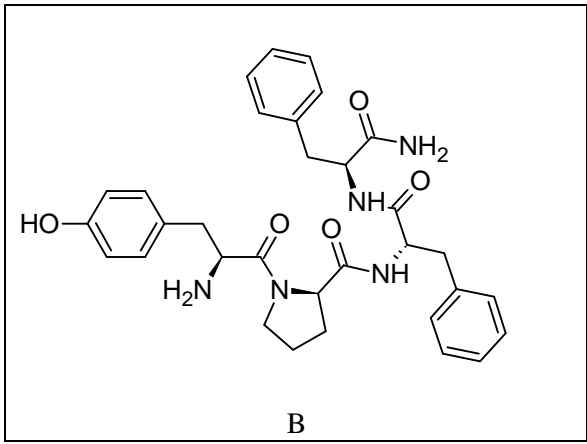
N-концевая аминокислота A – тирозин.

4. 1 балл, стереохимия некритична



5. По 1 баллу за каждую структуру, стереохимия некритична.



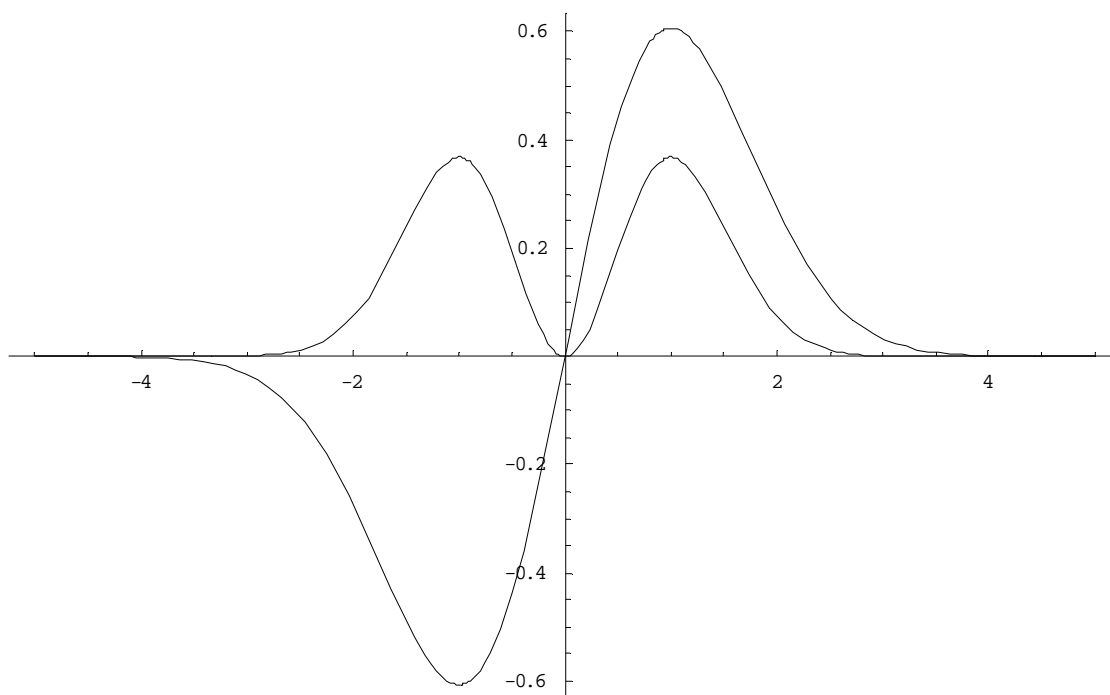


Всего: 6.5 баллов.

Соотношение неопределенностей

Ответы

1)



$$2) \langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$$

$$\left\langle \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right\rangle = \frac{E_1}{2} = \frac{3}{4} \hbar\omega \quad \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{E_1}{2} = \frac{3}{4} \hbar\omega$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2m\omega} \quad \langle p^2 \rangle = \frac{3}{2} \hbar m\omega$$

$$3) \Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \frac{3}{2} \hbar$$

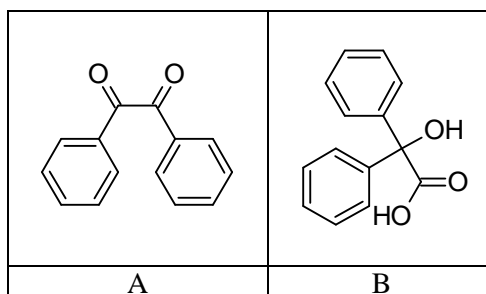
$$4) \text{Для } n\text{-го состояния } \Delta x \cdot \Delta p = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar = \frac{E_n}{\omega}.$$

Минимальное значение – для $n = 0$.

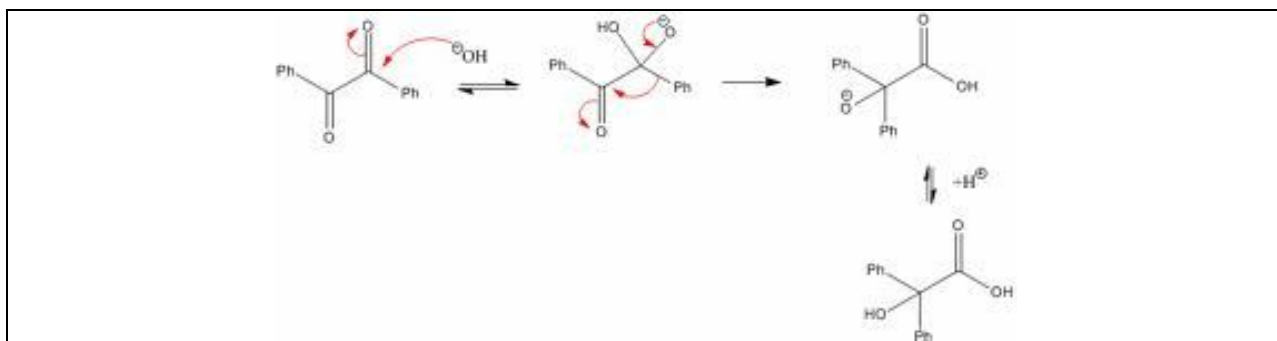
Органическая химия

Решение и разбалловка

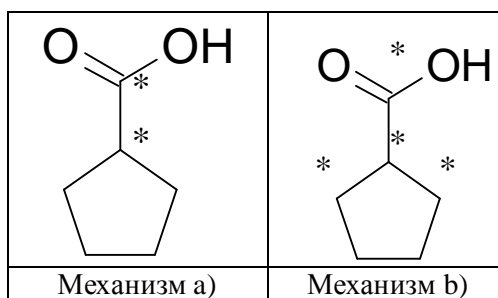
1. Приведите структуры А и В. (по 0.5 балла за правильную структуру, всего – 1 балл).



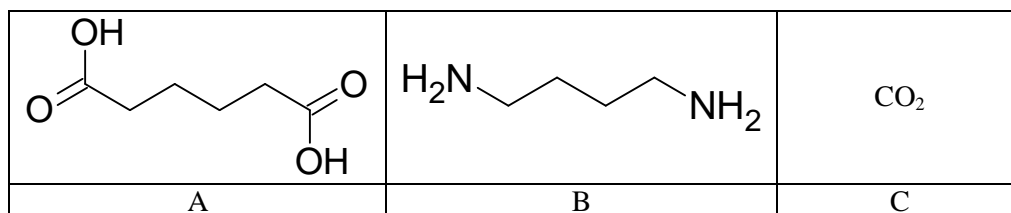
2. Приведите механизм бензильной перегруппировки (1 балл за механизм; критично, чтобы были две стадии – присоединение гидроксида и перегруппировка; протонирование несмертельно).

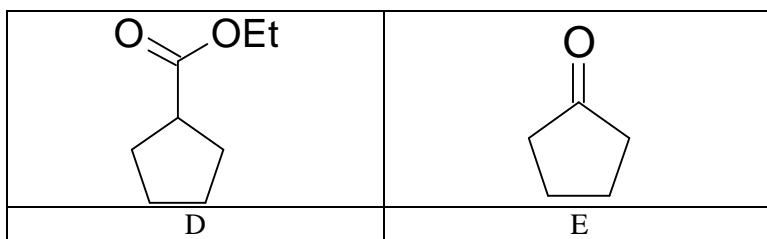


3. Каким будет распределение метки при протекании реакции по первому и второму механизму? Отметьте положение меченого атома углерода *. (по 0.5 балла, всего 1 балл).



4. Приведите структуры веществ А-С (положение изотопной метки указывать не нужно). (по 1 баллу за структуру, всего – 5 баллов).





5. Какой механизм реакции Фаворского объясняет наблюдаемое распределение изотопной метки и почему? (2 балла – 0.5 за правильный ответ, 1.5 за объяснение.)

Данное распределение изотопной метки объясняет только циклопропаноновый механизм. Если бы реакция протекала через бензильный механизм, меченый углерод находился бы при карбонильной группе в циклопентаноне, и радиоактивность В в нижней цепочке была бы нулевая, а CO_2 – в два раза больше.

Итого: 10 баллов.

Химическая термодинамика

Решение (всего 8 баллов)

1. (1 балл) Энергия Гиббса реакции



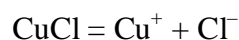
равна

$$\Delta_r G^\circ = -F(E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)) = -35.5 \text{ кДж/моль}$$

Константа равновесия, следовательно, равна

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 1.68 \cdot 10^6$$

2. (2 балла) В рассматриваемой системе устанавливаются следующие равновесия:



Этим равновесиям соответствуют константы равновесия

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = K = 1.68 \cdot 10^6 \quad [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] = K_s = 1.20 \cdot 10^{-6}$$

Кроме того, соблюдается условие электронейтральности раствора:

$$2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}^+] = [\text{Cl}^-]$$

Комбинируя эти три равенства, получаем следующее уравнение:

$$2K[\text{Cu}^+]^3 + [\text{Cu}^+]^2 = K_s$$

Чтобы решить это уравнение, заметим следующее:

$$2K[\text{Cu}^+]^3 < 2K[\text{Cu}^+]^3 + [\text{Cu}^+]^2 = K_s$$

Отсюда

$$[\text{Cu}^+] < \sqrt[3]{\frac{K_s}{2K}} = 7.10 \cdot 10^{-5} \text{ M},$$

поэтому

$$2K[\text{Cu}^+]^3 = K_s - [\text{Cu}^+]^2 > 1.20 \cdot 10^{-6} - (7.10 \cdot 10^{-5})^2 = 1.195 \cdot 10^{-6},$$

откуда следует, что

$$[\text{Cu}^+] > \sqrt[3]{\frac{1.195 \cdot 10^{-6}}{2K}} = \sqrt[3]{\frac{1.195 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 1.68 \cdot 10^6}} = 7.09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

То есть,

$$7.09 \cdot 10^{-5} M < [Cu^+] < 7.10 \cdot 10^{-5} M$$

Полученные ограничения на концентрацию ионов Cu^+ вполне достаточны для того, чтобы принять ее равной $7.10 \cdot 10^{-5} M$. Пользуясь выражением для константы равновесия K , получаем

$$[Cu^{2+}] = K[Cu^+]^2 = 1.68 \cdot 10^6 (7.10 \cdot 10^{-5})^2 = 8.47 \cdot 10^{-3} M$$

3. (2 балла)

Первая реакция

$$\Delta_r G^\circ = -F(E^\circ(Cu^+/Cu) - E^\circ(H^+/H_2)) - RT \ln \beta = -0.22 \text{ кДж/моль}$$

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 1.1$$

Вторая реакция

$$\Delta_r G^\circ = -F(E^\circ(Cu^+/Cu) - E^\circ(H^+/H_2)) - RT \ln \beta - 2RT \ln K_a = 65.1 \text{ кДж/моль}$$

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 3.8 \cdot 10^{-12}$$

4. (3 балла)

Зависимость электродного потенциала от pH описывается следующей формулой:

$$E_{CuHL/CuHL^-} = E_{CuHL/CuHL^-}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

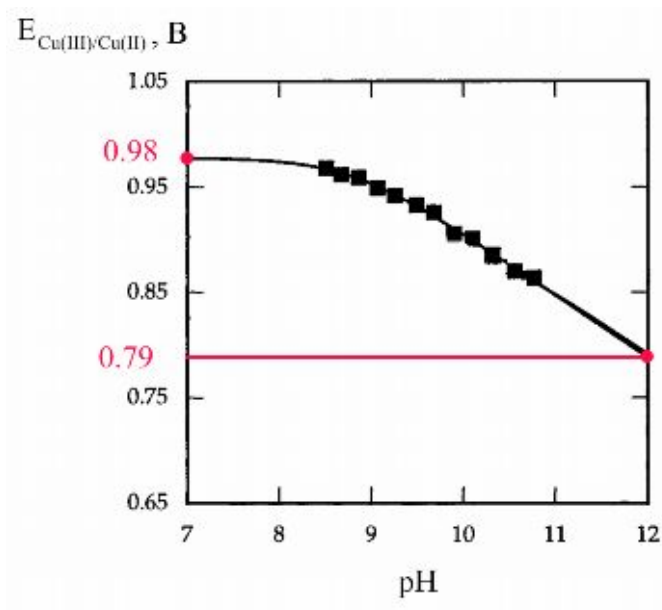
При $[H^+] \gg K_a$

$$E_{CuHL/CuHL^-} \approx E_{CuHL/CuHL^-}^\circ$$

При $[H^+] \ll K_a$

$$\begin{aligned} E_{CuHL/CuHL^-} &\approx E_{CuHL/CuHL^-}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{K_a} = E_{CuHL/CuHL^-}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{F} \ln K_a = \\ &= E_{CuHL/CuHL^-}^\circ - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} - \frac{RT}{F} \ln K_a \end{aligned}$$

Возьмем две точки на кривой – при pH = 7 и pH = 12.



Подстановка соответствующих значений потенциала в вышеприведенные равенства дает:

$$0.79 = 0.98 - \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 2.303}{96500} \cdot 12 - \frac{8.314 \cdot 298}{96500} \ln K_a$$

Откуда $K_a = 1.6 \cdot 10^{-9}$.

При составлении задачи использовались:

1. «Справочник по аналитической химии» Ю. Ю. Лурье (Москва, изд. «Химия», 1971 г.)
2. Учебник «Неорганическая химия» В. И. Спицына и Л. И. Мартыненко (Москва, изд-во МГУ, 1994 г.)
3. Статья М. Р. Макдональда с сотр. (Michael R. McDonald, Françoise C. Fredericks, and Dale W. Margerum. Characterization of Copper(III)-Tetrapeptide Complexes with Histidine as the Third Residue. // *Inorg. Chem.* 1997, 36, 3119-3124).