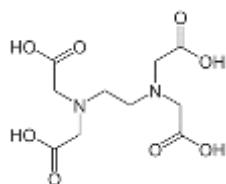


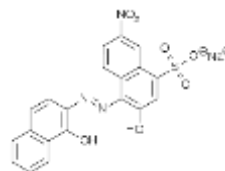
## Аналитическая химия

Автор – М.К.Беклемишев

ЭДТА ( $H_4Y$ ) образует комплексы с двухзарядными ионами металлов состава  $MY^{2-}$ .



$H_4Y$



$H_2In$

При титровании с помощью ЭДТА используют индикатор эриохромовый черный Т (ЭХЧТ,  $H_2In$ ), образующий комплексы красного цвета. Сам индикатор в нейтральном и слабощелочном растворе существует в виде иона  $HIn^-$ , окрашенного в синий цвет.

1. Как будет изменяться окраска при титровании хлорида бария раствором ЭДТА при pH 10 в присутствии ЭХЧТ? (1 балл)

2. ЭДТА – слабая кислота со следующими последовательными константами кислотности:  $K_1 = 1.0 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_3 = 6.9 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_4 = 5.5 \cdot 10^{-11}$ . Рассчитайте мольную долю  $\alpha_{Y^{4-}}$  иона  $Y^{4-}$  для pH 7, 9, 10 и 11 и запишите ее в таблицу. (2.5 балла)

pH	7.0	9.0	10.0	11.0
$\alpha_{Y^{4-}}$				

3. Рассчитайте значения условной константы устойчивости  $\beta'$  (усл.) бария с ЭДТА при этих значениях pH (0.1 М буферные растворы), если концентрационная константа устойчивости  $\beta$  (табличное значение при ионной силе 0.1) составляет  $5.8 \cdot 10^7$ . (2.5 балла)

pH	7.0	9.0	10.0	11.0
$\beta'$ (усл.)				

4. Рассчитайте величину скачка титрования (соотношение концентраций свободного  $Ba^{2+}$  при 95% и 105% добавленного титранта) для этих значений pH. Примите в точке эквивалентности общие концентрации бария и ЭДТА равными 0.01 М; изменением объема раствора при титровании и комплексообразованием бария с индикатором пренебрегите. Заполните таблицу. (3 балла)

pH	7.0	9.0	10.0	11.0
$[Ba^{2+}]_{95\%}$				
$[Ba^{2+}]_{105\%}$				
$[Ba^{2+}]_{95\%} / [Ba^{2+}]_{105\%}$				

5. При каких pH (оцените с точностью 1 ед. pH) можно титровать  $Ba^{2+}$  раствором ЭДТА, если при этом концентрация свободного бария в скачке титрования должна уменьшиться не менее чем на три порядка? (1 балл)

# Кошказа

Автор – А.А.Зейфман

Кошказа катализирует превращение различных питательных веществ и кислорода в углекислый газ и воду. Кинетика кошказы практически подчиняется схеме Михаэлиса-Ментен, однако с несколькими деталями: а) роль концентрации субстрата (S) играет масса доступного корма; б) за скоростью реакции следят только по расходованию субстрата, а не по образованию продуктов.

1. Какое основное допущение используется при выводе уравнения Михаэлиса-Ментен?

Кинетику кошказы изучали в ряде экспериментов следующим образом: к 1 кошказе добавляли различное количество корма, через 1 минуту кошказу выделяли и взвешивали:

Корм, миски	Масса сытой кошказы, г
1	3033
2	3050
3	3060
4	3067
5	3071
6	3075
7	3078

В одну миску влезает 100 граммов корма, начальная масса кошказы – 3000 г.

2. Запишите уравнение Михаэлиса-Ментен для реакции, катализируемой кошказой.

3. На основании данных таблицы постройте зависимость начальной скорости реакции от начальной массы корма (в виде таблицы или графика).

4. Определите параметры  $K_m$  и  $V_m$  для кошказы (используйте линеаризацию Лайнуивера-Берка  $1/V - 1/S$ ), укажите размерность.

Поведение кошказы во многом отличается от поведения обычных ферментов. Так, кошказа склонна к сворачиванию (денатурации) при понижении температуры, в то время как большинство ферментов денатурируют при нагревании.

5. Укажите причину(ы) термической денатурации обычных ферментов:

- Энтропийная природа гидрофобных взаимодействий
- Разрыв дисульфидных мостиков
- Усиление электростатических взаимодействий
- Усиленная агрегация

Помимо связывания корма, кошказа может связывать ряд других субстратов, таких, как мяч (см. рис.).



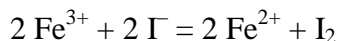
6. Как вы думаете, какой тип ингибирования проявляет мячик (кошказа не может делать два действия одновременно)? Объясните свой выбор.

# Химические часы

Автор – А.С.Белов

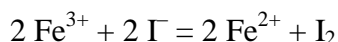
вопрос	1	2	3	всего
тех.балл	3	4	3	10

Кинетику реакции

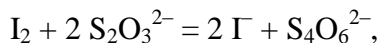


удобно изучать с помощью так называемых «химических часов» – реакции, в ходе которой через определенное время происходят резкие видимые изменения в реакционной смеси.

В данной реакции часы получаются при добавлении в реакционную смесь, содержащую соль железа (III) и иодид калия, небольшого количества тиосульфата натрия и капли раствора крахмала. Образующийся в ходе реакции



иод реагирует с тиосульфат-ионом, снова образуя иодид-ион



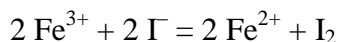
благодаря чему концентрация иода в растворе остается очень малой. Так продолжается до тех пор, пока весь тиосульфат не израсходуется. Как только это произойдет, первая же порция образовавшегося иода образует с крахмалом ярко окрашенный комплекс.

В таблице приведены данные о кинетике реакции при 25°C.

№	Начальные концентрации, ммоль/л			Время до появления окраски, с
	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{I}^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	
1	3.0	3.0	0.10	231
2	3.0	6.0	0.10	57
3	6.0	3.0	0.10	119
4	6.0	6.0	0.20	60
5	6.0	12.0	0.20	15
6	12.0	6.0	0.20	28

Указание: пренебрегите взаимодействием ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с тиосульфатом

1. Определите порядки реакции



по реагентам и рассчитайте константу скорости реакции

2. Предложите механизм реакции, приводящий к найденному вами кинетическому закону. Покажите, что предложенный вами механизм действительно соответствует эксперименту. (используйте приближенные методы химической кинетики, если необходимо).

3. Рассчитайте, через какое время появится окраска раствора, если смешать 0.01 М растворы  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaI}$  в объемном соотношении а) 1:10:10 б) 10:1:10 в) 10:10:1.

## Атом и молекула водорода

(10 баллов)

Автор – В.В.Еремин

Вопрос	1	2	3	4	5
Число баллов	2	2	2	2	2

1. Используя соотношение де Бройля, рассчитайте скорость электрона при движении по первой боровской орбите.
2. При каком минимальном значении главного квантового числа  $n$  де бройлевская длина волны электрона в атоме водорода попадет в видимый диапазон 400–700 нм?
3. Энергия диссоциации молекулы водорода  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  равна 4.5 эВ, а энергия диссоциации молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}^+$  составляет 2.6 эВ. Все частицы находятся в основном электронном состоянии.
  - а) Рассчитайте энергию ионизации молекулы водорода:  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + e$ .
  - б) Чему равна максимальная длина волны света, который может вызвать ионизацию молекулярного водорода?
4. Молекула  $\text{H}_2$  поглощает УФ свет длиной 110 нм и распадается на атомы  $\text{H}$ , которые разлетаются в противоположные стороны с одинаковой скоростью относительно исходной молекулы. Чему равна эта скорость?
5. Оцените минимально возможную неопределенность скорости электрона в молекуле  $\text{H}_2$ .

Справочные данные:

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

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

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

радиус первой боровской орбиты  $a_0 = 0.0529$  нм

## Неорганическая химия

Автор – А.А.Дроздов

- 1) Рассчитайте константу диссоциации азотистой кислоты исходя из значений стандартных электродных потенциалов
- 2) Будет ли протекать реакция при смешении равных объемом 2М растворов иодида калия и нитрита натрия? Ответ подтвердите расчетом ЭДС.
- 3) Предложите метод получения гексахлороманганата(IV) калия, имея в распоряжении металлический марганец как источник марганца.

### СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

$$E^0(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98 \text{ В}$$

$$E^0(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = -0,46 \text{ В}$$

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,01 \text{ В}$$

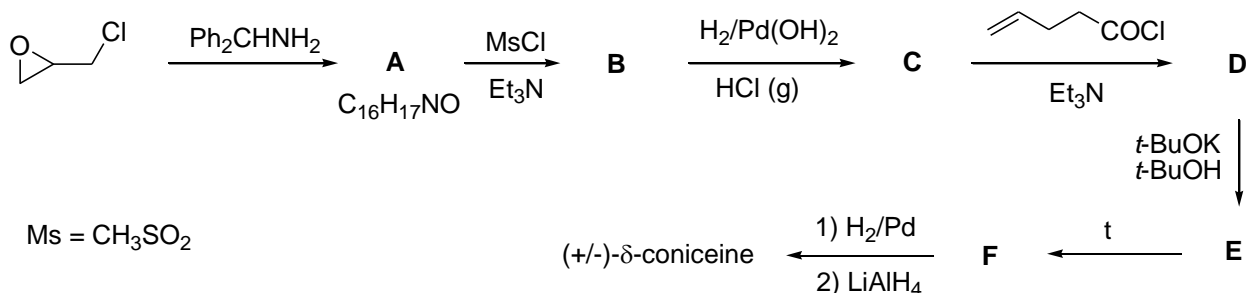
$$E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}$$

$$E^0(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19 \text{ В.}$$

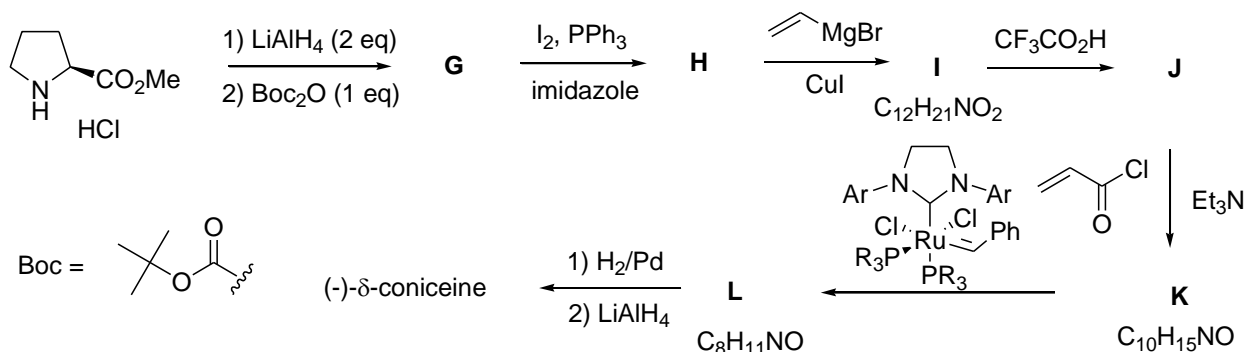
## Органическая химия

Автор – И.В.Трушков

Насыщенный бициклический алкалоид  $\delta$ -коницеин проявляет важную биологическую активность, а также может использоваться для синтеза более сложных биоактивных молекул. Поэтому к настоящему времени разработано несколько методов его синтеза. Один из них приведен ниже. Расшифруйте эту схему, учитывая, что циклические соединения **A-D** имеют плоскость симметрии, а стадия **E**  $\rightarrow$  **F** протекает как последовательность двух стадий – электроциклической реакции и циклоприсоединения.



Этот метод приводит к рацемическому  $\delta$ -коницеину. Оптиически активный природный (-)- $\delta$ -коницеин был получен, например, из метилового эфира *L*-пролина:



Расшифруйте эти схемы. Укажите абсолютную конфигурацию хирального атома углерода в (-)- $\delta$ -коницеине.