

В водном растворе содержится 0.0040 М кальция и 0.0020 М магния. После кипячения и последующего охлаждения такого раствора образовался осадок, причем равновесное значение pH составило 6.7, а объем был равен 1 л. Считайте, что в растворе присутствуют только кальций, магний и карбонаты, причем CO₂ из раствора не улетучивается.

1. а) Какие соединения образуют этот осадок?

При pH 6.7 $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-8}$, следовательно, $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-18} < K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, т.е. этот осадок не выпадет. Необходимая для осаждения магния концентрация карбонат-иона составляет: $[\text{CO}_3^{2-}] = K_S(\text{MgCO}_3) : [\text{Mg}^{2+}] \approx 10^{-2}$ – при pH 6.7 такая концентрация CO₃²⁻ не достигается. В таком случае осадок будет состоять только из карбоната кальция (3 балла)

Соединения: CaCO₃

б) Рассчитайте массу осадка.

Запишем уравнение электронейтральности для раствора, полученного после кипячения и охлаждения раствора: $2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$. Учитывая, что концентрация магния остается неизменной (см. п. а), и выразив концентрацию кальция как $K_S(\text{CaCO}_3) : [\text{CO}_3^{2-}]$ и концентрацию гидрокарбоната как $[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/K_{a2}$, получаем уравнение с одним неизвестным – $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$2K_S(\text{CaCO}_3)/[\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/K_{a2} + 2[\text{CO}_3^{2-}] + K_w/[\text{H}^+],$$

которое преобразуется к квадратному, например,

$$[\text{CO}_3^{2-}]^2([\text{H}^+]/K_{a2} + 2) - [\text{CO}_3^{2-}](2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]) - 2K_S(\text{CaCO}_3) = 0.$$

Решая его, получаем $[\text{CO}_3^{2-}] = 2.4 \cdot 10^{-6}$ М (3 балла), что соответствует концентрации кальция в растворе $2.0 \cdot 10^{-3}$ М. Следовательно, в 1 л раствора в осадок выпадает $(4.0 - 2.0) \cdot 10^{-3}$ М · 1 л · 100 г/моль = 0.20 г карбоната кальция (1 балл).

$$m = 0.20 \text{ г}$$

2. К чистому карбонату кальция добавили раствор уксусной кислоты неизвестной концентрации. По завершении реакции осталось некоторое количество твердого карбоната, а pH раствора стал равен 7.0. Найдите массу карбоната, перешедшего в раствор. Учтите равновесие CO₂ с атмосферой, приняв, что равновесная концентрация H₂CO₃ в воде в таких условиях равна $1.3 \cdot 10^{-5}$ М. Конечный объем раствора – 1 л.

Как можно показать, используя константы кислотности угольной кислоты, при pH 7 в растворе преобладает гидрокарбонат-ион и H₂CO₃. Рассчитаем $[\text{CO}_3^{2-}]$ из выражения для констант кислотности: $[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 K_2 [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+]^2 = 2.81 \cdot 10^{-8}$ М (2 балла), а из произведения растворимости найдем равновесную концентрацию кальция:

$[\text{Ca}^{2+}] = K_S / [\text{CO}_3^{2-}] = 0.17$ М, или 17 г карбоната кальция в 1 л раствора (1 балл).

$$m = 17 \text{ г}$$

Значения констант равновесия: $K_S(\text{CaCO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-9}$, $K_S(\text{MgCO}_3) = 1.0 \cdot 10^{-5}$,
 $K_S(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4.0 \cdot 10^{-8}$, $K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \cdot 10^{-11}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}$,
 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$.

(1) Возможно два объяснения неактивности клеточного гомогената - либо в нем вовсе отсутствует фермент, как это будет в случае если удаленная последовательность содержит кодон, превращающийся в стартовый при транскрипции мРНК, либо получающийся фермент неактивен, то есть данная часть гена кодирует какие-то необходимые для проявления ферментом активности аминокислоты. Таким образом, можно однозначно установить по какой из этих причин неактивен клеточный гомогенат, если установить находится ли в удалённой последовательности стартовый кодон.

(2) Установить какая из цепей подвергается транскрипции нетрудно при помощи перебора. Предположим, что транскрибируется указанная цепь, тогда полученная цепь мРНК будет иметь следующий вид:

3'-CGACUCUACCCCGACA-...-UACGGAGUGAAGAU-5'

Поскольку синтез белка идет от 5' конца к 3' концу необходимо попробовать отыскать с 5' конца последовательность AUG с которой во-всех организмах начинается синтез белка, нетрудно убедиться, что такой последовательности там нет, поэтому, очевидно транскрипции подвергается комплементарная цепь.

(3) Для того, чтобы определить с какого нуклеотида начинается синтез, запишем последовательность мРНК синтезированной по комплементарной цепи:

5'-GCUGAGAUGGGGCUGU-...-AUGCCUCACUUCUA-3'

Нетрудно заметить, что с 7-го от 5' конца нуклеотида начинается последовательность AUG, значит оттуда же и начинается транскрипция.

(4) Зная теперь, какая цепочка транскрибируется сразу же запишем последовательность мРНК отвечающую данному участку:

5'-...UGCACCUGACCUCUA...CACUUCUAGCCCGCCACC...-3'

Нетрудно заметить, что на данном участке два стоп кодона – UGA и UAG.

(5) Какой из этих кодонов нетрудно превращается при замене всего лишь одного основания в цистеиновый либо в лейциновый нетрудно установить по таблице кодонов – это кодон UGA. Судя по тому, что при превращении его в кодон другой аминокислоты, в зависимости от её природы, изменяется и активность фермента в гомогенате клеток. То есть этот кодон в животной клетке служит для кодирования какой-то аминокислоты в активном центра фермента, и не является стоп-кодоном. Таким образом растительная клетка воспринимает как стоп-кодон последовательность UGA, а животная - UAG.

(6) Судя по тому, что замена на Leu привела к полной потере активности, а замена на Cys лишь к частичной – аминокислота кодируемая последовательностью UGA близка по своей природе к Cys. Таких аминокислот среди кодируемых две – Ser и Sec, но Ser кодируется другими последовательностями, так что кодируемая UGA аминокислота это Sec.

(7) Упомянутый участок в неcodируемой области помогает связываться с мРНК транспортной РНК тРНК-Sec.

Биоводород. Решение

1. Как Вы считаете, какие микроорганизмы (анаэробные или аэробные) лучше подходят для получения биоводорода с точки зрения энергетики процесса? Почему? (1 балл)

С точки зрения энергетики, организму «выгоднее» окислить образующийся водород кислородом воздуха до воды, а не отдавать его человеку. Таким образом, оптимальным является использование анаэробных продуцентов.

2. Определите вещества X и Y, приведите полное уравнение реакции (2 балла).

Y, скорее всего, CO₂ или CO. Несложным расчетом получаем, что подходит вариант 2CO₂ + 4H₂. Для X получаем брутто-формулу C₄H₈O₄. Конечно, можно предположить, что это тетроза, но тогда не сойдется дальнейшее решение (в частности, тогда Z – пентоза, а при гликолизе пентоз не образуется). Значит, X – две молекулы уксусной кислоты. Реакция:



3. Чему равно это отношение для написанного Вами в п. 2 уравнения реакции? Как вы считаете, в какую сторону оно изменится в реальном эксперименте? (1 балл).

4 моль H₂/1 моль глюкозы. Реальное соотношение оказывается значительно меньше 4, т.к. не всегда реакция проходит до конца из-за подкисления среды, а также из-за того, что 2 молекулы водорода выделяются при образовании пирувата в рез-те окисления NADH и восстановления ферридоксина, которое происходит не всегда.

4. Определите вещество Z (1 балл).

Складывая 2 уравнения, получаем:



Отсюда Z = C₃H₄O₃ (C₃H₃O₃⁻) – пируват CH₃C(O)COOH.

5. Сколько молекул Z образуется из 1 молекулы глюкозы? (0,5 балла).

2 молекулы пирувата

6. Сколько молекул водорода образуется по данной схеме из 1 молекулы глюкозы? (0,5 балла).

2 молекулы водорода. [Еще две молекулы водорода образуются при окислении NADH, который получается при переводе глюкозы в пируват]

7. Объясните, каким образом данный метод селекции помогает выбрать наиболее эффективные продуценты кислорода. (1 балл).

Наиболее эффективными будут те бактерии, которые поддерживают в клетках относительно постоянный pH, несмотря на образование уксусной кислоты (за счет её быстрого дальнейшего метаболизма, например).

Бромат реагирует с бромидом в кислой среде с образованием ядовитого Br₂:



, в результате чего бактерии с наиболее кислым pH гибнут, а с близким к нейтральному pH – выживают.

Неорганическая химия

Очень инертное простое вещество X серого цвета при нагревании взаимодействует со фтором с образованием вещества А. Вещество У серого цвета, а в аморфном состоянии - красного, при взаимодействии со фтором образует жидкость В с массовой долей F 49.03%.

1. Определите элемент X и формулу вещества А, если известно что для оксида элемента X, в такой же степени окисления, что и в соединении А, массовая доля кислорода равна 30.09%.

Надо определить, что это такое может быть.

Для +1 $M = 18.6$ г/моль

+2 $M = 37.2$ г/моль

+3 $M = 55.76$ г/моль железо, но оно переходит в газовую фазу при температуре выше 1000°C . И оно не инертное.

+4 $M = 74$ г/моль

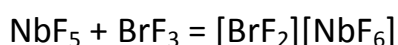
+5 $M = 92.93$ г/моль – ниобий.

2. Предложите строение вещества X в газовой и кристаллической фазах, если известно, что в газовой фазе вещество А существует в виде мономера, а в кристаллической – в виде симметричного тетрамера.

NbF_5 – пентагональная пирамида в газ.фазе

Тетрамер из октаэдров NbF_6 , объединенных в цикл за счет общих вершин. Атомы ниобия в вершинах квадрата.

3. Предложите продукты реакции соединения А с BrF_3 , если последнее выступает как основание Льюиса.



4. Определите элемент У и формулу соединения В.

49.03

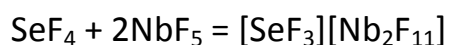
+1 M=19.8

+2 M=39.5

+3 M = 59.3

+4 M = 79 - это селен, подходит и по цвету. SeF_4

5. Предложите продукт реакции А и В, если известно, что массовая доля фтора в катионе составляет 56.95%. Предложите возможное строение аниона в конечном соединении.



Определим состав катиона:



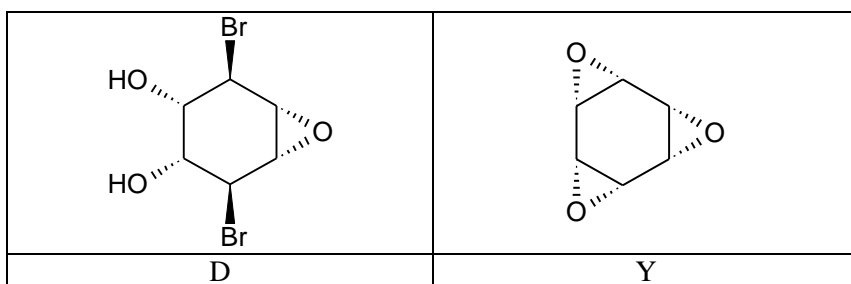
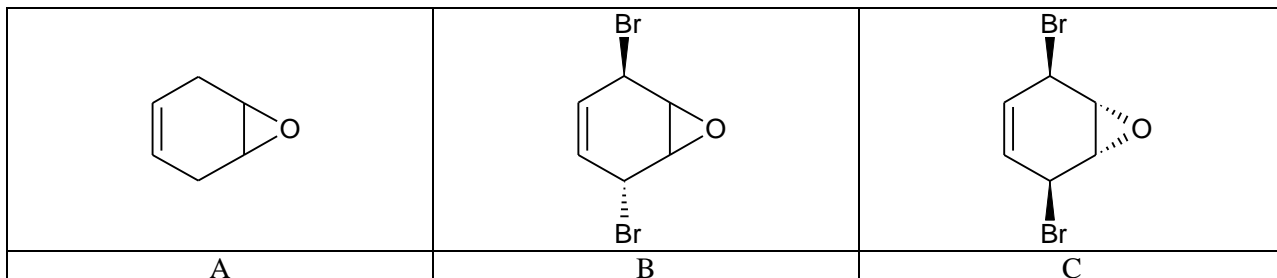
По массовой доле находим, что соотношение $\text{NbF}_{5,5}$, т.е. это может быть Nb_2F_{11}

Катион – два октаэдра с общей вершиной.

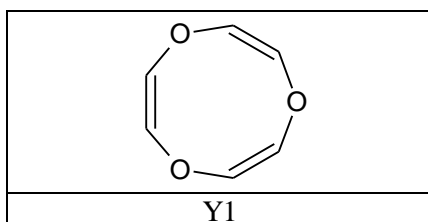
1. Предложите условия первого превращения (бензола в циклогексадиен-1,4) (1 балл).

Na, NH₃, -78°, EtOH/Et₂O – реакция Берча

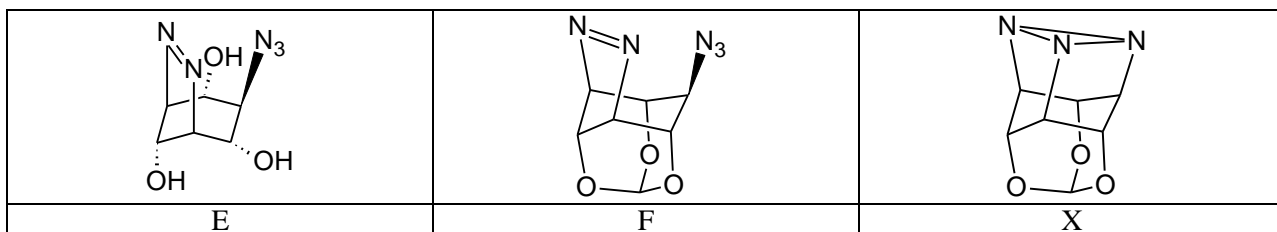
2. Определите структуры веществ А-Д, Y, укажите стереохимию (9 баллов, по 1 за структуру и за стереохимию).



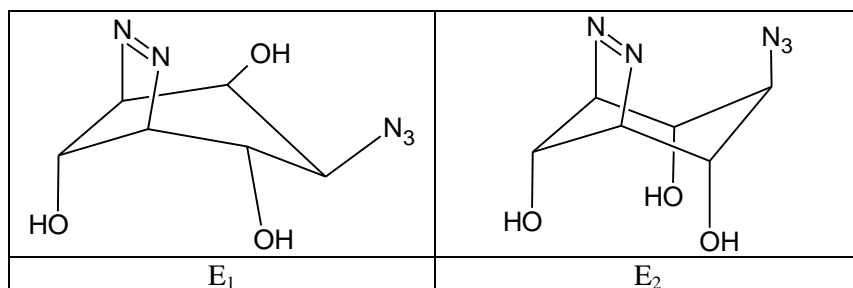
3. Определите строение Y1 (2 балла).



4. Определите структуры E, F и X (6 баллов, 1 за структуру + 1 за стереохимию).



5. Изобразите конформации E₁ и E₂ (2 балла, по 1 баллу за каждую).



6. Почему необходимо сначала проведение реакции с ортоэтилформиатом, а лишь потом – фотолиза? (2 балла).

Циклизация приводит к образованию жесткой структуры, в которой азидная группа и диазо-группа, образующие цикл, сближены друг с другом. Если проводить облучение триола, нитрен и диазо-группа будут далеко друг от друга, и произойдет скорее всего межмолекулярная реакция (циклизация или димеризация нитрена).