

В водном растворе содержится 0.0040 М кальция и 0.0020 М магния,

1. а) Рассчитайте массу осадка, образующегося после кипячения и последующего охлаждения такого раствора, если конечное значение рН равно 6.7, а объем – 1 л. Считайте, что присутствуют только кальций, магний и карбонаты, причем CO_2 из раствора не улетучивается.

$m =$

б) Какие из нижеперечисленных соединений образуют этот осадок: CaCO_3 , MgCO_3 , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 ?

Соединения:

2. К осадку, состоящему из чистого карбоната кальция, добавили раствор уксусной кислоты неизвестной концентрации. По завершении реакции осталось некоторое количество осадка, а рН раствора был равен 7.0. Равновесная с воздухом концентрация углекислого газа в воде в таких условиях составляет $1.3 \cdot 10^{-5}$ М. Какое количество осадка растворилось, если конечный объем раствора составил 1 л?

$m =$

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

ДНК

Фермент иодтиронин-деиодиназа является важным ферментом в цепочке синтеза одного из гормонов щитовидной железы – трииодтиронина. Сравнительно недавно был установлен ген, отвечающий за синтез иодтиронин-деиодиназы.

Установление того, какие участки гена важны для синтеза клеткой активного фермента, решено было производить путем последовательного изменения нуклеотидной последовательности различных участков гена и внедрения полученного мутантного гена в клетки, ответственные за синтез фермента, с дальнейшим измерением деиодиназной активности клеточного гомогената.

Ниже приведен ряд нуклеотидов с 5' и 3' гена:

5'-GCTGAGATGGGGCTGT-...-ATGCCTCACTTCTA-3'

Первая мутация заключалась в удалении с 5' конца нуклеотидов вплоть до 56-го, при этом гомогенат полученного мутанта не обладал деиодиназной активностью.

- (1) Предложите возможные объяснения этому факту. Можно ли сделать однозначный выбор между ними на основе приведённых данных?
- (2) Предположите на основании имеющихся данных, какая из цепочек ДНК подвергается транскрипции - приведённая или комплементарная ей? Ответ обоснуйте.
- (3) С какого нуклеотида начинается транскрипция? Ответ обоснуйте.

Далее исследовалась зависимость того, какой получится белок от того в какой клетке проводить его синтез – в животной или в растительной. При этом в растительной и животной клетках получают белки с разными молярными массами. Это связано с тем, что применяемые клетки воспринимают по-разному один и тот же стоп-кодон. Ниже приведена часть последовательности гена, начинающаяся с 376-го и заканчивая 789-м нуклеотидом:

5'-...TGACCTGACCTCTA...CACTTCTAGCCCGCCACC...-3'

- (4) Напишите последовательность оснований в цепочке мРНК, синтезируемой по данному участку гена. Какие последовательности в этой цепочке могут выполнять функцию стоп-кодонов?

Один из этих стоп-кодонов может быть превращен при изменении всего лишь одного азотистого основания в кодон, отвечающий либо Leu, либо Cys. Если провести в гене такую замену, которая приведёт к превращению стоп-кодона в мРНК в лейциновый, то синтез белка по этой мРНК в животной клетке приведёт к тому, что гомогенат клеточной культуры не будет обладать деиодиназной активностью. При другой замене, превращающей стоп-кодон в цистеиновый, активность гомогената будет составлять всего 10% от таковой в гомогенате животных клеток с немутированной мРНК.

- (5) Какой из кодонов воспринимается в качестве стоп-кодона растительной клеткой, а какой – животной клеткой?
- (6) Можете ли Вы предположить, какую аминокислоту кодирует этот кодон при синтезе белка в животной клетке? Ответ обоснуйте.

Последующими исследованиями было установлено, что при синтезе белка в животной клетке по такой мРНК, в которой удалена определённая последовательность оснований за стоп-кодом, клеточный гомогенат опять получается неактивным.

- (7) Предложите объяснение данному факту.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

В Т О Р О Й Н У К Л Е О Т И Д

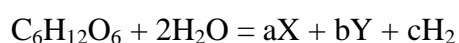
		У		С		А		G			
ПЕРВЫЙ НУКЛЕОТИД	U	UUU	Phe	UCU		UAU	Tyr	UGU	Cys	U	ТРЕТИЙ НУКЛЕОТИД
		UUC	Phe	UCC	Ser	UAC	Tyr	UGC	Cys	C	
		UUA	Leu	UCA		UAA	Term	UGA	Term	A	
		UUG	Leu	UCG		UAG	Term	UGG	Trp	G	
	C	CUU	Leu	CCU		CAU	His	CGU		U	
		CUC	Leu	CCC	Pro	CAC	His	CGC	Arg	C	
		CUA	Leu	CCA		CAA	Gln	CGA		A	
		CUG	Leu	CCG		CAG	Gln	CGG		G	
	A	AUU	Ile	ACU		AAU	Asn	AGU	Ser	U	
		AUC	Ile	ACC	Thr	AAC	Asn	AGC	Ser	C	
		AUA	Ile	ACA		AAA	Lys	AGA	Arg	A	
		AUG	Met	ACG		AAG	Lys	AGG	Arg	G	
	G	GUU	Val	GCU		GAU	Asp	GGU		U	
		GUC	Val	GCC	Ala	GAC	Asp	GGC	Gly	C	
		GUA	Val	GCA		GAA	Glu	GGA		A	
		GUG	Val	GCG		GAG	Glu	GGG		G	

Биоводород

Водород является самым «чистым» и наиболее перспективным видом топлива, однако стандартные методы его получения, основанные на электролизе воды или паровой конверсии природного газа, имеют высокую стоимость и низкую экологичность. Значительно привлекательнее было бы получать биоводород ферментацией биомассы при помощи различных бактерий.

1. Конечной целью катаболических процессов является получение строительных углеродных блоков и энергии. Как Вы считаете, какие микроорганизмы (анаэробные или аэробные) лучше подходят для получения биоводорода с точки зрения энергетики процесса? Почему?

Рассмотрим получение биоводорода ферментацией глюкозы. В «идеальном» случае этот процесс описывается уравнением:



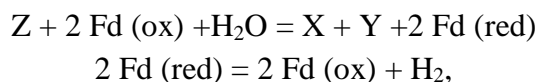
, причем плотность по водороду образующейся газовой Y и H₂ смеси равна 8.

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

Критерием эффективности получения биоводорода является отношение количества моль образующегося H₂ к количеству исходной глюкозы.

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

Промежуточной стадией описанного процесса ферментации является образование кислоты Z, которая также образуется в ходе гликолиза. Дальнейшее окисление Z проходит по следующей схеме:



где Fd(ox) и Fd (red) – окисленная и восстановленная формы белка ферриодксина.

4. Определите вещество Z.

5. Сколько молекул Z получается из 1 молекулы глюкозы в процессе гликолиза?

6. Сколько молекул водорода образуется по данной схеме из 1 молекулы глюкозы?

Одним из факторов, лимитирующих выход водорода в процессе ферментации, является образование большого количества кислоты. Для повышения эффективности получения биоводорода был проведен ряд случайных мутаций, а для селекции оптимальных мутантов использовалась смесь NaBr и NaBrO₃.

7. Объясните, каким образом данный метод селекции помогает выбрать наиболее эффективные продуценты водорода.

Химическая кинетика

1	2а	2б	2в	3	$\Sigma_{\text{техн}}$

Юный химик решил спроектировать химический реактор, в котором будет идти реакция бромирования водорода. Для этого он сначала собрал необходимые данные. Он выяснил, что в закрытой системе реакция имеет следующие порядки:

- *в начале реакции*: 1 по водороду, $1/2$ по бром

- *в конце реакции*: 1 по водороду, $3/2$ по бром и -1 по бромоводороду

1) Предложите механизм реакции, согласующийся с этими данными. Используя приближенные методы, докажите, что он согласуется (4 балла)

Затем он нашел кинетические и термодинамические параметры некоторых стадий ($T = 600 \text{ K}$)

Реакция	k	ΔG^0 кДж/моль
$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}^*$	$1.2 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}$	140
$\text{Br}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^* + \text{HBr}$	$2.1 \cdot 10^4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	66
$\text{H}^* + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^* + \text{HBr}$	$9.5 \cdot 10^{10} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	-179

Далее он спроектировал реактор объемом 12 л, в который по двум трубам поступают водород со скоростью 0.2 л/с и газообразный бром со скоростью 0.2 л/с. Планируемый выход реакции – 70%. Рабочее давление на входе и выходе, а также в реакторе должно быть равно 3 атм.

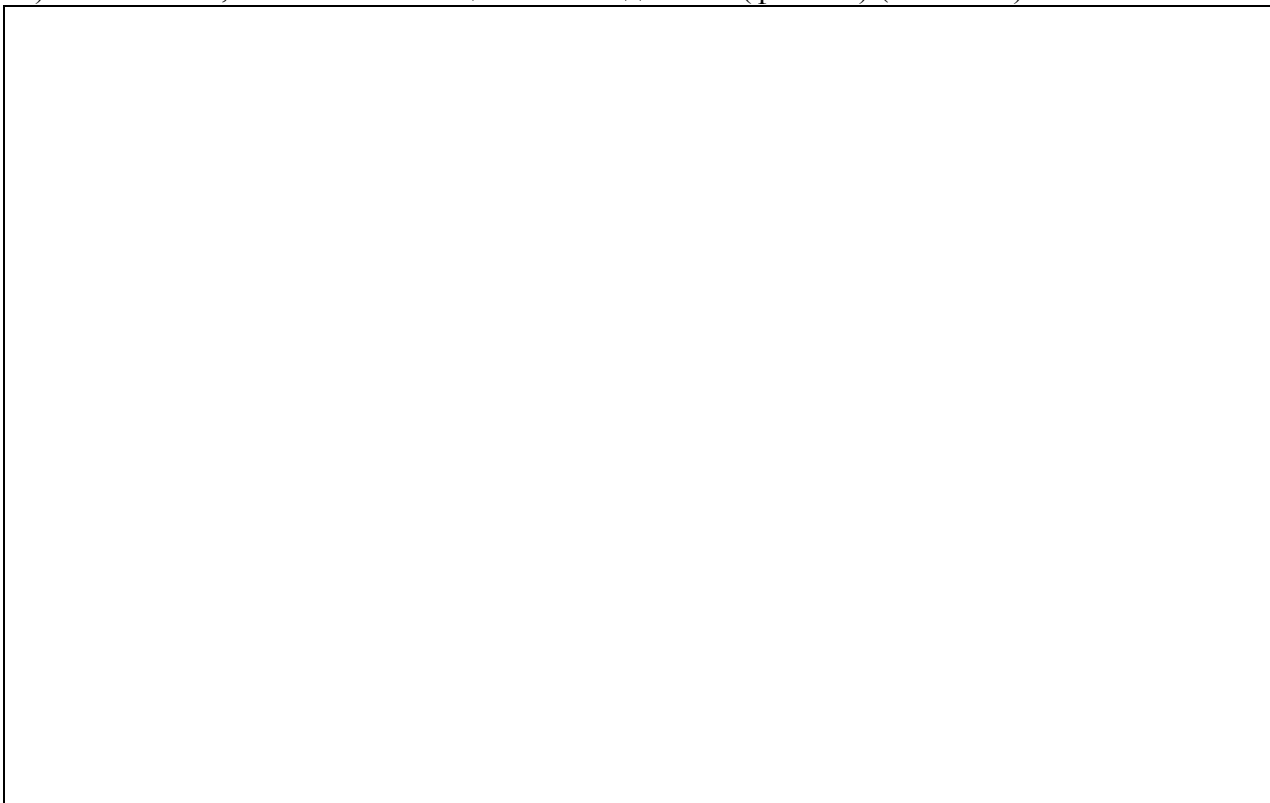
На выходе из реактора юный химик планировал установить ловушку радикалов, чтобы завершать реакцию. Постоянную концентрацию радикалов он хотел поддерживать с помощью лампы, при этом он полагал, что радикалы брома уносятся вместе с реакционным потоком, а радикалов водорода пренебрежимо мало и их концентрацию можно считать по обычным квазистационарным уравнениям.

2а) Эмпирическое уравнение скорости для реакции в таких условиях имеет вид: $r = k[A]^n$

Определите вещество, порядок и эффективную константу (1.5 балла):

2б) Рассчитайте концентрацию радикалов в реакционной системе (2 балла):

2в) Рассчитайте, лампа какой мощности понадобится (фотон/с) (1.5 балла)



3) Как вы думаете, имеет ли данный реактор практический смысл? Почему (1 балл)

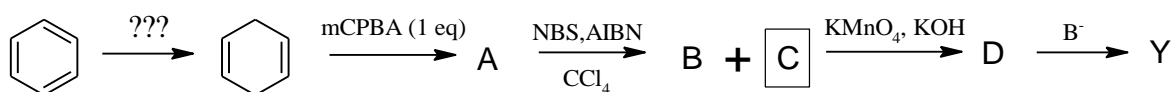
Неорганическая химия

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%.
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.
3. Предложите продукты реакции соединения А с BrF_3 , если последнее выступает как основание Льюиса.
4. Определите элемент У и формулу соединения В.
5. Предложите продукт реакции А и В, если известно, что массовая доля фтора в катионе составляет 56.95%. Предложите возможное строение катиона в конечном соединении.

Органическая Химия

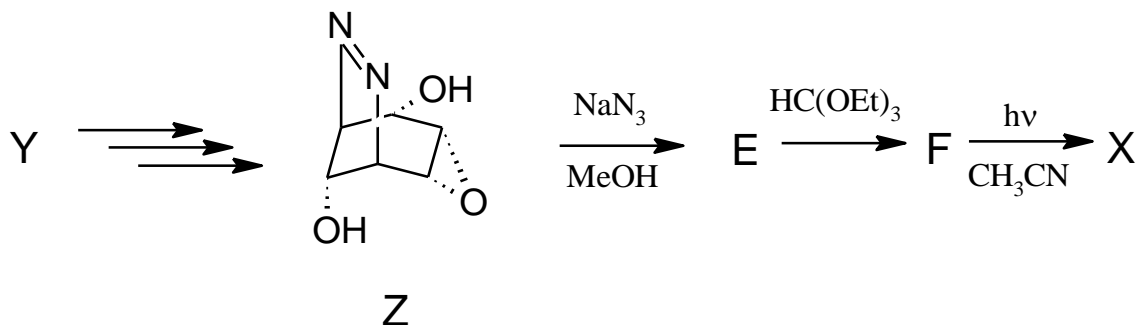
Для получения напряженного гетероциклического соединения X сначала был проведён синтез вещества Y по следующей схеме:



Бромирование A привело к образованию дибромидов B и C, которые были разделены кристаллизацией. Окисление C перманганатом калия проходит стереоспецифично с образованием D. Известно, что молекула Y имеет 3 плоскости симметрии.

1. Предложите условия первого превращения.
2. Определите структуры веществ A-D, Y, укажите стереохимию.
3. Пиролиз Y при 400°C приводит к образованию изомерного моноциклического соединения Y₁, содержащего только 1 сигнал в спектре ¹H-ЯМР в CCl₄. Предложите его строение.

В результате последовательности превращений Y был переведен в Z, из которого в 3 стадии был получен конечный продукт X.



4. Определите структуры веществ E, F и X.
5. В растворе вещество E способно существовать в 2 конформациях E₁ и E₂, причем конформация E₂, вступающая в реакцию с HC(OEt)₃, менее энергетически выгодна. Изобразите структуру этих конформаций.
6. Теоретически, последние две стадии синтеза X можно поменять местами. Тем не менее, это приведет к существенному снижению суммарного выхода X. Почему?

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

--

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

А	В	С

D	Y

3. Определите строение Y1 (2 балла).

Y1

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

E	F	X

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

E ₁	E ₂

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

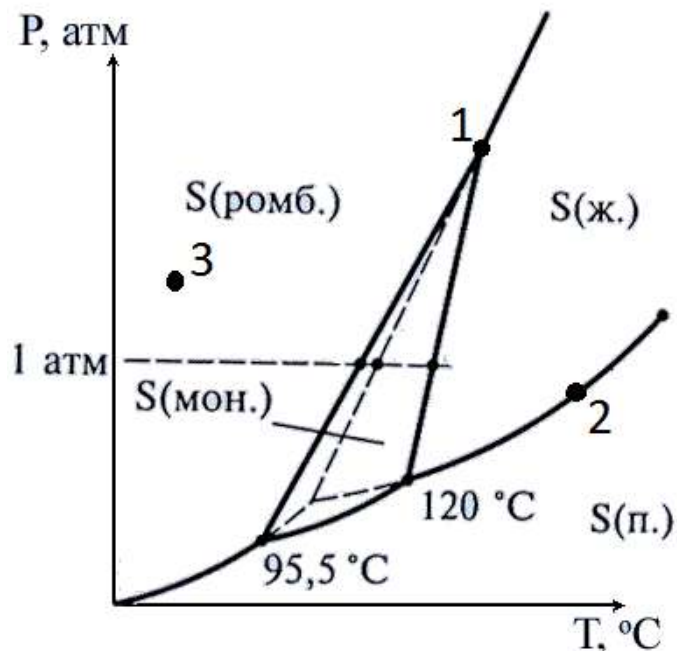
--

Физическая химия серы

1	2	3	4	$\Sigma_{\text{техн}}$	$\Sigma_{\text{норм}}$

1. Фазовая диаграмма – анализ (2 балла)

Используя приведенную $P - T$ диаграмму для серы и химическую эрудицию, ответьте на следующие вопросы:



- Какая фаза является стабильной при 25 °C и 1 атм?
- Сколько степеней свободы имеет система в точках 1, 2 и 3?
- Плотность какой модификации серы выше – ромбической или моноклинной?
- К чему приведет нагревание серы при 1 атм от 100 до 450 °C ? Постарайтесь подробно описать происходящее и дать химическую интерпретацию.
- Какие еще аллотропные модификации серы вам известны? По каким причинам они могут отсутствовать на данной диаграмме?

2. Фазовая диаграмма – пропавшая тройная точка (3 балла)

На нашей диаграмме для тройной точки ромбическая сера – моноклинная сера – пар осталась температура, но стерлось давление. Используя Ваши познания в термодинамике, восстановите потерянное давление.

- а) Рассчитайте плотности ромбической (α – сера) и моноклинной (β – сера) серы, используя следующие параметры ячеек: α – орторомбическая сингония, $a = 10.4646 \text{ \AA}$, $b = 12.8660 \text{ \AA}$, $c = 24.4859 \text{ \AA}$, Z (число циклов S_8) = 16; β – моноклинная сингония, $a = 10.778 \text{ \AA}$, $b = 10.844 \text{ \AA}$, $c = 10.924 \text{ \AA}$, $\beta = 95.80^\circ$, $Z = 6$.

$\rho(\alpha) =$ $\rho(\beta) =$

- б) Качественно изобразите зависимость G_m от p для всех трех форм, находящихся в равновесии в тройной точке.

- в) Определите положение тройной точки (используйте необходимые приближения).

$P =$ $T =$

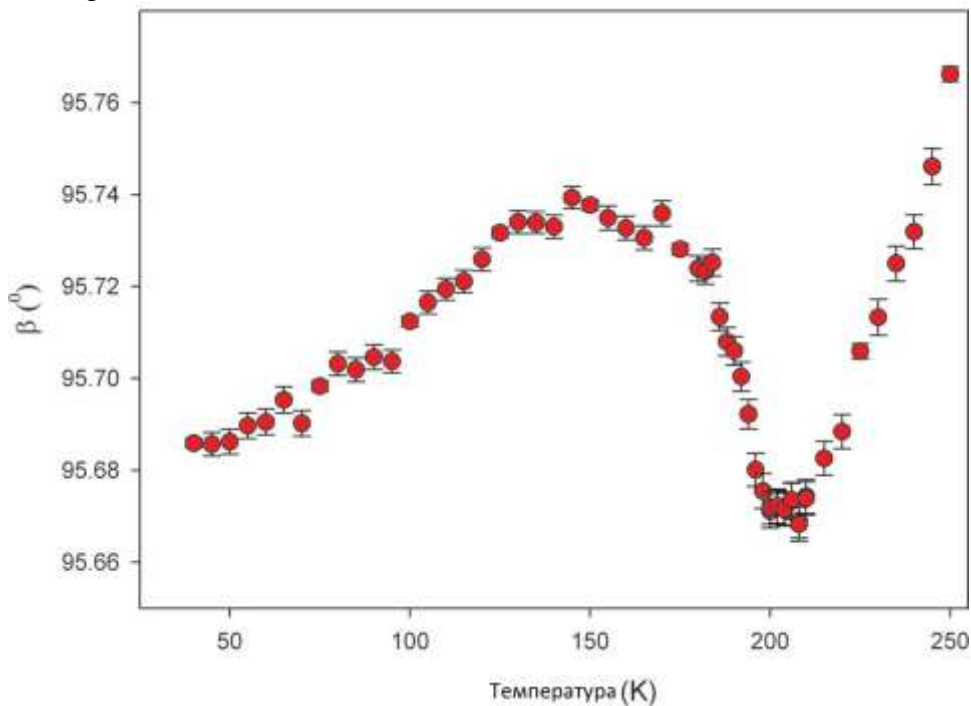
3. Переход порядок-беспорядок в моноклинной сере (3 балла)

В то время как ромбическая сера упорядочена при всех температурах, моноклинная β – сера упорядочена только частично – одна треть несимметричных молекул S_8 случайно занимает одну из двух возможных ориентаций. Измерения теплоемкости β – серы в 1974 г. показали, что при низких температурах может происходить упорядочивание β – серы.

- а) Пользуясь связью энтропии S с вероятностью нахождения системы в определенном состоянии W : $S = k \ln W$ (k – константа Больцмана), оцените добавочную энтропию на 1 моль S , связанную с разупорядочиванием молекул серы.

$S_{доб} =$

- б) В подобных фазовых переходах изменения в структуре начинают происходить задолго до истинной температуры перехода, и процесс реорганизации системы проходит в определенном интервале температур. Используя график зависимости параметра кристаллической решетки β , оцените истинную температуру фазового перехода.



$T =$

- в) Изобразите (качественно) график зависимости теплоемкости от температуры в небольшом диапазоне температур около фазового перехода.

4. Химическое равновесие в парах серы (5 баллов)

Известно, что в парах серы устанавливается равновесие между различными формами S_n . В одной из работ для анализа равновесного состава использовалась масс-спектрометрия. Таким образом, было обнаружено, что основными серосодержащими частицами являются S_2 , S_4 , S_6 и S_8 .

- а) Используя относительные интенсивности масс-спектрометрических пиков, полученные для $T = 356$ К, рассчитайте молярные константы равновесия K_x для соответствующих реакций, записанных в форме $(n/8)S_8 \rightarrow S_n$:

Ион	S_2^+	S_4^+	S_6^+	S_8^+
$I_{\text{отн}}$	0.092	0.302	0.332	1.000

$K_x(S_2-S_8) =$
 $K_x(S_4-S_8) =$
 $K_x(S_6-S_8) =$

- б) Используя полученные константы, рассчитайте плотность паров серы и среднее число атомов серы в молекуле при $T = 356$ К и давлении 25 Торр.

$\rho =$
 $N_{\text{ср}} =$

- в) Для реакций $(n/8)S_8 \rightarrow S_n$ изменения энтальпии ΔH_n имеют следующие значения: $\Delta H_2 = 23.5$ ккал/моль (здесь и далее на моль S_n), $\Delta H_3 = 22.5$ ккал/моль, $\Delta H_4 = 20.5$ ккал/моль, $\Delta H_5 = 14.3$ ккал/моль, $\Delta H_6 = 6.2$ ккал/моль, $\Delta H_7 = 5.7$ ккал/моль, а энтальпия диссоциации S_2 имеет значение 102.5 ккал/моль. Используя эти данные и предполагая, что двойная связь в S_2 соответствует двум одинарным, а все молекулы S_n имеют циклическое строение, постройте график зависимости энергии связи от размера цикла и дайте качественную интерпретацию полученных данных.

Необходимые данные:

Для серы при давлении 1 атм: $T_{пл} = 388.4$ К, $T_{кип} = 717.8$ К;

Константа Больцмана $k = 1.381 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹;

Число Авогадро $N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

Термодинамические свойства серы:

	S, ромбическая	S, моноклинная	S, газ
$\Delta_f H^0$, кДж·моль ⁻¹	0	0.33	277.2
S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	31.8	32.6	167.8