

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  $\text{CO}_2$  из раствора не улетучивается.

$m =$

б) Какие из нижеперечисленных соединений образуют этот осадок:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ?

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 – трийодтиронина. 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

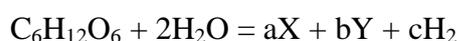
		У		С		А		G			
ПЕРВЫЙ НУКЛЕОТИД	<b>U</b>	UUU	Phe	UCU		UAU	Tyr	UGU	Cys	<b>U</b>	ТРЕТИЙ НУКЛЕОТИД
		UUC	Phe	UCC	Ser	UAC	Tyr	UGC	Cys	<b>C</b>	
		UUA	Leu	UCA		UAA	Term	UGA	Term	<b>A</b>	
		UUG	Leu	UCG		UAG	Term	UGG	Trp	<b>G</b>	
	<b>C</b>	CUU	Leu	CCU		CAU	His	CGU		<b>U</b>	
		CUC	Leu	CCC	Pro	CAC	His	CGC	Arg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

## 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:



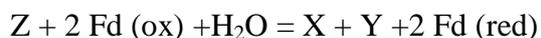
, причем плотность по водороду образующейся газовой Y и H<sub>2</sub> смеси равна 8.

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

Критерием эффективности получения биоводорода является отношение количества моль образующегося H<sub>2</sub> 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 NaBrO<sub>3</sub>.

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	$k$	$\Delta G^0$ 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.

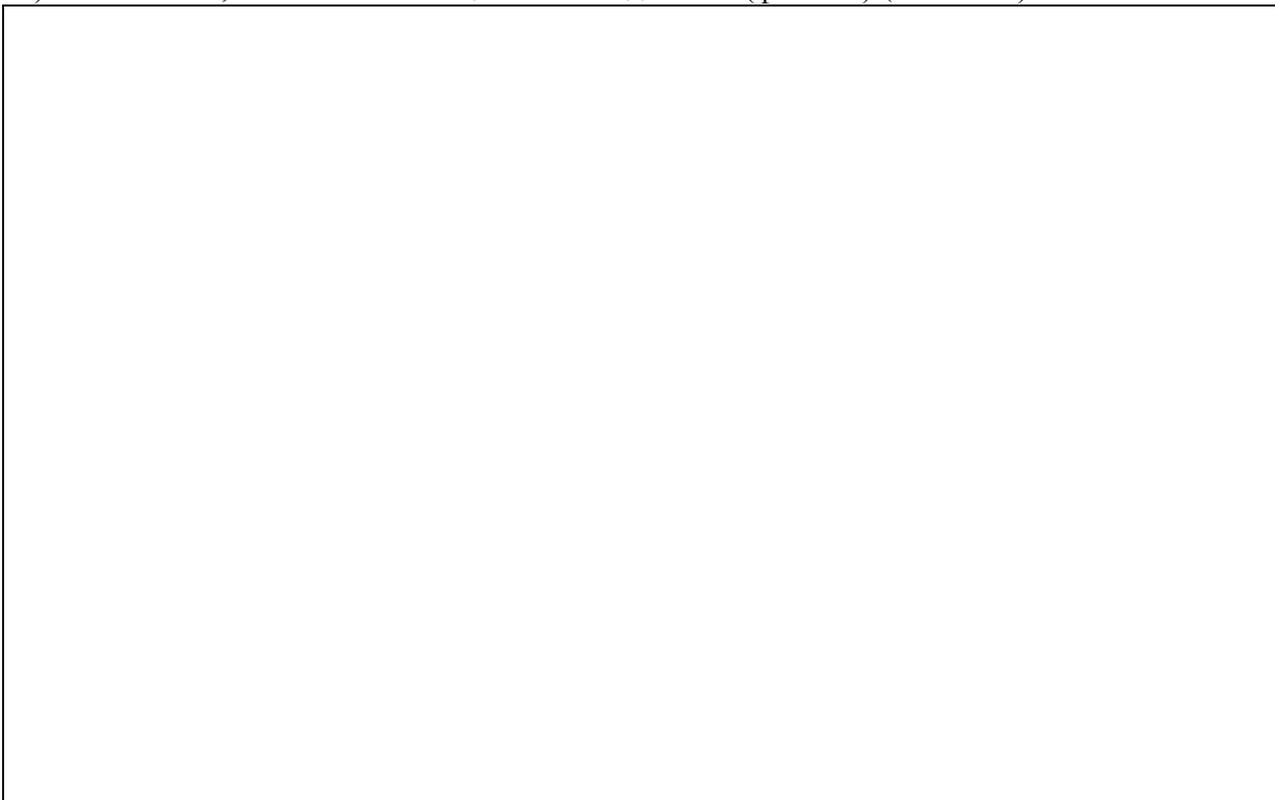
На выходе из реактора юный химик планировал установить ловушку радикалов, чтобы завершать реакцию. Постоянную концентрацию радикалов он хотел поддерживать с помощью лампы, при этом он полагал, что радикалы брома уносятся вместе с реакционным потоком, а радикалов водорода пренебрежимо мало и их концентрацию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

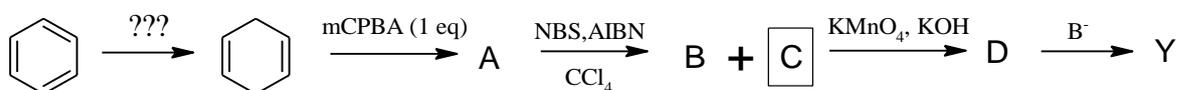
## Неорганическая химия

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  $\text{BrF}_3$ , 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

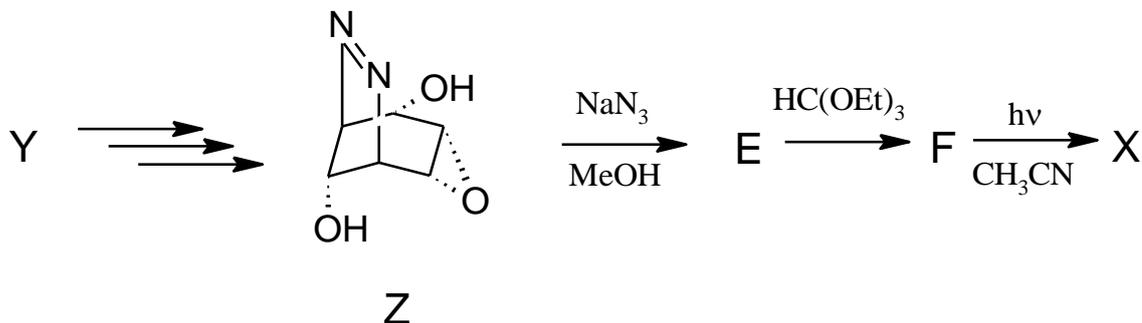
Для получения напряженного гетероциклического соединения X сначала был проведён синтез вещества Y по следующей схеме:



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 Y<sub>1</sub>, содержащего только 1 сигнал в спектре <sup>1</sup>H-ЯМР в CCl<sub>4</sub>. 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 E<sub>1</sub> и E<sub>2</sub>, причем конформация E<sub>2</sub>, вступающая в реакцию с HC(OEt)<sub>3</sub>, 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 E<sub>1</sub> и E<sub>2</sub> (2 балла, по 1 баллу за каждую).

E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>

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

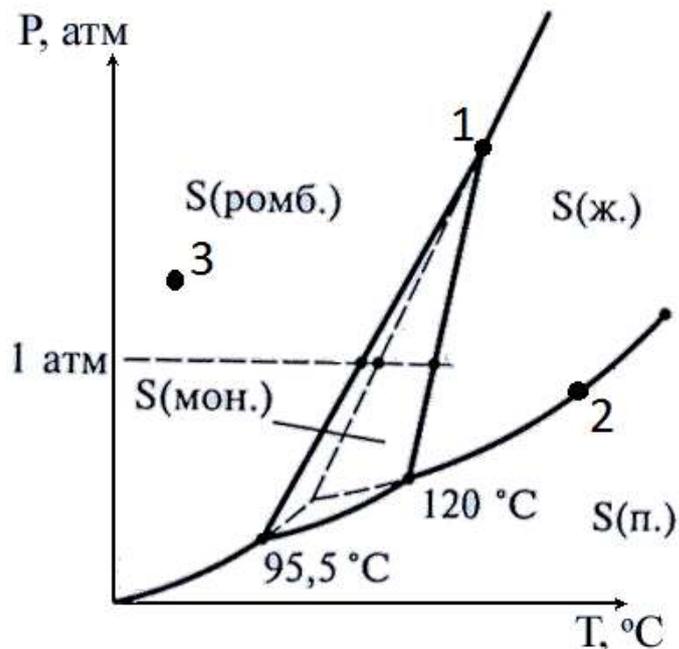
--

## 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  $25^\circ\text{C}$  и  $1\text{ атм}$ ?
- 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  $1\text{ атм}$  от  $100$  до  $450^\circ\text{C}$ ? 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 ( $\alpha$  – сера) и моноклинной ( $\beta$  – сера) серы, используя следующие параметры ячеек:  $\alpha$  – орторомбическая сингония,  $a = 10.4646 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.8660 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.4859 \text{ \AA}$ ,  $Z$  (число циклов  $S_8$ ) = 16;  $\beta$  – 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).

$P =$   $T =$

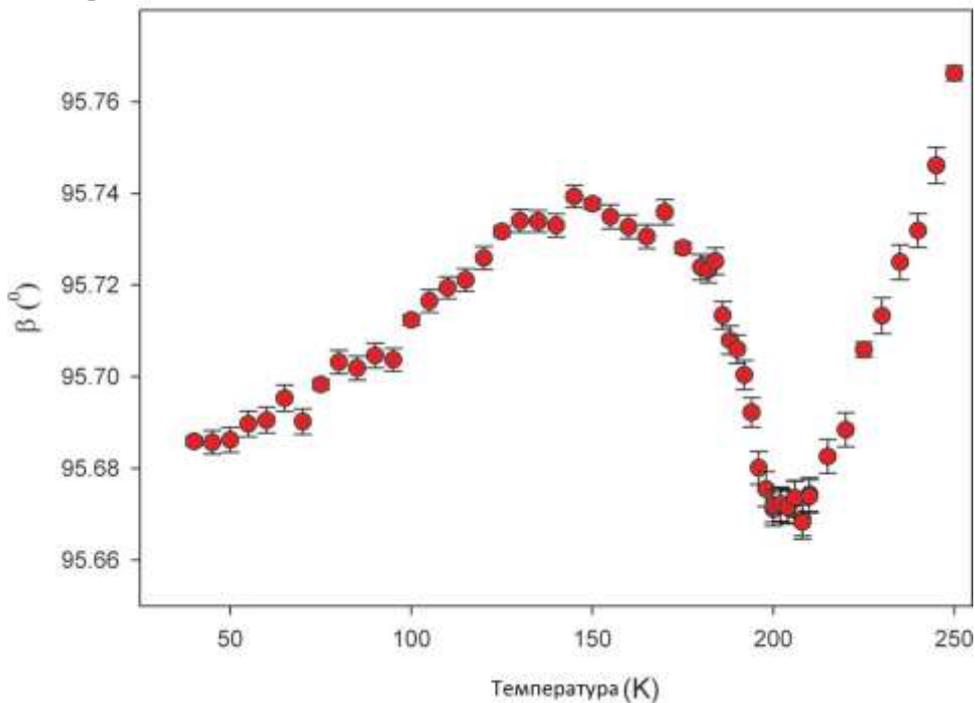
### 3. Переход порядок-беспорядок в моноклинной сере (3 балла)

В то время как ромбическая сера упорядочена при всех температурах, моноклинная  $\beta$  – сера упорядочена только частично – одна треть несимметричных молекул  $S_8$  случайно занимает одну из двух возможных ориентаций. Измерения теплоемкости  $\beta$  – серы в 1974 г. показали, что при низких температурах может происходить упорядочивание  $\beta$  – 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  $\beta$ , 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  $\Delta H_n$  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<sup>-1</sup>;

Число Авогадро  $N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;

Термодинамические свойства серы:

	S, ромбическая	S, моноклинная	S, газ
$\Delta_f H^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	0	0.33	277.2
$S^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	31.8	32.6	167.8