

## Контроль качества при производстве вина

Prima di esseracetofui vino  
Был когда-то и уксус вином (итал.поговорка)

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>Σ</b>
1,5	1	0,5	0,75	1	1	0,75	0,5	7

На протяжении многих лет химическое знание применяется для анализа продуктов питания и напитков. Аналитической химии отводится важная роль в процессе строгого контроля качества ферментации виноградного сока для приготовления вина. В процессе ферментации сахара преобразуются в углекислый газ и этиловый спирт в соответствии со следующим уравнением:



Определение содержания алкоголя (этанола) в вине является одним из самых важных анализов при определении качества вина и может выполняться несколькими методами. Один из методов, основанный на окислительно-восстановительном взаимодействии, заключается в использовании раствора перманганата калия. Перманганат-ион реагирует с этанолом, в результате чего образуются ионы  $Mn^{2+}$  и уксусная кислота  $CH_3COOH$ .

1. Для следующих веществ и ионов:  $CO_2$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $CH_3COOH$ ;

(i) Атом какого из следующих элементов, углерода, марганца, кислорода или водорода, находится в самой **высокой** степени окисления?

Элемент	Степень окисления
Соединение	

(ii) Атом какого из следующих элементов, углерода, марганца, кислорода или водорода, находится в самой **низкой** степени окисления?

Элемент	Степень окисления
Соединение	

2. Напишите полуреакции, наблюдаемые при перманганатометрическом определении этанола в вине. Укажите, какая из полуреакций соответствует окислению.

3. Используя полуреакции, представленные выше, напишите полное ионное уравнение процесса.

При анализе белого вина образец объемом 10,00 мл поместили в мерную колбу на 500,00 мл и довели до метки дистиллированной водой. Из этого разбавленного раствора отбирали аликвоты объемом 20,00 мл и титровали 0,0500 М раствором  $\text{KMnO}_4$ . Средний расход титранта, полученный при анализе, составил 14,40 мл.

4. Какова концентрация (в М) этанола в разбавленном растворе белого вина?

5. Каково объемное содержание (в процентах) этанола в белом вине? (Плотность воды и этанола 1,00 и 0,790 г/мл соответственно.)

Одним из регулируемых параметров для вина является содержание летучей кислоты, в основном уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Кислоты являются побочными продуктами процесса ферментации, а также могут образовываться при неподобающих условиях хранения и транспортировки. В соответствии со стандартами для вин содержание летучей кислоты не может быть более чем 1,20 г/л в винах, не являющихся красными. Часто встречающийся метод определения количества летучих кислот – дистилляция образца вина с последующим титрованием дистиллята раствором гидроксида натрия. Допустимо предположение о том, что единственная присутствующая летучая кислота – уксусная.

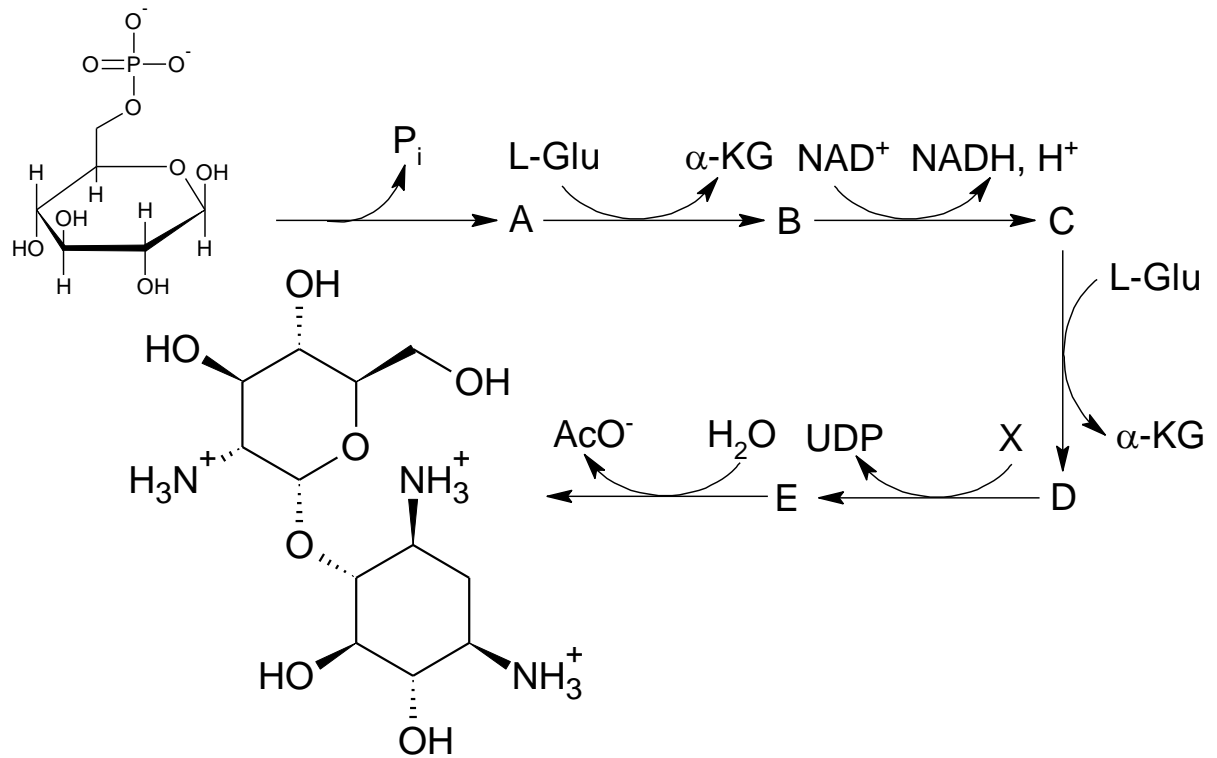
6. Провели дистилляцию 20,00 мл того же белого вина, которое использовали для определения содержания этанола, дистиллят разбавили до 100,00 мл. Затем 10,00 мл этого раствора оттитровали раствором гидроксида натрия. Какая концентрация гидроксида натрия наиболее подходит для проведения титрования,  $2,00 \times 10^{-2}$  М,  $2,00 \times 10^{-3}$  М или  $2,00 \times 10^{-4}$  М? Ответ обоснуйте расчетами.

7. Какая концентрация NaOH ( $2,00 \times 10^{-2}$  М,  $2,00 \times 10^{-3}$  М или  $2,00 \times 10^{-4}$  М) лучше всего подходит для проведения определения летучей кислоты, если вместо вина используют раствор, полностью оттитрованный перманганатом. Ответ обоснуйте расчетами.

8. Может ли метод, указанный в (7), считаться подходящим для определения летучей кислоты в вине? Ответ обоснуйте.

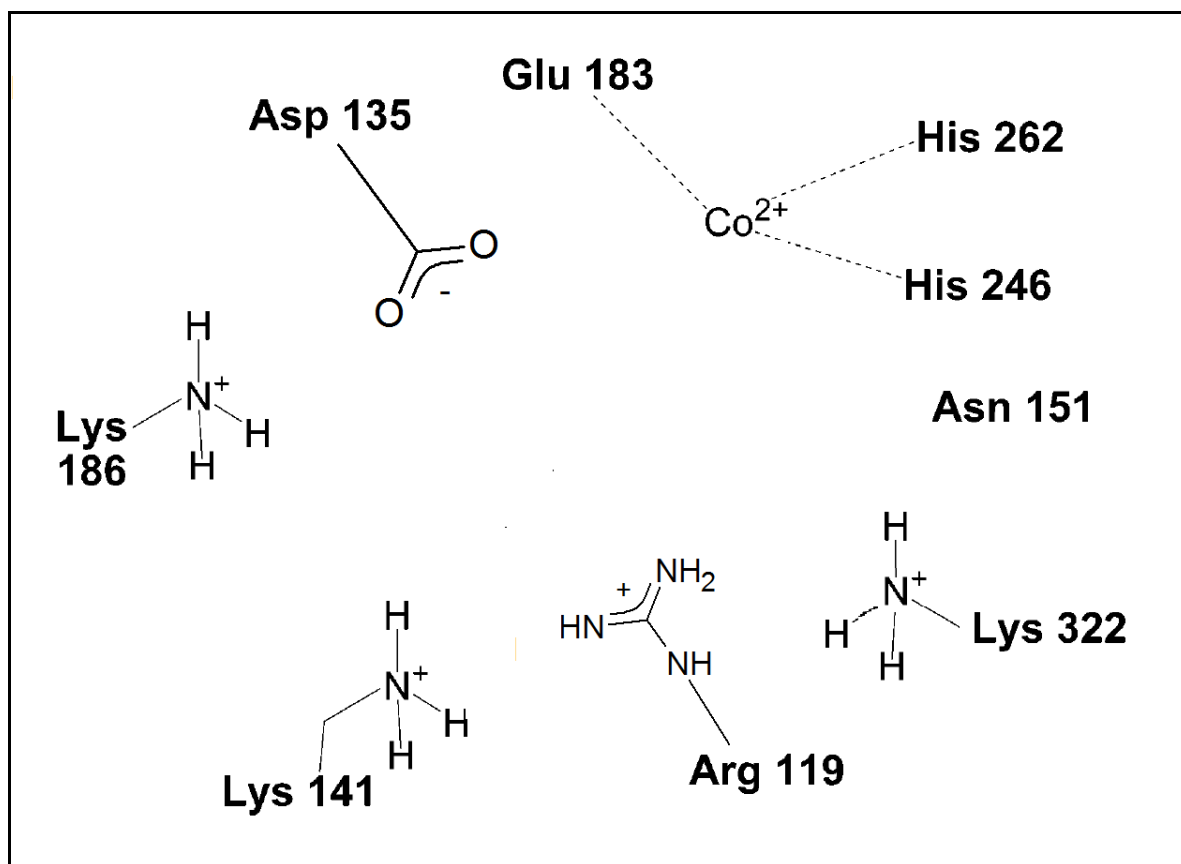
## Паромамин

Паромамин – предшественник ряда антибиотиков класса аминогликозидов, таких как паромомицин, ливидомицин и неомицин, синтез которого осуществляется в несколько стадий представленных на следующей схеме

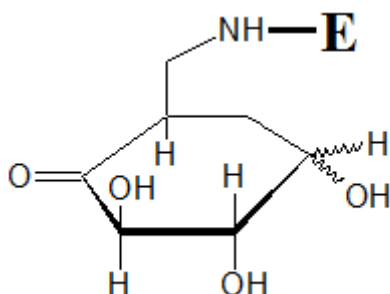


(1) Установите структуры веществ **A** – **E**, **X**. Если известно, что вещество **E** является амидом.

(2) На рисунке представлен активный центр фермента катализирующего превращение глюкозо-6-фосфата в вещество А. Предложите, как располагается субстрат в активном центре с какими группами связывается, укажите вид взаимодействий.



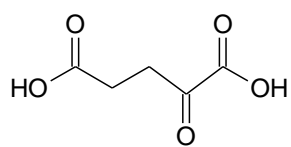
(3) Соединение I является необратимым ингибитором фермента, катализирующего первую стадию образуя с ферментом ковалентное соединение структура которого показана ниже:



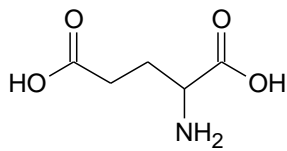
Предложите механизм реакции превращения глюкозо-6-фосфата в вещество А. Если известно, что кофактором фермента является  $\text{NAD}^+$ .



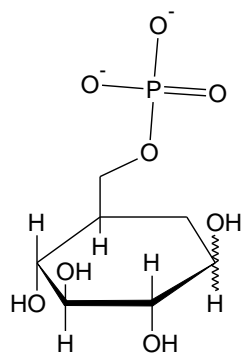
*Примечания*



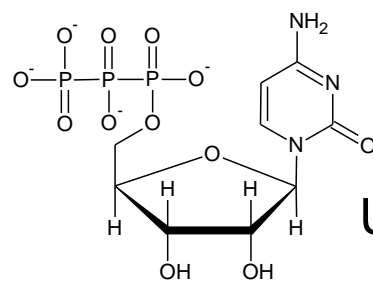
$\alpha$ -KG



L-Glu



I



UDP

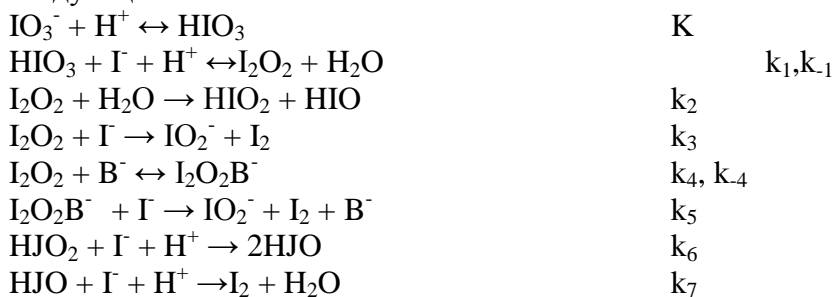
## Кинетика

1 (2)	2 (6)	3 (2)	4 (1)	5 (6)	Σ (17)

Реакция Душмана  $5\Gamma + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  играет ключевую роль в механизме колебательной реакции Брэя-Либхафски — первой реакции такого типа. Экспериментальное выражение для реакции Душмана при малых степенях протекания реакции выглядит следующим образом:

$$d[\Gamma]/dt = -k_{\text{eff}}[\text{IO}_3^-][\Gamma]^2[\text{H}^+]^2$$

В одной из работ (G. Schmitz // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1991**, V. 1, P. 1909) был предложен следующий механизм:



$\text{B}^-$  — анион буферного раствора В<sup>-</sup>/НВ.

1. Предположим, что константа  $k_2$  намного меньше всех остальных, а  $k_6$  и  $k_7$  достаточно велики. Какими реакциями можно пренебречь при расчете скорости расходования  $\Gamma$ ? Ответ аргументируйте выражениями для скоростей реакций. .

2. Используя приближения из п.1 и *другие* (если необходимо) для решения системы кинетических уравнений, выразите скорость расходования  $\Gamma$  в следующем виде:

$$d[\Gamma]/dt = -k_{\text{eff}}[\text{IO}_3^-][\Gamma][\text{H}^+]^2 \cdot f([\Gamma], [\text{B}^-])$$

3. Какое(ие) дополнительное(ые) предположение(я) необходимо ввести, чтобы полученное кинетическое уравнение соответствовало экспериментальному в *отсутствии* буфера? Получите выражения для  $k_{\text{eff}}$  и  $f([\Gamma])$

4. Получите кинетическое уравнение и  $k_{\text{eff}}$  для очень низких концентраций  $\Gamma$  в *присутствии* буфера.



5. Для уравнения из п.3 получите интегральное кинетическое уравнение. Начальные концентрации иодида и иодата — произвольные.

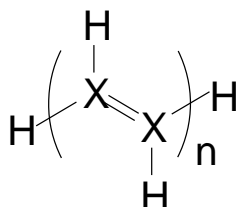
Если вы не смогли получить выражение в п. 3, проинтегрируйте кинетическое уравнение  $dA/dt=k[A][B]$  для элементарной реакции  $A+B \rightarrow P$ .

Подсказка:  $\int_a^b \frac{dx}{x} = \ln\left(\frac{b}{a}\right)$

## Квантовая механика

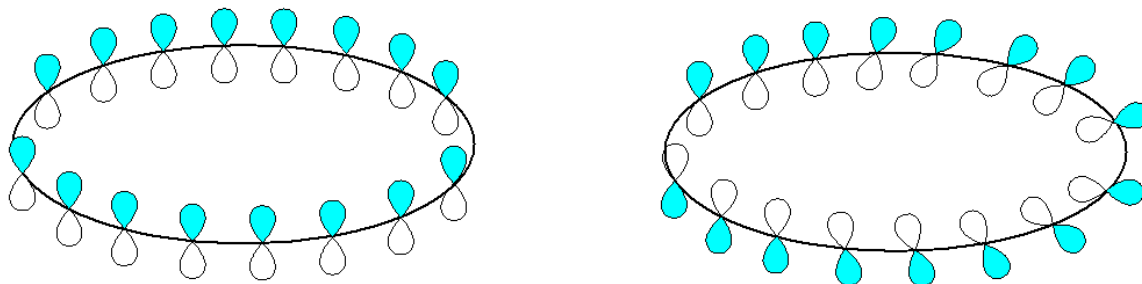
№	1	2	Всего
max	4	4	8

1. В спектре поглощения полиена



наиболее длинноволновые полосы наблюдаются при 288, 180, 144, 120, 111 и 96 нм. Используя модель «частица в ящике», определите число звеньев  $n$  в полиене и рассчитайте длину ящика. (по 2 балла за каждый вопрос)

2. Сопряжение  $p$ -орбиталей в циклических сопряженных системах может быть нормальным либо с инверсией на  $180^\circ$ , как в ленте Мёбиуса (на рисунке слева и справа, соответственно). Первый мёбиусовский полиен был получен только в 2003 году, хотя их существование предсказали значительно раньше. Среди таких полиенов есть ароматические, т.е. дополнительно стабилизированные за счет циклического сопряжения, однако они не подчиняются правилу Хюккеля ( $4n + 2$ ).



С точки зрения модели «частица на окружности», волновая функция электрона в мёбиусовском полиене подчиняется тому же уравнению Шредингера, что и в обычном случае, однако на нее налагаются другие граничные условия:  $\psi(\varphi) = -\psi(\varphi + 2\pi)$ .

В рамках модели «частица на окружности» получите выражение для уровней энергии частицы в мёбиусовском полиене и определите, каким должно быть число  $\pi$ -электронов, чтобы он был ароматическим. (3 и 1 балл за вопрос, соответственно)

**Справочная информация:**

Постоянная Планка  $\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34}$  Дж·с

Масса электрона  $m = 9.109 \cdot 10^{-31}$  кг

Скорость света  $c = 2.998 \cdot 10^8$  м/с

Уровни энергии частицы в линейном потенциальном ящике:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Решение уравнения Шредингера для частицы на окружности:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R^2} \frac{d^2 \psi(\phi)}{d\phi^2} = E \psi(\phi)$$

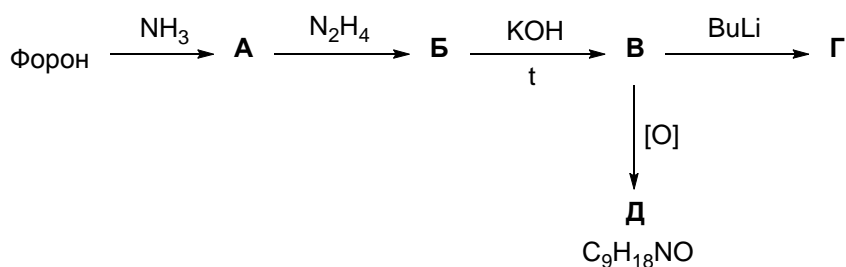
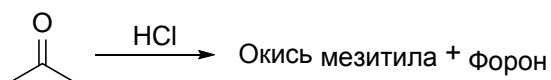
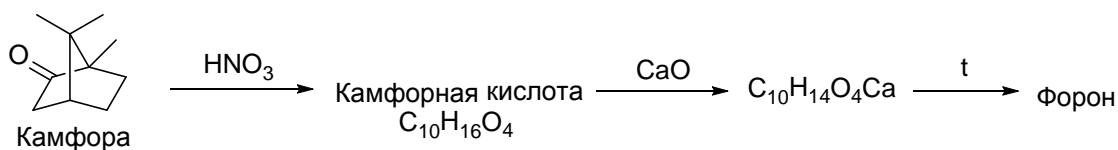
$$\psi(\phi) = C_1 \sin\left(\phi \sqrt{\frac{2mER^2}{\hbar^2}}\right) + C_2 \cos\left(\phi \sqrt{\frac{2mER^2}{\hbar^2}}\right)$$

## Неорганическая химия

В описываемом опыте к бесцветному раствору соли X (масса соли 9,5 г) постепенно прибавляли точно отвешенное количество вещества Y до образования белой массы, которая при прокаливании до 500°C дает 19,7 г белого вещества Z. Раствор соли X взаимодействует с раствором ацетата серебра, а твердый X – с концентрированной серной кислотой. Вещество Y может быть получено при действии на соль X раствором гидроксида натрия, с последующим осторожным нагреванием полученного осадка в вакууме, причем из 10,0 г X может быть получено 4,21 г Y, а для получения взятого для опыта количества Y потребуется 24,23 г X. Определите формулы веществ X, Y, Z, если известно, что в состав вещества Z входят атомы трех элементов.

### Задача по органической химии (автор Ромашов Л.В.)

В 1849 году Гердхардт и Лье-Бодарт при прокаливании кальциевой соли камфорной кислоты получили новое вещество, которое получило название форон. Другим способом получения форона является взаимодействие ацетона с газообразным хлороводородом, где форон образуется наряду с основным продуктом реакции – окисью мезитила. Важнейшим применением форона является его взаимодействие с аммиаком, приводящее к образованию соединения **А**. Далее соединение **А** взаимодействует с гидразином, давая соединение **Б**, которое при взаимодействии со щелочью при нагревании превращается в соединение **В**. При взаимодействии соединения **В** с бутиллитием образуется соединение **Г**, активно применяемое в качестве основания. В 1960 году при окислении соединения **В** Лебедев и Казарновский получили красно-оранжевые кристаллы вещества **Д**. Соединение **Д** широко применяется в органической химии, биохимии и химии полимеров.



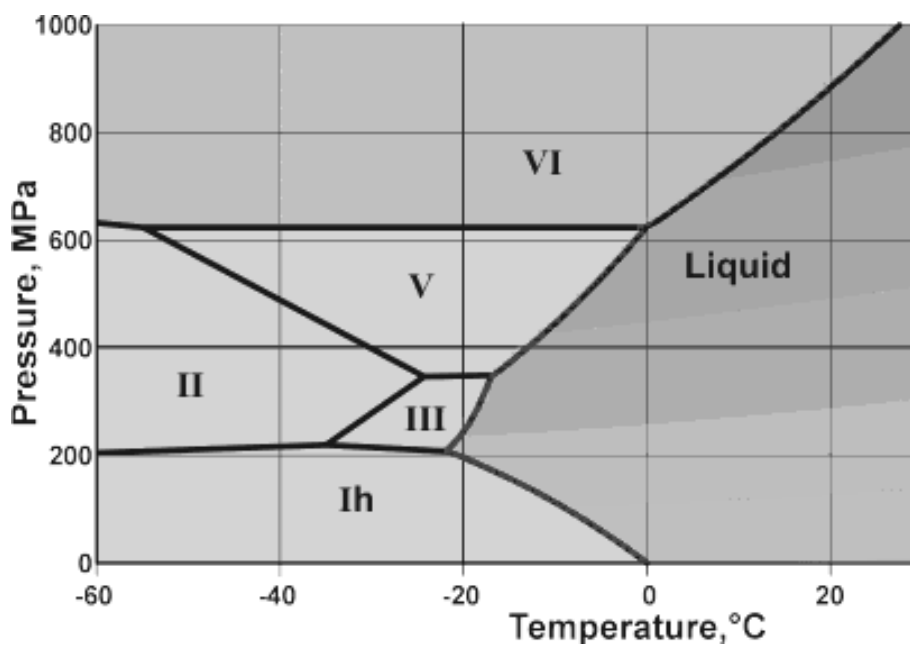
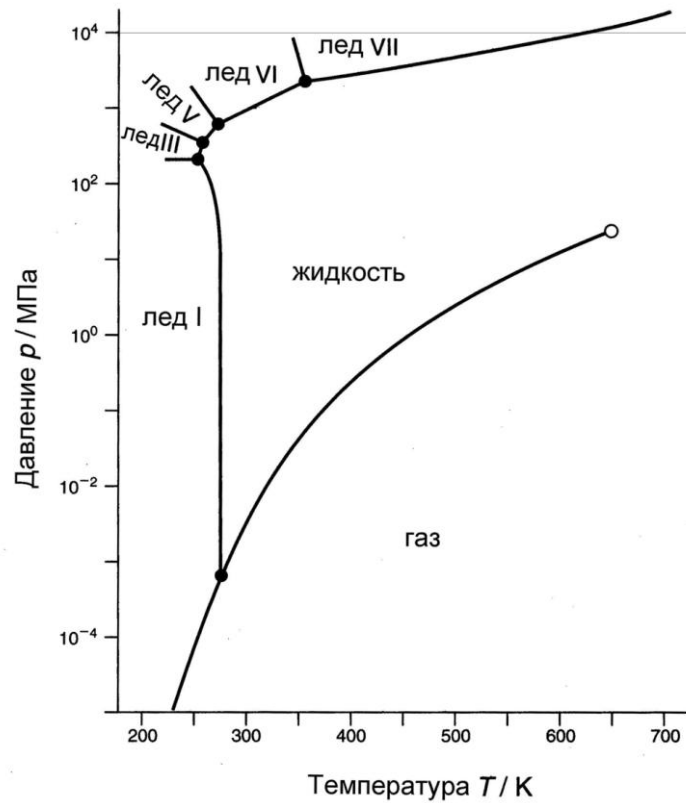
#### Вопросы:

1. Установите строение камфорной кислоты, если известно, что ее молекула содержит два асимметрических центра (4 балла).
2. Приведите строение окиси мезитила и приведите механизм его образования (4 балла).
3. Определите строение форона и веществ **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д** (12 баллов).
4. Приведите пример использования вещества **Д** в органическом синтезе, а также укажите аббревиатуру, которой обозначается вещество **Д** (2 балла).
5. В чем причина яркой окраски вещества **Д**? (2 балла)
6. Приведите 4 примера веществ, аналогичных по свойствам веществу **Г** (2 балла).

1	2(a)	2(б)	3(a)	3(б)	4	5	Σ
<b>1</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>14</b>

### Фазовые состояния воды

На рисунках изображены фрагменты фазовой диаграммы воды. Масштаб по оси ординат на верхнем рисунке – логарифмический, на нижнем – линейный.



Известны координаты некоторых тройных точек на диаграмме.

Тройная точка	Температура, °С	Давление, МПа
газ – жидк – лед I	0.01	0.00061
жидк – лед I – лед III	-21.99	209.9
жидк – лед III – лед V	-16.99	350.1
лед II – лед III – лед V	-24.30	344.3
жидк – лед V – лед VI	0.16	632.4

В тройной точке «газ – жидк – лед I» энтальпия плавления равна 6.0 кДж/моль, энтальпия испарения воды 44.9 кДж/моль.

Используя приведенные диаграммы и справочные данные, ответьте на следующие вопросы:

1. Два льда плавятся при одной и той же температуре, но при разных давлениях. Перечислите все возможные пары таких льдов.

2. а) Считая, что энтальпия плавления всех видов льда – примерно одинаковая, а плотность не зависит от температуры и давления, определите, какой из видов льда – самый тяжелый.

Самый тяжелый лед \_\_\_\_\_

Краткое объяснение:

б) Используя нижнюю фазовую диаграмму, объясните, почему можно считать, что энтальпии плавления всех видов льда – примерно одинаковые.

Краткое объяснение:



3. Рассчитайте давление насыщенного пара (в мм рт. ст.): а) надо льдом при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
б) над водой при  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

а) Расчет

$$p = \text{_____ мм рт. ст.}$$

б) Расчет

$$p = \text{_____ мм рт. ст.}$$

4. Лед VII имеет кубическую элементарную ячейку с ребром  $0.335\text{ нм}$ . Ячейка содержит две молекулы воды. Рассчитайте плотность льда VII.

Расчет

$$\rho = \text{_____}$$

5. По фазовой диаграмме оцените плотность льда  $V$ , если плотность жидкой воды при соответствующих давлениях равна  $1.15 \text{ г/см}^3$ .

Расчет

$\rho = \underline{\hspace{2cm}}$