

РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Два смешанных оксида кальция-марганца **A1** и **B1** принадлежат к гомологическому ряду, заданному формулой $\text{Ca}_{2n}\text{Mn}_2\text{O}_{3+2n}$, где n – целое число.

Восстановление оксидов **A1** и **B1** аргоно-водородной смесью при 1100°C приводит к образованию веществ **A2** и **B2**. Оба вещества являются твердыми растворами с общей формулой $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0 < x < 1$), причем значения x для **A2** и **B2** различны. Потери масс исходных навесок Δm в процессе восстановления водородом составляют:

$$\text{для } \mathbf{A1} \rightarrow \mathbf{A2} \quad \Delta m = 5.93\%;$$

$$\text{для } \mathbf{B1} \rightarrow \mathbf{B2} \quad \Delta m = 4.20\%.$$

1. Приведите формулы исходных оксидов **A1** и **B1** и продуктов их восстановления **A2** и **B2**.

2. Напишите уравнения проведенных реакций.

3. а) Приведите общую формулу любого известного Вам гомологического ряда химических соединений.

б) Какова гомологическая разность для ряда соединений $\text{Ca}_{2n}\text{Mn}_2\text{O}_{3+2n}$?

4. а) Сколько d -электронов имеет атом Mn в **A1** и **B1**?

б) Какое координационное окружение марганца следует ожидать в **A1** и **B1**?

в) Для определения степени окисления марганца в **A1** и **B1** используют следующие водные растворы: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.05 М), KI, крахмал, серная кислота (0.1 М). Приведите уравнения химических реакций, на которых основан этот метод.

5. Крайние члены ряда $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ – CaO и MnO – имеют структуру типа NaCl (кубическая гранецентрированная решетка). Раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ имеет такую же структуру, но позиции катионов заселены статистически ионами Ca^{2+} и Mn^{2+} в мольном соотношении $(1-x) : x$. Параметр элементарной ячейки a (ребро куба) при увеличении x изменяется от 4.80 \AA для CaO до 4.44 \AA для MnO в соответствии с законом Vegarda:

$$a(x) = p + k \cdot x,$$

где p и k – некоторые постоянные.

а) Рассчитайте ионные радиусы Ca^{2+} и Mn^{2+} , если ионный радиус кислорода равен 1.40 \AA .

б) Вычислите постоянные p и k .

с) На основе закона Вегарта рассчитайте значение параметра элементарной ячейки a для вещества C , принадлежащего ряду $Ca_{1-x}Mn_xO$, полученного восстановлением $Ca_2Mn_3O_8$ аргоно-водородной смесью при $1100^{\circ}C$.

д) Почему для Cr^{+2} и Fe^{2+} не удается получить твердые растворы с CaO , подобные $Ca_{1-x}Mn_xO$?

6. Плотность соединений, принадлежащих ряду $Ca_{1-x}Mn_xO$, описывается общей формулой:

$$d(x) = \frac{6.64 \cdot M_r(x)}{a^3(x)} \quad (\text{г/см}^3),$$

где $M_r(x)$ – молярная масса $Ca_{1-x}Mn_xO$ (г/моль), а $a(x)$ – параметр элементарной ячейки (Å).

а) Выразите $M_r(x)$ через переменную x и атомные массы элементов.

б) Используя коэффициенты p и k (п. 5 б) и выражение $M_r(x)$ (п. 6 а), приведите формулу для расчета $d(x)$, не содержащую других неизвестных, кроме x .

с) Рассчитайте плотность (г/см³) соединения из ряда $Ca_{1-x}Mn_xO$ с $x = 0.53$.

7. Взаимодействие между магнитными моментами ионов Mn^{2+} в $Ca_{1-x}Mn_xO$ осуществляется посредством p -орбиталей ионов кислорода, общих для двух соседних октаэдров.

а) рассчитайте магнитный момент иона Mn^{2+} в магнетонах Бора (м.Б.) по формуле:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{м.Б.}),$$

где n – число неспаренных электронов.

б) При каком максимальном значении x для данной структуры возможна ситуация, когда не будет реализовываться взаимодействие между октаэдрами MnO_6 ?

Задача 2

При радиоактивном распаде могут возникать цепочки радиоактивных изотопов, например $^{90}\text{Sr} \xrightarrow{\beta} ^{90}\text{Y} \xrightarrow{\beta} \text{X}$. Последний изотоп цепочки стабилен. Первый изотоп в цепочке называется материнским, остальные – дочерними.

1. Приведите порядковый номер и обозначение образующегося стабильного изотопа.

Обратите внимание, что период полураспада материнского изотопа ^{90}Sr составляет 28 лет, а дочернего ^{90}Y – 28 часов, т.е. $T_{1/2}$ материнского изотопа много больше дочернего. При этих условиях в процессе распада может возникать вековое равновесие.

2. Запишите уравнение векового равновесия в общем виде, полагая, что в нем участвуют i изотопов.

3. Укажите радиоактивность образца в этом случае.

4. С каким периодом полураспада будет изменяться радиоактивность образца? Укажите число.

Примите, что в момент времени $t = 0$ радиоактивность дочернего изотопа в образце также равна нулю. Со временем радиоактивность образца будет возрастать из-за накопления в нем дочернего изотопа ^{90}Y . Радиоактивность дочернего изотопа в образце изменяется по закону $a = 1 - e^{-\lambda t}$, где λ – константа распада дочернего изотопа.

5. Укажите, чему будет равна радиоактивность образца в долях от равновесной при $t = T_{1/2}$ дочернего изотопа.

6. Через сколько периодов полураспада дочернего изотопа радиоактивность образца будет отличаться от равновесной не более, чем на 10^{-3} .

7. Приведите график зависимости радиоактивности материнского изотопа от времени, если измерения проводили в течение месяца.

8. Какие величины необходимо определить экспериментально, чтобы можно было рассчитать $T_{1/2}$ материнского изотопа?

9. Приведите схему расчета.

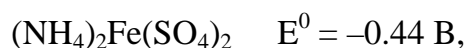
10. Через какое время после приготовления образцов целесообразно проводить измерения радиоактивности (время в часах)?

- 11.** При изготовлении ядерных реакторов применяют цирконий. Один из методов получения высокочистого металлического циркония – метод иодидного рафинирования. Процесс проводится в вакууме. Укажите формулы веществ, используемых для получения высокочистого металлического циркония.
- 12.** Сначала температуру реактора доводят до 400 °С. Приведите уравнения протекающих реакций.
- 13.** Затем проволочку из очищаемого материала нагревают примерно до 1400 °С. Укажите, каким образом.
- 14.** Какие реакции происходят при этой температуре?
- 15.** Приведите два примера веществ, очищаемых методом иодидного рафинирования.
- 16.** Как называются химические реакции такого типа?

Задача 3

Безводная средняя соль **A** (51.3% Ва и 24.0% О) является хорошим восстановителем ($E^0 = -0.39$ В) для получения чистых металлов. Для синтеза **A** в колбу с пробкой и двумя трубками помещают Ва(ОН)₂ в Н₂О, продувают азотом, вносят 0.496 г белого вещества **B** и кипятят до его полного растворения с образованием газа **C** и 30 мл 0.2 моль/л раствора соли **A**. Через раствор пропускают СО₂ для удаления избытка Ва(ОН)₂ и выделяют 1.570 г **A** с выходом 98%. Газ **C** по газоотводной трубке пропускают через воду. При этом он окисляется, а продукт окисления дает 49.50 мл $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора кислоты **D** ($K_{a1} = 7.6 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6.2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 4.2 \cdot 10^{-13}$). Кроме того, на поверхности воды наблюдаются очень редкие вспышки и образуется красная пленка изомера **B**. При нагревании **A** образуются Н₂О, **C** и соль **E** (61.2% Ва), нерастворимая в СН₃СООН, а при растворении **A** в **D** образуется кислота **F** ($K_a = 5.9 \cdot 10^{-2}$).

1. Расшифруйте вещества, если $v(\mathbf{B}) = v(\mathbf{C})$ и напишите уравнения реакций.
2. Изобразите структурные формулы **B**, **C**, **D**, **F** и аниона соли **E**. Объясните разную основность кислот **D** и **F**.
3. Выберите металлы, которые можно получить действием **A** при стандартных условиях из кислых растворов:



Вычислите E^0 реакций и напишите ионные уравнения.

4. При действии **A** на раствор CuSO₄ образуется **G** (98.46% Cu). Напишите уравнение реакции.
5. Выведите полную формулу расчета $[\text{H}^+]$ для раствора **A** в **D** и оцените рН этого раствора.
6. Приведите уравнение реакции, объясняющее вспышки и красную пленку.

РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Для титриметрического определения концентрации неорганического вещества **A** используют его взаимодействие с веществом **B**, протекающее в 0.5 М водном растворе серной кислоты. На титрование навески вещества **B** массой $m_B = 1.194$ г было израсходовано $V_{A1} = 10.0$ мл раствора вещества **A** концентрацией $C_{A1} = 20.0$ г/л. Известно, что **A** и **B** – соли калия, причем **B** окисляется пероксидом водорода в кислой среде с выделением иода.

Кроме того, раствор **A** использовали при определении чистоты препарата KBr (“химически чистый”) по следующей методике. Навеску бромида калия $m_{KBr} = 9.566$ г растворили в воде (общий объем раствора 1.000 л), отобрали оттуда аликвоту 10.00 мл, подкислили, добавили избыток раствора **A**, а выделившийся элементный бром оттитровали до помутнения стандартным раствором нитрата ртути(I) концентрацией $C_{Hg} = 0.1000$ моль/л по $Hg_2(NO_3)_2$, причем на титрование потребовалось $V_{Hg} = 4.80$ мл этого раствора.

Комбинат цветных металлов в пос. Чорукдаррон (Таджикистан) производит большое количество ванадиевых сплавов. Для контроля содержания ванадия в объектах окружающей среды в окрестностях комбината требуются чувствительные методы анализа, например каталитические. Ванадат-ион катализирует реакцию между **A** и **B** при pH 3.0, т.е. в условиях, когда в отсутствие катализатора эти вещества практически не взаимодействуют. Этот факт используют, во-первых, для снижения кислотности при титровании **A** + **B** и, во-вторых, для определения концентрации катализатора по скорости реакции между **A** и **B**.

1. Запишите уравнение реакции титрования брома солью ртути(I). Рассчитайте количество брома, выделившегося при стандартизации раствора **A**.
2. а) Что представляют собой соли **A** и **B**? Запишите уравнения реакций: между бромидом калия и **A**; между **A** и **B**; между пероксидом водорода и **B**. б) Какова массовая доля KBr в проанализированном препарате? (Считайте, что весь бромид присутствует в виде соли калия.)
3. а) Напишите уравнения реакций, объясняющих причины каталитического действия ванадия(V) в реакции между **A** и **B**. б) Рассчитайте концентрацию **B** в растворе (C_{B2}), если при титровании аликвоты $V_{B2} = 20.0$ мл в присутствии ванадата

при рН 3.0 для достижения точки эквивалентности потребовалось затратить $V_{A2} = 15.0$ мл 0.0100 М раствора **A**. **в)** Скорость реакции между **A** и **B** при анализе раствора, содержащего известную концентрацию ванадия(V) $C_{V1} = 0.1$ мг/л, составила $w_1 = 33$ усл.ед. (опыт **1**), а при анализе раствора **D** в тех же условиях (опыт **2**) скорость была $w_2 = 26$ усл.ед. Рассчитайте концентрацию ванадия C_{V2} в растворе **D**.

Задача 2

Кулонометрическое титрование – удобный метод определения веществ в растворе. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде. Количество электрогенерированного титранта пропорционально количеству затраченного электричества, и в основу расчетов может быть положен закон Фарадея. Титрование проводят, поддерживая постоянной силу тока. Для получения электрогенерированных титрантов можно использовать реакции растворителя, специально введенного реагента или, наконец, материала генераторного электрода. Конечную точку кулонометрического титрования можно определять любым способом, используемым при обычном титровании.

1. Зная произведение растворимости (ПР) галогенидов серебра: $ПР(AgCl) = 1.8 \cdot 10^{-10}$, $ПР(AgBr) = 6 \cdot 10^{-13}$ и $ПР(AgI) = 1.1 \cdot 10^{-16}$, приведите качественный вид кривых кулонометрического титрования трех растворов, содержащих: первый – Cl^- , второй – Br^- и третий – I^- , ионами Ag^+ , электрохимически генерируемыми из серебряного анода. Кривые изобразите на одном графике в координатах $p[\Gamma^-]-f$, где Γ^- – галогенид-ион, f – степень оттитрованности (отношение количества оттитрованного в данный момент галогенида к исходному его количеству), $p[\Gamma^-] = -\lg[\Gamma^-]$. Исходные молярные концентрации галогенидов во всех трех растворах одинаковы. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе вышеописанного титрования.

2. Раствор, содержащий смесь хлорида, бромиды и иодида неизвестного металла, был оттитрован в кулонометрической ячейке (серебряный анод). Для определения количества электричества, пошедшего на титрование, был использован водородно-кислородный кулонометр (основан на электрохимическом разложении воды). Кривая титрования имеет три скачка. Точки эквивалентности соответствуют времени титрования 2.0, 5.0 и 10.0 мин. Суммарный объем газа, образовавшегося в кулонометре, равен 16.8 см^3 (н.у.). Постоянная Фарадея $F = 9.65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

- a) Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах водородно-кислородного кулонометра.
- b) Какой суммарный объем газа образовался бы при использовании азотно-водородного кулонометра (основан на электрохимическом разложении водного раствора гидразина). Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.
- с) Рассчитайте концентрации Cl^- , Br^- , I^- в растворе (моль/л), если объем аликвоты, пошедшей на титрование, составил 2.0 мл. Определите катион, входящий в состав всех трех солей, если для приготовления раствора израсходовано 4.5 г соли на 100.0 мл раствора.
- d) Определите силу тока кулонометрического титрования.

Задача 3

Если к электродам, помещенным в электролитическую ячейку, приложить напряжение, через нее потечет ток. В металлических проводниках ток будут переносить электроны, а в растворе – ионы. На границе электрод – раствор ионы (или

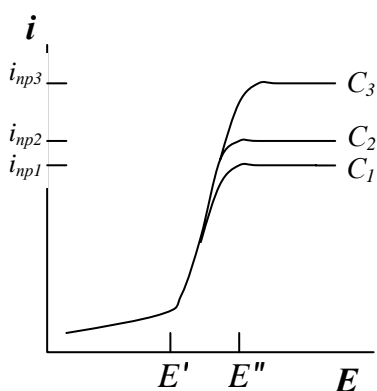


Рис. 1.

другие электрохимически активные частицы) будут восстанавливаться или окисляться, т.е. начнется электрохимическая реакция. Ток в цепи i будет определяться числом частиц, прореагировавших на электроде в единицу времени. При малых потенциалах ($E < E'$) ток будет мал, но по достижении потенциала разряда наиболее легко разряжающихся частиц E' ток резко возрастет (рис. 1). При увеличении потенциала $E > E''$ ток перестанет расти с увеличением потенциала

по причине того, что частицы не будут успевать диффундировать к электродам из объема раствора. В этом случае ток $i = i_{np}$ будет зависеть от концентрации C электрохимически активных частиц в растворе (чем выше концентрация таких частиц – $C_3 \gg C_2 > C_1$ – тем большее их количество разряжается на электроде в единицу времени, т.е. тем выше ток в цепи): $i_{np} = kC$.

Описанные явления лежат в основе метода амперометрического титрования: к ячейке, содержащей анализируемый раствор, прикладывают потенциал выше потенциала E'' хотя бы одного из участников реакции, протекающей при титровании. Например, соль цинка, содержащую электрохимически неактивные при данном

потенциале ионы Zn^{2+} , титруют гексацианоферратом(II) калия, способным окисляться при данном потенциале до $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Поскольку в ходе титрования образуется осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$, поступающие ионы титранта $[Fe(CN)_6]^{4-}$ поначалу связываются, в связи с чем ток их окисления очень мал. После достижения точки эквивалентности появляется свободный $[Fe(CN)_6]^{4-}$, что

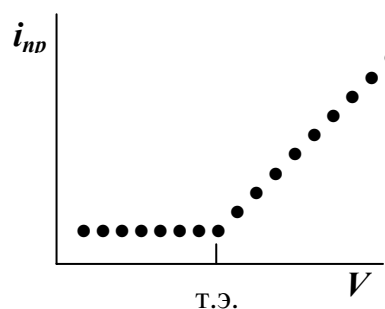


Рис. 2.

ведет к появлению на кривой восходящего участка (рис. 2): $[Fe(CN)_6]^{4-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{3-}$. Объем титранта V , соответствующий точке эквивалентности (т.э.), определяют по пересечению линейных участков кривой, показанной на рис. 2.

1. Изобразите кривую титрования раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ раствором соли цинка в координатах рис. 2 (ток i – объем титранта V).
2. Рассчитайте концентрацию цинка в титранте, если $C_{K_4[Fe(CN)_6]} = 0.0036$ М, а измеренный на переломе кривой $V_{Zn} = 2.5$ мл. Для титрования было взято 5.0 мл раствора гексацианоферрата калия.
3. Какие ионы из приведенного списка могли титровать раствором соли меди(II), если кривые амперометрического титрования имели вид, показанный на рис. 2: Sn^{2+} , Fe^{3+} , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ? Схема ячейки и потенциал были выбраны таким образом, чтобы регистрировать только ток восстановления ионов меди.

4. Имеем содержащий сульфид и оксалат калия раствор А, который предполагается титровать солью кадмия.

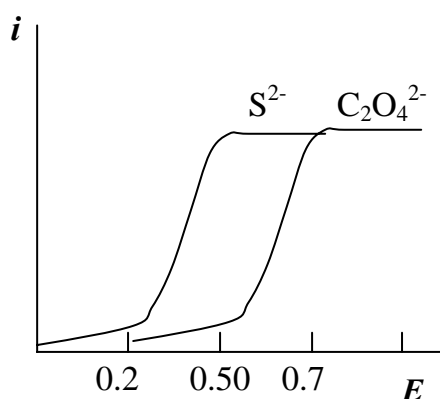


Рис. 3.

Произведения растворимости сульфида и оксалата кадмия равны $1.6 \cdot 10^{-28}$ и $1.5 \cdot 10^{-8}$, соответственно. Кривые окисления ионов S^{2-} и $C_2O_4^{2-}$ приведены на рис. 3. Кадмий в данной области потенциалов электрохимически неактивен. а) Выберите потенциал для амперометрического определения сульфида в растворе А. б) Выберите потенциал для определения суммарного содержания сульфида и оксалата.

Изобразите вид кривых титрования при выбранных потенциалах.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

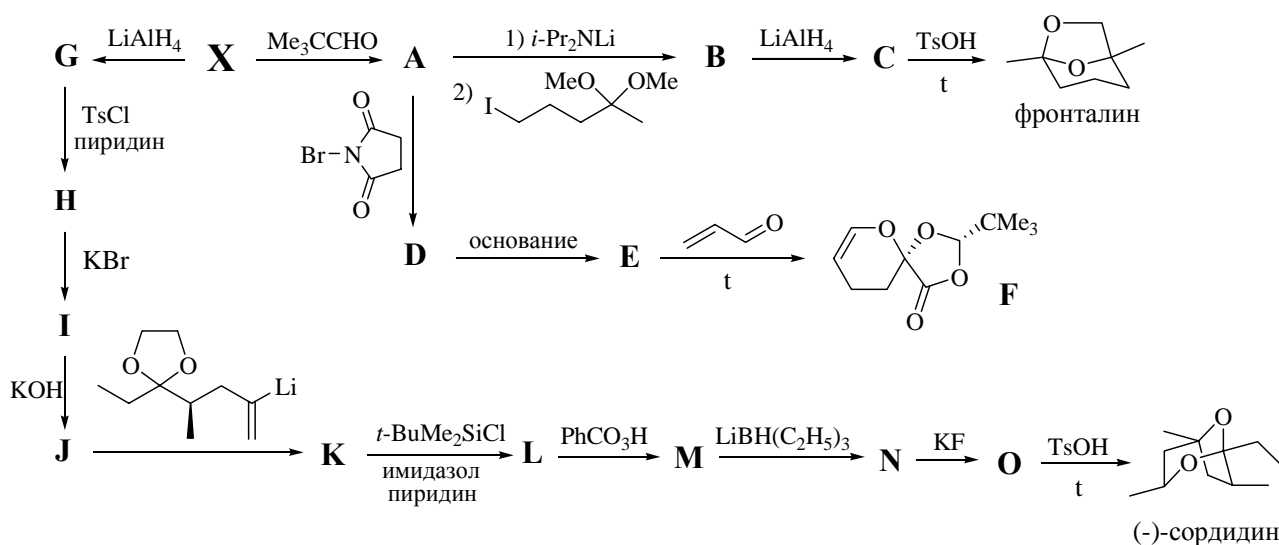
Задача 1

«X... придает квашеной капусте своеобразный острый привкус...»

X образуется также под действием ферментов, содержащихся в потовых железах человека...»

П. Эткинс. «Молекулы»

Соединение X не только является важным метаболитом в различных физиологических процессах, но и представляет собой ценное исходное вещество в синтезе природных соединений. Ниже приведена схема, по которой из X были синтезированы (-)-сординин (энантиомер феромона бананового долгоносика *Cosmopolites sordidus*), фронталин (феромон южного соснового жука *Dendroctonus frontalis*) и соединение F, которое может выступать интермедиатом в синтезе феромона оливковой мухи *Vacrocera oleae* из X.

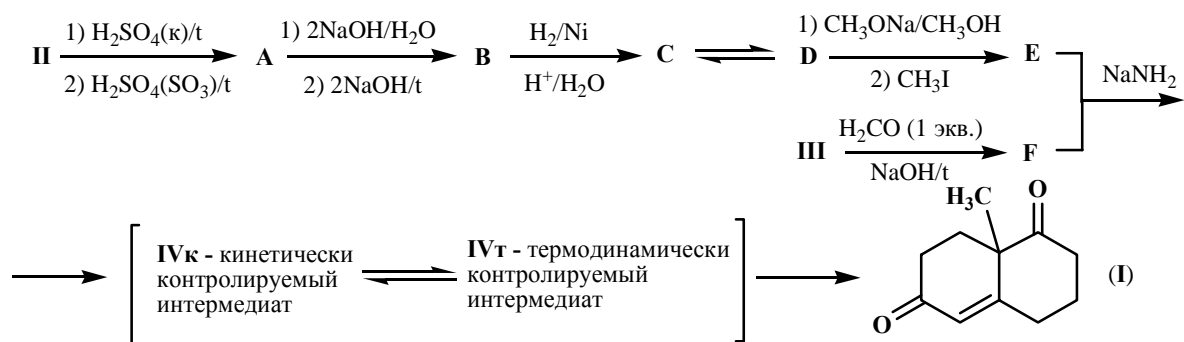


1. Расшифруйте эту схему, написав структурные формулы соединений X, A-E и G-O.

2. Приведите тривиальное название X.

Задача 2

Один из путей синтеза природных соединений группы стероидов, включающий стадию образования соединения **I** с конденсированными циклами и ангулярной группой CH_3 , представляет собой последовательность реакций:



- Расшифруйте исходные и промежуточные соединения, если **II** – углеводород ($W_C = 92.3\%$), имеющий в спектре ПМР один синглет, **III** – кислородсодержащее производное углеводорода ($W_C = 62.1\%$, $W_O = 27.6\%$), имеющее в спектре ПМР также один синглет.
- Рассмотрите механизм реакции $\text{E} + \text{F} + \text{NaNH}_2$. Какова роль NaNH_2 ? Предложите структурные формулы **IVк** и **IVт**.
- Укажите, в какой последовательности нужно смешивать **E**, **F** и NaNH_2 , чтобы выход **I** был больше?
- Приведите оптические изомеры соединения **I** и укажите их конфигурацию (R,S).
- Предложите альтернативный метод синтеза **F** из соединения **III**, диметиламина и других реагентов.
- Напишите уравнение реакции, объясняющее несоответствие ИК и ПМР спектров соединения **D** его химической структуре.
- Восстановление двойной связи соединения **I** приводит к образованию соединений **V** и **VI**. Приведите их структуры в виде конформаций кресла. Какое из этих соединений будет конформационно гибким, а какое – конформационно жестким?

Задача 3

Простейшие пятичленные гетероциклы фуран, пиррол и тиофен имеют похожие химические свойства. Однако существует вещество **X**, с которым все они взаимодействуют по-разному, в соответствии со следующей схемой:



Известно, что на титрование аликвоты ($V = 10.00$ мл) раствора, полученного растворением 0.49 г **X** в 100.00 мл воды, идет 8.70 мл раствора NaOH ($C = 0.1150$ М).

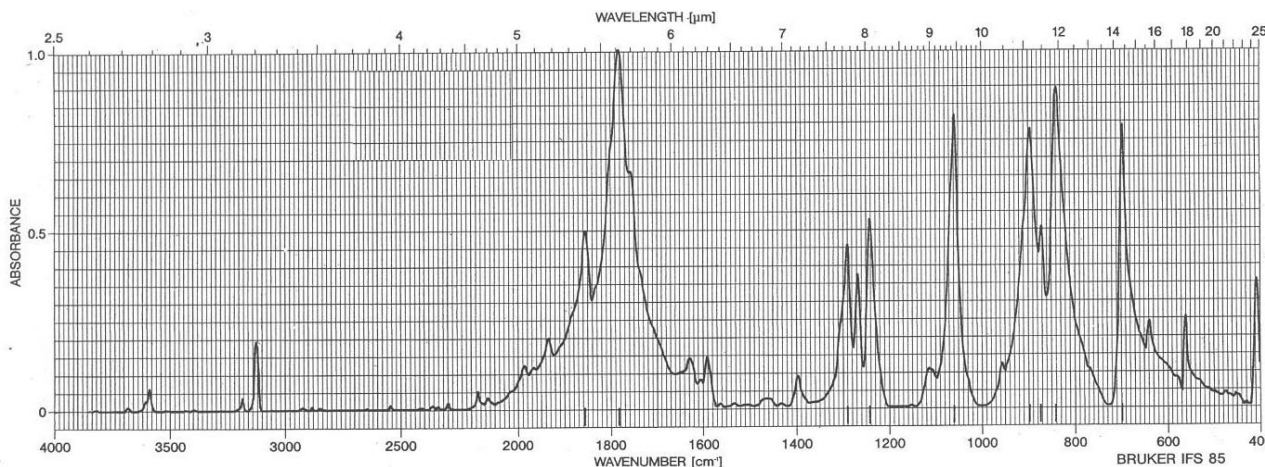


Рис.1. ИК-спектр вещества **X**

Соединение **C** получается в виде одного из двух возможных геометрических изомеров. **B** может существовать в виде двух энантиомеров, а **F** имеет два асимметрических атома углерода.

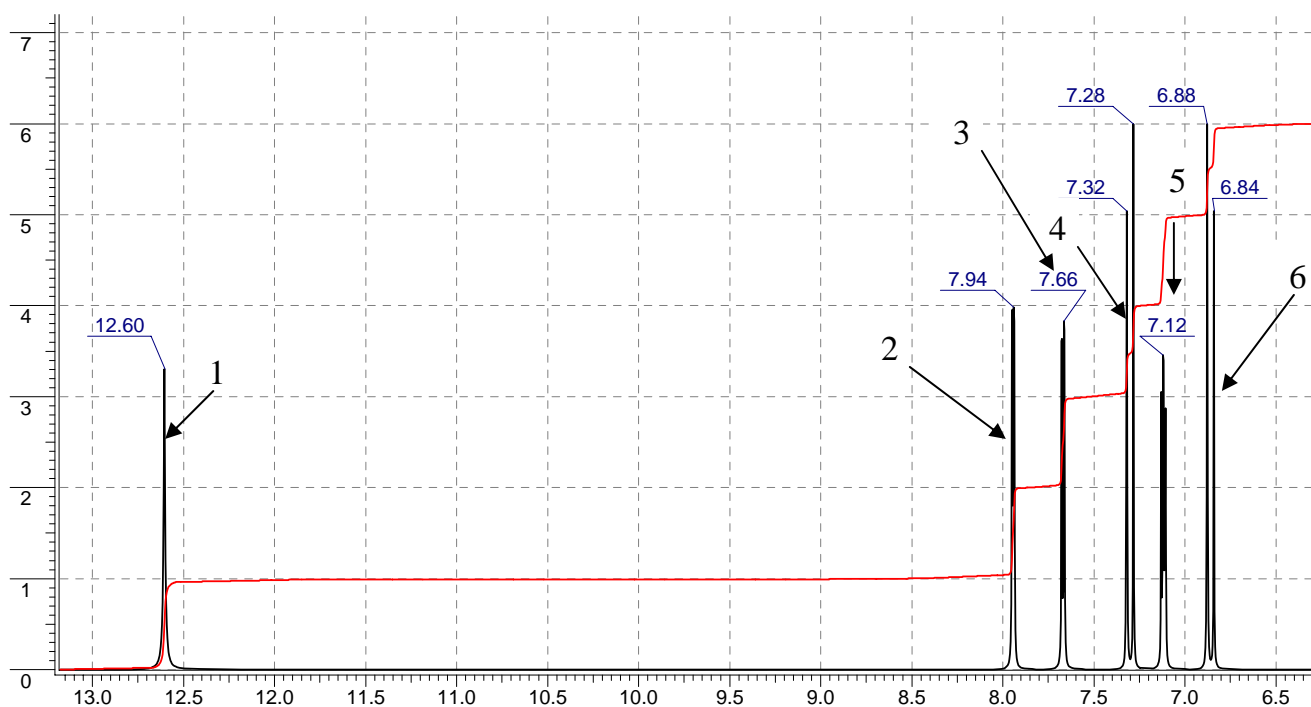


Рис.2. ПМР-спектр вещества **C**

(400 MHz, сигналы в области от 0 до 6 м.д. отсутствуют; константы спин-спинового взаимодействия $J_{2-3} = 1.15$, $J_{2-5} = 3.43$, $J_{3-5} = 5.04$, $J_{4-6} = 15.50$ Гц).

1. Расшифруйте структуру **X**. Ответ подтвердите расчетом молярной массы M_X и кратким анализом ИК-спектра.
2. Изобразите структуры соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**. Изобразите все возможные оптические изомеры **F**, используя проекции Фишера. Установите абсолютную конфигурацию асимметрических атомов (R- или S-). В виде каких изомеров образуется вещество **F**?
3. Опишите механизмы реакций (по субстрату) образования **A**, **B**, **C** и **D**. Каковы тривиальные названия реакций такого типа (кроме реакции образования **D**)? Какой катализатор следует использовать при синтезе **C**? Изменение какого свойства в ряду фуран-пиррол-тиофен отражает данная закономерность реакций этих веществ с соединением **X**?
4. Изобразите стереоизомеры **A**, которые могут образоваться в реакции фурана с **X**.

РАЗДЕЛ IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

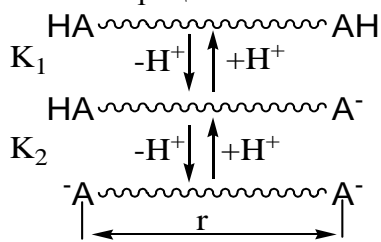
*Есть два вида науки: физика
и коллекционирование бабочек.*

Эрнест Резерфорд

Кислотные свойства двухосновных кислот хорошо описываются в рамках следующей модели:

Термодинамическое описание		
Процесс	ΔS_i	ΔH_i
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> K_1 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{AH}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\downarrow -\text{H}^+$ $\uparrow +\text{H}^+$ </div> </div>	$-R \ln(\Omega_1/\Omega_0)$ $+ \text{const}_1$	$\Delta H_{\text{дисс}}$ ($\Delta H_{\text{дисс}} = \text{const}_2$)
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> K_2 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^-$ </div> <div style="text-align: center;"> $\downarrow -\text{H}^+$ $\uparrow +\text{H}^+$ </div> </div>	$-R \ln(\Omega_2/\Omega_1)$ $+ \text{const}_1$	$\Delta H_{\text{дисс}} + \Delta H_{\text{кулон}}$ $\Delta H_{\text{кулон}} = N_A \cdot e^2 / (4\pi\epsilon_{\text{aq}}\epsilon_0 r)$

Схема происходящих процессов:



Здесь Ω_j – число эквивалентных состояний молекулы (иона) с зарядом $-j$;
 $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\epsilon_{\text{aq}} = 83$; $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $\pi \approx 3.1416$;
 $R = 8.314$ Дж/(моль·К);

$$\Delta G_i = -RT \cdot \ln(K_i) = \Delta H_i - T \cdot \Delta S_i$$

1. Рассмотрим двухосновную кислоту с невзаимодействующими кислотными группами (КГ), т.е. случай бесконечно большого расстояния r . Учитывая лишь ΔS_1 и ΔS_2 , связанные с числом состояний: одна КГ диссоциирована и две КГ диссоциированы, вычислите точное значение отношения $(K_1/K_2)_{r \rightarrow \infty}$.
2. Вычислите расстояние между зарядами в анионе S^{2-} при 25°C , если $(K_1/K_2)_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-7}$, учитывая энтропийную (п. 1) и энтальпийную (условие) составляющие ΔG .
3. Какова структурная формула соединения состава $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, для которого отношение K_1/K_2 меньше, чем рассчитанное в п. 1? Нарисуйте структуры анионов, объясняющие этот факт.
4. *Цис*- и *транс*-изомеры кислоты с брутто-формулой $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ имеют K_1/K_2 , равные $10^{-4.31}$ и $10^{-1.36}$ соответственно. Изобразите диссоциированные формы этих кислот. Укажите структурные особенности, вызывающие столь значительное различие $(K_1/K_2)_{\text{цис}}$ и $(K_1/K_2)_{\text{транс}}$.
5. Диметилвые эфиры этих кислот подвергаются необратимому двухстадийному щелочному гидролизу с константами скорости k_1 и k_2 до соответствующих дианионов.

Величины $\ln(k_1/k_2)$ для цис- и транс-изомеров имеют разные знаки. Предложите механизмы гидролиза изомеров, объясняющие такие знаки $\ln(k_1/k_2)$.

6. На рисунке представлена кривая кислотно-основного титрования ДНК, состоящей из С-G звеньев.

а) объясните расхождение кривых (гистерезис) кислотного и основного титрований.

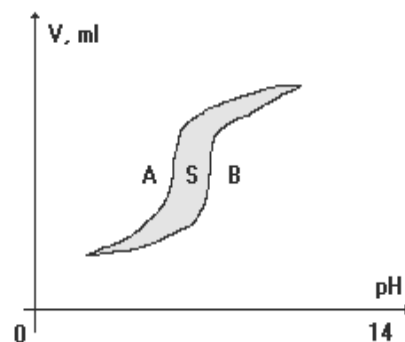
б) какая из кривых соответствует титрованию кислотной, а какая – основной форм ДНК?

в) произойдут ли какие-нибудь изменения:

1) с площадью петли гистерезиса S,

2) с положением кривых A и B,

при замене в исходной ДНК всех звеньев С-G на А-Т (взаимодействие в паре С-G осуществляется посредством трех водородных связей, а в случае А-Т – двух)?



Задача 2

Жемчуг – один из красивейших самоцветов. С древних времен его ценят за нежные переливы цвета и загадочный внутренний свет.

Существует легенда о том, что когда начинается теплый тропический ливень, и первые капли дождя ударяются о поверхность воды, из глубин океана поднимаются к поверхности жемчужницы, открывают створки и ловят всего одну каплю, а затем опускаются на дно; там, в глубине моря, и вырастает из капель восхитительный перл. На самом деле жемчужина состоит из ядра, основной части и оболочки. Основная часть жемчужины представляет собой кристаллы *арагонита* различной формы (в основном близкой к шарообразной), прикрепленные к ядру жемчужины (или другому кристаллику арагонита). Парадокс заключается в том, что из двух кристаллических модификаций CaCO_3 (кальцита и арагонита) при стандартных условиях наиболее устойчив кальцит. Попробуем понять, почему жемчуг состоит из арагонита. Предположим, что:

- образование кристалла не зависит от ядра жемчужины;
- форма кристалла – шарообразная;
- растворимость веществ меняется с температурой линейно;

– легкость образования кристалла определяется легкостью образования критического зародыша (т.е. новой частицы, в которой химический потенциал совпадает с химическим потенциалом в растворе $\mu_x = \mu_k$);

– в свою очередь работа образования критического зародыша определяется суммой работы образования новой поверхности и химической работы, связанной с изменением фазового состояния:

$$\Delta w_{нов} = \sigma \cdot S, \quad \Delta w_{хим} = \frac{V_{крист}}{V_m} \cdot (\mu_v - \mu_x),$$

где S – площадь поверхности; σ – поверхностное натяжение в системе кристалл – раствор; $V_{крист.}$ – объем кристалла; V_m – молярный объем; μ_v – химический потенциал вещества в растворе; μ_x – химический потенциал раствора при пересыщении;

$$\Delta\mu = \mu_x - \mu_v = RT \ln\left(\frac{c_x}{c_v}\right),$$

где c_x и c_v – концентрации пересыщенного и насыщенного раствора соответственно.

1. Назовите процессы, протекающие при растворении CaCO_3 .
2. Рассчитайте концентрацию ионов CO_3^{2-} (моль/л) при условии, что $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 0.008$ моль/л, $\text{pH} = 8.2$, а $\text{p}K_{a2} = 10.33$ для угольной кислоты.
3. Рассчитать растворимость кальцита и арагонита при $t = (90^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C})$ при условии, что растворимость линейно зависит от обратной температуры.

	25 °C	100 °C
Растворимость кальцита (моль/л)	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$1.78 \cdot 10^{-4}$
Растворимость арагонита (моль/л)	$1.53 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-4}$

4. Рассчитать концентрацию насыщенного раствора карбоната кальция в морской воде при условии, что для угольной кислоты $\text{p}K_{a1} = 6.37$, $\text{p}K_{a2} = 10.33$, $\text{PP}(\text{CaCO}_3) = 2.8 \cdot 10^{-8}$, и все карбонат-ионы образовались из карбоната кальция. Концентрацию насыщенного раствора будем считать постоянной.
5. Рассчитайте с точностью до четвертого знака отношение радиусов критического зародыша r кальцита/арагонита при $t = (20^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C})$ (летом и зимой).
6. Рассчитайте с точностью до четвертого знака отношение энергий образования критического зародыша кальцита/арагонита при $t = (20^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C})$ при условии, что плотности и коэффициенты поверхностного натяжения для этих кристаллов равны.
7. Нарисуйте графики зависимостей $\Delta\omega_{обр}$ от r качественно при $\Delta\mu = 0$ и при $\Delta\mu \neq 0$.

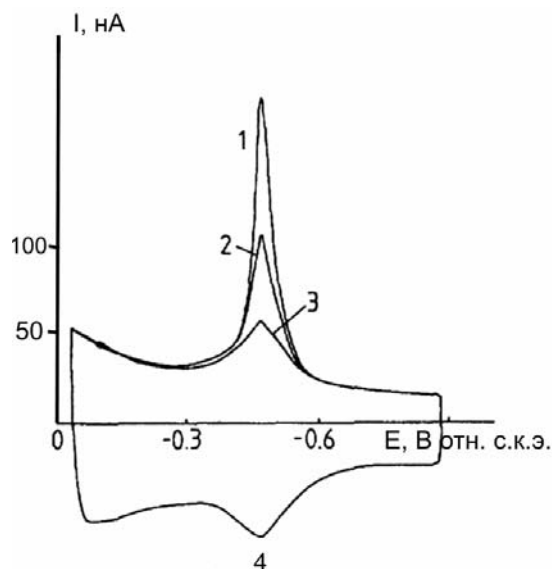
Задача 3

Лизоцим – небольшой (15 кДа) глобулярный белок, содержащийся в слезной жидкости и яичном белке. Он является антибактериальным агентом, катализируя гидролиз полисахарида, входящего в состав клеточных стенок бактерий. Лизоцим способен к окислительно-восстановительным превращениям, так как его молекула содержит четыре дисульфидных мостика.

1. Напишите полуреакцию восстановления дисульфидной связи между остатками цистеина. Укажите все атомы, входящие в аминокислотные остатки, участвующие в процессе.

Для изучения механизмов подобных электрохимических превращений используется метод циклической вольтамперометрии, в котором измеряется зависимость постоянного тока от циклически изменяемого потенциала. Как правило, зависимость потенциала от времени – линейная, т.е. он равномерно увеличивается от минимального до максимального значения, а затем так же равномерно уменьшается. При протекании полуреакции число переносимых электронов увеличивается, ток растет и на кривой появляются характерные пики. Из полученных кривых можно определить электродный потенциал полуреакции.

На рисунке представлена типичная вольтамперограмма, полученная при рН=5.00 на капающем ртутном электроде (запись кривой осуществляется по часовой стрелке). Кривые, соответствующие 1-му, 2-му, 3-му прохождению, отмечены соответствующими цифрами. Потенциал приведён относительно нормального каломельного электрода ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, $E^\circ = +0,268 \text{ В}$).



2. Каломельный электрод является:

- Электродом сравнения
- Вспомогательным электродом
- Рабочим электродом?

3. Напишите уравнение полуреакции, протекающей на каломельном электроде.

4. Какие из пиков 1, 2, 3, 4 на рисунке соответствуют окислению («катодные пики»), а какие – восстановлению субстрата («анодные пики»)?

5. Какую физическую величину можно определить:

а) при непосредственном интегрировании экспериментальной кривой;

б) после деления величины из пункта а) на скорость развёртки (т.е. скорость изменения потенциала)?

Было найдено, что при окислении субстрата через 1 см^2 поверхности электрода протек заряд $Q_{\text{катодный}} = 1.80 \cdot 10^{-6}$ Кл, а при восстановлении – заряд $Q_{\text{анодный}} = 1.72 \cdot 10^{-6}$ Кл.

6. Разные значения, получаемые для катодного и анодного пиков, могут быть объяснены (выберите один вариант ответа):

а) Ошибкой эксперимента

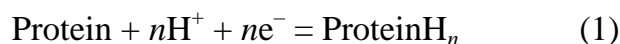
б) Поляризацией электрода

с) Деполяризацией электрода

д) Сорбцией/десорбцией продукта и/или реагентов.

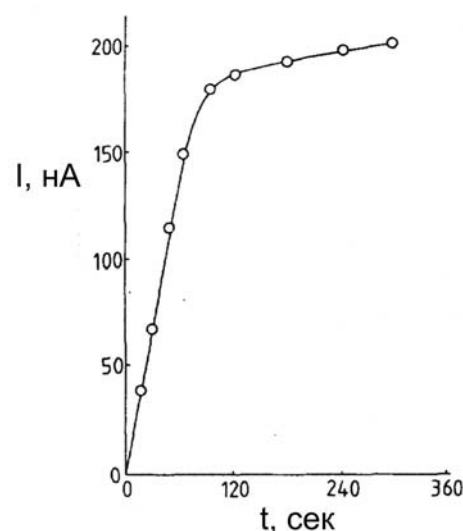
е) Протеканием побочных химических процессов?

В простейшем случае полуреакция восстановления может быть представлена как



7. Выведите зависимость n от $Q_{\text{катодный}}$ и S (эффективной площади, занимаемой одной молекулой на электроде). Рассчитайте n для данной полуреакции, если $S = 2000 \text{ \AA}^2$, а постоянная Фарадея $F = 96500 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$. Сколько дисульфидных связей восстанавливается?

Уравнение (1) не объясняет тот факт, что величина пика с течением времени изменяется. Была проведена серия экспериментов, в ходе которых ртутный электрод перед началом измерения выдерживали в контакте с раствором фермента в течение времени t . Была найдена зависимость тока $I_{\text{катодный}}$, соответствующего пику 1, от t (первое прохождение) – см. рисунок.



8. Напишите систему не менее, чем из трех полуреакций, которая объясняла бы:

а) наблюдаемую зависимость тока $I_{\text{катодный}}$

б) отсутствие подобной зависимости для $I_{\text{анодный}}$.

РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

Порфирины входят в состав важных биологических молекул: гемоглобина, миоглобина и пероксидазы. Порфирины представляют собой циклические соединения, образованные четырьмя пиррольными кольцами, связанными между собой метильными мостиками. Порфирины способны образовывать комплексы с ионами металлов, примером чего служат железопорфирины, и в частности гем, входящий в состав перечисленных выше биомолекул. Структура гема приведена на рис. 1.

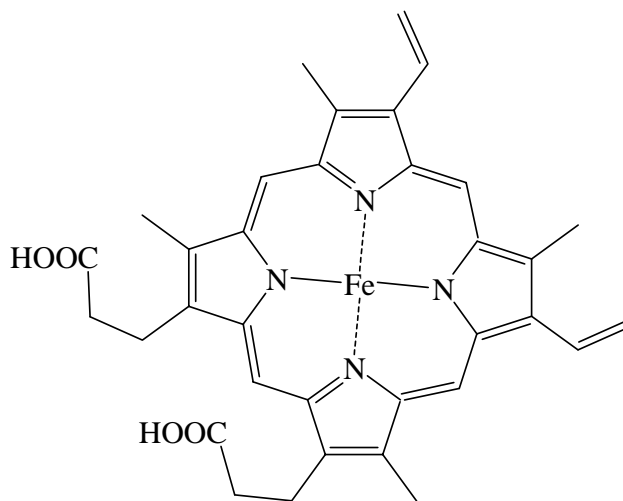
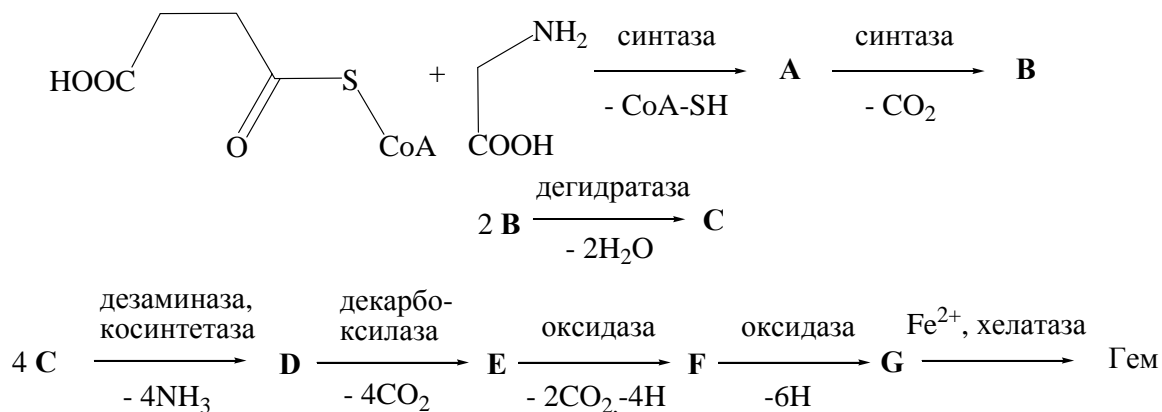


Рис. 1.

Хотя многие детали биосинтеза порфиринов не ясны, достоверно установлены основные исходные и промежуточные соединения, а также ферменты, катализирующие биосинтетические стадии. Исходными веществами являются сукцинил-кофермент А (сукцинил-СoА) и аминокислота глицин. Ниже приведены основные этапы биосинтеза гема – комплекса протопорфирина IX с железом:



где CoA-SH – свободная форма кофермента А.

1. Изобразите формулы соединений А – G. Учтите, что:

- CO₂, высвобождающийся из соединения А, происходит из глицина;
- соединение В содержит свободную аминогруппу;
- фермент косинтетаза является изомеразой, катализирующей внутримолекулярное перемещение заместителей;

– при установлении строения соединений А-G примите во внимание, что в результате приведенных выше реакций образуются только приведенные на схеме

вещества.

Из схемы видно, что при превращении **В** в **С** выделяется две молекулы воды.

2. Какая часть (в %) выделившихся молекул H_2O будет содержать ^{18}O , если в реакцию вступает сукцинил-СоА, меченный ^{18}O по кислороду тиоэфирной группы?

3. Каково будет соотношение **Д** к **Н** в выделяющейся воде, если в реакцию вступает глицин, содержащий $-\text{ND}_2$ -группу (при этом **Д** присутствует только в аминогруппе)?

Гем входит в состав пероксидазы – фермента, катализирующего окислительно-восстановительные реакции с участием пероксида водорода и ряда других гидропероксидов. В настоящее время описаны пять форм пероксидазы:

Н – нативный фермент, содержащий Fe(III) ;

И – фермент, содержащий порфириновое кольцо в виде π -катион-радикала и феррильную группу (Fe=O);

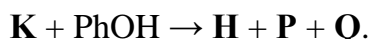
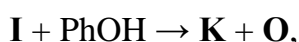
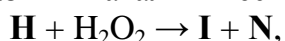
К – фермент, содержащий порфириновое кольцо в виде, представленном на рис. 1, и феррильную группу;

Л – фермент, содержащий Fe(II) ;

М – оксипероксидаза, образующаяся при присоединении молекулярного кислорода к форме **Л**.

4. Укажите количество *d*-электронов у железа в формах пероксидазы **Н** – **М**.

Ниже приведен пероксидазный каталитический цикл:



5. Изобразите соединения **Н** – **Q**.

Данные о синтезе формы **Л** в живых организмах противоречивы. Однако в лабораторных условиях форма **Л** может быть получена при обработке другой формы пероксидазы восстановителем, например, тиосульфат-анионом.

6. В листе ответов закончите уравнение синтеза формы **Л**.

Форма **М** может быть получена тремя путями: при взаимодействии различных форм пероксидазы с кислородом, пероксидом водорода и супероксид-анион-радикалом.

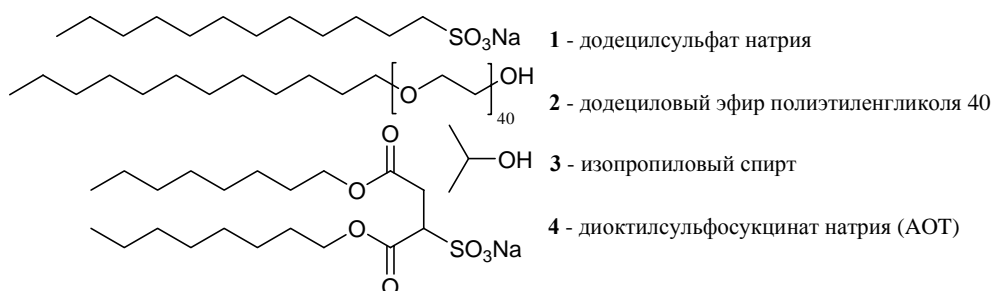
7. Запишите уравнения реакций образования формы **М** с использованием перечисленных выше реагентов.

Задача 2

Свойства любого тела, как жидкого, так и твердого, в значительной мере определяются свойствами его поверхности. Молекулы, находящиеся в приповерхностном слое, вовлечены в те же взаимодействия, что и молекулы этого вещества, находящиеся в объеме, но лишь с одной из сторон. С другой они взаимодействуют с молекулами вещества другой фазы. В результате нескомпенсированности межмолекулярных взаимодействий молекулы, находящиеся на поверхности, обладают избыточной энергией, называемой поверхностной.

1. В каком из приведенных в листе ответов случаев избыточная энергия молекул жидкости в приповерхностном слое на границе жидкость – газ будет выше?
2. В каком из приведенных в листе ответов случаев избыточная энергия молекул в приповерхностном слое на границе жидкость – жидкость будет выше?

Соединения, понижающие поверхностную энергию на межфазных границах, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Эти соединения содержат, как правило, два разделенных фрагмента, один из которых – полярный, а другой – неполярный. Добавление этих веществ в водный раствор приводит к тому, что, растворяясь в объеме, они проявляют склонность к адсорбции на поверхности раздела фаз, причем полярные группы обращены в сторону полярной фазы, а неполярные фрагменты – в сторону неполярной фазы. Ниже приведены формулы некоторых ПАВ.



3. Расположите ПАВ, приведенные на рисунке, в порядке убывания их склонности к адсорбции на поверхности раздела фаз.

При растворении в воде ПАВ склонны к самоассоциации, поскольку взаимодействие неполярных фрагментов с водой невыгодно с термодинамической точки зрения. Молекулы ассоциируют друг с другом, стремясь уменьшить суммарную площадь поверхности контакта неполярных фрагментов с водой. Поскольку ассоциаты стабилизируются гидрофобными и Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между молекулами ПАВ, наиболее стабильны будут ассоциаты,

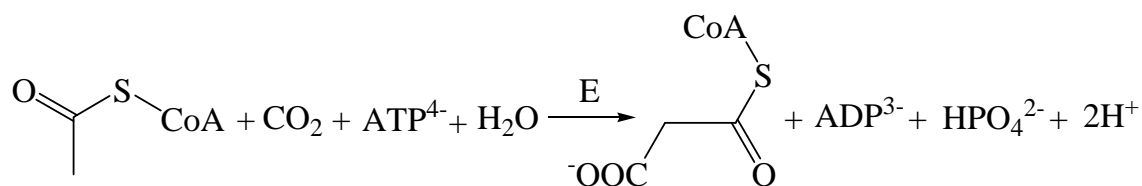
геометрия которых обеспечивает максимально плотную упаковку. В зависимости от структуры молекулы ПАВ, в растворе могут образовываться сферические частицы (называемые мицеллами), цилиндрические и даже дискообразные ассоциаты.

4. Ассоциаты какой формы будут образовывать в водной среде додециловый эфир полиэтиленгликоля 20 (аналог соединения 2, степень полимеризации полиэтиленоксидного блока 20) и АОТ (соединение 4).

Способность ПАВ уменьшать поверхностную энергию проявляется и при внесении их в системы, содержащие два несмешивающихся растворителя. В этом случае ПАВ адсорбируется на границе раздела фаз. Если такую систему перемешать, то образуется эмульсия. В отсутствие ПАВ эмульсии расслаиваются: увеличение поверхности с избыточной энергией неблагоприятно с точки зрения термодинамики. Если же в системе присутствует ПАВ, то энергия на межфазной границе снижается, а стабильность эмульсии возрастает. Чем эффективнее ПАВ адсорбируется на поверхности раздела фаз, тем стабильнее образующаяся эмульсия.

5. В каком из приведенных в листе ответов случаев стабильность эмульсии гексана в воде будет выше?

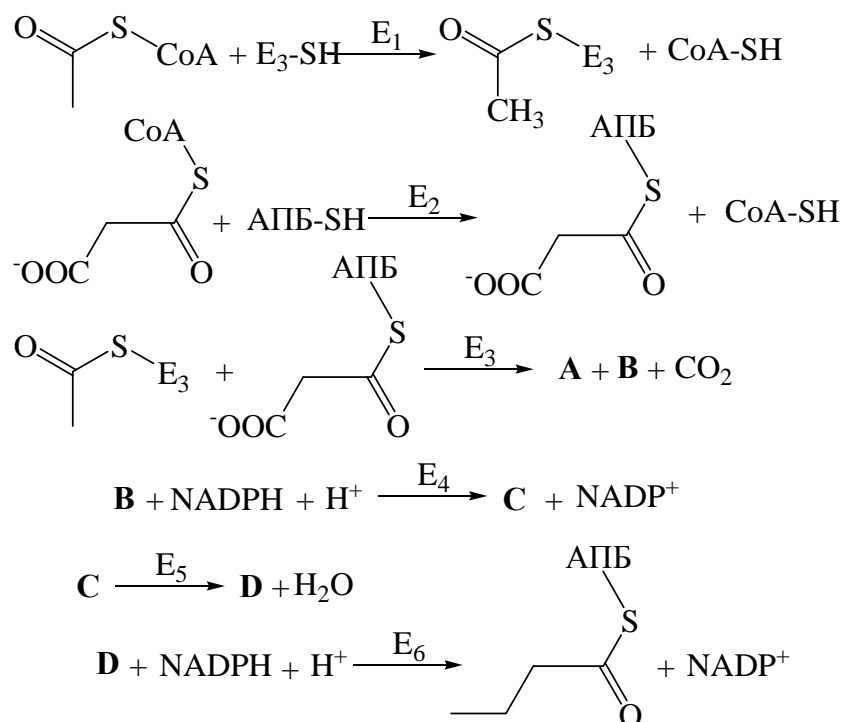
Мембраны живых клеток также состоят из природных ПАВ – липидов, одним из компонентов которых являются остатки жирных кислот. Синтез жирных кислот в организме представляет собой последовательное присоединение двухуглеродных фрагментов к растущей цепи, однако этому предшествует стадия образования малонил-СoА:



где E – ацетил-СoА-карбоксилаза; CoA – кофермент А; АТР и АDР – аденозин-трифосфат и аденозин-дифосфат соответственно.

Синтазный комплекс жирных кислот бактерий состоит из ацил-переносящего белка (АПБ), с которым связаны промежуточные соединения, и шести последовательно действующих ферментов: E₁ – трансфераза, переносящая ацильные группы, E₂ – трансфераза, переносящая малонильные группы, E₃ – синтаза, E₄ – редуктаза, E₅ – дегидратаза, E₆ – редуктаза. АПБ и E₃ содержат по одной SH-группе. Один биокаталитический цикл, приводящий к удлинению растущей цепи на два

атома углерода, включает шесть стадий (NADPH и NADP⁺ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотид-фосфата соответственно).



Далее в действие снова вступает E₁, который переносит продукт реакции, катализируемой E₆, на SH-группу E₃ и цикл повторяется снова и снова.

6. Приведите формулы соединений A – D.

Для установления механизма данных реакций в живой клетке использовали бактериальные клетки и меченые исходные реагенты в различных условиях.

7. В каких положениях пальмитиновой кислоты будет обнаружена метка, если в систему добавили (изобразите структуру образующейся пальмитиновой кислоты):

a. полностью меченный по углероду ацетил-СоА?

b. следовые количества полностью меченного по углероду ацетил-СоА в присутствии избытка немеченого малонил-СоА?

8. Приведите формулу пальмитиновой кислоты с указанием атомов дейтерия, если в качестве субстрата использовать:

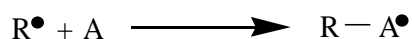
a. следовые количества полностью меченного дейтерием ацетил-СоА и избыток немеченого малонил-СоА?

b. немеченый ацетил-СоА и избыток полностью меченного дейтерием малонил-СоА?

Задача 3

Самым распространенным типом полимеризации является радикальная, основные стадии которой – инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передача цепи.

В общем виде реакцию инициирования радикальной полимеризации можно записать следующим образом:



где **R** – радикал, **A** – мономер.

Инициирование полимеризации производится свободными радикалами, которые образуются, например, при термическом распаде инициаторов или в результате окислительно-восстановительных реакций.

1. Напишите реакции образования свободного радикала в водной среде при использовании в качестве инициатора:

1.1. дибензоилпероксида (ДБП);

1.2. пары персульфат-анион – дисульфит-анион (ПС-ДС).

Рассмотрим процесс полимеризации акриловой кислоты. При инициировании активная частица R^\bullet присоединяется к мономеру, образуя новый радикал $R-A^\bullet$. К образовавшемуся соединению последовательно присоединяются молекулы мономера, причем растущая цепь остается все время активированной. С данной реакцией роста цепи может конкурировать реакция передачи цепи на соединения, присутствующие в системе, в частности, на мономер.

2. Для полимеризации акриловой кислоты напишите структурные формулы продуктов следующих реакций:

2.1. димерного радикала и мономера при отсутствии передачи цепи (инициатор ДБП);

2.2. димерного радикала и мономера при отсутствии передачи цепи (инициатор ПС-ДС);

2.3. димера и радикала при передаче цепи с димерного радикала на мономер (инициатор ДБП);

2.4. димера и радикала при передаче цепи с димерного радикала на мономер (инициатор ПС-ДС).

Обрыв растущей цепи происходит при взаимодействии двух радикалов, причем различают два механизма обрыва: соединение радикалов (рекомбинация) и диспропорционирование радикалов.

3. Напишите структурные формулы продуктов реакций обрыва цепи, образующихся:

3.1. при рекомбинации димерного радикала акриловой кислоты (инициатор ДБП) и свободного радикала, образовавшегося из ДБП;

3.2. при диспропорционировании двух димерных радикалов акриловой кислоты (инициатор ПС-ДС).

Для радикальной сополимеризации характерны те же стадии, что и для радикальной полимеризации. Модель «концевого звена» базируется на предположении, что активность радикалов роста определяется лишь типом концевого звена. Тогда при сополимеризации двух мономеров надо учитывать четыре элементарные реакции роста:

Реакция роста	Скорость реакции роста
$R_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} R_{11}^*$	$k_{11}[R_1^*][M_1]$
$R_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} R_{12}^*$	$k_{12}[R_1^*][M_2]$
$R_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} R_{21}^*$	$k_{21}[R_2^*][M_1]$
$R_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} R_{22}^*$	$k_{22}[R_2^*][M_2]$

где M_i – мономер i -ого типа; R_i , R_{ii} и R_{ji} – макрорадикалы, оканчивающиеся звеном M_i , а k_{ij} – константа скорости присоединения M_j мономера к радикалу R_i .

4. Запишите выражения для скорости убыли мономеров при сополимеризации.

Рассмотрим квазистационарное состояние, когда концентрации радикалов R_1^* и R_2^* постоянны, т.е. скорости перекрестного роста цепи равны между собой:

$$k_{12}[R_1^*][M_2] = k_{21}[R_2^*][M_1] \quad (1)$$

Для начальных стадий превращения справедливо положить концентрации мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ величинами постоянными. Обозначим соотношения констант скоростей следующим образом:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}.$$

Так называемые константы сополимеризации r_1 и r_2 представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному радикалу «своего» и «чужого» мономеров и зависят от химической природы реагирующих мономеров.

Обозначим через f_1 и f_2 мольные доли сомономеров M_1 и M_2 в исходной смеси, а через F_1 и F_2 – мольные доли звеньев m_1 и m_2 в сополимере:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]} \quad (2)$$

Для рассматриваемого нами случая реакции радикальной сополимеризации справедливы следующие зависимости:

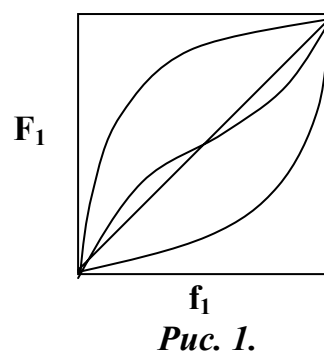
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad F_2 = \frac{r_2 f_2^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3)$$

На Рис.1 приведена диаграмма состав мономерной смеси – мгновенный состав сополимера для различных соотношений активностей мономеров (мгновенный состав – состав в определенный момент времени в процессе сополимеризации).

Форма кривых на диаграмме зависит от значений r_1 и r_2 . Возможны следующие случаи:

- 1) $r_1 = r_2 = 1$, 2) $r_1 > 1, r_2 < 1$,
- 3) $r_1 < 1, r_2 > 1$, 4) $r_1 < 1, r_2 < 1$.

5. Соотнесите случаи 1-4 с кривыми на диаграмме (пронумеруйте кривые в Листе ответов).



В таблице приведены константы сополимеризации для некоторых пар мономеров.

	M_1	M_2	r_1	r_2
1	Акрилонитрил	хлоропрен	0.01	6.07
2	Метилметакрилат	1,3-бутадиен	0.25	0.75
3	Метилакрилат	винилхлорид	9.00	0.08
4	Стирол	Малеиновый ангидрид	0.01	0.00
5	Стирол	1,3-бутадиен	0.80	1.40
6	Стирол	винилацетат	55.00	0.01

6. Поставьте крестики в ячейках напротив правильных диаграмм, приведенных в листах ответов. Учтите, что будет оцениваться Ваш выбор по каждому варианту.

7. Для каких пар мономеров из таблицы можно получить сополимер, мгновенный состав которого (образующийся в узком интервале конверсий) равен составу смеси сомономеров?