Задача 1.

В конце XIX века благодаря работам Бугера, Ламберта и Бера был открыт основной закон светопоглощения:

$$A = \varepsilon l c,$$

где c – концентрация вещества, l – толщина светопоглощающего слоя, A – оптическая плотность раствора, ε – молекулярный коэффициент поглощения. Как было установлено позже, если в растворе присутствует несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность равна сумме вкладов каждого из компонентов:

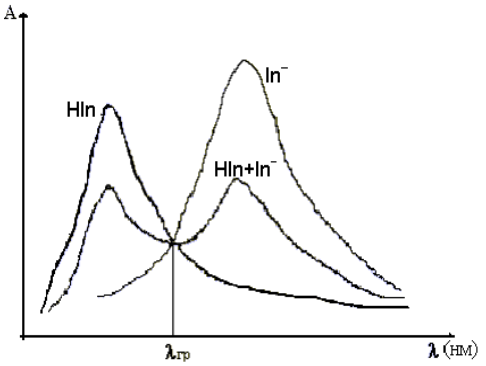
$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \ldots$$

Изменение окраски индикатора основано на переходе его из одной окрашенной формы в другую:

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^{--}$$

Это можно использовать для спектрофотометрического определения константы кислотности индикатора (K_{HIn}). Ниже приведены результаты измерения оптической плотности раствора метилового оранжевого ($c^0 = 1.80\times10^{-5}$ М, $l = 1.25$ см) при различных pH (λ = 610 нм) и спектры поглощения эквимолярных растворов различных форм индикатора (Рис.1).

Рис.1



pH	*A*
1.09	0.683
2.89	0.592
3.38	0.495
3.86	0.410
12.77	0.318

1. Рассчитайте pK_{HIn} для метилового оранжевого.

2. Рассчитайте ε (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) для светопоглощающих форм HIn и In^- по данным таблицы.

3. Каков интервал pH перехода окраски для метилового оранжевого, если присутствие одной из форм становится заметным, когда ее концентрация в 10 раз превышает концентрацию другой формы?

4. Рассчитайте концентрацию индикатора в водном растворе с pH = 2.25, если при $\lambda_{гр}$ = 580 нм $A = 2.213$, $\varepsilon_{HIn} = 2.2\times10^4$ (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$), $l = 2.08$ см.

Задача 2.

Приведите структурные формулы углеводородов **I** – **X**, которым соответствуют приведенные в таблице характеристики.

(В каждом случае достаточно одного решения)

Углево-дород	Некоторые данные по молекулярному составу и особенностям строения углеродного скелета	Наличие зеркального изомера	Общее число изомеров (включая пространственные) в ряду замещенных углеводорода при идентичных заместителях
I	**C_5** ациклический	нет	*моно-* **один**, *ди-* **два,** *три-* **три,** *тетра-* **четыре**
II	**C_7** ациклический разветвленный	нет	*моно-* **один**, *ди-* **четыре** (в т.ч. два – зеркальные)
III	**C_5**	нет	*моно-* **два**, *ди-* **шесть** (в т.ч. два – зеркальные)
IV	**C_{10}** трициклический	нет	*моно-* **два**, не являющиеся зеркальными
V	**C_9** тетрациклический	нет	*моно-* **два**, являющиеся зеркальными
VI	**C_{12}** тетрациклический	нет	*моно-* **один,** *ди-* **пять** (в т.ч. два – зеркальные)
VII	**C_{17}** гексациклический	нет	*моно-* **два**, являющиеся зеркальными
VIII	**C_{24}** гептациклический	нет	*моно-* **один**
IX	**$C_{50}H_{100}$** бициклический, все атомы углерода – вторичные	нет	*моно-* **один**
X	**$C_{50}H_{100}$** моноциклический, все атомы углерода – вторичные	есть	

Задача 3.

В две ампулы объемом 250 мл поместили растворы, содержащие 0,246 г хлорида неизвестного металла **Me**Cl_n, и добавили щелочь до полного осаждения гидроксида, причем объем раствора с осадком составил 50 мл. Затем при 25^0C в ампулах создали давление 0,980 атм: в первой – воздухом, а во второй – азотом. Через некоторое время после нагревания до 31^0C давление в обеих ампулах начало изменяться (в одной повышаться, в другой – понижаться), а после количественного образования осадка вещества **A** соотношение P_2:P_1 = 1,20 больше не менялось.

1. Вычислите установившееся в ампулах давление (P_1 и P_2).

2. Установите изменение степени окисления (ΔX) **Me** при переходе от **Me**Cl_n к **A,** если для реакции в ампуле **1** разность ОВ-потенциалов $E-E^0$=0,0272 В.

3. Расшифруйте вещества.

4. Напишите уравнения реакций.

Задача 4.

Основным промышленным способом производства кальцинированной соды является аммиачный, разработанный во второй половине XIX века бельгийским инженером Э. Сольве. Однако он имеет ряд недостатков, один из главных среди них – огромное количество отбросных сточных вод «дистиллерной жидкости» – растворов хлорида кальция, загрязняющих водоемы.

1. Укажите сырьё, необходимое для производства соды по аммиачному способу. Каким требованиям должно удовлетворять сырьё для избежания забивки аппаратуры? Чем может забиваться аппарат?

2. Заполните пропуски в принципиальной схеме производства. Является ли схема производства открытой или циклической?

Задача 5.

Имеется несколько типов радиоактивного распада:

1) α-распад; 2) β^--распад; 3) β^+-распад; 4) γ-распад;
5) К-захват, 6) спонтанное деление ядер тяжелых изотопов (f);
7) деление некоторых ядер, например ядер урана-235, на тепловых нейтронах f (^1_0n).

1. Запишите уравнения ядерных процессов, приводящих к испусканию
а) электронов; **б)** позитронов.

2. Приведите (в виде уравнений) последовательность ядерных превращений, происходящих в ядерном реакторе, в результате которых образуются ядра изотопа $^{239}_{94}\mathrm{Pu}$ из ядер урана $^{238}_{92}U$.

3. Закончите следующие пять уравнений распада, указав заряд ядра и массовое число получающегося изотопа. Тип распада указан над стрелкой. Укажите химический элемент, к которому относится этот нуклид.

3.1 $^{214}_{83}\mathrm{Bi} \xrightarrow{\alpha} \ldots$ **3.2**. $^{32}_{15}P \xrightarrow{\beta^-} \ldots$ **3.3**. $^{60}_{27}Co \xrightarrow{\gamma} \ldots$

3.4. $^{7}_{4}Be \xrightarrow{\text{К-захват}} \ldots$ **3.5**. $^{40}_{19}K \xrightarrow{\beta^+} \ldots$

4. Рассмотрите процесс деления урана-235 на тепловых нейтронах: приведите уравнение деления в общем виде, не указывая конкретных характеристик осколков $\mathbf{X_1}$ и $\mathbf{X_2}$. Приведите уравнение баланса по зарядам, обозначив заряды ядер осколков Z_1 , Z_2, и уравнение баланса по массам, обозначив массовые числа A_1 и A_2 . Дефектом массы можно пренебречь.

5. Имеются ли среди перечисленных выше типов распада такие, скорость которых зависит от химического состояния, степени окисления радиоактивного атома? Если Вы считаете, что нет, в ответе укажите "Нет", если Вы считаете, что имеется, укажите этот тип распада. Иначе ответ рассматриваться не будет.

6. Какие процессы происходят в атоме сразу же после К-захвата? При ответе используйте буквенные обозначения электронных оболочек, указывая электроны буквой "е": K_e, L_e, M_e и т.д. Направление процесса укажите стрелкой: →.

7. Сопровождаются ли процессы, происходящие после К-захвата, испусканием каких-либо частиц? Если "Да", укажите какими.

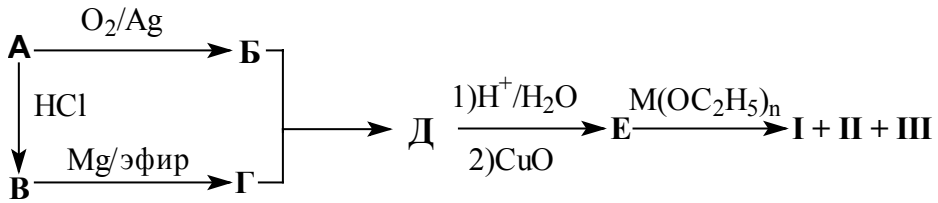
Используйте обозначения: нейтрон – *n*, протон – *p*, альфа-частица – α, гамма-частица – γ, электрон – *e*, рентгеновские частицы (лучи) – X.

8. Для К-захвата сравните периоды полураспада, если радиоактивный атом находится в степени окисления 0 и в максимально возможной степени окисления.

Используйте знаки =, >, <.

Задача 6.

Из газообразного углеводорода **А**, обесцвечивающего бромную воду и имеющего в ПМР и ^{13}C ЯМР спектрах только 1 синглет, получили **Е** согласно схеме:



Количество продуктов **I-III** зависит от природы **M**$(OC_2H_5)_n$:

M$(OC_2H_5)_n$	Основность	Количество %		
		I	**II**	**III**
Na OC_2H_5	сильная	0	0	88,5
$Ca(OC_2H_5)_2$	средняя	6,8	50,3	—
$Mg(OC_2H_5)_2$	средняя	7,1	32,1	—
$Al(OC_2H_5)_3$	слабая	81,6	0	0

1. Расшифруйте соединения **А – Е**, если ПМР спектр **Е** имеет триплет, два мультиплета и триплет с соотношением интенсивностей 3:2:2:1.

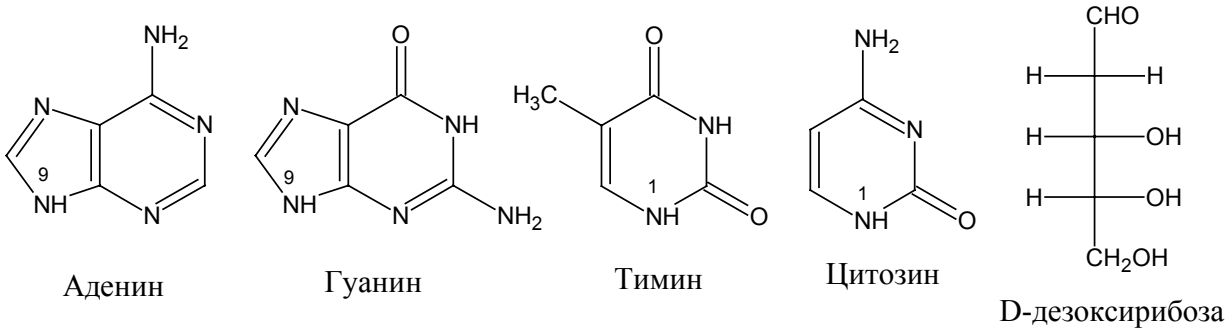
2. Предложите строение **I – III**, если **Е**, **I**, **II** и **III** имеют одинаковый элементный состав (*W*, %); соотношение молекулярных масс **Е**, **I**, **II** и **III** равно 1:2:3:2; **III** образуется быстрее, чем **I**; ИК спектр зафиксировал образование водородных связей для **II** и **III**. Приведите уравнения реакций.

3. Приведите механизм образования **I** и **III**, учитывая данные таблицы и способность Al^{3+} к комплексообразованию.

4. Напишите, если это возможно, оптические изомеры для **I** и **III** и назовите их в терминах R-, S-номенклатуры.

Задача 7.

Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК), носители генетической информации, представляют собой полимерные молекулы, мономерные звенья которых – остатки нуклеотидов. Нуклеотиды ДНК состоят из трех компонентов: азотистого основания, 2’-дезокси-D-рибозы и ортофосфорной кислоты, соединенных так, что азотистое основание связано N-гликозидной связью с 1’-углеродом пентозы, а фосфорная кислота – сложноэфирной связью с 5’-углеродом пентозы (для нумерации атомов азотистого основания используют цифры без «штриха», а атомов пентозы – цифры со «штрихом»). В ДНК встречаются четыре азотистых основания, два из которых (аденин и гуанин) относятся к пуриновому ряду, а два других (тимин и цитозин) – к пиримидиновому ряду. Для связи с остатком пентозы в случае пуриновых оснований задействован 9-ый атом, а в случае пиримидиновых – 1-ый. Формулы азотистых оснований, а также рибозы в проекции Фишера приведены ниже.



Следующие друг за другом нуклеотиды в ДНК соединены фосфодиэфирной связью, то есть 5’-гидроксильная группа пентозы одного нуклеотида присоединена к 3’-гидроксильной группе пентозы другого нуклеотида через «мостик» - остаток фосфорной кислоты, а полинуклеотидная последовательность в целом имеет 5’- и 3’-концы.

1. Изобразите структурные формулы рибозы и 2’-дезоксирибозы в циклической форме.

2. Изобразите структурную формулу тримерного фрагмента ДНК 5’-ATG-3’ (A,T и G обозначают нуклеотидные звенья, в состав которых входят аденин, тимин и гуанин, соответственно). Остатки пентозы приведите в циклической форме.

При физиологических условиях ДНК существует в виде *дуплекса* – двухцепочечной спирали, в которой азотистые основания располагаются внутри, а отрицательно заряженные группы остатков фосфорной кислоты ориентированы наружу. Цепочки ДНК направлены в противоположные стороны и удерживаются в дуплексе за счет водородных связей между азотистыми основаниями. Исследования, проведенные Чаргаффом, показали, что в ДНК образуются только два типа пар оснований, принадлежащих разным цепям: A-T и G-C.

3. Основываясь на правиле Чаргаффа, выберите из приведенных в листе ответов соотношений те, которые являются правильными.

В парах A-T и G-C реализуется максимально возможное число водородных связей.

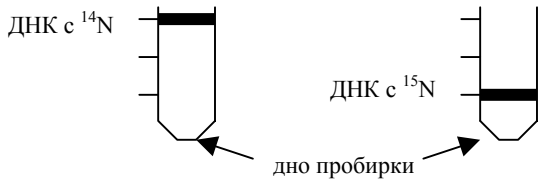
4. Приведите структурные формулы пар A-T и G-C, входящих в состав дуплекса, и укажите пунктирными линиями водородные связи.

Репликация – это процесс удвоения молекул ДНК при делении клеток. При репликации каждая из цепей дуплекса исходной (или родительской) ДНК служит матрицей для синтеза одной новой (или дочерней) цепочки согласно правилу Чаргаффа. В литературе обсуждались два механизма репликации:

а) консервативный – в результате репликации в одном дуплексе оказываются две родительские, а в другом дуплексе – две дочерние цепочки;

б) полуконсервативный – каждый из двух дуплексов содержит одну родительскую и одну дочернюю цепочки.

Ответ был получен при помощи равновесного центрифугирования препаратов ДНК в градиенте CsCl. Данный метод позволяет различить по плотности дуплексы молекул ДНК, содержащих изотопы ^{14}N и ^{15}N (пример см. рис.)



В эксперименте культуру бактерий выращивали в присутствии изотопа ^{15}N, в результате чего молекулы ДНК были обогащены ^{15}N. В определенный момент времени бактерии переносили на среду, содержащую только изотоп ^{14}N, и после размножения бактерий дуплексы ДНК подвергали равновесному центрифугированию. В результате был доказан полуконсервативный механизм.

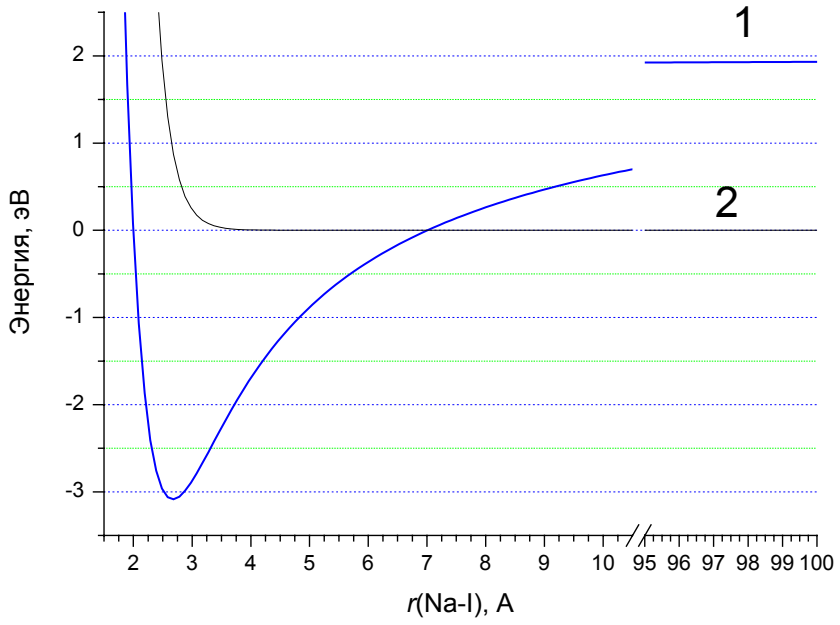
5. Изобразите полосу(ы), которая(ые) была(и) обнаружена(ы) в пробирке при исследовании экстракта ДНК:

А) первого поколения бактерий;

Б) второго поколения бактерий.

Задача 8.

На рисунке приведены кривые потенциальной энергии для основного и возбужденного электронных состояний молекулы NaI в газовой фазе. Одно из них имеет ковалентный, а другое – ионный характер.



1. Укажите, какому состоянию соответствует каждая кривая.
2. Каково равновесное расстояние Na–I?
3. Нарисуйте электронные формулы Льюиса для ковалентного и ионного состояний NaI, обозначая крестиком электроны, принадлежащие Na, точками – электроны I.
4. Рассчитайте длину волны света, который поглощается при переходе из основного в возбужденное состояние NaI (1 эВ = 8000 см$^{-1}$). Какой цвет имеют пары NaI?
5. Какая минимальная энергия (в эВ) необходима для того, чтобы молекулу NaI, находящуюся в ионном состоянии, разложить на ионы?

Относительная устойчивость ковалентной и ионной структур молекулы AB зависит от электроотрицательности атомов A и B. Т.н. *абсолютная электроотрицательность* элемента X определяется как полусумма энергии ионизации (I) и сродства к электрону (A) атома X:

$$ЭО(X) = (I + A) / 2,$$

где I и A определяются как тепловые эффекты реакций:

$$X \rightarrow X^{+} + e - I,$$
$$X + e \rightarrow X^{-} + A.$$

Для расчета энергии ионизации можно использовать теорию Бора, в которой получено выражение для энергии электрона, находящегося на n-ом энергетическом уровне:

$$E(\text{эВ}) = -13.6\frac{Z_{\text{эфф}}^{2}}{n^{2}}$$

где $Z_{\text{эфф}}$ – эффективный заряд ядра (в единицах заряда электрона).
6. Вычислите энергию ионизации атома Na из основного состояния. $Z_{\text{эфф}}$(Na) = 1.84.
7. Из рисунка определите энергии ковалентного и ионного состояний при больших расстояниях и, используя эти данные, найдите сродство к электрону атома иода.
8. Рассчитайте абсолютную электроотрицательность атома иода, если его энергия ионизации равна 10.5 эВ.