Материалы для подготовки к экзамену по общей и биоорганической химии

Экзамен состоит из письменной части и опроса устного

Содержание билета письменного контроля (40 баллов):

Задание 1.

Тема: Осмос. Химическая термодинамика. Химическое равновесие. Химическая кинетика. Кислотно-основные равновесия (6 баллов).

1. Расчет осмолярности раствора и осмотического давления раствора. Сравнение осмотического давления двух растворов.

Рассчитайте осмолярность и осмотическое давление при 310 К водного раствора, содержащего в 0,1 л раствора 1,34 г дезоксирибозы ($C_5H_{10}O_4$). Каким является этот раствор (гипо-, гипер или изотоническим) по отношению к растворам, имеющим значения осмотического давления: а) 780 кПа (кровь, верхняя граница); б) 730 кПа (кровь, нижняя граница); в) 258 кПа; г) 3091 кПа; д) 172 кПа. Что произойдет с эритроцитами, помещенными в этот раствор?

2. Расчет термодинамических функций: энтальпии, энтропии, энергии Гиббса. Определение возможности самопроизвольного протекания процесса в стандартных условиях.

Используя табличные данные, установите путем расчета ΔH^0_{298} тепловой эффект в стандартных условиях реакции: $C_2H_{4\,(газ)} + H_2O_{\,(ж)} \rightarrow C_2H_5OH_{\,(ж)}$. Запишите термохимическое уравнение реакции и вычислите, какое количество теплоты выделится при образовании 20,7 г этанола? Не производя вычислений, оцените знак изменения энтропии и возможность самопроизвольного протекания этого процесса в стандартных условиях

3. Определение направления реакции, при известной константе равновесия и заданном составе смеси веществ. Определение смещения равновесия K_c в зависимости от изменения условий протекания процесса.

Константа равновесия $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftarrows 2NH_3(г)$ ($\Delta H^0<0$) при 500 °С равна 0.01. В каком направлении будет протекать реакция при этой температуре, если смесь газов имеет следующий состав (моль/л): $c(N_2) = 1.0$; $c(H_2) = 5.0$; $c(NH_3) = 5.0$? Определите в какую сторону сместится равновесие и как изменится K_c этого процесса при: а) повышении давления; б) понижении температуры?

4. Запись кинетического уравнения для реакций нулевого, первого и второго порядка. Расчет скорости реакции, если известны концентрация вещества и константа скорости данной реакции.

Реакция $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ имеет первый порядок по HCl и нулевой порядок по Zn. Для этой реакции: а) запишите кинетическое уравнение; б) рассчитайте скорость реакции, если концентрация HCl составляет 0.5 моль/л, а константа скорости равна $6 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$; в) чему будет равна скорость этой реакции, когда прореагирует 30% HCl?

5. Определение периода полувыведения (полураспада, полувыведения) препарата.

Какая масса лекарственного препарата будет выведена из организма больного через 30 часов, если его период полувыведения (реакция I порядка) равен 8 часов, а первоначальная масса составляет 200 мг?

6. Расчет pH в растворах электролитов. Расчет pH раствора слабой кислоты (слабого основания, гидролизующейся соли, кислой соли) с известной молярной концентрацией и значением соответствующего pK.

Определите тип каждого электролита и напишите протолитические равновесия в водных растворах: а) $Ba(OH)_2$; б) NaF. Качественно оцените характер среды и рассчитайте pH их 0.25 М растворов, если pK_a(HF) = 3.17.

Задание 2.

Тема: Буферные растворы. Окислительно-восстановительные процессы. Гетерогенные равновесия. Комплексные соединения (6 баллов).

1. Расчет pH буферных растворов. Рассчитать pH буферного раствора, полученного смешиванием двух растворов, содержащих компоненты буферной системы. Даны соответствующие pK.

Рассчитайте pH буферного раствора, полученного смешиванием 15.0 мл 0.15 М раствора бромида аммония и 25.0 мл 0.5 М водного раствора аммиака ($pK_{BH^+}(NH_3)$=9.24). Напишите уравнения реакций, выражающих механизм буферного действия по отношению к HNO_3 и KOH.

2. Расчет K_S для малорастворимых электролитов. Сравнение растворимости малорастворимых электролитов в воде и соли.

Напишите уравнения гетерогенных равновесий и выражения K_S для малорастворимых электролитов $MgCO_3$ и $PbCO_3$. Во сколько раз различаются их растворимости, если K_S соответственно равны $7\cdot10^{-6}$ и $7\cdot10^{-14}$?

3. Определение возможности выпадения осадка.

Образуется ли осадок Li_2CO_3, если к 0.02 М раствору LiCl добавить равный объем 0.005 М раствора Na_2CO_3, если $K_s(Li_2CO_3) = 1.9\cdot10^{-3}$?

4. Описание строения предложенного комплексного соединения с указанием ион-комплексообразователя, его степень окисления и координационного числа, лиганд и их дентатности. Запись уравнения диссоциации комплексного соединения и выражение $K_{уст.}$ Расчет концентрации иона-комплексообразователя.

Для комплексного соединения $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$ укажите ион-комплексообразователь, его степень окисления и координационное число, лиганды и их дентатность. Запишите уравнения диссоциации комплексного соединения и выражение $K_{уст.}$

Задание 3.

Тема: Основные типы органических реакций. Реакции окисления и восстановления и полигетерофункциональных соединений (6 баллов).

Допишите уравнения реакций с указанием образующихся продуктов:

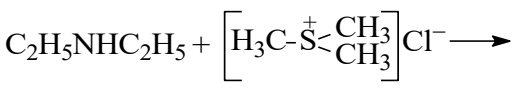
1. реакция S_R, A_E или S_E

$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{O_2/X^{\cdot}}$; $CH_3CH{=}CHCOOH + HCl \rightarrow$

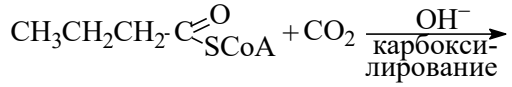
2. реакции S_N, E



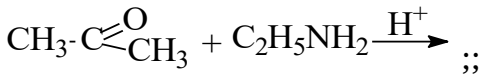
;



3. реакции A_N, S_N у карбонильных соединений

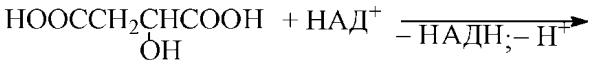


;



;;

4. Реакции ОВР, ПГФ



<u>Задание 4</u>.

Углеводы. Липиды (7 баллов (А)+1 балл (Б))

А) Изобразите схему цикло-оксо-таутомерии моносахарида или его производного (две циклические и нециклическая формы). Укажите гликозидную гидроксигруппу. Напишите формулу эпимера этого моносахарида по С-2 (С-3, С-4), назовите его.

Напишите структурную формулу одного из дисахаридов (мальтозы, изомальтозы, целлобиозы, лактозы, сахарозы); укажите гликозидные связи; восстанавливающие или нет, способны к ц-о таутомерии или нет, напишите уравнение гидролиза данного дисахарида.

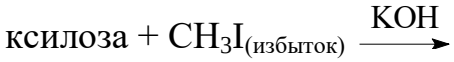
Изобразите формулу дисахарида: мальтозы, изомальтозы, целлобиозы, лактозы, или сахарозы; укажите и назовите гликозидные связи; определите, восстанавливающий это дисахарид или нет, способен к цикло-оксо-таутомерии или нет.

Изобразите строение фрагмента полисахарида: целлюлозы, амилозы, амилопектина или гликогена, укажите и назовите гликозидные связи.

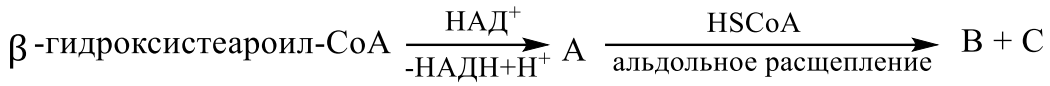
Напишите формулу липида (триацилглицерина, фосфатидилхолина, фосфатидилсерина, фосфатидилколамина, цереброзида, церамида, сфингомиелина). К каким классам и группам можно отнести этот липид? Укажите и назовите типы присутствующих в нем связей (амидная, гликозидная или сложноэфирная). Напишите уравнение реакции кислотного или щелочного гидролиза этого липида при нагревании. Изобразите конфигурацию одной из ненасыщенных кислот, назовите ее по *ω*-номенклатуре.

Б) Напишите уравнение реакции:

восстановления моносахаридов, окисления альдоз в различных условиях, алкилирования, ацилирования, фосфорилирования, образования и гидролиза гликозидов, гидролиза фосфатов моносахаридов, взаимных превращений через ендиольную форму. Назовите образующиеся продукты.



гидрирования, пероксидного окисления, эпоксидирования ненасыщенной высшей жирной кислоты (ВЖК), реакции, происходящей при *β*-окислении насыщенной ВЖК, реакции образования воска или *L*-фосфатидовой кислоты, гидролиз липида. Назовите образующиеся продукты.



Задание 5

Нуклеотиды. Нуклеиновые кислоты. Аминокислоты, пептиды (7 баллов (А)+1 балл (Б)).

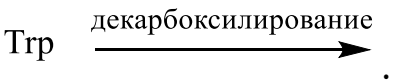
А) Напишите структурную формулу заданного нуклеотида и уравнение реакции его полного гидролиза. Укажите *N*-гликозидную, сложноэфирные и, если они имеются, макроэргические связи.

Напишите формулу трипептида. Укажите пептидные связи, *N*- и *C*-конец пептида. Напишите уравнение реакции кислотного или щелочного гидролиза этого пептида при нагревании или *in vivo* под действием соответствующих пептидаз (pH≈7).

б) Напишите уравнение реакции:

- таутомерных превращений нуклеиновых оснований и гидроксипуринов; гидроксилирования гипоксантина и ксантина, дезаминирования нуклеинового основания азотистой кислотой или гидролитического дезаминирования. Назовите образующиеся продукты.

- реакций с участием *α*-аминокислот: этерификации, алифатического и ароматического гидроксилирования, окислительного и неокислительного дезаминирования, элиминирования, трансаминирования, декарбоксилирования, алкилирования, ацилирования, хелатообразования, взаимодействия с альдегидами, окисления НАД$^+$ или ФАД, окисления цистеина, альдольного расщепления и гидролиза. Назовите образующиеся продукты.



;



Задание 6.

Тема: Поверхностные явления. Дисперсные системы. Структура и свойства высокомолекулярных соединений (ВМС) и их растворов (6 баллов).

1. Вычислите силу поверхностного натяжения и графически изобразите изотермы зависимости поверхностного натяжения от концентрации вещества.

Объясните влияние различные соединений на изменение поверхностного натяжения на границе раствор–воздух.

2. Объясните механизмы образования прямых и обратных эмульсий и факторы, влияющие на их стабилизацию. Объясните механизмы образования пен их стабилизация, устойчивость и гашение.

3. Назовите стадии набухания ВМС, их термодинамика. Приведите график зависимости степени набухания от различных факторов (pH, добавления различных веществ). Что такое антагонистическое набухание? Изобразите графически и объясните нарушение устойчивости растворов ВМС: высаливание, коацервация, денатурация, желатинирование (застудневание). Опишите свойства студней (тиксотропия, синерезис).

4. Изобразите структуры белка, виды взаимодействий, стабилизирующих третичную и четвертичную структуру белка (ковалентные, ионные, гидрофобные, водородные связи). Выбор пар аминокислот, участвующих в том или ином взаимодействии. Рассчитайте заряд белковых молекул и объясните электрофоретическую подвижность белков. Опишите зависимость заряда белковых молекул и их перемещения при электрофорезе от pH.