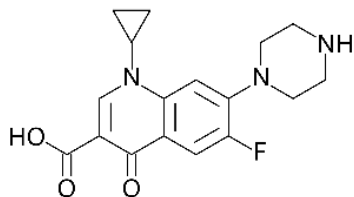


Раздел 1. Учебная дисциплина «Строение вещества»

Ситуационные задания

1. База данных химических соединений содержит следующую информацию о 182 химических веществах: ChemSpider ID, молярная масса, показатель преломления, площадь полярной поверхности, температура кипения, максимальная суточная доза в качестве действующего вещества лекарственного средства. Опишите алгоритм построения линейных моделей, отражающих зависимость максимальной суточной дозы от каждого из дескрипторов и критерии выбора наилучшей линейной модели. Опишите, как можно использовать полученную модель для предсказания максимальной суточной дозы вещества, не входящего в базу данных, но имеющего известные значения дескрипторов.

2. Предложите набор дескрипторов для описания структуры молекулы ципрофлоксацина (приведена на рисунке), пригодных для построения модели предсказания его фармакологической активности.



3. Предложите подход к описанию структуры жидкости и экспериментальный метод ее определения.

Практические задания

4. Сравните результаты расчета энергии кристаллической решетки галогенида металла общей формулы АВ тремя различными способами: по термодинамическому циклу, исходя из кристаллической структуры АВ, а также по эмпирическому уравнению Капустинского. Сформулируйте, какой из методов расчета имеет наибольшую точность. Оцените, можно ли энергию кристаллической решетки АВ отождествить с энтальпией сублимации АВ, свой ответ обоснуйте.

Даны справочные данные: r_{A^+} , Å; r_{B^-} , Å; A_M ; n ; элементарный электрический заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $U_{\text{вз}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} e^2 z_A z_B N A_M \left(1 - \frac{1}{n}\right)$; $\Delta_f H(\text{AB}) = -411$ кДж/моль; $\Delta_{\text{возг}} H(\text{A})$, кДж/моль; $\Delta_{\text{дисс}} H(\text{B}_2)$, кДж/моль; $E_{\text{ср.к.эл.}}(\text{B})$, эВ; $\Delta_{\text{ион}} H(\text{A})$ кДж/моль; уравнение Капустинского $E_{\text{кр.реш.}} = -1072,24 \cdot 10^{-7} \frac{Z_A Z_B}{r_A + r_B} \sum |z_i|$.

5. Проанализируйте, какие типы фундаментальных взаимодействий реализуются между элементарными частицами в атоме водорода. Оцените с

теоретической точки зрения, будет ли гравитационное взаимодействие вносить существенный вклад в удержании электрона в атоме водорода. Подтвердите свой ответ расчетом, сравнив силу гравитационного и электромагнитного взаимодействия между ядром и электроном в атоме водорода.

Справочные данные: $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, $e = 1,66 \cdot 10^{-19}$ Кл, радиус первой боровской орбиты $r = 5,29 \cdot 10^{-11}$ м, гравитационная постоянная $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ Н·м²/кг², постоянная Кулона $k = 9 \cdot 10^9$ Н·м²/Кл²; $F_K = k \cdot |q_1| \cdot |q_2| / r^2$; $F_r = G \cdot m_1 \cdot m_2 / r^2$.

Решение

Основными типами фундаментальных взаимодействий, реализующимися между элементарными частицами в атоме водорода, являются электромагнитные взаимодействия (между отрицательно заряженным электроном и положительно заряженным ядром, состоящим из положительно заряженных протонов и незаряженных нейтронов) и сильные взаимодействия, удерживающие нуклоны (протоны и нейтроны) в ядре. Гравитационные и слабые взаимодействия менее существенны в данном случае. Теоретически, гравитационное взаимодействие существенного вклада в удержание электрона в атоме водорода вносить не будет из-за небольших масс электрона и ядра, поскольку сила гравитационного взаимодействия прямо пропорциональна массе взаимодействующих частиц. Следовательно, основным типом взаимодействия, ответственным за удержание электрона в атоме, будет электромагнитное взаимодействие. Подтвердим это расчетом. Определим силы гравитационного и кулоновского взаимодействия:

$$F_r = G \cdot m_e \cdot m_p / r^2 = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{кг}^2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} / (5,29 \cdot 10^{-11})^2 \text{ м}^2 = 3,63 \cdot 10^{-47} \text{ Н};$$

$$F_k = k \cdot |q_e| \cdot |q_p| / r^2 = 9 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{Кл}^2 \cdot |-1 \cdot 1,66 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}| \cdot 1 \cdot 1,66 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} / (5,29 \cdot 10^{-11})^2 \text{ м}^2 = 8,86 \cdot 10^8 \text{ Н}.$$

Расчет указывает на то, что вклад электромагнитного взаимодействия значительно превышает вклад гравитационного взаимодействия.

6. Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ при стандартных условиях представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета. Это соединение используется в качестве теплового стандарта для калибровки калориметров, поскольку значения теплоты кристаллизации и плавления бензойной кислоты известны с высокой точностью и легко воспроизводимы. Температура плавления бензойной кислоты составляет 122 °С, температура кипения 249 °С, энтальпия плавления 18,01 кДж/моль, энтальпия испарения 78,9 кДж/моль, теплоемкость в жидком состоянии 259,0 Дж/(моль·К), теплоемкость в твердом состоянии 146,7 Дж/(моль·К), теплоемкость в газообразном состоянии 172,3 Дж/(моль·К). Схематично изобразите график зависимости температуры бензойной кислоты от сообщаемой веществу теплоты. Объясните, при каких значениях температуры и почему на таком графике должны наблюдаться горизонтальные участки (плато). Рассчитайте

количество теплоты (кДж), необходимое для нагревания 2025 г бензойной кислоты от 25 °С до 270 °С.

Литература

1. Строение и состояния вещества: Учебное пособие / Камышов В.М., Мирошникова Е.Г., Татауров В.П. – СПб.: Издательство «Лань», 2021. – 236 с.
2. Частицы и атомные ядра: Учебник / Ишханов Б.С., Капитонов И.М., Юдин Н.П. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2017. – 584 с.
3. Основы физической химии: Учебник в 2-х частях / Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. – 5-е изд., перераб. и доп. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2019. – 348 с.
4. Диченко, Я. В. Компьютерное моделирование строения и реакционной способности молекул / Я. В. Диченко ; Национальная академия наук Беларуси, Институт биоорганической химии. – Минск : Беларуская навука, 2023. – 137 с.

Раздел 2. Учебная дисциплина

«Инструментальные и хроматографические методы анализа»

Ситуационные задания

1. С целью снижения мешающего влияния KCl, вытекающего из электрода сравнения, на потенциал ИСЭ, концентрацию KCl в электроде сравнения снизили до 0,01М. Как повлияет подкисление исследуемого раствора соляной кислотой до pH 2, или подщелачивание раствором NaOH до pH 12 на величину э. д. с., если ионы H^+ и Na^+ не оказывают влияния на потенциал K^+ -СЭ? Концентрация KCl в исследуемом растворе равна 0,001М. Подвижности ионов K^+ , H^+ , Cl^- , Na^+ , OH^- равны (8,00; 37,6; 8,11; 5,47; 20,6) $10^{-9} \text{см}^2 \text{с}^{-1} \text{Дж}^{-1} \text{моль}$. Изменением коэффициентов активности ионов калия при подкислении (подщелачивании) раствора пренебречь.

Решение

Подкисление приведет к снижению значения э. д. с., а подщелачивание к повышению значения э. д. с. При схематической записи гальванической ячейки электрод сравнения помещается слева от раствора. Если в растворе присутствуют ионы водорода, то вследствие их аномально высокой подвижности положительная обкладка ДЭС, возникающего на границе с вытекающим из электрода хлоридом калия, будет расположена слева, а отрицательная – справа. Это соответствует потоку положительного электричества справа налево и, согласно пункту 3 Стокгольмской конвенции, возникающий потенциал будет отрицательным. При контакте с раствором щелочи наблюдается противоположная картина – левая обкладка ДЭС будет заряжена отрицательно в связи с высокой подвижностью гидроксид-ионов, а правая – положительно, т. е. поток положительного электричества направлен слева направо. Поэтому, согласно пункту 3 Стокгольмской конвенции, возникающий потенциал будет положительным.

2. Почему определение фторид-ионов с помощью LaF_3 -ИСЭ рекомендуют проводить в присутствии ацетатного буфера? Как повлияет снижение или повышение pH на результаты определения (оцените знак погрешности). Почему в ацетатный буфер рекомендуют дополнительно вводить цитрат или трилон Б?

3. В лабораторию поступили образцы сильвинита, доломита, поваренной соли для количественного определения калия и/или натрия. Предложите самый рациональный метод анализа этих проб.

4. Определение марганца и хрома при совместном присутствии основано на их предварительном окислении до перманганат- и дихромат-ионов с помощью персульфата аммония и их дальнейшем спектрофотометрическом определении. Однако при определении концентрации ионов методом калибровочного графика получились неверные результаты. Предложите способ спектрофотометрического определения перманганата и дихромата при совместном присутствии при условии, что спектры поглощения перманганата и дихромата в видимом диапазоне излучения частично перекрываются.

5. При определении калия в разбавленных растворах с помощью ИСЭ исследователь решил заменить насыщенный (примерно 4М) раствор KCl раствором NaCl соответствующей концентрации. Допустима ли такая замена? Как она повлияет на величину э.д.с., наклон электродной функции, на достоверность результатов измерения? Ответ мотивируйте. Подвижности ионов K^+ , Cl^- , Na^+ составляют: (8,00; 8,11; 5,47) $10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ Дж}^{-1} \text{ моль}$.

6. Какой из детекторов Вы выбрали бы для анализа методом газовой хроматографии каждой из следующих проб, которые могут содержать следующие соединения:

1) H_2 , O_2 , N_2 , NO , NO_2 , SO_2 , CO , CO_2 , CH_4 ;

2) гексахлорбензол, динитробензол, тетраэтилсвинец, трихлоруксусная кислота, ацетилацетон;

3) смесь ароматических и алифатических углеводородов, включая алканы, алкены и алкины.

7. Рассеяние света без изменения длины волны может использоваться в качестве аналитического сигнала. При этом может измеряться интенсивность света, рассеянного средой под некоторым углом (обычно 90°), либо ослабление интенсивности светового потока при прохождении через рассеивающую среду. В первом случае метод называется нефелометрическим, во втором – турбидиметрическим. Оба метода находят применение для анализа мутных сред.

Дайте сопоставительную характеристику этих методов в плане доступности оборудования, точности и чувствительности.

8. Дайте сравнительную характеристику флуоресцентного и молекулярно-абсорбционного анализа по параметрам чувствительности, селективности, универсальности, простоты и доступности оборудования, точности, диапазона измеряемых концентраций.

Литература

1. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа : учебное пособие для вузов / А.А. Ганеев, И.Г. Зенкевич, Л.А. Карцова [и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 332 с.
2. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ : учебник для вузов / М.И. Булатов, А.А. Ганеев, А.И. Дробышев [и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. – 4-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 584 с.
3. Методы и достижения современной аналитической химии: учебник для вузов / Г.К. Будников, В.И. Вершинин, Г.А. Евтюгин [и др.] ; под ред. В.И. Вершинина. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 588 с.
4. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа : учебное пособие / А.И. Жебентяев. – М. : ИНФРА-М, 2021. – 206 с.
5. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание, 2021. – 360 с.

Раздел 3. Учебная дисциплина «Общая химическая технология»

Ситуационные задания

1. При проведении непрерывного производственного процесса ректификации бинарной смеси вода – этанол содержание этанола в дистилляте составляет 14 мол. %. Главному технологу предприятия поставлена задача разработать процесс ректификации на основе той же исходной смеси с получением дистиллята с содержанием этанола 20 мол.%. Какие параметры процесса следует изменить с целью повышения содержания этанола в дистилляте?

Решение

См. ссылки на литературные источники [1, 2].

2. При проведении процесса сушки предварительно измельченного твердого вещества в псевдоожиженном состоянии происходит унос высушиваемого материала, который составляет 10–15 %. Предположите, с чем может быть связан унос материала и что следует предпринять с целью уменьшения уноса.

3. При проведении процесса флотации сильвинита выход концентрата составляет 30 % при заданном значении, согласно нормативно-технической документации, не менее 85 %. Предположите, что могло быть нарушено при проведении подготовительных операций с исходным сырьем и в самом

процессе флотации, в результате чего произошло снижение выхода концентрата.

4. При проведении экспериментальных исследований по определению лимитирующей стадии гетерогенного химико-технологического процесса в системе газ – твердое тело было установлено, что такой лимитирующей стадией является внешняя диффузия газообразного реагента к поверхности контакта фаз. Что следует предпринять для повышения скорости гетерогенного процесса в случае, если лимитирующей стадией является скорость внешней диффузии?

5. Предложите способ переработки фосфатного сырья (природных фосфатов) для получения наиболее чистой и концентрированной фосфорной кислоты. Обратите особое внимание на методы очистки от ионов фтора.

6. Опишите основы переработки нефтяных фракций каталитическим крекингом. Объясните зачем и каким образом проводят их обессеривание, сравните достоинства и недостатки разных методов.

Литература

1. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Альянс, 2004. – 751 с.
2. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. В 2-х кн. / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 2002. – 400–368 с.
3. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 528 с.
4. Соколов Р.С. Практические работы по химической технологии. М. : Владос, 2004. – 271 с.

Раздел 4. Учебная дисциплина «Метрология, пробоотбор и пробоподготовка в химическом анализе»

Ситуационные задания

1. Предполагают, что в титановой руде содержание TiO_2 составляет 90%. Сколько проб следует взять, чтобы получить результат с доверительной вероятностью 0,95, при условии, что доверительный интервал должен быть равен 5%, а стандартное отклонение - 5,5%. ($t_{0,95}=1,96$)?

Решение

$$n = \left(\frac{t \cdot S}{\Delta} \right)^2$$

$$n = \left(\frac{1,96 \cdot 5,5}{5} \right)^2 = 4,6 \sim 5$$

Необходимо взять 5 проб.

2. Группа студентов получила задание: провести анализ гравиметрическим методом образца, который содержит железо, в результате были получены следующие значения (г): 0,1184; 0,1153; 0,1183; 0,1584; 0,0521; 0,1211; 0,1194; 0,1115. Следует ли исключить сомнительные результаты на уровне значимости 0,05.

3. Для установления содержания кобальта образце анализ был проведен двумя независимыми методами и получены результаты (%):

I. 56,7; 56,0; 56,4; 55,3; 56,3; 56,8; 56,5; 57,1; 56,2.

II. 56,7; 57,0; 56,8; 56,5; 56,0; 56,9; 57,2; 55,4; 57,1; 56,9.

Можно ли объединить результаты этих двух выборок для совместной статистической обработки?

4. Константу кислотной диссоциации фенолового красного определяли экспериментально. В результате пяти измерений и последующих расчетов получены следующие значения $K_d(\times 10^{-2})$: 4,180; 4,592; 4,360; 4,107; 4,096. Оцените правильность данной методики, если $K_d = 4,267 \times 10^{-2}$

Литература

1. Дворкин, В. И. Метрология и обеспечение качества химического анализа : монография / В. И. Дворкин. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Техносфера, 2019. – 318 с. – ISBN 978-5-94836-564-0. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/175540>

2. Другов Ю.С., Родин Ю.С., Бином А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – М. : Мир, 2009. – 855 с.

3. Карпов, Юрий Александрович. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 243 с.