

## Неорганическая химия

Автор – А.И.Жиров

Высокотемпературная модификация сульфида цинка (сфалерит) имеет кубическую решетку с параметром 5,43 Å.

1. Координационное число серы равно 4. Определите координационное число цинка.
2. Приведите полный состав элементарной ячейки (определите число формульных единиц, приходящихся на одну ячейку).
3. Рассчитайте плотность сфалерита в  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ .
4. Рассчитайте расстояние между атомами цинка и атомами серы в сфалерите.
5. Для расчета энергии кристаллической решетки может быть использована формула Борна - Ланде:

$$U_{\text{решетки}} = -f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Фактор  $f e^2$  имеет величину 1390, если ионные радиусы  $r_+$  и  $r_-$  выражены в Å. Постоянная Маделунга равна 1,638. Экспонента Борна:  $n = 8$ . Заряды ионов  $Z_+$  и  $Z_-$  - целые числа.

Рассчитайте энергию решетки сфалерита.

6. Кристаллический ZnS можно получить в водном растворе при взаимодействии аммиачного комплекса цинка с тиомочевинной.  
Напишите уравнения реакции получения кристаллического ZnS.
7. В какой среде (кислой, нейтральной, щелочной) скорость образования кристаллического ZnS будет максимальной?

## Аналитическая химия

Автор – А.В.Гармаш

Вещество X, имеющее формулу  $C_9H_9NO_5S$ , в водных растворах последовательно отщепляет три протона. Растворимость вещества X в воде при pH 4.98 составляет  $1.05 \cdot 10^{-2}$  М, при pH 7-8 –  $4.7 \cdot 10^{-3}$  М и при pH 10.41 –  $2.16 \cdot 10^{-2}$  М.

Из 100.0 мл раствора, содержащего магний, отобрали 10.00 мл, добавили 10 мл 5% уксуснокислого раствора X, установили значение pH ~ 10, отфильтровали и промыли выпавший осадок (Y) и растворили его в разбавленной серной кислоте. К полученному раствору последовательно добавили 20.00 мл 0.1000 М  $KBrO_3$ , избытки  $KBr$  и  $KI$  и оттитровали 0.05120 М раствором  $Na_2S_2O_3$ . На титрование пошло 4.61 мл раствора.

1. Напишите структурную формулу вещества X.
2. Рассчитайте вторую и третью константы кислотной диссоциации X.
3. Напишите уравнения всех реакций, протекающих в ходе описанной методики определения магния.
4. Каким раствором наиболее целесообразно промывать на фильтре осадок Y?
5. Рассчитайте массу магния (г) в анализируемом растворе.
6. В насыщенном при pH 8.00 водном растворе соединения Y концентрация ионов  $Mg^{2+}$  составляет  $[Mg^{2+}] = 1.13 \cdot 10^{-4}$  М. Рассчитайте произведение растворимости Y.

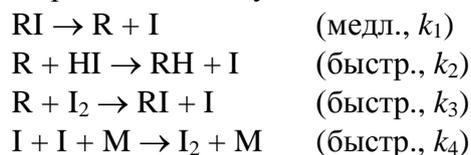
## Физическая химия – 1. Кинетика

Автор – В.В.Еремин

Реакция Бутлерова  $\text{RI} + \text{HI} \rightarrow \text{RH} + \text{I}_2$  имеет экспериментальный второй порядок:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{\text{эксп}} [\text{RI}][\text{HI}]$$

Для этой реакции предложен следующий механизм:



(M – произвольная частица, уносящая избыток энергии, выделяющийся при рекомбинации атомов иода).

1. Напишите выражение для скорости образования молекулярного иода по этому механизму.
2. Напишите кинетические уравнения, описывающие квазистационарное приближение для этого механизма.
3. Используя ответы на вопросы 1 и 2, получите выражение для скорости образования иода в квазистационарном приближении. Укажите основные этапы вывода.
4. Совместимо ли полученное выражение с экспериментальным законом? Если нет, то какое дополнительное приближение необходимо сделать, для того, чтобы данная теоретическая схема соответствовала опытным данным? Напишите полученное кинетическое уравнение.
5. Как связана экспериментальная константа скорости с константами скорости отдельных стадий? Выразите опытную энергию активации через энергии активации отдельных стадий. Чему примерно равна опытная энергия активации (с точностью  $\pm 50$  кДж/моль)?

## Физическая химия – 2. Термодинамика

Автор – В.В.Еремин

При нагревании 1 моля  $\text{ClF}_3$  (газ) в объеме 2.00 л до 300 °С разложению на простые вещества подверглось 0.1% препарата.

Справочные данные:

|                         | $\text{ClF}_3$ | $\text{Cl}_2$ | $\text{F}_2$ |
|-------------------------|----------------|---------------|--------------|
| $S^0_{298}$ , Дж/моль·К | 282            | 223           | 202.7        |
| $C_p$ , Дж/моль·К       | 60.1           | 33.9          | 31.3         |

Теплоемкость  $C_p$  для всех веществ не зависит от температуры в интервале 298-800 К.

1. Заполните следующую таблицу для реакции  $2\text{ClF}_{3(g)} = \text{Cl}_{2(g)} + 3\text{F}_{2(g)}$ :

| Температура | $K_p$ | $\Delta_r H^0$ | $\Delta_r S^0$ | $\Delta_r G^0$ |
|-------------|-------|----------------|----------------|----------------|
| 25 °С       |       |                |                |                |
| 300 °С      |       |                |                |                |

Укажите последовательность расчета термодинамических функций. Для этого в каждой клетке укажите число, равное порядковому номеру данной функции в вашем расчете (первую рассчитанную функцию обозначьте № 1 и т.д.). Приведите основные этапы вычислений.

2. Какой объем сосуда надо выбрать, чтобы при температуре 300 °С разложилось 0.5% хлорида фтора?

3. Какая часть  $\text{ClF}_3$  разложится при 500 °С?

Решение.



$$p = nRT/V = (1.001 \cdot 8.314 \cdot 573 / 0.002) / 10^5 = 23.84 \text{ бар}$$

$$1a) K_p(573) = \frac{(0.0005/1.001) \cdot (0.0015/1.001)^3}{(0.999/1.001)^2} \cdot 23.84^2 = 9.59 \cdot 10^{-10}$$

$$\Delta_r G(573) = -8.314 \cdot 573 \cdot \ln(9.59 \cdot 10^{-10}) = 98.9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta_r S(298) = 223 + 3 \cdot 202.7 - 2 \cdot 282 = 267.1 \text{ Дж/(моль·К).}$$

$$\Delta_r C_p = 33.9 + 3 \cdot 31.3 - 2 \cdot 60.1 = 7.6 \text{ Дж/(моль·К).}$$

$$\Delta_r S(573) = 267.1 + 7.6 \cdot \ln(573/298) = 272.1 \text{ Дж/(моль·К).}$$

$$\Delta_r H(573) = 98.9 \cdot 10^3 + 573 \cdot 272.1 = 254.8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

$$2a) \Delta_f H(\text{ClF}_3, 573) = -254.8 \cdot 10^3 / 2 = -127.4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta_r H(298) = 254.8 \cdot 10^3 - 7.6 \cdot (573 - 298) = 252.7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

$$2б) \Delta_f H(\text{ClF}_3, 298) = -252.7 \cdot 10^3 / 2 = -126.4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta_r G(298) = 252.7 \cdot 10^3 - 298 \cdot 267.1 = 173.1 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

$$16) K_p(298) = \exp\left(-\frac{173100}{8.314 \cdot 298}\right) = 4.54 \cdot 10^{-31}$$

3) При сосуде другого объема:

$$K_p(573) = 9.59 \cdot 10^{-10} = \frac{(0.0025/1.005) \cdot (0.0075/1.005)^3}{(0.995/1.005)^2} \cdot p^2$$

$$p = 0.954 \text{ бар} = 95.4 \text{ кПа},$$

$$V = nRT / p = 1.005 \cdot 8.314 \cdot 573 / 95.4 = 50.2 \text{ л.}$$

Ответ. 1. а)  $K_p(573) = 9.59 \cdot 10^{-10}$ ; б)  $K_p(298) = 4.54 \cdot 10^{-31}$ .

2. а)  $\Delta_f H(\text{ClF}_3, 573) = -127.4 \text{ кДж/моль}$ ; б)  $\Delta_f H(\text{ClF}_3, 298) = -126.4 \text{ кДж/моль}$ .

3.  $V = 50.2 \text{ л}$ .

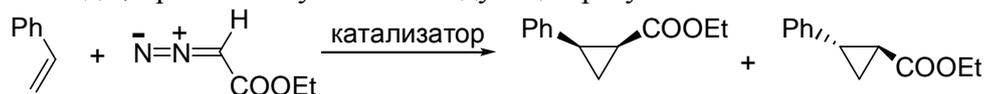
## Органическая химия

Автор – А.В.Чепраков

Один из важнейших классов современных пестицидов – пиретроиды – являются синтетическими аналогами действующих веществ далматской ромашки, пиретринов. При щелочном омылении все пиретрины дают оптически активную хризантемовую кислоту (СА)  $C_{10}H_{16}O_2$ . СА является типичным природным изопреноидом, то есть веществом, углеродный скелет которого можно формально получить комбинацией молекул 1,1-диметилбутадиена (изопрена). При окислении перманганатом СА дает оптически активную кароновую кислоту  $C_7H_{10}O_4$ , в ПМР спектре натриевой соли которой ( $D_2O$ ) только два сигнала при 1.5 и 2.3 м.д. (соотношение интенсивностей 3:1).

- а) определите структуры упомянутых веществ, напишите уравнения всех реакций  
В отдельном исследовании оптически чистую кароновую кислоту восстановили  $LiAlH_4$ , продукт восстановления обработали последовательно хлористым тиоилом и р-ром 2 экв.  $Ph_2PLi$  и получили некое фосфорсодержащее вещество **P**.
- б) Напишите уравнения реакций. Будет ли **P** оптически активно?
- в) Как вы думаете, будет ли **P** пригоден для энантиоселективного гидрирования 1-ацетиламино-2-(3,4-диоксифенил)акриловой кислоты? Обоснуйте вашу гипотезу, представив ожидаемую структуру комплекса, который может образовать этот фосфин с  $Rh(I)$ .
- д) в независимом опыте с неким другим катализатором получили фенилаланин с удельным вращением  $+20^\circ$  (вращение чистого природного фенилаланина  $-34^\circ$ ). Оцените энантиоселективность этого метода, то есть определите состав образовавшейся смеси энантиомеров.

В другом исследовании, не имеющем никакого отношения ни к первой, ни ко второй части задачи, изучали реакцию регио- и стереоселективного присоединения карбенов к двойной связи. Карбены генерировали разложением диазосоединений в присутствии комплексов разных переходных металлов, например, меди, кобальта, рутения и т.п. В одном из таких экспериментов сделали следующую реакцию, используя комплексы  $Co$  и  $Ru$ , содержащие некие хиральные лиганды, причем получились следующие результаты



Co катализатор 4 (91% 1S,2R) : 96 (93% 1S,2S)

Ru катализатор 93 (97% 1S,2R) : 7 (15% 1R,2R)

- е) Является ли реакция стереоселективной? Если да, то в чем проявляется стереоселективность в этой реакции. Какой катализатор лучше? Ответ обоснуйте.
- ф) хорошо известны разнообразные комплексы переходных металлов с карбенами. Один из таких комплексов имеет состав  $RuCl_2(PMe_3)_2(CHR)$ , где  $CHR$  – некий замещенный карбен. Какова формальная степень окисления  $Ru$  в этом комплексе - -5, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +5, другая?
- г) какой механизм для приведенной реакции вероятнее 1) реакция свободного карбена с олефином, координированным с металлом; 2) реакция олефина с карбеновым комплексом металла? Ответ обоснуйте.
- h) А теперь вы знаете достаточно, чтобы предложить схему получения хризантемовой кислоты (природный энантиомер имеет  $RR$  конфигурацию) в одну стадию (гидролиз эфира не считается) из доступного углеводорода  $C_8H_{14}$ . Какой катализатор из двух упомянутых подойдет для этой цели? Какие виды селективности (то есть – хемо-, регио-, диастерео-, энантиоселективность) вам придется учитывать при разработке этого процесса? Напишите побочные продукты процесса для каждого из этих типов селективности.

Автор – А.К.Гладилин

Гемоглобин (Hgb) – тетрамерный белок, субъединицы которого сходны по структуре с миоглобином. В отличие от миоглобина, функция которого состоит в запасании кислорода, Hgb осуществляет транспорт: кислорода от легких к тканям и углекислого газа и протонов – от тканей к легким.

1. Известно, что кристаллы Hgb, выращенные в бескислородной среде, тут же разрушаются при перенесении в среду, содержащую кислород. Объясните, почему.

Hgb локализуется в эритроцитах. В крови человека содержится 160 г Hgb на 1 л крови. На 1 мл крови приходится  $5,0 \times 10^9$  эритроцитов. Хотя эритроциты имеют форму двояковогнутого диска, в расчетах будем рассматривать их как цилиндры высотой 1,8 мкм и диаметром 8,0 мкм.

2. Рассчитайте, какое количество Hgb (по массе) содержится в одном эритроците.

3. Сколько молекул гемоглобина содержится в одном эритроците? (Молекулярная масса Hgb 64500 Да)

4. Каков объем одного эритроцита?

5. Если принять, что Hgb – сферический глобулярный белок диаметром 6,8 нм, какую долю объема всех эритроцитов будет занимать Hgb (в расчете на 1 л крови)?

Отношение общего объема Hgb к общему объему эритроцитов не дает точного представления о плотности упаковки Hgb в эритроцитах. Более точную оценку можно сделать, исходя

из предположения, что Hgb в эритроците упакован в виде кубической решетки (длина грани куба 6,8 нм).

6. *Рассчитайте общий объем решетки, занятой молекулами Hgb в одном эритроците и сравните его с ответом на вопрос 4.*

При связывании дезоксигемоглобином кислорода выделяются протоны.

7. *Запишите уравнение данной реакции.*

8. *Приведите зависимость доли Hgb, насыщенного кислородом, от парциального давления кислорода при трех значениях pH среды: 7,2; 7,4 и 7,6.*



9. *Какое из значений pH, приведенных в вопросе 8, соответствует легким, а какое – тканям?*

Помимо кислорода, протонов и углекислого газа, есть еще один лиганд, эффективно связывающийся с Hgb. Это 2,3-дифосфоглицерат (ДФГ). Данный лиганд эффективно связывается с дезоксигемоглобином, снижая при этом его сродство к кислороду. Для связывания ДФГ в Hgb имеется внутренняя полость.

10. *Какими аминокислотными остатками богата полость для связывания ДФГ?*

11. *В первые часы после перемещения человека от уровня моря на высоту 4000 м протекает акклиматизация. Как изменится доля молекул Hgb, связанных с ДФГ, в первые часы акклиматизации по сравнению долей, наблюдавшейся у данного человека на уровне моря?*

Связывание Hgb с кислородом не описывается схемой Михаэлиса-Ментен. Для описания таких S-образных кривых используют уравнение Хилла:

$$\log(v/V_{\max}-v) = n \log[S] - \log k',$$

где  $v$  – скорость реакции,  $V_{\max}$  – максимальная скорость реакции,  $S$  – субстрат,  $k'$  – константа.

12. Как будет зависеть скорость реакции от концентрации субстрата при условии  $[S] \ll k'$ ?

13. На графике в координатах  $\log(v/V_{\max}-v)$  от  $\log[S]$  укажите концентрацию субстрата, при которой скорость равна половине максимальной?



14. Какому связыванию, на Ваш взгляд, соответствуют значения  $n < 1$ ,  $n = 1$  и  $n > 1$ ?

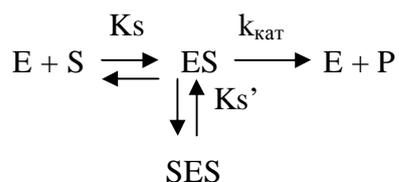
В ходе исследований экспериментаторами был получен искусственный Hgb, который представляет собой октамер из одинаковых субъединиц. Субъединицу будем представлять в виде сферы с диаметром 3,5 нм. Октамер вписывается в куб.

15. Определите радиус сферы, в которую впишется куб с октамером.

Автор – А.К.Гладилин

Ферментативный катализ на практике не всегда подчиняется схеме Михаэлиса-Ментен. Зачастую это связано с фермент-субстратным комплексом ES. Рассмотрим ниже примеры.

I. Ингибирование субстратом с образованием тройного комплекса. В этом случае схема будет выглядеть следующим образом:



1. Чему равна начальная скорость реакции при установившихся равновесиях и  $[S]_0 \gg [E]_0$ .

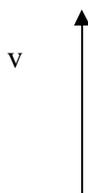
2. Упростите полученное выражение для случая очень низкой концентрации субстрата

3. Упростите полученное выражение для случая очень высокой концентрации субстрата

4. Как из экспериментальных данных определить значения  $k_{кат}$ ,  $K_s$  и  $K_{s'}$  ?

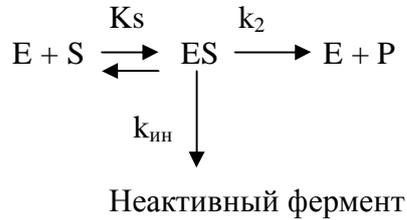
5. Что является доказательством справедливости применения указанной выше схемы для описания кинетики изучаемой ферментативной реакции?

6. Приведите график зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата во всем диапазоне  $[S]_0$  (от очень низких до очень высоких).





II. Инактивация фермента в ходе реакции. Рассмотрим случай, когда инактивация фермента происходит только в составе ES. Тогда схема будет выглядеть следующим образом:



Обозначим через  $[E^*]_0$  общую текущую концентрацию активного фермента.

7. Запишите выражение для скорости убыли активного фермента

8. Запишите выражение для скорости превращения субстрата

Пусть в начальный момент времени  $[S] = [S]_0$  и  $[E^*]_0 = [E]_0$ .

9. Запишите выражение для концентрации неактивного фермента в произвольный момент времени.

10. Предложите способ (и формулу) определения значения  $k_{ин}$ .