

Аналитическая химия

Автор – А.В.Гармаш

Методика определения нитрат-ионов (Z.Marczenko, M.Balcerzak. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: PWN, 1998. P.108) состоит в следующем.

К аликвоте анализируемого раствора добавляют 1 мл суспензии CaCO_3 (1 г порошка CaCO_3 на 100 мл воды) и выпаривают досуха. Затем добавляют 1 мл 20% раствора фенол-2,4-дисульфокислоты в концентрированной H_2SO_4 и перемешивают. Через 5 мин раствор переносят в мерную колбу, добавляют 10 мл воды, затем концентрированный раствор аммиака до появления интенсивного окрашивания, затем еще 5 мл аммиака, раствор разбавляют водой до метки, перемешивают, помещают в кювету и измеряют оптическую плотность при 410 нм относительно воды.

1. Напишите уравнения реакций, происходящих в ходе выполнения методики.
2. Какова окраска продукта реакции (обведите)?

красная оранжевая желтая зеленая голубая синяя фиолетовая

Границами видимого диапазона электромагнитного спектра считайте 400 и 750 нм.

3. Какие из указанных ионов и веществ (обведите) мешают определению нитратов по этой методике?



Напишите уравнения (можно схемы) реакций, иллюстрирующие это мешающее действие. Укажите характер этого мешающего действия (завышение или занижение результатов).

4. При анализе аликвоты 5,00 мл стандартного раствора KNO_3 (10,00 мкг/мл NO_3^-) по указанной методике оптическая плотность окрашенного продукта, измеренная в кювете толщиной $l = 1,00$ см при использовании мерной колбы объемом 25,00 мл, составила 0.303. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения ϵ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) продукта реакции при 410 нм.
5. Примем, что абсолютная погрешность измерения светопропускания T (отношения интенсивности светового потока на выходе из кюветы к интенсивности потока на входе в кювету) постоянна и составляет $\delta T = 0.005$.

Каково значение оптической плотности A_{opt} , при котором относительная погрешность ее измерения $\delta A/A$ минимальна?

Чему равно (%) это значение относительной погрешности?

Каков диапазон оптических плотностей ($A_{min} - A_{max}$), при котором относительная погрешность не превосходит удвоенной минимальной?

Какому диапазону концентраций нитрат-ионов (мкг/мл) в пробе ($c_{min} - c_{max}$) это соответствует, если объем аликвоты может составлять от 0,5 до 100 мл, объем мерной колбы – от 25 до 100 мл, толщина кюветы – от 1 мм до 5 см?

Биохимия

Автор – А.К.Гладилин

А. В ряде случаев наблюдается связывание двух молекул конкурентного ингибитора I с активным центром фермента E. Обозначим константу ингибирования для комплекса с одной молекулой ингибитора EI через K_i , а константу ингибирования для комплекса с двумя молекулами IEI – через K_i' .

1. Приведите кинетическую схему для данного случая.
2. В предположении, что общая концентрация фермента $C_T(E)$ много меньше общих концентраций субстрата $C_T(S)$ и ингибитора $C_T(I)$, а также, что в системе установились все равновесия, выведите выражение для начальной скорости ферментативной реакции.
3. Из анализа полученного выше выражения для скорости предложите координаты для определения $k_{кат}$, K_i и K_i' . Учтите, что данные параметры определяются достоверно, если они или их обратные величины равны отсекаемому на одной из осей отрезку или тангенсу угла наклона прямой. Заполните таблицу.

Параметр	Координаты	Укажите ось и чему равна отсекаемая величина или чему равен тангенс
$k_{кат}$		
K_i		
K_i'		

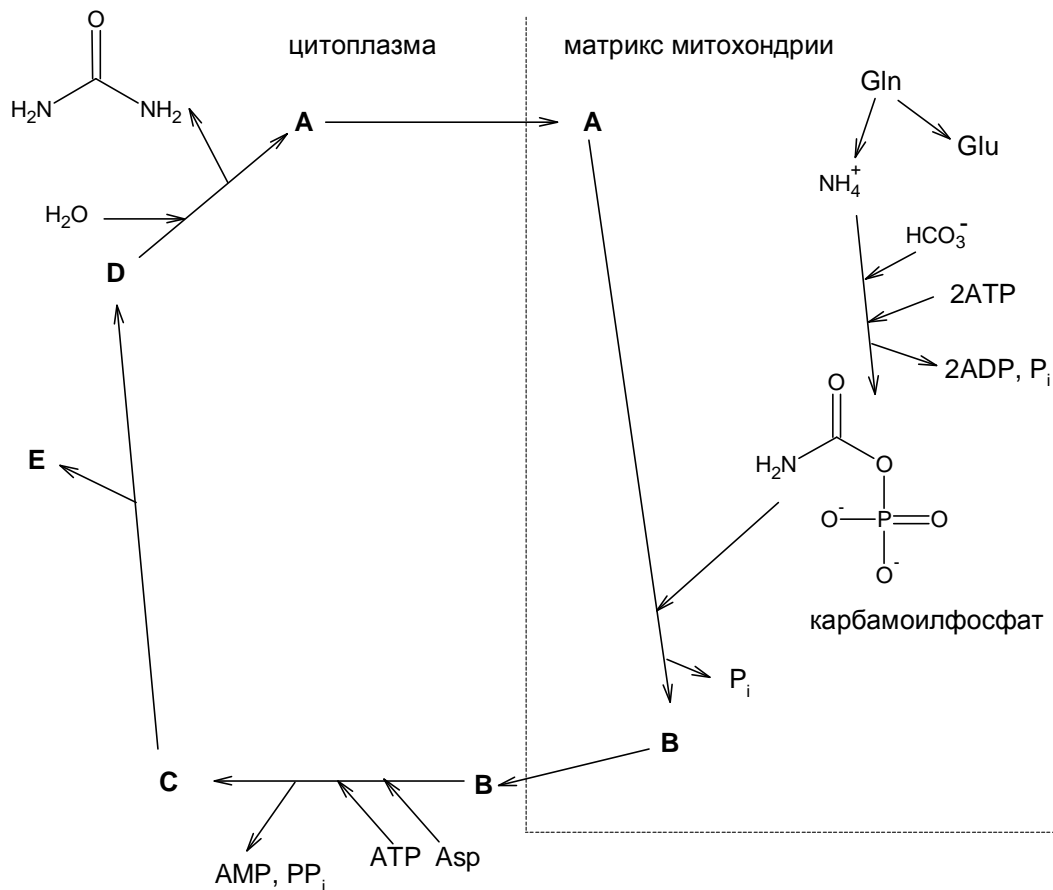
Рассмотрим систему, в которой присутствуют только фермент и ингибитор, а субстрат отсутствует. Общая концентрация фермента $C_T(E)$ в системе равна 1×10^{-5} М, при этом в свободной форме присутствует 10 % молекул фермента, а 40 % - присутствуют в форме IEI. Значение K_i равно 5×10^{-5} М.

4. Рассчитайте значение K_i' .
5. Определите общую концентрацию ингибитора $C_T(I)$ в системе.

Б. При расщепления аминокислот в организме образуется аммиак, который чрезвычайно токсичен. В связи с этим аммиак переносится на глутаминовую кислоту (точнее, глутамат) с образованием глутамина. В составе этого соединения он переносится от периферических тканей в печень, где превращается в нетоксичную мочевины. Именно в составе мочевины азот выводится из организма наземных позвоночных.

В печени мочевины образуется в результате орнитинового цикла (другое название – цикл мочевины), который также открыл Кребс. Суть цикла заключается в «сборке» молекулы мочевины из двух молекул аммиака и одной молекулы диоксида углерода, на что затрачивается энергия. Одна молекула аммиака и молекула двуокиси углерода фиксируются в составе карбомилфосфата. Еще одну молекулу аммиака поставляет аспарагиновая кислота (точнее, аспартат).

Ниже приведена последовательность реакций орнитинового цикла.



6. Изобразите формулы соединений **A-E**, если известно:

а) соединение **A**, орнитин, является гомологом лизина

б) соединение **B** – цитруллин

в) соединение **C** является производным двух канонических α -аминокислот

г) соединение **E** является промежуточным продуктом в цикле трикарбоновых ки-

слот

7. Присутствует ли пептидная связь в соединении **C**? Отметьте крестиком правильный ответ.

Да Нет

8. Сколько макроэргических связей расходуется на синтез одной молекулы мочевины?

9. Изобразите трипептид **A-B-D** в форме, в которой он существует в водном растворе при рН 7. Укажите абсолютную конфигурацию каждого стереоцентра.

10. Какие из соединений **A, B, D** кодируются ДНК?

В. Некий полипептид в прокариотической клетке кодируется фрагментом ДНК, включающим 891 пару дезоксирибонуклеотидов, которые полностью транскрибируются в экзон РНК. Соотношение А/Г во фрагменте равно 1,05.

11. Рассчитайте, сколько в среднем водородных связей приходится на одну пару дезоксирибонуклеотидов во фрагменте.

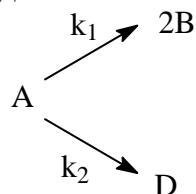
12. Каково максимальное число аминокислотных остатков в этом полипептиде?

13. Приведите формулу N-концевого аминокислотного остатка до пост-трансляционной модификации полипептида.

Химическая кинетика

Автор – В.В.Еремин

Вещество А при температуре 350 К распадается по механизму:



Обе реакции – первого порядка. В начальный момент времени в системе присутствовало только вещество А. Кинетические параметры для констант скорости: $A_1 = 2.1 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, $A_2 = 4.0 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$, $E_1 = 100 \text{ кДж/моль}$, $E_2 = 85 \text{ кДж/моль}$.

1. Запишите кинетические уравнения для веществ А, В и D.
2. Постройте (качественно) график зависимости [В] от [D].
3. Решение кинетического уравнения для А имеет вид: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$. Рассчитайте мольное содержание веществ (в %) в системе через 1.0 с после начала реакции.
4. Определите период полураспада А и времена полупревращения В и D
5. При какой температуре (с точностью 1 К) период полураспада А составит 2.0 с?
6. а) Какая из констант скорости быстрее растет с увеличением температуры? Почему?
б) При какой температуре константы скорости двух реакций сравниваются?
7. Распад вещества А характеризуется эффективной константой скорости $k = k_1 + k_2$. Используя уравнение Аррениуса, выведите выражение для эффективной энергии активации распада А и рассчитайте ее значение.

Для справки: $\ln k = \ln A - E/(RT)$ $E = RT^2 d \ln k / dt$ $\int_0^t e^{-kt} dt = \frac{1}{k}(1 - e^{-kt})$ $\tau_{1/2} = \ln 2 / k$

Ответы.

$$k_1 = 0.250 \text{ c}^{-1}, k_2 = 0.824 \text{ c}^{-1}.$$

$$3. A(t) = e^{-(k_1+k_2)t}, B(t) = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}), C(t) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$A = 0.342 / (0.342 + 0.306 + 0.505) = 0.297;$$

$$B = 0.265$$

$$C = 0.438$$

$$4. \tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(B) = \tau_{1/2}(D) = \ln 2 / (k_1 + k_2) = 0.645 \text{ c}.$$

5.

$$\frac{\ln(2)}{\left(2.1 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-100000}{8.314T}\right) \right) + 4.0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-85000}{8.314T}\right)} = 2$$

$$T = 337 \text{ K}$$

6. а) Первая – так как энергия активации больше.

б)

$$2.1 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-100000}{8.314T}\right) = 4.0 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-85000}{8.314T}\right)$$

$$T = 456 \text{ K}$$

$$7. E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} = 88.5 \text{ кДж/моль.}$$

Неорганическая химия

Автор – А.И.Жиров

Металлический цирконий кристаллизуется при стандартной температуре в гексагональной решетке с параметрами $a = 323,21$ пм и $c = 514,77$ пм. Выше 1135 К цирконий имеет объемноцентрированную кубическую решетку с параметром $a = 361,6$ пм.

При прокаливании тетрахлорида циркония в токе аммиака образуется золотисто-желтое твердое соединение (**X**), обладающее кубической гранецентрированной решеткой с параметром $a = 464$ пм и плотностью $7,09$ г/см³.

Вопросы.

1. Определите, соответствуют ли модификации циркония плотнейшей шаровой упаковке. Если да, то какой слойности.
2. Рассчитайте металлический радиус циркония при стандартной температуре и при 1135 К.
3. Рассчитайте плотность металлического циркония при стандартной температуре.
4. Какой состав будет иметь гидрид циркония (предельный) ? Какие пустоты могут при этом заполняться?
5. Определите состав соединения **X** (предельный). Напишите уравнение реакции.
6. Определите минимальное расстояние $Zr - Zr$ в соединении **X**.
7. Исходя из плотности соединения **X**, уточните стехиометрию полученного соединения (ZrY_x).

Органическая химия

Автор – А.В.Чепраков

Конденсация ацетона с 2 моль диэтилового эфира щавелевой кислоты в присутствии этилата натрия с последующей обработкой разб. HCl дает хелидоновую кислоту C₇H₄O₆, вещество весьма распространенное в растениях (например, растущем под каждым забором чистотеле, *Chelidonium majus L.*).

Вопрос 1. Напишите схему реакции и структуру хелидоновой кислоты.

При сухой перегонке хелидоновой кислоты образуется бесцветное вещество **P** C₅H₄O₂. Это соединение не дает фенилгидразона с фенилгидразином. **P** проявляет свойства основания (pK около 14), образуя с сильными кислотами соли, например гидрохлорид.

Вопрос 2. Нарисуйте структуры вещества **P** и его соли с соляной кислотой.

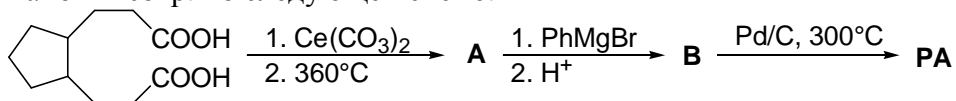
При действии на **P** водного амиака образуется вещество **GP** (ЯМР в ДМСО-d₆ дублет 6.27 мд, дублет 7.80 мд (*J* 7.84 Гц), очень широкий сигнал при 9.6 мд., соотношение сигналов 2:2:1).

Вопрос 3. Нарисуйте структуру **GP** и вероятный механизм превращения **P** в **GP**.

При действии PhMgBr с последующим подкислением HBF₄ дает нерастворимое в воде и простых органических растворителях (типа эфира или ацетона) вещество **PP** (элементный анализ на СН дал С, 54.15; Н, 3.72;).

Вопрос 4. Нарисуйте схему реакции и структуру **PP**.

Вещество **PP** при реакции с нитрометаном в присутствии оснований дает п-нитродифенил, а при реакции с натриевой солью циклопентадиена – темно-синее кристаллическое вещество **PA** (C₁₆H₁₂). Это вещество было впервые получено в 1955 г. Бергманом и сотр. по следующей схеме:

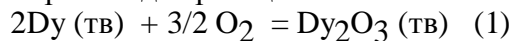


Вопрос 5. Напишите схемы реакций и вероятные механизмы образования из **PP** п-нитродифенила и синего углеводорода **PA**.

Химическая термодинамика

Автор – М.В.Коробов

В Занзибаре топят диспрозием ! В домах устанавливают печи постоянного объема, в которых при температуре 1600K происходит реакция:



Dy_2O_3 (тв) имеет температуру 1700K. В печь загружают один моль диспрозия и кислород по стехиометрии. Больше в печи ничего нет.

- 1) Сколько тепла получает занзибарская семья от одной загрузки печи?
- 2) Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции (1) (продукты и реагенты находятся при температуре 1600K)
- 3) При каких условиях ($T=1600\text{K}$) реакция (1) может идти самопроизвольно? Может ли катализатор обеспечить самопроизвольное течение реакции ?
- 4) Нарисуйте график зависимости ΔG реакции (1) от давления кислорода в системе при $T=1600\text{K}$ (Используйте хорошие оси координат!)

	$-\Delta_f H$ (298) кДж/моль	C_p Дж/град/моль	$S(1600)$ Дж/град/моль
Dy_2O_3	1862	130	370
Dy		38	128
O_2		32	260

$C_p = C_v$ для твердых тел.