

## Аналитическая химия

1. Перед определением общего содержания железа его обычно полностью переводят в одну из форм, например Fe(III). После окисления всего железа осаждают Fe(OH)<sub>3</sub>, затем прокаливают осадок до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и взвешивают.

а) Рассчитайте величину pH (с точностью 0.1 pH) в 0,01 М водном растворе FeCl<sub>3</sub>. Катион Fe(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> считайте одноосновной кислотой с конст. кислотности  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$ .

б) Какое значение pH (с точностью 0.1 pH) необходимо создать в этом растворе для того, чтобы начал выпадать осадок Fe(OH)<sub>3</sub>? Произведение растворимости Fe(OH)<sub>3</sub> равно  $K_{sp} = 6,3 \cdot 10^{-38}$ .

в) Какое значение pH необходимо создать для полного осаждения Fe(OH)<sub>3</sub> из 0,01 М раствора FeCl<sub>3</sub>? Осаждение считайте полным, если в растворе осталось не более  $1 \cdot 10^{-6}$  М Fe.

2. Fe(II) в присутствии Fe(III) можно определить титрованием раствором KMnO<sub>4</sub> в кислой среде. Предварительно определяют точную концентрацию раствора KMnO<sub>4</sub>, титруя раствор первичного стандарта (чистого вещества известного состава), приготовленный по точной навеске.

На титрование 10,00 мл раствора первичного стандарта As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,2483 г в 100,0 мл) в кислой среде пошло 12,79 мл раствора KMnO<sub>4</sub>, а на титрование 15,00 мл раствора железа (2,505 г/л Fe) – 11,80 мл этого раствора. Какова доля (%) Fe(II) по отношению к общему содержанию железа в этом растворе?

3. К раствору, содержащему Fe(II) и Fe(III), добавили винной кислоты, нейтрализовали его аммиаком, а затем добавили избыток KCN. Потенциал платинового электрода, погруженного в полученный раствор, оказался равен +0,132 В относительно насыщенного каломельного электрода (потенциал насыщенного каломельного электрода равен +0,241 В).

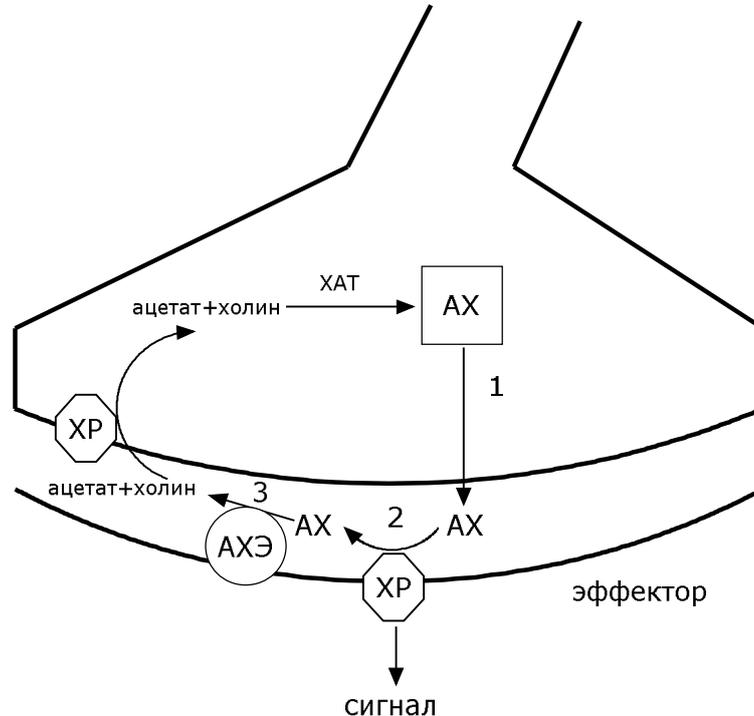
а) Считая, что в условиях анализа все ионы железа переходят в комплексные ионы Fe(CN)<sub>6</sub><sup>n-</sup>, рассчитайте долю Fe(II) в анализируемом растворе (по отношению к общему содержанию железа). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> равен 0,364 В.

б) Для предотвращения каких побочных реакций к анализируемому раствору добавляют винную кислоту и аммиак? Напишите уравнения таких побочных реакций.

**Автор – М.К. Беклемишев**

## Нервно-паралитический яд и противоядие

Передача сигнала внутри центральной нервной системы, а также к периферическим органам и тканям осуществляется посредством синапсов. Синапс – это место контакта двух нейронов или нейрона и эффекторной клетки. Они играют огромную роль в функционировании нервной системы, без них невозможно мышление и восприятие.



На рисунке выше приведен механизм функционирования холинэргического синапса. Сначала происходит синтез ацетилхолина (АХ,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ) под действием холинацетилтрансферазы (1). Затем АХ спонтанно проникает в синаптическую щель, где связывается с холинорецепторами (ХР) постсинаптической мембраны (2) и вызывает дальнейшую реакцию внутри клетки-эффектора. Теперь ацетилхолин уже не нужен, и он подвергается гидролизу под действием ацетилхолинэстеразы (3) и возвращается в исходную нервную клетку для дальнейшей работы.

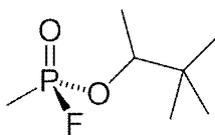
Вещества, ингибирующие одну из вышеперечисленных стадий, являются ядами. Фосфорорганические вещества, а также некоторые карбаматы, являются ингибиторами ацетилхолинэстеразы.

1. Запишите уравнение гидролиза АХ.
2. Объясните, почему ингибирование стадии 2 приводит к параличу.

В активном центре АХЭ можно выделить участок связывания  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ -фрагмента и каталитический участок, содержащий остаток серина.

3. За счет какой(их) аминокислот(ы) может происходить связывание  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ?
  - a. Глутамин
  - b. Аспарагиновая кислота
  - c. Пролин
  - d. Триптофан
4. Изобразите структурную формулу L-серина. За счет чего он может участвовать в катализе?

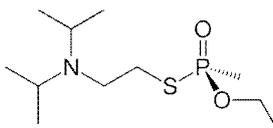
Зоман является сильным нервно-паралитическим ядом и практически необратимо ингибирует АХЭ.



зоман

5. Запишите реакцию ингибирования реакционного центра АХЭ зоманом (подсказка: он необратимо связывается с каталитическим остатком серина).

Вслед за зоманом был изобретен газ VX следующего строения:



VX

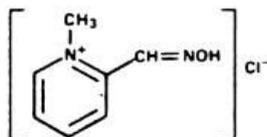
6. Почему VX должен быть потенциально активнее зомана?

Схожим действием обладают и некоторые карбаматы  $\text{RNHCOOR}'$ . Однако в случае фосфорорганических веществ может происходить *старение* фермента – его необратимая инактивация.

7. Какой продукт образуется при инактивации АХЭ карбаматами?

8. Предположите, почему в случае фосфорорганических веществ старение происходит, а в случае карбаматов – нет?

Последствия отравления нервно-паралитическими газами весьма печальны. Самый известный антидот (противоядие) против подобных веществ – 2-ПАМ (2-пиридин-альдоксим метилхлорид).



2-ПАМ

9. Объясните, какие функциональные группы и каким образом обеспечивают способность 2-ПАМ регенерировать АХЭ.

Автор – А.А. Зейфман

## Химическая термодинамика

В сосуд объемом 3.000 л поместили 1.810 г хлорида аммония и загерметизировали его. В таблице приведена зависимость давления в сосуде от температуры.

$T, ^\circ\text{C}$	150	200	250	300	350	400
$p, \text{мм. рт. ст.}$	1078	1212	1393	1816	2463	2661

1. Рассчитайте энтальпию и энтропию реакции разложения хлорида аммония, приняв, что они не зависят от температуры.
2. Рассчитайте константу Маделунга для кристалла  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при комнатной температуре, если сродство частиц  $\text{NH}_3$  и  $\text{Cl}^-$  к протону в газовой фазе равно соответственно 219.62 и 338.99 ккал/моль, а плотность данной соли равна  $1.527 \text{ г/см}^3$ . Почему расчетная постоянная отличается от теоретической, равной 1.75?

формула Капустинского

(выражение для энергии кристаллической структуры как совокупности зарядов)

$$E = AN_A k \frac{z_+ z_- e^2}{r_+ + r_-},$$

где

$z_+, z_-$  - заряды катиона и аниона

$r_+, r_-$  - радиусы катиона и аниона

$A$  – постоянная Маделунга

$N_A$  – число Авогадро

$k = 9 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{Кл}^2$  – константа электростатических взаимодействий

$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$  – заряд электрона

**Автор – А.С. Белов**

## Гетерогенная кинетика

Реакция превращения вещества А в вещество В в газовой фазе протекает при участии гетерогенного катализатора по схеме:



- 1) Определите зависимость скорости образования  $B_{\text{газ}}$  от концентраций  $A_{\text{газ}}$  и  $B_{\text{газ}}$  в приближении квазиравновесия «адсорбция-десорбция».
- 2) Определите порядок реакции – общий и по веществам А и В – в начале и в конце реакции для следующих случаев:
  - а) сильная адсорбция А и В
  - б) слабая адсорбция А и В
  - в) сильная адсорбция А и слабая адсорбция В

Для определения закономерностей протекания реакции было проведено несколько экспериментов. В ряде экспериментов определялось время полураспада вещества А. Результаты даны в таблице:

[А], мМ	$\tau_{1/2}$ , мин
250	31,7
150	19,0
100	12,6

- 3) О каком порядке реакции по А свидетельствуют приведенные данные?

В другом эксперименте была определена зависимость концентрации вещества А от времени. Результаты даны в таблице:

t, мин	0	5	9	12,6	20	35	50
[А], мМ	100	76,0	61,0	50,0	33,3	14,6	6,39

- 4) Кинетической кривой какого порядка соответствуют данные? Определите эффективную константу скорости.
- 5) Сопоставьте результаты, полученные в пунктах 3 и 4. Дайте им возможное объяснение.

Автор – И.О. Глебов

## Квантовая химия

Модель «частица-на-окружности» описывает свободное движение частицы массой  $m$  по окружности радиуса  $r$ . Условие квантования требует, чтобы на длине окружности уместилось целое число  $n$  волн де Бройля.

1. Определите зависимость энергии частицы  $E_n$  от квантового числа  $n$ .

Движение частицы по окружности описывается угловой координатой  $\varphi$ ,  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ . Оператор энергии и соответствующие волновые функции имеют вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\varphi^2},$$
$$\Psi_n(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}$$

2. Покажите, что эти волновые функции удовлетворяют уравнению Шредингера  $\hat{H}\Psi_n(\varphi) = E_n\Psi_n(\varphi)$  и найдите значения  $E_n$ . Сравните результат с п. 1.

3. Рассчитайте средние значения угловой координаты и ее квадрата, найдите неопределенность  $\Delta\varphi$ .

Главное квантовое число  $n$  принимает любые целые значения от 0 до  $\infty$ . Уровень с  $n = 0$  – единственный (невырожденный), всем остальным значениям  $n$  соответствуют два уровня с одинаковой энергией (двукратно вырожденные).

4. Примените модель «частица-на-окружности» к какой-нибудь химической системе по вашему выбору. Опишите распределение частиц (например, электронов) по энергетическим уровням и найдите длину волны, соответствующую переходу с высшего заполненного уровня на низший свободный.

Справочная информация:

1) Кинетическая энергия частицы с импульсом  $p$ :  $E = \frac{p^2}{2m}$

2) Среднее значение оператора  $\hat{A}$  в состоянии с волновой функцией  $\Psi(x)$ :

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{\text{по всей области } x} \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx$$

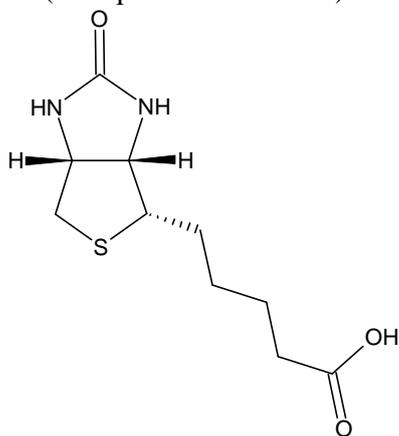
3) Неопределенность переменной величины  $x$ :  $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$

4) Энергия кванта света с длиной волны  $\lambda$ :  $E = \frac{hc}{\lambda}$ ,  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с,  $c = 3.00 \cdot 10^8$  м/с.

Автор – В.В. Еремин

## Полный синтез биотина

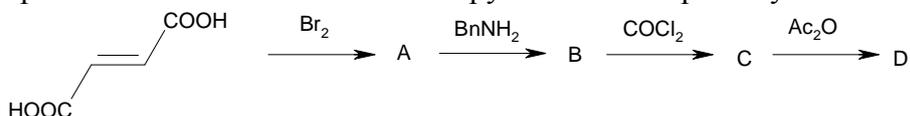
*Биотин*, также известный как витамин H, относится к группе водорастворимых витаминов. Он является коферментом в различных реакциях, и, в частности участвует в карбоксилировании (присоединении  $\text{CO}_2$ ) различных субстратов. Недостаток биотина приводит ко многим неприятным последствиям. Биотин содержится в дрожжах, томатах, сое, яичном желтке и грибах. Интересно, что физиологическую активность проявляет только один стереоизомер биотина (изображенный ниже).



*D(+)-биотин*

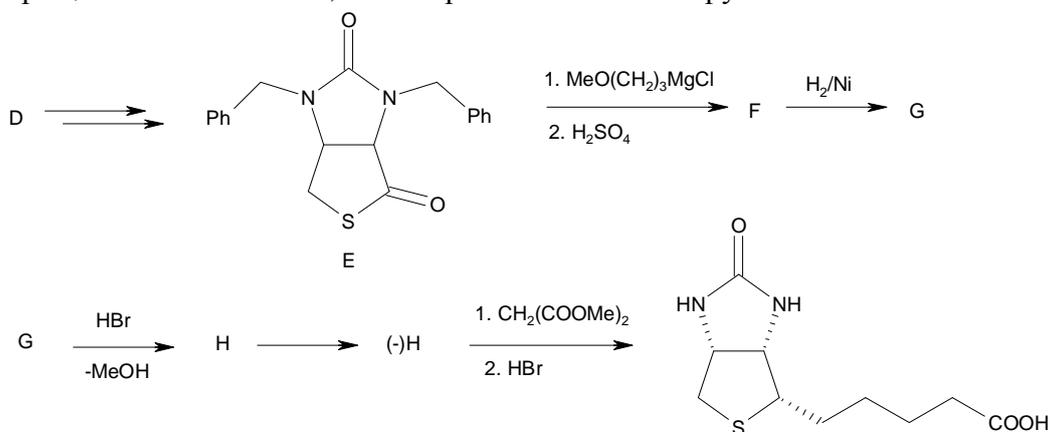
1. Сколько различных стереоизомеров может иметь молекула биотина?
2. Предположите, к какой группе биотина присоединяется  $\text{CO}_2$  в ходе карбоксилирования.
3. Изобразите структуру продукта карбоксилирования пирувата  $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ .

В 1946 году Гольдбергом и Стренбахом был осуществлен полный синтез биотина исходя из фумаровой кислоты. Сначала синтезируют важный промежуточный продукт D:



4. Приведите структуры веществ A-D. Укажите стереохимию. (Здесь и далее: если вы не можете указать абсолютную конфигурацию заместителей, укажите их относительное расположение).

Затем в результате последовательности достаточно нетривиальных превращений D превращают в тиолактон E, из которого затем синтезируют биотин:



При разделении энантиомеров H использовалась кристаллизация соли с d-камфорсульфоновой кислотой. Известно также, что соединение H имеет ионную структуру.

5. Изобразите структурные формулы веществ F-H. Укажите стереохимию.
6. Объясните стереоселективность реакции с диметилмалонатом.

**Автор – А.А. Зейфман**

## Неорганическая химия

Соль А желтого цвета, которая содержит 11.4 % калия, 9.3 % кислорода и 1.17 % водорода (по массе), может быть легко получена одним из следующих способов:

- действием на смесь иода и бертоллетовой соли концентрированной соляной кислотой;
- взаимодействием иодата калия с концентрированной соляной кислотой;
- окислением иодида калия «царской водкой».

- 1) Установите соединение А и напишите уравнения всех описанных реакций. (3 балла)
- 2) Изобразите строение аниона соли А. Приведите пример реально существующей молекулы или иона, который имеет такую же геометрию. Ответ поясните. (2 балла)
- 3) Известно, что А легко гидролизуеться в теплом растворе щелочи. Напишите уравнение реакции. (1 балл)
- 4) Объясните, почему  $E^0 \text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$  (1.19 В) больше, чем  $E^0 \text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-$  (1.76 В), в то время как  $E^0 \text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  = 1.36 В больше  $E^0 \text{Br}_2/\text{Br}^-$  = 1.05 В. Чем можно окислить бромат до пербромата? Напишите уравнение реакции. (2 балла)
- 5) Иодид калия имеет структуру хлорида натрия с параметром элементарной ячейки  $a = 7.066 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ). Число формульных единиц иодида калия в ячейке равно 4. Аппроксимируя ионы калия и иода сферами радиусом 1.33 и 2.2  $\text{\AA}$ , рассчитайте плотность иодида калия и оцените, какая доля объема элементарной ячейки занята атомами. (2 балла).

**Автор – Р.В. Панин**