

## Аналитическая химия (7)

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 рН (с точностью 0.1 рН) 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 константой кислотности  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$ . **(1 балл)**

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

2. В ходе потенциометрического определения железа(II) к раствору, содержащему Fe(II) и Fe(III), добавили тартрат аммония и 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. **(2 балла)**

б) Для предотвращения каких побочных реакций к анализируемому раствору добавляют тартрат? Запишите уравнения таких реакций. **(1 балл)**

**Всего – 7 баллов**

**Автор – М.К. Беклемишев**

## Биохимия (10)

Белок остеокальцин, рассмотренный в комплекте тренировочных задач к 41-ой МХО – один из основных объектов исследования при изучении останков древних обитателей Земли, поскольку он занимает второе место среди белков по содержанию в костях. Функции этого белка до конца не ясны, но установлено, что он взаимодействует с ионами кальция, присутствующими в большом количестве в костной ткани.

Недавно были опубликованы полученные при помощи тандемной масс-спектрометрии данные об аминокислотной последовательности остеокальцина, выделенного из останков неандертальцев (возраст около 75000 лет), найденных в пещере Шанидар в Ираке. Остеокальцин, извлеченный из данного объекта (как и почти из всех изученных видов), состоит из 49 аминокислотных остатков. Исследователям не удалось получить ион-предшественник непосредственного из белка, поэтому перед масс-спектрометрическими исследованиями белок подвергали гидролизу под действием фермента трипсина, проявляющего специфичность к пептидой связи, образованной со стороны N-конца аминокислотами, содержащими длинный алифатический радикал и положительно заряженную группу.

Из выделенных полипептидных фрагментов удалось получить ионы-предшественники, которые далее были изучены масс-спектрометрически. В данной задаче Вам предлагается расшифровать последовательность одного из полипептидных фрагментов остеокальцина (полученного в достаточном для анализа количестве), включающего остатки с 20-го по 43 в исходном белке. Ниже в таблице приведены массы ионов, определенные из масс-спектра полипептидного фрагмента

ион	m/z	ион	m/z	ион	m/z	ион	m/z
y1	175.1	y7	798.4	y12	1347.7	y18	2021.0
y2	338.2	a8	1001.7	a13	1576.9	y19	2134.1
y3	409.2	y8	911.5	y13	1476.8	b20	2373.3
a4	504.3	b9	1144.7	y14	1591.8	y20	2307.2
y4	466.2	y9	1048.6	y15	1694.8	y21	2410.2
y5	594.3	y10	1163.6	b16	1928.0	a22	2473.3
y6	741.4	b11	1362.7	a17	2013.1	y22	2509.3
a7	904.6	y11	1234.6	a18	2070.1	y23	2682.4

1. Сколько аминокислотных остатков включает рассматриваемый фрагмент. **(0.5 балла)**
2. Исходя из специфичности трипсина, остатки каких аминокислот можно ожидать в положении 43 остеокальцина. **(0.5 балла)**
3. Исходя из специфичности трипсина, остатки каких аминокислот должны отсутствовать внутри фрагмента (положения 21-42 остеокальцина). **(0.5 балла)**
4. Исходя из способности остеокальцина связываться с ионами кальция, остатки каких аминокислот Вы предполагаете обнаружить в белке в большом количестве. **(0.5 балла)**
5. Расшифруйте (настолько полно, насколько сможете) последовательность аминокислот в изучаемом полипептидном фрагменте. **(6 баллов)**  
Учтите, что в нем:  
А) С-концевое и N-концевое положения занимают остатки одной и той же аминокислоты;  
Б) отсутствует гидроксипролин  
В) присутствуют остатки одной неканонической аминокислоты (обозначайте ее «Mod»), получаемой из канонической аминокислоты в результате пост-трансляционной модификации белка, заключающейся во введении в радикал дополнительной функциональной группы.
6. Изобразите со стереохимическими подробностями аминокислоту «Mod», если установлено, что в остеокальцине пост-трансляционная модификация предназначена для (и приводит к) обеспечения наиболее прочного связывания белка с ионами кальция. **(1 балл)**
7. Рассчитайте (можно ограничиться написанием формул с цифровыми значениями), сколько различных индивидуальных полипептидных последовательностей можно сделать из аминокислот, входящих в состав расшифрованного фрагмента **(1 балл)**, если:  
А) все аминокислоты с массой 131.1 являются лейцинами;  
Б) одна такая аминокислота – изолейцин, а остальные – лейцины.

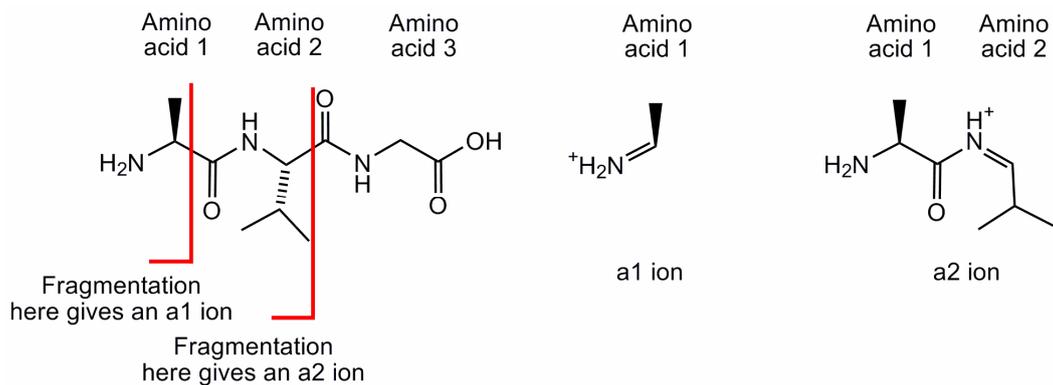
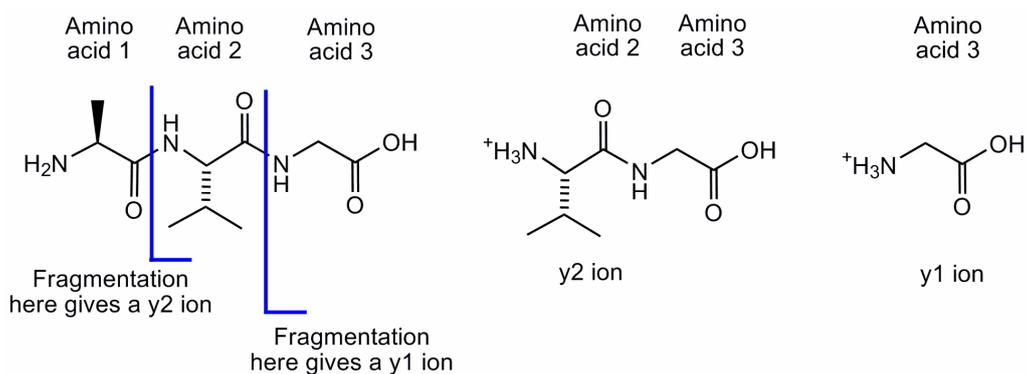
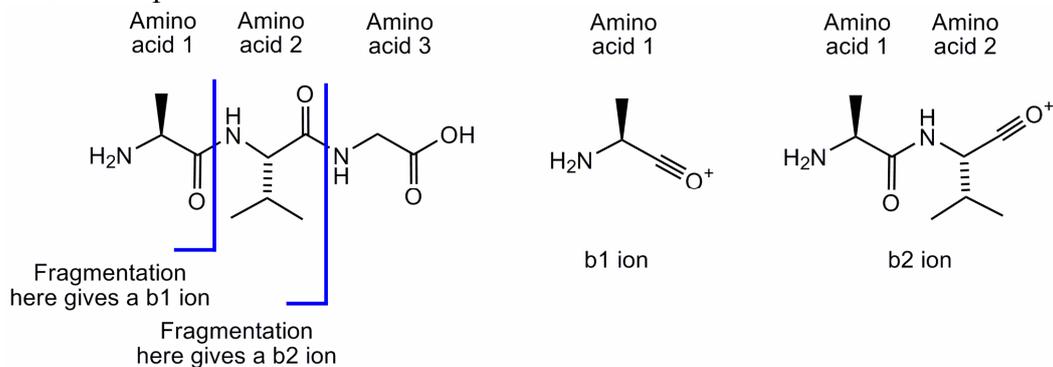
**Всего – 10 баллов**

Справочные данные:

Молекулярные массы и трехбуквенные коды канонических аминокислот

а/к-та	масса	а/к-та	масса	а/к-та	масса	а/к-та	масса
Ala	89.0	Leu	131.1	Glu	147.1	Ser	105.0
Arg	174.1	Lys	146.1	Gln	146.1	Thr	119.1
Asp	133.0	Met	149.1	Gly	75.0	Trp	204.1
Asn	132.1	Phe	165.1	His	155.1	Tyr	181.1
Cys	121.0	Pro	115.1	Ile	131.1	Val	117.1

Типы фрагментации с образованием ионов:



## Лист ответов - Биохимия

1. Число аминокислотных остатков во фрагменте = \_\_\_\_\_
2. Возможные аминокислоты в положении 43 \_\_\_\_\_
3. Аминокислоты, наиболее вероятно отсутствующие в положениях 21-42 \_\_\_\_\_
4. Аминокислоты, присутствие которых способствует прочному связыванию белка с ионами кальция \_\_\_\_\_
5. Последовательность аминокислот во фрагменте

Расчеты

Последовательность:

6. Аминокислота Mod со стереохимическими подробностями.

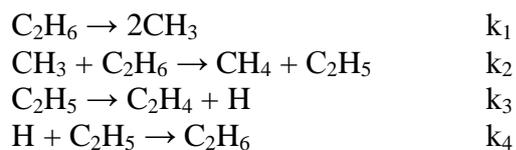
--

7. Количество различных индивидуальных последовательностей:

А)	Б)
----	----

## Химическая кинетика (7)

Для реакции термического разложения этана предложен следующий механизм:



1. Напишите молекулярное уравнение реакции, соответствующее этому механизму (1 балл):

2. Сравните между собой энергии активации для всех стадий, определите лимитирующую стадию (2 балла).

Лимитирующая стадия:    1     2     3     4

3. Используя квазистационарное приближение, найдите скорость реакции, определите общий порядок реакции и найдите текущие концентрации интермедиатов (6 баллов).

Решение:

$r =$

Общий порядок: \_\_\_\_

[H] =

[CH<sub>3</sub>] =

[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] =

4. Используя кинетическое уравнение, найденное в п. 3, выведите выражение для скорости распада этана и рассчитайте период полураспада этана при 600 °С. Используйте аррениусовские параметры из приведенной ниже таблицы. (3 балла)

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} =$$

Расчет.

Период полураспада C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: \_\_\_\_\_

5. Радиусы атомов водорода и этильного радикала равны 0.05 и 0.5 нм, соответственно. Используя ТАС, оцените стерический фактор четвертой реакции при 600 °С.. (4 балла)

Расчет:

P = \_\_\_\_\_

**Всего 16 баллов**

### Аррениусовские параметры элементарных стадий

Стадия	A	E <sub>A</sub> , ккал/моль
1	1.0·10 <sup>17</sup> с <sup>-1</sup>	85
2	2.0·10 <sup>11</sup> см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	10.4
3	3.0·10 <sup>14</sup> с <sup>-1</sup>	39.5
4	1.6·10 <sup>13</sup> см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	0

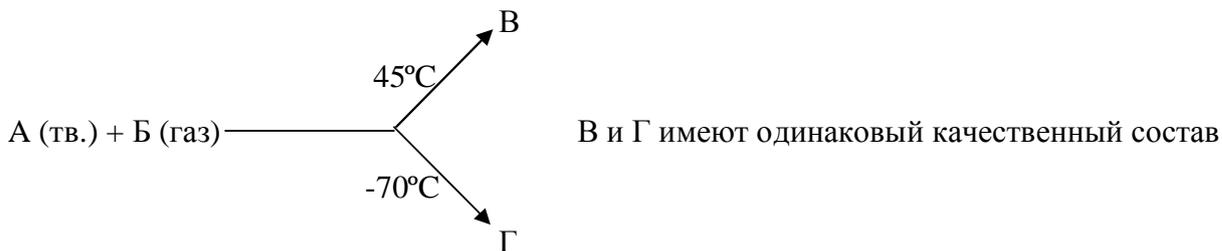
Константа скорости по теории активных столкновений:

$$k = P(r_1 + r_2)^2 \left( \frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} N_A \exp\left( -\frac{E_A}{RT} \right)$$

**Авторы – И.О. Глебов, В.В. Еремин**

## Неорганическая химия (10)

### Задача № 1.



	В	Г
Цвет	Рубиново-красный	Оранжево-желтый
T плавления	27°C	101°C
Геометрия молекулы	Линейная	
$\Delta_f H^0$ (в газообр. сост.), кДж/моль	17.4	-88.1
CsCl (тв.)	Д (40.2 масс % Cs)	Е (33.1 масс % Cs)
H <sub>2</sub> O, 25°C		

- 1) Заполните таблицу: определите неизвестные вещества А-Е (**3 балла**), напишите уравнения реакций взаимодействия В и Г с водой (**1 балл**), укажите геометрию молекулы Г (**0.5 балла**).
- 2) Предскажите геометрию частиц Д и Е (**1 балл**).
- 3) Рассчитайте энергию связи А-Б, если известно, что энергия диссоциации молекулы B<sub>2</sub> равна 242 кДж/моль (**1.5 балла**).

### Задача № 2.

Согласно данным магнитных измерений, комплексное соединение состава  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3\text{Cl}$  диамагнитно, а при действии на его водный раствор раствора нитрата серебра выпадает белый осадок.

- 1) Определите состав и геометрию комплексного катиона соединения (**1 балл**).
- 2) Изобразите все его изомеры. Ответ поясните (**1.5 балла**).
- 3) Рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем (в единицах  $\Delta$ ) (**0.5 балла**).

**Всего 10 баллов.**

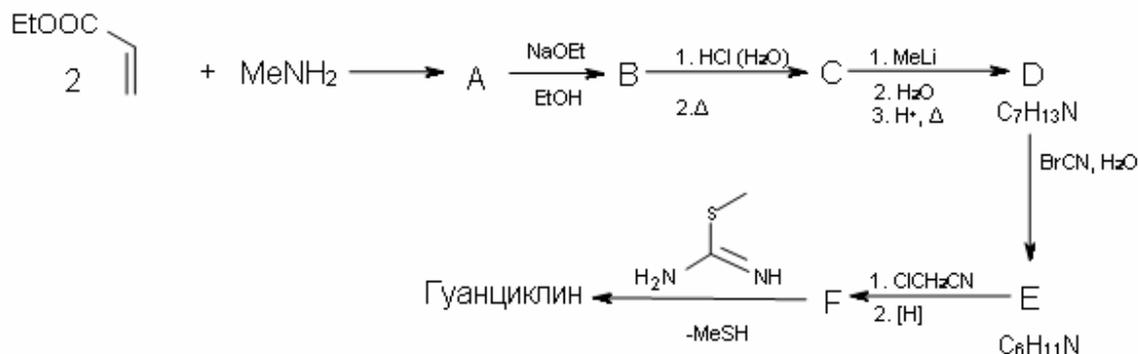
**Автор – Р.В. Панин**

## Тетрагидропиридиновые лекарства (10)

Среди соединений, относящихся к ряду 1,2,3,6-тетрагидропиридинов, встречается достаточно много лекарственных препаратов.

1. Изобразите структуру 1-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридина. (2 балла)

Так, к ним относится гуанциклин, проявляющий гипотензивное действие (снижает артериальное давление). Гуанциклин получают по следующей схеме:

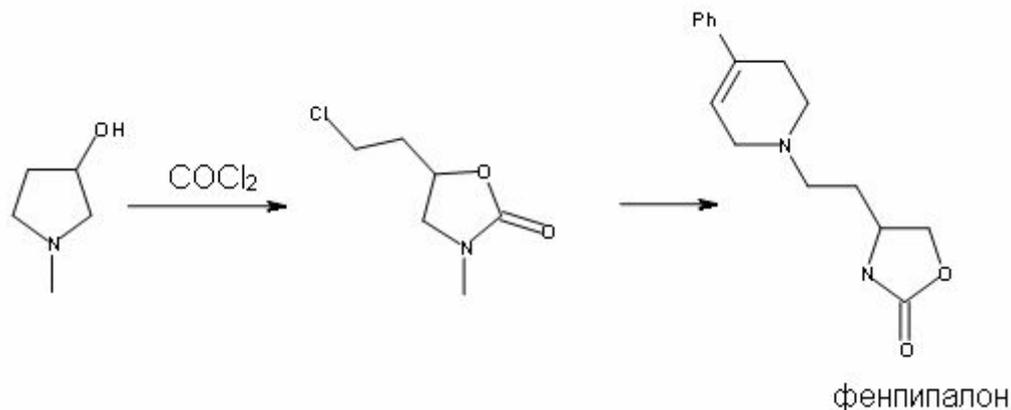


2. Определите формулы веществ А-Е, а также формулу гуанциклина. (7 баллов)

3. Предложите механизм превращения А в В. (2 балла)

4. Какой реагент можно использовать в качестве восстановителя в превращении Е в F? (1 балл)

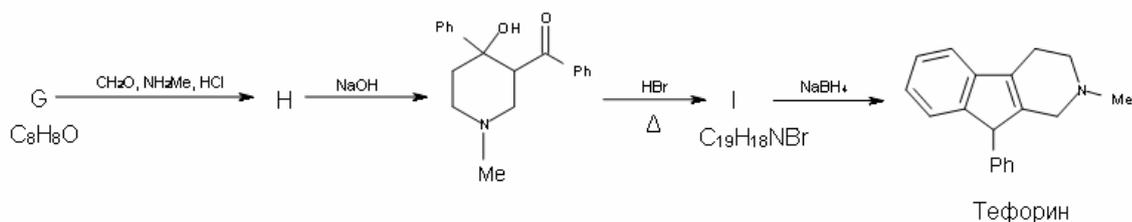
Также к соединениям этого ряда относится фенпипалон, обладающий противовоспалительным действием. Его синтез, приведенный ниже, интересен с химической точки зрения.



5. Предложите механизм первой реакции. (3 балла)

6. Какое вещество нужно использовать на второй стадии превращения? (1 балл)

Наконец, к этой же группе соединений относится тефорин, являющийся противоаллергическим средством. Его промышленный синтез включает 4 стадии и начинается с доступного вещества G ( $C_8H_8O$ ).



7. Известно, что вещество I имеет следующий спектр в алифатической области DMSO ( $\delta$ , м. д.): 2,81 (с, 3H); 3,5-4,0 (м, 4H), 6,19 (дд, 1H). Определите структуру веществ G-I. (5 баллов)

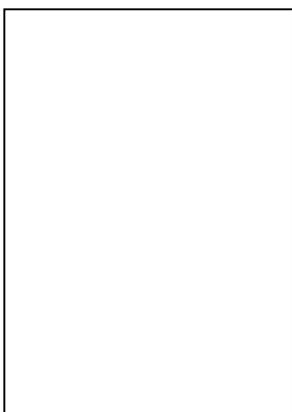
Всего 21 балл

Автор – А.А. Зейфман

*Тетрагидропиридиновые лекарства*

**Лист ответов**

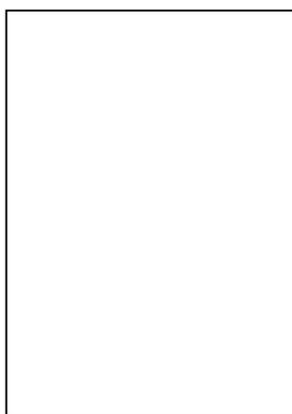
1. Изобразите структуру 1-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридина.



2. Определите формулы веществ А-Е, а также формулу гуанциклина.



A



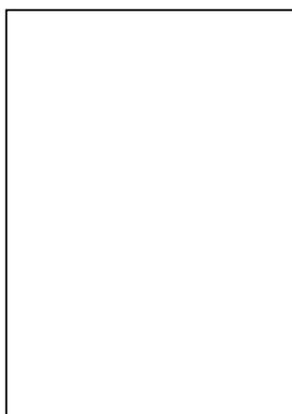
B



C



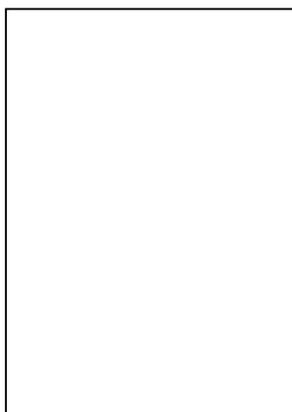
D



E

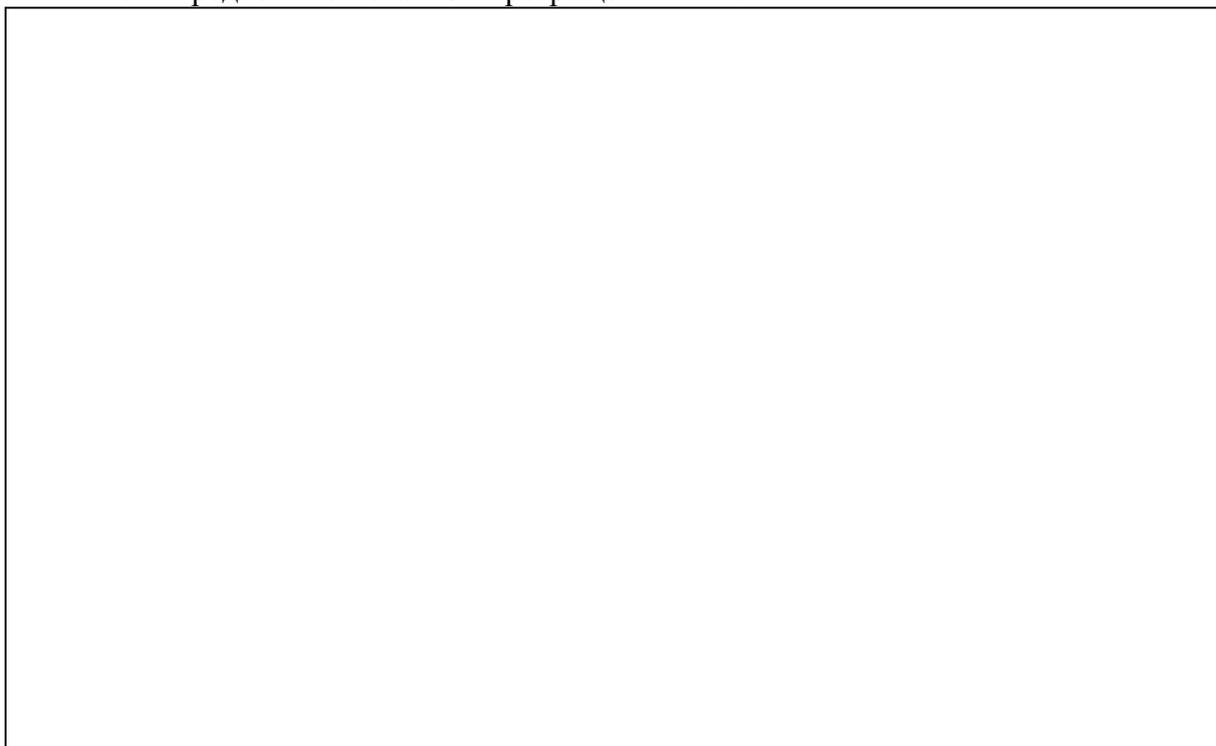


F

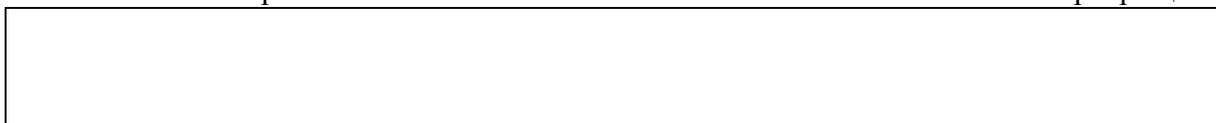


Гуанциклин

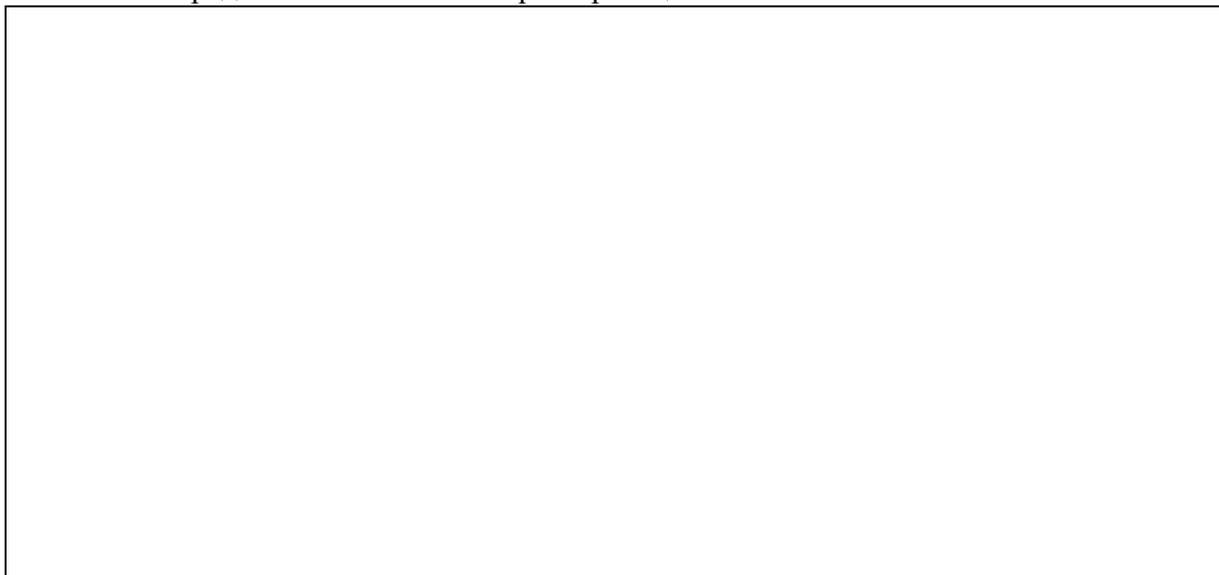
3. Предложите механизм превращения А в В.



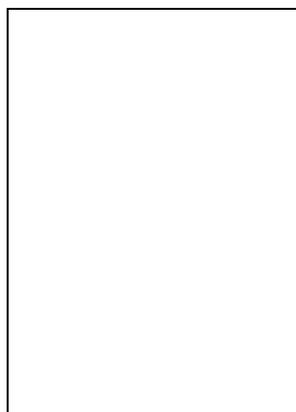
4. Какой реагент можно использовать в качестве восстановителя в превращении Е в F?



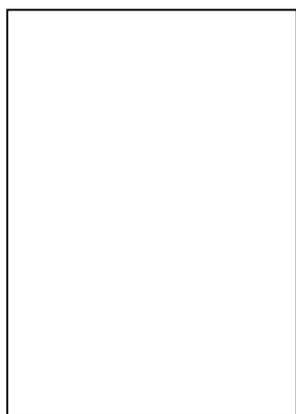
5. Предложите механизм первой реакции.



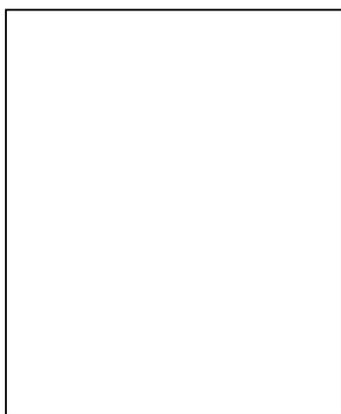
6. Какое вещество нужно использовать на второй стадии превращения?



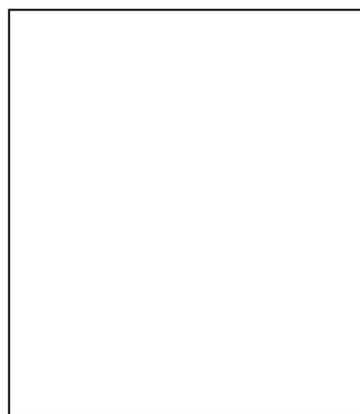
7. Определите структуру веществ G-I.



G



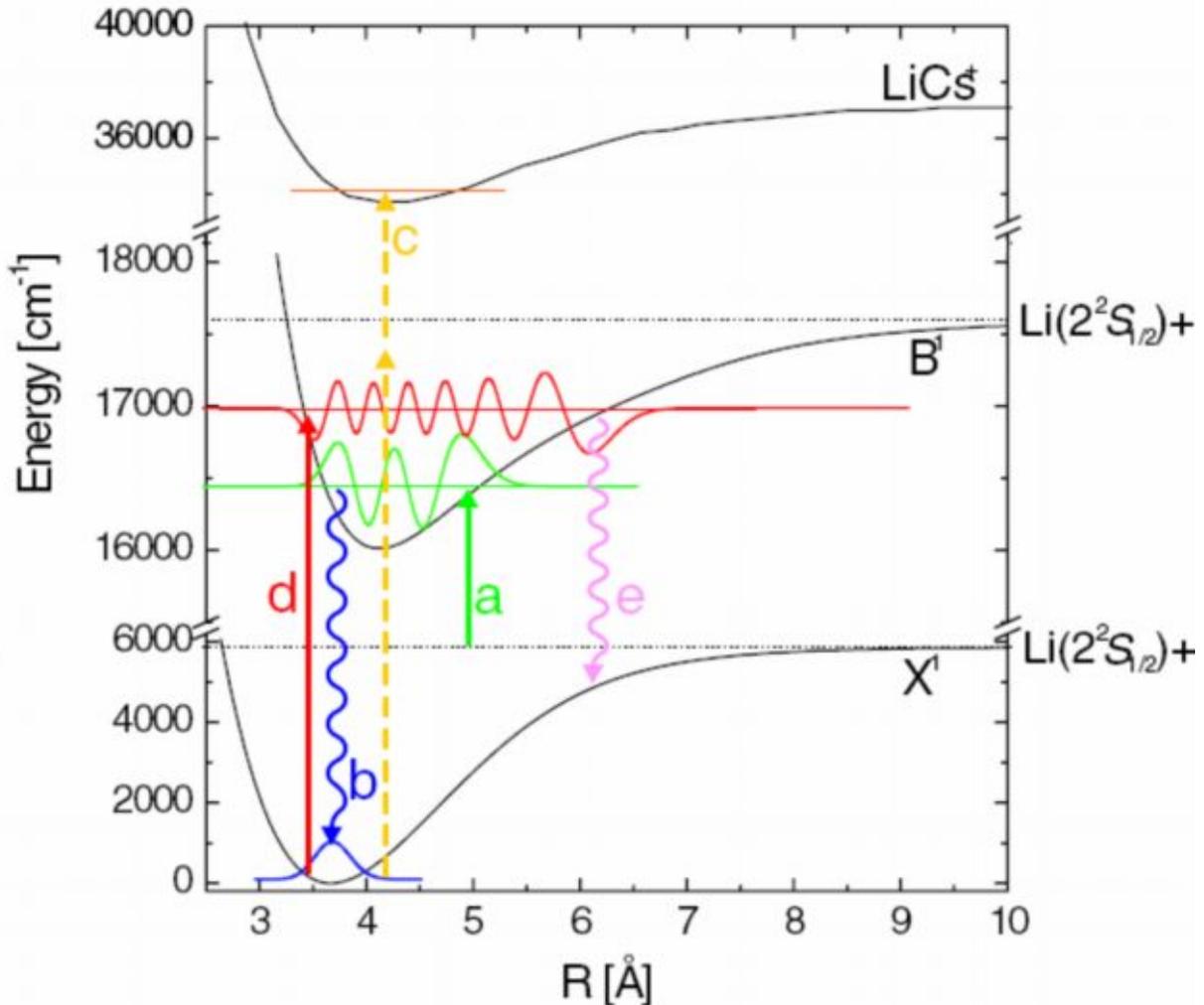
H



I

## Получение холодных молекул из холодных атомов (6)

При фотоассоциации холодных атомов можно получить холодные двухатомные молекулы. Схема такого процесса для молекулы LiCs показана на рисунке (эксперимент 2008 года):



(a) фотоассоциация атомов Li и Cs титан-сапфировым лазером (поглощение света в момент столкновения атомов).

(b) спонтанное испускание света с переходом молекулы LiCs из возбужденного в основное электронное состояние

(c) двухфотонная ионизация молекулы LiCs (для детектирования реакции ассоциации)

Процессы (d) и (e) используются для определения характеристик молекулы LiCs и в данной задаче не рассматриваются. На рисунке также изображены колебательные волновые функции, соответствующие определенным уровням энергии молекулы. В задаче они также не нужны.

1. Определите длины волн, соответствующие процессам (a) и (b). (2 балла)

Расчет.

$$E_a = 16450 - 5900 = 10550 \text{ см}^{-1}$$

$$\lambda_a = 10^7 / 10550 = 948 \text{ нм}$$

$$E_b = 16450 - 0 = 16450 \text{ см}^{-1}$$

$$\lambda_b = 10^7 / 16450 = 608 \text{ нм}$$

$$\lambda_a = 948 \text{ нм}$$

$$\lambda_b = 608 \text{ нм}$$

2. Каков порядок связи в молекуле LiCs и ионе LiCs<sup>+</sup>? (1 балл)

LiCs 1

LiCs<sup>+</sup> 1/2

3. Энергии ионизации атомов Li и Cs составляют 520 и 376 кДж/моль, соответственно. Ионизации какого атома – лития или цезия соответствует электронное состояние иона LiCs<sup>+</sup>, указанное на рисунке? Обведите правильный вариант и обоснуйте свой ответ расчетом. (2 балла)

*Расчет.* Разница между асимптотическими энергиями основного и ионного электронных состояний:  $37000 - 6000 = 31000 \text{ см}^{-1} = 31000 \cdot 12 = 372000 \text{ Дж/моль}$ , что соответствует ионизации атома цезия.

Варианты ответа:

Li + Cs<sup>+</sup>

Li<sup>+</sup> + Cs

4. Электронным состояниям X и B молекулы LiCs соответствуют основное и второе возбужденное состояния атома Cs. Определите квантовые числа **L**, **S** и **J** в каждом из состояний атома Cs и укажите обозначение каждого электронного термина. (2 балла)

Основное состояние:

Второе возбужденное состояние:

**L** = 0   **S** = 1/2   **J** = 1/2   Терм: <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>

**L** = 1   **S** = 1/2   **J** = 3/2   Терм: <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>

5. Эксперимент по фотоассоциации атомов <sup>7</sup>Li и <sup>133</sup>Cs проводили при следующих условиях: концентрации атомов лития и цезия –  $1.0 \cdot 10^{10}$  и  $3.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ , соответственно, температура – 530 мкК (микрокельвинов). Определите **среднюю** скорость относительного движения атомов лития и цезия и рассчитайте число столкновений этих атомов друг с другом за секунду в одном см<sup>3</sup>. Радиусы атомов: <sup>7</sup>Li – 0.134 нм, <sup>133</sup>Cs – 0.225 нм. (5 баллов)

*Расчет:*

$$\langle V \rangle = \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = \left( \frac{8 \cdot 8.314 \cdot 530 \cdot 10^{-6}}{\pi \frac{0.007 \cdot 0.133}{0.007 + 0.133}} \right)^{1/2} = 1.30 \text{ м/с}$$

$$\langle V \rangle = 1.30 \text{ м/с}$$

*Расчет:*

$$Z = \pi(r_1 + r_2)^2 \langle V \rangle n_1 n_2 = \pi \cdot (0.359 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 1.30 \cdot 1.0 \cdot 10^{16} \cdot 3.0 \cdot 10^{15} = 1.58 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1} = 1.58 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$$

$$Z = 1.58 \cdot 10^7$$

Всего – 12 баллов

Автор – В.В. Еремин

### Справочные данные

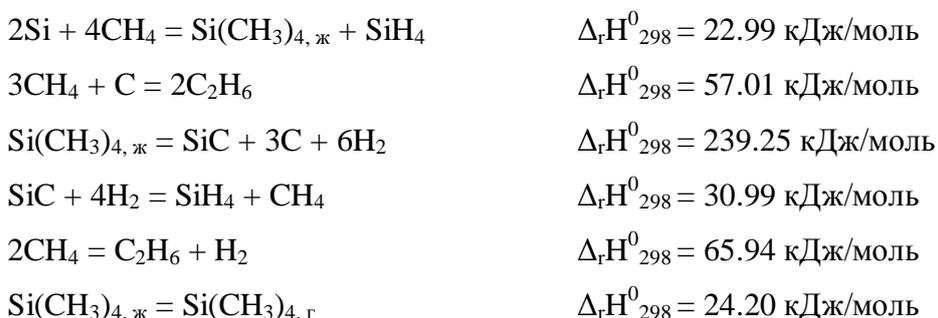
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6.0221 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Константа Больцмана	$k_B$	$1.3807 \times 10^{-23}$ Дж К <sup>-1</sup>
Скорость света	$c$	$2.9979 \times 10^8$ м с <sup>-1</sup>
Постоянная Планка	$h$	$6.6261 \times 10^{-34}$ Дж с

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$Z = \pi(r_1 + r_2)^2 \langle V \rangle n_1 n_2$$

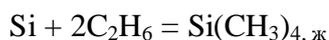
## Химическая термодинамика (10)

Имеются справочные данные. Все вещества находятся в наиболее стабильном фазовом состоянии, если не указано иное.

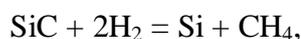


Вещество	Si	C	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SiC	ТМС(ж)	ТМС(г)
$S^0_{298}$ , Дж/моль/К	18.82	5.60	130.68	188.66	204.65	229.49	16.46	272.04	352.80

1. Рассчитайте  $\Delta_r H^0_{298}$ ,  $\Delta_r G^0_{298}$  и  $\Delta_r S^0_{298}$  для реакции (**6 баллов**)



2. В каком направлении пойдет реакция (при 298 К)



если в сосуд объемом 2.50 л поместить 1.42 г карбида кремния, 1.67 г водорода, 1.88 г кремния и 0.17 г метана. Для ответа на этот вопрос рассчитайте  $\Delta_r G^0_{298}$  и  $\Delta_r G_{298}$ . (**7 баллов**)

3. Рассчитайте температуру кипения ТМС. (Примите, что энтальпия и энтропия испарения не зависят от температуры). (**4 балла**)

4. Теплоты атомизации алмаза и кремния в алмазоподобной модификации равны соответственно 710 и 450 кДж/моль. С помощью этих данных оцените стандартную энтальпию образования  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3, \text{г}$  из простых веществ. (Подсказка: использование ответа на первый вопрос заметно облегчает задачу). (**8 баллов**)

**Всего 25 баллов**

**Автор – А.С. Белов**