

54 Международная олимпиада школьников по химии

Отборочная олимпиада

Теоретический тур

Ответы и решения

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

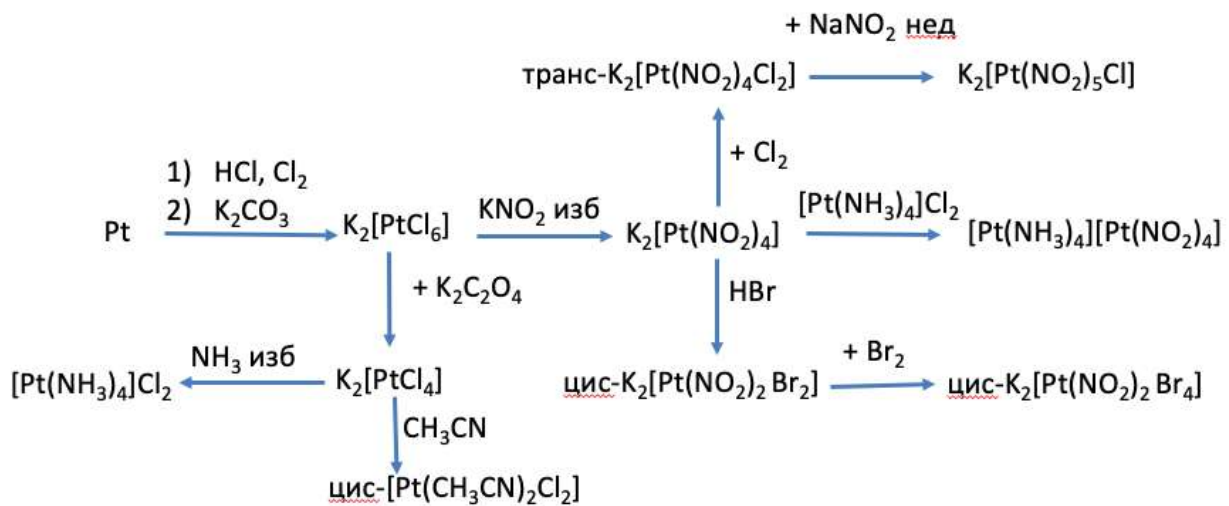
17 июня 2022 г.

Задача 1. Превращения платины (10 баллов)

Автор – А.А.Дроздов

| Вопрос | 1 | Всего: |
|--------|----|-----------|
| Очки | 10 | 10 |
| Оценка | | |

Величина молекулярной электропроводности μ около $250 - 260 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2$ характеризует трехионный электролит, около $160 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2$ – двухионный. Значение, близкое нулю, характеризует внутриккомплексное соединение.



Система оценивания. Одна формула = 1 балл

10 формул = 10 баллов

Задача 2. Кристаллохимия и ТКП (10 баллов)

Автор – М.С.Лиханов

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Всего: |
|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|--------|
| Очки | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 3 | 6 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 3 | 26 |

1. Установите брутто-состав оксида.

Катионов в ЭЯ: $2 \cdot 1 + 4 \cdot 1/2 = 4$

Анионов в ЭЯ: $2 \cdot 1 + 4 \cdot 1/2 = 4$

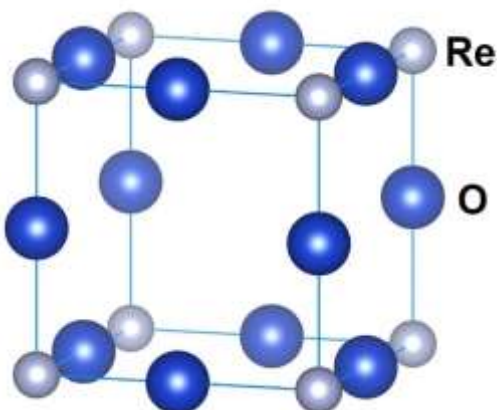
К:А = 1:1

Состав X – KO

2. Определите координационные числа и полиэдры для катиона и аниона в X.

| | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| КЧ (катиона) = 4 | КЧ (аниона) = 4 |
| КП (катиона) квадрат | КП (аниона) тетраэдр |

3. Изобразите элементарную ячейку ReO_3 и определите число формульных единиц в ней.



Число формульных единиц $Z = 1$

4. Рассчитайте молярную массу соединения **Y** и установите его состав.

$$M(\mathbf{Y}) = d \cdot N_A \cdot a^3 / Z = 6.60 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (3.72 \cdot 10^8)^3 = 204.5 \text{ г/см}^3$$

Если предположить, что образуется в реакции с аммиаком нитрид – тогда формула нитрида K_3N , следовательно $M(K) = 63.5 \text{ г/моль}$, что соответствует меди.

Молярная масса **Y** = 204.5 г/моль. Состав **Y** Cu_3N

5. Какой тип центрировки имеет элементарная ячейка **Y**?

| |
|--------------------------|
| А) гранецентрированная |
| Б) объемноцентрированная |
| В) базоцентрированная |
| Г) нет центрировки |

6. Установите, какие индексы Миллера hkl имеют три первых рефлекса на дифрактограмме **Y**, а также рассчитайте соответствующие им межплоскостные расстояния и 2θ . Длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

| |
|--|
| 1 рефлекс $hkl = 100$ $d_{hkl} = 3.72 \text{ \AA}$ $2\theta = 23.90^\circ$ |
| 2 рефлекс $hkl = 110$ $d_{hkl} = 2.63 \text{ \AA}$ $2\theta = 34.06^\circ$ |
| 3 рефлекс $hkl = 111$ $d_{hkl} = 2.15 \text{ \AA}$ $2\theta = 42.04^\circ$ |

7. Запишите уравнения упомянутых химических реакций и определите неизвестные вещества.

| |
|---|
| X – CuO |
| Образование Y : $6\text{CuO} + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{t} 2\text{Cu}_3\text{N} + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Взаимодействие Y с соляной кислотой: $\text{Cu}_3\text{N} + 7\text{HCl}(\text{конц.}) = 3\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{NH}_4\text{Cl}$ |
| Разбавление P1 холодной водой: $\text{H}[\text{CuCl}_2] \xrightarrow{\text{разбавление}} \text{CuCl}\downarrow + \text{HCl}$ O – CuCl |
| Образование раствора P2 : $4\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{O}_2 + 8\text{HCl} = 4\text{H}_2[\text{CuCl}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Образование раствора P3 : $\text{H}_2[\text{CuCl}_4] + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ |

8. Почему раствор **P1** не имеет окраски?

В **P1** медь находится в степени окисления +1 – электронная конфигурация $3d^{10}$ – электронные переходы между *d*-орбиталями невозможны.

9. Изобразите расщепление *d*-орбиталей центрального атома (без учета искажения по Яну-Теллеру) в частицах, ответственных за окраску в растворах **P2** и **P3**. Укажите распределение электронов на расщепленных *d*-орбиталях. Подпишите групповые орбитали.

| | |
|--|--|
| <p>Раствор P2 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$</p> | <p>Раствор P3 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$</p> |
|--|--|

10. Рассчитайте значение энергии расщепления в комплексной частице в растворе **P3**, если максимум в спектре его поглощения наблюдается при 610 нм.

$$\Delta = h \cdot c \cdot N_A / \lambda = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / (610 \cdot 10^{-9}) = 196173 \text{ Дж/моль} \approx 196 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_o = 196 \text{ кДж/моль}$$

11. Как изменится положение максимума в спектре поглощения при добавлении в раствор **P2** оксалата калия?

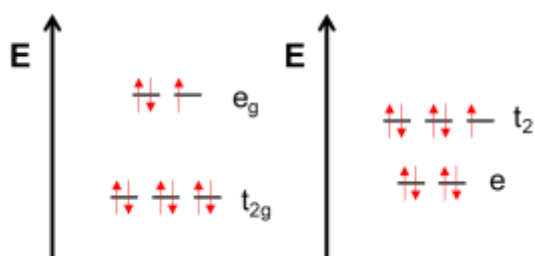
| | | |
|---------------|----------------------|-----------------|
| А) уменьшится | Б) увеличится | В) не изменится |
|---------------|----------------------|-----------------|

12. Установите состав шпинели.

Состав шпинели: **CuMn₂O₄**

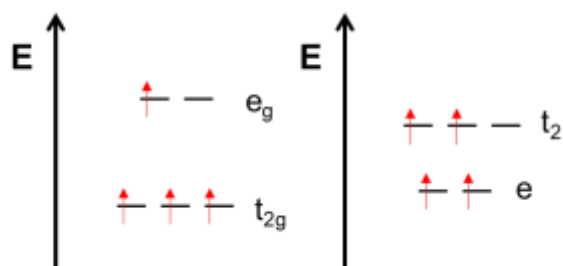
13. Используя теорию кристаллического поля, установите тип шпинели. Проведите расчеты ЭПО для каждого катиона.

Для **Cu²⁺**



$$\text{ЭПО} = 3/5\Delta_o - 4/9 \cdot 2/5\Delta_o = 19/45\Delta_o(\text{Cu}^{2+})$$

Для **Mn³⁺**



$$\text{ЭПО} = 3/5\Delta_o - 4/9 \cdot 2/5\Delta_o = 19/45\Delta_o(\text{Mn}^{3+})$$

$\Delta_o(\text{Mn}^{3+}) > \Delta_o(\text{Cu}^{2+})$, т.к. заряд катиона марганца больше.

Тип шпинели:

А) нормальная Б) обращенная В) нельзя точно определить

Задача 3. Хиральность и стереоселективный синтез (10 баллов)

Автор – Л.В.Ромашов

| Вопрос | 1 | 2 | 3.1 | 3.2 | 4.1 | 4.2 | 5.1 | 5.2 | Сумма |
|--------|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Очки | 6 | 10 | 4 | 2 | 10 | 4 | 12 | 2 | 50 |

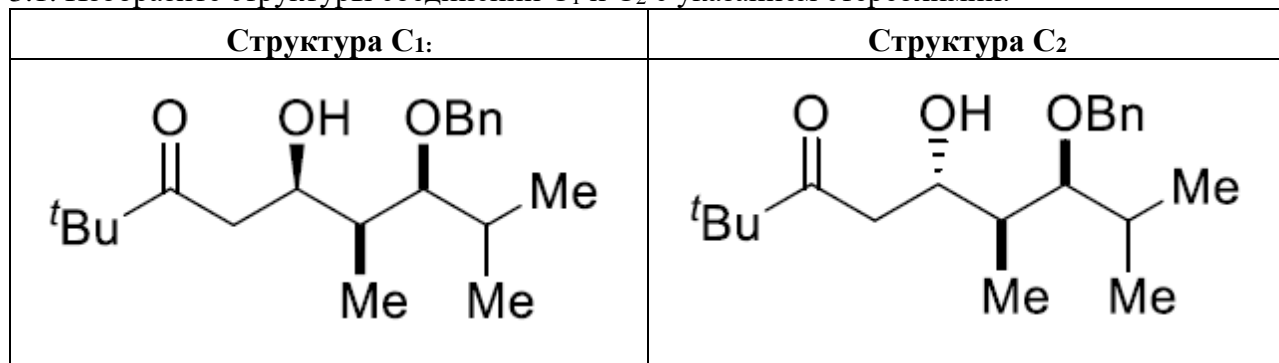
1. Следующие молекулы могут существовать в виде двух и более стереоизомеров. Эти стереоизомеры можно классифицировать на энантиомерные пары и мезо-формы. Для каждой из приведенных ниже структур определите общее количество стереоизомеров, количество энантиомерных пар и количество мезо-форм. Впишите полученные значения в таблицу.

| Молекула | Общее количество стереоизомеров | Пар энантиомеров | Мезо-форм |
|----------|---------------------------------|------------------|-----------|
| | 10 | 4 | 2 |
| | 5 | 0 | 5 |
| | 4 | 1 | 2 |
| | 4 | 1 | 2 |

2. Хиральные молекулы важно уметь отличать друг от друга. Чтобы задать конфигурацию хиральной молекулы используют различные стереохимические дескрипторы. Для следующих хиральных молекул определите абсолютную конфигурацию и укажите ее под структурой с помощью подходящего дескриптора (R/S, R_a/S_a, R_p/S_p, M/P):

| | | | | |
|----------------|---|---|---|----------------|
| | | | | |
| S _p | S | P | S | S _a |

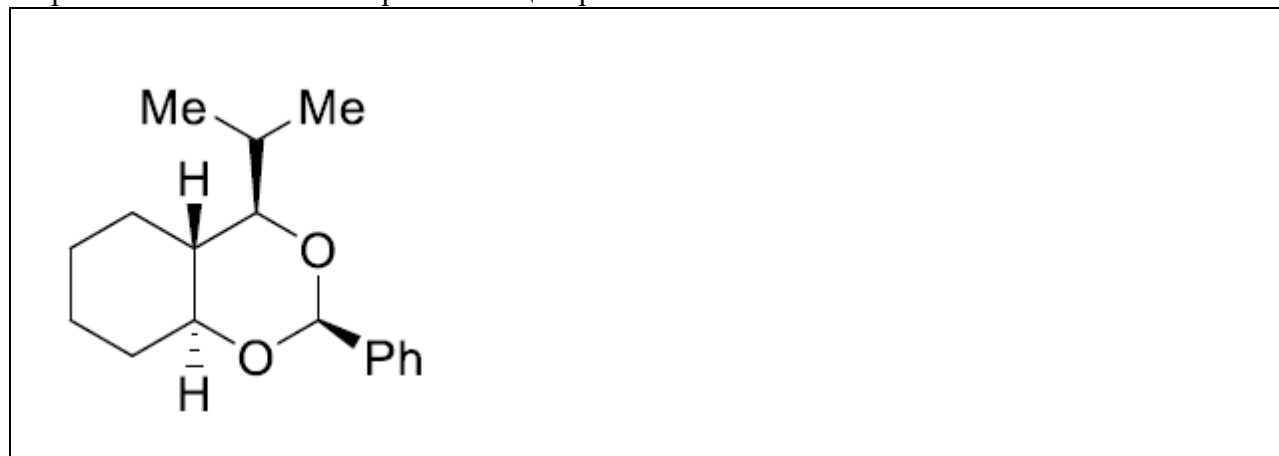
3.1. Изобразите структуры соединений C_1 и C_2 с указанием стереохимии.



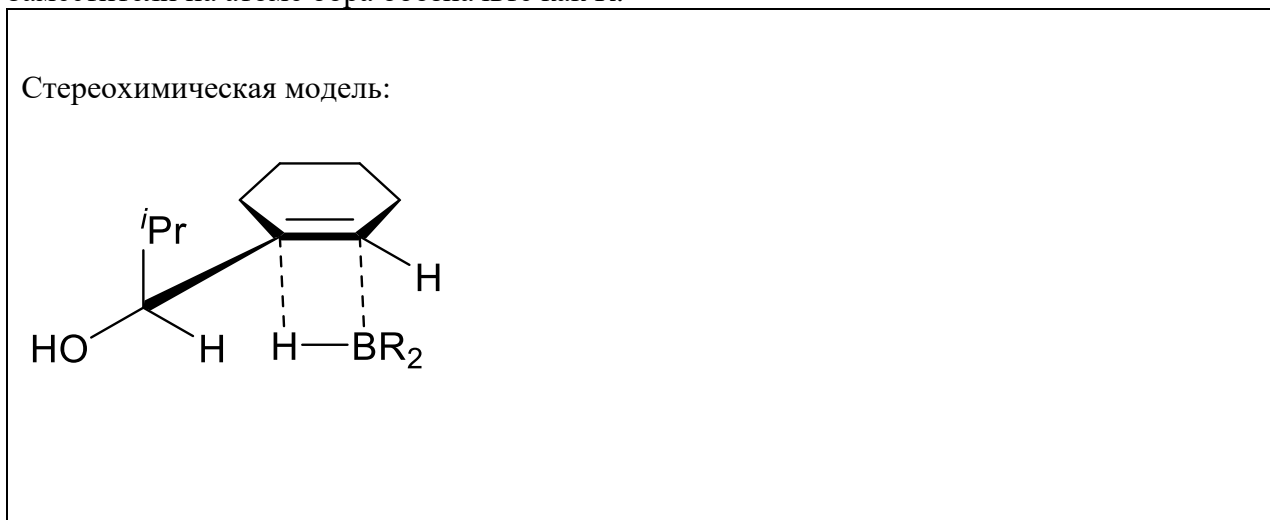
3.2. Кем друг по отношению к другу являются C_1 и C_2 ? (выберите один или несколько правильных ответов):

- энантиомерами
- диастереомерами**
- эпимерами
- структурными изомерами
- пространственными изомерами**
- таутомерами

4.1. Изобразите структуру соединения **D**, четко обозначая с помощью клиновидных связей стереохимию всех асимметрических центров.



4.2. Изобразите стереохимическую модель взаимодействия реагентов на первой стадии. Заместители на атоме бора обозначьте как R.



5.1. Изобразите строение промежуточных продуктов X₁-X₅ и целевого соединения Y, указывая стереохимию с помощью клиновидных связей.

| | |
|----------------------|----------------------|
| | |
| X₁ | X₂ |
| | |
| X₃ | X₄ |
| | |
| X₅ | Y |

5.2. К какой группе природных соединений относится вещество **Y**? Как называется вещество **Y**?

Группа соединений: *аминокислоты*

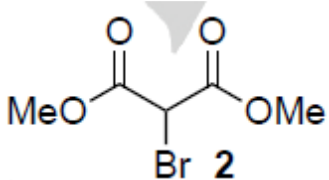
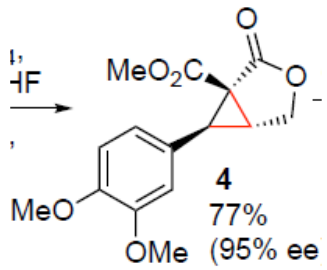
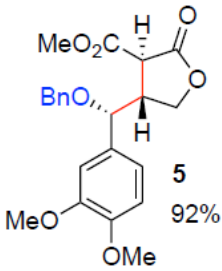
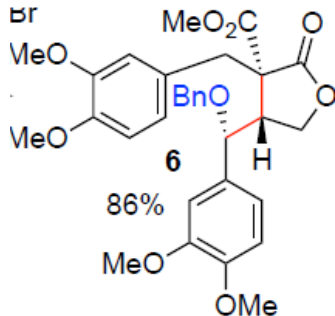
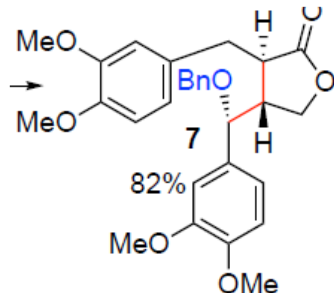
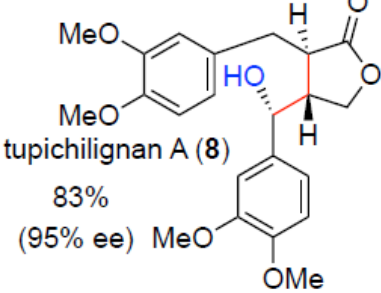
Название вещества **Y**: *L-лейцин*

Задача 4. Полный асимметрический синтез природных соединений (10 баллов)

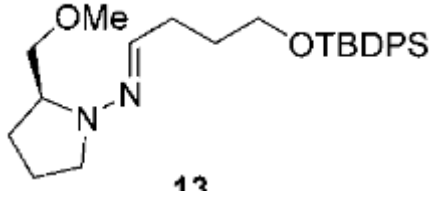
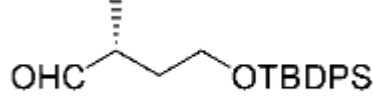
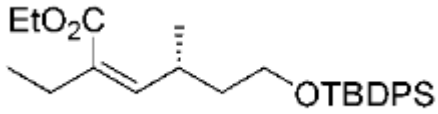
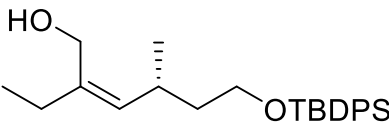
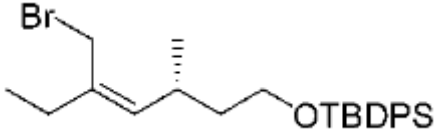
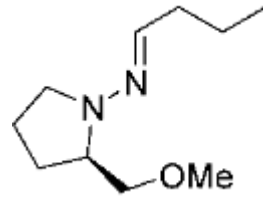
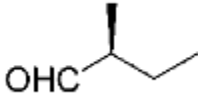
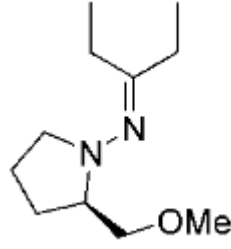
Автор – Л.В.Ромашов

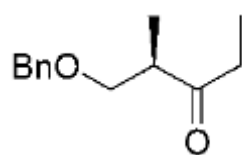
| Вопрос | 1 | 2 | Всего: |
|--------|----|----|--------|
| Очки | 12 | 24 | 36 |

1. Определите структуру соединений А-Ф. Приведите их структурные формулы с указанием стереохимии, где это необходимо. Все стадии протекают стереоселективно, а стереоселективность всех реакций определяется исключительно стерическим фактором.

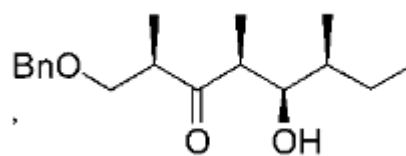
| | |
|---|---|
|  <p style="text-align: center;">Br 2</p> |  <p style="text-align: center;">4 77% (95% ee)</p> |
| A | B |
|  <p style="text-align: center;">5 92%</p> |  <p style="text-align: center;">6 86%</p> |
| C | D |
|  <p style="text-align: center;">7 82%</p> |  <p style="text-align: center;">tupichilignan A (8) 83% (95% ee)</p> |
| E | F |

2. Определите структуру соединений **G-R**. Приведите их структурные формулы с указанием стереохимии, где это необходимо.

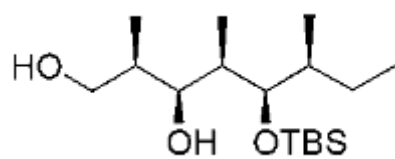
| | |
|---|--|
|  <p style="text-align: center;">12</p> |  |
| G | H |
|  |  |
| I | J |
|  |  |
| K | L |
|  |  |
| M | N |



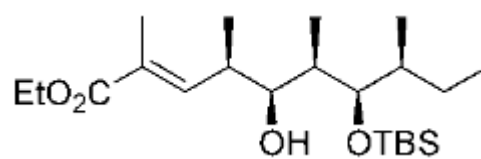
O



P



Q



R

Задача 5. Конверсия метана (10 баллов)

Автор – А.С.Белов

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Всего |
|--------|---|---|---|---|---|-------|
| Очки | 8 | 4 | 8 | 4 | 8 | 32 |

1. Используя приведенные выше термодинамические данные, рассчитайте $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ и K_p для данной реакции при температуре 800°C. Не забудьте учесть зависимость $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ и от температуры:

$$H^\circ(T_2) = H^\circ(T_1) + C_p^\circ(T_2 - T_1)$$

$$S^\circ(T_2) = S^\circ(T_1) + C_p^\circ \ln(T_2/T_1)$$

из данных таблицы:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 206.1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 212.3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r C_p = 47.2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

отсюда при 800°C = 1073К:

$$\Delta_r H^\circ_{1073} = 242.7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ_{1073} = 272.8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1073} = -50.0 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = 272$$

по 2 балла за каждую верно рассчитанную величину $\Delta_r H^\circ_{1073}$, $\Delta_r S^\circ_{1073}$, $\Delta_r G^\circ_{1073}$, K_p ,
всего 8 баллов

2. Определите, при каких температурах реакция является эндотермической.

по уравнению Кирхгофа

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r c_p^\circ(T_2 - T_1)$$

подставляя $\Delta_r H^\circ(T_2) < 0$, $T_1 = 298\text{К}$, и значения для $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r c_p$, получаем $T_2 < -4844\text{К}$.
То есть, ни при какой температуре энтальпия реакции не становится отрицательной.

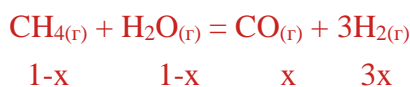
Ответ: реакция эндотермична при всех температурах

4 балла за правильный ответ с аргументацией

3. Каков будет выход в данной реакции (т. е. степень конверсии метана в %), если ее проводить при постоянной температуре $T = 800^\circ\text{C}$, постоянном общем давлении $p = 1$ бар, и используя стехиометрическую смесь метана и водяного пара в качестве реагентов? Если вы не смогли рассчитать константу равновесия в вопросе 1, здесь и далее используйте значение $K_p = 11$.

$$K_p = p(\text{H}_2)^3 p(\text{CO}) / p(\text{CH}_4) p(\text{H}_2\text{O})$$

1 балл за правильное выражение для K_p



1 балл за правильный материальный баланс

В расчете на моль изначально взятого метана суммарное количество вещества в равновесной смеси равно $(2+2x)$ моль

$$K_p = p^2_{\text{общ}} x (3x)^3 (2+2x)^2 / (1-x)^2 (2+2x)^4 = 27/4 * p^2_{\text{общ}} x^4 / (1-x^2)^2$$

2 балла за правильную связь константы равновесия и глубины конверсии

$$\text{Отсюда } x = 0.929 = 92.9\%$$

4 балла за правильное число

Всего 8 баллов

(При использовании $K_p = 11$ степень конверсии равна 74.9%)

4. Как нужно изменить давление в вопросе 3, чтобы достичь степени конверсии 80%?

$$K_p = p^2_{\text{общ}} x (3x)^3 (2+2x)^2 / (1-x)^2 (2+2x)^4 = 27/4 * p^2_{\text{общ}} x^4 / (1-x^2)^2$$

При $x = 0.8$

$$p_{\text{общ}} = 3.57 \text{ бар}$$

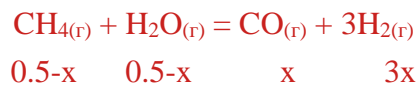
4 балла за правильное число

Всего 4 балла

(При использовании $K_p = 11$ давление равно 0.72 бар)

5. Как изменится ответ на вопрос 3, если заполнить сосуд стехиометрической смесью метана и водяного пара при $T = 800^\circ\text{C}$ и общем давлении $p = 1$ бар, но затем поддерживать постоянным объем, а не давление?

При постоянном объеме парциальные давления веществ пропорциональны их количествам



1 балл за правильный материальный баланс

$$K_p = x(3x)^3/(0.5-x)^2$$

2 балла за правильную связь константы равновесия и стехиометрии

Отсюда $x = 0.439$ бар 4 балла за правильное число

степень конверсии = $0.439/0.5 = 0.878 = 87.8\%$ 1 балл за правильное число

Всего 8 баллов

(При использовании $K_p = 11$ степень конверсии равна 65.9%)

Задача 6. Электрохимия производных ферроцена (10 баллов)

Автор – М.И.Козлов

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Всего |
|--------|---|---|---|---|---|-------|
| Очки | 4 | 4 | 5 | 5 | 2 | 20 |

1. Рассчитайте стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для модифицированных ферроценов.

$$\varepsilon = E^0(Fc) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fc^+]}{[Fc]} - E^0(FcX) - \frac{RT}{F} \ln \frac{[FcX^+]}{[FcX]}$$

$$E^0(FcX) = E^0(Fc) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fc^+]}{[Fc]} - \varepsilon - \frac{RT}{F} \ln \frac{[FcX^+]}{[FcX]}$$

$$E^0(FcX) = E^0(Fc) - \varepsilon + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fc^+][FcX]}{[Fc][FcX^+]}$$

$$E^0(FcTMA^+/FcTMA) = 0.665 \text{ В}$$

$$E^0(FcHM^+/FcHM) = 0.551 \text{ В}$$

$$E^0(Fc(t-Bu)_4^+/Fc(t-Bu)_4) = 0.414 \text{ В}$$

$$E^0(FcMe_8^+/FcMe_8) = 0.247 \text{ В}$$

(по 1 баллу за значение, всего 4 балла)

2. Рассчитайте, какова будет концентрация FcTMA после установления равновесия в ячейке.

$$0.665 + \frac{RT}{F} \ln \frac{0.01 - x}{0.025 + x} = 0.647 + \frac{RT}{F} \ln \frac{0.1 + x}{0.5 - x}$$

$$x = 0.00660 \text{ мМ}$$

$$[FcTMA] = 0.0316 \text{ мМ}$$

(4 балла)

3. Выведите уравнение, связывающее концентрацию $[FcTMA^+]$, константу адсорбции, степень заполнения θ и окислительно-восстановительный потенциал для частиц в растворе $E(FcTMA^+/FcTMA)$.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K[FcTMA^+] e^{\frac{F(E^0 - E)}{RT}}$$

(5 баллов)

4. Определите константу адсорбции K и максимальное количество моль, адсорбируемое поверхностью.

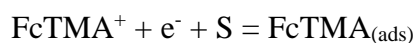
Зависимость $e^{\frac{F(E-E^0)}{RT}}$ от $1/v$ имеет линейный вид. Свободный член равен $K[FcTMA^+]$, а тангенс угла наклона $K[FcTMA^+]v_{max}$.

$$K = 2559.4 \text{ M}^{-1}$$

$$v_{max} = 1.644 \text{ мкмоль/м}^2$$

(1 балл за верный выбор координат, по два балла за значение, всего 5 баллов)

5. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции.



$$E^0(FcTMA^+, FcTMA_{ads}) = E^0(FcTMA^+, FcTMA) + \frac{RT}{F} \ln K$$

$$E^0(FcTMA^+/FcTMA_{(ads)}) = 0.868 \text{ В}$$

(2 балла)

Задача 7. Титрование «без комплексов» (10 баллов)

Автор – А.М.Швед

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Всего: |
|--------|---|---|---|---|---|---|--------|
| Очки | 2 | 5 | 2 | 3 | 2 | 6 | 20 |

1. Рассчитайте концентрации ионов Ca и M в растворе 1.

| | |
|---|-------------------------------------|
| <p>Расчёты:</p> $c(M) = \frac{c(EDTA)(V_1 - V_0)}{V(\text{аликвоты})} = \frac{0.0100 \cdot (6.25 - 0.00)}{25.00} = 0.0025 (M)$ $c(Ca) = \frac{c(EDTA)(V_2 - V_1)}{V(\text{аликвоты})} = \frac{0.0100 \cdot (18.75 - 6.25)}{25.00} = 0.0050 (M)$ | |
| $c(Ca) = \underline{\hspace{2cm}} M$ | $c(M) = \underline{\hspace{2cm}} M$ |

2. Определите металл M и состав веществ X и Y. Напишите уравнение реакции растворения X в разбавленной азотной кислоте.

| |
|--|
| <p>Уравнение реакции:</p> $2Ca_2PbO_4 + 12HNO_3 = 4Ca(NO_3)_2 + 2Pb(NO_3)_2 + O_2 \uparrow + 6H_2O$ |
| <p>Расчёты:</p> $c(Ca) / c(M) = 2 : 1 \Rightarrow X - Ca_2M \dots$ $\nu(Ca) = c(Ca)V_{исх} = 0.0050 \cdot 100.0 = 0.500 (\text{ммоль})$ $\nu(X) = \nu(Ca) / 2 = 0.250 (\text{ммоль})$ $M(X) = \frac{m(X)}{\nu(X)} = \frac{87.8}{0.250} = 351.2 (\text{г / моль})$ <p>$M - Pb$ $X - Ca_2PbO_4$ $Y - O_2$</p> |

3. Выразите условную константу устойчивости $\beta'_M = \frac{[MEDTA]}{[M] \cdot c_{EDTA}}$, где c_{EDTA} – концентрация всех форм EDTA, связанных с протонами и ионами кальция (но не ионами **M**), через β_M , $[H^+]$ и константы кислотности H_4EDTA , $[Ca^{2+}]$ и константу β_{Ca} .

Вывод формулы:

$$\beta'_M = \frac{[MEDTA]}{[M] \cdot c_{EDTA}} = \beta_M \cdot \chi(EDTA)$$

$$\chi(EDTA) = \frac{1}{1 + [H^+] \cdot \frac{1}{K_4} + [H^+]^2 \cdot \frac{1}{K_3 K_4} + [H^+]^3 \cdot \frac{1}{K_2 K_3 K_4} + [H^+]^4 \cdot \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_4} + [Ca^{2+}] \beta_{Ca}}$$

$$\beta'_M = \frac{\beta_M}{1 + [H^+] \cdot \frac{1}{K_4} + [H^+]^2 \cdot \frac{1}{K_3 K_4} + [H^+]^3 \cdot \frac{1}{K_2 K_3 K_4} + [H^+]^4 \cdot \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_4} + [Ca^{2+}] \beta_{Ca}}$$

4. Для первой точки эквивалентности (до добавления щёлочи) рассчитайте концентрации свободных ионов кальция и **M**. Считайте, что значение pH при титрованиях не изменяется.

Расчёты:

$$[Ca^{2+}]_{т.экв.1} = \frac{c(Ca)V(\text{аликвоты})}{V(\text{аликвоты}) + V_1} = \frac{0.0050 \cdot 25.00}{25.00 + 6.25} = 0.0040 \text{ (M)} \gg [CaEDTA]_{т.экв.1}$$

$$\beta'_{Pb} = \frac{[PbEDTA]}{[Pb^{2+}] \cdot c_{EDTA}} = \frac{[PbEDTA]_{т.экв.1}}{[Pb^{2+}]_{т.экв.1}^2} \approx \frac{c(Pb)_{т.экв.1}}{[Pb^{2+}]_{т.экв.1}^2} = \frac{[Ca^{2+}]_{т.экв.1} / 2}{[Pb^{2+}]_{т.экв.1}^2}$$

$$[Pb^{2+}]_{т.экв.1} = \sqrt{\frac{[Ca^{2+}]_{т.экв.1} / 2}{\beta'_{Pb}}} = \sqrt{\frac{[Ca^{2+}]_{т.экв.1} / 2}{\beta_{Pb} \chi(EDTA)}} = \sqrt{\frac{0.0040 / 2}{10^{18.04} \cdot 4.99 \cdot 10^{-9}}} = 6.05 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$$

5. Выпадает ли осадок гидроксида кальция после добавления щёлочи при pH 12 перед вторым титрованием? Произведение растворимости $K_{sp}(Ca(OH)_2) = 3.9 \cdot 10^{-6}$.

Расчёты:

$$[Ca^{2+}]_2 = \frac{c(Ca)V(\text{аликвоты})}{V(\text{аликвоты}) + V_1 + V(NaOH)} = \frac{0.0050 \cdot 25.00}{25.00 + 6.25 + 20} = 0.00244 \text{ (M)}$$

$$[Ca^{2+}]_{\max} = \frac{K_{sp}(Ca(OH)_2)}{[OH^-]^2} = \frac{3.9 \cdot 10^{-6}}{(10^{-2})^2} = 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ (M)}$$

$$[Ca^{2+}]_2 < [Ca^{2+}]_{\max} \Rightarrow \text{не выпадает}$$

6. Рассчитайте объём раствора 0.0100 М Na₂H₂EDTA, который теоретически пошёл бы на первое титрование, если бы исходной раствор не содержал ионов кальция. Считайте, что переход окраски индикатора определяется той же концентрацией [Mⁿ⁺]_{т.экв.1}, рассчитанной в пункте 4. Какова погрешность (Δ, %) такого титрования? Если Вы не получили значение [Mⁿ⁺]_{т.экв.1} в пункте 4, используйте значение 6.05 · 10⁻⁷ М.

Расчёты:

$$\chi(EDTA) = \frac{1}{1 + [H^+] \cdot \frac{1}{K_4} + [H^+]^2 \cdot \frac{1}{K_3 K_4} + [H^+]^3 \cdot \frac{1}{K_2 K_3 K_4} + [H^+]^4 \cdot \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_4}} = 2.25 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta'_{Pb} = \frac{[PbEDTA]}{[Pb^{2+}] \cdot c_{EDTA}} = \beta_{Pb} \cdot \chi(EDTA) = 10^{18.04} \cdot 2.25 \cdot 10^{-5} = 2.47 \cdot 10^{13}$$

$$\frac{c(Pb)V_{ал}}{V_{ал} + V} = [Pb^{2+}] + [PbEDTA] \quad \frac{c(EDTA)V}{V_{ал} + V} = [PbEDTA] + c_{EDTA}$$

$$\beta'_{Pb} = \frac{[PbEDTA]}{[Pb^{2+}] \cdot c_{EDTA}} = \frac{\frac{c(Pb)V_{ал} - [Pb^{2+}]}{V_{ал} + V}}{[Pb^{2+}] \left(\frac{c(EDTA)V - c(Pb)V_{ал} + [Pb^{2+}]}{V_{ал} + V} \right)}$$

$$\beta'_{Pb}[Pb^{2+}] = \frac{c(Pb)V_{ал} - [Pb^{2+}](V_{ал} + V)}{c(EDTA)V - c(Pb)V_{ал} + [Pb^{2+}](V_{ал} + V)} = \frac{(c(Pb) - [Pb^{2+}])V_{ал} - [Pb^{2+}]V}{(c(EDTA) + [Pb^{2+}])V - (c(Pb) - [Pb^{2+}])V_{ал}}$$

$$V = \frac{V_{ал}(c(Pb) - [Pb^{2+}])(1 + \beta'_{Pb}[Pb^{2+}])}{\beta'_{Pb}[Pb^{2+}](c(EDTA) + [Pb^{2+}]) + [Pb^{2+}]}$$

$$= \frac{25.00 \cdot (0.0025 - 6.05 \cdot 10^{-7})(1 + 2.47 \cdot 10^{13} \cdot 6.05 \cdot 10^{-7})}{2.47 \cdot 10^{13} \cdot 6.05 \cdot 10^{-7} (0.0100 + 6.05 \cdot 10^{-7}) + 6.05 \cdot 10^{-7}} = 6.248 \text{ (мл)}$$

$$\Delta = \frac{V - V_1}{V_1} = \frac{6.248 - 6.25}{6.25} = -3.2 \cdot 10^{-4} (-0.032\%)$$

Задача 8. Олигопептиды (10 баллов)

Автор – А.К.Гладилин

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | Всего |
|--------|---|---|---|---|---|---|---|-------|
| Очки | 1 | 4 | 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 20 |

1. **X** содержит N-концевую аминогруппу, следовательно, цикл не образован исключительно пептидными связями. Об этом же свидетельствует то, что цикл 6-, а не 9-членный. С учетом возможности восстановления **X** глутатионом цикл образован дисульфидной связью между остатками Cys. Повторяющаяся аминокислота – Cys (1 балл). Заметим, что, поскольку цикл 6-членный, остатки Cys располагаются в положениях 1 и 6.

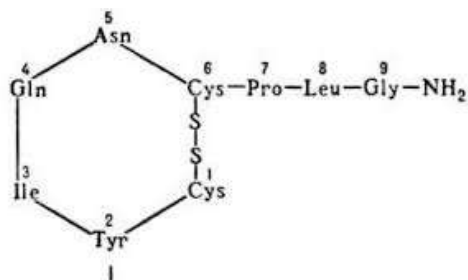
2. Молекулярная масса **X1** = 1008 г/моль (присоединение двух атомов Н при восстановлении). Сумма масс продуктов гидролиза **X1**: $133+2*121+147+75+131+131+115+181=1155$ г/моль. При гидролизе присоединилось 8 молекул воды, то есть 144 г/моль. Если бы в состав **X1** входили исключительно перечисленные в тексте аминокислоты, то его масса равнялась бы $1155-144=1011$ г/моль. Разница составляет 3 г/моль, соответственно, в **X1** (а также в **X**) три амидных группы (масса $-NH_2$ составляет 16, а $-OH$ – 17), из которых 2 приходятся на амиды Asp и Glu (то есть на Asn и Gln), а единственное возможное положение для еще одной амидной группы – С-конец (молекулярная масса **X1** – 1 балл, расчет суммы масс с учетом воды – 1 балл, установление 3 амидных групп – 1 балл, отнесение амидных групп – 1 балл, всего 4 балла).

3. При обработке химотрипсином рвется связь между Tyr и следующим аминокислотным остатком. Поскольку образовался только один продукт, обработка ферментом не затронула дисульфидную связь. Восстановление **X2** привело к двум продуктам. В дипептиде **X3** первый остаток – Cys. Это тот Cys, который находится в **X** в положении 1 (если бы он находился в положении 6), то не получались бы в качестве продуктов ди- и гептапептиды. **X3** – Cys-Tyr (2 балла).

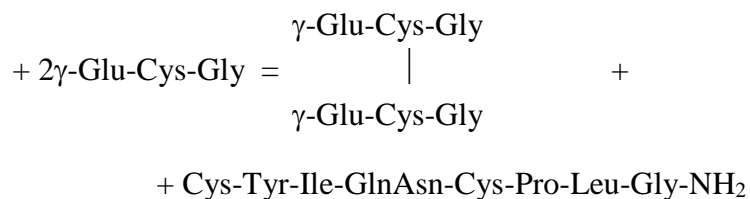
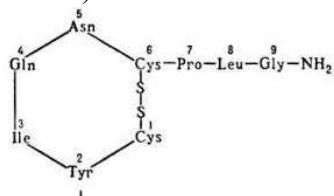
4. Поскольку **X5** – N-концевой тетрапептид, первые два положения в его составе занимают Cys и Tyr. **X5** отличается от **X3** на 242 г/моль. С учетом двух молекул воды на долю двух других аминокислот, входящих в **X5**, приходится 278 г/моль. С учетом специфичности фермента и образования свободной Asp, в положении 4 находится Glu. Тогда $278-147=131$ г/моль, что соответствует Ile и Leu. Пока сделать выбор между этими аминокислотами не представляется возможным. **X5** – Cys-Tyr-Ile/Leu-Glu (1 балл за N-концевые Cys-Tyr, 1 балл за расчет суммы масс остальных аминокислот, 1 балл за определение Glu в положении 4, всего 3 балла).

5. Поскольку образовались два тетрапептида и свободный Asp, Asp занимает положение 5. Положение 6 отдано Cys (см. вопрос 1). Из информации об оставшихся аминокислотных остатках следует, что в положении 7 находится Pro, а в положении 8 – Leu. Тогда в положении 3 располагается Ile, а в положении 9 – Gly, карбоксильная группа которого

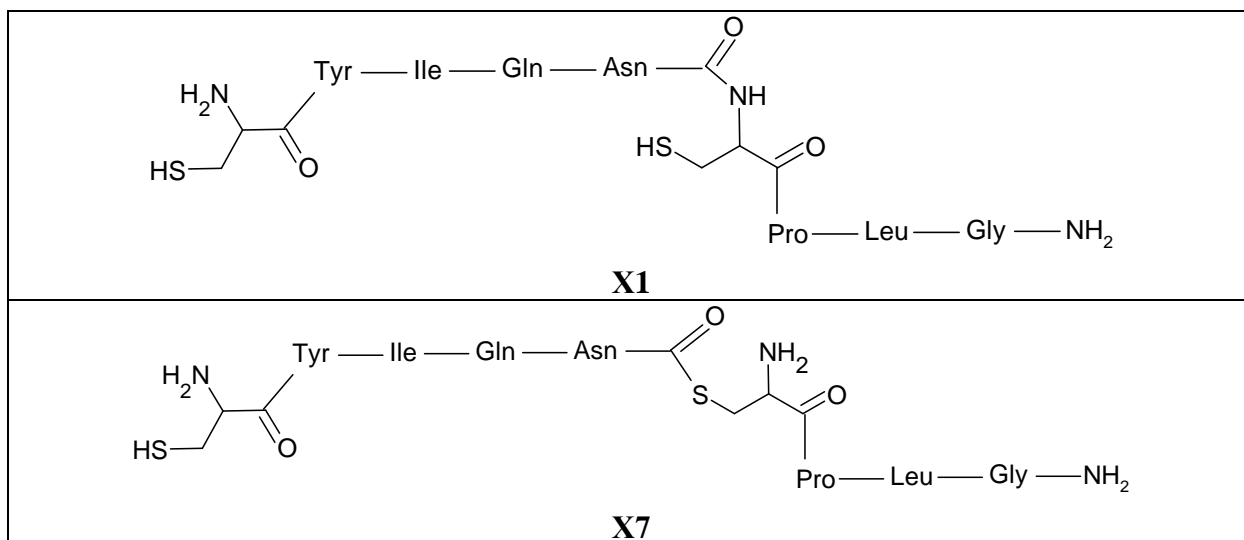
амидирована. Окончательно (по одному баллу за остатки 5, 7, 8 и амидирование Gly, всего 4 балла):



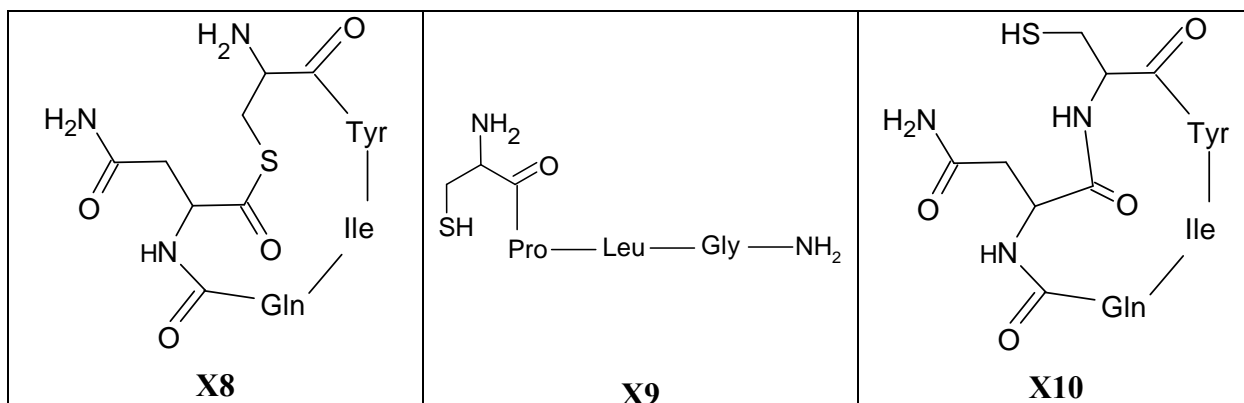
6. (1 балл)



7. Формула **X1** приведена ниже. Тиольная группа Cys атакует карбонильный углерод со стороны N-конца, соответственно, это может быть только Cys в положении 6. Тогда **X7**:



Далее тиольная группа Cys в положении 1 атакует тот же карбонильный атом с образованием **X8** и **X9**, а после ацильной миграции образуется **X10**:



(по 1 баллу за каждую структуру, всего 5 баллов)