

54 Международная олимпиада школьников по химии

Отборочная олимпиада

Теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

17 июня 2022 г.

Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 8 задач с листами ответов и занимает 32 страницы.
- Максимально возможная сумма баллов – 80.
- Олимпиада проводится дистанционно с использованием системы прокторинга.
- На выполнение заданий Вам отводится **5 часов**.
- Задание появится на сервере в Вашем Личном кабинете ровно в 10:00 мск. Вы можете распечатать задание, оставаясь в поле зрения проктора. Время печати не входит в 5 часов, отведенные на решение.
- Начинайте работу после команды проктора «Старт».
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами.
- На рабочем месте могут присутствовать только листы, на которых Вы выполняете задание, ручки, линейка, калькулятор, вода, шоколадка. Запрещены любые электронные устройства, кроме тех, что обеспечивают связь с проктором.
- **Записывайте решение только в листы ответов. Обратную сторону листов с заданиями можно использовать в качестве черновика. Черновики не сканируются и не оцениваются.**
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп». Если Вы не прекратите писать в течение 1 минуты, Ваш результат за всю олимпиаду будет аннулирован.
- После того, как прозвучит команда «Стоп», только получив указание проктора, начните фотографировать или сканировать все страницы чистовика. После этого соберите все фотографии или скан-копии в единый файл с наименованием, содержащим Вашу фамилию и инициалы, и загрузите файл на сервер. Не покидайте конференцию, пока проктор не скажет Вам, что файл успешно загружен и читаем.

Желаем Вам удачи!

Периодическая таблица

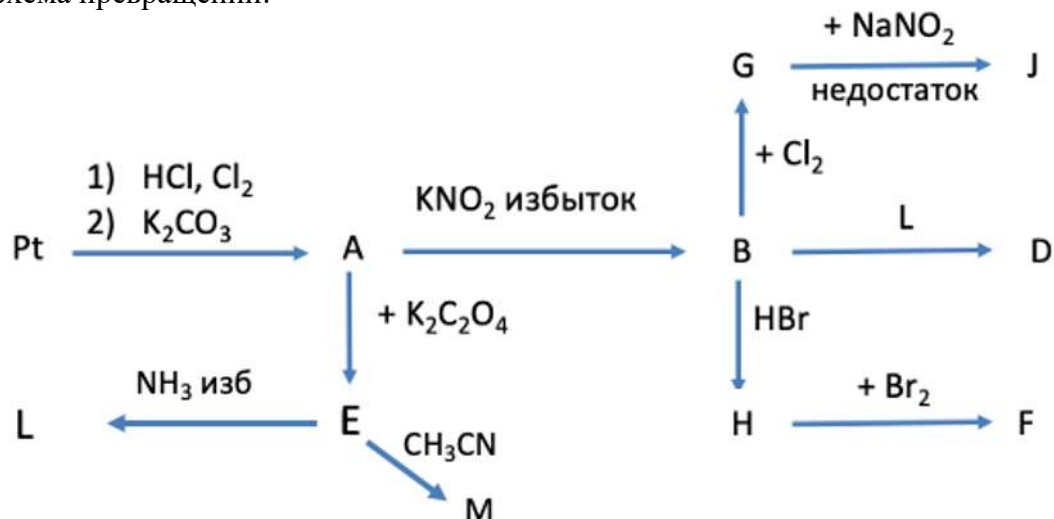
1													18					
1 H 1.008	2		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: auto;"> атомный номер Символ атомная масса </div>										13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -	
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Задача 1. Превращения платины (10 баллов)

Вопрос	1	Всего:
Очки	10	10
Оценка		

Дана схема превращений:



Известно, что:

A – желтый осадок, образующийся при охлаждении раствора, полученного взаимодействием платины с соляной кислотой и хлором и нейтрализацией полученного раствора поташом.

B – бесцветные кристаллы, образующиеся при выпаривании раствора, полученного кипячением **A** с избытком нитрита калия.

D – желтый осадок, образующийся при смешении двух растворов.

E – красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Образуются при кипячении раствора вещества **A** с оксалатом калия. Раствор выпаривают и кристаллизуют.

F – оранжево-красные кристаллы, образуемые при добавлении к раствору **H** нескольких капель брома.

G – кристаллы желтого цвета, образующиеся при пропускании хлора через раствор **B**.

H – желтые кристаллы, образующиеся при действии на раствор **B** водного раствора HBr.

J – бледно-желтые кристаллы, образующиеся при добавлении нитрита натрия к раствору вещества **G**. Фильтрат дает белый осадок с нитратом серебра. В анионе отсутствует центр инверсии.

L – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Образуются при действии на раствор **E** концентрированного раствора аммиака.

M – ярко-желтый осадок, образующийся при добавлении ацетонитрила к насыщенному раствору **E**.

Молекулярные электропроводности всех комплексов, измеренные в одних и тех же условиях, приведены в таблице.

комплекс	A	E	L	J	D	M	F	G
$\mu, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2$	258.3	262.2	260.8	254.5	165.4	5.0	252.8	260.1

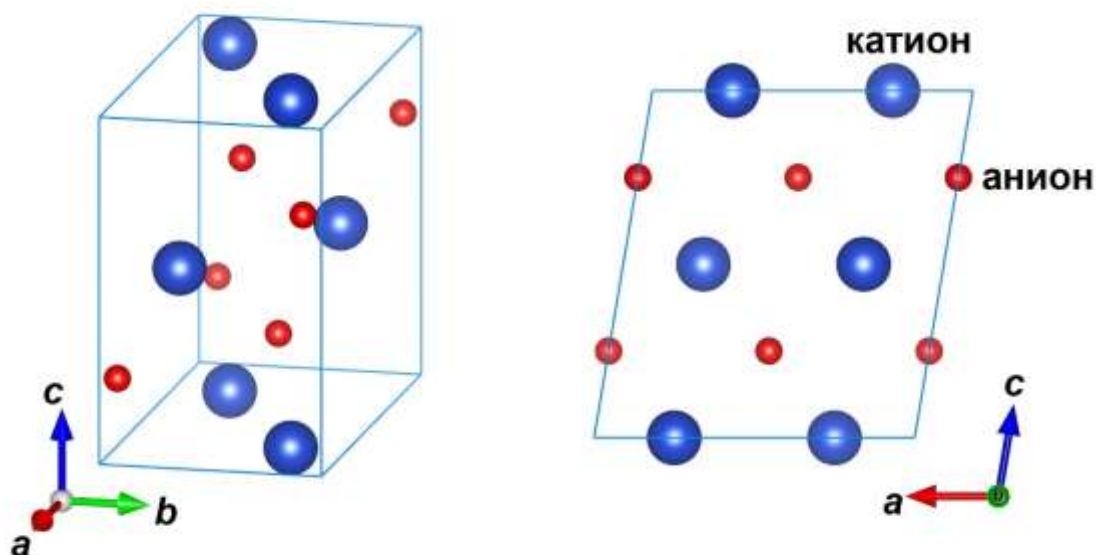
1. Изобразите структурные формулы комплексов.

A	B	D
E	F	G
H	J	L
M		

Задача 2. Кристаллохимия и ТКП (10 баллов)

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

X – оксид переходного металла – кристаллизуется в моноклинной элементарной ячейке, общий вид которой и проекция на плоскость *ac* приведены на рисунке.



1. Установите брутто состав оксида.

Состав **X** _____

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

КЧ (катиона) = _____	КЧ (аниона) = _____
КП (катиона) _____	КП (аниона) _____

При пропускании над **X** аммиака при температуре 280°C образуются темно-зеленые кристаллы бинарного вещества **Y**, которое кристаллизуется в структурном типе анти-ReO₃. Структуру ReO₃ можно рассматривать как производную от структуры перовскита – CaTiO₃ – путем полного удаления ионов из позиций кальция.

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

<p>Число формульных единиц $Z =$ _____</p>

Параметр элементарной ячейки Y $a = 3.72 \text{ \AA}$, плотность $d = 6.60 \text{ г/см}^3$.

4. Рассчитайте молярную массу Y и установите его состав.

<p>Молярная масса $\text{Y} =$ _____ г/моль. Состав Y _____</p>

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 значения 2θ . Длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

1 рефлекс $hkl = \underline{\hspace{2cm}}$ $d_{hkl} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ \AA}$ $2\theta = \underline{\hspace{2cm}}^\circ$
2 рефлекс $hkl = \underline{\hspace{2cm}}$ $d_{hkl} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ \AA}$ $2\theta = \underline{\hspace{2cm}}^\circ$
3 рефлекс $hkl = \underline{\hspace{2cm}}$ $d_{hkl} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ \AA}$ $2\theta = \underline{\hspace{2cm}}^\circ$

Обработка **Y** избытком концентрированной соляной кислоты приводит к образованию бесцветного раствора **P1**. При вливании **P1** в холодную воду выпадает белый осадок **O**. На воздухе раствор **P1** быстро приобретает желто-зеленый цвет (раствор **P2**), а при разбавлении водой окраска раствора **P2** изменяется на голубую (раствор **P3**). Известно, что комплексная частица в растворе **P3** не имеет пространственных изомеров.

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

X – <u> </u>
Образование Y :
Взаимодействие Y с соляной кислотой:
Разбавление P1 холодной водой:
O – <u> </u>
Образование раствора P2 :
Образование раствора P3 :

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

--

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.

Раствор P2	Раствор P3

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

$\Delta_0 = \text{_____ кДж/моль}$

11. Как изменится длина волны максимума в спектре поглощения при добавлении в раствор **P3** оксалата калия?

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

При сплавлении **X** с оксидом марганца(+3) образуется сложный оксид, относящийся к семейству шпинелей ($\omega(\text{O}) \approx 27\%$).

12. Установите состав шпинели.

Состав шпинели: _____

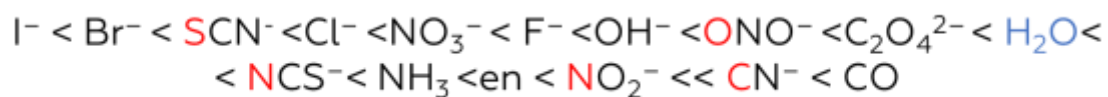
13. Используя теорию кристаллического поля, установите тип шпинели. Проведите расчеты ЭПО для каждого катиона.

Тип шпинели:

А) прямая Б) обращенная В) нельзя точно определить

Справочные данные:

Спектрохимический ряд лигандов



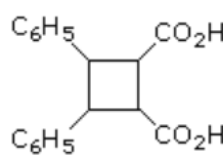
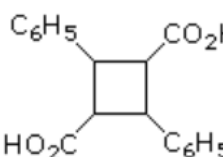
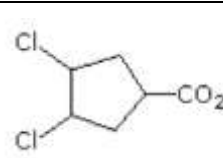
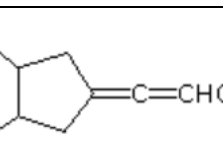
постоянная Планка $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

скорость света $c = 2.998 \cdot 10^8$ м/с

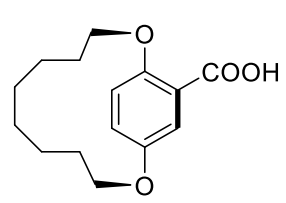
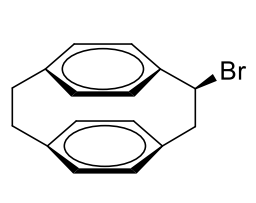
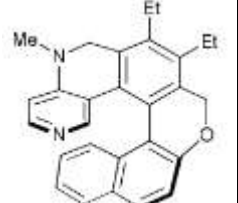
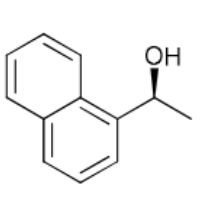
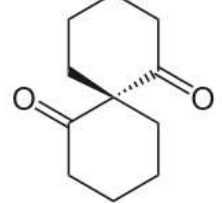
Задача 3. Хиральность и стереоселективный синтез (10 баллов)

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

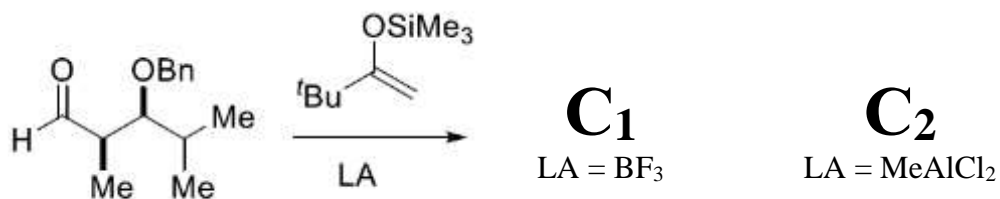
1. Следующие молекулы могут существовать в виде двух и более стереоизомеров. Эти стереоизомеры можно классифицировать на энантиомерные пары и мезо-формы. Для каждой из приведенных ниже структур определите общее количество стереоизомеров, количество энантиомерных пар и количество мезо-форм. Впишите полученные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

Молекула	Общее количество стереоизомеров	Пар энантиомеров	Мезо-форм
			
			
			
			

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):

3. Выбор кислоты Льюиса может кардинальным образом сказаться на стереохимии присоединения по карбонильной группе. При взаимодействии приведенного ниже альдегида с силиленолятом возможно образование изомерных продуктов **C₁** и **C₂**, причем при использовании в качестве кислоты Льюиса (LA) BF_3 происходит преимущественное образование **C₁**, а при использовании MeAlCl_2 – продукта **C₂**.



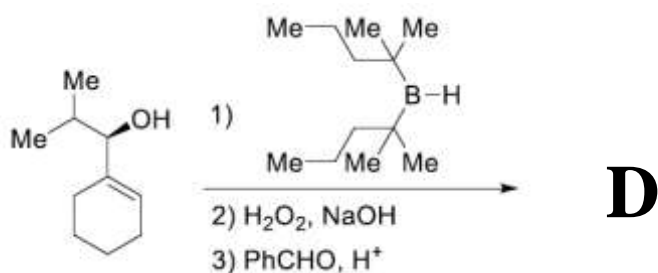
3.1. Изобразите структуры соединений **C₁** и **C₂** с указанием стереохимии.

Структура C₁ :	Структура C₂

3.2. Кем по отношению друг к другу являются **C₁** и **C₂** ? (Выберите один или несколько правильных ответов):

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

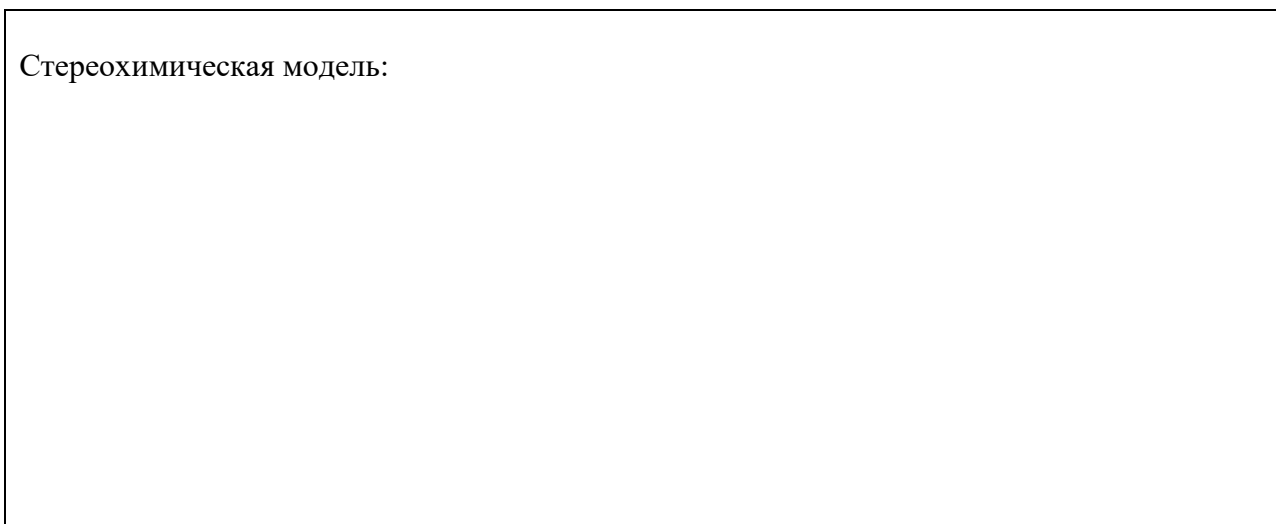
4. Конформационные эффекты оказывают решающее влияние на стереоселективность процесса. Определите структуру бициклического продукта **D**. Учтите, что на третьей стадии реализуется термодинамический контроль.



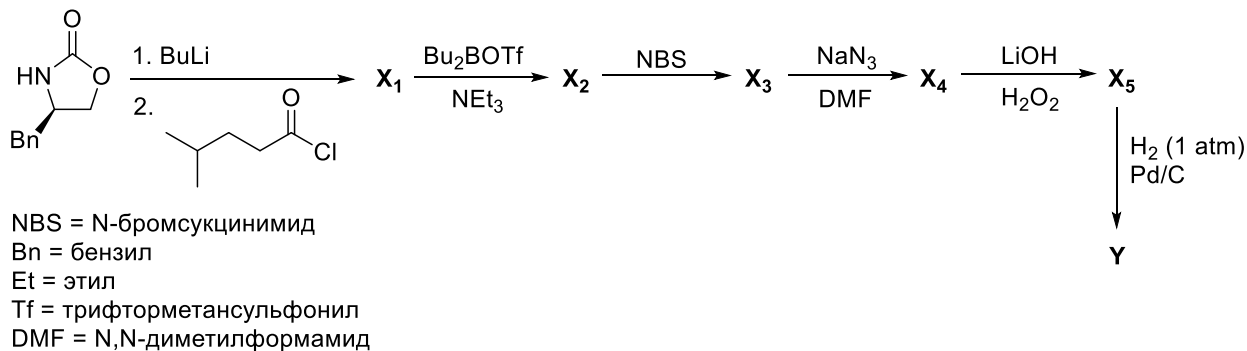
4.1. Изобразите структуру соединения **D**, четко обозначая с помощью клиновидных связей стереохимию всех асимметрических центров.



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



5. Оксазолидиноны Эванса находят широкое применение в асимметрическом синтезе природных соединений и их производных. Простейший пример подобного синтеза приведен ниже:



5.1. Изобразите строение промежуточных продуктов X_1 - X_5 и целевого соединения Y , указывая стереохимию с помощью клиновидных связей.

X_1	X_2
X_3	X_4
X_5	Y

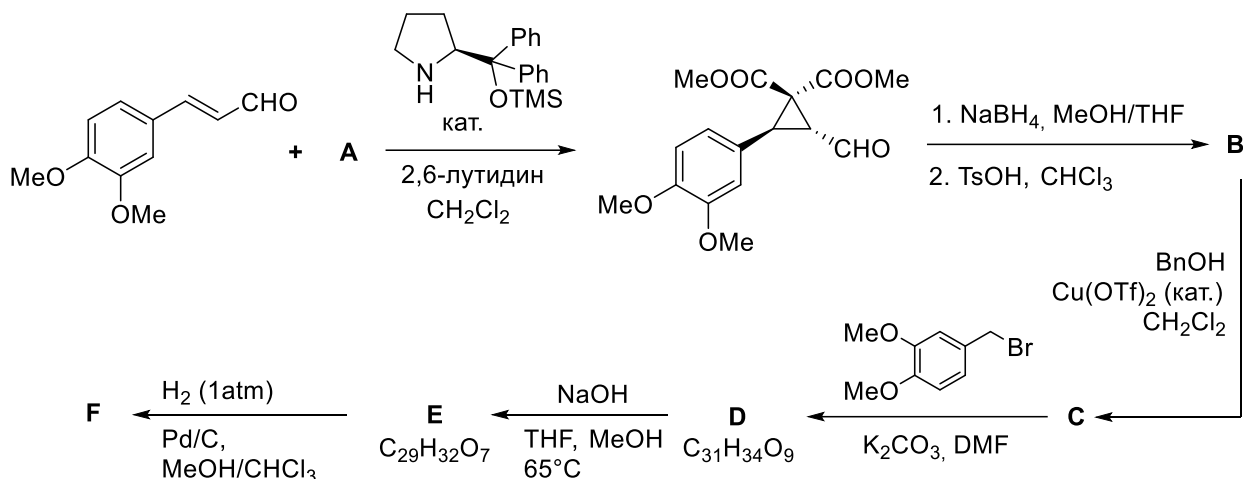
5.2. К какой группе природных соединений относится вещество Y ? Как называется вещество Y ?

Группа соединений: _____
Название вещества Y : _____

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

Вопрос	1	2	Всего:
Очки	12	24	36

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) находят применение в синтезе сложных природных молекул. Хиральный ДАЦ, полученный с помощью соединения **A** был использован в синтезе лигнана **F**, выделенного из растения тупистра китайская.

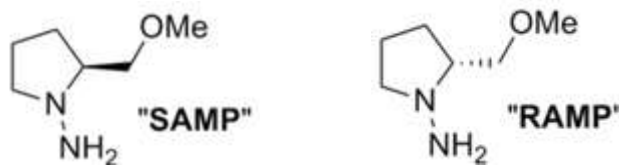


1. Определите структуру соединений **A-F**. Приведите их структурные формулы с указанием стереохимии, где это необходимо. Все стадии протекают стереоселективно, а стереоселективность всех реакций определяется исключительно стерическим фактором.

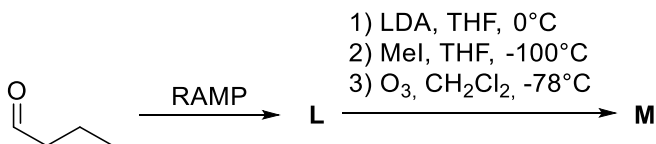
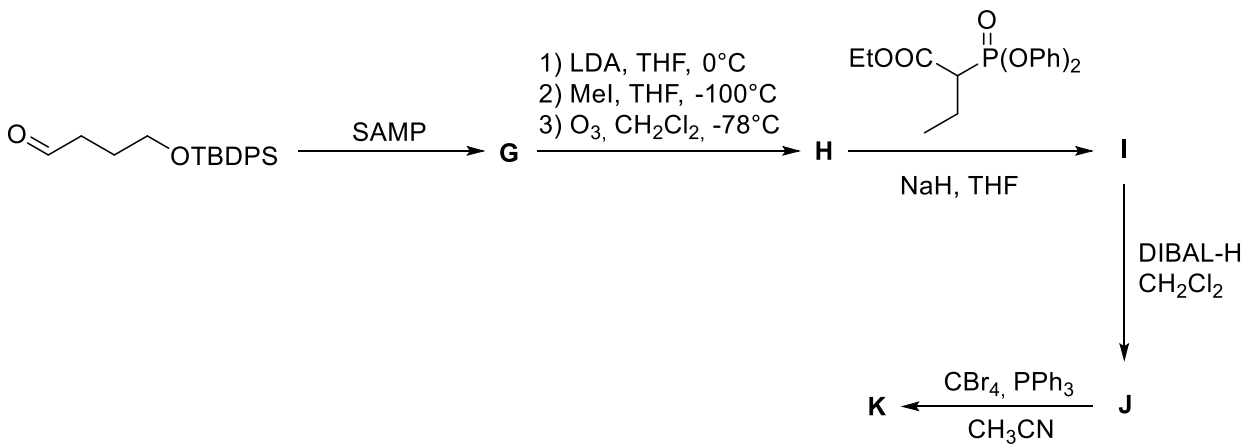
A	B
C	D

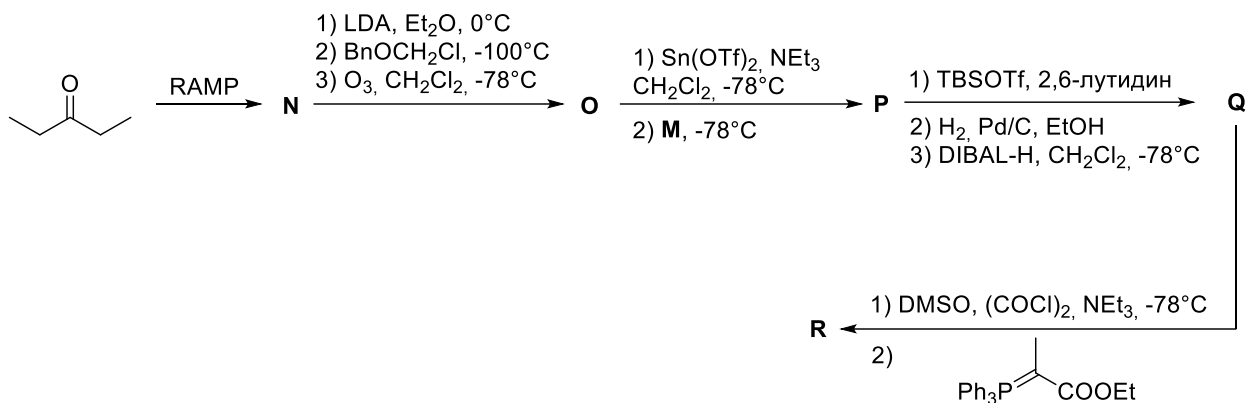
E	F

Реагенты Эндерса – хиральные гидразины SAMP и RAMP – широко применяются для асимметрического алкилирования карбонильных соединений.



В работе по полному синтезу некоторого поликетида Эндерс использовал SAMP/RAMP алкилирование трижды. Фрагменты синтеза, использующие SAMP/RAMP приведены ниже:





Обозначения:

TBDPS – *трет*-бутилдифенилсилил; LDA – диизопропиламид лития;

DIBAL-H – диизобутилалюминийгидрид; Bn – бензил; Tf – трифторметансульфонил;

TBS – *трет*-бутилдиметилсилил

Дополнительно известно, что:

- в ^1H ЯМР спектре соединения **К** присутствует дублет при 5.34 м.д.;

- мягкая енолизация с трифлатом олова дает *Z*-енолят

- стереохимия стадии получения вещества **Р** описывается моделью Фелкина-Ана

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

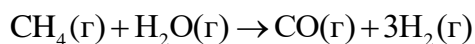
G	H
I	J

K	L
M	N
O	P
Q	R

Задача 5. Конверсия метана (10 баллов)

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

Реакция конверсии метана



широко применяется для производства водорода и монооксида углерода — ценных реагентов, используемых для получения множества продуктов химической промышленности. Большая часть водорода, производимого в мире, синтезируется благодаря этому процессу. Реакцию обычно проводят при температурах 800-900°C в присутствии катализатора, благодаря которому в реакционной смеси уже за короткое время устанавливается равновесие.

Термодинамические данные:

	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{CH}_4(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{CO}(\text{г})$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	-	-74.8	-241.8	-110.5
S°_{298} , Дж/(моль·К)	130.7	188.7	188.8	197.7
C_p , Дж/(моль·К)	28.8	34.9	33.5	29.2

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 $\Delta_r S^\circ$ от температуры:

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

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

Ответ:

$$\Delta_r H^\circ = \underline{\hspace{10em}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \underline{\hspace{10em}}$$

$$\Delta_r G^\circ = \underline{\hspace{10em}}$$

$$K_p = \underline{\hspace{10em}}$$

2. Определите, при каких температурах реакция является эндотермической.

Ответ: _____

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 $K_p = 11$.

Ответ: конверсия = _____ %

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

Ответ: $p =$ _____

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 объемом, а не давлением?

Ответ: конверсия = _____ %

Задача 6. Электрохимия производных ферроцена (10 баллов)

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

Окислительно-восстановительная пара ферроцениум/ферроцен (Fc^+/Fc) широко используется в электрохимических исследованиях. Прежде всего это связано с тем, что данный окислительно-восстановительный процесс протекает количественно, обратимо и с участием всего одного электрона.

Кроме того, стандартный окислительно-восстановительный потенциал, который в случае ферроцена равен $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.647 \text{ В}$, можно значительно варьировать, вводя различные заместители.

Для изучения влияния заместителей на окислительно-восстановительный потенциал была сконструирована следующая электрохимическая ячейка:



где FcX – модифицированный ферроцен. Измерения проводили при температуре 300 К, ЭДС ячеек для различных FcX приведены в таблице.

ϵ , мВ	-35.92	78.08	215.08	382.08
FcX	FcTMA	FcHM	$\text{Fc}(t\text{-Bu})_4$	FcMe_8

где ТМА обозначает триметиламмоний, НМ – гидроксиметил, t-Bu – третбутил и Me – метил.

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

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

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

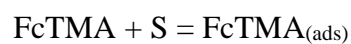
$$E^0(\text{FcMe}_8^+/\text{FcMe}_8) = \quad \text{В}$$

Указание. Если вы не смогли рассчитать потенциал $E^0(\text{FcTMA}^+/\text{FcTMA})$ считайте далее, что он равен 0.680 В.

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

$$[\text{FcTMA}] = \quad \text{мМ}$$

Была изучена адсорбция окислительно-восстановительной пары $\text{FcTMA}^+/\text{FcTMA}$. Было показано, что окисленная форма практически не адсорбируется, а восстановленная форма способна адсорбироваться, при этом адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра:



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

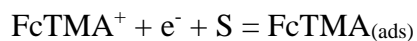
В таблице приведена зависимость количества адсорбированного FcTMA от электрохимического потенциала в растворе. Эксперимент проведён при температуре 300 К, концентрация окисленной формы поддерживалась постоянной $[\text{FcTMA}^+] = 1,000 \text{ мМ}$.

$v(\text{FcTMA}), \text{ мкмоль/м}^2$	0.183	0.539	0.893	1.262	1.621
$\epsilon, \text{ В}$	0.743	0.708	0.686	0.644	0.629

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

$K = \text{_____ } \text{М}^{-1}$	$v_{\text{max}} = \text{_____ } \text{мкмоль/м}^2$
-----------------------------------	--

5. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции.



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

Справочная информация:

Уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]};$$

где E^0 – стандартный потенциал для данной окислительно-восстановительной пары, E – потенциал при концентрациях окислителя и восстановителя, равных $[Ox]$ и $[Red]$ соответственно, n – количество электронов, участвующих в реакции, $F = 96\,485,332$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

Изотерма адсорбции Ленгмюра:

$$K = \frac{\theta}{C(1 - \theta)};$$

где K – константа адсорбции, C – концентрация адсорбируемого вещества в растворе, θ – степень заполнения поверхности этим веществом.

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

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

В данной задаче Вам предстоит определить состав вещества **X** светло-оранжевого цвета. Известно, что **X** содержит кальций и, помимо прочего, ещё один металл **M**. Для проведения анализа 87.8 мг **X** растворили в разбавленной азотной кислоте, при этом наблюдалось выделение газа **Y**. Полученный бесцветный раствор перенесли в мерную колбу на 100.0 мл и разбавили дистиллированной водой до метки, получив *раствор 1*.

Для определения содержания металлов в полученном растворе провели комплексонометрическое титрование. Бюретку заполнили стандартным раствором 0.0100 М Na₂H₂EDTA и установили начальное показание бюретки 0.00 мл. Из *раствора 1* отобрали аликвоту 25.00 мл и перенесли её в колбу для титрования. Затем добавили индикатор метилтимоловый синий и твёрдый уротропин до достижения pH 6. Титрование проводили до изменения окраски с синего на жёлтый, что произошло при показании бюретки 6.25 мл. К полученному раствору в колбе для титрования добавили 20 мл раствора NaOH до достижения pH 12, после чего цвет изменился на голубой. Титрование продолжили до достижения серой окраски, конечное показание бюретки составило 18.75 мл.

Константы диссоциации H₄EDTA: pK_{a1} = 2.00, pK_{a2} = 2.67, pK_{a3} = 6.16, pK_{a4} = 10.26.

Константы устойчивости комплексов: lgβ_{Ca} = 10.70 для комплекса [CaEDTA]²⁻, lgβ_M = 18.04 для комплекса EDTA⁴⁻ с Mⁿ⁺.

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

Расчёты:	
$c(\text{Ca}) = \text{_____ М}$	$c(\text{M}) = \text{_____ М}$

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

Уравнение реакции:

Расчёты:		
M – _____	X – _____	Y – _____

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:

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

Расчёты:	
$[Ca^{2+}]_{т.экв.1} = \text{_____ М}$	$[M^{n+}]_{т.экв.1} = \text{_____ М}$

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

Расчёты:

6. Рассчитайте объём раствора 0.0100 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, который теоретически пошёл бы на первое титрование, если бы исходный раствор не содержал ионов кальция. Считайте, что переход окраски индикатора определяется той же концентрацией $[\text{M}^{n+}]_{\text{т.экв.1}}$, рассчитанной в пункте 4. Какова погрешность (Δ , %) такого титрования? Если Вы не получили значение $[\text{M}^{n+}]_{\text{т.экв.1}}$ в пункте 4, используйте значение $6.05 \cdot 10^{-7}$ М.

Расчёты:

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}) = \underline{\hspace{2cm}}$ мл

$\Delta = \underline{\hspace{2cm}}$ %

Задача 8. Олигопептиды (10 баллов)

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

Нанопептид **X** (М.М. 1006 г/моль при округлении молекулярных масс аминокислотных остатков до целого) содержит цикл из остатков 6 аминокислот. Было установлено, что **X** содержит N-концевую α -аминогруппу. Восстановление **X** глутатионом (γ -Glu-Cys-Gly) приводит к раскрытию цикла с образованием линейного производного **X1**. Полный гидролиз **X1** по всем пептидным и амидным связям (других изменений в структуре аминокислот при этом не произошло) приводит к смеси 8 аминокислот (в алфавитном порядке): Asp, Cys, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro, Tug.

Примечание 1. Используйте молекулярные массы аминокислот, округленные до целых.

Примечание 2. Отвечая на вопр. 1-6, используйте трехбуквенные обозначения аминокислот.

1. Определите повторяющуюся аминокислоту в **X**.

Повторяющаяся аминокислота в **X** – _____

2. Определите, из каких аминокислот построен **X**.

Расчет:

Ответ: _____

Установлено, что N-концевая аминокислота в **X1** – Cys. Обработка **X** ферментом химотрипсином (катализирует гидролиз пептидных связей с C-конца остатков Tug и Trp) дала единственный продукт – разветвленный олигопептид **X2**. При восстановлении **X2** образовались дипептид **X3** (содержит N-концевой Cys) и гептапептид **X4**.

3. Изобразите **X3**.

X3 – _____

Обработка **X1** протеазой из *Staphylococcus aureus* (гидролизует пептидные связи, образованные карбоксильными группами Asp и Glu) дала N-концевой тетрапептид **X5**, который отличается от **X3** на 242 г/моль, Asp и тетрапептид **X6**. Аминокислотный остаток в положении 7 содержит цикл, а аминокислотный остаток в положении 8 не имеет асимметрических атомов C в боковом заместителе, состоящем из атомов двух элементов.

4. Изобразите **X5**.

X5 – _____

5. Установите окончательную последовательность аминокислот в **X**. Изобразите **X**.

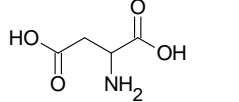
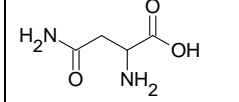
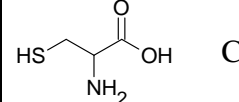
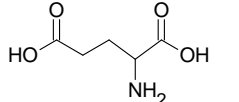
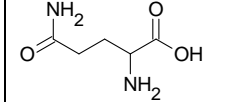
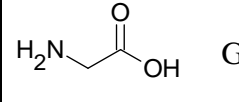
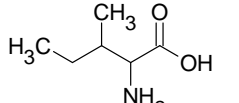
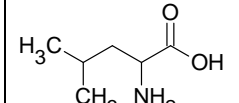
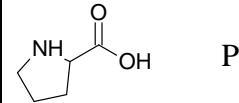
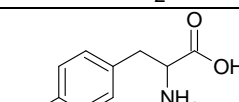
6. Запишите реакцию восстановления **X** глутатионом.

X1 может подвергаться авторасщеплению с промежуточным образованием сложного тиоэфира **X7**, который претерпевает внутримолекулярную перегруппировку с образованием циклического сложного тиоэфира **X8** и ациклического продукта **X9**. После этого **X8** подвергается ацильной миграции с образованием продукта **X10**.

7. Изобразите **X1**, **X7-X10**, записывая структуры остатков, задействованных в реакциях; для неизменяющихся остатков используйте трехбуквенные обозначения.

X1		X7	
X8		X9	
		X10	

Формулы, обозначения и молекулярные массы (г/моль) аминокислот

	Asp, 133		Asn, 132		Cys, 121
	Glu, 147		Gln, 146		Gly, 75
	Ile, 131		Leu, 131		Pro, 115
	Tyr, 181				