

56 Международная олимпиада школьников по химии

Установочные сборы

Тренировочная олимпиада

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

18 июля 2024 г.

Общие указания

- Записывайте ответы только ручкой. Вы можете использовать только непрограммируемый калькулятор.
- Данный комплект включает 45 страниц.
- Вам предложено 9 задач.
- Продолжительность тура составляет 5 часов.
- Все ответы должны быть записаны ручкой только в предназначенные для этого места листов ответов. Помните, что ответы, записанные в любом другом месте, оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов заданий в качестве черновика.
- Приводите соответствующие расчеты везде, где это требуется. Только ответы, подкрепленные расчетами, будут оценены ненулевым баллом.
- Вы должны прекратить работу ровно через 5 часов после начала.

УДАЧИ!

Содержание

Данный теоретический тур содержит 9 не связанных друг с другом задач.

Максимальная оценка – 90 баллов

	баллы	стр.
Задача 1. Углеродные лиганды	10	6
Задача 2. Различные способы разложения CO ₂	10	12
Задача 3. Кинетика лигандного обмена	10	16
Задача 4. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ)	10	20
Задача 5. Полимеры	10	25
Задача 6. Избыток фермента	10	30
Задача 7. Простые структуры – удивительные свойства	10	34
Задача 8. Органический синтез	10	39
Задача 9. ЯМР	10	42

Физические константы и уравнения

В данном комплекте активности всех частиц в водном растворе приняты равными их молярной концентрации в моль/л. Для упрощения формул и выражений стандартная молярная концентрация $c^\circ = 1 \text{ моль л}^{-1}$ опущена.

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
Стандартное давление:	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Атмосферное давление:	$P_{\text{атм}} = 1 \text{ атм} = 1.013 \text{ бар} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Ноль по шкале Цельсия:	273.15 К
Постоянная Фарадея:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Постоянная Планка:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$
Скорость света в вакууме:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Элементарный заряд:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Электронвольт	$1 \text{ эВ} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
Энергия Гиббса:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ $\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
Уравнение Гендерсона-Хассельбаха:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[A^-]}{[AH]}$
Закон Ламберта-Бера:	$A = \varepsilon l c$
Энергия кванта света с длиной волны λ	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Уравнение Нернста	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$
Уравнение Аррениуса	$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$
Кинетическое уравнение для обратимой реакции 1-го порядка (x – степень превращения)	$x = x_\infty \{1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}\}$

Периодическая таблица

18																	
1	atomic number Symbol atomic weight																
	1 H 1.008	2 He 4.003															
3	4 Li 6.94	10 Ne 20.18															
	11 Na 22.99	18 Ar 39.95															
19	20 Ca 40.08	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00
	37 Rb 85.47													14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45
55	56 Ba 137.3	57-71	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
87	88 Ra -	89-103	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
85	86 At -	87	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 -
117	118 Og -	119	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 -
57	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. Углеродные лиганды (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего:
Очки	2	1.5	0.5	1	2	2	0.5	2	1	1	1	0.5	15

1. Изобразите диаграмму молекулярных орбиталей для биядерной молекулы C_2 . Подпишите симметрию каждой молекулярной орбитали, укажите разрыхляющие орбитали, заполните диаграмму электронами. Определите ожидаемый порядок связи в молекуле.



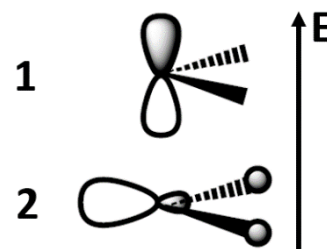
2. В карбидах можно встретить дискретные анионы C_2^{2-} . **Сравните** энергию связи в молекуле C_2 и в дианионе C_2^{2-} . **Сравните** энергию ионизации C_2 и C (атомарный). **Предположите**, какая из частиц будет обладать более сильными восстановительными свойствами (с точки зрения термодинамики).



Углерод без дополнительных заместителей в качестве лиганда вне кристаллической решетки встречается довольно редко. Одним из интересных примеров является группа кластерных карбониллов, включающих атом/ион углерода в центр металлического кластера. Важной характеристикой кластера, позволяющей делать предположения о его устойчивости, является число валентных электронов, приходящихся на кластер. В расчет также включаются электроны лигандов, непосредственно участвующие в образовании связи с металлом.

3. Определите число электронов, приходящихся на атомы металлов октаэдрического анионного кластера $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$. Карбонильные лиганды, вне зависимости от координации, являются источником двух электронов. (Подробнее об особенностях связывания можно посмотреть в статье R. Hoffmann «Transition metal carbides» 1984 года)

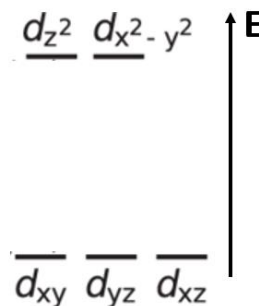
Во второй половине XX века большое развитие получила химия карбенов ($:\text{CR}_2$), которые в том числе могут выступать в роли лигандов в комплексах с переходными металлами. На рисунке справа представлены невырожденные граничные орбитали, имеющие несвязывающий характер в самом карбене и содержащие всего два электрона.



4. Представленные орбитали в большинстве случаев лежат довольно близко по энергии. Изобразите заполнение орбиталей электронами в основном и первом возбужденном состояниях. Определите суммарный спин в каждом из состояний.

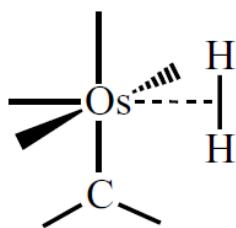
5. Считая что связывание металла с карбеновым углеродом идет вдоль оси z , определите какие орбитали металла (s , p и d) могут эффективно перекрываться с орбиталями карбена. Изобразите соответствующие взаимодействия. Ось y параллельна линии энергии.

Эффективное взаимодействие еще не говорит о наличии связывания – для этого необходима стабилизация электронов образующимися молекулярными орбиталями. Примите, что карбен находится в основном состоянии, а металл в симметричном октаэдрическом окружении (диаграмма орбиталей справа), в рамках вопроса 6 рассматривайте только d орбитали.

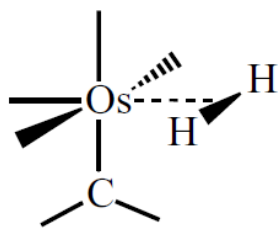


6. Сравните устойчивость связывания d^0 , высокоспиновой d^5 и d^8 конфигураций, рассчитав для каждой из них средний порядок связи.

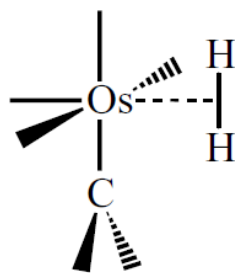
Орбиталь 1 может участвовать в π -связывании, что накладывает ограничения на возможные пространственные конфигурации связывания металла и карбена. Так для комплекса $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CR}_2)(\text{H}_2)]^{2+}$ была установлена относительная цис-конфигурация карбена и молекулы водорода. Мы рассмотрим четыре предельные структуры $(0, 0)$, $(0, 90)$, $(90, 0)$, и $(90, 90)$, которые характеризуются ориентациями карбена (первый угол) и молекулы водорода (второй угол).



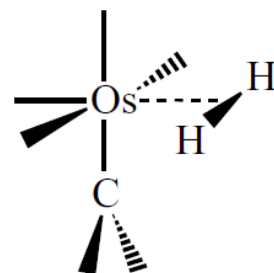
(0, 0)



(0, 90)



(90, 0)



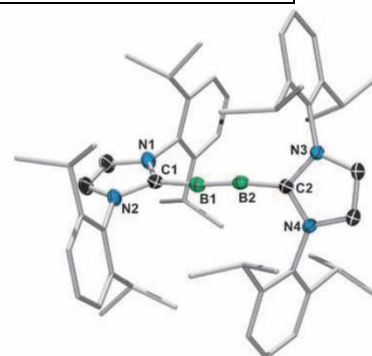
(90, 90)

7. Определите электронную конфигурацию осмия.

8. Для каждой конфигурации выпишите, какие d-орбитали металла могут участвовать в донировании электронов с орбиталями металла на орбитали водорода и карбена. Выберите наиболее устойчивые конфигурации, пользуясь следующим правилом: структуры, в которых с одной d орбитали происходит перенос электронов сразу на несколько лигандов являются менее выгодными. Направления осей выберите стандартным образом. Считайте что все d-орбитали имеют одинаковую энергию.

9. Ответьте на аналогичный вопрос для транс-комплекса: какая конформация была бы более устойчивой – с параллельными или перпендикулярными фрагментами карбена и водорода.

Дополнительную стабилизацию карбеновых комплексов могут вносить заместители при углероде – так большое распространение получили карбеновые лиганды, содержащие пятичленное кольцо с двумя атомами азота, вносящими вклад в π -электронную систему своими неподеленными парами электронов. Так, получение и характеристика специфического валентного состояния бора, стабилизированного карбенами, привело к публикации в Science и развитию новой области бор-содержащих реагентов в органической химии. Строение комплекса представлено справа.



10. Определите порядок связи между атомами бора. В качестве модели примите, что для центрального фрагмента (B_2) сохраняется вид молекулярных орбиталей, характерных для молекулы B_2 , за одним исключением: связывающие π -орбитали опускаются ниже по энергии σ -разрыхляющей орбитали, полученной в результате взаимодействия $2s$ орбиталей. Электроны карбена в описанной схеме молекулярных орбиталей не участвуют.

В другой работе был получен схожий бор-содержащий комплекс с четырьмя карбеновыми «лигандами» $[(\text{IMe})_2\text{B}\sim\text{B}(\text{IMe})_2]$, имеющий специфическое электронное состояние. Имея одинаковую схему молекулярных орбиталей центрального фрагмента с описанным ранее комплексом, данный комплекс имеет иное распределение электронов – фактически его можно назвать возбужденным.

11. Схематически изобразите диаграмму орбиталей и заполнение электронами для комплекса $[(\text{IMe})_2\text{B}\sim\text{B}(\text{IMe})_2]$. Сравните энергию связи В-В и энергию ионизации двух комплексов, если возбуждение происходит между орбиталями с π -симметрией, но в соединении отсутствуют неспаренные электроны.

12. Кратко объясните почему π -орбитали центрального фрагмента опустились ниже по энергии?

Задача 2. Различные способы разложения CO_2 (10 баллов)

Вопрос	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	Всего
Очки	1	5	2	2	3	3	2	2	20
Оценка									

Для понижения содержания CO_2 в атмосфере известны различные приемы. Рассмотрим три способа восстановления CO_2 .

1. Прямое разложение

Прямое разложение углекислого газа требует затраты большого количества энергии. Это возможно как термически, так и фотохимически.

1.1. Запишите уравнение реакции разложения CO_2 на устойчивые газы, приняв коэффициент при реагенте за 1.

1.2. Термическое разложение CO_2 – обратимый процесс. Оцените температуру, при которой половина CO_2 разлагается на угарный газ и кислород. Общее давление 1 бар.

Расчеты:

1.3. Разложение CO_2 возможно даже при комнатной температуре, под действием света. Оцените максимально возможную длину волны света, который может быть использован для разрыва связи $\text{C}=\text{O}$ в CO_2 (энергия связи 800 кДж/моль).

Расчеты:

2. Каталитическое разложение

Температуру разложения CO_2 можно значительно понизить, а газообразные продукты можно отделить друг от друга с помощью термохимических циклов, включающих каталитические системы металл/оксид металла.

2.1. Рассмотрим термохимический цикл, основанный на системе Zn/ZnO и содержащий две реакции. Конечная реакция — разложение CO_2 на CO и O_2 . Первая реакция является экзотермической, а вторая — сильно эндотермической, в ней реагенты нагреваются до необходимой температуры концентрированным солнечным излучением. Запишите обе реакции, начиная с экзотермической.

1)

2)

2.2. Рабочая температура первой реакции — 800°C . Рассчитайте константу равновесия при этой температуре и найдите степень превращения CO_2 .

Расчеты:

2.3. Эндотермическая реакция в каталитическом цикле происходит при значительно более высокой температуре, 2000 К. Найдите равновесное давление кислорода в этой реакции при данной температуре.

Расчеты:

3. Фотокаталитическое разложение

Фотокаталитическое восстановление CO_2 водой сходно естественному фотосинтезу. Растения преобразуют CO_2 в углеводы в качестве источника энергии, но человеческой цивилизации нужны углеводороды. На пути от CO_2 к C_xH_y существует множество возможных продуктов восстановления CO_2 .

3.1. Заполните таблицу продуктами восстановления CO_2 , содержащими один атом углерода.

Степень окисления углерода	+3 (анион)	+2 (анион)	+2 (молекула)	0	-2	-4
C_1 продукт						

Видимый свет ($400 \text{ нм} < \lambda < 700 \text{ нм}$) составляет более 40% интенсивности общего солнечного излучения, достигающего Земли. Свет может поглощаться полупроводниками или красителями, которые после электронного возбуждения запускают окислительно-восстановительные реакции. Ниже приведен список распространенных полупроводников со значениями ширины запрещенной зоны в кристаллическом состоянии.

Полупроводник	CdS	Ge	Si	SiC	WO_3	ZrO_2
Ширина запрещенной зоны, эВ	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

3.2. Какие из перечисленных ниже полупроводников могут служить потенциальными фотокатализаторами конверсии CO_2 под действием видимого света? Ответ подтвердите расчетом для одного из полупроводников.

☐ CdS	☐ Ge	☐ SiC
☐ TiO_2	☐ WO_3	☐ ZrO_2

Расчеты:

Справочные данные:

Вещество	$\text{CO}_2(\text{г})$	$\text{CO}(\text{г})$	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{Zn}(\text{тв})$	$\text{Zn}(\text{ж})$	$\text{Zn}(\text{г})$	$\text{ZnO}(\text{тв})$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж/моль)	-393.5	-110.5			6.5	130.4	-350.5
S_{298}° (Дж/моль/К)	213.8	197.7	205.1	41.7	50.8	161.0	43.7

Zn: температура плавления $T_m = 692.7 \text{ K}$, температура кипения $T_b = 1180 \text{ K}$.

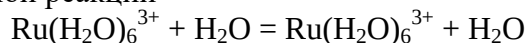
ZnO: температура плавления $T_m = 2247 \text{ K}$.

Энтальпии и энтропии реакций не зависят от температуры.

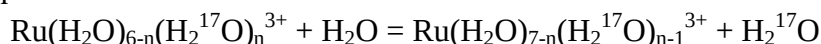
Задача 3. Кинетика лигандного обмена (10 баллов)

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

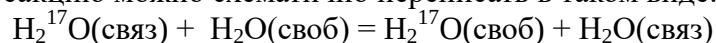
Кинетику лигандно-обменной реакции



удобно изучать используя изотопно-меченые реагенты. В серии экспериментов, о которых идет речь в данной задаче, изотопной меткой служил кислород-17 в аквакомплексе рутения, а за ходом реакции



следили с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^{17}O . Поскольку ядро ^{17}O имеет спин 5/2, линии в ЯМР-спектре довольно широки, и в данной системе достоверно можно определить только общее количество данного изотопа в комплексе и общее количество в растворителе, но не количества аквакомплексов разного состава по отдельности. Это не является большим препятствием, так как скорость обмена для конкретного лиганда в аквакомплексе слабо зависит от изотопного состава других лигандов в этой частице комплекса. По этой причине вышеприведенную реакцию можно схематично переписать в таком виде:



1. Почему для слежения за ходом реакции был выбран метод ЯМР именно на ядрах ^{17}O ? Поставьте галочку(и) в подходящую(ие) ячейку(и).

- ☐ Ядро изотопа ^{16}O квадрупольное, поэтому сигналы от атомов кислорода в комплексе и в растворителе очень широки и перекрываются между собой
- ☐ Все изотопы рутения с ненулевым спином радиоактивны, поэтому использовать их ради спектроскопии ЯМР небезопасно
- ☐ Обмен атомами водорода между комплексом и растворителем может проходить без обмена лигандами, поэтому спектры на ядрах ^1H и ^2H не показательны
- ☐ Ядро изотопа ^{16}O имеет нулевой спин, поэтому на нем невозможно измерить спектр ЯМР

2. При двух разных температурах измерили зависимость концентрации связанной в комплекс воды H_2^{17}O от времени. По нижеприведенным данным определите порядок реакции по $\text{H}_2^{17}\text{O}(\text{связ})$ и эффективную константу скорости в выражении

$$-d[\text{H}_2^{17}\text{O}(\text{связ})]/dt = k_{\text{eff}}[\text{H}_2^{17}\text{O}(\text{связ})]^a$$

при указанных температурах.

T = 29°C					
t, ч	0	6	12	24	30
[H ₂ ¹⁷ O(связ)], мМ	26.0	22.8	20.1	15.5	13.6
T = 42°C					
t, ч	0	1	2	3	4
[H ₂ ¹⁷ O(связ)], мМ	26.0	23.3	20.8	18.6	16.6

При $T = 29^{\circ}\text{C}$:

При $T = 42^{\circ}\text{C}$:

3. При какой температуре концентрация $\text{H}_2^{17}\text{O}(\text{связ})$ в аналогичном эксперименте уменьшится с 71 мМ до 23 мМ за 56 минут?

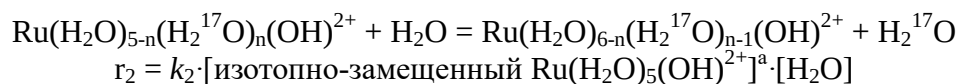
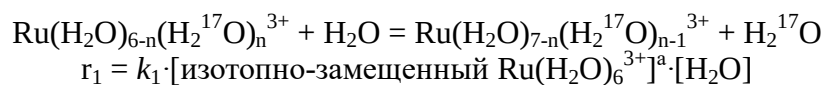
4 балла за ответ

4. В описанных выше экспериментах мольная доля кислорода-17 в исходном аквакомплексе рутения была равна 20%, а в обычной воде этот изотоп находится в очень небольшом количестве. Известно, что реакция лигандного обмена имеет первый порядок по растворителю:

$$-d[\text{H}_2^{17}\text{O}(\text{связ})]/dt = k \cdot [\text{изотопно-замещенный } \text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^a \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Рассчитайте константу скорости k при 29°C.

Ионы рутения(III) в водном растворе заметно гидролизуются, и это оказывает влияние на скорость реакции лигандного обмена. В кислых растворах в основном присутствуют ионы $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$; лигандный обмен с их участием протекает по уравнениям:



причем константы k_1 и k_2 заметно отличаются по величине. По этой причине общая скорость лигандного обмена может быть выражена через общую концентрацию аквакомплекса рутения в растворе следующим образом:

$$r = r_1 + r_2 = k' \cdot c^a (\text{изотопно-замещенный аквакомплекс Ru}) \cdot [\text{H}_2\text{O}],$$

где константа k' зависит от pH раствора.

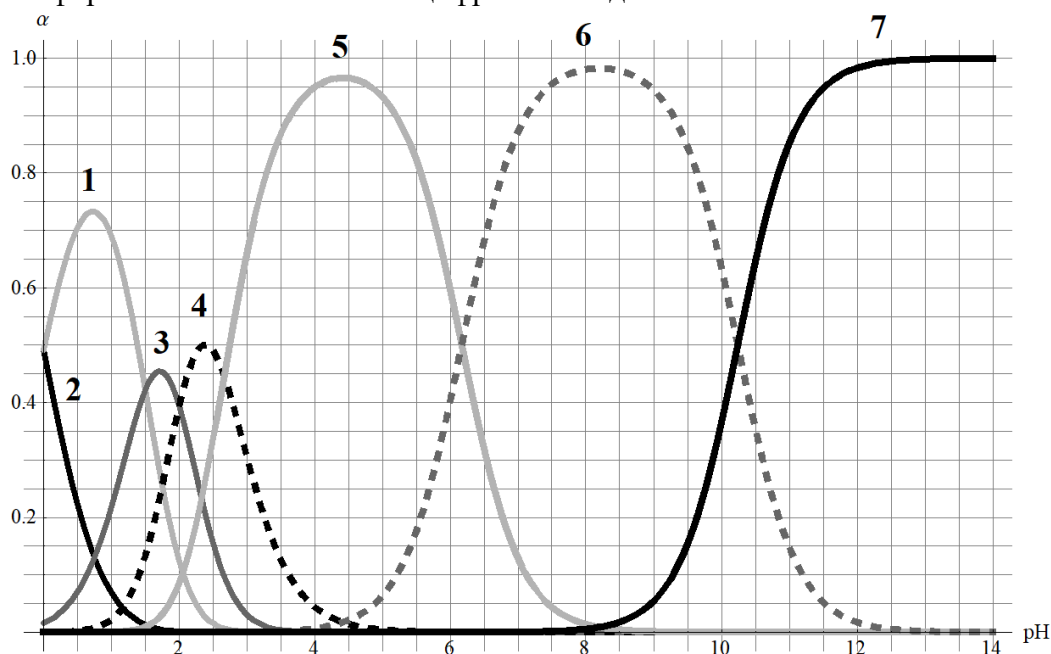
5. Выразите k' через k_1 , k_2 , $[\text{H}^+]$ и термодинамические величины, которые вам покажутся уместными в данной ситуации. Если вы не смогли определить порядок a в вопросе 2, оставьте его как есть, в виде « a ».

Задача 4. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5а	5б	Всего
Очки	21	10	30	30	30	30	151
Оценка							

В химической практике ЭДТУ чаще всего, в виде динатриевой соли, играет роль аналитического реагента для определения металлов методом комплексонометрии. Однако, ЭДТУ и ее соли сами по себе могут являться определяемыми веществами, для установления концентрации которых можно использовать кислотно-основное титрование. Применяя такой метод анализа необходимо учитывать, что ЭДТУ в водном растворе может существовать в семи формах, отличающихся степенью протонирования.

Ниже приведена диаграмма распределения ЭДТУ в воде в диапазоне рН от 0 до 14. Различные формы кислоты помечены цифрами от 1 до 7.



1. Определите формулы частиц, обозначенных цифрами от 1 до 7 на диаграмме. В качестве ответа запишите в соответствующие ячейки сокращенные формулы этих частиц в виде $H_n Y^{m+/-}$, где Y^{4-} - тетраанион ЭДТУ. По диаграмме определите значения pK_a и рассчитайте K_a для всех форм. Запишите полученные значения в соответствующие ячейки. Если для какой-то формы это невозможно сделать на основе приведенной диаграммы, поставьте в соответствующую ячейку прочерк.

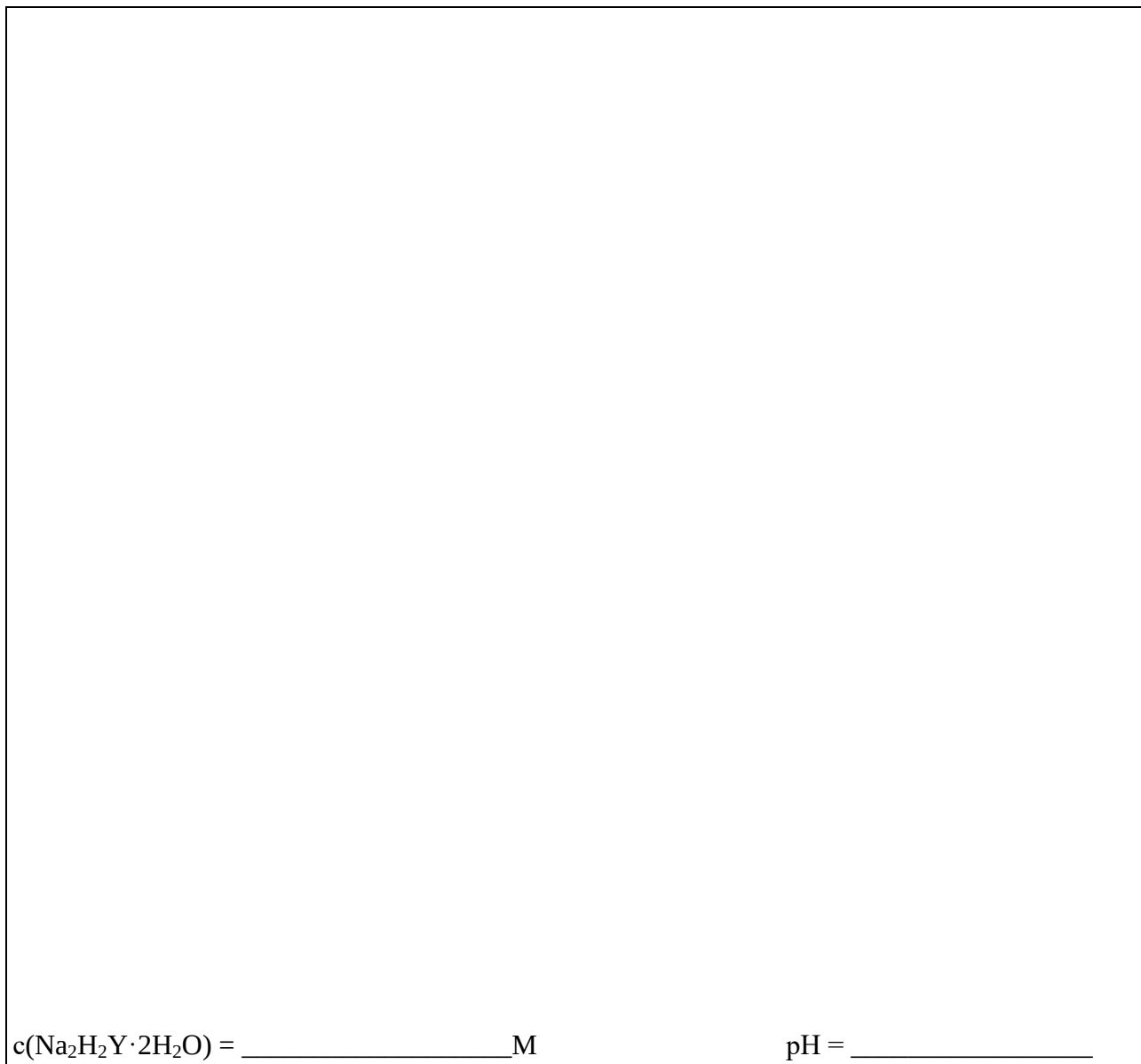
№	1	2	3	4	5	6	7
Формула							
pK_a							
K_a							

Фамилия Ахмедов

2. Нарисуйте структурную формулу формы 5 в том виде, в котором она преимущественно существует в водном растворе.



3. Рассчитайте молярную концентрацию и pH раствора, полученного растворением 4.25 карат дигидрата динатриевой соли ЭДТУ в 31 кубическом дюйме воды.



$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{_____} \text{M}$ $\text{pH} = \text{_____}$

4. К 26 мл раствора ЭДТУ концентрацией 0.0000403 пикомоль/микрометр³ добавили 0.91 кубического вершка 0.109 М раствора NaOH. Рассчитайте pH получившегося раствора и долю моноаниона кислоты среди всех ее форм в растворе $\alpha(\text{H}_3\text{Y}^-)$.

pH = _____

$\alpha(\text{H}_3\text{Y}^-)$ = _____

Из-за того, что первая и вторая константы кислотности ЭДТУ близки друг к другу, а четвертая — слишком мала, определить концентрацию ЭДТУ в растворе можно, лишь титруя до второй или третьей ступени диссоциации кислоты. Выбором подходящего индикатора можно добиться относительно небольшой погрешности титриметрического определения — но рН перехода индикатора никогда не бывает в точности равен рН в точке эквивалентности, что приводит к недо- или перетитрованности.

5а. Рассчитайте погрешность (в процентах), которая возникнет при титровании 0.01 М раствора ЭДТУ по второй ступени 0.01 М раствором NaOH в присутствии метилоранжа (рТ = 3.8). При недотитрованности погрешность должна получиться отрицательной, при перетитрованности — положительной.

56. Рассчитайте погрешность (в процентах), которая возникнет при титровании 0.01 М раствора ЭДТУ по третьей ступени 0.01 М раствором NaOH в присутствии фенолфталеина ($pT = 9.1$). При недотитрованности погрешность должна получиться отрицательной, при перетитрованности — положительной.

Справочная информация

1 г = 5 карат

1 дюйм = 25.4 мм

1 фут = 12 дюймов

48 вершков = 7 футов

Задача 5. Полимеры (10 баллов)

Вопрос	1а	1б	1в	1г	1д	1е	2а	2б	2в	2г	3а	3б	3в	3г	Всего
Очки	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	16
Оценка															

1. В этой части задачи мы рассмотрим линейную поликонденсацию бифункциональных мономеров: адипиновой кислоты и этиленгликоля. При записи необходимых уравнений используйте следующие обозначения:

N_{A0} , N_{B0} – количество функциональных групп типа А и В, соответственно, перед началом реакции, причем $N_{B0} \geq N_{A0}$

N_A , N_B – количество функциональных групп типа А и В, соответственно, в произвольный момент реакции

$r = N_{A0} / N_{B0}$ – параметр, отражающий нестехиометричность исходной системы по функциональным группам ($r \leq 1$)

N_0 , N – общее количество реагирующих молекул в системе перед началом реакции и после достижения конверсии p ; конверсия в реакции поликонденсации рассчитывается как доля прореагировавших функциональных групп А

1а. Выразите общее количество молекул в системе перед началом реакции через N_{A0} и r

1б. Выразите долю прореагировавших функциональных групп В (p_B) через p и r .

1в. Выразите количества непрореагировавших групп А и В при конверсии реакции p через начальные количества этих функциональных групп.

1г. Выразите количество молекул в смеси при конверсии реакции p через N_{A0} , N_{B0} , r .

1д. Используя полученные выше выражения, выразите среднечисловую степень полимеризации продукта реакции $\overline{X}_n$ через r и p

1е. Запишите частные случаи полученной в п. 1д формулы для случаев произвольной конверсии в стехиометричной системе и для полной конверсии в системе с произвольной стехиометрией

В следующей части мы рассмотрим вывод выражений для молекулярно-массового распределения стехиометричной системы, в которой происходит линейная поликонденсация. Этот подход применим для мономеров типа АВ (например, аминокислот, гидроксикислот) и для эквимольной смеси мономеров АА и ВВ. Ниже для простоты мы рассмотрим случай единственного мономера АВ.

2а. Для описанной выше системы выразите числовую долю x -меров (молекул, содержащих $(x - 1)$ прореагировавших функциональных групп А) через конверсию p .

2б. Выразите количество молекул x -мера через количество молекул мономера в исходной смеси N_0

2в. Пренебрегая массой концевых групп и разницей молярных масс мономера и повторяющегося звена (то есть считая, что конденсация происходит без выделения низкомолекулярного продукта), выразите массовую долю w_x x -мера в смеси при конверсии p

2г. Запишите выражение для суммарной (кумулятивной) массовой доли молекул со степенями полимеризации от 1 до n в смеси, $\sum_{x=1}^n w_x = f(p, n)$

Важно: здесь уместно применить *clever rearrangement*; если Вам не удалось сделать это быстро, оставьте этот вопрос для самостоятельного разбора.

Рассмотрим теперь нелинейную (с образованием разветвленного продукта) поликонденсацию, в которой принимают участие мономеры АЗ, А4 и В2 (содержащие три, четыре и две функциональные группы типа А, А и В, соответственно), причем общее количество функциональных групп А и В в смеси одинаково.

3а. Запишите выражение для расчета средней функциональности мономера в описанной системе, если количества мономеров АЗ и А4 в смеси равны.

3б. Выразите конверсию в реакции поликонденсации p через начальное и текущее общее количество молекул в смеси (N_0, N) и среднюю функциональность мономеров f_{av}

3в. Используя связь среднечисловой степени полимеризации $\overline{X}_n = f(N, N_0)$, запишите выражение для функциональной связи $p = f(\overline{X}_n, f_{av})$

3г. Из полученной в предыдущем пункте связи получите выражение для зависимости точки гелеобразования в стехиометричной смеси от средней функциональности мономеров в ней.

Задача 6. Избыток фермента (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	Всего
Очки	2	2	6	10
Оценка				

В таблице ниже приведена зависимость начальной скорости гидролиза *n*-нитроанилида N-ацетил-L-тирозина, катализируемого ферментом α -химотрипсином, от концентрации фермента. Концентрация субстрата во всех измерениях равна $1 \cdot 10^{-5}$ М.

$[E]_0 \cdot 10^2$ М	$v \cdot 10^6$, М*с ⁻¹
2.580	2.060
2.070	1.840
1.550	1.710
1.037	1.320
0.929	1.315
0.516	0.898
0.335	0.698
0.207	0.501
0.201	0.508
0.121	0.337
0.104	0.328

1. Запишите уравнение для начальной скорости реакции, если она описывается двухстадийной схемой Михаэлиса-Ментен, и в системе установилось равновесие.

$v_0 =$

2. Предложите оси для нахождения кинетических параметров реакции (k_2 и K_S).

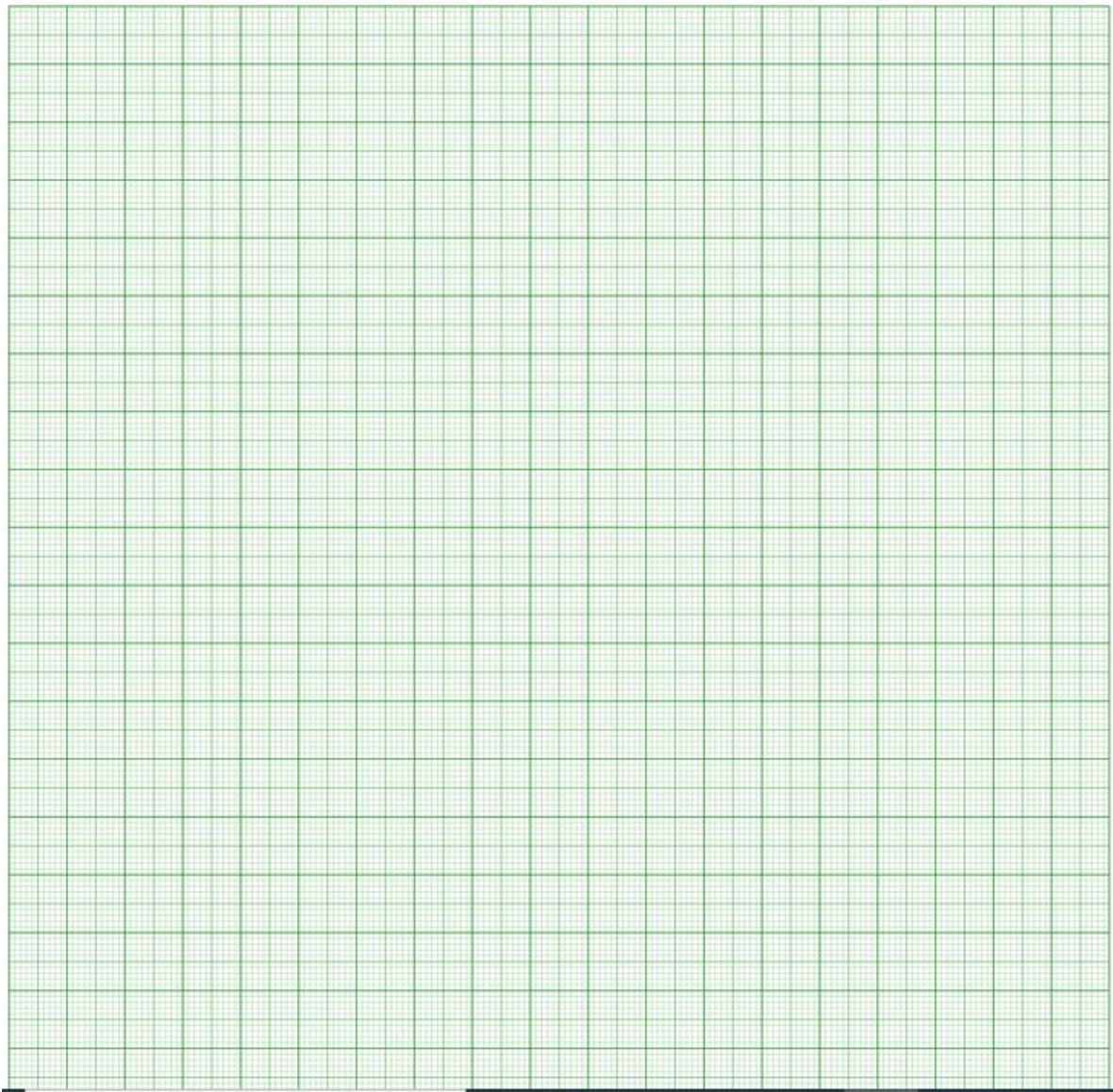
Ось X:

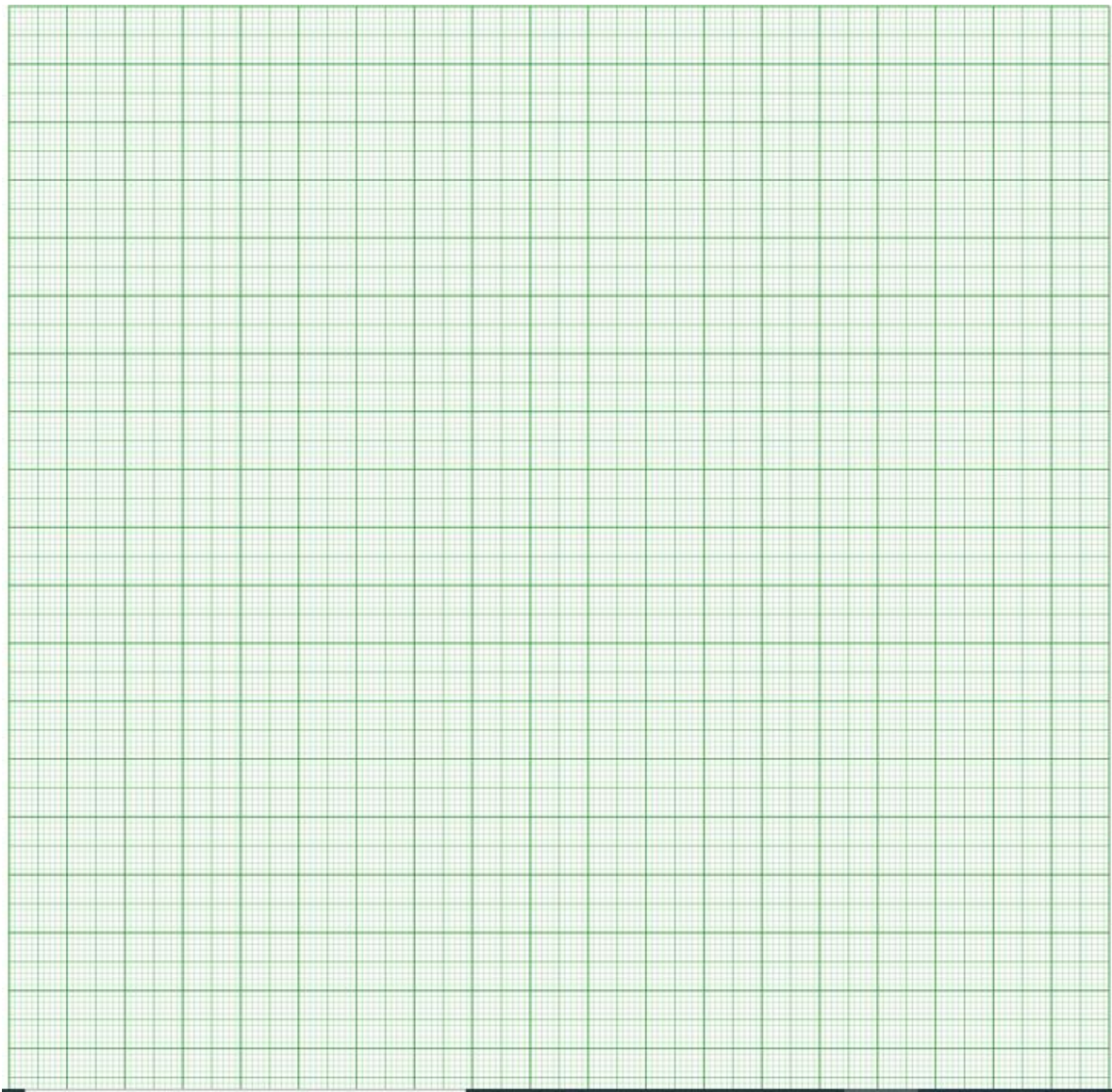
Ось Y:

3. Определите кинетические параметры реакции (k_2 и K_S). При необходимости используйте миллиметровую бумагу.

$k_2 =$

$K_S =$

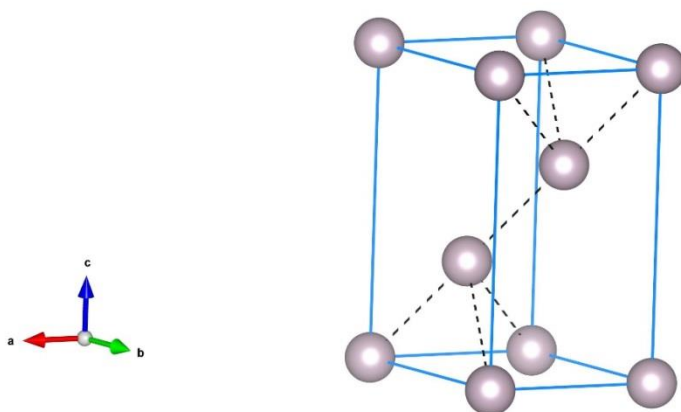




Задача 7. Простые структуры – удивительные свойства (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Очки	1	1	1	1	2	2	1	1	10
Оценка									

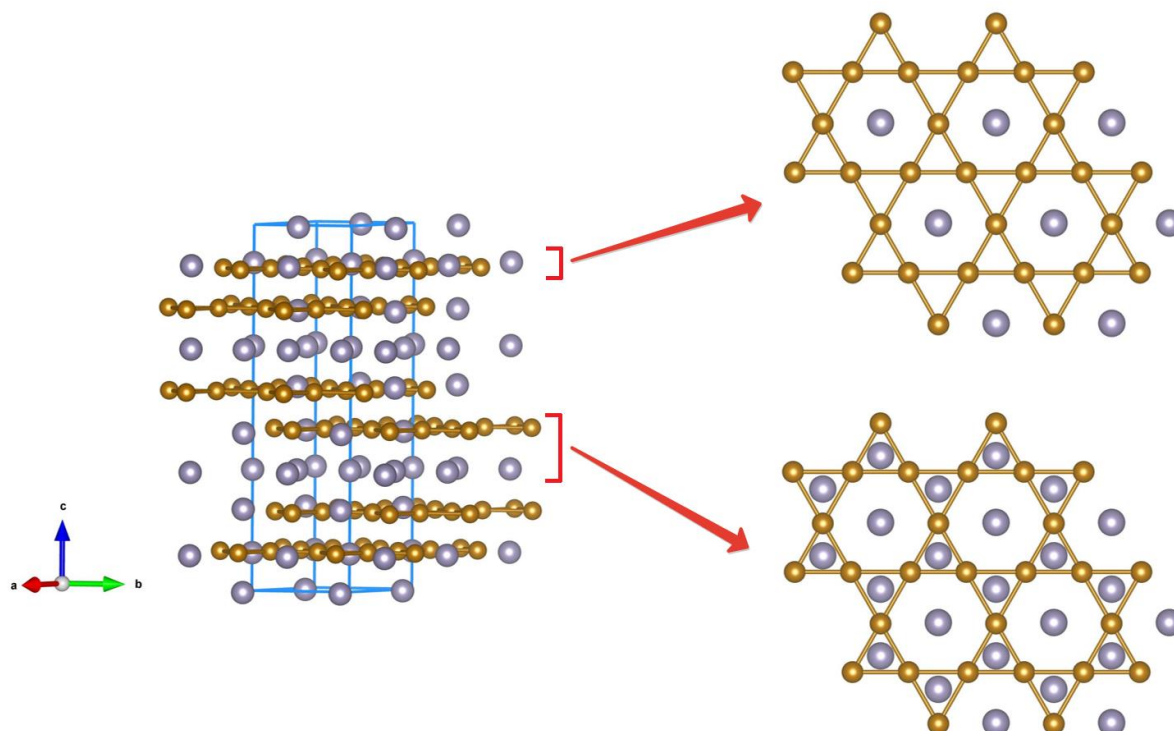
Кристаллические структуры новых соединений с необычными свойствами как правило весьма сложны, однако порой даже самые необычные свойства были открыты или обнаруживаются у веществ с весьма простым строением. Так, явление сверхпроводимости было обнаружено у простого вещества **A**, гексагональная элементарная ячейка которого приведена ниже. Известно, что отмеченные пунктиром связи одинаковы и равны $2.99 \text{ \AA}$, оставшиеся расстояния также равны друг другу и составляют $3.46 \text{ \AA}$. Теоретическая плотность простого вещества равна $d = 14.4 \text{ г/см}^3$.



1. Проведите необходимые расчеты и определите неизвестное вещество **A.**

A – _____

Бинарное соединение **В** – интерметаллид железа и олова – проявляет необычные квантовые свойства квазидвумерного материала с массивными дираковскими фермионами. На рисунке показаны фрагменты кристаллического строения **В**. В его структуре формируются т.н. сетки кагомэ из атомов железа (на рисунке справа вверху показаны связями), дополнительно в каждом слое, содержащем такие сетки, находятся атомы олова, центрирующие гексагональные пустоты. Между слоями с сетками также располагаются чисто оловянные слои; на рисунке снизу показан вид сверху на один слой с сеткой и чисто оловянный слой.



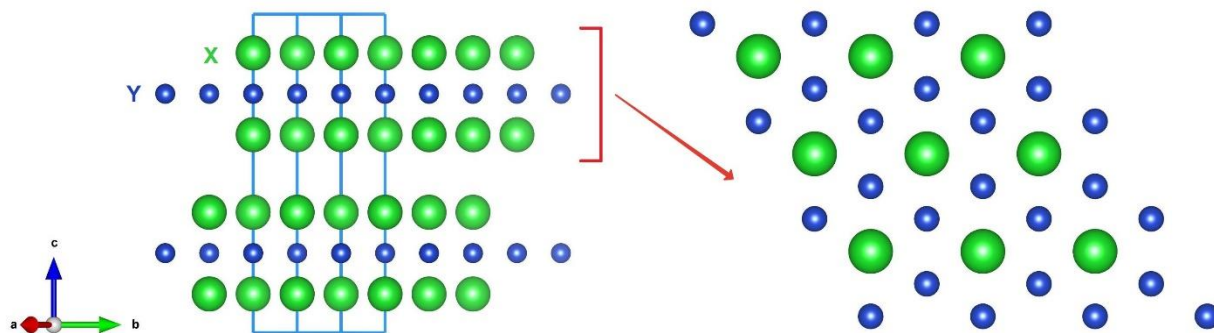
2. Определите состав слоя, содержащий сетку кагомэ (рисунок справа вверху).

Состав слоя – _____

3. Установите состав интерметаллида **В**.

В – _____

Другой бинарный интерметаллид **С** представляет собой редкий пример электрида, не содержащего *p*-элемент. Кристаллическая структура состоит из положительно заряженных слоев, между которыми располагаются «свободные» электроны. На рисунке приведена проекция гексагональной элементарной ячейки, а также вид сверху на один выделенный слой (справа).



4. Установите брутто-состав интерметаллида **С**.

С – _____

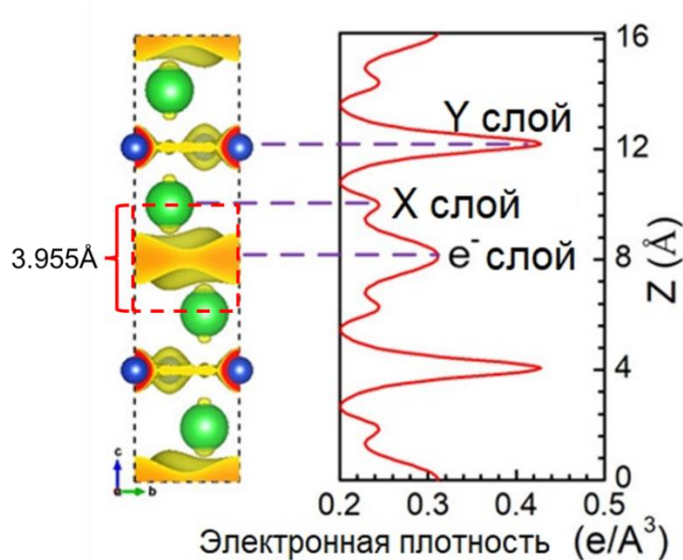
При растворении **С** в разбавленной серной кислоте выпал белый осадок **X1**, содержащий элемент **X**, а также образовался окрашенный раствор **Y1**, содержащий элемент **Y**. **X1** восстанавливается при нагревании водородом до соединения **X2**, при этом масса образца уменьшается на 27.5%. Если раствор **Y1** влить в горячий раствор гидроксида натрия, то выпадет черный осадок **Y2**, нерастворимый в щелочах, но растворимый в аммиаке. В структуре **Y2** металл **Y** находится в квадратной координации.

5. Определите неизвестные вещества и запишите уравнения упомянутых химических пре-
кращений.

С	X1	X2	Y1	Y2

Растворение C в серной кислоте:
Восстановление X1 водородом:
Образование Y2 :
Растворение Y2 в аммиаке:

Расчеты электронного строения **C** указывают на высокую электронную плотность между слоями. Расстояние между слоями составляет 3.955 Å, параметр *a* гексагональной элементарной ячейки 4.499 Å. Расчеты показывают концентрацию электронов в выделенном участке ячейки между слоями $2.88 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.



6. Рассчитайте количество электронов, располагающихся между слоями, в расчете на одну элементарную ячейку, а также определите формальные заряды **X** и **Y** в интерметаллиде.

Число электронов между слоями: _____ /элементарную ячейку

Заряд **X**: _____, заряд **Y**: _____.

Силицид железа FeSi_2 представляет перспективный термоэлектрический материал благодаря полупроводниковому характеру проводимости. Причем для этого соединения и ряда других действует правило « $18 - n$ », которое говорит о том, что интерметаллическое соединение (в данном случае связь Fe-Si носит металлический характер) будет являться стабильным и обладать полупроводниковыми свойствами, когда концентрация валентных электронов (КВЭ), приходящаяся на один атом переходного металла, в соединении равна $18 - n$, где n – число связей металл-металл между переходными металлами. Структура FeSi_2 довольно сложная, но в ней каждый атом железа имеет по две связи с другими атомами железа. Таким образом, для FeSi_2 устойчивая КВЭ = $18 - 2 = 16$, которая совпадает с реальным значением $8(\text{Fe}) + 2 \cdot 4(\text{Si}) = 16$. Силицид никеля NiSi_2 обладает КВЭ = 18, однако кристаллическая структура его отлична. NiSi_2 кристаллизуется в структурном типе флюорита с параметром $a = 5.40 \text{ \AA}$.

7. Установите есть ли связи Ni-Ni в NiSi_2 , рассчитав расстояние Ni-Ni и сравнив его с аналогичным расстоянием в металлическом никеле. Для расчетов используйте справочные данные: металлический никель кристаллизуется в структурном типе меди (ГЦК-ячейка), рефлекс серии 111 наблюдается при $2\theta = 44.54^\circ$ при медном рентгеновском излучении ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

$d(\text{Ni-Ni})$ в $\text{NiSi}_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ \AA}$.

$d(\text{Ni-Ni})$ в $\text{Ni} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ \AA}$.

8. Рассчитайте КВЭ для NiSi_2 согласно правилу « $18 - n$ » и сделайте вывод о предполагаемом характере проводимости силицида никеля.

КВЭ = $18 - \underline{\hspace{1cm}} = \underline{\hspace{1cm}}$.

Предполагаемый характер проводимости:

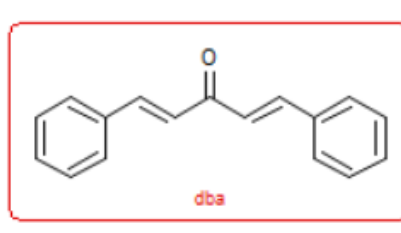
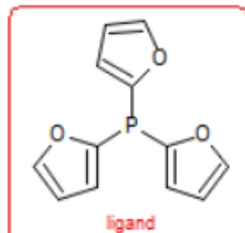
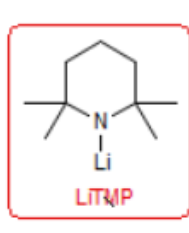
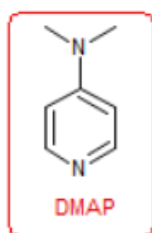
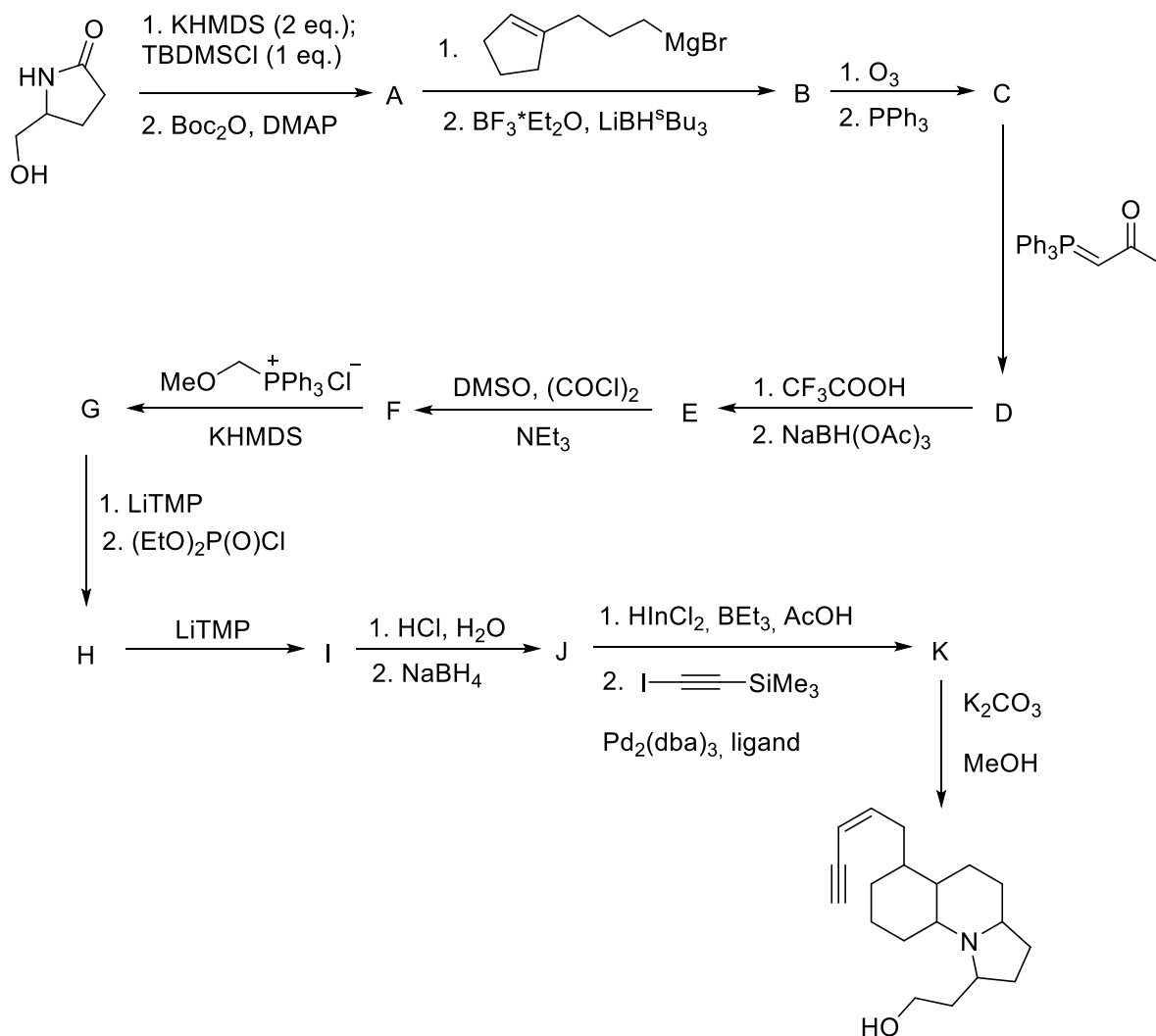
А) металлический

Б) полупроводниковый

Задача 8. Органический синтез (10 баллов)

Вопрос	1	2	Всего
Очки	11	1	12
Оценка			

Ниже приведена схема полного синтеза гефиротоксина, осуществленного группой М.Д.Смита в 2014 году.



1. Определите неизвестные вещества А – К, если известно, что на стадии получения вещества Е происходит образование двух новых циклов. Указывать стереохимию не нужно.
2. Зачем на 1 стадии используют 2 эквивалента KHMDS?

Лист ответов

1. Структуры соединений А – К.

А	В
С	D
Е	F
G	H

I	J
K	

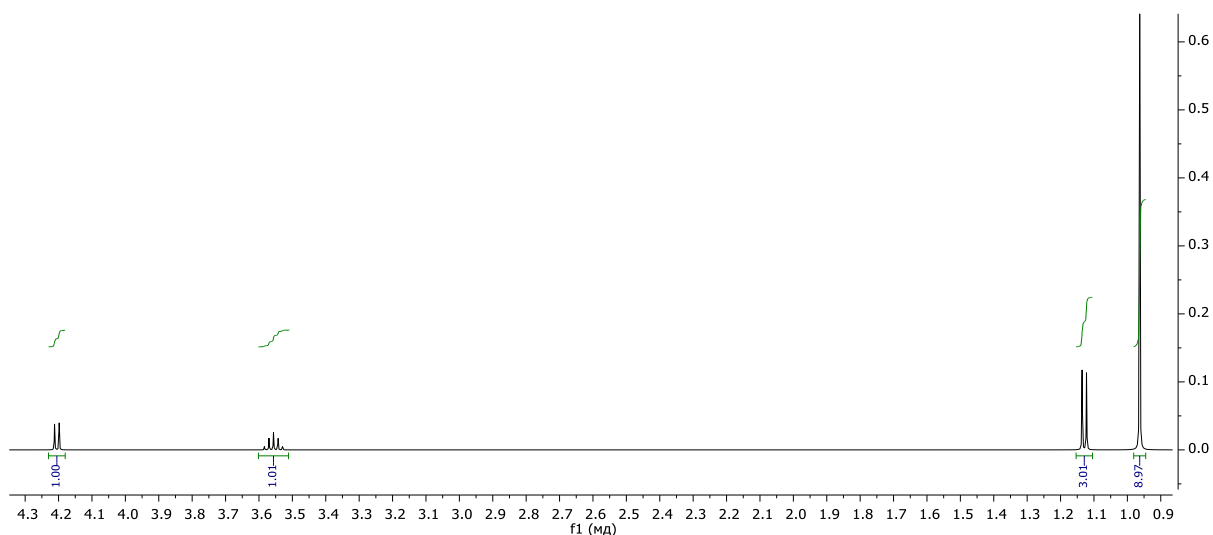
2. Зачем на первой стадии используют 2 эквивалента KHMDS?

--

Задача 9. ЯМР (10 баллов)

Вопрос	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	Всего
Очки	8	5	2	2	1	3	4	25
Оценка								

Бинарное соединения фосфора X_1 содержит 22.56% фосфора по массе. В ^{31}P ЯМР спектре соединения X_1 наблюдается синглет при 219 м.д. (здесь и далее относительно H_3PO_4). При взаимодействии X_1 с метилиодидом и хлоридом алюминия образуется ионное соединение X_2 . Взаимодействие X_2 с порошком железа приводит к получению молекулярного соединения X_3 , в ^{31}P ЯМР спектре которого наблюдается квартет при 191 м.д. с $J = 22$ Гц. Взаимодействие X_3 с сульфурилхлоридом приводит к образованию X_4 , в ^{31}P ЯМР спектре которого наблюдается квартет при 44 м.д. с $J = 20$ Гц. Обработка X_4 избытком плавиковой кислоты при нагревании дает соединение X_5 , в ^{31}P ЯМР спектре которого наблюдается триплет квартетов при -27 м.д. с $J = 1104$ Гц; 20 Гц. Далее X_5 в присутствии триэтиламина реагирует с эквимольным количеством соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, ^1H ЯМР спектр которого в ацетоне- D_6 приведен ниже:



Обратите внимание, что в дейтероацетоне кислые протоны не обмениваются и участвуют в спин-спиновом взаимодействии. В ходе синтеза образуется смесь четырех соединений X_6 -1, X_6 -2, X_6 -3 и X_6 -4.

В ^{31}P ЯМР спектре каждого из соединений X_6 наблюдается дублет квартетов с $J = 1045$ Гц; 19 Гц.

1.1. Определите структуры соединений $X_1 - X_5$, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, X_6 -1, X_6 -2, X_6 -3 и X_6 -4.

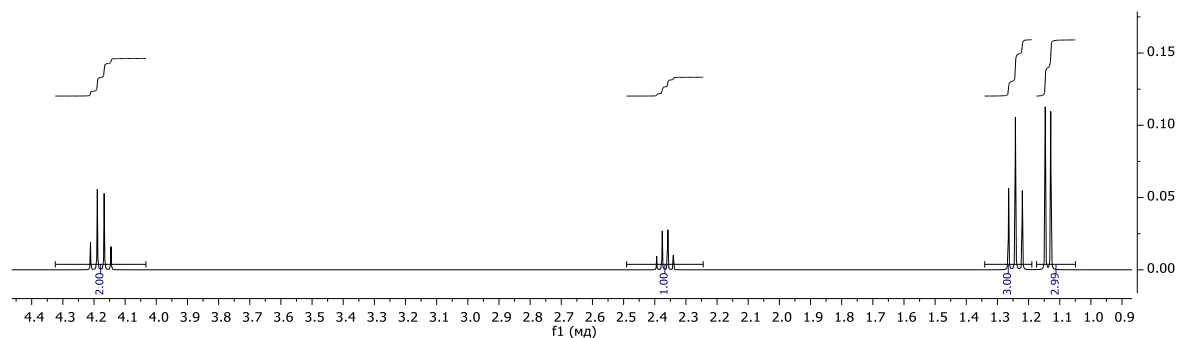
1.2. Запишите уравнения реакций синтеза X_6 .

1.3. Почему сигнал в ^{31}P ЯМР спектре X_4 находится в более сильном поле, чем сигнал в спектре X_3 ?

1.4. Сколько сигналов будет наблюдаться в ^{13}C ЯМР спектре смеси X_6 -1, X_6 -2, X_6 -3 и X_6 -4?

1.5. Почему использование соединения X_6 в настоящее время законодательно ограничено?

Дейтерий в ЯМР-спектроскопии используется не только как компонент дейтерорастворителей, но и как изотопная метка. Ниже приведен ^1H ЯМР спектр этилпропионата с развязкой от дейтерия, в который введена одна дейтериевая метка:



2.1. Определите положение дейтериевой метки. Изобразите структуру соединения.

2.2. Сколько линий будет наблюдаться в ^{19}F ЯМР спектре CD_3F , зарегистрированном без развязки от дейтерия? В каком соотношении будут находиться интегральные интенсивности линий в этом сигнале?

Лист ответов

1.1.

X_1	X_2	X_3
X_4	X_5	$C_6H_{14}O$
X_6-1, X_6-2, X_6-3 и X_6-4		

1.2. Запишите уравнения реакций синтеза X_6 .

1.3. Почему сигнал в ^{31}P ЯМР спектре X_4 находится в более сильном поле, чем сигнал в спектре X_3 ?

1.4. Сколько сигналов будет наблюдаться в ^{13}C ЯМР спектре смеси X_6 -1, X_6 -2, X_6 -3 и X_6 -4?

1.5. Почему использование соединения X_6 в настоящее время законодательно ограничено?

2.1. Определите положение дейтериевой метки. Изобразите структуру соединения.

2.2. Сколько линий будет наблюдаться в ^{19}F ЯМР спектре CD_3F , зарегистрированном без развязки от дейтерия?

В каком соотношении будут находиться интегральные интенсивности линий в этом сигнале?
