

**54 Международная олимпиада школьников по химии**

**Тяньцзин, Китай**

**Тренировочная олимпиада**

**Теоретический тур**

**Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова**

**16 ноября 2021 г.**

## Содержание

Общие указания	3
Физические константы, формулы и уравнения	4
Периодическая таблица	6
Задачи	
1. Химия кобальта (10 баллов)	7
2. Частица в ящике – четные и нечетные состояния (10 баллов)	10
3. Органический синтез (10 баллов)	14
4. «Комплексы» есть у всех (10 баллов)	17
5. Реальный газ (10 баллов)	21
6. Катализ в лигандном обмене (10 баллов)	24
7. Биохимия (10 баллов)	27
8. Полимеры (10 баллов)	31
9. Угадайка (10 баллов)	34

## Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 9 задач.
- Максимально возможная сумма баллов – 90.
- Олимпиада проводится дистанционно.
- На выполнение заданий вам отводится **5 часов**.
- В течение всего времени выполнения работы Ваша камера должна быть включена.
- Начинайте работу после команды «Старт». Задание появится на сервере в Вашем личном кабинете ровно в 10:00 мск. При желании Вы можете распечатать задание, оставаясь в поле зрения проктора, но на это Вы потратите время, отведенное на выполнение заданий.
- 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.
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп». Если Вы не прекратите писать в течение 1 минуты, Ваш результат за все олимпиаду будет аннулирован.
- После того, как прозвучит команда «Стоп», начните фотографировать или сканировать все страницы чистовика. Черновик не сканируется и не проверяется. 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 Вам не скажут, что файл успешно загружен и читаем.
- Все задания даны с листами ответов. Вы можете использовать листы ответов (нам будет удобнее проверять) или писать свои ответы на отдельных листах, что допустимо.
- Формулы и константы, необходимые для решения задач, приведены на последующих страницах.
- Вы можете использовать только те справочные материалы, которые находятся в комплекте заданий. Другие материалы не допускаются.

Желаем Вам удачи и удовольствия от решения задач!

## Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Константа Больцмана	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартное давление	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Ноль по шкале Цельсия	$273.15 \text{ К}$
Масса электрона	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума)	$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Электронвольт	$1 \text{ эВ} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$
Дальтон	$1 \text{ Да} = 1 \text{ г/моль}$
Обратный сантиметр	$1 \text{ см}^{-1} = 12.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Первый закон термодинамики	$\Delta U = q + W$
Энтальпия	$H = U + pV$
Изменение внутренней энергии при нагревании	$\Delta U = nC_{V,m} \Delta T$
Изменение энтальпии при нагревании	$\Delta H = nC_{p,m} \Delta T$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{ячейки}}^\circ$
Изменение энтропии	$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$
Теплота нагревания	$Q = nC_m \Delta T$
Уравнение Нернста:	$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$

Закон Ламберта-Бера	$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$
Энергия частицы в ящике	$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m l^2}$
Уравнение Михаэлиса-Ментен	$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]}$
Уравнение Борна-Ланде	$E = \frac{N_a e^2 A z_1 z_2}{4 \pi \epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$
Магнитный момент	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$

# Периодическая таблица

1													18						
1 H 1.008	2		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: auto;">                     атомный номер  <b>Символ</b>                      атомная масса                 </div>																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. Химия кобальта (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	2	1	1	2	1	2	2	11

1. Оксид кобальта(II) кристаллизуется в структурном типе хлорида натрия, параметр ячейки равен  $4.3\text{\AA}$ . Рассчитайте плотность оксида кобальта. Какую долю октаэдрических и тетраэдрических пустот в ПШУ атомов кислорода занимает кобальт?

2. Рассчитайте энергию кристаллической решетки оксида кобальта, если константа Маделунга для решетки хлорида натрия равна 1.747, а параметр экспоненты Борна  $n = 8$ .

3. Нагреванием смеси карбонатов кобальта и цинка до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  получают ринманову зелень, состав которой можно представить формулой  $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ . Образцы с высоким содержанием цинка ( $x \geq 0.7$ ) кристаллизуются в модификации вюрцита, а образцы с высоким содержанием кобальта ( $x \leq 0.3$ ) – в модификации хлорида натрия. Принимая во внимание только  $d-d$  переходы, предскажите, образцы с низким или высоким содержанием цинка будут поглощать свет при больших длинах волн. Кратко объясните.

4. В водных растворах ионы кобальта(III) являются сильными окислителями, но могут быть стабилизированы комплексообразованием. Определите в каком интервале pH будет устойчив комплекс кобальта(III) с этилендиамином, если  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.92 \text{ В}$ ,  $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}) = 4.8 * 10^{48}$ ,  $K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}) = 1.3 * 10^{14}$ .

5. Чем обусловлена повышенная устойчивость  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ?

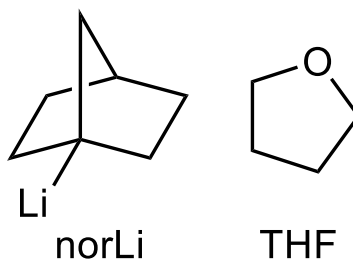
6. В 1972 году Bower и Tennent получили соединение  $A_1$ , в котором кобальт находится в нестандартной степени окисления, взаимодействием  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{THF}$  с 4 эквивалентами 1-норборниллития в пентане. Если в качестве растворителя использовать смесь диэтилового эфира с небольшим количеством THF, то образуется продукт  $A_2$ . В ходе реакций помимо целевого продукта выделялся черный порошок, который впоследствии оказался кобальтом. Массовая доля кобальта в соединении  $A_1$  составляет 13.43%, а в соединении  $A_2$  – 8.03%, в  $A_1$



и  $A_2$  кобальт имеет одинаковое координационное окружение. Определите вещества  $A_1$  и  $A_2$ , напишите уравнения реакций их образования.

7. Изобразите диаграмму расщепления  $d$ -орбиталей кобальта в соединениях  $A_1$  и  $A_2$  и заполните их электронами. Посчитайте ЭСКП (через  $\Delta$  и  $P$ ). Определенный экспериментально магнитный момент  $A_1$  составляет  $1.89 \mu_B$ ,  $A_2$  –  $3.18 \mu_B$ . Чем интересны комплексы  $A_1$  и  $A_2$ ?

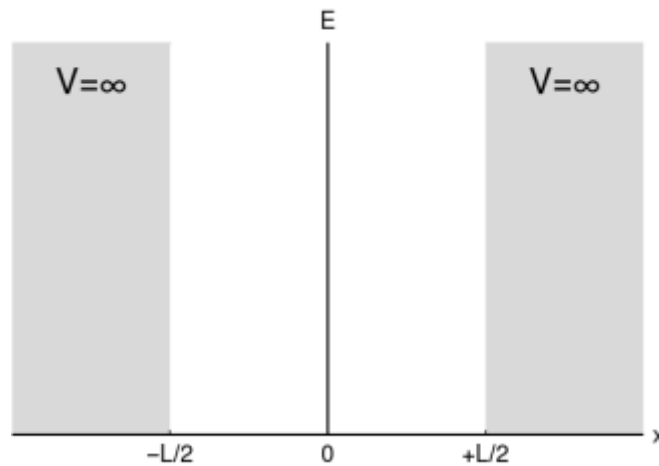
*Справочная информация*



**Задача 2. Частица в ящике – четные и нечетные состояния (10 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5а	5б	Всего:
Очки	4	2	2	1	4	2	15

Частица находится в ящике с бесконечно высокими стенками, который изображен на рисунке ниже.



В таком ящике граничные условия на стенках выглядят следующим образом:

$$\psi(-L/2) = 0$$

$$\psi(+L/2) = 0$$

Им удовлетворяют два класса волновых функций, которые мы обозначим как четные:

$$\psi_p^+(x) = A \cos \frac{\pi p}{L} x$$

и нечетные относительно нуля:

$$\psi_q^-(x) = B \sin \frac{\pi q}{L} x$$

\$A\$ и \$B\$ – нормировочные множители.

1. Покажите, что оба класса решений действительно удовлетворяют уравнению Шредингера для свободной частицы:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

и получите выражения для энергии \$E\_p\$ и \$E\_q\$ через квантовые числа \$p\$ и \$q\$.

2. Из граничных условий определите, какие значения могут принимать квантовые числа  $p$  и  $q$ .

3. Изобразите энергетическую диаграмму для четырех нижних уровней энергии. Отметьте, какие уровни энергии принадлежат четным состояниям, а какие – нечетным.

Предположим, что в точку  $x=0$  поместили бесконечно тонкую и бесконечно высокую стенку, такую что  $\psi(0) = \psi^+(0) = \psi^-(0) = 0$ .

4. Как изменятся волновые функции и энергии нечетных состояний?

5. Волновые функции четных состояний теперь можно представить как комбинацию волновых функций  $\psi_I(x)$  и  $\psi_{II}(x)$  частиц в двух независимых ящиках вдвое меньшего размера:

$$\psi^+(x) = \begin{cases} \psi_I(x), & -L/2 < x < 0 \\ \psi_I(0) = \psi_{II}(0) = 0 \\ \psi_{II}(x), & 0 < x < L/2 \end{cases}$$

При этом четность решений сохраняется ( $\psi_I(x) = \psi_{II}(-x)$ ), а решения для левого ящика можно представить как сдвинутые на  $-L/2$  решения для правого ящика.

а. Исходя из этого, получите выражение для  $n$ -го уровня энергии четного состояния.

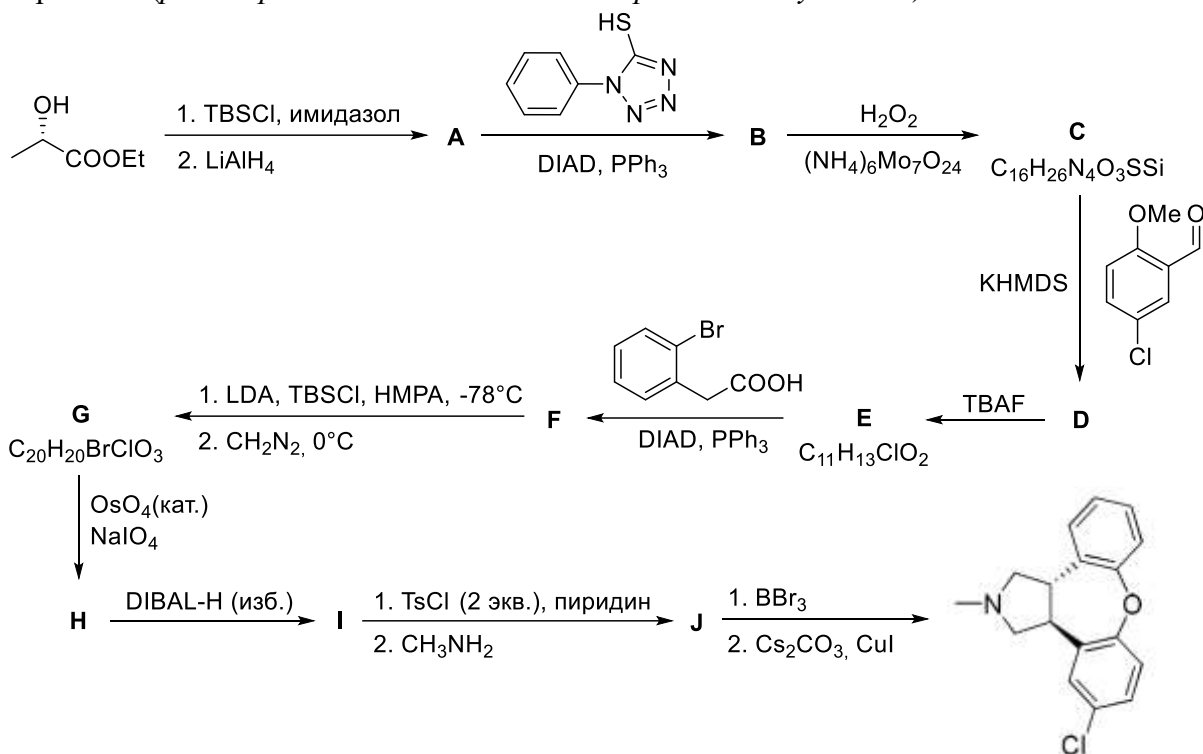
б. Качественно изобразите волновые функции двух нижних четных состояний ( $\psi_1^+$  и  $\psi_2^+$ ) и четыре нижних энергетических уровня (учтите, что они могут быть как четными, так и нечетными) частицы в ящике с перегородкой.



### Задача 3. Органический синтез (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Всего:
Очки	10	2	1	3	16

Ниже приведен полный синтез лекарственного препарата, показавшего высокую эффективность в лечении шизофрении и острых маниакальных стадий биполярного расстройства (*растворители и стадии водной обработки не указаны*):



- Приведите структурные формулы промежуточных соединений **A–J** с указанием стереохимии.
- На стадии получения вещества **G** происходит перициклическая реакция. Как она называется и к какому типу она относится?
- На стадии получения вещества **J** происходит сборка гетероциклического фрагмента. К какой стратегии можно отнести данный синтез?
- Предложите способ получения кислоты, используемой на стадии синтеза вещества **F**, из толуола. Синтез должен включать не более 7 стадий.

Использованные сокращения:

TBSCl – трет-бутилдиметилсилил хлорид

DIAD – диизопропилазодикарбоксилат

KHMDS – гексаметилдисилазид калия

TBAF – фторид тетрабутиламмония

LDA – диизопропиламид лития

HMPA – гексаметилфосфотриамид

DIBAL-H – диизобутилалюминийгидрид

TsCl – тозилхлорид

*Бланк ответов*

1. Структурные формулы:

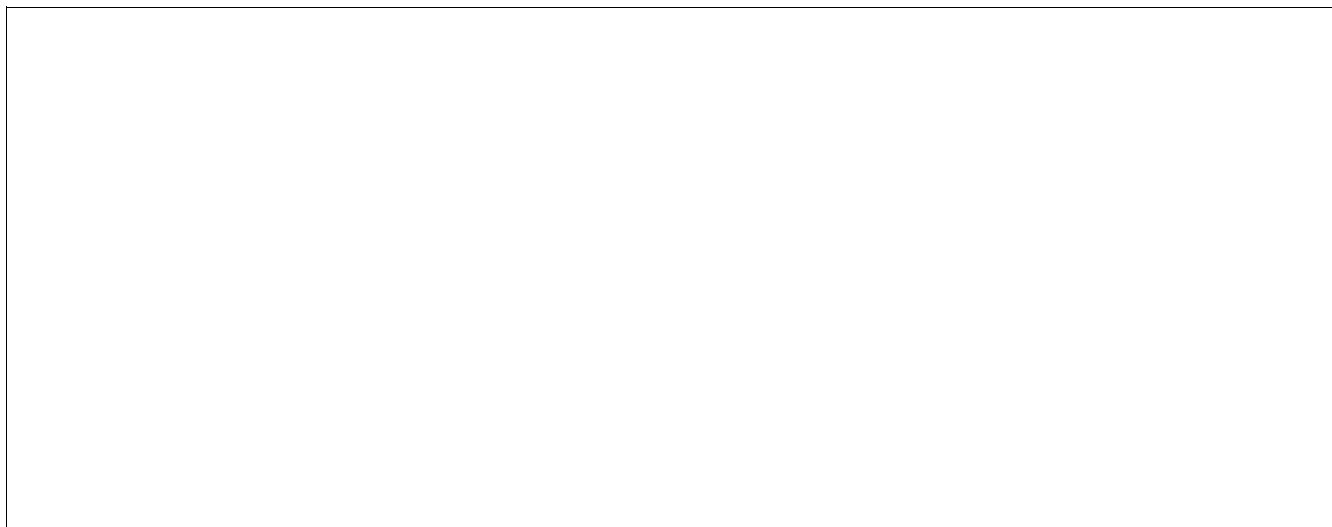
A	B	C
D	E	F
G	H	I
J		

2. Название реакции: \_\_\_\_\_

Тип реакции: \_\_\_\_\_

3. Стратегия сборки: \_\_\_\_\_

4. Синтез *орто*-бромфенилуксусной кислоты из толуола:





**Задача 4. «Комплексы» есть у всех (10 баллов)**

<b>Вопрос</b>	<b>4.1</b>	<b>4.2</b>	<b>4.3</b>	<b>4.4</b>	<b>4.5</b>	<b>4.6</b>	<b>4.7</b>	<b>4.8</b>	<b>4.9</b>	<b>Всего:</b>
Очки	4	3	6	6	2	6	2	5	6	40

Спектрофотометрия – мощный метод аналитической химии, который активно используется для изучения равновесий в растворах. Например, с помощью спектрофотометрии можно определять состав комплексных соединений. Для этого чаще всего используют метод изомолярных серий, когда анализируют растворы с одинаковой общей концентрацией ионов металла **M** и лиганда **L**, но варьируют их соотношение.

**4.1.** В одном из таких экспериментов получили следующие величины пропускания излучения  $T$  в зависимости от соотношения концентраций лиганда и металла  $c(L)/c(M)$ . Приведите выражения для расчёта мольной доли металла в его смеси с лигандом  $\chi(M)$  и оптической плотности  $A$  растворов. Внесите рассчитанные значения в таблицу.

Раствор	$c(L)/c(M)$	$T, \%$	$\chi(M)$	$A$
1	1:0	25.1		
2	19.0	33.1		
3	9.00	43.7		
4	4.00	75.9		
5	2.33	88.4		
6	1.50	69.2		
7	0.67	42.3		
8	0.25	25.9		
9	0:1	15.8		

Выражения для расчёта:

$\chi(M) =$

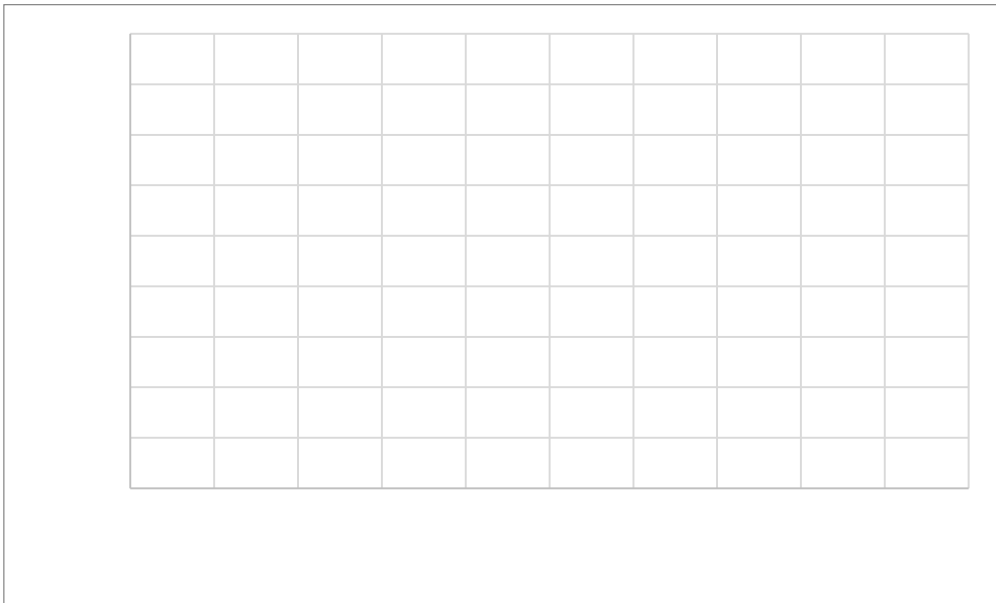
$A =$

**4.2.** Расположите следующие частицы в порядке увеличения молярного коэффициента экстинкции  $\epsilon$ : ионы металла **M**, лиганд **L**, комплекс **ML<sub>n</sub>**.

Ряд по увеличению  $\epsilon$ :

\_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_

**4.3.** Постройте график в удобных вам координатах (укажите их!) и определите состав комплекса.



Состав комплекса  $\mathbf{ML}_n$ :  
 $n = \underline{\hspace{2cm}}$

**4.4.** Получите выражения для расчёта пропускания  $T$  при любых других соотношениях  $c(\mathbf{L})/c(\mathbf{M})$ .

Расчёты:

**4.5.** Рассчитайте соотношение  $\varepsilon(\mathbf{M})/\varepsilon(\mathbf{L})$  и значение  $\varepsilon(\mathbf{ML}_n)$ , указав размерность.

Расчёты:

$\varepsilon(\mathbf{M})/\varepsilon(\mathbf{L}) = \underline{\hspace{2cm}}$	$\varepsilon(\mathbf{ML}_n) = \underline{\hspace{2cm}}$
--	---

Хелатный комплекс  $\text{CuQ}_2$  поглощает излучение 480 нм, в то время как образующие его ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и лиганд  $\text{Q}^-$  практически не поглощают при данной длине волны. Для определения константы устойчивости комплекса измерили оптическую плотность двух растворов в кювете с длиной оптического пути  $l = 1$  см.

Раствор	$c(\text{Cu}^{2+})$ , мМ	$c(\text{Q}^-)$ , мМ	$A$
1	$3.30 \cdot 10^{-1}$	$8.60 \cdot 10^0$	0.690
2	$3.30 \cdot 10^{-1}$	$6.50 \cdot 10^{-1}$	0.610

4.6. Рассчитайте общую константу устойчивости комплекса  $\text{CuQ}_2$ .

Расчёты:
$K_{уст}(\text{CuQ}_2) = \underline{\hspace{2cm}}$

4.7. Если  $\text{CuQ}_2$  растворять в кислоте, то часть комплекса разрушается в связи с протонированием лиганда  $\text{Q}^-$ . Запишите материальный баланс по меди и лиганду, если принять, что растворили  $s$  моль/л  $\text{CuQ}_2$  в избытке кислоты. Образованием комплексов других составов пренебрегите.

Материальный баланс по меди:
Материальный баланс по лиганду:

4.8. Используя материальные балансы, получите выражение связи начальной концентрации  $s$  с мольной долей металла, сохранившегося в форме комплекса  $\alpha$  (т.е.  $[\text{CuQ}_2] = \alpha s$ ), включающее  $K_{уст}(\text{CuQ}_2)$ ,  $K_a(\text{HQ})$  и  $[\text{H}^+]$ . Это выражение впоследствии можно будет использовать для решения обратной задачи, т.е. нахождения процента распада комплекса в зависимости от его исходной концентрации и рН раствора (это выводить не нужно).

Расчёты:

Комплекс  $\text{CuQ}_2$  можно выделить из водного раствора с помощью экстракции органическим растворителем. Константа распределения комплекса  $K_D$ , т.е. константа равновесия  $\text{CuQ}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuQ}_2(\text{org})$ , составляет 10.0 при использовании диэтилового эфира.

**4.9.** Рассчитайте коэффициент распределения  $D$  комплекса, а также коэффициент его извлечения из водной фазы ( $V_{\text{aq}} = 100.0$  мл) в органическую ( $V_{\text{org}} = 50.0$  мл) при равновесной концентрации  $[\text{Q}]_{\text{aq}} = 0.100$  мМ. Если ранее не была рассчитана  $K_{\text{уст}}$  ( $\text{CuQ}_2$ ), примите её значение  $1 \cdot 10^{10}$ .

Расчёты:

$D =$  \_\_\_\_\_

$R =$  \_\_\_\_\_ %

### Задача 5. Реальный газ (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего:
Очки	1	5	2	5	1.5	4.5	1	20

Некоторый реальный газ описывается следующим уравнением состояния:

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$

где  $V_m$  – молярный объём.

1. Сравните это уравнение с уравнением Клапейрона-Менделеева: какие особенности реальных газов учтены в этом уравнении, а какие нет?

Для данного газа внутренняя энергия зависит только от температуры, а энтропия – как от температуры, так и от объёма. При условии постоянства изохорной теплоёмкости эти зависимости выглядят следующим образом:

$$U(T_2; V_2) - U(T_1; V_1) = C_V(T_2 - T_1)$$

$$S(T_2; V_2) - S(T_1; V_1) = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2. Выразите зависимость энтальпии данного реального газа от температуры и давления.

$H(T_2; p_2) - H(T_1; p_1) =$

3. Чему равна разность  $C_p - C_V$  для данного газа?

$$C_p - C_V =$$

4. Выведите уравнение адиабаты этого реального газа в координатах  $p - V$ .

Один моль газа с  $b = 100$  см<sup>3</sup>/моль и мольной теплоёмкостью  $C_V = 3R$  участвует в термодинамическом цикле. Исходно газ имеет объём  $V_1 = 1$  л и давление  $p_1 = 100$  атм. Переход 1-2 – изохорный, 2-3 – адиабатический и 3-1 – изобарный, при этом  $V_3 = 3$  л.

5 Рассчитайте температуры в точках 1,2 и 3. Если вы не смогли ответить на предыдущие вопросы, считайте, что этот газ – идеальный.

$$T_1 =$$

$$T_2 =$$

$$T_3 =$$

6. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и теплоту на каждом из этапов. Если вы не смогли ответить на предыдущие вопросы, считайте, что этот газ – идеальный.

	1-2	2-3	3-1
$\Delta U$ , кДж/моль			
$\Delta H$ , кДж/моль			
$Q$ , кДж/моль			

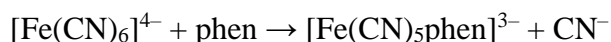
7. Чему равен КПД этого цикла?

$\eta =$
----------

### Задача 6. Катализ в лигандном обмене (10 баллов)

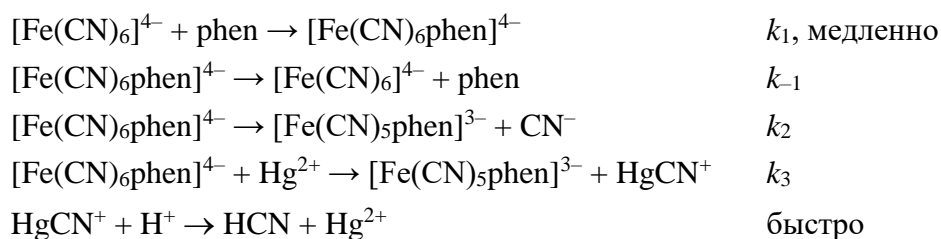
Вопрос	1	2	3	Всего
Очки	4	1	5	10

Ионы ртути (II) способны катализировать лигандообменную реакцию гексацианоферрата (II) с фенантролином (phen):

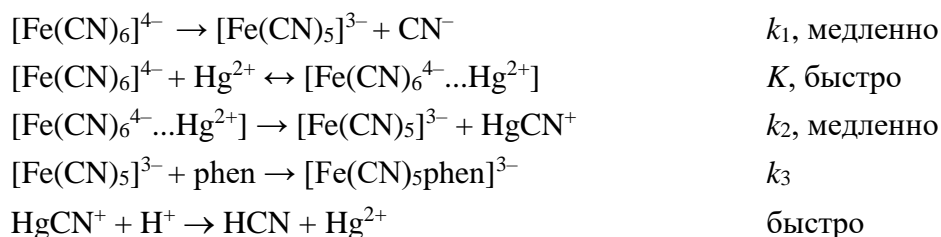


Для описания механизма этой реакции в слабокислой среде были предложены два механизма.

*Ассоциативный механизм*



*Диссоциативный механизм*



1. Считая, что общая концентрация гексацианоферрата значительно больше общих концентраций фенантролина и ионов ртути (II), выразите начальную (т.е. до накопления значимого количества продуктов реакции) скорость образования комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{phen}]^{3-}$  через общие концентрации реагентов и катализатора. Используйте разумные приближения, если необходимо.

*Ассоциативный механизм*



*Диссоциативный механизм*

2. Из экспериментальных данных известно, что при больших концентрациях гексацианоферрата скорость реакции подчиняется следующему кинетическому закону:

$$r = k_1 \cdot c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) + k_2 \cdot c(\text{Hg}^{2+}),$$

где  $c$  — общая концентрация. Какой из вышеприведенных механизмов согласуется с этими данными? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

Ассоциативный механизм

Диссоциативный механизм

3. Для разных начальных концентраций участников реакции были измерены начальные скорости образования продукта. Рассчитайте по приведенным данным как можно больше параметров ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_{-1}$  или  $K$ ) выбранной вами в вопросе 2 кинетической модели. Если вы не ответили на вопрос 2, считайте для любой из двух моделей по вашему выбору.

$c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) \cdot 10^3, \text{M}$	1.20	4.80	3.0	3.0	3.0	3.0
$c(\text{phen}) \cdot 10^5, \text{M}$	2.80	2.80	1.40	5.60	2.80	2.80
$c(\text{Hg}^{2+}) \cdot 10^6, \text{M}$	1.70	1.70	1.70	1.70	0.85	2.55
$r \cdot 10^4, \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$	1.18	2.62	2.10	2.10	1.13	3.06



Во втором эксперименте в систему внесли только E и A. В этом случае реакция описывается схемой:



где  $K_A = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  – константа диссоциации комплекса EA.

Исходные концентрации сразу после смешения составили:  $[E]_0 = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[A]_0 = 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . рН довели до значения 3.0.

1.4. Определите концентрации всех частиц, присутствующих в системе после установления равновесия, и долю фермента (R2), связанного в EA.

Расчеты:
Ответы:

В третьем эксперименте в систему внесли только E, S и A. В этом случае реакция описывается схемой:



Активатор, связываясь с ферментом, облегчает его последующее связывание с субстратом (А часто называют синергетическим активатором). Исходные концентрации E, S и A сразу после смешения и значения констант диссоциации – такие же, как в предыдущих экспериментах;  $\alpha = 0.33$ . Учтите, что связывание E с S никак не сказывается на связывании E с A (активатор как бы «не чувствует» присутствия S в ES). рН системы 3.0.

1.5. Определите концентрации всех частиц, присутствующих в системе после установления всех равновесий, и долю фермента (R3), связанного в частицы, являющиеся непосредственными предшественниками продукта ферментативной реакции P.

Расчеты:

1.6. Найдите отношение скоростей реакции образования продукта в присутствии активатора  $v_{0,5}$  (п. 5) и в его отсутствие,  $v_{0,3}$  (п. 3), в предположении, что концентрации частиц, найденные в предыдущих пунктах, сохраняются в течение некоторого времени после начала реакции в условиях рН-оптимума функционирования фермента".

Расчеты:

## Часть 2

2.1. Изобразите фуранозную и пиранозную формы D-тагатозы в проекции Хеуорса, если для нее дана проекция Фишера

	пираноза	фураноза
---	----------	----------

2.2. При гидролизе невосстанавливающего дисахарида туранозы образуются эквимольные количества D-глюкозы и D-фруктозы. Метилирование туранозы метилиодидом с последующим гидролизом дает 1,2,4,5-тетра-О-метил-D-фруктозу. Изобразите туранозу в проекции Хеуорса, если гликозидный гидроксил остатка глюкозы ориентирован так же, как в сахарозе.

### Задача 8. Полимеры (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	Сумма
Очки	3	4	3	<b>10</b>

1. а) Сколько структурно различных мономерных звеньев могут образоваться при полимеризации мономера  $C_5H_8$  (сопряженный диен)? Оптические изомеры не учитываются.

б) Определите массу (Да) соответствующей макромолекулы со степенью полимеризации 800, подвергнутой гидрохлорированию с конверсией двойных связей 35%.

Ответы обоснуйте расчетами и (при необходимости) структурными формулами.

Две линейные макромолекулы состоят из звеньев А, В и С и содержат указанное ниже количество различных триад.

макромолекула I:

AAA	AAB	AAC	ABA	ABB	ABC	ACA	ACB	ACC	BAA	BAB	BAC	BBA	BBB	BBC	BCA	BCB	BCC	CAA	CAB	CAC	CBA	CBB	CBC	CCA	CCB	CCC
3	12	6	15	38	29	12	18	17	10	42	24	39	133	90	23	86	64	8	28	17	22	90	54	19	62	37

макромолекула II:

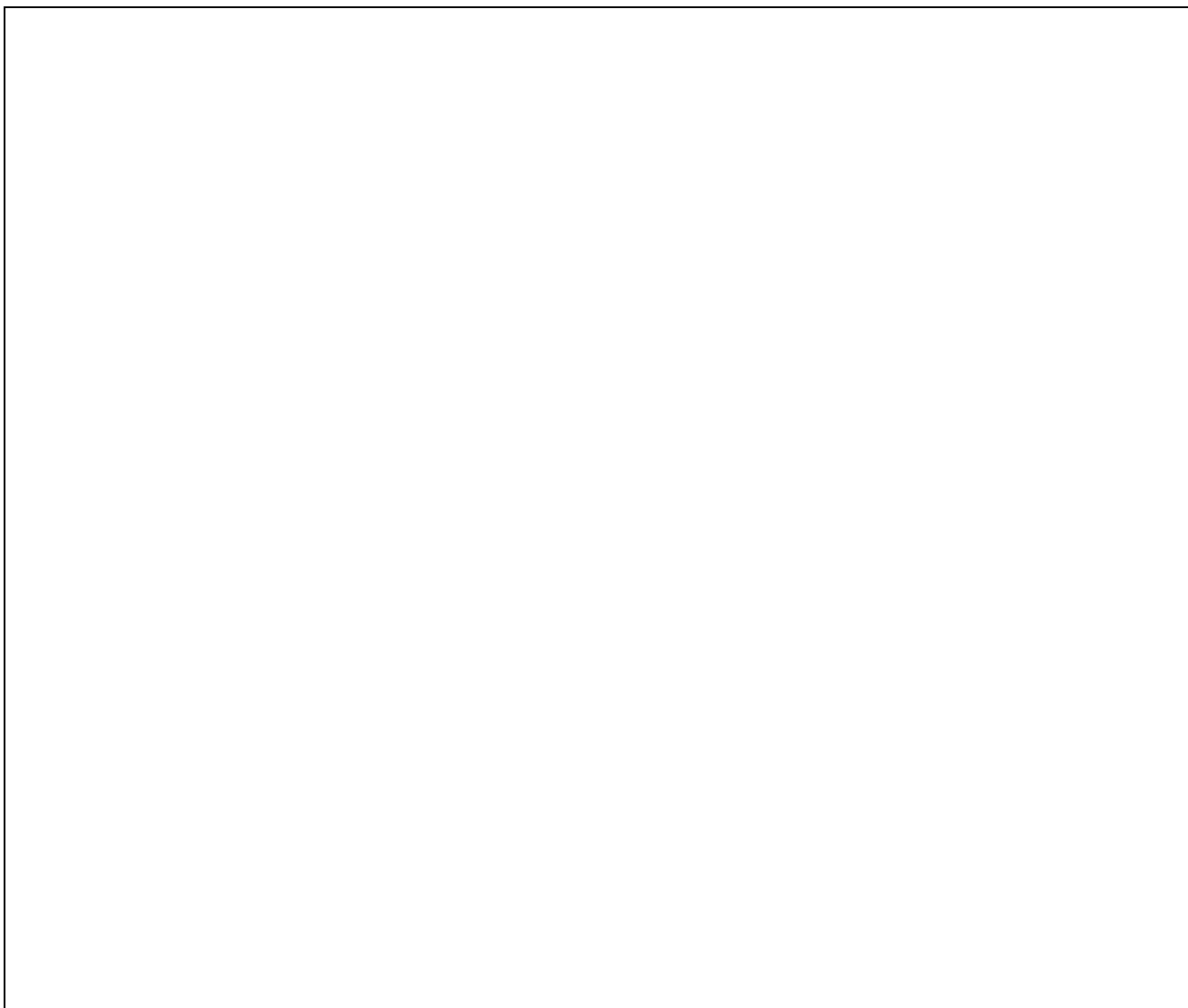
AAA	AAB	AAC	ABA	ABB	ABC	ACA	ACB	ACC	BAA	BAB	BAC	BBA	BBB	BBC	BCA	BCB	BCC	CAA	CAB	CAC	CBA	CBB	CBC	CCA	CCB	CCC
43	48	32	28	25	123	43	30	22	35	49	28	34	35	25	71	54	62	45	79	35	50	34	39	45	39	45

2. Являются ли эти сополимеры случайными? Определите степень полимеризации и массу (Да) макромолекулы **I**, а также мольные доли сомономеров в ней (с точностью до 0.5 мол%). Молярные массы мономерных звеньев А, В, С равны 105, 121 и 200 г/моль, соответственно. Ответы обоснуйте расчетами.



Линейный гомополимер со степенью полимеризации 1000 можно рассматривать как продукт поликонденсации этил-2-(хлорокарбонил)-5-гидроксипентаноата. Этот полимер был подвергнут щелочному гидролизу под действием раствора гидроксида натрия. Степень гидролиза составила 2%.

3. Изобразите структуры исходного и гидролизованного полимеров с учетом концевых групп. Считая, что реакционная способность всех сложноэфирных групп одинакова и не меняется по мере гидролиза, рассчитайте среднюю степень полимеризации продукта гидролиза.



### Задача 9. Угадайка (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Сумма
Очки	3	2	1	1	1	1	1	3	13

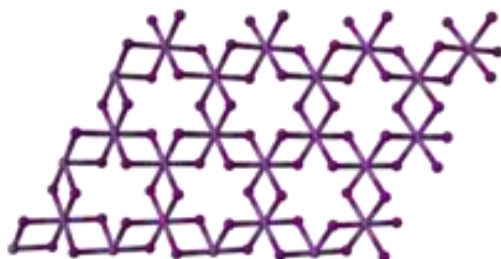
Неизвестное вещество X представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При прокаливании на воздухе наблюдали разложение X с выделением бурого газа и образованием вещества Y яркого оранжевого цвета.

1. Определите неизвестные вещества. Запишите уравнение реакции.

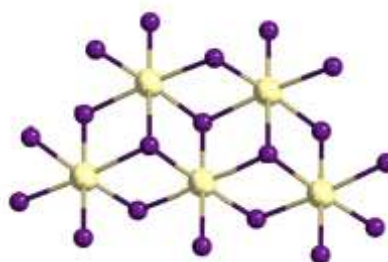
2. Соль Z представляет собой бесцветные кристаллы, окрашивающие пламя в фиолетовый цвет, желтеющие при хранении на влажном воздухе. Назовите Z. Укажите причину изменения окраски и запишите уравнение реакции.

3. При действии на X раствором соли Z выпадает окрашенный осадок L, имеющий слоистую структуру. Запишите формулу осадка.

4. На каком из рисунков представлена структура слоя? Отметьте правильный ответ



A



B

А

В

5. При нагревании в инертной атмосфере L обратимо изменяет окраску, становясь оранжево-красным. Дайте объяснение этому факту.

6. При нагревании раствора X с тиомочевинной на стенках пробирки образуется металлический налет бинарного соединения M, в котором массовые доли элементов различаются примерно в 6.5 раз. Запишите уравнение реакции.

7. Предложите метод синтеза высшего оксида металла, входящего в состав L, исходя из соли X. Запишите уравнение реакции.

8. Изобразите структуры двух полиядерных катионов и одной нейтральной частицы, образующихся в ходе гидролиза X в слабокислотной среде.