

Теоретический тур

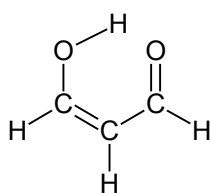
Решения и разбалловка

Задача 1. Туннелирование протона

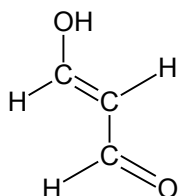
1.1.1 Структуры пропандиоля и двух его изомеров



1 очко



1 очко



1 очко

3 очка максимум

1.1.2

Кислый атом водорода – в CH_2 (в енольной форме кислый атом – в OH).

1 очко

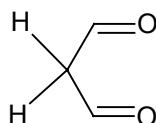
Кислотность CH_2 группы объясняется стабильностью карбаниона за счёт сопряжения с двумя карбонильными группами. Правильный ответ – первый.

2 очка

3 очка максимум

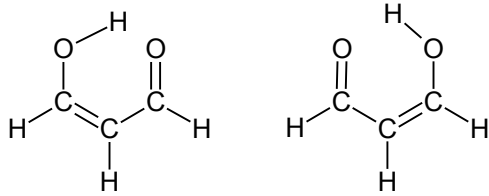
1.2.1 Расстояние между двумя минимумами на энергетической кривой равно 0.06 нм.

В чисто альдегидной форме



такое расстояние между двумя возможными положениями протона невозможно.

Туннелирование происходит только в енольной Z-форме:



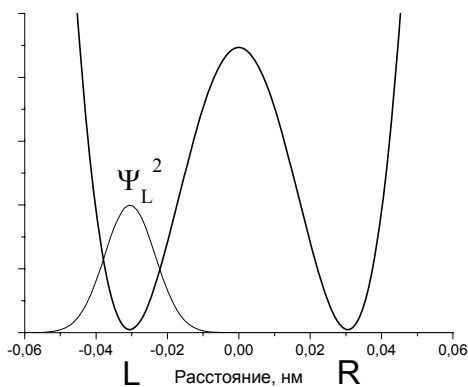
1 очко за каждую структуру

2 очка максимум

1.3.1 Выражения и графики для плотности вероятности.

(a) $\Psi^2(x, 0) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + \Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)] = \Psi_L^2(x)$ 1 очко

Плотность вероятности сконцентрирована в левой яме:

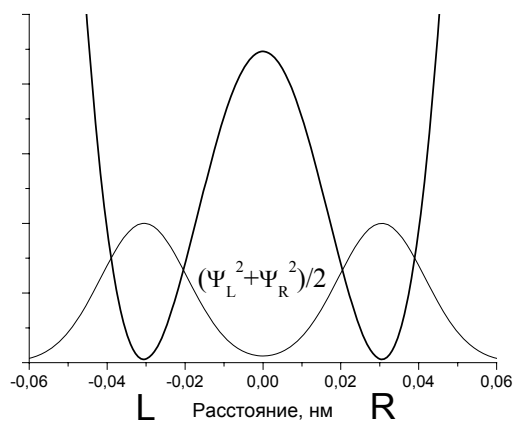


0.5 очка

(b) В середине временного интервала

$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$ 1 очко

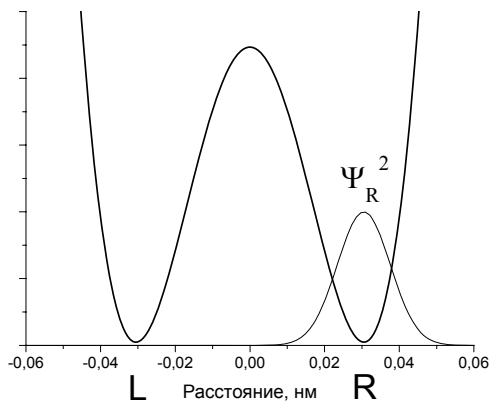
Плотность вероятности имеет симметричную форму, протон делокализован между двумя ямами:



0.5 очка

(c) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) - \Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)] = \Psi_R^2(x)$ 1 очко

Плотность вероятности сконцентрирована в правой яме:



0.5 очка

4.5 очка максимум

1.3.2 Вероятность обнаружить протон в левой яме равна 1/2, так как плотность вероятности имеет симметричную форму, и обе ямы одинаковы.

2 очка

1.3.3 Время переноса протона из одной ямы в другую: $t = \pi / \omega$.

$$t = \frac{3.14}{6.48 \cdot 10^{11}} = 4.85 \cdot 10^{-12} \text{ с.} \quad 2 \text{ очка}$$

Скорость протона:

$$V = \frac{0.06 \cdot 10^{-9}}{4.85 \cdot 10^{-12}} = 12 \text{ м/с.} \quad 2 \text{ очка}$$

4 очка максимум

1.3.4 Неопределенность положения протона примерно равна половине расстояния между минимумами, то есть 0.03 нм (0.06 нм также считалось правильным ответом).

1 очко

Минимальную неопределенность в скорости находим из соотношения неопределенности:

$$\Delta V = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0.001}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 0.03 \cdot 10^{-9}} \approx 1000 \text{ м/с.} \quad 3 \text{ очка}$$

Сравнивая этот результат со значением скорости 12 м/с, видим, что понятие скорости протона при переносе из одной ямы в другую не имеет смысла. Следовательно, туннелирование протона – чисто квантовый эффект, который не может быть объяснен с помощью классических понятий. Правильный вывод – второй.

Задача 2. Нанохимия**2.1.1** Стандартная энергия Гиббса и константа равновесия реакции (1)

$$\Delta_r G_{500}^0(1) = \Delta G_{f,500}^0(\text{CoO},s) - \Delta G_{f,500}^0(\text{H}_2\text{O},g) = -198.4 + 219.1 = 20.7 \text{ кДж/моль} \quad 0.5 \text{ очка}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_{500}^0(1)}{RT}} = e^{-\frac{20700}{8.314 \cdot 500}} = 6.88 \cdot 10^{-3} \quad 0.5 \text{ очка}$$

1 очко максимум**2.1.2** Стандартная энергия Гиббса реакции (1) со сферическими наночастицами Co радиуса r_a :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^0(1, r_a) &= G_{bulk,500}^0(\text{CoO},s) + G_{500}^0(\text{H}_2,g) - G_{500}^0(\text{H}_2\text{O},g) - G_{sph}^0(\text{Co}) = \\ &= G_{500}^0(\text{CoO},s) + G_{500}^0(\text{H}_2,g) - G_{500}^0(\text{H}_2\text{O},g) - \left(G_{500}^0(\text{Co},s) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G_{500}^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a}; \end{aligned}$$

$$V(\text{Co}) = \frac{M_{\text{Co}}}{\rho(\text{Co})} = \frac{10^{-6} \cdot 59.0}{8.90} = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль};$$

для сферических частиц радиуса $r_a = 10^{-8}, 10^{-9}$ м получаем, соответственно

$$\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} = 210 \text{ и } 2100 \text{ Дж/моль.}$$

$\Delta_r G_{500}^0(1, r_a)$ равно 20.5 (а), и 18.6 (б) кДж/моль, соответственно.

Константу равновесия можно рассчитать по формуле:

$$K(1, r_a) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{500}^0(1, r_a)}{RT}\right);$$

$$K(1, r_a) = 7.22 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-8} \text{ м}$$

$$K(1, r_a) = 11.4 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-9} \text{ м}$$

2 очка максимум**2.2.1** Стандартная энергия Гиббса реакции (1) со сферическими наночастицами Co имеет вид:

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co})$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1)$ равно 20.7 кДж/моль. Для сферических частиц кобальта радиуса $r_a = 1$ нм

$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ равно 18.6 кДж/моль. Твердый оксид кобальта может образоваться самопроизвольно, если энергия Гиббса реакции (1) отрицательно. Неравенство для объемной фазы кобальта имеет вид:

$$\Delta_r G(1) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0,$$

а для частиц кобальта радиусом $r_a = 1$ нм:

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0$$

Минимальное отношение $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$ равно 145.6 (а) и 87.7 (б), соответственно.

Давление водорода:

$$1 \text{ бар} \cdot 0.0015 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ бар}$$

Минимальное давление воды:

$1.5 \cdot 10^{-3} \cdot 145.6 = 0.218$ бар (а) и $1.5 \cdot 10^{-3} \cdot 87.7 = 0.132$ бар (б), для объемной фазы и для наночастиц, соответственно.

$$\text{H}_2\text{O}\%(\text{объемная фаза Co}) = 21.8\% \quad \text{H}_2\text{O}\%(\text{наночастицы с } r_a = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}) = 13.2\%.$$

Предполагается, что оксид кобальта образуется в объемной фазе.

4 очка максимум

2.2.2 При самопроизвольном окислении

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0$$

и

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) \leq RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right)$$

Левая часть неравенства возрастает с увеличением r_a . Начиная с некоторого значения r_a , неравенство перестанет быть справедливым и окисление уже не будет самопроизвольным. Значит, чтобы защитить наночастицы кобальта от окисления надо увеличивать их размер r_a . Правильный ответ – (а).

2.3.1 Выражение для стандартной мольной энергии Гиббса CoO (внешний слой):

$$G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) = G_{bulk}(\text{CoO}) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) = G^\circ(\text{CoO}, s) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO})$$

1 очко максимум

2.3.2 Выражение для стандартной мольной энергии Гиббса Co (внутренний слой):

$$\begin{aligned} G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) &= G_{bulk}(\text{Co}) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= G^\circ(\text{Co}, s) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) \end{aligned}$$

Выражение в скобках описывает дополнительное давление во внутреннем слое (см. указание).

5 очков максимум

2.3.3 Стандартная энергия Гиббса реакции (1) в случае наночастиц с двумя слоями:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1, r_a, r_b) &= G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) + G^\circ(\text{H}_2, gas) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, gas) - G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) = \\ &= G^\circ(\text{CoO}, s) + G^\circ(\text{H}_2, gas) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, gas) - G^\circ(\text{Co}, s) + \\ &+ \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) - 2V(\text{Co}) \left(\frac{\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) \end{aligned}$$

2 очка максимум

2.3.4 При сделанных предположениях:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1, r_a, r_b) &= \Delta_r G^0(1, r_0) = \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) = \\ &= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) \end{aligned}$$

Выражение в скобках в правой части положительно:

$$\left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) = 6.56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

$\Delta_r G^0(1, r_0)$ прямо пропорционально $\left(\frac{1}{r_0} \right)$. Правильный график – (а).

3 очка максимум

2.3.5. Реакция (1) протекает самопроизвольно, если $\Delta_r G(1, r_0) \leq 0$, и

$$\Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) \leq RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Выражение в скобках в левой части положительно. Левая часть неравенства возрастает с уменьшением r_0 . Начиная с некоторого значения r_0 , неравенство перестанет быть справедливым и окисление уже не будет самопроизвольным. Чтобы защитить наночастицы от окисления в этом случае надо уменьшать их размер. Правильный ответ – (b).

2 очка максимум

Задача 3. Неустойчивые химические реакции

3.1.1 Суммарное уравнение реакции



Кинетическое уравнение для X

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}] \quad 1 \text{ очко}$$

2 очка максимум

3.1.2 В условиях квазистационарности

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{D}][\text{X}] = k_1[\text{B}][\text{X}]^2,$$

откуда

$$[\text{X}] = \frac{k_2[\text{D}]}{k_1[\text{B}]}$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_2^2[\text{D}]^2}{k_1[\text{B}]} \quad 3 \text{ очка}$$

Порядок реакции по D равен 2, по B – 1; общий порядок – первый.

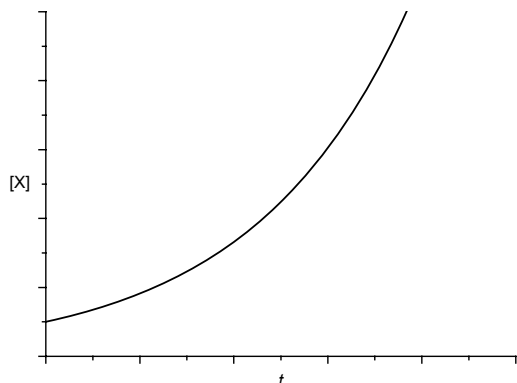
0.5 очка за каждое правильное значение

4.5 очка максимум

3.2.1 Начальная скорость реакции в открытой системе имеет вид:

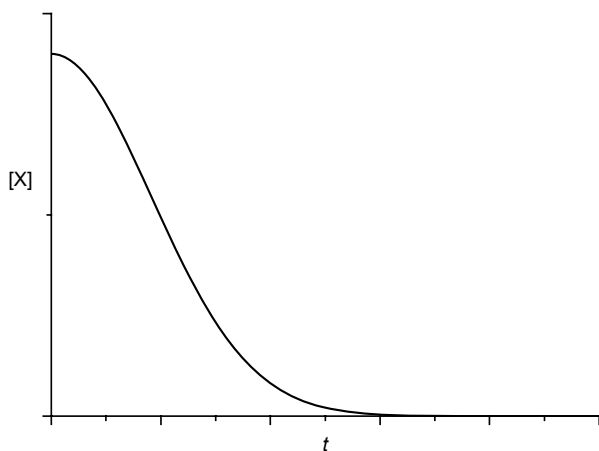
$$\frac{d[X]}{dt} = [B][X](k_1[X] - k_2)$$

1) Если $[X]_0 > k_2/k_1$, то в любой момент времени $d[X]/dt > 0$, и концентрация X монотонно растет:

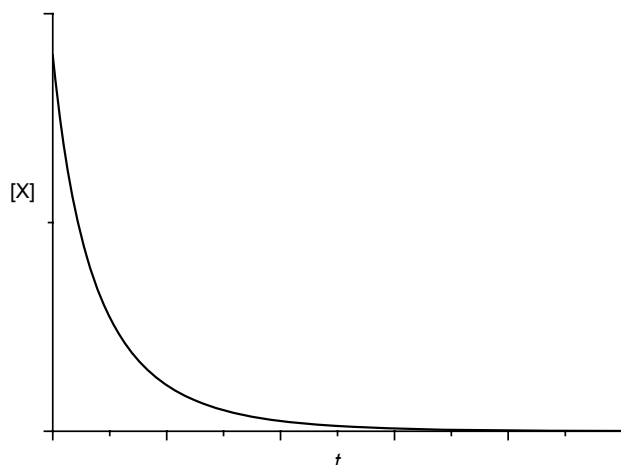


2 очка

2) Если $[X]_0 < k_2/k_1$, то в любой момент времени $d[X]/dt < 0$, и концентрация X монотонно убывает. Здесь возможны два типа кинетических кривых. Если $k_2/2k_1 < [X]_0 < k_2/k_1$, на кинетической кривой будет наблюдаться точка перегиба:



Если же начальная концентрация мала, $[X]_0 < k_2/2k_1$, то концентрация X будет монотонно убывать вместе с ее производной:



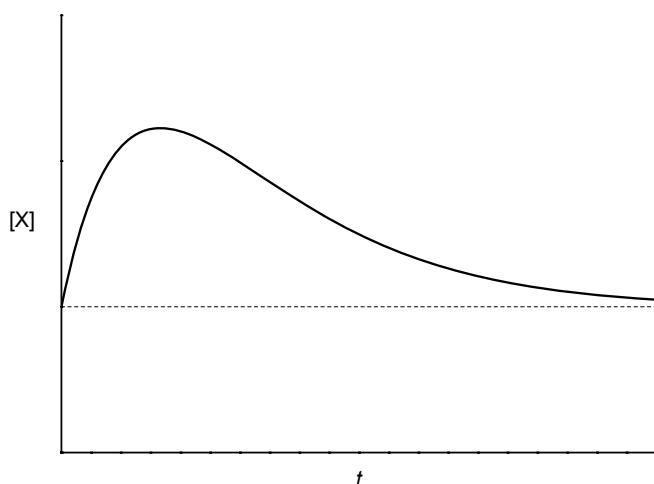
(любая из двух кривых принималась как правильная) 2 очка

4 очка максимум

3.2.2 Начальная скорость реакции в закрытой системе:

$$\left. \frac{d[X]}{dt} \right|_{t=0} = k_1[B]_0[X]_0^2 - k_2[D]_0[X]_0 = [B]_0[X]_0 (k_1[X]_0 - k_2) > 0$$

В начале реакции [X] возрастает, однако она не может увеличиваться бесконечно и в конце концов возвращается к исходному значению, поскольку вторая реакция необратима:

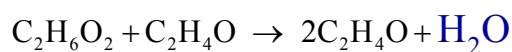
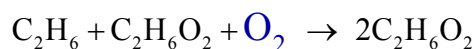


2 очка за максимум

1 очко за правильное асимптотическое значение

3 очка максимум

3.3.1 X – C₂H₆O₂, Y – C₂H₄O, P – C₂H₆O. Пропущенные вещества – O₂ и H₂O.



0.5 очка за каждое из неизвестных веществ (X, Y, P, три пропущенных)

3 очка максимум

3.4.1 При наибольшей возможной температуре константы скорости равны:

$$A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right)$$

$$T = \frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{R \ln \frac{A_2}{A_1}} = 354 \text{ K}$$

1 очко за расчет

2 очка за правильное значение

3 очка максимум

Задача 4. Определение воды титрованием по Фишеру

4.1 Уравнение реакции:



(0.75 очка, если не учитывается образование солей Py)

4.2.1 Расчет значения T:

$$M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 230.05 \quad 2M(\text{H}_2\text{O}) = 36.04$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1.3520 \cdot 36.04 / 230.05 = 0.2118 \text{ г} = 211.8 \text{ мг}$$

1 очко за формулу

$$T = 211.8 / 12.20 = 17.36 \text{ мг/мл}$$

0.25 очка за правильный результат (с двумя знаками)

1.25 очка максимум

4.2.2 Расчет значения T :

Объем раствора иода на 10 мл чистого CH_3OH = $2.20 \cdot 10.00 / 25.00 = 0.88 \text{ mL}$

(0.5 очка за правильную формулу при титровании чистого метанола)

$$T = 21.537 \cdot 0.01 \cdot 10^3 / (22.70 - 0.88) = 9.87 \text{ мг/мл}$$

Более точный расчет

10.00 мл раствора содержат $(1000 - 21.5) \times 10.00 / 1000 = 9.785 \text{ мл}$ метанола

Объем раствора иода на 9.785 мл чистого CH_3OH = $2.20 \cdot 9.785 / 25.00 = 0.86 \text{ мл}$

$$T = 21.537 \cdot 0.01 \cdot 10^3 / (22.70 - 0.86) = 9.86 \text{ мг/мл}$$

(1 очко за формулу при титровании воды; только 0.5 очка, если 0.88 не вычитается)

$$T = 9.87 \text{ мг/мл}$$

0.25 очка за правильный результат

1.75 очка максимум

4.2.3 Расчет значения T :

Способ 1.

Пусть 1 мл CH_3OH содержит x мг H_2O , тогда 1 мл **A** содержит $((1.000 - 0.006) \cdot x + 5.624)$ мг H_2O .

$$15.00 \cdot T = 22.45 \cdot (0.994 \cdot x + 5.624) \text{ – первое титрование,}$$

$$10.00 \cdot T = 25.00 \cdot x + 10.79 \cdot (0.994 \cdot x + 5.624) \text{ – второе титрование.}$$

Следовательно, $x = 1.13 \text{ мг/мл}$, $T = 10.09 \text{ мг/мл}$ (10.10 без учета множителя 0.994)

Способ 2.

Пусть y мл **B** потрачено на титрование воды, содержащейся в 1 мл CH_3OH . Тогда

$$T = \frac{22.45 \cdot 5.624}{15.00 - 22.45 \cdot 0.994 \cdot y} \text{ (первое титрование)} = \frac{10.79 \cdot 5.624}{10.00 - 25.00y - 10.79y} \text{ (второе}$$

титрование).

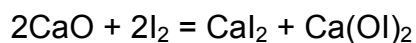
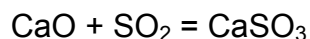
Отсюда, $y = 0.1116$, $T = 10.10 \text{ мг/мл}$

$$T = 10.09 \text{ мг/мл (10.10 без учета множителя 0.994)}$$

(2 очка за правильные формулы (с учетом фактора 0.994 или без него) и 0.25 очка за правильный расчет (10.10 или 10.09))

2.25 очка максимум

4.3 Уравнения реакций:

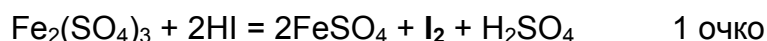


(Вместо CaO допускается Ca(OH)₂.)

1 очко за любое правильное уравнение

1 очко максимум

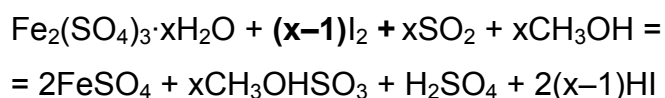
4.4.1 Уравнения реакций:



(или в ионной форме)

2 очка максимум

4.4.2 Уравнения реакций:



1 очко максимум

4.4.3. Расчет состава кристаллогидрата:

$$M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 399.9 + 18.02x$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{г}) = \frac{0.6387 \cdot 18.02x}{(399.9 + 18.02x)}; \quad 1 \text{ очко}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{г}) = 10.59(\text{мл}) \times 15.46(\text{мг/мл}) \times 0.001(\text{г/мг}) \times \frac{x}{x-1} \quad 1 \text{ очко}$$

$$0.1637 \cdot (399.9 + 18.02x) = 11.51x - 11.51;$$

$$x = 8.994$$

Формула: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

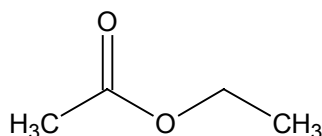
$$x = 9$$

0.25 очка (за правильный ответ)

2.25 очка максимум

Задача 5. Загадочная смесь (органические прятки)

5.1.1 Структура продукта D



Этилацетат, этилэтаноат

Любая структурная формула или сокращенная запись (CH₃COOC₂H₅).
Общепринятые сокращения для радикалов (Me, Et, Ac) или систематические названия ИЮПАК также приемлемы – 5 очков

5.1.2 Единственный правильный ответ: **D** принадлежит к классу сложных эфиров. 5 очков

5.1.3 Ожидаемый выход **D**.

Утверждение, что реакция находится в равновесии – 1 очко

Ответ на качественный вопрос: меньше, чем 85% – 2 очка

Количественная оценка может быть сделана путем расчета в предположении, что реакция находится в равновесии, а также полагая, что константа равновесия не зависит от температуры и состава реакционной смеси:

$$K = \frac{[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOH}][\text{EtOH}]} = \frac{(0.85)^2}{0.15 \cdot 1.15} = 4.2$$

Расчет выхода при соотношении реагентов 1:1 дает значение 67%

выход = 67%

максимум – 10 очков, если выход рассчитан с точностью 67±1%.

5.2.1 Структуры **A**, **B** и **C**.

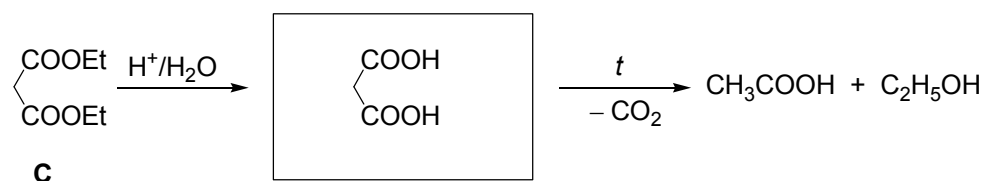
 <p>CH₃C(OEt)₃</p> <p>триэтилортоацетат, 1,1,1-триэтоксизтан</p> <p>A</p>	 <p>HC≡COEt</p> <p>этоксияцетилен, этинилэтиловый эфир</p> <p>B</p>	 <p>CH₂(COOEt)₂</p> <p>диэтилмалонат</p> <p>C</p>
---	---	---

Каждая правильная структура или однозначное линейное представление – 10 очков.

Систематическое название вместо структуры – 5 очков

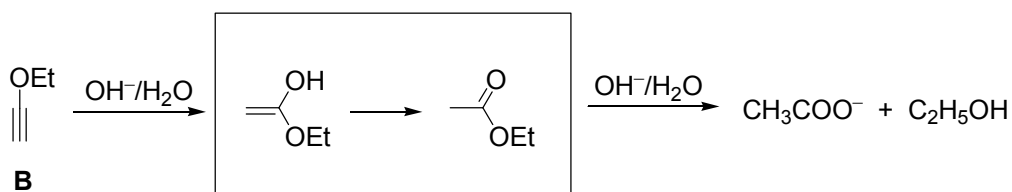
30 очков максимум

5.2.2 а) Промежуточное вещество при гидролизе диэтилмалоната– малоновая кислота – 5 очков



Также принимается моноэтилмалонат – 2 очка. Максимум 5 очков

б) Гидролиз этоксиацетилена начинается с присоединения гидроксогруппы к тройной связи с образованием неустойчивой енольной формы этилацетата, в который эта форма мгновенно превращается:



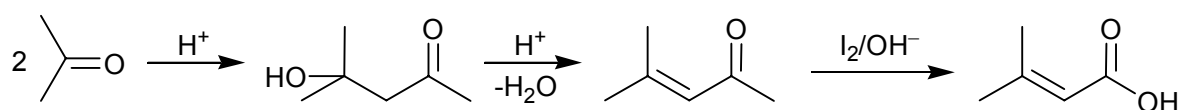
Любая форма этилацетата – 5 очков

Гидролиз простого эфира (очень прочная связь) с образованием гидроксиацетилена или любого продукта его превращений невозможен – 0 очков

Максимум за а) и б) вместе – 10 очков

5.3.1 Структура сенециевой кислоты.

Синтез из ацетона включает альдольную конденсацию, дегидратацию и последующую иодоформную реакцию 3 очка



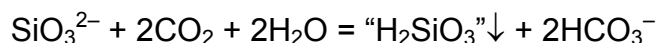
Только структура сенециевой кислоты – 4 очка, структура вместе со схемой синтеза – максимум 10 очков

5.3.2 Структура Е.

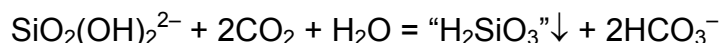
Иодоформ, триодметан, CHI_3 – 5 очков

Задача 6. Силикаты - основа земной коры

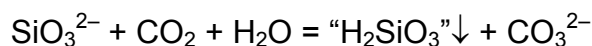
6.1.1



или



или



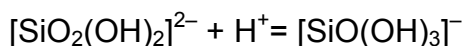
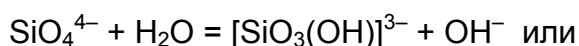
3 очка максимум

2 очка, если в любой форме записана кремниевая кислота

1 очко, если уравнение включает карбонат или гидрокарбонат-ионы без кремниевой кислоты

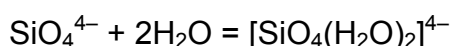
6.1.2

а) протонирование ортосиликат-ионов, приводящее к образованию Si–OH групп



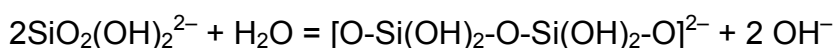
Да Нет

б) образование гидратированных анионов $[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$



Да Нет

с) поликонденсация ортосиликат-ионов, приводящая к образованию связей Si–O–Si



Да Нет

9 очков максимум

2 очка за каждое верное уравнение реакции

1 очко за каждый правильный ответ да/нет

6.2.1 $n = 6$ (с учетом степеней окисления кремния (+4) и кислорода (–2), или из анализа структуры с учетом заряда ортосиликат-иона (–4))

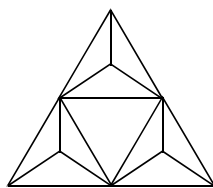
2 очка максимум

6.2.2

$\text{Si}_3\text{O}_9 \equiv 3 [\text{SiO}_4] - 3 \text{O}$, то есть три смежных тетраэдра связаны через три атома кислорода

2 очка максимум

6.2.3

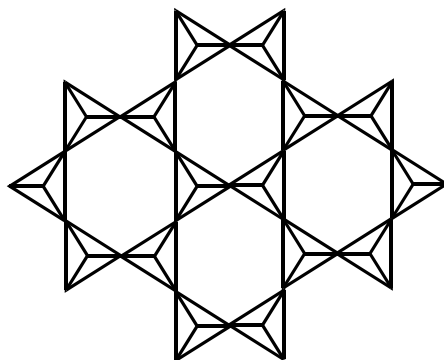


3 очка максимум

6.2.4 Расчеты:

$m = 4$ (с учетом степеней окисления кремния (+4) и кислорода (-2), или из анализа структуры с учетом заряда ортосиликат-иона (-4)).

$\text{Si}_4\text{O}_{10} \equiv 4[\text{SiO}_4] - 6\text{O}$, то есть формула тетраэдра в этом случае $\text{SiO}_{2.5}$: один атом O принадлежит самому тетраэдру, а остальные три принадлежат одновременно двум тетраэдрам. Это возможно, если основания тетраэдров находятся в одной плоскости, а сами тетраэдры соединены друг с другом через вершины оснований.



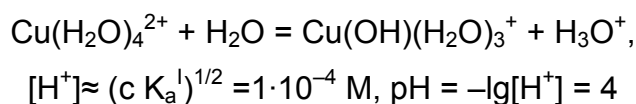
10 очков максимум

2 очка за определение заряда

3 очка за определение числа кислородных мостиков

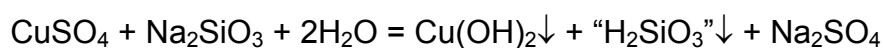
5 очков за правильную структуру

6.3.1 pH = 4



5 очков максимум

6.3.2



или



Эти уравнения описывают взаимный гидролиз солей меди и кремниевой кислоты.

Данный вывод следует из предыдущих частей задачи:

п. 6.1.: рН раствора метасиликата натрия выше 7;

п. 6.3.1. рН раствора сульфата меди ниже 7.

3 очка максимум

Задача 7. Атеросклероз и интермедиаты в биосинтезе холестерина

7.1.1 E2-E4 катализируют один и тот же (и только один) тип реакций. Единственная реакция, которая может быть осуществлена три раза подряд – монофосфорилирование (все остальные типы реакций несовместимы либо с продуктами, либо с реагентами). Это также подтверждается присутствием остатка пирофосфата в IPP и образованием неорганических продуктов (включая неорганический фосфат) при спонтанном разложении **X1**.

X – монокарбоновая кислота, состоящая из атомов трех элементов: углерода, водорода и кислорода. Она не может содержать ни серу, присутствующую в CoA, ни фосфор, который входит в состав интермедиатов на пути от HMG-CoA к IPP или присутствует в CoA. Таким образом, **E1** катализирует негидролитическое удаление CoA из HMG-CoA и не участвует в фосфорилировании. Поскольку вода не является субстратом в этой реакции, выделение CoA должно быть сопряжено с другой реакцией, в которой участвует карбоксильная группа, этерифицированная в HMG-CoA. Единственный возможный вариант – 4-электронное восстановление до гидроксильной группы. **E1** не может катализировать дегидратацию, так как **X** оптически активен, а удаление воды приведет к потере хирального центра. Декарбоксилирование исключается, так как **X** – кислота и должна содержать карбоксильную группу. Окисление третичной гидроксогруппы в HMG-CoA согласно механизму β -окисления невозможно. Дополнительным свидетельством в пользу выбранного варианта служит то, что карбоксильная группа, участвовавшая в образовании тиоэфирной связи, присутствует как остаток гидроксильной группы в IPP. Итак:

E1 4, 5

E3 6

12 очков максимум

E1: 9 очков за два правильных ответа.

4 очка, если дан только один ответ и он правильный

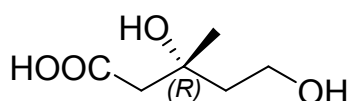
4 очка, если даны два правильных и один неправильный ответ

0 очков, если дан только один правильный и любое число неправильных ответов

0 очков, если дано больше трех вариантов ответа.

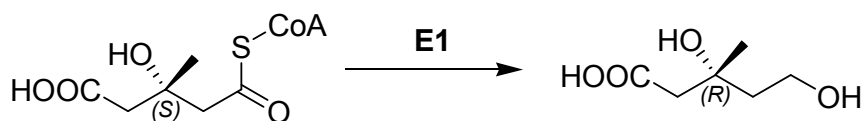
E3: 3 очка за единственный правильный вариант, 0 очков во всех остальных случаях

7.1.2 Исходя из типов реакций, катализируемых **E1**, и конфигурации стереоцентра в HMG-CoA, структура **X** имеет вид:



X, мевалоновая кислота

Заметьте, что абсолютная конфигурация хирального центра меняется в процессе метаболизма HMG-CoA в мевалоновую кислоту из-за изменения приоритета заместителей.

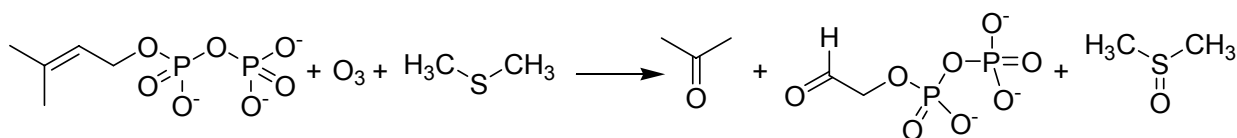


12 очков максимум

8 очков за правильную структурную формулу

4 очка за правильную стереохимию (только в случае правильной структуры и указания R-изомера).

7.2.1 Уравнение реакции восстановительного озонлиза:



5 очков максимум

4.5 очка за продукты (по 1.5 очка), 0.5 очка за правильные коэффициенты в уравнении реакции

7.2.2 Молекула DAP содержит только один атом углерода, который может участвовать в образовании C–C связи в процессе биосинтеза **Y**. Независимо от того,

как фрагмент этой молекулы входит в состав **Y**, озонлиз этого фрагмента дает диметилкетон (ацетон). (См. реакцию озонлиза DAP в 7.2.1). Таким образом, ацетон – это **Y1**, так как он содержит 3 атома углерода (**Y2** и **Y3** содержат 5 и 4 атома углерода, соответственно). Учитывая молярное соотношение между продуктами озонлиза, находим:

$$n_Y(C) = 2 \cdot n_{Y1}(C) + 4 \cdot n_{Y2}(C) + n_{Y3}(C) = 2 \cdot 3 + 4 \cdot 5 + 4 = 30$$

Y – ациклическая молекула, поэтому остатки DAP могут находиться только на концах цепи. **Y** имеет только два конца, так как IPP содержит только два атома углерода, участвующих в продолжении цепи (а для разветвленной молекулы необходимо как минимум три таких атома). Поскольку восстановительный озонлиз одной молекулы **Y** дает две молекулы ацетона, **Y** содержит 30 атомов углерода.

Чтобы определить число атомов водорода, необходимо посчитать число двойных связей в **Y**. Образование каждой двойной связи уменьшает число атомов водорода на 2 по сравнению с суммой числа атомов в реагентах. Отношение **Y** к сумме продуктов озонлиза равно 1:7 (2+4+1), что соответствует 6 двойным связям в **Y**. Тогда, отталкиваясь от общей формулы алканов, находим:

$$n(H) = 2 \cdot n_Y(C) + 2 - 2 \cdot n_{C=C} = 30 \cdot 2 + 2 - 6 \cdot 2 = 50$$

Формула **Y** (скавалена) – $C_{30}H_{50}$.

Число атомов углерода 30

Число атомов водорода 50

Молекулярная формула **Y** – $C_{30}H_{50}$

12 очков максимум

8 очков за правильный ход расчета молекулярной формулы

4 очка за правильную формулу

7.2.3 IPP и DAP – структурные изомеры, каждый из них содержит 5 атомов углерода. Поскольку все атомы углерода этих веществ входят в состав **Y**, можно рассчитать общее число молекул IPP и DAP, необходимых для синтеза **Y**:

$$n(IPP \& DAP) = n_Y(C) / 5 = 30 / 5 = 6$$

Число молекул DAP было определено раньше, оно равно 2. Следовательно, необходимо 4 молекулы IPP.

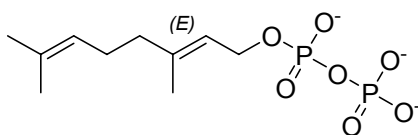
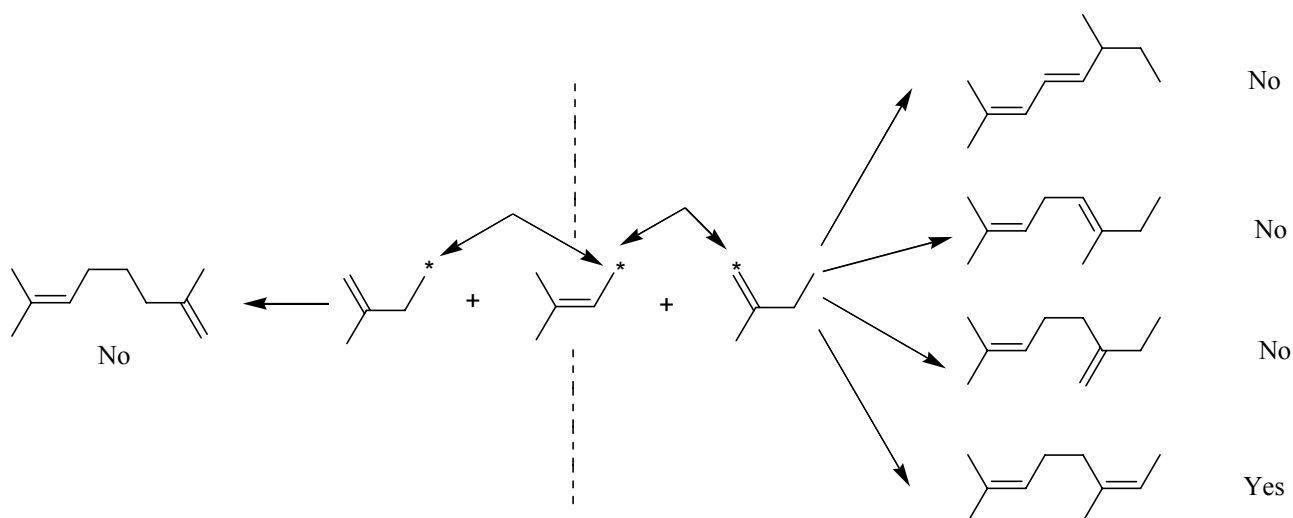
Число молекул DAP 2 Число молекул IPP 4

7 очков максимум

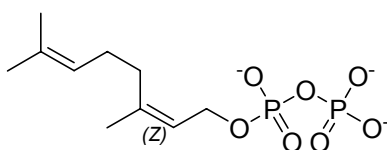
3.5 очка за расчет общего числа молекул DAP и IPP

3.5 правильное число молекул DAP и IPP

7.2.4 Все возможные комбинации, которые не изменяют углеводородного скелета, приведены ниже (пирофосфаты не показаны). Две группы продуктов, которые отличаются атомами углерода, участвующими в связывании, разделены пунктирной линией. Фрагменты IPP должны быть присоединены к DAP так, чтобы озонлиз продукта давал **Y2**, содержащий 5 атомов углерода. Только один вариант возможен, если не рассматривать стереохимию. Если учитывать стереохимические детали, возможны два варианта:



или



Верхний изомер – пирофосфат геранила

8.5 очков максимум

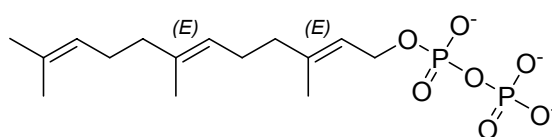
8.5 очков за правильную структуру

2.5 очка, если озонлиз продукта дает ацетон, но не дает соединения с 5 атомами углерода

2.5 очка, если озонлиз продукта дает соединение с 5 атомами углерода, но не дает ацетона

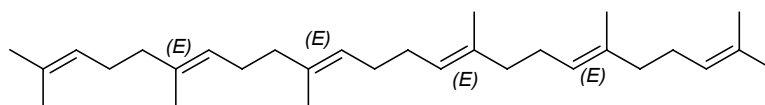
0 очков за любой другой вариант

7.2.5 Из реакции соединения (Схема 2) видно, что **Y4** содержит 15 атомов углерода или 1 фрагмент DAP и 2 фрагмента IPP, причем последние присоединены к первому последовательно. Важно отметить, что **Y3** не может входить в два углеводородных остатка, происходящих из **Y4**, так как **Y3** образуется в результате озонлиза в соотношении 1:1 к **Y**. Таким образом, геранилфосфат – интермедиат при синтезе **Y** (все двойные связи – в *транс* конфигурации). Присоединение следующего фрагмента IPP к геранилфосфату приводит к образованию продукта, дающего при озонлизе 1 молекулу **Y1** и 2 молекулы **Y2**. Таким образом, структура **Y4** со стереохимической информацией имеет вид:



Y4, фарнезил пирофосфат

Объединяя два углеводородных фрагмента **Y4** и учитывая, что двойная связь между ними восстанавливается, находим структуру **Y**:



Y, сквален

16 очков максимум

9 очков за фарнезил пирофосфат (6.5 очков за правильную структуру и 2.5 очка за правильную стереохимию).

7 очков за сквален (5 очков за правильную структуру и 2 очка за правильную стереохимию)

Задача 8. АТРР открывает путь к новым полимерам

8.1.1 Выражения для скоростей элементарных стадий РППА: активации (v_{act}), деактивации (v_{deact}), роста (v_p) и обрыва (v_t)

$$v_{act} = k_{act} \cdot [R-Hal] \cdot [CuHal(Ligand)_k] \quad 2 \text{ очка}$$

$$v_{deact} = k_{deact} \cdot [R'] \cdot [CuHal_2(Ligand)_k] \quad 2 \text{ очка}$$

$$v_p = k_p \cdot [R'] \cdot [M] \quad 2 \text{ очка}$$

$$v_t = 2k_t \cdot [R']^2 \quad 2 \text{ очка}$$

8.1.2 Сравнение скоростей элементарных стадий РППА.

Так как все цепи растут с равной скоростью, процесс происходит как живая полимеризация. Живая радикальная полимеризация возможна, только если концентрация активных радикалов мала, чтобы не происходил перенос или обрыв цепи. Поэтому:

$$V_{\text{deact}} \gg V_{\text{act}} \quad 3 \text{ очка}$$

Доля активных радикалов должна быть мала, поэтому равновесие сдвинуто в сторону неактивных частиц.

$$V_{\text{deact}} \gg v_p \quad 3 \text{ очка}$$

Рост цепи должен быть значительно медленнее деактивации, чтобы цепи росли с равной скоростью.

$$V_{\text{deact}} \gg v_t \quad 3 \text{ очка}$$

Обрыв не происходит, так как общее число полимерных цепей постоянно и равно числу молекул инициатора.

8.2.1 Расчет массы (m) полученного полимера.

Первый способ.

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p[R\cdot]t) \text{ или } n(\text{ММА}) = n_0(\text{ММА}) \exp(-k_p[R\cdot]t) \quad 1 \text{ очко}$$

Количество мономера ММА, оставшегося после полимеризации в течение 1400 с:

$$31.0 \cdot \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 20.8 \text{ ммоль.} \quad 2 \text{ очка}$$

Количество мономера, израсходованного в процессе полимеризации:

$$31 - 20.8 = 10.2 \text{ ммоль} \quad 1 \text{ очко}$$

Масса полученного полимера:

$$m = \Delta n(\text{ММА}) \cdot M(\text{ММА}) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ г} \quad 1 \text{ очко}$$

Второй способ

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p[R\cdot]t) \text{ или } n(\text{ММА}) = n_0(\text{ММА}) \exp(-k_p[R\cdot]t) \quad 1 \text{ очко}$$

Количество мономера ММА, израсходованного в течение 1400 с полимеризации:

$$\Delta n(\text{ММА}) = n_0(\text{ММА})(1 - \exp(-k_p \cdot [R\cdot] \cdot t)) = 31.0 \cdot (1 - \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400)) = 10.2 \text{ ммоль}$$

3 очка

Масса полученного полимера:

$$m = \Delta n(\text{MMA}) \cdot M(\text{MMA}) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ г} \quad 1 \text{ очко}$$

Третий вариант

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p[R\cdot]t = -1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400 = -0.398 \quad 1 \text{ очко}$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = e^{-0.398} = 0.672 \quad 1 \text{ очко}$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{n(\text{MMA})}{n_0(\text{MMA})}$$

$$n(\text{MMA}) = 0.672 \cdot n_0(\text{MMA}) = 20.8 \text{ ммоль} \quad 1 \text{ очко}$$

Количество мономера, израсходованного в процессе полимеризации: $31 - 20.8 = 10.2$ ммоль 1 очко

Масса полученного полимера:

$$m = \Delta n(\text{MMA}) \cdot M(\text{MMA}) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ г} \quad 1 \text{ очко}$$

$$\mathbf{m = 1.03 \text{ г}} \quad \mathbf{5 \text{ очков максимум}}$$

8.2.2 Расчет степени полимеризации (DP) полученного полимера.

Число растущих цепей равно числу молекул TsCl (0.12 ммоль)

2 очка

На первой стадии было израсходовано 7.3 ммоль MMA (0.73/100.1).

Общее количество мономеров в начале второй стадии:

$$23.7 + 23.7 = 47.4 \text{ ммоль.} \quad 2 \text{ очка}$$

Поскольку мономеры имеют одинаковую реакционную способность, они будут вступать в реакцию полимеризации с равной скоростью.

Количество мономеров, израсходованных на второй стадии:

$$\Delta n = n_0(1 - \exp(-k_p[R\cdot]t)) = 47.4(1 - \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1295)) = 14.6 \text{ ммоль.}$$

4 очка

Всего, за две стадии полимеризовалось $7.3 + 14.6 = 21.9$ ммоль мономеров.

2 очка

$$DP = 21.9/0.12 = 182.5 \quad 1 \text{ очко}$$

DP = 182-183 (принимаются все ответы в этом диапазоне) 11 очков максимум

8.2.3 Структура полученного полимера.

Продукт полимеризации – это блок-сополимер, поскольку он получен последовательной полимеризацией на живых цепях.

Первый блок построен только из единиц MMA. Степень полимеризации: $DP = 7.3/0.12 = 60.8 \approx 61$ мономерное звено.

Второй блок получен сополимеризацией двух конкурирующих мономеров с одинаковой реакционной способностью, то есть это – статистический сополимер. Доли А и В во втором блоке равны, так как были равны их концентрации в начале второй стадии. DP второго блока равна $183 - 61 = 122$ мономерных звена (121 также принимается, если в **8.2.2** $DP = 182$).



14 очков максимум

4 очка за блок-сополимер с блоками А и АВ

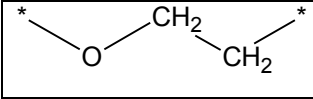
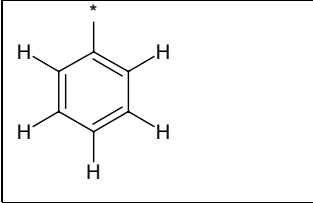
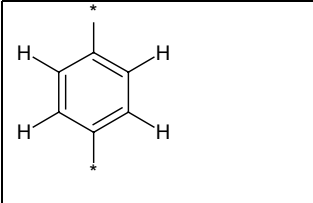
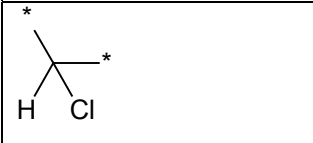
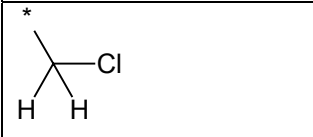
4 очка за указание на статистический характер второго блока

1 очко за равные доли А и В во втором блоке

по 2 очка за правильную DP каждого блока

1 очко за указание концевых групп

8.3.1 Отнесение сигналов ЯМР :

	a, b, g 3x1.5 очка
	c 2 очка
	d 2 очка
	e 4 очка
	f 4 очка

16.5 очков максимум

8.3.2 Определение мольных долей звеньев С и D и молекулярных масс P1 и P2.

Интенсивность мультиплетов b и g равна 40.2, поэтому интенсивность на 1 протон составляет $40.2 / 4 / 58 = 0.173$ для обоих спектров сополимеров 2 очка

Интенсивность мультиплета с равна 13.0, что эквивалентно $13.0 / 0.173 = 75$ протонам. Учитывая, что каждое кольцо в стироле имеет 5 ароматических протонов, степень полимеризации стирольного блока равна: $DP = 75/5 = 15$. 2 очка

Мольная доля стирола в P1: $15 / (15+58) = 20.5\%$ 1 очко

Интенсивность мультиплета d равна 10.4, что эквивалентно $10.4 / 0.173 = 60$ протонам. Так как каждое мономерное звено *p*-хлорметилстирола имеет 4 ароматических протона, степень полимеризации PCS равна: $DP = 60 / 4 = 15$.

2 очка

Мольная доля D: $15 / (15+58) = 20.5\%$ 1 очко

$M(P1) = 15 \cdot 0.3 + 58 \cdot 0.05 + 72.06 + 15 \cdot 104.15 + 35.45 = 4240$ 2 очка

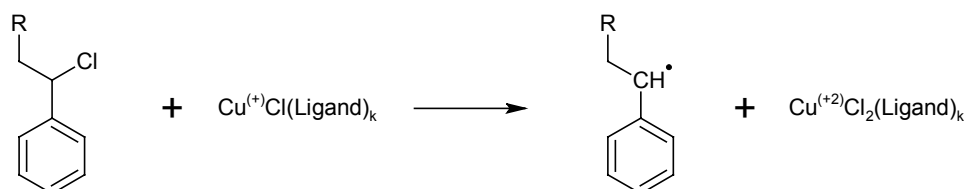
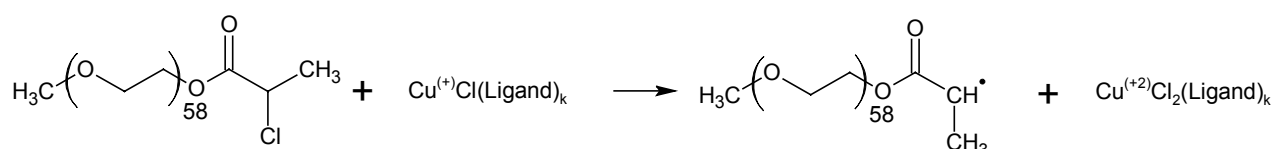
$M(P2) = 15 \cdot 0.3 + 58 \cdot 0.05 + 72.06 + 15 \cdot 152.62 + 35.45 = 4967$ 2 очка

12 очков максимум

8.3.3 Все возможные реакции активации при синтезе P1 и P2.

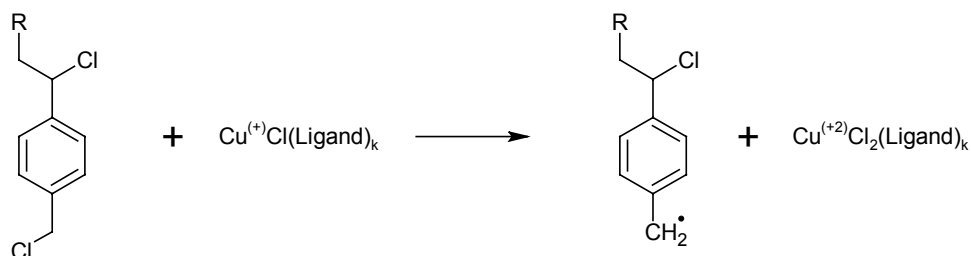
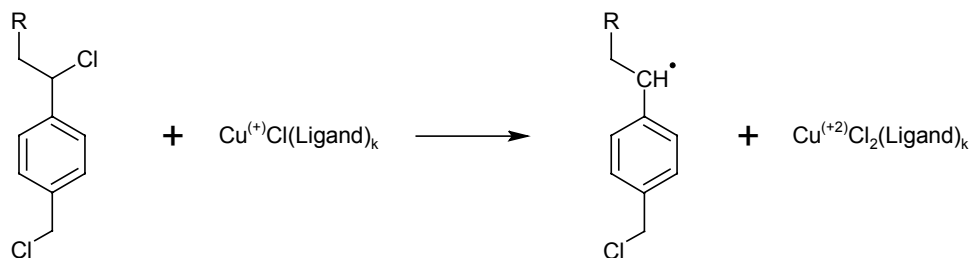
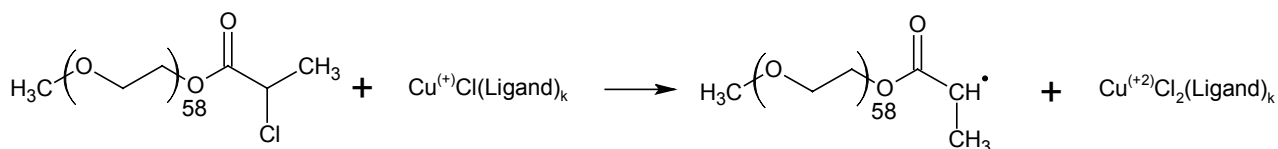
10 очков максимум

P1: (1.5+2) очков



Здесь R используется для обозначения фрагмента макроинициатора с одним или несколькими присоединенными звеньями стирола.

P2: (1.5+2+3) очков



Здесь R используется для обозначения фрагмента макроинициатора с одним или несколькими присоединенными звеньями *p*-хлорметилстирола.

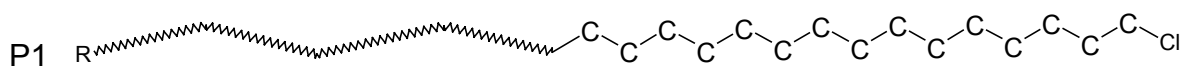
8.3.4 Структура P1 и одна из возможных структур P2

P1 – блок-сополимер PEO и PS. PS блок содержит 15 звеньев.

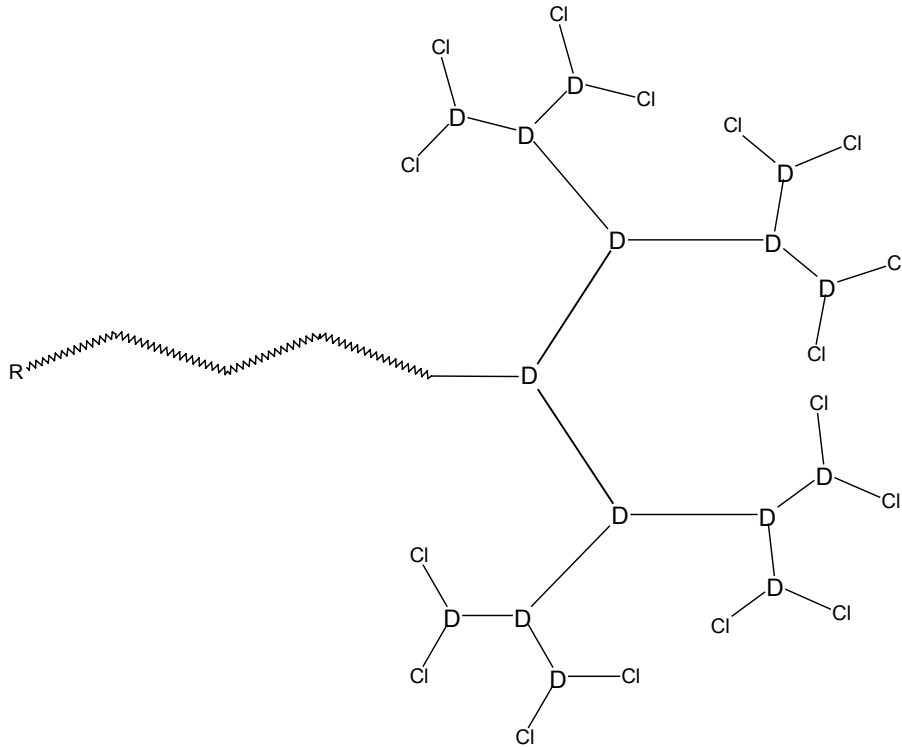
P2 – блок-сополимер, состоящий из блока PEO и разветвленного стирольного блока.

Интегральная интенсивность мультиплета *f* равна 2.75, что соответствует $2.75 / 0.173 = 15.9 \approx 16$ протонам, или 8 хлорметильным группам.

Если бы в молекуле P2 не было разветвлений, она бы содержала 15 хлорметильных групп. Каждое разветвление уменьшает число таких групп на 1. Следовательно, P2 имеет $15 - 8 = 7$ разветвлений. Каждая структура с 7 разветвлениями – правильная, если каждое мономерное звено соединено не более, чем с тремя другими звеньями.



P2



13.5 очков максимум

2 очка за P1

7.5 очков за полностью правильную структуру P2

4 очка за структуру P2 с ненулевым, но неверным числом разветвлений