

**Примите вызов,
начните думать**



ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

**18 июля 2013
МОСКВА, РОССИЯ**

Общие указания

- На выполнение заданий Вам отводится 5 часов; кроме того, Вам выделяется дополнительно 15 минут для ознакомления с текстами всех заданий.
- Записывайте ответы и расчеты только в отведенных для этого местах; ответы в других местах не будут оцениваться; используйте обратную сторону выданных листов в качестве черновика.
- Используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Вы можете попросить официальную английскую версию заданий только для прояснения непонятных формулировок.
- **После того, как будет подан сигнал «STOP»**, вы должны прекратить работу, поместить буклет с заданиями и ответами в конверт (не заклеивайте его) и положить его на рабочий стол. Не покидайте помещение без разрешения.

Физические постоянные, единицы измерения, формулы и уравнения

| | |
|----------------------------------|---|
| Постоянная Авогадро | $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ |
| Универсальная газовая постоянная | $R = 8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ |
| Скорость света | $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ |
| Постоянная Планка | $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ |
| Постоянная Фарадея | $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ |
| Ускорение свободного падения | $g = 9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ |
| Стандартное давление | $p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 750 \text{ мм рт. ст.}$ |
| Атмосферное давление | $1 \text{ атм} = 1.013 \times 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ |
| 0°C | 273.15 К |

1 нанометр (нм) = 10^{-9} м

1 дальтон (Да) = 1 а.е.м.

1 электронвольт (эВ) = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ Дж = $96485 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$

| | |
|---|--|
| Энергия кванта света с длиной волны λ | $E = hc / \lambda$ |
| Энергия 1 моль фотонов | $E = hcN_A / \lambda$ |
| Энергия Гиббса | $G = H - TS$ |
| Соотношение между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса | $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$ |
| Соотношение между стандартной энергией Гиббса и стандартной э.д.с. | $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ |
| Уравнение Клапейрона для фазовых переходов | $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ |
| Интегральная форма уравнения Клаузиуса-Клапейрона для фазовых переходов с участием газовой фазы | $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ |
| Зависимость энергии Гиббса реакции от концентрации и давления | $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{прод}}}{a_{\text{реак}}}$, $a = c / (1 \text{ моль/л})$ для веществ в растворе, $a = p / (1 \text{ бар})$ для газов |
| Объем шара радиуса R | $V = \frac{4}{3} \pi R^3$ |
| Площадь сферы радиуса R | $S = 4\pi R^2$ |
| Гидростатическое давление | $p = \rho gh$ |

Задача 1. Клатратное ружье (8 баллов)

| | | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|---|---|-------|
| Вопрос | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Всего |
| Очки | 2 | 1 | 3 | 5 | 6 | 2 | 19 |

На дне морей и океанов находятся огромные запасы метана в виде клатратов. Их называют гидратами метана. Гидраты метана можно добывать и использовать в качестве источника энергии или сырья для органического синтеза. Вместе с тем, ученые серьезно обеспокоены возможностью самопроизвольного разложения гидратов, вызванного повышением температуры океана. Полагают, что при выделении в атмосферу значительного количества метана океаны будут нагреваться быстрее вследствие парникового эффекта, что, в свою очередь, ускорит разложение клатратов. Взрыв образующейся воздушно-метановой смеси и/или изменения в составе атмосферы приведут к гибели всего живого. Этот апокалиптический сценарий называют «клатратным ружьем».



При полном разложении 1.00 г гидрата метана при 25 °С и 101.3 кПа выделилось 205 мл метана.

1. Определите индекс n (не обязательно целое число) в формуле гидрата метана $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Расчеты:

Ответ: $n =$ _____

Реальный гидрат метана имеет нестехиометрический состав, близкий к $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При атмосферном давлении гидрат метана разлагается при -81 °С. При высоких давлениях (например, на дне океана) он становится устойчивым и при значительно более высоких температурах. При разложении гидрата метана образуются газообразный метан и твердая или жидкая (в зависимости от температуры) вода.

2. Запишите уравнение разложения 1 моль $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при котором образуется твердая вода.

Энтальпия этого процесса составляет $17.47 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Примите, что

- энтальпии не зависят от температуры и давления;
- изменение объема при разложении гидрата равно объему выделившегося метана;
- метан является идеальным газом.

3. Определите внешнее давление, при котором разложение указанного в п. 2 гидрата метана на метан и лед происходит при -5°C .

Расчеты:

Ответ: внешнее давление = _____

4. Определите минимально возможную глубину чистой жидкой воды, на которой гидрат метана еще устойчив.

Для того чтобы ответить на этот вопрос, сначала следует выяснить, какова минимальная температура, при которой гидрат метана может находиться в равновесии с жидкой водой.

Отметьте правильное значение температуры галочкой.

272.9 K 273.15 K 273.4 K

Расчеты:

Ответ: минимальная глубина = _____

В 2009 г. большие запасы метана были обнаружены на дне озера Байкал. При подъеме образца гидрата метана с глубины 1400 м было установлено, что он начинает разлагаться на глубине 372 м.

5. Определите температуру воды озера Байкал на глубине 372 м. Энтальпия плавления льда равна $6.01 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Расчеты:

Ответ: температура воды = _____

На нашей планете масса метана, входящего в состав гидратов, составляет не менее $5 \cdot 10^{11}$ т.

6. Представьте, что весь этот метан сгорел, прореагировав с атмосферным кислородом. Рассчитайте, на сколько градусов в результате этого нагреется атмосфера Земли.

Энтальпия сгорания метана составляет $-889 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, общая теплоемкость земной атмосферы $4 \cdot 10^{21} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

Расчеты:

Ответ: повышение температуры = _____

Задача 2. Прерванный фотосинтез, или реакция Хилла (7 баллов)

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | | | 4 | | 5 | 6 | Всего |
|--------|---|---|---|---|-----|---|---|---|-----|-------|
| | | | a | b | c | a | b | | | |
| Очки | 1 | 2 | 2 | 2 | 3.5 | 1 | 2 | 3 | 2.5 | 19 |

В истории исследований фотосинтеза были выдающиеся эксперименты, которые значительно расширяли границы наших представлений об этом очень сложном процессе. Один из таких экспериментов был проведен в 1930-е годы английским биохимиком Робертом Хиллом. Мы рассмотрим некоторые из полученных им данных, а также данные более поздних исследований.

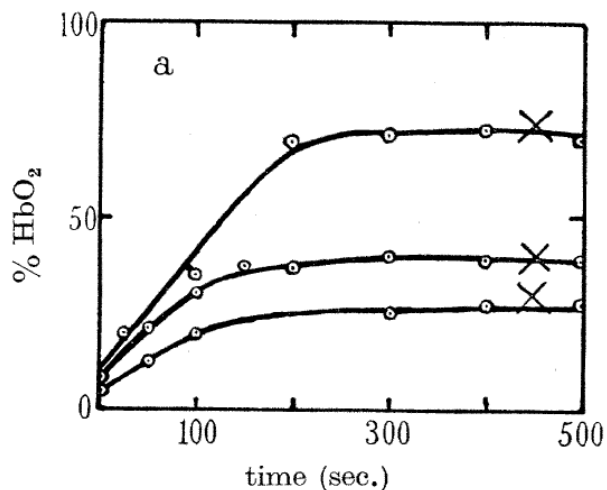
1. Под действием света в растениях происходит восстановление диоксида углерода до углеводов (обозначим их $\{CH_2O\}$), при этом образуется кислород. Напишите суммарное уравнение фотосинтеза в растениях.

Основная часть процесса фотосинтеза происходит в хлоропластах – содержащих хлорофилл органеллах растительных клеток, которые поглощают свет. Хилл выделил хлоропласты из клеток путем перетиравания листьев в растворе сахарозы. Внеклеточные хлоропласты не производят кислород под действием света даже в присутствии CO_2 . Однако при добавлении раствора феррооксалата калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ с избытком оксалата калия к суспензии хлоропластов Хилл наблюдал выделение кислорода под действием света даже в отсутствие CO_2 .

2. Эксперимент Хилла позволил определить источник кислорода в процессе фотосинтеза. Напишите формулы окислителя и восстановителя для обычного фотосинтеза и для реакции во внеклеточных хлоропластах (реакции Хилла).

| Обычный фотосинтез | | Реакция Хилла | |
|--------------------|----------------|---------------|----------------|
| Окислитель | Восстановитель | Окислитель | Восстановитель |
| | | | |

Хилл измерял количество выделяющегося кислорода с использованием миоглобина (Хилл называл его мышечным гемоглобином и обозначал Hb), который полностью связывает молекулярный кислород в соотношении 1:1 с образованием HbO_2 . Начальная концентрация Hb была равна $0.6 \cdot 10^{-4}$ М. Кинетические кривые для разных концентраций феррооксалата $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ приведены на рисунке ниже (для верхней кривой концентрация равна $2.0 \cdot 10^{-4}$ М).



Доля связанного миоглобина HbO_2 (относительно общего количества Hb) как функция времени. Крестики обозначают конец реакции (Рисунок 2а из оригинальной статьи Хилла: *R. Hill. Oxygen produced by isolated chloroplasts. – Proc. R. Soc. B, 1939, v. 127, pp. 192-210*)

3. а. Исходя из рисунка, оцените мольное соотношение Fe / O_2 в конце реакции. Не учитывайте железо из гемоглобина.
- б. Запишите уравнение реакции Хилла. При этом учитывайте, что данная реакция протекает с высоким выходом.
- с. Используя таблицу стандартных электродных потенциалов, определите энергию Гиббса реакции Хилла при $T = 298 \text{ K}$, парциальном давлении кислорода 1 мм рт.ст., $\text{pH} = 8$ и стандартных концентрациях остальных веществ. Будет ли эта реакция самопроизвольной в данных условиях?

| Полуреакция | $E^\circ, \text{В}$ |
|---|---------------------|
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.23 |
| $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 8e \rightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O}$ | -0.01 |
| $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ | +0.77 |
| $\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}^0$ | -0.04 |
| $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ | +0.05 |
| $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow \text{Fe} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | -0.59 |

а. Расчеты

$$n(\text{Fe}) / n(\text{O}_2) = \underline{\hspace{2cm}}$$

б. Уравнение реакции:

с. Расчеты

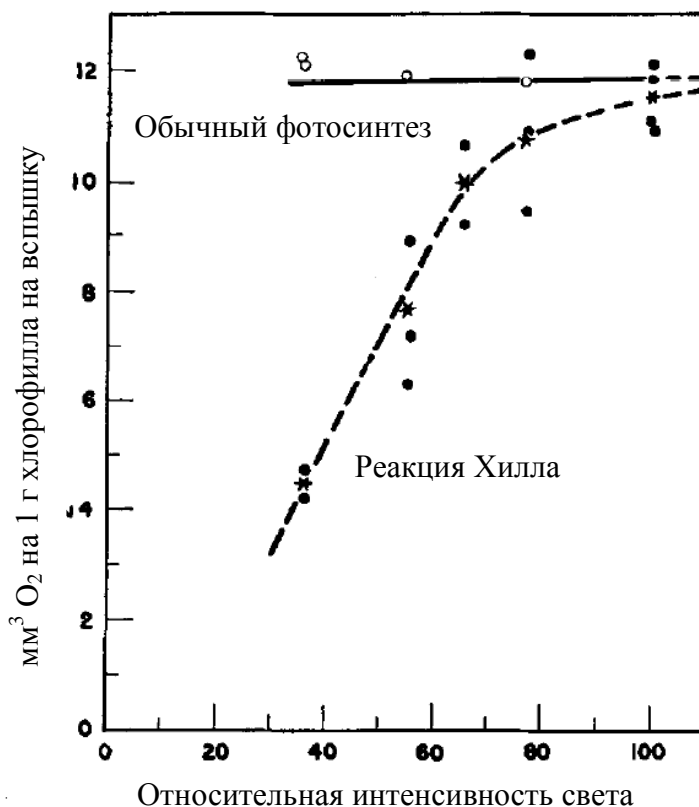
 $\Delta G =$ _____

Реакция Хилла самопроизвольна

не самопроизвольна

В настоящее время термин «реакция Хилла» применяют к фотохимическому окислению воды в растительных клетках или изолированных хлоропластах любым окислителем, кроме диоксида углерода.

В другом эксперименте (1952 г.), в качестве окислителя в реакции Хилла, происходящей под действием вспышек света в хлореллах (зеленые водоросли), использовался подкисленный раствор хинона. Экспериментальные данные приведены на рисунке ниже. Дан график зависимости объема кислорода (в мм³, при температуре 10°C и давлении 740 мм рт.ст.) на 1 г хлорофилла на одну вспышку от интенсивности света для обычного фотосинтеза и для реакции Хилла. Показано, что максимальный выход одинаков для фотосинтеза и для реакции Хилла.



(Рисунок 1 из статьи *H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. Kinetics of Hill reaction.* – *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1952, v. 38, pp. 67-84)

4 а. Определите порядок реакции Хилла по интенсивности света при низкой и высокой интенсивности. Для каждого случая выберите (отметьте галочкой) одно из трех значений:

| | | | | | |
|----------------------------|--------------------------|---|-----------------------------|---|--------------------------|
| Порядок реакции: | | | | | |
| Низкая интенсивность света | | | Высокая интенсивность света | | |
| 0 | <input type="checkbox"/> | 1 | <input type="checkbox"/> | 2 | <input type="checkbox"/> |

б. Сколько молекул хлорофилла принимают участие в образовании одной молекулы кислорода при максимальной интенсивности света? (Относительная молекулярная масса хлорофилла примерно равна 900).

| |
|--|
| <p>Расчеты:</p> $n(\text{хлорофилл}) / n(\text{O}_2) = \underline{\hspace{10em}}$ |
|--|

В реакции Хилла изолированные хлоропласты облучали в течение 2 ч монохроматическим светом с длиной волны 672 нм и мощностью 0.503 мДж/с, при этом выделилось 47.6 мм³ кислорода (при тех же условиях, что и в п. 4).

5. Рассчитайте среднее число фотонов (необязательно целое), необходимое для переноса одного электрона с восстановителя на окислитель в реакции Хилла.

| |
|---|
| <p>Расчет:</p> <p>Число фотонов на один электрон: $\underline{\hspace{10em}}$</p> |
|---|

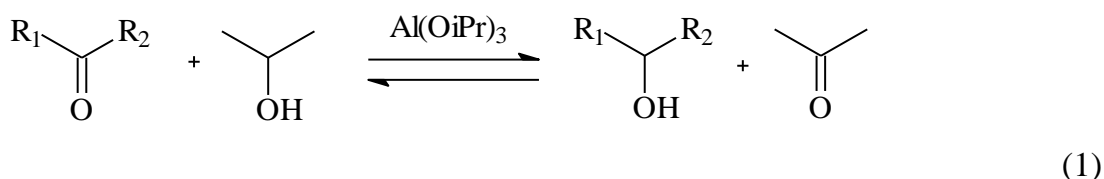
6. Сделайте выводы на основании экспериментов, описанных в вопросах 2–5. Для каждого из утверждений **выберите либо «Да», либо «Нет»**.

| | Да | Нет |
|---|-----------|------------|
| В обычном фотосинтезе окисление воды и восстановление CO_2 разделены в пространстве | | |
| В хлоропластах O_2 образуется из CO_2 | | |
| Окисление воды в хлоропластах происходит под действием света | | |
| Большая часть молекул хлорофилла в хлоропластах непосредственно участвует в образовании кислорода | | |
| В изолированных хлоропластах каждый поглощенный фотон приводит к переносу одного электрона | | |

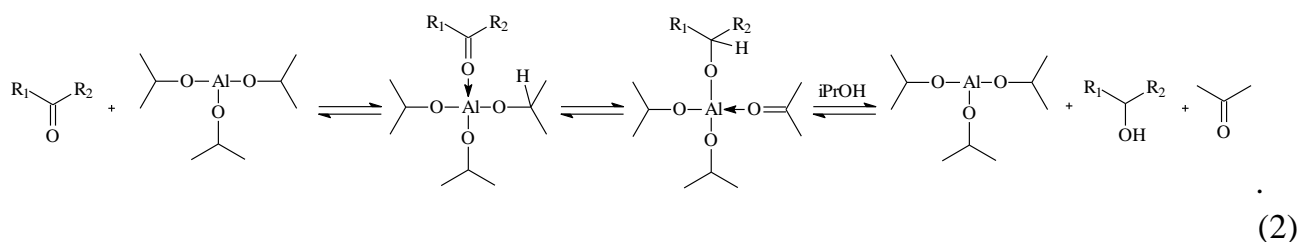
Задача 3. Реакция Меервейна-Шмидта-Понндорфа-Верлея (8 баллов)

| | | | | | | |
|--------|---|---|-----|---|---|-------|
| Вопрос | 1 | | 2 | 3 | 4 | Итого |
| | a | b | | | | |
| Очки | 7 | 3 | 8.5 | 6 | 8 | 32.5 |

Реакция Меервейна-Шмидта-Понндорфа-Верлея (реакция МШПВ) используется для получения спиртов из карбонильных соединений. В этой реакции происходит восстановление карбонильных соединений низкомолекулярными спиртами в присутствии алкоксидов алюминия или других металлов:



Механизм реакции включает координацию карбонильного соединения алкоксидом алюминия, перенос гидрид-иона во внутренней сфере комплекса и последующее трансалкоксилирование. Ниже схематически представлен механизм этой реакции:



Реакция МШПВ является обратимой, и для сдвига равновесия в сторону продуктов реакции необходим некоторый избыток восстановителя. В некоторых случаях (например, при восстановлении ароматических альдегидов и кетонов) константа равновесия настолько велика, что обратной реакцией можно пренебречь.

В таблице приведены стандартные энтропии, стандартные энтальпии образования жидких веществ при 298 К и их температуры кипения при давлении 1 бар

| Вещество | $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $t_{\text{кип}}$, °С |
|---------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Ацетон | -248.4 | 200.4 | 56 |
| Изопропанол | -318.1 | 180.6 | 82 |
| Циклогексанон | -271.2 | 229.0 | 156 |
| Циклогексанол | -348.2 | 203.4 | 161 |

1а. Рассчитайте минимальное массовое отношение изопропанол : циклогексанон, которое необходимо для достижения выхода 99 % циклогексанола при 298 К. Примите, что а) в реакционной смеси устанавливается равновесие и б) в начальный момент времени в реакционной смеси отсутствуют продукты реакции.

Вычисления:

Ответ:

$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) = \underline{\hspace{4cm}}$

1б. Укажите (с помощью галочки в нужной клетке) приемлемый(ые) способ(ы) увеличить выход циклогексанола.

Внимание: неправильно указанные способы штрафуются.

| | |
|---|--|
| Увеличение температуры смеси до 50°C при кипячении с обратным холодильником | |
| Увеличение температуры до 60°C с отгонкой ацетона | |
| Добавление этанола к реакционной смеси | |
| Добавление уксусного альдегида к реакционной смеси | |

2. Часто лимитирующей стадией в реакции МШПВ является либо перенос гидрид-иона, либо алкоголиз алкоксида после переноса гидрид-иона. На основании приведенного выше механизма (2) для каждого из этих случаев определите, как зависит скорость реакции от концентраций карбонильного соединения, изопропанола и катализатора. Для этих двух случаев определите также порядки реакций по реагентам и катализатору.

Считайте, что все стадии до лимитирующей являются быстрыми и обратимыми. В случае необходимости используйте квазиравновесное приближение. Для краткости используйте следующие обозначения: **A** – карбонильное соединение, **B** – изопропанол, **C** – катализатор. Для обозначения интермедиатов можете использовать любые сокращения.

Стадией, определяющей скорость, является перенос гидрид-иона

Вывод уравнения:

$r =$ _____

Ответ

Порядок по карбонильному соединению: _____

Порядок по изопропанолу: _____

Порядок по катализатору: _____

Стадией, определяющей скорость, является трансалкоксилирование алкоголята изопропанолом

Вывод уравнения:

$r =$ _____

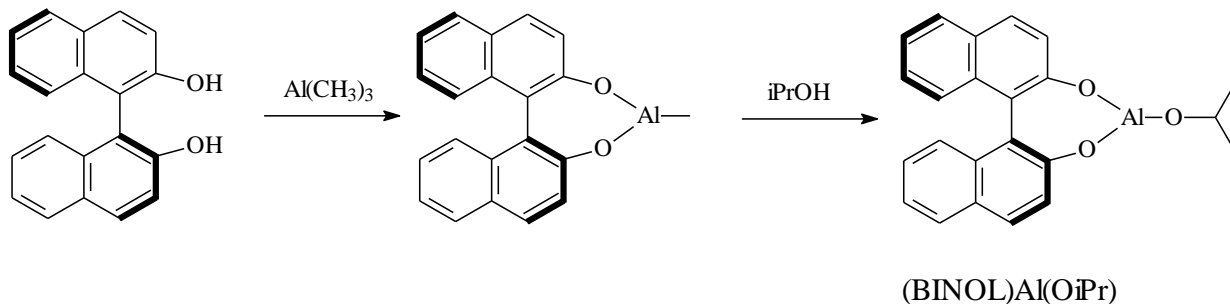
Ответ

Порядок по карбонильному соединению: _____

Порядок по изопропанолу: _____

Порядок по катализатору: _____

Реакция МШПВ может быть использована для получения хиральных спиртов, для этого следует использовать хиральный катализатор. Например, Campbell с сотрудниками использовал катализатор на основе хирального 2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтила (BINOL), который синтезируется в ходе реакции из бинафтола и триметилалюминия:



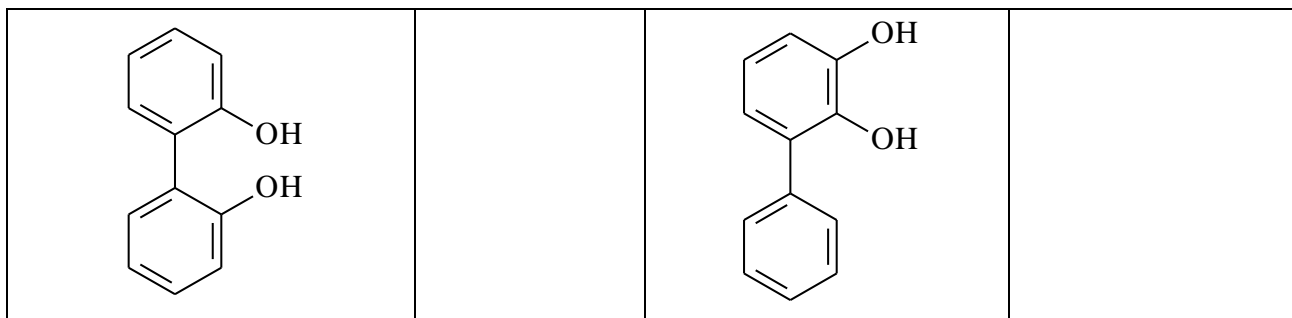
(3)

Хиральность BINOL обусловлена пространственным затруднением вращения вокруг С–С связи. Достаточно устойчивый при комнатной температуре BINOL при нагревании может рацемизоваться.

3. Укажите, какие из приведенных ниже фенолов могут существовать при комнатной температуре в виде пары стабильных энантиомеров и, следовательно, могут быть использованы для получения хирального катализатора.

Внимание: неверные ответы штрафуются.

| Вещество | Может быть использовано | Вещество | Может быть использовано |
|----------|-------------------------|----------|-------------------------|
| | | | |
| | | | |



4. Энантиомерный избыток (обозначается ee), характеризует энантиомерную чистоту образца вещества. Величина ee равна отношению разности молярных концентраций энантиомеров R и S к сумме этих концентраций:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Энантиомерный избыток чистого R изомера равен 1 (или 100 %), для рацемата величина ee равна 0.

При использовании энантиомерно чистого (BINOL)Al(OiPr) в качестве катализатора восстановления α -бромацетофенона величина ee продукта реакции равна 81%. Чему равна величина ee продукта этой реакции в том случае, если величина ee катализатора равна 50 %? Выведите формулу, необходимую для расчета, и вычислите величину ee .

Вывод формулы и расчеты:

$ee =$ _____

Задача 4. Простой неорганический эксперимент (6 баллов)

| | | | | | |
|--------|---|----|---|---|-------|
| Вопрос | 1 | 2 | 3 | 4 | Всего |
| Очки | 5 | 12 | 7 | 2 | 26 |

Бесцветное кристаллическое вещество **A**, содержащее металл **X**, хорошо растворимо в воде. Оно используется в качестве реагента в анализе. В щелочной среде **A** превращается в бинарное соединение **B**, содержащее 6.9 % (по массе) кислорода. При прокаливании вещество **A** разлагается, теряя 36.5% массы.

1. Определите металл **X** и вещества **A**, **B**.

Расчеты:

X = _____ **A** = _____ **B** = _____

2. Если к водному раствору вещества **A** прибавить тиосульфат натрия, реакционная смесь мгновенно окрасится в красный цвет, затем ее окраска изменится на красно-коричневую, а через несколько минут выпадет темно-коричневый осадок **C** (реакция 1). При этом раствор над осадком (маточный раствор) становится бесцветным. Если вещество **C** массой 1.10 г прокалить при 600°C на воздухе, образуется серый порошок **X** массой 0.90 г (реакция 2). При прокаливании этого же вещества **C** в вакууме (реакция 3) выделяется газ, который может быть поглощен суспензией гидроксида кальция (реакция 4). При длительном хранении осадка под насыщенным раствором перхлората бария в 0.1 М HClO_4 осадок становится более светлым, в то время как с перхлоратом магния этого не происходит. Определите вещество **C**. Напишите уравнения реакций (1–4).

Расчеты:

C = _____

Уравнения реакций:

3. При хранении вещества **C** под маточным раствором (содержащим избыток вещества **A**) образуется вещество **D** желтого цвета. Если к суспензии вещества **C** в маточном растворе прибавить ионы бария, образуется смесь вещества **D** и осадка белого цвета. Предложите формулу вещества **D**, если известно, что оно содержит 77.5% (по массе) металла **X**. Напишите уравнение реакции получения вещества **D**.

Расчеты:

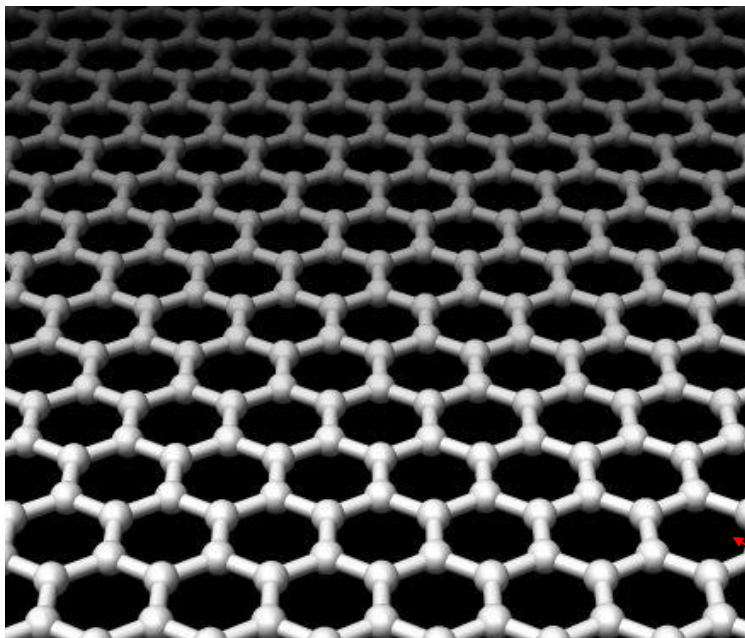
D = _____

Уравнение реакции:

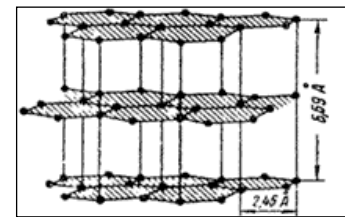
Задача 5. Свойства графена (7 баллов)

| Вопрос | 1 | | 2 | 3 | Всего |
|--------|---|-----|---|-----|-------|
| | a | b | | | |
| Очки | 2 | 2.5 | 4 | 5.5 | 14 |

Графен представляет собой двумерный углеродный материал. Его толщина составляет один атом (Рис.1а). Графит состоит из множества графеновых слоев (Рис. 1б).



(a)



(b)

$$S = 5.16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$$

Рис. 1. а) Структура графена. Площадь каждого шестиугольника, образованного атомами углерода, равна $5.16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. б) Кристаллическая решетка графита. Показаны три графеновых слоя

Долгое время структуру графена считали неустойчивой, однако в 2004 г. Андрей Гейм и Константин Новоселов сообщили о получении первых образцов этого необычного материала. За этот сенсационный результат в 2010 г. ученые получили Нобелевскую премию.

Экспериментальные исследования графена крайне ограничены, поскольку проблема получения больших количеств этого материала до сих пор не решена. Многие свойства графена *оценивают*. Как правило, для проведения строгих расчетов не хватает исходных данных, поэтому в оценках используют различные допущения и пренебрегают

некоторыми факторами. В данной задаче вы выполните оценку адсорбционных свойств графена.

1а. Оцените удельную площадь поверхности графена (в $\text{м}^2/\text{г}$), доступную для адсорбции. Учтите, что графеновая плоскость не контактирует ни с каким твердым или жидким веществом.

Ваши расчеты:

$$S = \text{_____} \text{ м}^2/\text{г}$$

Монослой молекул азота, адсорбированных на внешней поверхности графита, показан на рис. 2. Предположим, что молекулы азота таким же образом расположены на поверхности графена.

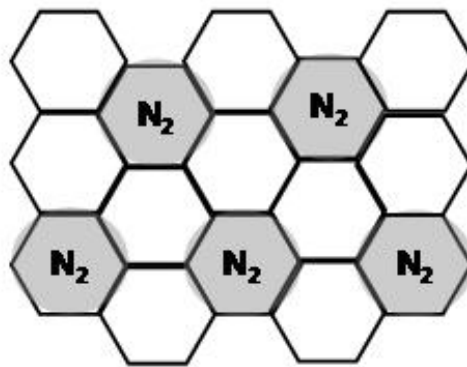


Рис. 2. Молекулы азота N_2 (серые кружки) на внешней поверхности графита

1б. Какую максимальную массу азота (в г) может адсорбировать 1 г графенового монослоя, расположенного на твердой подложке? Оцените объем, который займет азот после его полной десорбции с поверхности 1 г графена при давлении 1 бар и температуре 298 К.

Ваши расчеты:

$$m_{\text{N}_2} = \text{_____} \text{ г}$$

$$V_{\text{N}_2} = \text{_____} \text{ .}$$

Рассмотрим адсорбцию как химическое равновесие



Константа равновесия для этого процесса равна

$$K = \frac{n_{A(\text{адс})} (\text{моль/м}^2)}{p_{A(\text{газ})} (\text{бар})}$$

Такой подход можно использовать, если на поверхности сорбируется небольшое число молекул.

Адсорбционные свойства графена можно оценить на основании данных по адсорбции на поверхности обычного трехмерного графита. Энтальпия адсорбции, равная ΔH° реакции (1), для любой молекулы А на поверхности графена на 10 % менее отрицательна, чем аналогичная величина на поверхности графита. Молекула, находящаяся на поверхности графита, связана с ней более сильно из-за взаимодействий с внутренними графеновыми слоями в кристаллической решетке (рис. 1б). Стандартные энтропии адсорбции на поверхности графена и графита можно считать одинаковыми.

2. Обозначим количество молей CCl_4 , адсорбированных на поверхности 1 г графена, буквой n . Найдите n при $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ бар, если при $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \cdot 10^{-5}$ бар на поверхности графита площадью 1 м^2 адсорбируется $2.0 \cdot 10^{-7}$ моль CCl_4 . При расчете считайте, что графен находится на поверхности твердой подложки и что взаимодействие CCl_4 с подложкой не изменяет энтальпии адсорбции CCl_4 на поверхности графена. В обоих случаях температура равна 293 К. ΔH° адсорбции CCl_4 на графите равна -35.1 кДж/моль.

Ваши расчеты:

$n(\text{CCl}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$

Пленки графена рассматриваются как перспективные детекторы газов. При адсорбции 10^9 частиц газа на 1 см^2 поверхности графена изменение электрического сопротивления слоя графена будет достаточно для детектирования этого газа в окружающей среде.

3. Определите минимальное содержание этана C_2H_6 в воздухе (в мольных %), которое может быть обнаружено с использованием описанного детектора при атмосферном давлении и $T = 293 \text{ К}$. Данные по адсорбции алканов на графите представлены на рис. 3. Считайте, что воздух не влияет на характеристики адсорбции этана на поверхности графена.

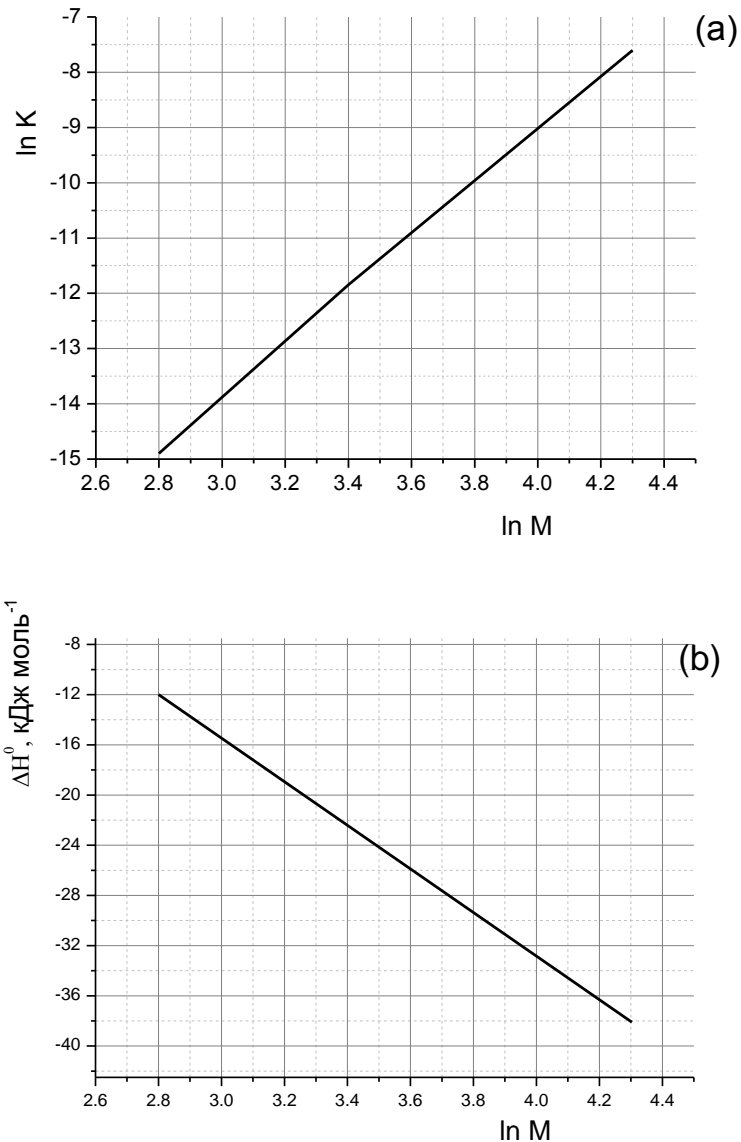


Рис. 3. Термодинамические характеристики адсорбции алканов на поверхности графита. (а) Зависимость $\ln K$ {моль \cdot м $^{-2}$ \cdot бар $^{-1}$ } от $\ln M$, где M – молярная масса алкана, г \cdot моль $^{-1}$; (б) зависимость ΔH^0 адсорбции от $\ln M$. В обоих случаях имеет место линейная зависимость

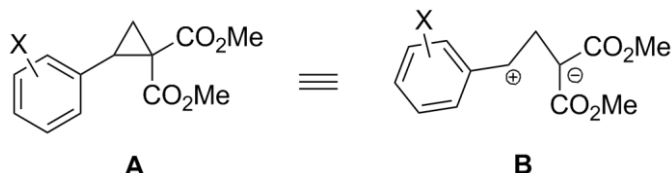
Ваши расчеты:

Содержание C_2H_6 = _____ мол.%

Задача 6. Циклопропаны (8 баллов)

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | Всего |
|--------|---|----|----|-------|
| Очки | 8 | 22 | 70 | 100 |

Циклопропаны, имеющие донорные и акцепторные заместители возле соседних атомов углерода (например, **A**), обладают высокой реакционной способностью подобно 1,3-диптериюну **B**.



Так, **A1** ($X = 4\text{-OMe}$) в катализируемой кислотами Льюиса реакции с 1,3-диметоксибензолом в качестве нуклеофильного агента претерпевает раскрытие трехчленного цикла с образованием соединения **C**.

1. Приведите структурную формулу соединения **C**.

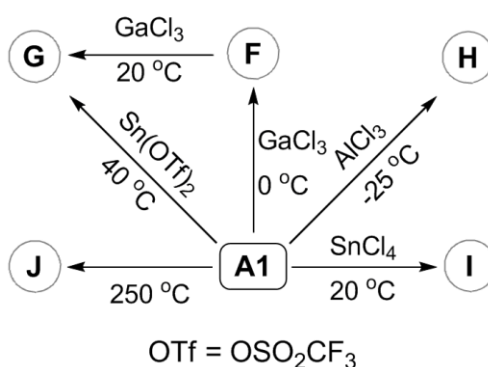
Структурная формула соединения **C**:

A1 может принимать участие в реакциях циклоприсоединения, аннелирования, олигомеризации и в других процессах. Например, реакция формального [3+2]-циклоприсоединения между **A1** и 4-метоксибензальдегидом приводит к образованию пятичленного цикла в составе соединения **D**. Декарбоксилирование всех карбоксильных групп в соединении **D** приводит к продукту **E** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$), причем молекула **E** обладает плоскостью симметрии.

2. Приведите стереохимические формулы **D** и **E**.

| D | E |
|----------|----------|
| | |

Кроме того, **A** может подвергаться различным превращениям при действии катализаторов в отсутствие других реагентов. Некоторые типичные реакции вещества **A1** приведены на схеме ниже.



Для того, чтобы установить структуры веществ **F-J**, был получен ряд физико-химических данных, некоторые из них приведены в таблице 1. Было найдено, что:

- F** и **G** имеют ту же молекулярную формулу, что и **A1**;
- G** образуется в качестве наиболее стабильного стереоизомера;
- H** и **I** являются структурными изомерами;
- H** образуется в качестве единственного диастереомера и обладает осью симметрии C_2 (то есть, после поворота на 180° молекула переходит сама в себя);
- I** является смесью двух диастереомеров;
- J** – производное нафталина.

В реакции, приводящей к **I**, одна молекула **A1** проявляет указанную выше реакционную способность (аналогичную **B**). Вторая молекула **A1** ведет себя иначе. Это можно показать на примере циклопропана **A2** (диметил-2-(3,4,5-триметоксифенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат; X в **A** = 3,4,5-(OMe)₃). Циклопропан **A2** обработали SnCl₄, что привело к образованию **K** в виде смеси двух диастереомеров. Изомер, который образуется в большем количестве (основной изомер), имеет центр симметрии. **A2** проявляет подобную реакционную способность в катализируемой Sn(OTf)₂ реакции с веществом **G**, приводящей к образованию соединения **L**.



Таблица 1. Информация о соединениях

| | Соотношение числа групп, содержащих водород | | | | | Эмпирическая формула |
|-----------|---|-----------------|-----------------|----|---------------|--|
| | Неароматические | | | | Ароматические | |
| | СН | СН ₂ | СН ₃ | ОН | | |
| A1 | 1 | 1 | 1+1+1 | 0 | 2+2 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| F | 1 | 1 | 1+1+1 | 0 | 2+2 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| G | 1+1+1 | 0 | 2+1 | 0 | 2+2 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| H | 1 | 1 | 1+1+1 | 0 | 2+2 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| I | 1+1+1 | 1+1 | 2+1+1+1+1 | 0 | 2+2+1+1+1 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| J | 0 | 0 | 1+1 | 1 | 1+1+1+1+1 | (C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n |
| K | 1+1 | 1 | 2+1+1+1 | 0 | 1 | (C ₁₆ H ₂₀ O ₇) _n |
| L | 1+1+1+1+1 | 1 | 2+2+1+1+1+1 | 0 | 2+2+1 | (C ₅ H ₆ O ₂) _n |

3. Приведите структурные формулы соединений **F-J, L** и основного изомера **K**

| | |
|----------|----------|
| F | G |
| H | I |

| | |
|----------|----------------------------|
| J | K (основной изомер) |
| L | |

Задача 7. Многоликая перманганатометрия (8 баллов)

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | | | | 4 | 5 | | Всего |
|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-------|
| | | | a | b | c | d | | a | b | |
| Оценка | 2 | 2 | 4 | 2 | 2 | 6 | 7 | 7 | 2 | 34 |

Для определения большого количества восстановителей может быть использовано перманганатометрическое титрование в щелочной среде, в ходе которого происходит восстановление перманганат-иона до манганат-иона.

1. Напишите ионное уравнение реакции, протекающей при титриметрическом определении концентрации формиат-ионов с помощью водного раствора перманганата, содержащего ~0.5 М NaOH.

Перманганатометрическое титрование в щелочной среде часто проводят в присутствии солей бария, что приводит к осаждению манганат-иона в форме $BaMnO_4$.

2. Какие побочные окислительно-восстановительные процессы с участием манганат-иона подавляются ведением солей бария? Приведите пример уравнения соответствующей реакции.

По 10.00 мл (V_{Mn}) 0.0400 М (c_{Mn}) раствора $KMnO_4$ поместили в три колбы **A**, **B** и **C**. В каждой из колб были проведены различные реакции.

3. В колбу **A** поместили раствор, содержащий неизвестное количество кротоновой (CA) кислоты $CH_3-CH=CH-COOH$ (m_{CA}), избыток щелочи и избыток нитрата бария. Реакционную смесь выдержали в течение 45 мин. Известно, что в условиях эксперимента каждая молекула кротоновой кислоты теряет 10 электронов. Молярная масса CA равна 86.09 г/моль.

а) Напишите суммарное ионное уравнение протекающей реакции

Далее в реакционную смесь добавили 8.00 мл (V_{CN}) 0.0100 М (c_{CN}) раствора цианида калия, что привело к следующей реакции:



Осадок отфильтровали, избыток цианида калия в фильтрате оттитровали 0.0050 М (c_{Ag}) раствором AgNO_3 до начала выпадения осадка. Учтите, что CN^- и CNO^- являются аналогами галогенид-ионов, но CNO^- образует растворимую соль с ионами серебра.

b) Приведите формулу комплекса, образующегося при первоначальном прибавлении Ag^+ к раствору цианида (до начала образования осадка)

c) Приведите формулу образующегося осадка

d) Рассчитайте массу кротоновой кислоты (в мг), если на титрование израсходовано 5.40 мл (V_{Ag}) раствора соли серебра

Ваши расчеты:

$$m_{\text{CA}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

4. Второй образец с другой концентрацией кротоновой кислоты поместили в колбу **В**, добавили избыток щелочи, но не добавляли соли бария. Добавили избыток KI (вместо цианида) в качестве восстановителя. Далее реакцию смесь подкислили, и выделившийся иод оттитровали с помощью 0.1000 M (c_S) раствора тиосульфата. Объем затраченного титранта составил 4.90 мл (V_{S1}). Рассчитайте массу кротоновой кислоты (в мг).

Ваши расчеты:

$$m_{\text{CA}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

5. В колбу С добавили образец, содержащий олово(II), и создали слабощелочную среду. В ходе реакции олово(II) количественно окислилось до $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, а при восстановлении перманганат-иона образовался осадок. Этот осадок отделили, промыли, высушили при 250°C и взвесили. Масса высушенного осадка ($m_{\text{осад}}$), представляющего собой бинарное соединение Mn_xO_y , составила 28.6 мг. Затем высушенный осадок растворили в H_2SO_4 в присутствии избытка иодида калия. Выделившийся иод оттитровали с помощью 0.1000 М раствора тиосульфата. На титрование было затрачено 2.50 мл (V_{S_2}) раствора титранта.

а) Определите x и y . Напишите уравнение реакции осаждения

$x =$ _____

$y =$ _____

Реакция:

б) Рассчитайте массу олова в образце (в мг)

Расчеты:

Масса олова _____

Задача 8. Необычная жизнь архей (8 баллов)

| Вопрос | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | | Всего |
|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-------|
| | | | | | | | | | a | b | |
| Оценка | 2 | 7 | 3 | 8 | 4 | 4 | 5 | 4 | 3 | 5 | 45 |

Археи (или археобактерии) – одноклеточные микроорганизмы, существенно отличающиеся от бактерий и эукариотов на молекулярном уровне.

Ферментативная реакция метиламина с водой является основным источником энергии для некоторых архей. В одном из экспериментов штамм архей культивировали при pH 7 в анаэробных (бескислородных) условиях в питательной среде, содержащей в качестве единственного источника энергии $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$. Образовавшийся над археями газ был отобран и проанализирован. Было обнаружено, что собранный газ содержит два вещества **A** и **B** в молярном соотношении 1.00:3.00 соответственно, а его относительная плотность по H_2 равна 12.0.

1. Рассчитайте объёмные доли (в %) веществ **A** и **B** в газовой смеси.

| |
|--|
| <p>Расчеты:</p> <p>Объёмная доля A = _____ Объёмная доля B = _____</p> |
|--|

2. Определите вещества **A** и **B**, учитывая, что они не содержат N.

| | |
|---------------|----------|
| Ваши расчёты: | |
| A | B |

3. На основании приведенных экспериментальных данных запишите уравнение ферментативной реакции метиламина с водой. Для всех участников реакции приводите формулу частицы, содержание которой в данных условиях максимально.

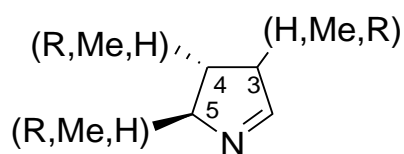
| |
|--|
| |
|--|

Известно, что на первой стадии L-лизин превращается в структурный изомер (α -аминокислоту **C**), вещество **D** содержит пептидную связь, а **E** – формильную группу $-\text{CH}=\text{O}$. Все коэффициенты в уравнениях реакций в приведённой выше схеме равны 1.

5. Приведите молекулярные формулы **C**, **D** и **E**. Среди перечисленных ниже типов реакций отметьте **только один**, катализируемый ферментом E_3 .

| | | |
|---|---|---|
| Ваши расчёты: | | |
| C | D | E |
| <input type="checkbox"/> Окислительное дезаминирование; <input type="checkbox"/> Декарбоксилирование; <input type="checkbox"/> Межмолекулярное дезаминирование; <input type="checkbox"/> Гидроксилирование; <input type="checkbox"/> Гидролиз пептидной связи | | |

Молекула **X** содержит фрагмент:



R – крупный заместитель ($M > 100$ г/моль). 3-й атом углерода не является асимметрическим, а 4-й и 5-й атомы углерода являются хиральными центрами. Все атомы углерода в цикле связаны по крайней мере с одним атомом водорода. Каждый заместитель (H, Me и R) встречается только один раз.

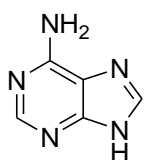
6. Определите положения заместителей H, Me и R.

Ваши рассуждения и формула:

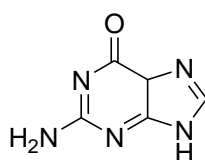
7. Изобразите стереохимические формулы веществ **C** и **X**. Учтите, что при получении **X** из **C** не происходит изменения конфигурации асимметрических центров. Определите и отметьте абсолютную (R/S) конфигурацию всех стереоцентров в **X**.

| C | X |
|---|---|
| | |

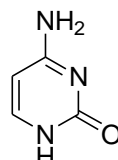
Только один кодон отвечает за включение остатка аминокислоты **X** в белки архей. Азотистые основания, образующие этот кодон, в сумме содержат 2 экзоциклические аминогруппы и 3 экзоциклических атома кислорода.



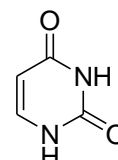
аденин



гуанин



цитозин



урацил

8. Определите нуклеотидный состав кодона, кодирующего **X**, и заполните приведённую ниже таблицу. **Отметьте только одну ячейку в каждой строке.**

| | | | |
|--|--|--|--|
| | | | |
|--|--|--|--|

(a) Кодоны РНК для двадцати аминокислот

| | | Вторая буква | | | | |
|----------|--|--------------|----------|----------|----------|----------|
| | | U | C | A | G | |
| U | | Phe | Ser | Tyr | Cys | U |
| | | Phe | Ser | Tyr | Cys | C |
| | | Leu | Ser | STOP | STOP | A |
| | | Leu | Ser | STOP | Trp | G |
| C | | Leu | Pro | His | Arg | U |
| | | Leu | Pro | His | Arg | C |
| | | Leu | Pro | Gln | Arg | A |
| | | Leu | Pro | Gln | Arg | G |
| A | | Ile | Thr | Asn | Ser | U |
| | | Ile | Thr | Asn | Ser | C |
| | | Ile | Thr | Lys | Arg | A |
| | | Met(start) | Thr | Lys | Arg | G |
| G | | Val | Ala | Asp | Gly | U |
| | | Val | Ala | Asp | Gly | C |
| | | Val | Ala | Glu | Gly | A |
| | | Val | Ala | Glu | Gly | G |

Третья буква

Обозначения аминокислот:

Ala = аланин

Arg = аргинин

Asn = аспарагин

Asp = аспарагиновая кислота

Cys = цистеин

Glu = глутаминовая кислота

Gln = глутамин

Gly = глицин

His = гистидин

Ile = изолейцин

Leu = лейцин

Lys = лизин

Met = метионин

Phe = фенилаланин

Pro = пролин

Ser = серин

Thr = треонин

Trp = триптофан

Tyr = тирозин

Val = валин

| Group | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| Period | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 H 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4.0026 | |
| 2 | 3 Li 6.94 | 4 Be 9.0122 | | | | | | | | | | | 5 B 10.81 | 6 C 12.011 | 7 N 14.007 | 8 O 15.999 | 9 F 18.998 | 10 Ne 20.180 | |
| 3 | 11 Na 22.990 | 12 Mg 24.305 | | | | | | | | | | | 13 Al 26.982 | 14 Si 28.085 | 15 P 30.974 | 16 S 32.06 | 17 Cl 35.45 | 18 Ar 39.948 | |
| 4 | 19 K 39.098 | 20 Ca 40.078 | 21 Sc 44.956 | 22 Ti 47.867 | 23 V 50.942 | 24 Cr 51.996 | 25 Mn 54.938 | 26 Fe 55.845 | 27 Co 58.933 | 28 Ni 58.693 | 29 Cu 63.546 | 30 Zn 65.38 | 31 Ga 69.723 | 32 Ge 72.63 | 33 As 74.922 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.904 | 36 Kr 83.798 | |
| 5 | 37 Rb 85.468 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.906 | 40 Zr 91.224 | 41 Nb 92.906 | 42 Mo 95.96 | 43 Tc [97.91] | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.91 | 46 Pd 106.42 | 47 Ag 107.87 | 48 Cd 112.41 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118.71 | 51 Sb 121.76 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.90 | 54 Xe 131.29 | |
| 6 | 55 Cs 132.91 | 56 Ba 137.33 | * 71 Lu 174.97 | 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.95 | 74 W 183.84 | 75 Re 186.21 | 76 Os 190.23 | 77 Ir 192.22 | 78 Pt 195.08 | 79 Au 196.97 | 80 Hg 200.59 | 81 Tl 204.38 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 208.98 | 84 Po [208.98] | 85 At [209.99] | 86 Rn [222.02] | |
| 7 | 87 Fr [223.02] | 88 Ra [226.03] | ** 103 Lr [262.11] | 104 Rf [265.12] | 105 Db [268.13] | 106 Sg [271.13] | 107 Bh [270] | 108 Hs [277.15] | 109 Mt [276.15] | 110 Ds [281.16] | 111 Rg [280.16] | 112 Cn [285.17] | 113 Uut [284.18] | 114 Fl [289.19] | 115 Uup [288.19] | 116 Lv [293] | 117 Uus [294] | 118 Uuo [294] | |
| | *Lanthanoids | | * 57 La 138.91 | 58 Ce 140.12 | 59 Pr 140.91 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm [144.91] | 62 Sm 150.36 | 63 Eu 151.96 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.93 | 66 Dy 162.50 | 67 Ho 164.93 | 68 Er 167.26 | 69 Tm 168.93 | 70 Yb 173.05 | | | |
| | **Actinoids | | ** 89 Ac [227.03] | 90 Th 232.04 | 91 Pa 231.04 | 92 U 238.03 | 93 Np [237.05] | 94 Pu [244.06] | 95 Am [243.06] | 96 Cm [247.07] | 97 Bk [247.07] | 98 Cf [251.08] | 99 Es [252.08] | 100 Fm [257.10] | 101 Md [268.10] | 102 No [269.10] | | | |