Задание 1. Аналитическая кинетика

В сложных механизмах в кинетике широко используется термин «лимитирующая стадия», и известно что в последовательных реакциях лимитирующей стадией является самая медленная. Есть интересная схема реакции:

$$\mathsf{A} + \mathsf{RNH_2} \xrightarrow{k_1} \mathsf{S} \underset{}{\overset{K_1,}{\rightleftharpoons}} \mathsf{T} \underset{\mathsf{H^+}}{\overset{K_2,\mathsf{H^+}}{\rightleftharpoons}} \mathsf{TH^+} \xrightarrow{k_2} \mathsf{PH^+} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} \mathsf{P}$$

Для упрощения схемы выше, ее заменяют на схему:

$$\mathsf{A} \xrightarrow{k_3(H+)} \mathsf{T_0} \xrightarrow{k_4(H+)} \mathsf{P}$$

T_0 представляет собой смесь T и TH^+:

$$[\mathsf{T_0}] = [\mathsf{T}] + [\mathsf{TH^+}]$$

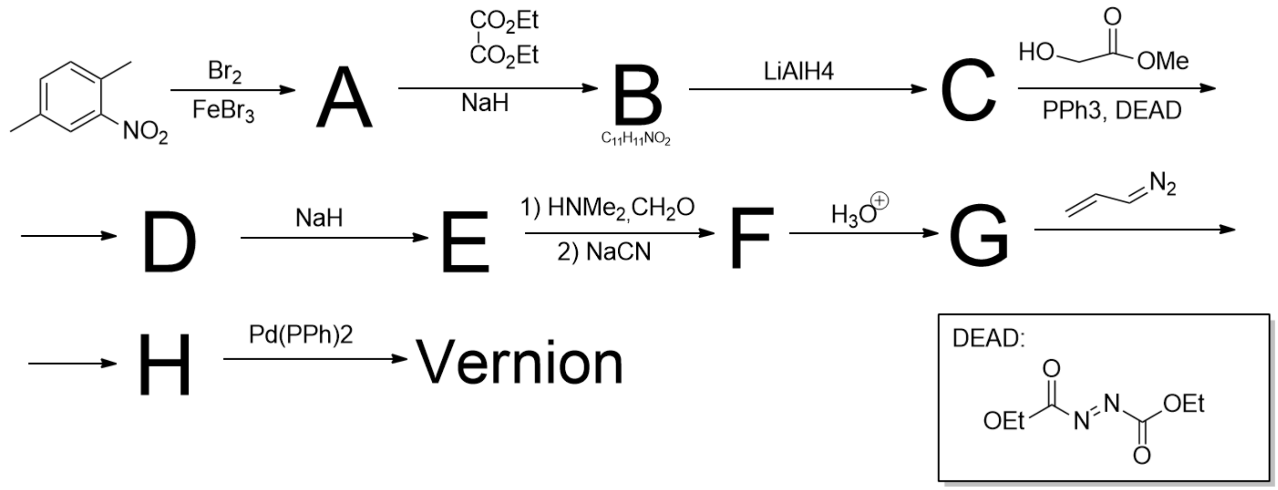
$k(\mathsf{H^+})$ означает что константа зависит от концентраций водорода. $k_3 = k_1[\mathsf{RNH_2}]$, а k_4 определяется условием $k_4[\mathsf{T_0}] = k_2[\mathsf{TH^+}]$.

(1) Какая стадия является лимитирующей при низком pH? При высоком pH? Запишите уравнения соответствующих стадий (4 балл)

(2) Определите значение pH при максимуме скорости, если при ней наблюдается условие $k_3(\mathsf{H_{max}}^+) = k_4(\mathsf{H_{max}}^+)((Ka(\mathsf{RNH_3}^+) = 5 \cdot 10^{-}5), k_2/k_1 = 10^5, K_2 = 0,1,$ а также общая концентрация $\mathsf{RNH_2}$ в растворе равна 1M
(8 балл)

Задание 2. Вернион

Асель, исследующая редкие болезни, столкнулась с случаем хронического смеха у пациента. Её исследования привели к созданию лекарства, способного контролировать смех и восстанавливать нормальное состояние. Открытие "Верниона"не только излечило больного, но и проложило путь к лечению других неврологических расстройств. Рассмотрим синтез Верниона на всеме ниже:



Примечание:

- Стадия A в B является синтезом индола Райссерта. В данной стадии амино группа и кето группа создают индол
- Стадии A в B, D в E, H в Vernion включают в себя образования циклов
- В стадии H в Vernion происходит образование связи между двумя sp^2 углеродами и уходит HBr

Вопросы: Расшифруйте структуры A-H и Vernion (12 балл)

Задание 3. Не буду утруждать себя доказательством...

Квантовая химия - очень сложный раздел химии, требующий сложного математического аппарата. Давайте попробуем рассмотреть белее простой концептуальный пример - потенциальную бесконечную яму.

Представьте объект, находящийся и перемещающийся в ящике, он никак не может выйти за стенки (в нашем случае – точки потенциального барьера), а следовательно потенциал $U(x) = 0$ в определенном интервале точек барьера $x \in \left[-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right]$, а в остальных случаях $U(x) = \infty$, из этого следует, что $\psi(x) = 0$, для $x \notin \left(-\frac{a}{2}; \frac{a}{2}\right)$.

Теперь нужно рассмотреть стационарное уравнение Шредингера, т.е. не зависящее от времени:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''_{(x)} = E\psi(x) - U(x)\psi(x)$$

Т.к. $U(x) = 0$ в нашем интервале, то для него справедливо:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\psi''_{(x)} + \ E\psi(x) = 0$$

Вероятно Вы могли встречаться с подобными уравнениями на уроках физики, но видели их в другой форме:

$$\psi(x) = A\sin(Kx) + B\cos(Kx)$$

Да, эти уравнения очень похожи на уравнения колебаний.

1. Запишите 2 варианта записи волновой функции (собственные ψ-функции) при $(A = 0,\ B \neq 0)$ и $(A \neq 0,\ B = 0)$.

2. Определите K для каждой собственной функции.

3. Используя условие нормировки найдите A и B.

   Подсказки:

$$\cos(x) = a; \quad x = \pm \arccos(a) + 2\pi k, k \in \mathbb{Z}$$

$$\sin(x) = a; \quad x = (-1)^k \arcsin(a) + \pi k, k \in \mathbb{Z}$$

   Условие нормировки, где V - вся область интегрирования:

$$\int_V \psi^2 dx = 1$$

$$\int \sin^2(kx) dx = \frac{2k - \sin(2kx)}{4k} + C$$

$$\int \cos^2(kx) dx = \frac{2kx + \sin(2kx)}{4k} + C$$

Задание 4. Плакать охота

$f(x, y) = 2x + 3y.$

Для таких функций используют термин *частная производная* – это производная функции по одной из переменных, а другая переменная принимается постоянной(константой). Частная производная по x обозначается так: $\left(\dfrac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y$

(1) Найдите частную производную по x и по y следующей функции:

$$f(x, y) = \left(2x^2 + 3\right)^2 \cdot \ln\left(\frac{1}{y - 5}\right)$$

(2) Докажите, что $\left(\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x\right)_y$, на примере функции из 1-го пункта.

Если для функции с одной переменной мы можем определить дифференциал вот так $df(x) = f'(x)\,dx$, мы также можем определить **полный дифференциал** для функции с двумя переменными:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x dy$$

(3) Как будет выглядеть полный дифференциал для функции с тремя переменными, $f(x, y, z)$? Найдите полный дифференциал функций $f(x, y) = 5x^2 + \sqrt{6y^2}$, и $f(x, y, z) = 2x + 3y^2 + 4z^3$

(4) Используя первый и второй законы термодинамики, напишите основное уравнение термодинамики ($dU = ...$). *Подсказка: представьте будто процесс обратимый.*

(5) На основании полученного уравнения, напишите выражение для полного дифференциала внутренней энергии.

(6) Используя то, что получилось в 4-ом и 5-ом пунктах, получите, с помощью правила из 2-го пункта, выражение, связывающее две частные производные. Получилось *первое соотношение Максвелла.*

(7) Точно так же, найдите соотношения Максвелла с помощью следующих выражений:

Выражение	Соотношение Максвелла
$dH = TdS + Vdp$	
$dF = -pdV - SdT$	
$dG = Vdp - SdT$	

где $H-$ энтальпия, $T-$ температурк, $S-$ энтропия, $V-$ объем, $p-$ давление, $F-$ энергия Гельмгольца, $G-$ энергия Гиббса.

(8) Используя любое из соотношений, покажите что энтропия идеального газа, при постоянной температуре, линейно зависит от $\ln V$.

Подсказка: используйте уравнение идеального газа. Вам, также понадобится взять табличный интеграл.

За каждый пункт по 1.5 балла.

Для тех, кто забыл:

$$(x^n)' = nx^{n-1}$$

$$(\ln x)' = \frac{1}{x}$$

$$(u(v(x)))' = u'(v(x)) \cdot v'(x)$$