

Задание 1. Хватит интегрировать!

Помимо математического анализа, алгебры и геометрии в математике существуют и другие интересные разделы, один из таких – теория графов. Самой знаменитой задачей на графы является задача Эйлера – старинная математическая задача, в которой спрашивалось, как можно пройти по всем семи мостам центра старого Кёнигсберга, не проходя ни по одному из них дважды.



Перечертим мосты в виде обычного графа, где A, B, C, D являются вершинами графа, а линии их соединяющие называются ребрами.

Степенью вершины является число ребер, соединенных с данной точкой, так, например, степень вершины B равна 5, а для C – 3.

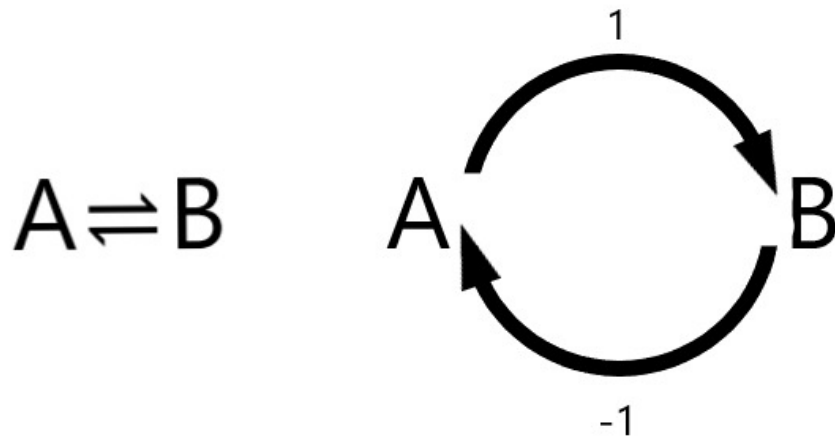
Весом ребра графа (в случае маршрутов/карт) могут быть длина пути или время прохождения данной дороги, а в случае молекул – длины связей.

Также возможно определить число ребер графа (R), как половину суммы всех степеней вершин:

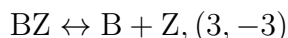
$$R = \frac{1}{2}(5 + 3 + 3 + 3) = 7$$

- (1) Рассмотрите молекулы аммиака, углекислого газа и угарного газа как графы, рассчитайте степень вершины каждого атома и по этим данным найдите число связей в каждой молекуле. (1.5 балл)

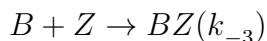
Графы могут использоваться для описания кинетики химических реакций. Так для реакции:



- (2) Начертите граф для представленного ниже механизма и соответственно подпишите каждую стрелку соответствующим числом: 1, 2, 3, -1, -2, -3. В вершины графа запишите только промежуточные состояния и катализатор (Z), итого у вас должно получиться 3 вершины: (0.5 балл)



- (3) Запишите скорости реакций, используя константы скорости (итого у вас должно получиться 6 уравнений). (1.5 балл)
- (4) Запишите веса каждого ребра графа (b_1), т.е. уберем концентрации переходных состояний и катализатора из уравнений скоростей реакции, например:



$$b_{-3} = k_{-3} [B]$$

(1.5 балл)

Для каждой вершины можно найти базовый определитель (B_1). Базовый определитель графа (с базой в данной вершине) - совокупность всех возможных путей, направленных к базе так, чтобы каждое, по возможности, проходило через все вершины. Т.е. для вершины AZ это будут пути «1 и -2», «3 и 1» и «-3 и -2», тогда найдем B для каждой вершины – перемножив веса соответствующих ребер:

$$\begin{aligned}
 B_{Z,1} &= b_2 b_3 & B_{Z,2} &= b_3 b_{-1} & B_{Z,3} &= b_{-2} b_{-1} \\
 B_{AZ,1} &= b_1 b_3 & B_{AZ,2} &= b_1 b_{-2} & B_{AZ,3} &= b_{-3} b_{-2} \\
 B_{BZ,1} &= b_1 b_2 & B_{BZ,2} &= b_2 b_{-3} & B_{BZ,3} &= b_{-1} b_{-3}
 \end{aligned}$$

Итоговый вес узлов:

$$\begin{aligned}
 Z : \quad B_Z &= B_{Z,1} + B_{Z,2} + B_{Z,3} \\
 AZ : \quad B_{AZ} &= B_{AZ,1} + B_{AZ,2} + B_{AZ,3} \\
 BZ : \quad B_{BZ} &= B_{BZ,1} + B_{BZ,2} + B_{BZ,3}
 \end{aligned}$$

Итоговый вес графа:

$$B = B_{AZ} + B_{BZ} + B_Z$$

- (5) Запишите скорость образования вещества В, а затем преобразуйте уравнение с учетом весов графа: (3 балл)

$$\frac{d[B]}{dt} = \dots$$

Для решения задач используется формула Мэсона, подходящая для нахождения концентрации вещества:

$$[x] = \frac{B_x}{B}$$

- (6) Выведите конечное уравнение (из пункта 5) используя формулу Мэсона. (4 балл)

Задание 2. Селективность карбониллов

Химия карбонильных соединений на первый взгляд проста, но, если взглянуть поглубже, то можно увидеть всю тонкость и изящность их реакционной способности. Правильные условия могут полностью менять получаемый продукт.

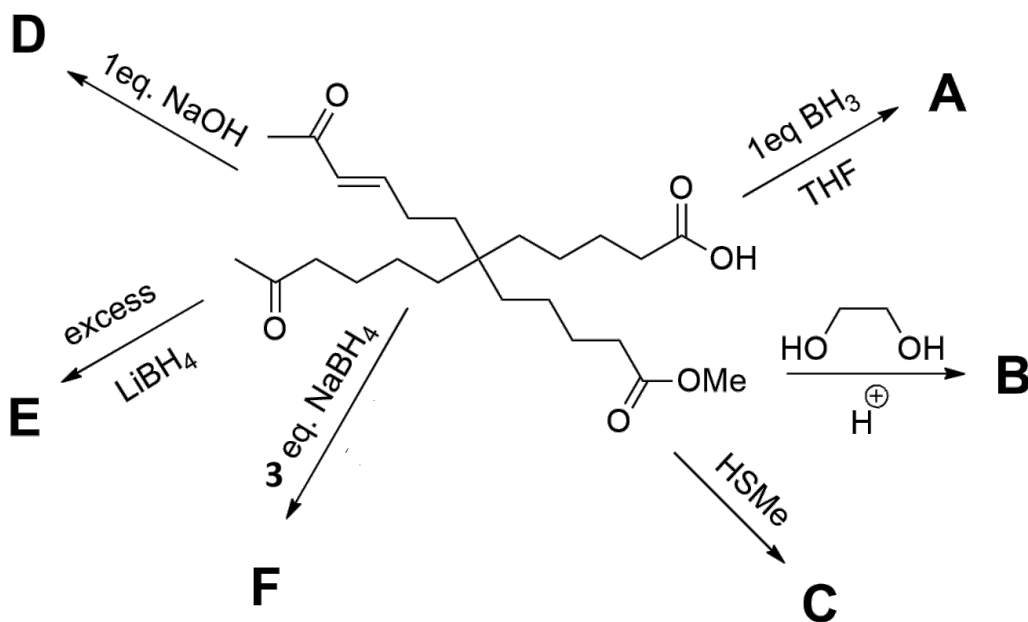


Рис. 1. Селективность карбониллов

Вопросы:

- (1) Определите продукты А, В, С, D, E, F. (12 балл)

Задание 3. Что за биох....

ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) представляет собой молекулу, содержащую генетическую информацию организма. Её структура состоит из двух спиралевидных цепей, составленных из нуклеотидов. Эти нуклеотиды содержат азотистые основания (аденин, тимин, гуанин, цитозин), дезоксирибозу (сахар) и фосфатную группу. Одной из особенностей ДНК состоит в том, что оно может образовывать двухцепочечные структуры, состоящие из

нуклеотидов. Причиной тому является способность ДНК образовывать комплементарные связи между азотистыми основаниями.

- (1) Есть нуклеотидная последовательность одной цепи двухспиральной ДНК 5'-GGATTTTGTCCACAATCA-3'. Какой является последовательность комплементарной цепи?) (1 балл)
- (2) В ДНК определенной клетки бактерии, 13% из всех нуклеотидов является аденин. Найдите процентные содержания остальных азотистых оснований. (3 балл)
- (3) Сколько возможных нуклеотидных последовательностей можно создать для двухспиральной ДНК с общим количеством азотистых оснований равному N . (4 балл)
- (4) Репликация ДНК - это процесс копирования ДНК перед делением клетки. Этот важный биологический процесс обеспечивает передачу генетической информации от одной клетки к другой с высокой точностью. Скорость репликации ДНК в репликационной вилке примерно 100 нуклеотидов в секунду в клетке человека. Каково минимальное число источников (origins) репликации должно иметь клетка человека, если он будет реплицировать свою ДНК каждые 24 часа? Вспомните, что клетка человека содержит две копии человеческого генома, один унаследованный от отца, а другой от матери, каждая содержащая $3 \cdot 10^9$ нуклеотидных пар. Учтите, что каждый источник (origin) выпускает 2 ДНК полимеразы. (4 балл)

Задание 4. Свинец... дубль два

Металл **А** впервые был открыт в 1778 году шведским химиком Карлом Шееле. Этот металл известен с древности, ведь самый распространенный его минерал **С** (структура показана в рис.1.) в древности путали с минералом свинца галенитом (структура показана в рис.2.) из-за их внешней схожести. По этой причине название этого минерала с древнегреческого переводится как "свинец".

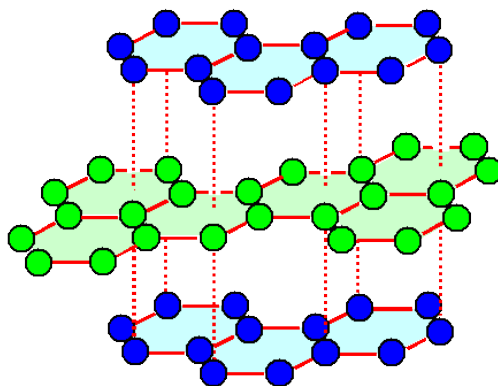


Рис.1.

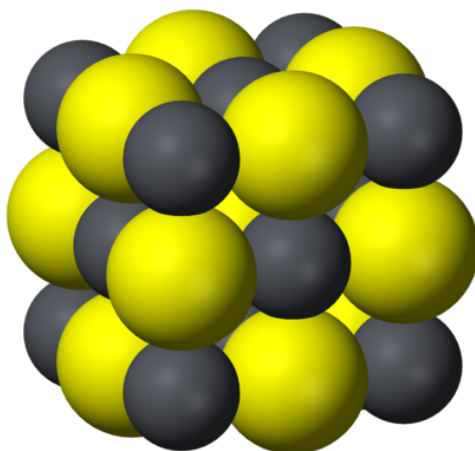


Рис.2.

Жёлтые - Pb, Чёрные - В

1. Определите металл **A**, идеализированную формулу минерала **C** и Галенита, а также название минерала **C**. Если **C** имеет плотность 5г/см^3 и параметры решётки $a = b = 0,316\text{нм}$, $c = 1,229\text{нм}$; Галенит имеет плотность $7,6\text{г/см}^3$ и параметры решётки $a = b = c = 0,5936\text{нм}$.

1) При сжигании (450°C) минерала Галенит образуется газ и красно-оранжевое вещество **D** имеющее название свинцовый сурик.

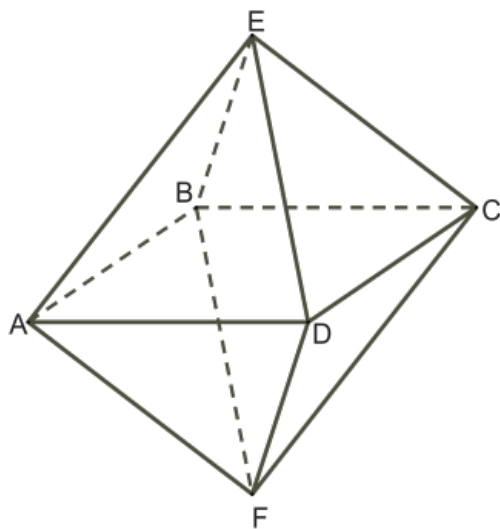
2) При сжигании минерала **C** образуется газ и вещество **E**.

2. Напишите уравнения реакций и формулы веществ **D** и **E**. Если **D**-смешанный оксид с +2 и +4 валентностями свинца в соотношении 2:1, при сжигании **C** металл окисляется полностью.

В природе встречается коллекционный восково-жёлтый минерал Вульфенит, содержащий в себе оба металла - Pb и **A**.

3. Определите идеализированную формулу данного минерала, если молекулярная масса его идеализированной формулы равна $367,16\text{ г/моль}$.

Структура некого жёлтого хлорида металла **A** имеет полимерное строение состоящее из октаэдрических каркасов, на каждой вершине которого находится атом металла **A**. В нём на каждой грани и из каждой вершины находятся атомы хлора. При этом четыре из шести атомов хлора связанных с вершинами в одной плоскости являются мостиковыми и связывают каркасы между собой. Если данный хлорид добавить в концентрированную соляную кислоту, то полимерная структура рушиться на отдельные симметричные анионные октаэдрические кластерные структуры (вещество **F**) на каждой грани и из каждой вершины есть атомы хлора. Если к веществу **F** добавить концентрированный раствор йодоводорода, то слабосвязанные атомы хлора заменяются на атомы йода (вещество **G**).



Октаэдр, А - F вершины

4. Определите о каком хлориде металла **A** говорится. Найдите вещества **F** и **G**. Нарисуйте структуру аниона **F**.

Если добавить вещество **E** к воде образуется некая кислота **H**, если через неё пропустить аммиак и поддерживать $\text{pH} = 9$ через буферный раствор образуется соль **I**. При выпаривании раствора соли **I**, она теряет аммиак и образует белый порошок кристаллогидрата **J** через семикратное сшивание анионов **I** с изменением координации металлов **A** и без изменения степени окисления (реакция 1). Если нагревать это вещество, то со временем оно теряет кристаллизационную воду (5.83% от общей массы). При образовании **J** промежуточным соединением является вещество **K**, которое образуется через однократное сшивание двух анионов **I** через одну вершину.

5. Найдите молекулярную формулу **I** и **J**. Нарисуйте структуру **K**. Напишите уравнения реакции 1.

В некоторых соединениях металла **A** имеются уникальные *delta* связи образованные d орбиталями металла **A**. Одно из таких соединений **M** образуется при добавлении сульфата металла **A** к ацетату натрия.

6. Определите молекулярную формулу и структуру **M**, если металлы **A** в этом соединении находятся в октаэдрических окружениях и массовая доля кислорода равна 34.4878%. Нарисуйте энергетическую МО диаграмму связи **A-A**.
(За каждый пункт по 2 балла)