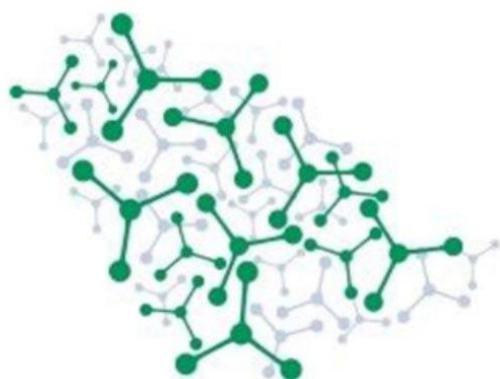


Фамилия \_\_\_\_\_

# 56-я Международная химическая Олимпиада



56<sup>TH</sup> IChO International  
Chemistry Olympiad  
Saudi Arabia 2024

## Отборочный теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
16 июня 2024 г.

Фамилия \_\_\_\_\_

## Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит **9 задач** с листами ответов и занимает **45 страниц**.
- Максимально возможная сумма баллов – **60**.
- На выполнение заданий Вам отводится **5 часов**.
- Начинайте работу после команды «Старт».
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами.
- На рабочем месте могут присутствовать только листы, на которых Вы выполняете задание, ручки, линейка, калькулятор, вода, шоколадка. Запрещены любые электронные устройства.
- **Записывайте решение только в листы ответов. Обратную сторону листов с заданиями можно использовать в качестве черновика. Черновики не оцениваются.**
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп». Если Вы не прекратите писать в течение 1 минуты, Ваш результат за всю олимпиаду будет аннулирован.

Желаем Вам удачи!

Фамилия \_\_\_\_\_

## Периодическая таблица

1												18					
1 H 1.008												2 He 4.003					
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Фамилия \_\_\_\_\_

### Физические константы, формулы и уравнения

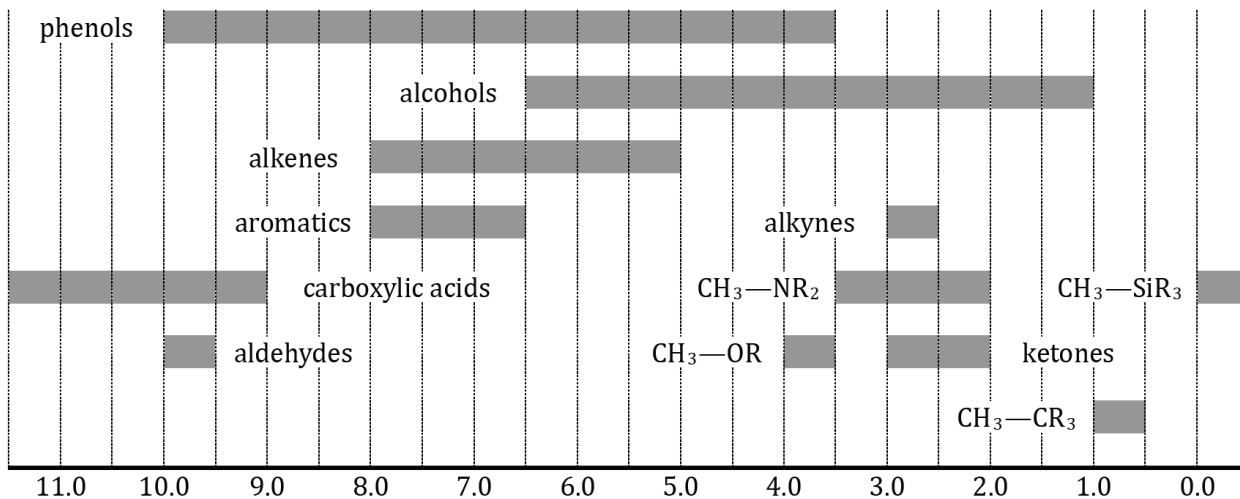
Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартное давление	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Ноль по шкале Цельсия	273.15 К
Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Ионное произведение воды	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Связь константы равновесия с энергией Гиббса	$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Связь $K_p$ и $K_c$	$K_p = K_c \left(\frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta\nu}$
Зависимость концентрации от времени	0-й порядок: $C(t) = C(0) - kt$
	1-й порядок: $\ln C(t) = \ln C(0) - kt$
	2-й порядок: $1/C(t) = 1/C(0) + kt$
Уравнение Гендерсона-Хассельбальха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Уравнение Аррениуса	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Фамилия \_\_\_\_\_

## Спектроскопия ЯМР

$^1\text{H}$  NMR

### Chemical shifts of hydrogen (in ppm /TMS)



### Константы спин-спинового взаимодействия

Structural Type	J (Hz)	Structural Type	J (Hz)
$\text{H}-\text{C}-(\text{C})_n-\text{C}-\text{H}$	0 (unless in a rigid ideal orientation)		12 to 18
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$	6 to 8		7 to 12
	5 to 7		0.5 to 3
	2 to 12 (depends on dihedral angle and the nature of X and Y)		3 to 11 (depends on dihedral angle)
	0.5 to 3	$-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2 to 3
	12 to 15 (must be diastereotopic)		o 6 to 9 m 1 to 3 p 0 to 1

Фамилия \_\_\_\_\_

### Список задач

Название	Баллы
1. Инверсия орбиталей	7
2. Равновесие разложения при различных условиях	6
3. Русский аналог берлинской лазури	5
4. Полный синтез макродиактона	7
5. Кислотно-основное титрование	7
6. Кинетика окисления спиртов и тиолов дихроматом	7
7. "Хранители" и проводники	7
8. Полимеры	7
9. Трехстадийная схема ферментативных реакций	7
	<b>Всего – 60</b>

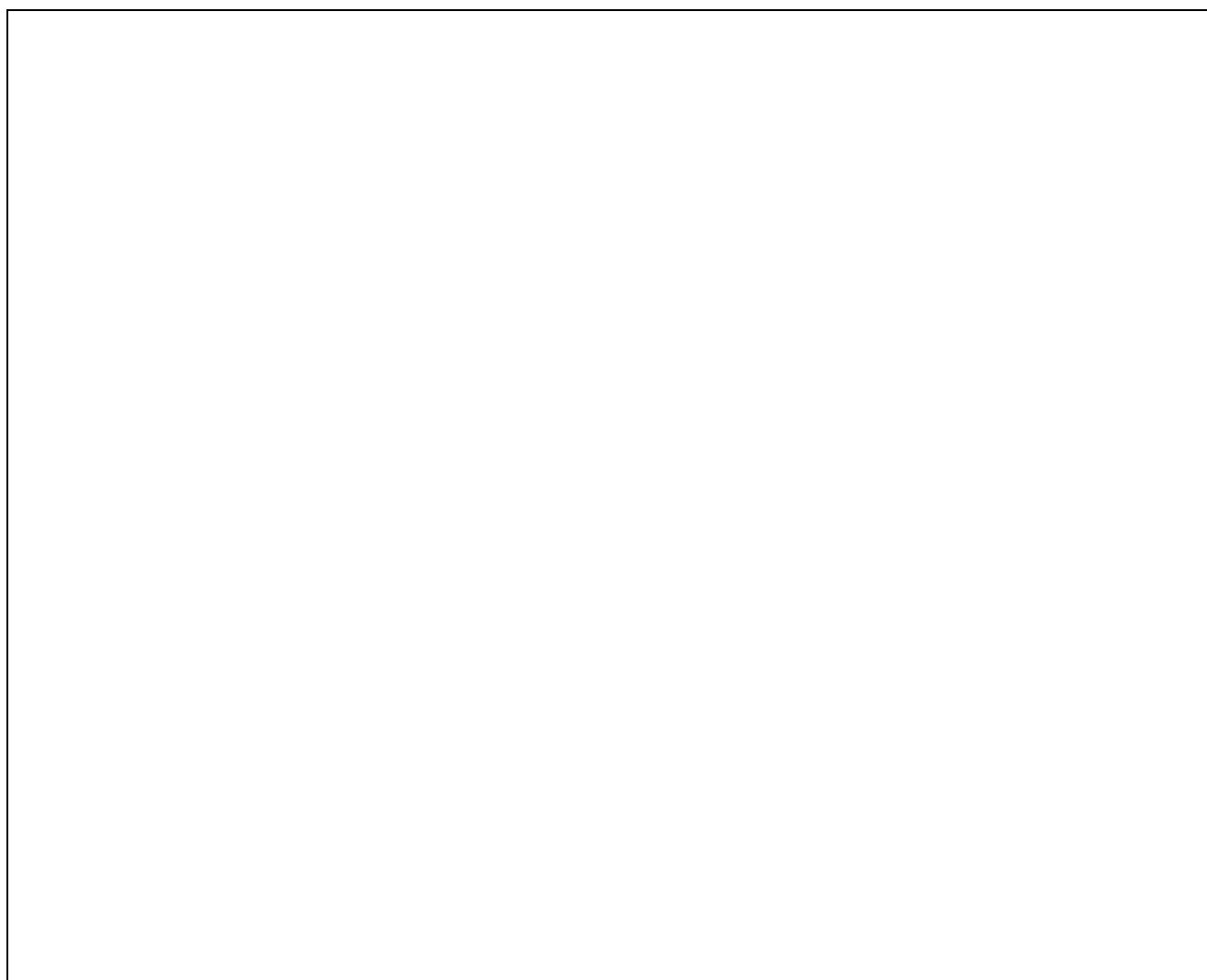
Фамилия \_\_\_\_\_

**Задача 1. Инверсия орбиталей (7 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	2	1.5	1	1	2	1.5	1	10
Оценка								

Относительное положение молекулярных орбиталей по энергии определяет порядок их заполнения электронами. В некоторых случаях ожидаемый порядок орбиталей может нарушаться, что существенно влияет на распределение электронов в молекуле и химические свойства. Инверсия орбиталей характерна для двухатомных молекул первой половины 2-го периода вследствие взаимодействия близких по энергии и симметрии  $2s$  и  $2p$  орбиталей.

1. Изобразите диаграмму молекулярных орбиталей для биядерной молекулы  $B_2$ . Подпишите симметрию каждой молекулярной орбитали, укажите разрыхляющие орбитали, заполните диаграмму электронами. Определите ожидаемый порядок связи в молекуле.



2. В некоторых боридов можно встретить дискретные анионы  $B_2^{2-}$ . Сравните длину связи и первую энергию ионизации в дианионе и в нейтральной молекуле бора.

Фамилия \_\_\_\_\_

Относительно недавно инверсия орбиталей металла и лигандов была изучена и для комплексов переходных металлов. Основной причиной изменения порядка орбиталей при этом является относительно высокая энергия граничных орбиталей лигандов по сравнению с граничными орбиталями металла.

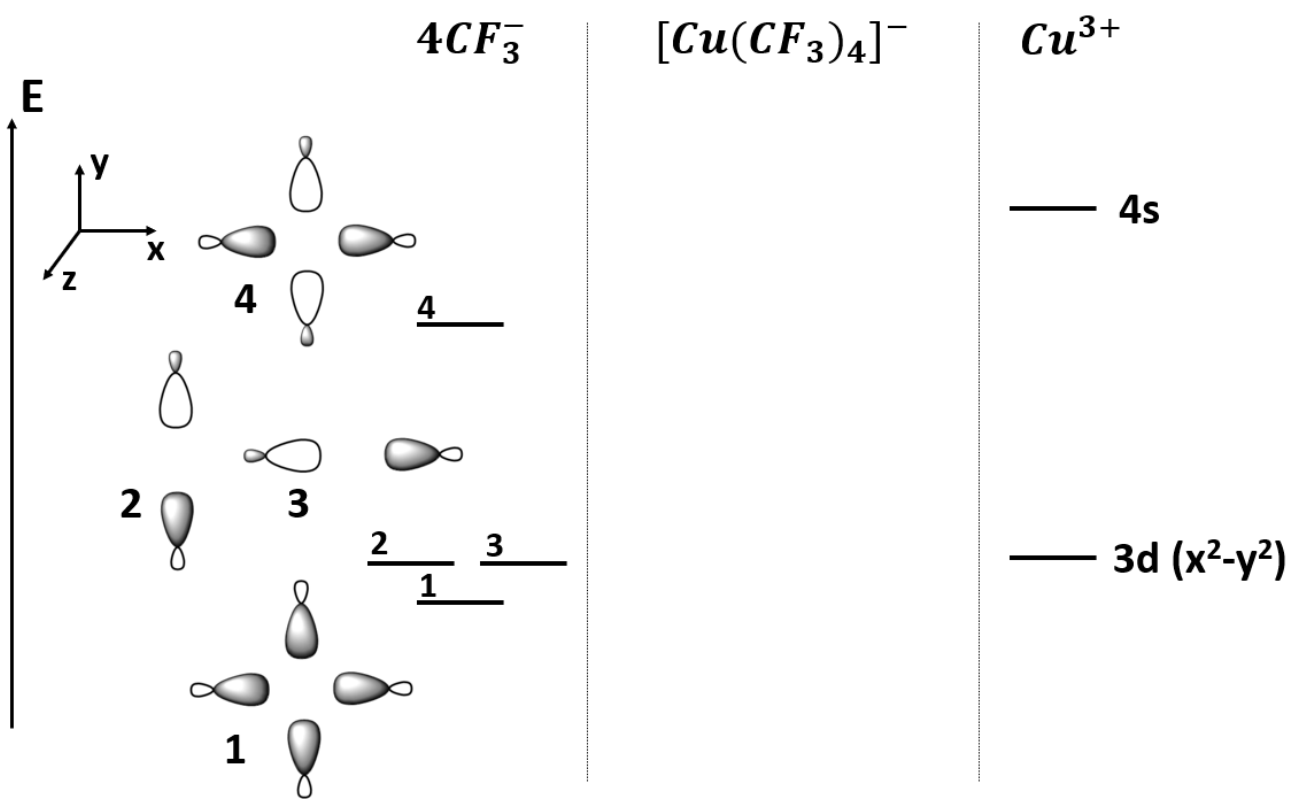
В работе R. Hoffman с соавторами (*Chemical reviews 2016*) с помощью квантовохимических расчетов был проведен поиск примеров инверсии орбиталей. Одним из объектов исследования был модельный сигма-комплекс хрома(0) с гидрид-анионами, для которых искусственно подняли энергию НОМО с  $-13.6$  эВ до  $-8.6$  эВ.

3. Предположите, как должна измениться (увеличится, уменьшится, практически не изменится) электронная плотность на хrome при повышении энергии орбитали водорода.

Один из первых экспериментально зарегистрированных случаев инверсии наблюдали в квадратном анионе  $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ , который получали окислением  $\text{CuCF}_3$ . На рисунке ниже приведены некоторые граничные орбитали лигандов и металла. Остальные  $d$ -орбитали меди имеют более низкую энергию.

4. Какие из приведенных групповых орбиталей лигандов и орбиталей металла могут эффективно взаимодействовать? Изобразите соответствующие комбинации.





5. На приведенной выше диаграмме:

А) Заполните орбитали лиганда и металла электронами, исходя из ожидаемой структуры комплекса.

Б) В средней части рисунка схематически изобразите диаграмму орбиталей комплекса, указав пунктирными линиями исходные «материнские» орбитали. Заполните ее электронами.

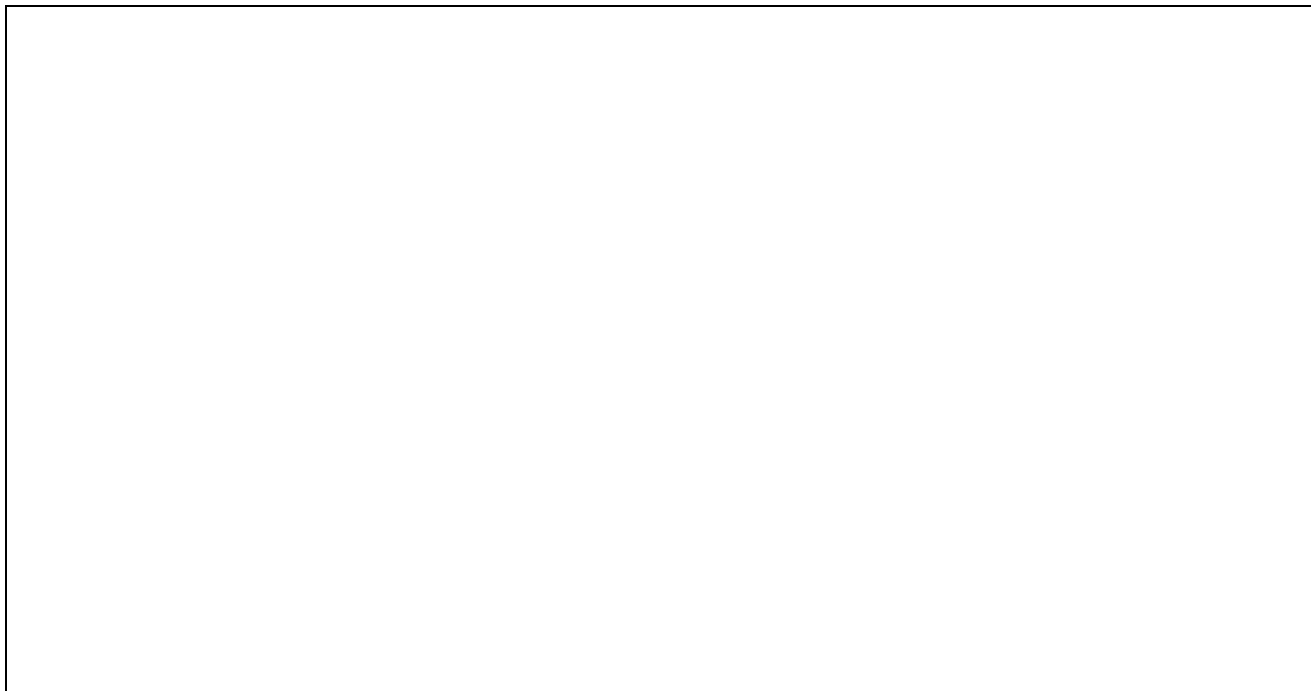
6. Исходя из заполненной диаграммы, оцените:

А) Средний порядок связи  $Cu-C$  в комплексе.

Б) Формальную степень окисления меди (используйте только целочисленные с.о.).

Фамилия \_\_\_\_\_

7. Помимо приведенных орбиталей, у металла есть еще четыре  $3d$  и три  $4p$  орбитали. Какие из этих орбиталей могли бы эффективно взаимодействовать с групповыми орбиталями лиганда? Схематически изобразите эти взаимодействия, а также укажите, приводят ли они к укреплению связывания в  $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ .



Фамилия \_\_\_\_\_

**Задача 2. Равновесие разложения при различных условиях (6 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Очки	5	4	4	2	5	20
Оценка						

При нагревании газообразный диоксид азота обратимо разлагается на два вещества, одно из которых – простое. При температуре 450 °С и общем давлении 1 бар степень разложения составляет 58.1%.

1. Чему равны константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$  для реакции с минимальными целочисленными коэффициентами при этой температуре?

Расчет

$$K_p = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$K_c = \underline{\hspace{2cm}}$$

Фамилия \_\_\_\_\_

0.100 моль  $\text{NO}_2$  ввели в вакуумированный реактор объёмом 1.00 л, нагрели до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре до тех пор, пока давление не перестало изменяться.

2. Сколько процентов  $\text{NO}_2$  разложилось при этих условиях?

Расчет

$$\alpha = \underline{\hspace{2cm}}$$

0.100 моль  $\text{NO}_2$ , нагретого до  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , ввели в адиабатически изолированный реактор объёмом 1.00 л и выдерживали до тех пор, пока давление не перестало изменяться и составило 6.63 бар. Степень разложения оказалась равной 30.0 %.

3. Найдите конечную температуру в реакторе и энтальпию реакции разложения  $\text{NO}_2$ .

Расчет

$$T = \underline{\hspace{2cm}} \text{ K}$$

Фамилия \_\_\_\_\_

$\Delta_r H =$  \_\_\_\_\_ кДж/моль

4. Изобразите графически (качественно) зависимости  $K_p$  для реакции разложения от температуры и общего давления. Можете использовать любые удобные вам координаты.

Фамилия \_\_\_\_\_

0.200 моль  $\text{NO}_2$  ввели в вакуумированный сосуд объёмом 1.00 л, содержащий 6.54 г порошка цинка, нагрели до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре до тех пор, пока давление не перестало изменяться. Стандартная энтальпия образования  $\text{ZnO}$  равна  $-350.6\text{ кДж/моль}$ .

5. а) Определите энтальпию реакции между  $\text{Zn}$  и  $\text{NO}_2$ . Зависимостью энтальпии от давления пренебречь.  
б) Рассчитайте равновесное давление в реакторе.

Расчет.

а)

$$\Delta_r H = \text{_____ кДж/моль}$$

б)

$$p = \text{_____ бар}$$

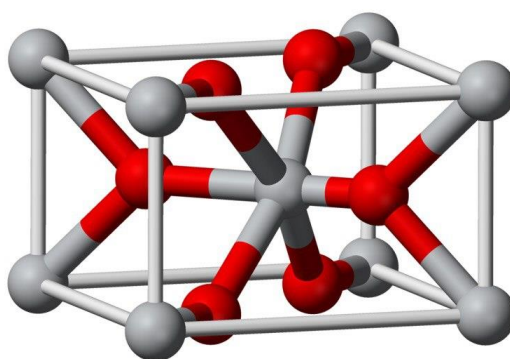
Фамилия \_\_\_\_\_

**Задача 3. Русский аналог берлинской лазури (5 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	1	1	4	2	1	10
Оценка							

Серо-черный порошок вещества  $X_1$  обладает свойствами ферромагнетика и имеет структуру, представленную на рисунке. Он содержит 85,32% по массе элемента Z.

1. Определите  $X_1$ . Назовите его структурный тип по самому распространенному минералу.



2. Для получения  $X_1$  бесцветные кристаллы  $X_2$  нагревали при  $400^\circ\text{C}$ . При действии на  $X_2$  гидроксида калия выделяется газ  $X_3$  и образуются бесцветные растворимые в воде кристаллы  $X_4$ , изоструктурные перхлорату калия. Назовите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций.

Фамилия \_\_\_\_\_

3. Желто-оранжевые кристаллы  $Y_1$ , растворимые в воде, отечественные химики получили сплавлением в кварцевой ампуле при  $600^\circ\text{C}$  вещества  $X_1$ , цианида калия и серы, причем цианид калия взят в избытке. Вещество очищали перекристаллизацией из водного этанола. В условиях реакции цианид калия выполняет различные функции:

- (1) Комплексообразователь
- (2) Лиганд
- (3) Восстановитель
- (4) Окислитель
- (5) Среда для протекания реакции («растворитель»)

Запишите номера верных ответов.

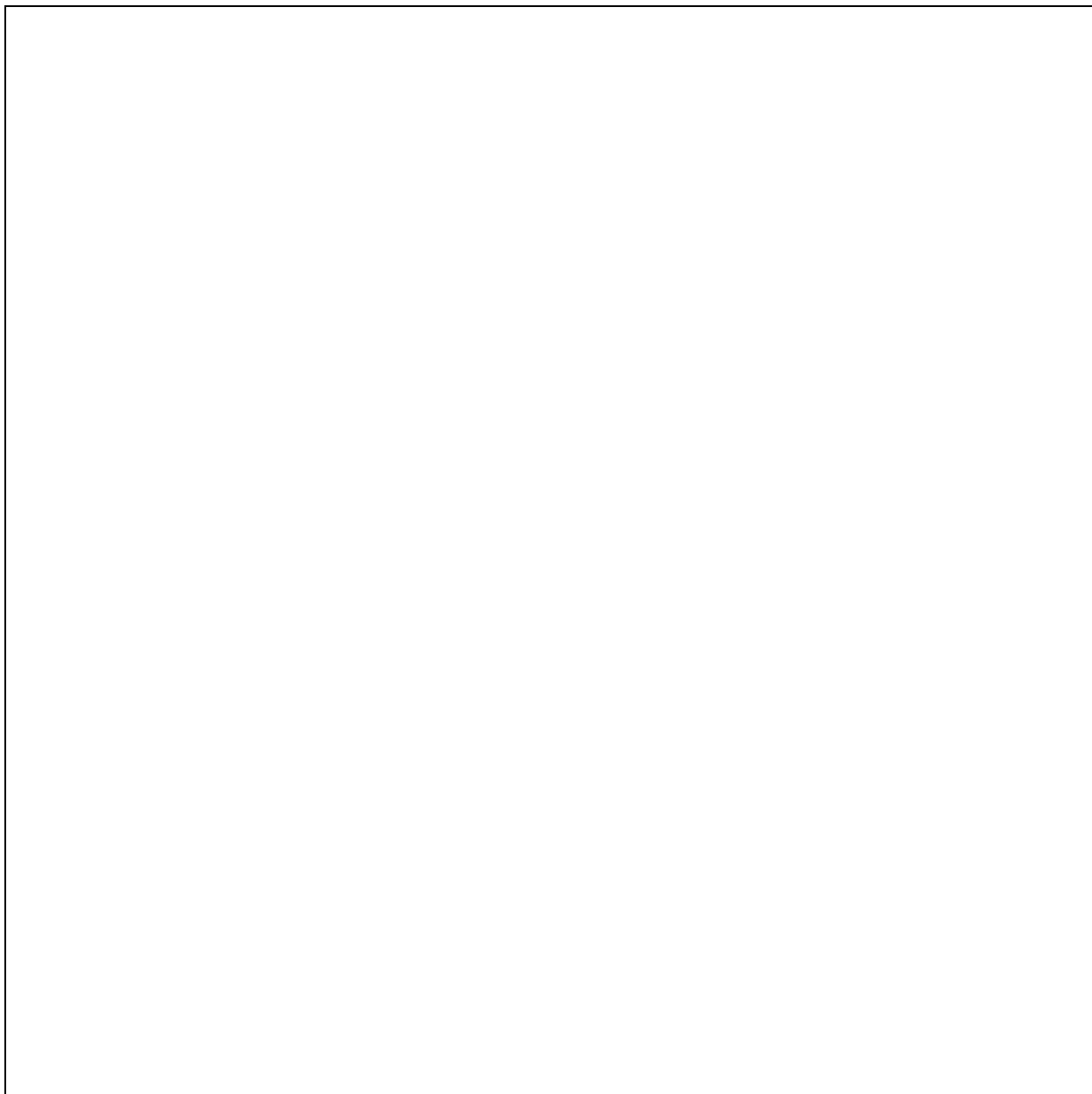
Навеску вещества  $Y_1$  массой 5052 мг сплавляли с хлоратом калия и гидроксидом калия. Весь хлорат калия израсходовался на окисление. В ходе реакции выделился газ объемом 201.6 мл (н.у.) с плотностью, чуть меньше плотности воздуха, практически нерастворимый в воде. Твердый остаток от прокаливания полностью растворяется в воде, этот раствор дает с раствором хлорида бария осадок, который при обработке избытком раствора серной кислоты выделяет 403.2 мл (н.у.) газа, причем масса осадка при этом уменьшается до 5592 мг. Из раствора, полученного после добавления хлорида бария и отделения осадка, может быть выделена смесь двух солей –  $X_4$  (см. п. 2) массой 5202 мг (масса подразумевает количественное выделение соли  $X_4$ ) и второй соли, изоструктурной галиту.

4. Запишите простейшую и истинную (см. п. 5) формулу вещества  $Y_1$  и уравнения реакций его синтеза и окислительного сплавления. Подтвердите расчетом.



Фамилия \_\_\_\_\_

5. Анион в  $Y_1$  имеет симметричное строение, атомы серы в нем находятся в вершинах куба. Изобразите строение этого аниона.



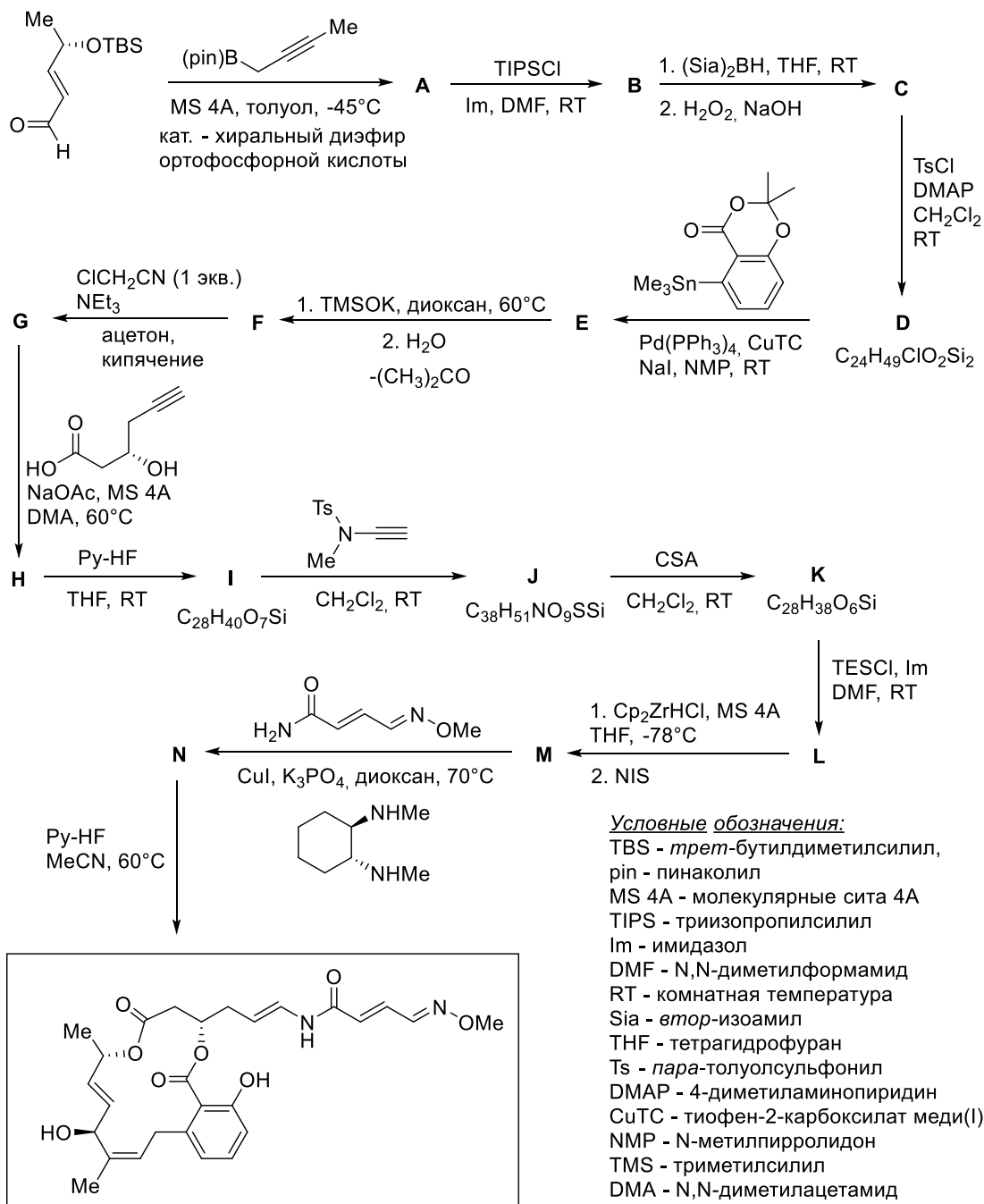
6. При действии на водный раствор  $Y_1$  раствором нитрата железа(+3) выпадает черный осадок, структура которого напоминает нерастворимую форму берлинской лазури. Запишите уравнение реакции.



**Задача 4. Полный синтез макродилактона (7 баллов)**

Вопрос	1	2	3	Всего
Очки	14	11	2	27
Оценка				

Группой японских ученых в 2024 году был опубликован полный синтез природного макродилактона, проявляющего противоопухолевую активность за счет ингибирования фермента V-АТФазы. Ниже приведена схема данного синтеза.



Фамилия \_\_\_\_\_

1. Приведите структурные формулы соединений **A–N**. Указывать конфигурацию стереоцентров не нужно. Дополнительно известно, что на стадии превращения **G** в **H** происходит переэтерификация.

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	<b>H</b>

Фамилия \_\_\_\_\_

<b>I</b>	<b>J</b>
<b>K</b>	<b>L</b>
<b>M</b>	<b>N</b>

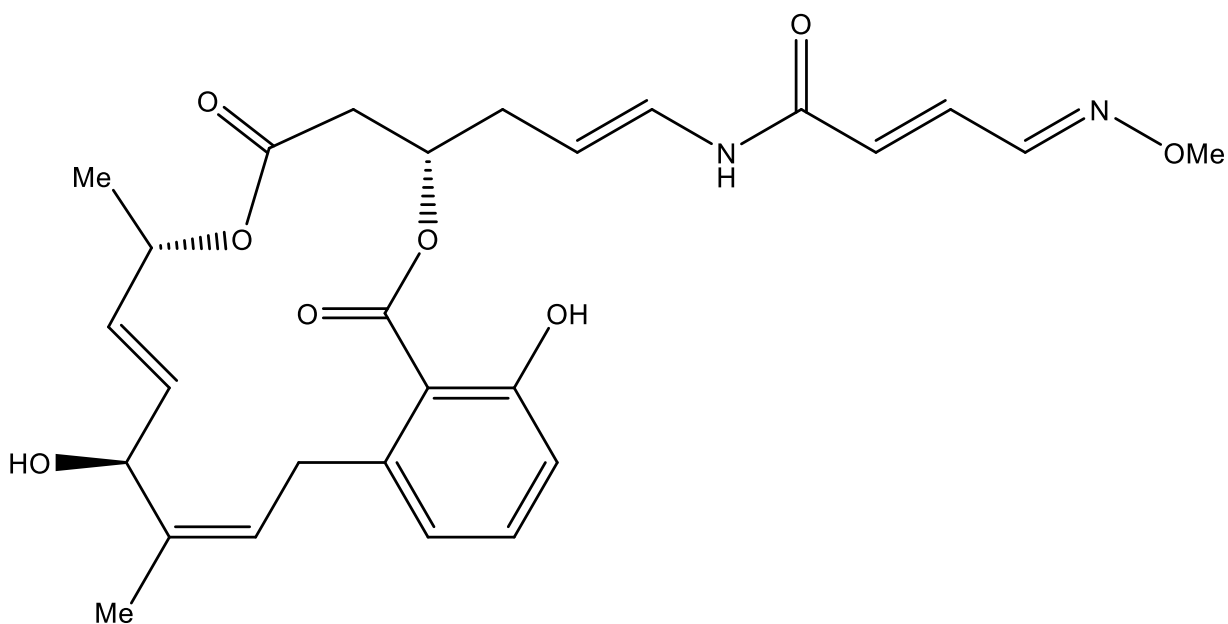
Фамилия \_\_\_\_\_

Ниже приведен перечень сигналов целевого продукта в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР, зарегистрированного в  $\text{CD}_3\text{OD}$  на приборе с рабочей частотой 500 МГц. Часть сигналов обозначена номерами.

Номер	Сигнал	Номер	Сигнал
1	7.86 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H)	8	5.23 (dq, $J = 8.6, 6.6$ Hz, 1H)
2	7.16 (dd, $J = 15.5, 10.3$ Hz, 1H)		5.18 (m, 1H)
	7.15 (dd, $J = 8.0, 7.5$ Hz, 1H)	9	4.79 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H)
3	6.87 (d, $J = 14.0$ Hz, 1H)		3.91 (s, 3H)
	6.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H)		3.22 (dd, $J = 17.5, 8.6$ Hz, 1H)
	6.64 (d, $J = 7.5$ , 1H)		2.95 (brd, $J = 17.5$ Hz, 1H)
4	6.29 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H)		2.70 (dd, $J = 16.6, 2.0$ Hz, 1H)
5	5.68 (dd, $J = 15.2, 8.8$ Hz, 1H)		2.60 (dd, $J = 16.6, 10.6$ Hz, 1H)
	5.61 (dtd, $J = 10.6, 5.4, 2.0$ Hz, 1H)		2.50 (m, 2H)
6	5.50 (dd, $J = 15.2, 8.6$ Hz, 1H)	10	1.80 (s, 3H)
7	5.37 (dt, $J = 14.0, 7.7$ Hz, 1H)	11	1.35 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H)

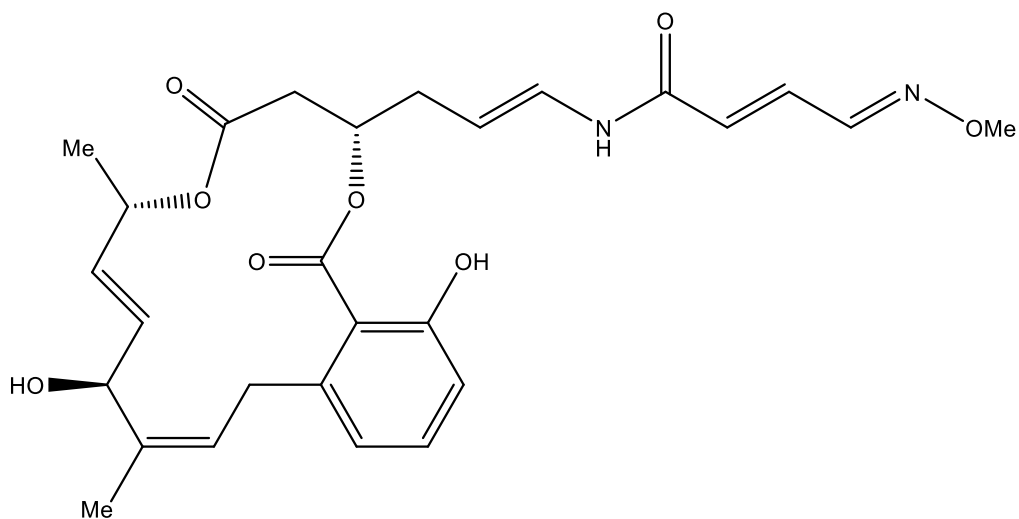
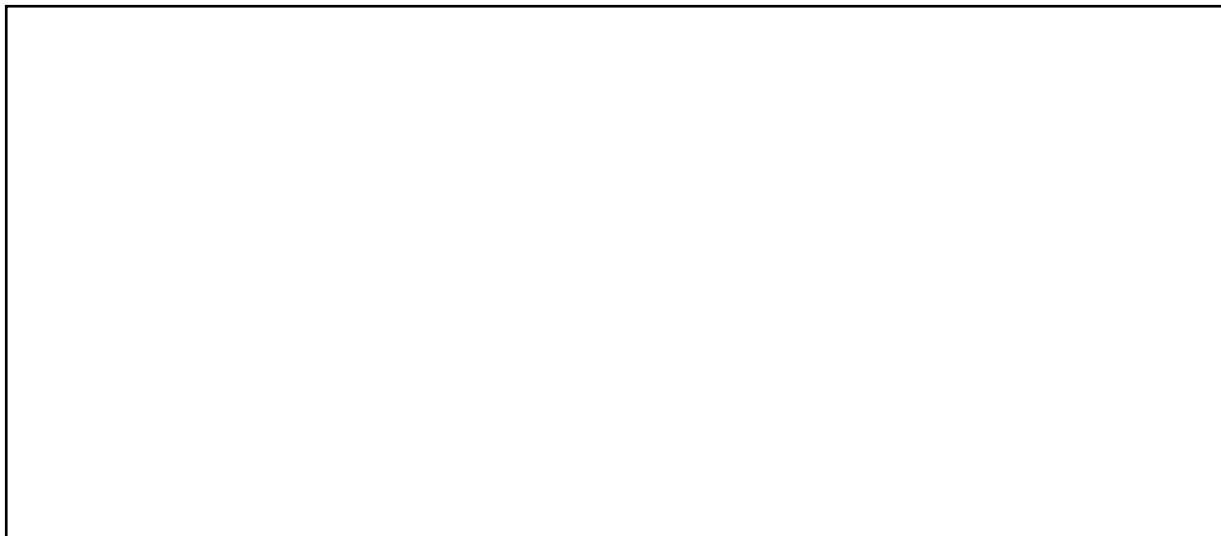
Обозначения: d – дублет, dd – дублет дублетов, dtd – дублет триплетов дублетов, dt – дублет триплетов, dq – дублет квартетов, m – мультиплет, s – синглет, brd – уширенный дублет,  $J$  – константа спин-спинового взаимодействия

2. Подпишите эти номера у протонов, соответствующих обозначенным сигналам, на структурной формуле продукта:



Фамилия \_\_\_\_\_

3. Почему часть протонов целевого продукта не проявляется в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР?  
Обозначьте эти протоны на структурной формуле символом «X».



Фамилия \_\_\_\_\_

**Задача 5. Кислотно-основное титрование (7 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Очки	1.5	3	3	9	1.5	2	<b>20</b>
Оценка							

Однажды юный химик обнаружил в лаборатории банку с надписью  $\text{PCl}_5$ . Внутри находились желтоватые кристаллы и прозрачная жидкость. Когда юный химик открыл банку, он почувствовал неприятный, резкий запах и предположил, что  $\text{PCl}_5$  частично гидролизровался.

1. Запишите уравнение реакции, которое предположил юный химик.

Чтобы проверить свою гипотезу и определить, насколько сильно гидролизровался образец, юный химик решил провести кислотно-основное титрование. Для этого он растворил небольшое количество образца из банки в избытке воды. Чтобы убедиться, что реакция прошла полностью, химик измерил pH полученного образца.

2. Рассчитайте, каков будет pH раствора при полном растворении 5 ммоль  $\text{PCl}_5$  в 1 л воды. Считайте, что весь  $\text{HCl}$  остался в растворе и объём раствора при этом практически не изменился. Для фосфорной кислоты:  $pK_{a1} = 2.15$ ,  $pK_{a2} = 7.20$ ,  $pK_{a3} = 12.32$ .

pH =

Фамилия \_\_\_\_\_

3. Рассчитайте, каков будет pH раствора, полученного при растворении 5 ммоль  $\text{PCl}_5$  в 1 л раствора, содержащего стехиометрическое количество  $\text{KOH}$ .

pH =
------

Под рукой у юного химика были индикаторы метиловый оранжевый ( $pT = 4.0$ ); метиловый красный ( $pT = 5.5$ ) и фенолфталеин ( $pT = 9.0$ ).

4. Рассчитайте, какие будут продукты титрования при использовании различных индикаторов. Возможные варианты:  
а)  $\text{KCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ;    б)  $\text{KCl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ ;    в)  $\text{KCl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$ ;    г)  $\text{KCl} + \text{K}_3\text{PO}_4$ ;  
Заполните таблицу ниже и укажите соответствующие погрешности титрования.  
Подтвердите расчетом после таблицы.

Индикатор	Продукты	Погрешность $\Delta$ , %
Метиловый оранжевый		
Метиловый красный		
Фенолфталеин		

Считайте, что юный химик титровал аликвоту раствора из пункта 2 объемом 10 мл раствором  $\text{KOH}$  с концентрацией 0.03 М.



Фамилия \_\_\_\_\_

Место для расчётов

Аликвоту раствора, полученного после растворения образца из банки, объёмом 10 мл юный химик оттитровал 0.03 М раствором КОН. На титрование с образованием  $\text{KCl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$  он затратил 6.37 мл раствора КОН. А на титрование с образованием  $\text{KCl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$  ушло 7.54 мл.

Фамилия \_\_\_\_\_

5. Рассчитайте, какая доля  $\text{PCl}_5$  гидролизовалась.

$\alpha =$

6. Какие вы могли бы предложить способы для совместного определения количеств фосфорной и соляной кислоты?

Фамилия \_\_\_\_\_

**Задача 6. Кинетика окисления спиртов и тиолов дихроматом (7 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	6	6	6	6	11	3	<b>38</b>
Оценка							

Окисление метанола дихроматом пиридиния в ДМСО в кислой среде (в присутствии толуолсульфоновой кислоты) идет по уравнению:



Кинетику данной реакции изучали, спектрофотометрически измеряя зависимость концентрации дихромата от времени в условиях большого недостатка последнего, при различных концентрациях спирта и кислоты.

В одном из опытов, при начальных концентрациях дихромата  $[(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_0 = 0.001 \text{ M}$ , спирта  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 0.05 \text{ M}$  и кислоты  $[\text{TsOH}]_0 = 0.05 \text{ M}$ , концентрация дихромата убывала со временем следующим образом:

$t, \text{ мин}$	0	10	25	50	80	100	150
$[(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \cdot 10^3, \text{ M}$	1.00	0.93	0.83	0.69	0.55	0.47	0.32

1. Определите порядок реакции по дихромату и рассчитайте значение эффективной константы скорости в указанных условиях. Приведите расчеты.

порядок = _____ $k_{\text{eff}} =$ _____
--

Фамилия \_\_\_\_\_

2. Аналогичные опыты, проведенные при других концентрациях спирта и кислоты, дали результаты, приведенные ниже. Считая, что порядок реакции по дихромату в этих опытах такой же, как в вопросе 1, для каждого опыта рассчитайте значения эффективной константы скорости. Приведите расчеты.

[CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> = 0.1 М, [TsOH] <sub>0</sub> = 0.05 М							
<i>t</i> , мин	0	10	20	30	40	50	60
[(PyH) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]·10 <sup>3</sup> , М	1.00	0.86	0.74	0.64	0.55	0.47	0.41
<i>k</i> <sub>eff</sub> = _____							
[CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> = 0.05 М, [TsOH] <sub>0</sub> = 0.1 М							
<i>t</i> , мин	0	5	15	25	35	50	70
[(PyH) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]·10 <sup>3</sup> , М	1.00	0.93	0.80	0.69	0.59	0.47	0.35
<i>k</i> <sub>eff</sub> = _____							
[CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> = 0.15 М, [TsOH] <sub>0</sub> = 0.1 М							
<i>t</i> , мин	0	5	10	15	20	25	30
[(PyH) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]·10 <sup>3</sup> , М	1.00	0.80	0.64	0.51	0.41	0.32	0.26
<i>k</i> <sub>eff</sub> = _____							

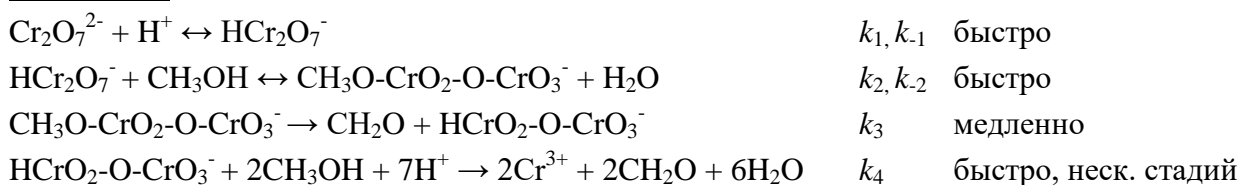
Фамилия \_\_\_\_\_

3. Используя результаты из вопросов 1 и 2, определите порядки реакции по спирту и кислоте и константу скорости данной реакции. Приведите расчеты.

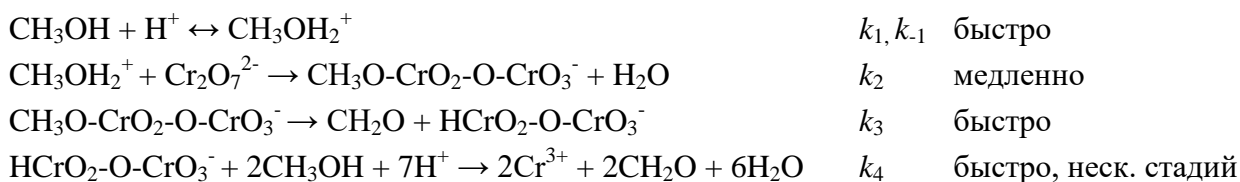
порядок по  $\text{CH}_3\text{OH} =$  \_\_\_\_\_    порядок по  $\text{TsOH} =$  \_\_\_\_\_     $k_{\text{eff}} =$  \_\_\_\_\_

Для данной реакции предложены два механизма:

Механизм 1



Механизм 2



4. Для обоих предложенных механизмов выразите скорость образования формальдегида через концентрации реагентов. Используйте разумные приближения, если необходимо. Определите, согласуются ли выведенные вами кинетические уравнения с порядками, определенными в вопросе 3 (поставьте галочку в подходящую ячейку).

Фамилия \_\_\_\_\_

Механизм 1

Согласуется с вопросом 3:

ДА

НЕТ

Механизм 2

Согласуется с вопросом 3:

ДА

НЕТ

Интересно, что замена атома кислорода на атом серы в метаноле существенно влияет как на кинетические закономерности данной реакции, так и на ее химическую суть: окисление метилмеркаптана дихроматом пиридиния в кислой среде в том же растворителе приводит к образованию диметилдисульфида:



Реакция имеет первый порядок по дихромату

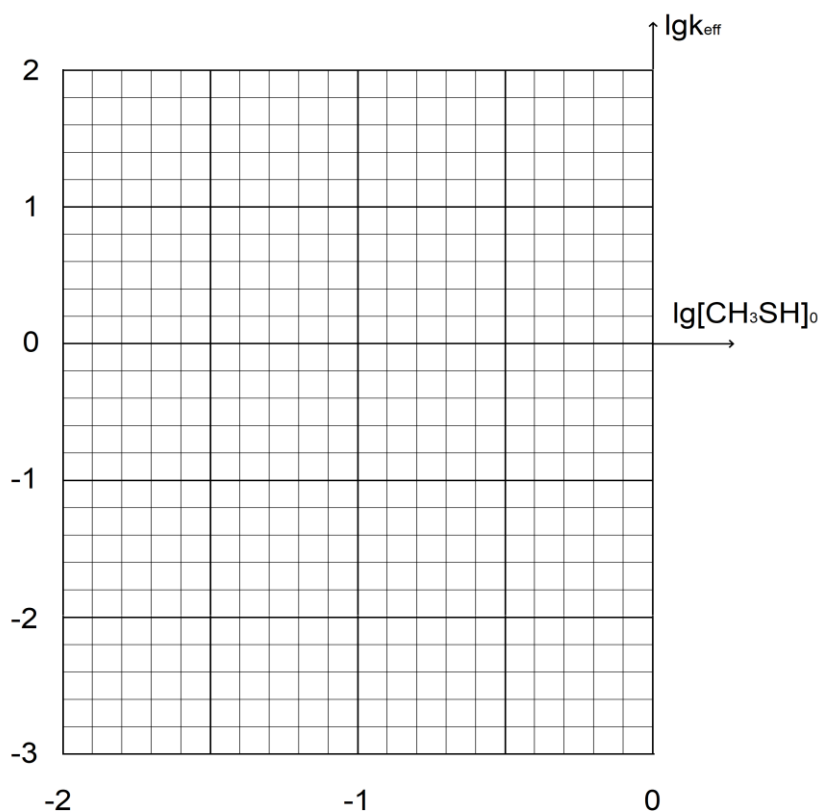
$$r = k_{\text{eff}}[(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$$

Фамилия \_\_\_\_\_

Эффективная константа скорости  $k_{\text{eff}}$ , была определена в 4 сериях экспериментов при разных начальных концентрациях тиола и кислоты. В каждой отдельной серии варьировалась начальная концентрация тиола при одинаковой начальной концентрации кислоты. Определенные таким образом значения  $k_{\text{eff}}$  приведены в таблице ниже.

Серия 1: $[\text{TsOH}]_0 = 0.05 \text{ M}$				
$[\text{CH}_3\text{SH}]_0, \text{ M}$	0.03	0.05	0.10	0.25
$k_{\text{eff}}, \text{ мин}^{-1}$	0.0031	0.0085	0.0340	0.213
Серия 2: $[\text{TsOH}]_0 = 0.09 \text{ M}$				
$[\text{CH}_3\text{SH}]_0, \text{ M}$	0.03	0.05	0.10	0.25
$k_{\text{eff}}, \text{ мин}^{-1}$	0.0099	0.0276	0.110	0.690
Серия 3: $[\text{TsOH}]_0 = 0.23 \text{ M}$				
$[\text{CH}_3\text{SH}]_0, \text{ M}$	0.03	0.05	0.10	0.25
$k_{\text{eff}}, \text{ мин}^{-1}$	0.0648	0.180	0.720	4.50
Серия 4: $[\text{TsOH}]_0 = 0.40 \text{ M}$				
$[\text{CH}_3\text{SH}]_0, \text{ M}$	0.03	0.05	0.10	0.25
$k_{\text{eff}}, \text{ мин}^{-1}$	0.196	0.545	2.18	13.6

5. Нанесите измеренные значения  $k_{\text{eff}}$ , приведенные в таблице на график в координатах  $\lg[\text{CH}_3\text{SH}]_0 - \lg k_{\text{eff}}$ . Через точки, соответствующие отдельным сериям, проведите прямые.



Фамилия \_\_\_\_\_

Определите по графику значения величин и впишите их в нижеприведенные ячейки:

Порядок по тиолу $\text{CH}_3\text{SH}$	
Отрезок, отсекаемый прямой для Серии 1 на вертикальной оси	
Отрезок, отсекаемый прямой для Серии 2 на вертикальной оси	
Отрезок, отсекаемый прямой для Серии 3 на вертикальной оси	
Отрезок, отсекаемый прямой для Серии 4 на вертикальной оси	

Рассчитайте порядок реакции по кислоте  $\text{TsOH}$  и константу скорости данной реакции.

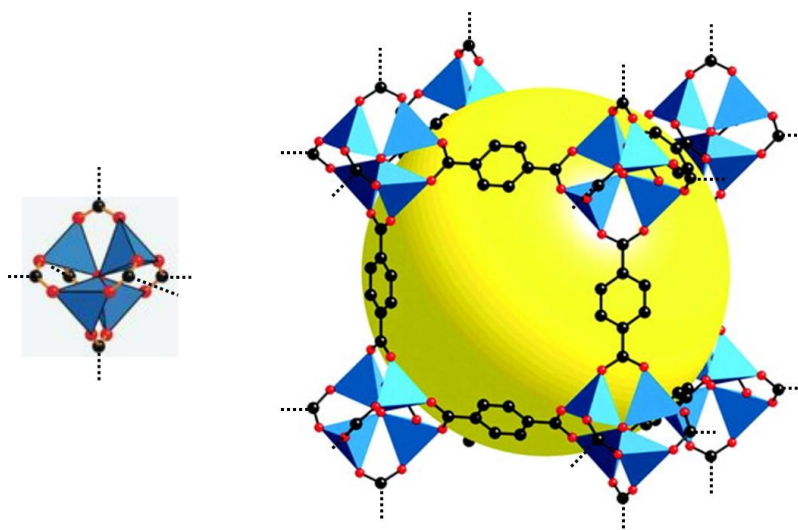
6. Предложите механизм реакции, удовлетворяющий найденному вами кинетическому уравнению (без его вывода). Укажите быстрые и медленные стадии. Примите во внимание следующий экспериментальный факт: добавленный в очищенную от растворенного кислорода реакционную смесь акрилонитрил не полимеризуется.



**Задача 7. "Хранители" и проводники (7 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
Очки	1	1	2	2	1	2	4	2	3	2	20
Оценка											

Соединения, в структуре которых содержатся большие полости или каналы, чрезвычайно важны как ионные проводники или «хранители». Так, металл-органические каркасные структуры (MOFs) являются перспективными веществами для хранения водорода. Известное соединение MOF-5 состоит из неорганического структурного блока, содержащего цинк, и органического линкера – дианиона терефталевой кислоты. Катионы цинка находятся в тетраэдрическом окружении из кислородов линкера и дополнительного оксид-иона, при этом образуется катион  $Zn_4O^{6+}$  аналогичный катиону в структуре оксоацетата цинка(+2). На рисунке показано строение MOF-5 (справа) и неорганического блока – катионы цинка находятся внутри тетраэдров (слева).



1. Установите состав MOF-5.

Состав MOF-5:

Известно, что 1 г MOF-5 может поглотить 45 мг водорода, которые располагаются в больших пустотах, показанных на рисунке в виде сферы.

2. Определите максимальное число молекул водорода приходящихся на одну формульную единицу MOF-5.

Количество молекул  $H_2$  на 1 единицу MOF-5: \_\_\_\_\_

Фамилия \_\_\_\_\_

Водород может храниться и в неорганических структурах, его способны растворять в себе металлический палладий или интерметаллиды, например,  $\text{LaNi}_5$ . Другое интерметаллическое соединение способное хранить в себе водород –  $\text{FeTi}$ , которое кристаллизуется в структурном типе  $\text{CsCl}$  с  $a = 2.98 \text{ \AA}$ . Атомы водорода встраиваются в структуру  $\text{FeTi}$  таким образом, что  $\text{Ti}$  и  $\text{H}$  совместно образуют решетку по ГЦК-мотиву, при этом параметр элементарной ячейки практически не изменяется.

3. Изобразите элементарную ячейку  $\text{FeTiH}_y$ .

4. Оцените радиус водорода, приняв радиус титана  $R(\text{Ti}) = 1.48 \text{ \AA}$ .

$R(\text{H}) = \text{_____} \text{ \AA}$ .

5. Оцените степень ионности связи водорода с металлами в  $\text{FeTiH}_y$ , если известны ковалентный (0% ионности) и ионный радиусы водорода  $R_{\text{ков}}(\text{H}) = 0.32 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{ион}}(\text{H}) = 0.54 \text{ \AA}$ .

Степень ионности: \_\_\_\_\_ %.

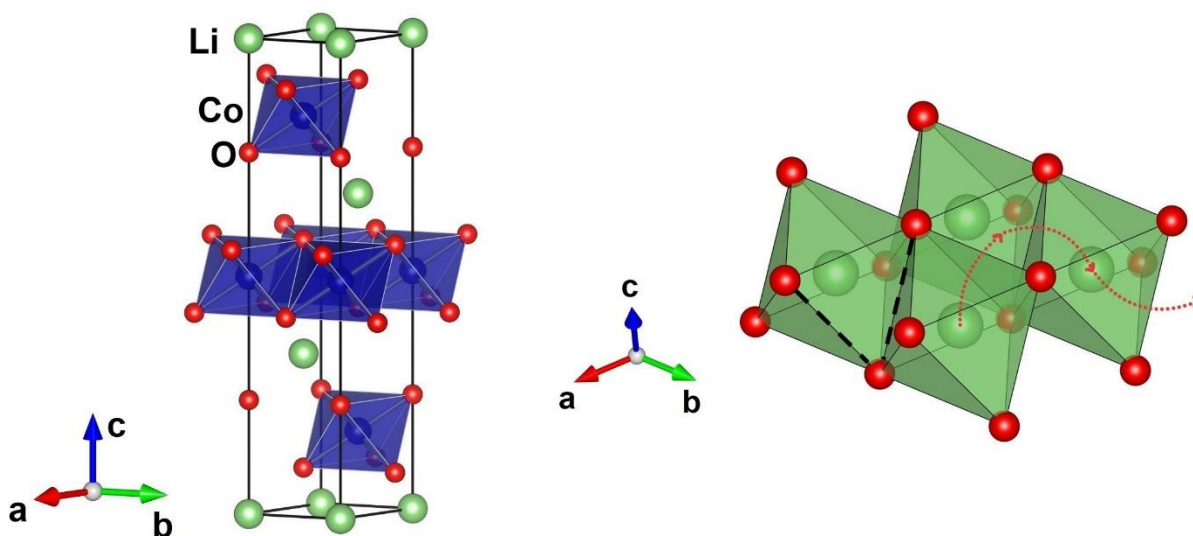
Реальная заселенность позиций водорода в  $\text{FeTi}$  оказывается не больше  $2/3$ .

6. Сравните MOF-5 и  $\text{FeTi}$  по способности растворять в себе водород, рассчитав максимальную массовую долю  $\text{H}_2$  в них.

$\omega(\text{H}_2 \text{ в MOF-5}) = \text{_____} \%$ ,      $\omega(\text{H}_2 \text{ в FeTi}) = \text{_____} \%$ .

Фамилия \_\_\_\_\_

Наличие каналов в структурах может обеспечивать ионный транспорт. На этом основана идея поиска катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Кристаллическая структура наиболее известного катодного материала –  $\text{LiCoO}_2$  – в литий-ионных батареях приведена на рисунке ниже (гексагональная элементарная ячейка,  $a = b = 2.81 \text{ \AA}$ ). Известно, что оксид-ионы образуют 6-слойную плотнейшую шаровую упаковку, а во всех октаэдрических пустотах располагаются катионы лития и кобальта. На рисунке справа показан путь миграции катионов лития – из октаэдрической пустоты сначала в тетраэдрическую, а затем снова в октаэдрическую. Октаэдры  $\text{LiO}_6$  слегка искажены так, что грани октаэдра, лежащие в плоскости  $ab$ , представляют собой правильные треугольники, а остальные – равнобедренные треугольники. Выделенные расстояния O-O равны  $3.09 \text{ \AA}$ .

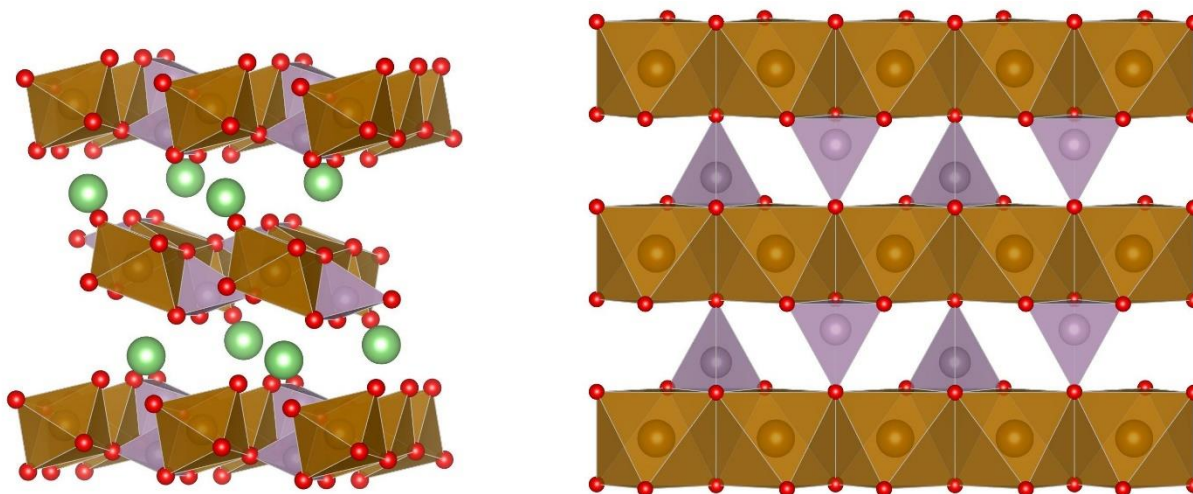


7. Рассчитайте максимальный радиус катиона, способного проходить через грань октаэдра  $\text{LiO}_6$ , представляющую собой равнобедренный треугольник. Ионный радиус кислорода примите равным  $R(\text{O}^{2-}) = 1.32 \text{ \AA}$ .

$R_{\max}(\text{Li}^+) = \text{_____} \text{ \AA}$ .

Фамилия \_\_\_\_\_

Другой катодный материал представляет собой сложный фосфат лития и неизвестного металла  $M^{2+}$ . На рисунке слева показан общий вид кристаллической структуры. Катионы  $M^{2+}$  и фосфор образуют двумерные слои, состоящие из октаэдров  $MO_6$  и тетраэдров  $PO_4$ . Справа приведен вид сверху такого слоя. Катионы лития располагаются между слоями.



8. Установите состав слоя и его заряд. Определите состав сложного фосфата.

Состав слоя: \_\_\_\_\_

Состав сложного фосфата: \_\_\_\_\_

Известно, что данный сложный фосфат имеет орторомбическую элементарную ячейку. В таблице приведены положения первых трех рефлексов на дифрактограмме соединения и соответствующие им индексы Миллера.

$2\theta, ^\circ$	$hkl$
17.18	200
20.8	101
22.7	210

9. Рассчитайте параметры элементарной ячейки фосфата. Дифрактограмма регистрировалась с помощью медного излучения с  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Для расчетов воспользуйтесь формулой:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Фамилия \_\_\_\_\_

Заполните таблицу:

$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$hkl$
17.18		200
20.8		101
22.7		210

$a =$  \_\_\_\_\_  $\text{Å}$ ,  $b =$  \_\_\_\_\_  $\text{Å}$ ,  $c =$  \_\_\_\_\_  $\text{Å}$ .

Плотность катодного материала в заряженном состоянии составила  $d = 3.61 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

**10.** Определите неизвестный металл **М**.

$M(M) =$  \_\_\_\_\_  $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$

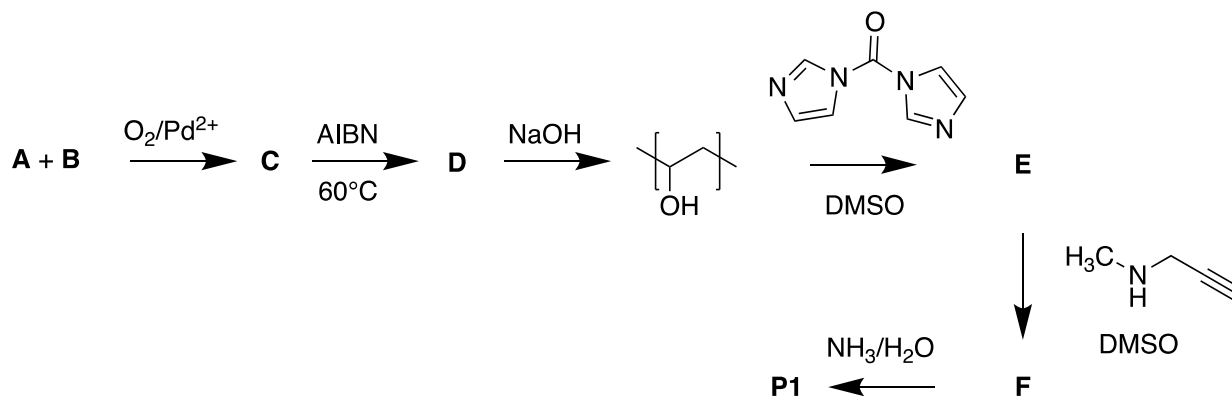
**М** – \_\_\_\_\_

Фамилия \_\_\_\_\_

### Задача 8. Полимеры (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4а	4б	4в	5а	5б	Всего
Очки	7	4	1	2	3	2	1	6	26
Оценка									

Полимер **P1** был получен по следующей схеме:



AIBN = 2,2'-азобисизобутилонитрил. Перед получением **E** поливиниловый спирт был фракционирован с выделением полимера со среднечисловой молекулярной массой 15860. В расчете на 1.00 г поливинилового спирта в последующие реакции ввели 1.84 г 1,1'-карбонилдиимидазола и 43.6 мг пропаргилметиламина. Считайте реакции на стадиях получения **E**, **F**, **P1** количественными. В расчетах пренебрегайте массой концевых групп макромолекул.

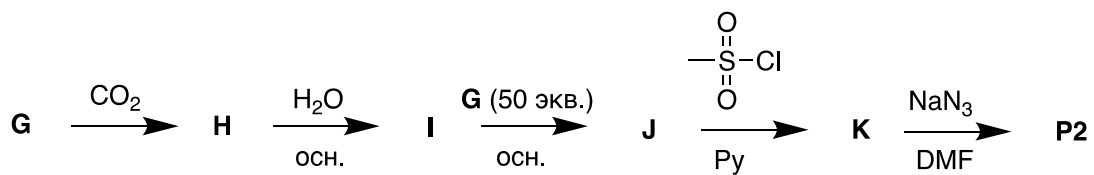
- Изобразите структуры **A–F**, **P1**. Для полимеров приведите структуры повторяющихся звеньев, для сополимеров приведите количества каждого из различных звеньев. Числовые значения подтвердите расчетами.

**Расчеты:**

Фамилия \_\_\_\_\_

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	
<b>F</b>	
<b>P1</b>	

Полимер **P2** был получен по следующей схеме:



Фамилия \_\_\_\_\_

Превращение **G**→**H** каталитическое;  $R_u$  = пиридин, осн. – катализ основанием; брутто-состав **G** совпадает с составом одного из повторяющихся звеньев **P1**

2. Изобразите структуры **G–K** и **P2**. Для полимеров приведите структуры повторяющихся звеньев, для сополимеров приведите количества каждого из различных звеньев. Числовые значения подтвердите расчетами.

<b>Расчеты:</b>	
<b>G</b>	<b>H</b>
<b>I</b>	<b>J</b>
<b>K</b>	<b>P2</b>



Фамилия \_\_\_\_\_

Полимер **P3** был получен аналогично **P2**, но с использованием метанола вместо реагента **I**.

3. Изобразите структуру **P3** с учетом концевых групп и степени полимеризации.

**P3**

4. К 1.000 г **P1** добавили полимер **P2**, так что количества реагирующих функциональных групп в полученной смеси оказались одинаковыми, и дополнительно 65 мг **P3**.

а) Рассчитайте массу **P2**.

б) Рассчитайте среднечисловую молекулярную массу продукта при конверсии в клик-реакции 50% (конверсию считайте по функциональным группам, находящимся в смеси в недостатке)

в) Рассчитайте конверсию в клик-реакции, соответствующую образованию геля (полимера с бесконечно большой среднечисловой молекулярной массой).

При ответе на этот вопрос не допускается использование готовых (т.е. без вывода) уравнений, связывающих конверсию, молекулярную массу и состав смеси.

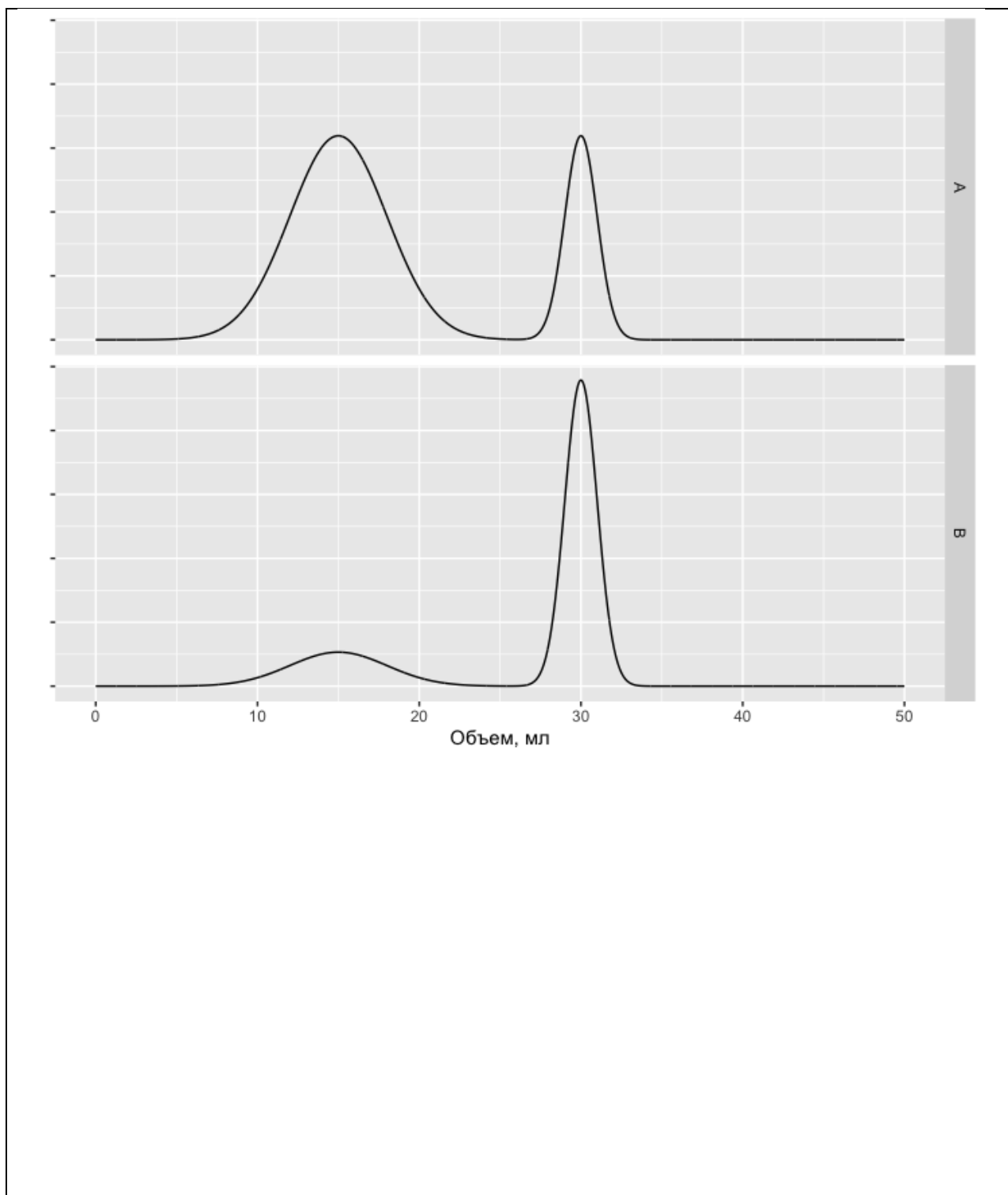
Фамилия \_\_\_\_\_

5. В поле для ответов изображены результаты гель-проникающей хроматографии для смесей (А и В) полимеров **P1** и **P3**, мольные соотношения реагирующих функциональных групп в которых составляют 1:5 и 5:1.

а) Соотнесите хроматограммы с составом смесей.

б) На этом же рисунке изобразите хроматограммы продуктов после окончания клик-реакции.

При необходимости кратко поясните ответ в п. б). Выбор в п. а) оценивается только при наличии объяснения.

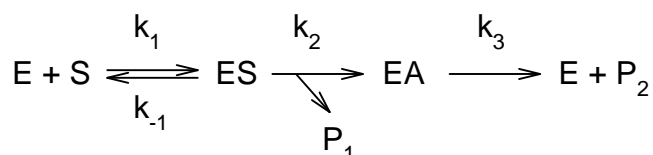


Фамилия \_\_\_\_\_

**Задача 9. Трехстадийная схема ферментативных реакций (7 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
Очки	2.5	2.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	0.5	10
Оценка										

Многие протеолитические ферменты катализируют реакции согласно трехстадийной схеме (EA – ацил-фермент):



Примите, что  $[S]=[S]_0$  и  $[E]_0 \ll [S]_0$ , а стандартный вид уравнения для начальной скорости реакции имеет вид:

$$v_0 = \frac{k_{\text{кат, каж}} [E]_0 [S]_0}{K_{\text{М, каж}} + [S]_0}$$

В системе установилось квазистационарное состояние по ES и EA.

1. Выведите выражение для начальной скорости реакции  $V_{01} = d[P_1]/dt$ .

Вывод:

$k_{\text{кат, каж}} =$  \_\_\_\_\_       $k_{\text{М, каж}} =$  \_\_\_\_\_

Фамилия \_\_\_\_\_

2. Выведите выражение для начальной скорости реакции  $V_{02}=d[P_2]/dt$ .

Вывод:

$k_{\text{кат, каж}} =$  \_\_\_\_\_

$k_{M, \text{ каж}} =$  \_\_\_\_\_

$\alpha$ -Химотрипсин катализирует гидролиз не только пептидной, но и амидной и сложноэфирной связей, при этом скорость-лимитирующие стадии процессов могут быть различны. Так, при гидролизе *n*-нитроанилида *N*-бензоил-*L*-тирозина (BTNA) скорость-лимитирующая стадия – ацилирование фермента, а при гидролизе этилового эфира *N*-ацетил-*L*-тирозина (АТЭЕ) скорость-лимитирующая стадия – деацилирование ацил-фермента.

3. Запишите уравнения гидролиза а) BTNA, б) АТЭЕ. Используйте структурные формулы субстратов и продуктов. Подпишите в каждом случае  $P_1$  и  $P_2$ .

а)

б)

Фамилия \_\_\_\_\_

4. Какая из констант скорости меньше в каждом случае?

a) BTNA _____	б) АТЭЕ _____
---------------	---------------

5. Преобразуйте  $k_{\text{кат, каж}}$  для гидролиза BTNA и АТЭЕ при определении скорости реакции по  $P_1$  и  $P_2$ , если в каждом из случаев  $k_2$  и  $k_3$  различаются более, чем на 2 порядка.

BTNA, $P_1$ $k_{\text{кат, каж}} =$	АТЭЕ, $P_1$ $k_{\text{кат, каж}} =$
BTNA, $P_2$ $k_{\text{кат, каж}} =$	АТЭЕ, $P_2$ $k_{\text{кат, каж}} =$

6. Какие соотношения между константами скоростей должны выполняться, чтобы экспериментальные данные удовлетворительно описывались квазиравновесным приближением при слежении за реакцией по  $P_1$ ?

Ответ: \_\_\_\_\_

В систему добавили дополнительный нуклеофил Nu, константа скорости реакции на стадии с его участием  $k_4$ .

7. Запишите кинетическую схему для данного случая.

8. Как при этом изменится наблюдаемая начальная скорость реакции гидролиза?

a) BTNA _____	б) АТЭЕ _____
---------------	---------------

9. За концентрацией(ями) какого(их) продукта(ов) надо следить для достоверного определения начальной скорости реакции, если в системе присутствует Nu?

Ответ: \_\_\_\_\_