

Всероссийская олимпиада студентов «Я – профессионал»

Демонстрационный вариант

задания заключительного (очного) этапа

по направлению «Химия»

Категория участия: «Бакалавриат» (для поступающих в магистратуру)

Время выполнения задания – **240 мин.**

Задача 1 (12 баллов).

Гюбернит MnWO_4 и ферберит FeWO_4 (минералы группы вольфрамитов), подвергли окислительному щелочному сплавлению. Напишите уравнение реакции.

Предложите:

- а) дальнейший путь разделения соединений железа, марганца и вольфрама;
- б) схему выделения железа, марганца и вольфрама в виде металлов.

Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций.

Задача 2 (13 баллов).

Смесь магния и фосфора прокалили без доступа воздуха, образовавшийся продукт разделили на три равные части. Первую часть обработали водой, при этом выделилось 0,489 л газа (25°C , $p=1$ атм). Вторую часть обработали соляной кислотой, при этом выделилось 0,734 л газа (25°C , $p=1$ атм). Третью часть продукта нагрели с избытком концентрированной азотной кислоты, и выделившийся при этом оксид азота (IV) был поглощен 20%-ным раствором гидроксида калия (плотность 1,20 г/мл). Рассчитайте объем раствора гидроксида калия, который потребовался для полного поглощения оксида азота (IV).

Задача 3 (12 баллов).

Измерение уровня железа(III) в организме человека имеет значение для мониторинга состояния организма, так как этот ион играет существенную роль во многих физиологических процессах, в том числе в ферментативном катализе, переносе кислорода, передаче электрона между ионами железа(II и III), а также синтезе гемоглобина.

Возможный путь решения проблемы – создание флуоресцентных нанозондов с низкой токсичностью, высокой селективностью и фотостабильностью. В 2018 году в журнале *Analytical Chemistry* опубликована работа, где показано, что такими соединениями могут выступать N,P-содопированные углеродные квантовые точки, которые можно получить из аденозин-5'-фосфата. Принцип работы нанозонда основан на селективном тушении флуоресценции N,P-содопированных углеродных точек в присутствии железа(III).

Установлено, что присутствие ионов Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} не влияет на определение Fe^{3+} .

Селективность работы флуоресцентного нанозонда основана на формировании связи Fe-O-P , причем такой зонд работает в широком линейном диапазоне – от 1 до 150 мкМ железа(III) с низкими пределами обнаружения на уровне $n \times 10^{-9}$ М.

На рис. 1 приведен ИК-спектр исходного образца аденозин-5'-фосфата (спектр *a*) и N,P-содопированных углеродных точек на основе аденозин-5'-фосфата (спектр *b*). Характерные полосы поглощения: 503, 906, 1069, 1406, 1643, 3150 и 3350 cm^{-1} . На рис. 2А показан характерный вид спектров флуоресценции углеродных точек в присутствии тушителя Fe^{3+} . На рис. 2В приведена линейная зависимость эффективности тушения флуоресценции от концентрации Fe^{3+} в условиях: $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{эмис}} = 408$ нм. $\frac{F_0 - F}{F_0}$ – эффективность тушения флуоресценции, где F_0 и F – интенсивность флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя, соответственно. Для таких систем важно оценивать их эффективность с помощью расчета квантового выхода флуоресценции и определять константы тушения.

(1) Определение квантового выхода флуоресценции изучено с использованием хининсульфата ($\Phi_R = 0,54$) в качестве эталона. Для расчета квантового выхода флуоресценции сульфат хинина растворяли в 0.05 М растворе H_2SO_4 , а углеродные точки диспергировали в деионизированной воде.

$$\frac{\Phi_R}{\Phi_S} = \frac{F_R A_S n_R^2}{F_S A_R n_S^2}$$

Индексы «R» и «S» относятся к эталону (сульфат хинина) и образцам (углеродные квантовые точки) соответственно. Φ – квантовые выходы флуоресценции, F – интенсивность флуоресценции, A – оптическая плотность растворов и n – показатель преломления среды.

(2) Динамическое тушение – это процесс тушения флуоресценции при взаимодействии молекулы флуорофора, находящейся в возбужденном состоянии, с молекулой тушителя Q. Независимо от характера взаимодействия тушителя Q с молекулами флуорофора отношение интенсивности люминесценции в отсутствие и присутствии тушителя связано с концентрацией тушителя соотношением Штерна-Фольмера:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k[Q]$$

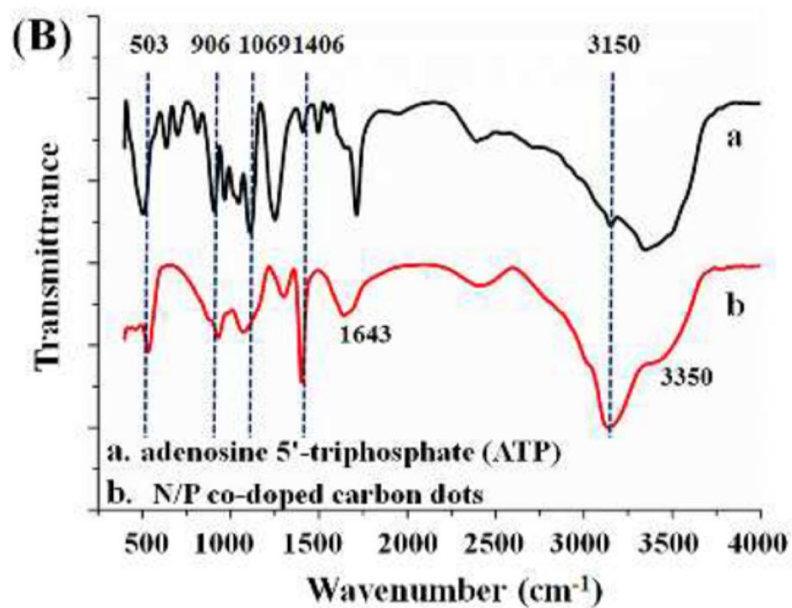


Рис. 1. ИК-спектр, зарегистрированный в режиме пропускания, для аденозин-5'-фосфата (спектр а) и N,P-содопированных углеродных точек на основе аденозин-5'-фосфата (спектр b).

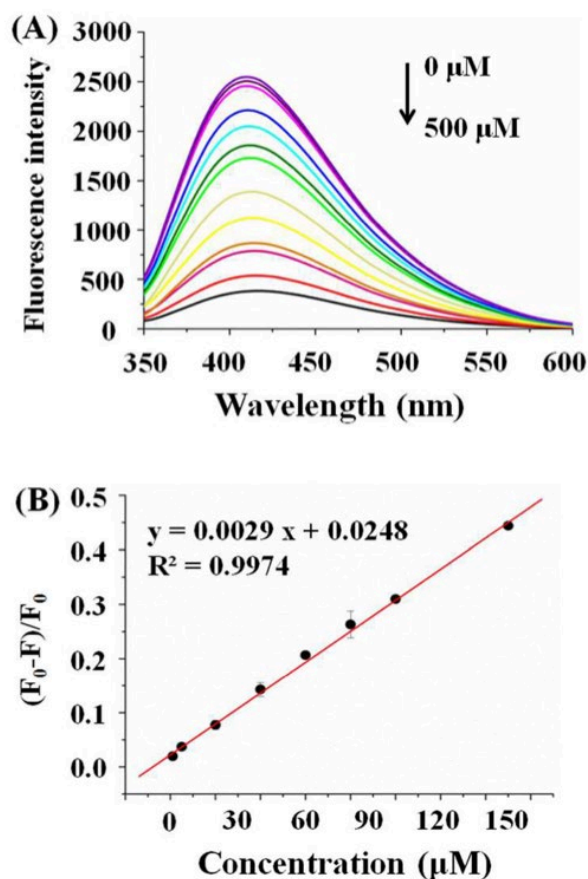


Рис. 2. (A) Спектры тушения флуоресценции от углеродных точек в присутствии Fe^{3+} от 0 до 500 мкМ. (B) Линейная зависимость эффективности тушения флуоресценции $\frac{F_0 - F}{F_0}$ от концентрации Fe^{3+} при $\lambda_{возб.} = 320$ нм, $\lambda_{эмис.} = 408$ нм.

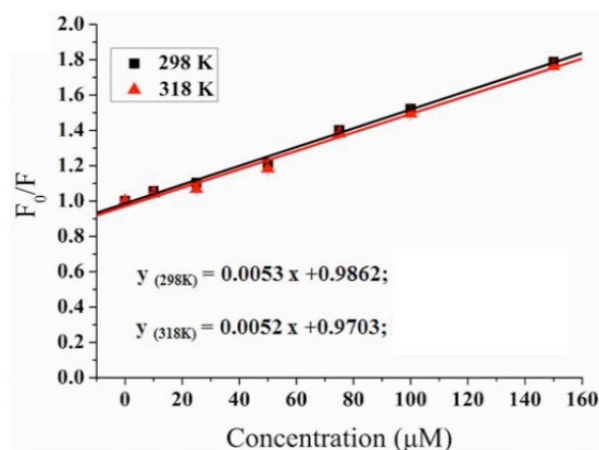


Рис. 3. Зависимость Штерна-Фольмера при разных температурах (298K и 318K) для Fe^{3+} .

Вопросы:

1. Из приведенного списка методов выберите комбинацию подходящих методов разделения и определения железа(III) в плазме крови (не менее двух). Обоснуйте свой выбор.

Метод определения

Метод разделения

- | | |
|--|--------------------------------|
| A. Атомно-абсорбционная спектрометрия в варианте «холодного пара» | 1. Ионная хроматографии |
| B. Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией | 2. Капиллярный электрофорез |
| C. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой | 3. Газовая хроматография |
| D. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой | 4. Осаждение |
| E. Спектрофотометрия | 5. Электролиз |
| F. Инфракрасная спектрометрия | 6. Эксклюзионная хроматография |

2. Нарисуйте структурную формулу аденозин-5'-фосфата. Расшифруйте ИК-спектры соединений *a* и *b* для характерных полос поглощения. Объясните сходства и различия в спектрах аденозин-5'-фосфата и синтезированных углеродных точек.

3. Рассчитайте предел обнаружения и нижнюю границу определяемых концентраций флуориметрической методики определения железа(III), если для серии измерений интенсивности флуоресценции раствора контрольного опыта получены значения: 0.0246, 0.0245, 0.0243, 0.0250, 0.0250, 0.0240, 0.0244, 0.0248, 0.0244, 0.0244. Предел определения c_{lim} примите равным $3c_{\text{min}}$. Как понизить предел обнаружения железа?

4. Рассчитать квантовый выход флуоресценции в %, если $\frac{F_R}{F_S} = 1.215$, $\frac{A_S}{A_R} = 1.020$.

5. Оцените динамическую константу тушения при температуре 298K и 318K. Какие выводы можно сделать из оценки константы тушения? От чего зависит эта константа?

Задача 4 (13 баллов).

Один из важнейших показателей состава жиров - содержание в нем непредельных кислот, обобщенно характеризуемое **иодным числом**. Иодное число равно массе иода (г), присоединяющегося к 100 г продукта.

Стандартная методика определения иодного числа (ГОСТ Р ИСО 3961-2010) заключается в добавлении к анализируемому образцу растворов ICl и KI , взятых в избытке, и оттитровывании непрореагировавшего количества образующегося при этом иода стандартным раствором тиосульфата натрия.

К 0,1411 г растительного жира добавили 25,00 мл раствора ICl , 20 мл 10% раствора KI и оттитровали выделившийся иод 13,32 мл 0,1023 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На титрование холостого раствора (все компоненты, кроме пробы) пошло 28,09 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1. На примере олеиновой кислоты $\text{CH}_3\text{-R-CH=CH-R-COOH}$ (где $\text{R} = \text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$) напишите уравнения всех реакций, протекающих в ходе анализа.

2. Какова концентрация (М) раствора ICl , использованного в ходе анализа?

3. Чему равно иодное число образца? К какому классу жиров он относится? Диапазоны типичных иодных чисел растительных масел приведены ниже.

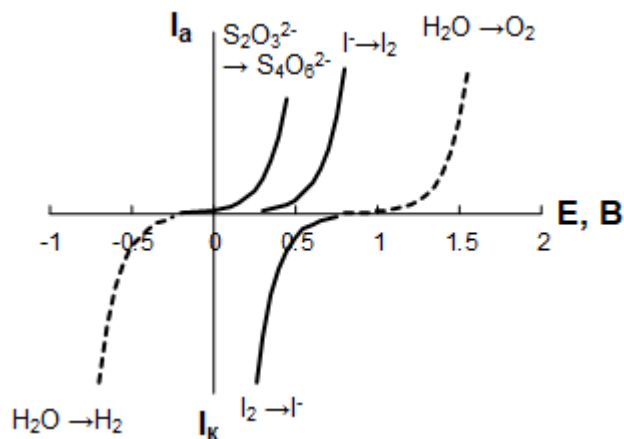
подсолнечное	120-140
пальмовое	50-60

При иодометрическом титровании удобно использовать электрохимические методы индикации, обеспечивающие высокую точность и простоту автоматизации процесса. Рассмотрим несколько возможных способов такой индикации при определении иодного числа жиров.

4. Потенциометрическая индикация с неполяризованными электродами (в отсутствие тока). Индикаторный электрод (ИЭ) - платиновый. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы: $I_2/I^- +0,54 \text{ В}$, $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} +0,22 \text{ В}$.

Схематически изобразите кривую титрования в координатах $E_{ИЭ} - V(Na_2S_2O_3)$. Укажите положение точки эквивалентности.

5. Потенциометрическая индикация с двумя поляризованными электродами. Индикаторные электроды - платиновые. Вольтамперные кривые электрохимически активных компонентов титруемого раствора схематически изображены ниже (все потенциалы - относительно стандартного водородного электрода, СВЭ).



а) Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в ячейке до точки эквивалентности.

б) Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в ячейке после точки эквивалентности.

в) Схематически изобразите кривую титрования в координатах $\Delta E_{ИЭ} - V(Na_2S_2O_3)$.

6. Амперометрическая индикация с одним поляризованным электродом. Индикаторный электрод - платиновый.

а) Выберите потенциал индикаторного электрода (относительно СВЭ):

+1,5 В

+1,0 В

0,0 В

-0,7 В

Обоснуйте Ваш выбор. Ответы оцениваются только при наличии обоснования.

б) Схематически изобразите кривую титрования при выбранном потенциале индикаторного электрода в координатах $I - V(Na_2S_2O_3)$. Укажите положение точки эквивалентности.

7. Амперометрическая индикация с двумя поляризованными электродами. Индикаторные электроды - платиновые.

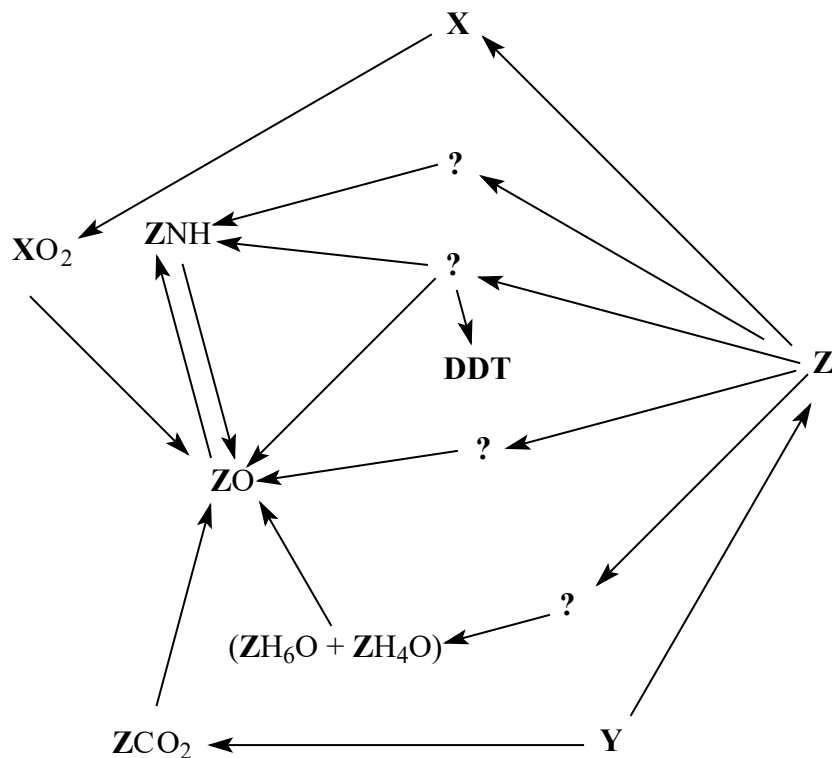
Схематически изобразите кривую титрования в координатах $I - I(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. Укажите положение точки эквивалентности.

Задача 5 (12 баллов).

На приведенной схеме собраны различные крупнотоннажные промышленные синтезы с участием гомологов **X**, **Y** и **Z**.

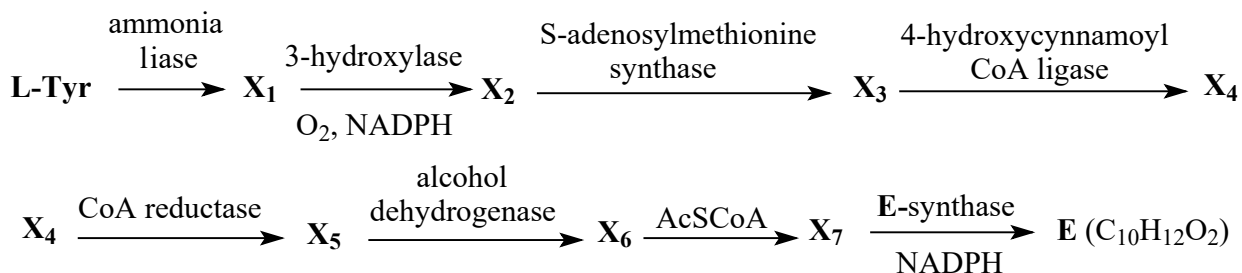
1. Расшифруйте схему, указав структуру зашифрованных соединений и условия проведения превращений.

2. На схеме есть неточность: одно из зашифрованных превращений возможно, но не использовалось никогда в промышленности. Укажите это превращение.



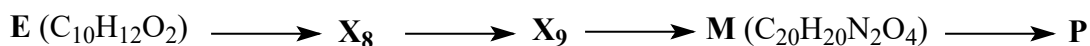
Задача 6 (13 баллов).

Поиск новых биоразлагаемых полимеров – важная задача современной зелёной химии. Одним из подходов к получению таких полимеров является использование в качестве исходного соединения душистого вещества **Е**. Разгадайте структуру этого соединения и расшифруйте схему его биосинтеза, указав строение всех промежуточно образующихся соединений **X₁-X₇**:



Синтез мономера **М** из соединения **Е** приведен ниже. Разгадайте структуру соединения **М** и промежуточных продуктов **X₈-X₉**, укажите условия протекания всех

стадий этого синтеза. В каких условиях полимеризуется соединение **М**? Каково строение образующегося полимера **Р**?



Соединение **X₈** представляет собой смесь изомеров, которую используют в синтезе **X₉** без разделения.

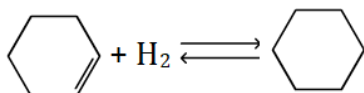
Соединение **X₉**. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.90–6.82 (m, 2H), 6.73–6.65 (m, 4H), 5.61 (bs, 2H), 3.89 (s, 6H), 2.66–2.53 (m, 4H), 1.72–1.61 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 146.5, 143.7, 134.7, 121.1, 114.3, 111.18, 56.0, 35.6, 31.4.

Соединение **М**. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.26 (d, J=8.3 Hz, 2H), 6.81–6.74 (m, 4H), 3.90 (s, 6H), 2.70–2.58 (m, 4H), 1.70–1.60 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 148.5, 142.9, 140.5, 120.6, 117.0, 113.6, 109.8, 56.3, 35.7, 31.0.

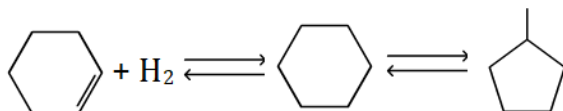
Задача 7 (12 баллов).

Определите состав равновесной смеси (в мол. %), которая образуется при гидрировании циклогексена ($T = 800 \text{ K}$, $p = 1 \text{ бар}$),

1) если считать, что единственным продуктом реакции может быть циклогексан:



2) Как изменится состав смеси, если учесть возможность образования в качестве одного из продуктов метилциклопентана:



Определите равновесный состав в мол. %.

При расчете следует учесть, что исходная смесь водорода и циклогексена эквимольярная.

Стандартные энергии Гиббса образования участников реакции приведены в таблице.

	циклогексен	циклогексан	метилциклопентан
$\Delta_f G_{800}^0, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	– 315.2	– 318.0	– 301.1

Задача 8 (13 баллов).

В одноступенчатую ректификационную колонну периодического действия при 330 К подаются компоненты **А** и **В**. После установления парожидкостного равновесия состав раствора составляет 33 мол. % **А** и 67 мол. % **В**. Давление паров над чистыми **А** и **В** при 330 К составляет $P_A^S = 125.0 \text{ кПа}$ и $P_B^S = 104.1 \text{ кПа}$.

1. Рассчитайте состав паровой фазы, а также давление, которое паровая фаза создает в колонне. Можно считать, что **А** и **В** образуют идеальный жидкий раствор.

2. Рассчитайте состав паровой фазы и давление, которое она создает, если избыточную энергию Гиббса раствора **А** – **В** можно аппроксимировать следующим образом:

$$G^{ex} = RTx(1-x)[0.49 - 0.11(2x-1) + 0.019(2x-1)^2],$$

где x – мольная доля компонента **В**, R – газовая постоянная, T – температура, выраженная в К.

Демонстрационный вариант

задания заключительного (очного) этапа

по направлению «Химия»

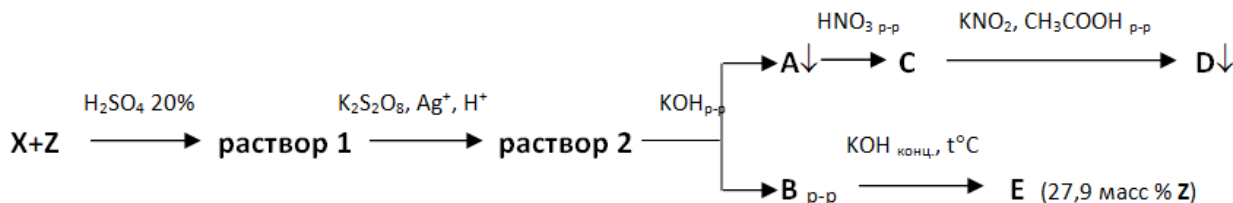
Категория участия: «Магистратура/специалитет» (для поступающих в аспирантуру)

Время выполнения задания – **240 мин.**

Задача 1 (13 баллов).

Сплав двух металлов **X** и **Z** полностью растворили в 20% серной кислоте с образованием розового **раствора 1**, который под действием избытка $K_2S_2O_8$ в присутствии ионов Ag^+ в кислой среде становится малиново-фиолетовым **раствором 2**. При добавлении к этому раствору раствора гидроксида калия выпадает розовый осадок **A** (содержит металл **X**), а окраска оставшегося раствора **B** (содержит металл **Z**) остается неизменной. Осадок **A** легко растворяется в азотной кислоте с образованием розового раствора **C**, который способен взаимодействовать с подкисленным уксусной кислотой раствором KNO_2 , давая желтый осадок **D**. Кипячение раствора **B** с концентрированным раствором гидроксида калия вызывает изменение его окраски на темно-зеленую, обусловленную присутствием соединения **E**, которое содержит 27,9 массовых % **Z** (*подтвердите расчетом*).

Запишите уравнения всех реакций, упомянутых в условии задачи.



Задача 2 (13 баллов).

Для исследования наночастиц золота применили электрохимические методы. На поверхность стеклоуглеродного электрода ($r = 3$ мм) нанесли 20 мкл суспензии наночастиц и высушили. Затем на электрод, покрытый наночастицами, подавали потенциал циклически в диапазоне от 0 до 1.4 В (6 циклов) со скоростью 20 мВ/с в 0.1М HCl (см. рис. 1).

1. Запишите полуреакции и рассчитайте формальные потенциалы (25°C), соответствующие растворению наночастиц (коэффициентами активности можно пренебречь). Константы устойчивости комплексов Au(I) и Au(III), соответственно, равны 10^9 и 10^{26} . Укажите диапазон(ы) потенциалов, при котором(ых) наночастицы растворяются с поверхности электрода. Обоснуйте наличие анодного пика на втором и последующих циклах вольтамперограммы (учтите, что площадь электрода \gg площади поверхности наночастиц).

2. Если аналогичный эксперимент проводить в 0.1М HNO_3 , то площадь анодного пика на ЦВА практически не изменяется от цикла к циклу. Приведите реакции, объясняющие

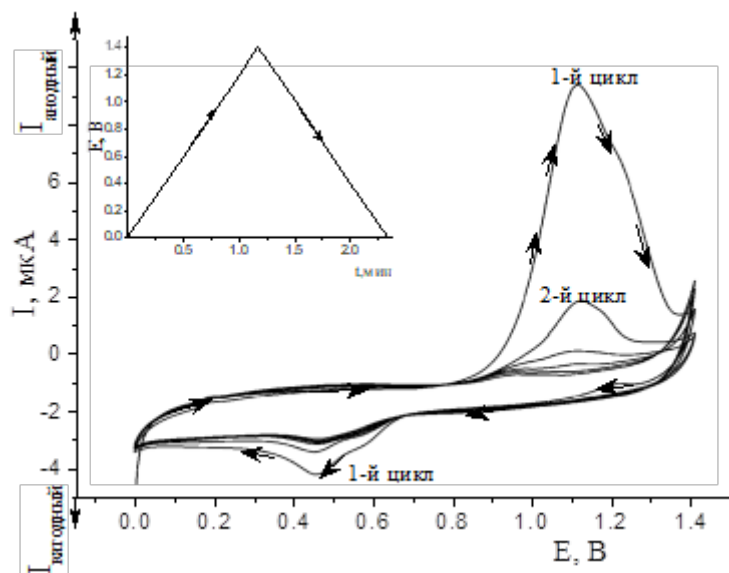
этот факт. Чему равен сдвиг потенциала пика на ЦВА при разбавлении азотной кислоты в 100 раз (25°C)?

3. По данным циклической вольтамперометрии (таблица) рассчитайте концентрацию золотых наночастиц (мг/л) в суспензии, которую использовали для модификации электрода, если известно, что при растворении частиц с поверхности комплексы золота образуются в соотношении 1 к 1. Примите, что потери при высушивании наночастиц на электроде отсутствуют.

4. Суммарную площадь поверхности золотых наночастиц на стеклоуглеродном электроде можно определить по количеству электричества, затраченного на растворение свинца, предварительно электрохимически осажденного на поверхности наночастиц из раствора 1 мМ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в 0.1М NaOH. Какую развертку потенциала относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ) стоит выбрать для растворения свинца, осажденного на наночастицах: а) от -0.2 до -0.5В , б) от -0.4 до -0.1В , в) от -0.8 до -0.5В г) от -0.6 до -0.7В . Ответ подтвердите расчетом.

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{В}, \beta = 8.3 \cdot 10^{13}, E_{\text{НКЭ}} = 0.24\text{В отн. СВЭ}.$$

5. На растворение свинца, осажденного на электроде, покрытом золотыми наночастицами (в той же концентрации, что в п. 3), израсходовано 4.52 мкКл электричества. В другом таком же эксперименте, проведенном на электроде, целиком изготовленном из золота ($r = 3$ мм), количество электричества составило 107.4 мкКл. Определите концентрацию частиц золота в исходной суспензии (мл^{-1}) и их размер (примите, что форма частиц сферическая). Плотность золота 19.3 г/см^3 .



Номер цикла	Площадь анодного пика на ЦВА, мкА·В
1	1.5
2	0.45
3	0.15
4	0.03

$$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0) = 1.50 \text{ В},$$

$$E^\circ(\text{Au}^+/ \text{Au}^0) = 1.70 \text{ В},$$

$$E^\circ(\text{Au}^{3+}/ \text{Au}^+) = 1.40 \text{ В}.$$

Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма $I = f(t)$ (ЦВА) в 0.1М HCl. Вставка: Зависимость потенциала от времени (один цикл).

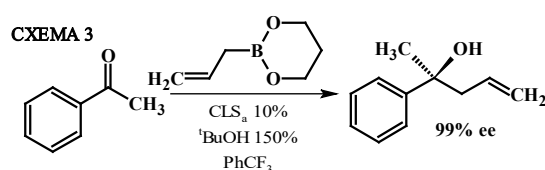
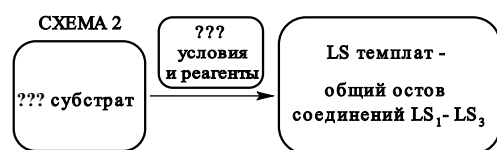
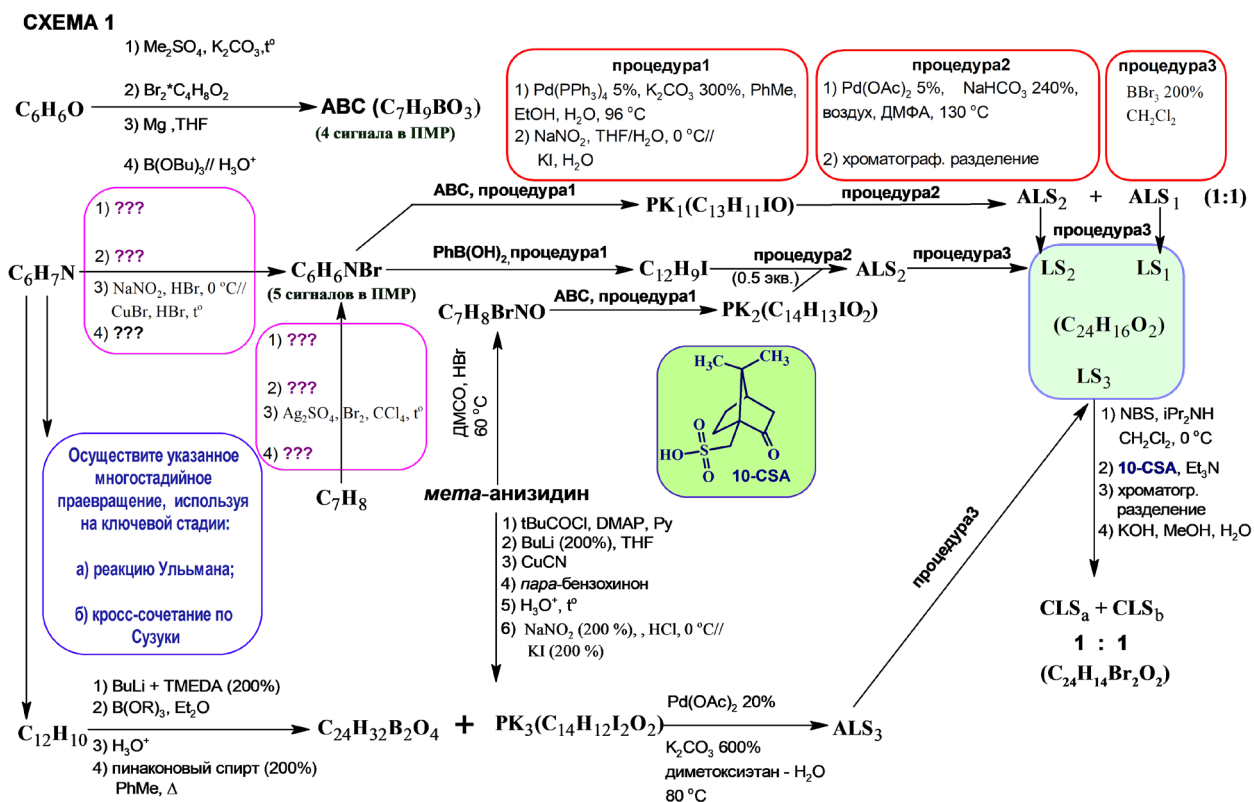
Задача 3 (13 баллов).

Случается, что человеческий ум дает возможность изобрести что-то очень хорошо знакомое, но вместе с тем новое и интересное. Вот уже почти 20 лет химический дизайн одного очень перспективного супрамолекулярного темплата **LS** ($C_{24}H_{16}$) позволяет открывать новые области его применения. Исходя их СХЕМЫ 1 и спектральных данных в таблице:

1) приведите пропущенные условия многостадийных превращений и структуры всех зашифрованных соединений;

2) предложите синтез самого темплата (СХЕМА 2) и предскажите его спектры ЯМР 1H и ^{13}C ;

3) укажите причину стереоселективного протекания химического превращения ахиральных субстратов в присутствии производного **CLS_a** (СХЕМА 3).



PK₁	1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.94 (дд, $J = 7.9, 0.9$ Гц, 1H), 7.40 – 7.33 (м, 1H), 7.32 – 7.23 (м, 3H), 7.04 – 6.92 (м, 3H), 3.86 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$)
-----------------------	--

	δ 159.05, 146.22, 139.45, 136.71, 130.40, 130.18, 128.49, 128.09, 113.26, 99.17, 55.25. ATR-FTIR (cm⁻¹): 2926, 2836, 1614, 1509, 1452, 1242, 1025, 753. EI-MS (m/z, относ. инт-ть): 311 (M ⁺ , 20), 310 (100), 168 (48), 140 (34), 139 (52).
ALS₁	¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.28 – 7.25 (м, 2H), 7.16 – 7.12 (м, 2H), 7.07 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 6.82 (дд, J = 8.4, 2.7 Гц, 1H), 6.72 (д, J = 2.7 Гц, 1H), 3.78 (с, 3H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 158.54, 142.59, 141.93, 141.19, 134.15, 130.19, 129.27, 129.03, 127.13, 127.00, 114.19, 112.97, 55.23. ATR-FTIR (cm⁻¹): 3057, 2927, 2840, 1606, 1468, 1287, 1217, 1035, 819, 760. EI-MS (m/z, относ. инт-ть): 365 (M ⁺ , 26), 364 (100), 289 (15), 276 (15), 138 (28).
ALS₂	¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.28 – 7.24 (м, 2H), 7.18 – 7.12 (м, 2H), 7.08 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 6.83 (дд, J = 8.4, 2.7 Гц, 1H), 6.70 (д, J = 2.7 Гц, 1H), 3.78 (с, 3H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 158.56, 142.80, 141.71, 141.15, 134.17, 130.14, 129.30, 128.92, 127.26, 126.97, 114.24, 112.87, 55.21. ATR-FTIR (cm⁻¹): 3057, 2927, 2840, 1606, 1468, 1287, 1217, 1035, 819, 760. EI-MS (m/z, относ. инт-ть): 365 (M ⁺ , 26), 364 (100), 289 (15), 276 (15), 138 (28).
PK₂	¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.48 (т, J = 2.1 Гц, 1H), 7.25 (дд, J = 8.0, 2.1 Гц, 2H), 7.19 (дд, J = 8.5, 1.1 Гц, 1H), 6.96 – 6.91 (м, 3H), 3.86 (с, 3H), 3.82 (с, 3H). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 158.86, 158.71, 138.82, 136.36, 130.64, 130.27, 124.39, 114.22, 113.19, 99.03, 55.55, 55.24. ATR-FTIR (cm⁻¹): 2932, 1597, 1472, 1235, 1025, 804, 549. EI-MS (m/z, относ. инт-ть): 341 (M ⁺ , 18), 340 (100), 325 (24), 198 (36), 170 (18), 155 (18), 127 (17).
PK₃	¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.56 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 7.09 (т, J = 8.1 Гц, 1H), 6.97 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 3.74 (с, 3H). LRMS (ESI) [C₁₄H₁₂I₂O₂ + Na]⁺: 488.9
ALS₃	¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.23-7.17 (м, 8H), 7.10-7.08 (м, 2H), 6.82 (дд, J = 8.1, 10.5 Гц, 1H), 3.66 (с, 6H); LRMS (ESI) [C₂₆H₂₀O₂ + H]⁺: 365.2; for [C ₂₆ H ₂₀ O ₂ + Na] ⁺ : 387.1.
CLS_a	¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.40 (д, J = 8.4 Hz, 2H), 7.31-7.29 (м, 4H), 7.25-7.23 (м, 2H), 7.13-7.11 (м, 2H), 6.69 (д, J = 8.4 Hz, 2H), 5.46 (с, 2H); ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 149.1, 143.6, 141.1, 140.3, 131.9, 129.3, 128.2, 127.9, 127.6, 123.5, 122.8, 109.5; HRMS m/z (DART) вычислено C ₂₄ H ₁₄ Br ₂ O ₂ (M ⁺): 491.9355, найдено 491.9355 [α] _D ²⁷ = 43.4 (с=1.0 M, CH ₂ Cl ₂)

Задача 4 (13 баллов).

В одноступенчатую ректификационную колонну периодического действия при 330 К подаются компоненты **A** и **B**. После установления парожидкостного равновесия состав раствора составляет 33 мол. % **A** и 67 мол. % **B**. Давление паров над чистыми **A** и **B** при 330 К составляет $P_A^S = 125.0$ кПа и $P_B^S = 104.1$ кПа.

1. Рассчитайте состав паровой фазы, а также давление, которое паровая фаза создает в колонне. Можно считать, что **A** и **B** образуют идеальный жидкий раствор.

2. Рассчитайте состав паровой фазы и давление, которое она создает, если избыточную энергию Гиббса раствора **A** – **B** можно аппроксимировать следующим образом:

$$G^{ex} = RTx(1 - x)[0.49 - 0.11(2x - 1) + 0.019(2x - 1)^2],$$

где x – мольная доля компонента **B**, R – газовая постоянная, T – температура, выраженная в К.

Задача 5 (12 баллов).

Углеводород состава C:H=1:1 широко используется в качестве (со)мономера в радикальной полимеризации для получения сетчатых полимеров. При определённых

условиях полимеризации он может образовывать линейные гомополимеры. В зависимости от конкретной используемой каталитической системы получают продукты с разным составом мономерного звена, разница в массовой доле углерода в которых составляет 1,81%. Что это за мономер и полимеры? Изобразите структуры повторяющихся звеньев для сшитого и двух линейных гомополимеров, а также схемы процессов полимеризации. Выскажите предположения о свойствах этих полимеров (с обоснованием).

Задача 6 (12 баллов).

После погружения открытого стеклянного капилляра (1) в воду ее уровень оказался на 20.0 см выше, чем над плоской поверхностью (длина участка капилляра над поверхностью 50 см). Для определения радиуса капилляра (1) взвесили ртуть в этом же капилляре (высота столба 7.00 см); масса ртути составила 13.6 мг. Капилляры (2) и (3) выполнены из того же материала, что капилляр (1), при этом радиус капилляра (2) равен радиусу капилляра (1), а радиус капилляра (3) составляет 0.5 мм. Капилляры (2) и (3) погружены в воду так, что их высота над плоской поверхностью равна 9 см. Капилляры (1)–(3) имеют круглое сечение, а их радиус постоянен по высоте.

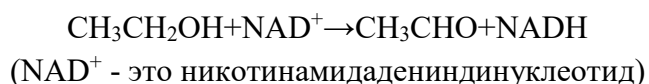
Плотность воды 0.998 г/мл, плотность ртути 13.6 г/мл, плотность воздуха 1.2 мг/мл. Поверхностное натяжение воды при температуре эксперимента 73.5 мН/м.

Определите: 1) величину краевого угла воды на стекле, из которого сделаны капилляры; 2) радиус капилляров (1) и (2); 3) высоту поднятия воды в капиллярах (2) и (3).

Кратко опишите явление, наблюдающееся при погружении в воду капилляра (2) и укажите его причину.

Задача 7 (12 баллов).

Проведено измерение скорости реакции, катализируемой ферментом алкогольдегидрогеназой:



Условия измерения:

Буферный раствор 0,1 М Na₄P₂O₇-NaOH pH 8,8; температура 37 °С.

Начальная концентрация CH₃CH₂OH постоянна, равна 2 мМ.

Измерения проведены при различных начальных концентрациях NAD⁺.

Реакция начиналась при добавлении 1 мкг белкового препарата дегидрогеназы на 1 мл реакционной смеси.

В таблице приведена измеряемая начальная скорость накопления NADH (в условных единицах) для трёх образцов (препаратов) дегидрогеназы при разных концентрациях NAD⁺. Погрешность определения экспериментальных значений таблицы составляет не более 2 %.

[NAD ⁺], 10 ⁻⁵ М	d[NADH]/dt, условных единиц		
	Препарат 1	Препарат 2	Препарат 3
1.0000	40	60	29
2.0000	67	100	50
3.0000	86	129	67
5.0000	111	167	91
8.0000	133	200	114

13.0000	153	229	137
---------	-----	-----	-----

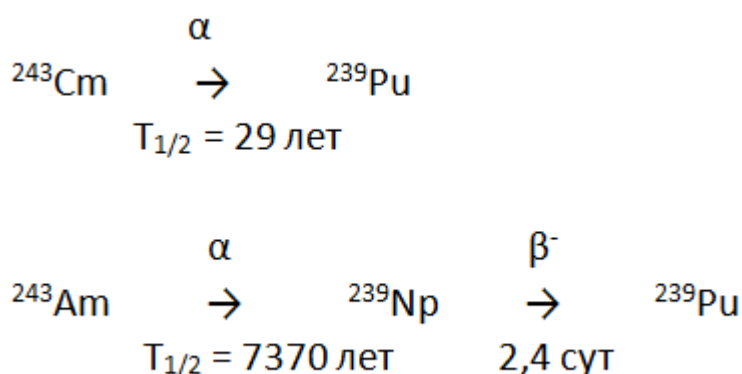
Вопрос 1. На основании приведённых в задаче кинетических данных можно или нельзя сделать вывод об одном источнике или о различных источниках (видах организмов), из которых были выделены образцы препаратов 1, 2 и 3? Ответ поясните.

Вопрос 2. На основании приведённых в задаче кинетических данных можно или нельзя сделать вывод о различной чистоте дегидрогеназы (наличие и доля примеси других белков) в препаратах 1, 2 и 3? Ответ поясните.

Задача 8 (12 баллов).

^{239}Pu (испытывает α -распад, период полураспада $2,4 \cdot 10^4$ лет) – один из изотопов плутония, впервые был получен в 1941 году. В настоящее время мировые запасы полученного плутония, которые превышают 10^6 кг, состоят в значительной части из ^{239}Pu .

Известно, что ^{239}Pu образуется при распаде ^{243}Cm и ^{243}Am :



При решении задачи потребуется следующая справочная информация:

нуклид	масса, а.е.м
^{239}Pu	239,05216
^{235}U	235,04393
^4He	4,00260

Энергетический эквивалент 1 а.е.м. равен 931,5 МэВ, $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Плотность плутония $19,8 \text{ г/см}^3$.

1. Для каких целей можно использовать ^{239}Pu ?
 2. Из какого изотопа урана можно получить ^{239}Pu ? Напишите ядерную реакцию и цепочку дальнейших превращений.
 3. Определите время, за которое в 8,5 мг ^{243}Cm накопится 0,1 мг ^{239}Pu , и отношение $A(^{243}\text{Cm})/A(^{239}\text{Pu})$ в этот момент.
 4. Сделайте оценку времени (с точностью ± 2 года), за которое в 8,5 мг ^{243}Am накопится 0,1 мг ^{239}Pu .
- Рассчитайте энергию, выделяющуюся при α -распаде ^{239}Pu , и энергию отдачи ядра ^{235}U .