



Город

Участник

5-я Олимпиада мегаполисов



Химия

Теоретический тур

Ответы и решения

19 декабря, 2020



Инструкции

- Начинайте только по команде СТАРТ. На выполнение работы отводится **4 часа**.
- Используйте только выданные вам ручку и калькулятор.
- Все решения надо записывать только в специально выделенных местах в текстах заданий. Записи в других местах оцениваться не будут. Обратную сторону листов бумаги можно использовать в качестве черновика.
- Обязательно записывайте вычисления в тех местах, где требуются расчеты. Если вы приведете только ответ на сложный вопрос, не записав решения, этот ответ не будет оцениваться.
- Если у вас возникнут вопросы по формулировке заданий, поднимите руку.
- Если вам нужно выйти из аудитории, поднимите руку.
- Вы можете попросить официальную английскую версию, если вам что-то непонятно в тексте заданий.

Рекомендации

- * Внимательно прочитайте текст заданий. Важно понять: а) что дано в условии, б) что требуется от вас.
- * Во всех задачах есть вопросы разного уровня сложности, включая очень простые. Постарайтесь ответить на максимально возможное число вопросов. Постарайтесь оставить как можно меньше пустых мест в решении.
- * В расчетах используйте атомные массы элементов из выданной вам периодической таблицы.

Успехов!



Константы

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Ноль по шкале Цельсия	273.15 К
Световой год	$9.46 \cdot 10^{15} \text{ м}$

Газы считайте идеальными.

Периодическая таблица с относительными атомными массами

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											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 La-Lu	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 Ac-Lr	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 -

Задача 1. Искусственные кости

(10 баллов)



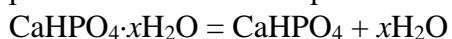
Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Очки	3	5	1	1	10
Результат					

Для лучшей биосовместимости на костные имплантаты, изготавливаемые из титана, наносят биоактивные покрытия на основе кальциевых солей ортофосфорной кислоты, например, трикальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В последние годы внимание ученых привлекают материалы на основе относящегося к этой группе веществ октакальциевого фосфата X, характеризующегося высокой интеграцией с костной тканью. Синтез X проводят в несколько стадий. На первой стадии к 400 мл 0.2М раствора гидрофосфата аммония при непрерывном перемешивании быстро приливают 400 мл 0.2М раствора нитрата кальция. Образующийся белый осадок Y отфильтровывают. При выдерживании при 150°C в течение 24 ч осадок Y превращается в Z, причем его масса уменьшается на 20.9 %.

1. Определите формулы веществ Y и Z. Запишите уравнение реакции образования Y.

Расчет.

Нитрат кальция и гидрофосфат аммония оказываются в растворе в равных количествах. Это приводит к осаждению гидрофосфата кальция. Уменьшение массы осадка при слабом нагревании говорит о том, что это кристаллогидрат. Количество гидратной воды рассчитываем по потере массы:



$$M(\text{CaHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 136 + 18x; 18x/(136 + 18x) = 0.209.$$

$$x = 2$$



По 1 баллу за формулы Y и Z, 1 балл за уравнение реакции образования Y

При действии на полученный продукт Z избытком раствора ацетата натрия вещество постепенно изменяется, превращаясь в кристаллический октакальциевый фосфат X массой 9.82 г. При этом раствор над осадком становится кислым.



При длительном высушивании в эксикаторе с фосфорным ангидридом масса X уменьшается примерно на 9.2%. Запишите уравнения реакций, если известно, что раствор над осадком не дает осадка с раствором гидроксида натрия.

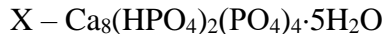
2. Установите формулу X и запишите уравнение реакции его образования.

Расчет

При действии на гидрофосфат кальция ацетатом натрия происходит изменение кристаллической структуры осадка. Так как при этом происходит подкисление раствора, можно предположить, что в состав осадка входят полностью депротонированные фосфатные анионы. Осадок X представляет собой кристаллогидрат, о чем свидетельствует потеря массы при выдерживании в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Так как конечный раствор не дает осадка с гидроксидом натрия, значит, он не содержит ионов кальция. Исходя из того, что весь кальций из гидрофосфата перешел в X, и из названия X, в котором указано на наличие в формульной единице 8 атомов кальция, получаем:

$n(\text{CaHPO}_4) = 0.08$ моль, $n(\text{X}) = 0.08/8 = 0.01$. Отсюда $M(\text{X}) = 9.82/0.01 = 982$ г/моль.

Масса гидратной воды составляет 9.2%, что соответствует 90 г/моль, то есть 5 молекулам воды в одной формульной единице X. Исходя из этого, находим формулу X.



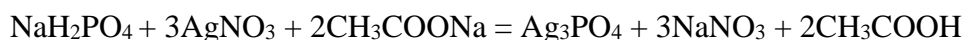
Уравнение реакции:



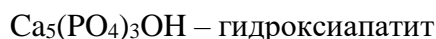
3 балла за X, 2 балла за уравнение реакции

3. Раствор над осадком дает с нитратом серебра желтый осадок R. Запишите уравнение реакции.

Выпадение осадка фосфата серебра свидетельствует о том, что часть фосфат-ионов удерживается в растворе. Формой их существования могут быть только дигидрофосфат-ионы, о чем свидетельствует кислотная реакция среды.



4. Высокая интеграция X в организме вызвана тем, что он постепенно превращается в более стабильное кристаллическое вещество, входящее в состав костной ткани. Запишите формулу этого вещества.



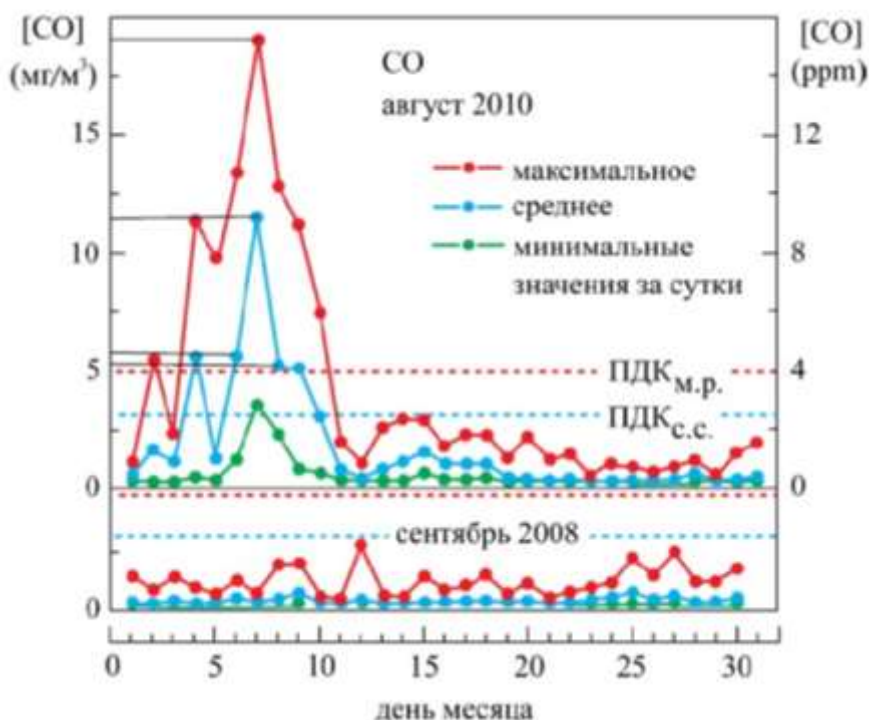
Задача 2. Угарный газ на Земле и в космосе

(10 баллов)



Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Сумма
Очки	1	1.5	0.5	1	1	3	2	10
Результат								

Август 2010 года в Москве был отмечен небывалым смогом. Благодаря торфяным пожарам и отсутствию перемешивания воздушных масс в течение нескольких дней подряд концентрация ядовитых газов в воздухе превышала допустимые значения. На графике ниже приведено изменение содержания угарного газа CO (в $\text{мг}/\text{м}^3$ и в миллионных долях по объему, ppm) в атмосфере Москвы в течение августа 2010. Горизонтальными линиями отмечены предельно допустимые концентрации – одnorазовая (ПДК_{м.р.} – красная горизонтальная линия) и среднесуточная (ПДК_{с.с.} – голубая горизонтальная линия).



Изучив график, ответьте на вопросы.

1. Во сколько раз максимальное содержание CO в августе превысило одnorазовую ПДК?

Максимальное значение (красная кривая, 7 августа) – $19 \text{ мг}/\text{м}^3$, или 15 ppm. 0.5 балла
 Максимальная одnorазовая ПДК – $5 \text{ мг}/\text{м}^3$, или 4 ppm. 0.5 балла
 $19 / 5 \approx 15 / 4 \approx 3.8$ (принимается любое значение от 3.5 до 4).



2. Во сколько раз среднее содержание CO за три самых загазованных дня (6-8 августа) превысило среднесуточную ПДК?

Среднее значение (синяя кривая, 6-8 августа): $(5.5+11.5+5) / 3 = 7.3 \text{ мг/м}^3$, или 5.8 ppm	1 балл
Среднесуточная ПДК – 3 мг/м^3 , или 2.4 ppm $7.3 / 3 \approx 2.4$ (принимается любое значение от 2.2 до 2.6)	0.5 балла

Угарный газ – парниковый, но он не очень долго живет в атмосфере, в среднем около 2 месяцев.

3. Напишите уравнение возможной реакции, приводящей к удалению CO из атмосферы.

Самое естественное предположение: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$. В реальности CO исчезает за счет реакции с гидроксильными радикалами: $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (Принимается любая разумная реакция CO с компонентами атмосферы).
--

CO – вторая по распространенности молекула во Вселенной. Благодаря интенсивному излучению в ИК диапазоне он был обнаружен даже в атмосфере Солнца, где минимальная температура составляет 4000 К. Микроволновое излучение CO с длиной волны 2.6 мм оказалось очень удобным инструментом для изучения структуры крупных молекулярных облаков, состоящих из молекулярного водорода, поскольку во Вселенной отношение CO : H₂ примерно постоянно при разных условиях и равно $6 \cdot 10^{-5}$. Кроме того, это излучение способствует охлаждению облаков и может приводить к гравитационному коллапсу и рождению звезд.

4. Объясните, почему молекулы CO могут существовать при высоких температурах. Изобразите структурную формулу CO и приведите формулы трех частиц, изоэлектронных этой молекуле.

CO – очень прочная молекула за счет тройной связи между атомами.	
Структурная формула CO: $\text{C} \equiv \text{O}$	0.25 балла
Изоэлектронные частицы: N ₂ , CN ⁻ , NO ⁺	по 0.25 балла за формулу

5. Предположите, в результате каких ядерных и химических реакций на Солнце образовались молекулы CO.

Оба ядра – углерода-12 и кислорода-16 – образуются из ядер гелия: $3 \text{}^4\text{He} \rightarrow \text{}^{12}\text{C}$ $4 \text{}^4\text{He} + \text{}^{12}\text{C} \rightarrow \text{}^{16}\text{O}$ $\text{}^{12}\text{C} + \text{}^{16}\text{O} \rightarrow \text{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 0.5 балла за две реакции, 1 балл – за три.



Микроволновое излучение возникает при переходах между вращательными уровнями энергии, которые в двухатомной молекуле описываются формулой:

$$E_J = BJ(J + 1)$$

где $J = 0, 1, 2 \dots$ – вращательное квантовое число, B – вращательная постоянная, которая для СО равна $B = 3.82 \cdot 10^{-23}$ Дж. Переходы возможны только между уровнями, у которых вращательное квантовое число отличается на 1.

6. Определите начальное и конечное значения J , соответствующие излучательному переходу в СО с длиной волны 2.6 мм.

Расчет

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8}{2.6 \cdot 10^{-3}} = 7.64 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \quad 1 \text{ балл}$$

При излучении происходит переход с уменьшением квантового числа: $J \rightarrow J-1$

$$\Delta E = E_J - E_{J-1} = BJ(J + 1) - B(J - 1)J = 2BJ \quad 1 \text{ балл}$$

$$\Delta E = 7.64 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 2B, \text{ следовательно } J = 1 \quad 1 \text{ балл}$$

$$J_{\text{нач}} = 1$$

$$J_{\text{конечн}} = 0$$

(Если перепутаны начальное и конечное состояния, то минус 1 балл)

(Правильные значения без расчета, но с помощью аргумента о том, что при низкой температуре заселены только низшие энергетические уровни, – 1 балл)

7. Рассчитайте массу СО в сферическом молекулярном облаке диаметром 100 световых лет, в котором плотность частиц равна 200 см^{-3} .

$$r = d/2 = 4.73 \cdot 10^{19} \text{ см} \quad 0.5 \text{ балла}$$

$$V = 4/3\pi r^3 = 4.43 \cdot 10^{59} \text{ см}^3 \quad 0.5 \text{ балла}$$

$$N_{\text{общ}} = 4.43 \cdot 10^{59} \cdot 200 = 8.86 \cdot 10^{61} \quad 0.5 \text{ балла}$$

$$N_{\text{СО}} = 8.86 \cdot 10^{61} \cdot 6 \cdot 10^{-5} = 5.32 \cdot 10^{57} \quad 0.5 \text{ балла}$$

$$m_{\text{СО}} = (5.32 \cdot 10^{57} / 6.02 \cdot 10^{23}) \cdot 0.028 = 2.5 \cdot 10^{32} \text{ кг} - \text{это в 120 раз больше массы}$$

$$\text{Солнца.} \quad 0.5 \text{ балла}$$

Справочная информация:

связь между энергией перехода ΔE и длиной волны λ : $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$



Задача 3. Детективные истории людей и растений

(10 баллов)

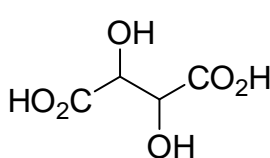
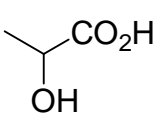
Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Сумма
Очки	1	1.5	1	1	1	2.5	2	10
Результат								

История этого ядовитого вещества связана со многими известными именами, включает в себя доказанные факты, сомнительные утверждения и просто выдумки. Соединение **A**, содержащее 60.0% щелочного металла по массе, впервые получил великий Карл Вильгельм Шееле в 1782 г. Шееле был первооткрывателем ряда элементов и нескольких органических кислот (винной, лимонной, молочной, мочево́й, щавелевой).

1. Напишите формулы простых веществ для двух элементов, открытых Шееле.

$H_2, O_2, Cl_2, Ba, W, Mo$ любой из них 0.5 балла	$H_2, O_2, Cl_2, Ba, W, Mo$ любой из них 0.5 балла
--	--

2. Напишите структурные формулы 3-х кислот, открытых Шееле:

Винная кислота  0.5 балла	Молочная кислота  0.5 балла	Щавелевая кислота HO_2C-CO_2H 0.5 балла
--	--	---

В начале XX века **A** свободно продавалось в аптеках, им травили крыс и некоторых насекомых, например, ос. **A** помещали в «морилку» и заливали гипсом. Медленная реакция **A** с парами воды и углекислым газом приводила к образованию летучей жидкости **B**, которая и убивала насекомых. В детективах сыщик или врач, понюхав что-то, обычно говорит, что жертву отравили веществом **A**, поскольку содержимое пахнет горьким миндалем. Это запах жидкости **B**, которую в чистом виде в 1811 г. впервые получил Жозеф Луи Гей-Люссак.

3. Напишите формулы **A** и **B**.

A KCN 0.5 балла	B HCN 0.5 балла
--------------------------------	--------------------------------

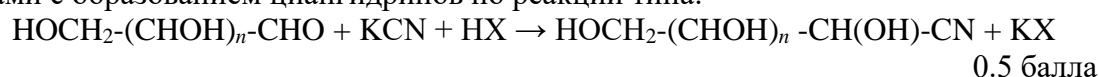
В одной из исторических легенд **A** достали из шкатулки, растерли и поместили в пирожные и в сладкое красное вино, после чего предложили все это жертве, которая, однако, осталась жива. По одной версии, **A** просто разложился при хранении. По другой, он вступил в реакцию с веществами, присутствовавшими в пище, и образовал относительно безвредные продукты.



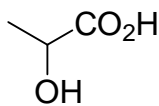
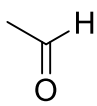
4. Напишите по одному уравнению химических реакций, соответствующих каждой версии.

1) При стоянии в присутствии воздуха цианид калия медленно разлагается по уравнению
$$\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3 + \text{HCN}$$
 0.5 балла

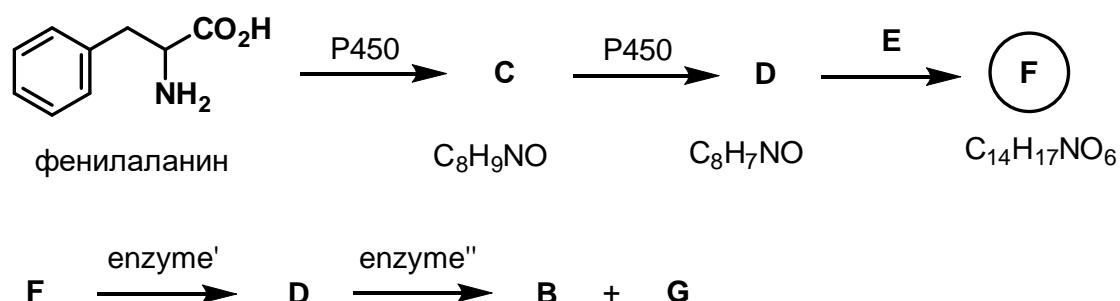
2) В сладком красном вине и в пирожных цианид калия может взаимодействовать с сахарами с образованием циангидринов по реакции типа:



5. Какую из кислот, полученных Шееле, можно синтезировать по реакции 2-го типа? Какое соединение должно при этом вступить в реакцию с **A**?

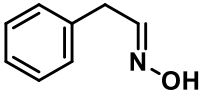
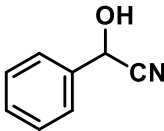
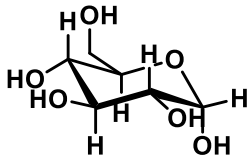
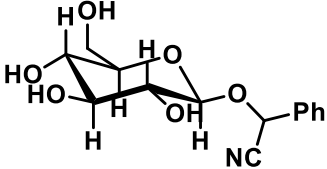
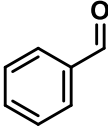
Структура кислоты	Структура исходного вещества для синтеза кислоты
	
молочная кислота 0.5 балла	уксусный альдегид 0.5 балла

Но оказывается, соединения **A** и **B** используют не только преступники, но и некоторые растения, которые таким образом защищаются от травоядных. Ферменты растений генерируют **B** в форме его производных, стабильных, пока растение целое. При нарушении целостности те же ферменты разлагают эти производные с выделением **B**, отбивая у животного желание лакомиться этим растением. После созревания растение перестает вырабатывать ферменты, генерирующие **B**. Это самопожертвование нужно, чтобы животные могли съесть растение и разносить его семена. Например, при действии цитохрома P450 в растениях происходят следующие превращения, генерирующие «тайное оружие» растения из фенилаланина, а при нанесении повреждений растение генерирует соединение **B**:





6. Расшифруйте схему, написав структурные формулы соединений С–G.

<p style="text-align: center;">С</p>  <p style="text-align: center;">0.5 балла</p>	<p style="text-align: center;">D</p>  <p style="text-align: center;">0.5 балла</p>	<p style="text-align: center;">E</p>  <p style="text-align: center;">принимается любая гексоза 0.5 балла</p>
<p style="text-align: center;">F</p>  <p style="text-align: center;">0.5 балла</p>	<p style="text-align: center;">G</p>  <p style="text-align: center;">0.5 балла</p>	

Еще один фермент растений активно вовлечен в генерацию солей кислоты **B**: АСС-оксидаза, окисляющая 1-аминоциклопропанкарбоновую кислоту (непротеиногенную α -аминокислоту, генерируемую из треонина) с образованием этилена. Если считать, что в качестве единственного окислителя в этой реакции выступает молекулярный кислород, то продуктами являются также вода и анион **H**, способный существовать в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, но быстро разлагающийся в более полярных средах с образованием кислоты **B** или ее солей. Генерация аниона **H** чрезвычайно важна для растения, чтобы удалить **B** от каталитического центра фермента, поскольку взаимодействие между ними ведет к дезактивации фермента. Недавно была впервые получена соль аниона **H** с катионом **I**, содержащая 7.57% фосфора, которая была достаточно стабильна, чтобы охарактеризовать ее физико-химическими методами. В частности, согласно данным спектроскопии ЯМР, в этой соли присутствуют только три типа атомов водорода в соотношении 2:2:1, но 6 типов атомов углерода.

7. Напишите структурные формулы аниона **H** и катиона **I**.

<p style="text-align: center;">H</p> <p style="text-align: center;">$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ тетрафенилфосфоний 1 балл</p>	<p style="text-align: center;">I</p> <p style="text-align: center;">$\text{N}\equiv\text{C}-\text{COO}^-$ цианоформат 1 балл</p>
--	--



Задача 4. Химические часы

(10 баллов)



Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Очки	2	5	2	6	15
Результат					

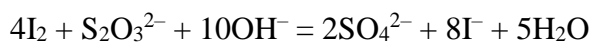
Химические часы – это химическая система, в которой видимые признаки реакции проявляются через некоторое время после смешения реагентов. Одним из распространенных примеров таких систем являются иодные часы, в которых непрерывно генерируемый в растворе иод сразу же реагирует с восстановителем. После того как восстановитель закончится, по-прежнему выделяющийся иод придает раствору окраску, которая может быть усилена крахмалом. Широко используются иодные часы на основе перекиси водорода в качестве окислителя, тиосульфата в качестве восстановителя и ацетатного буфера. Реакции, происходящие в таких часах и зависимости их скоростей от концентраций реагентов таковы:



Иодид обычно берут в большом избытке, поэтому большая часть иода присутствует в растворе в виде трииодид-иона, но этим при решении задачи следует пренебречь. При комнатной температуре константы скорости реакций таковы:

$$k_1 = 0.011 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}, \quad k_2 = 1.3 \cdot 10^6 \text{ л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}.$$

1. В щелочной среде реакция между тиосульфатом и иодом приводит к образованию сульфата (в этом причина использования ацетатного буфера в иодных часах). Напишите сокращенное ионное уравнение этой реакции.



2 очка за правильное уравнение

2. Смешали следующие растворы: 20 мл 2М KI, 10 мл ацетатного буфера, 10 мл 0.1М Na₂S₂O₃, 10 мл 0.1М H₂O₂ и каплю раствора крахмала. Рассчитайте, каков будет временной интервал между смешением реагентов и возникновением окраски при комнатной температуре. Если потребуется, используйте разумные допущения и сокращенную нотацию, например => (следовательно), >> (много больше), ≈ (примерно равно), const (постоянно) и т.д.



До возникновения окраски

$$[\Gamma] \approx \text{const} \Rightarrow r_1 = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\Gamma] \approx k_1[\Gamma]_0[\text{H}_2\text{O}_2]$$

(1 очко за нахождение псевдопервого порядка)

$$r_1 = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_1[\Gamma]_0[\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot \exp(-k_1[\Gamma]_0 t)$$

(1 очко за использование экспоненциального закона для реакции первого порядка)

$$1/2[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot \exp(-k_1[\Gamma]_0 t)$$

(1 очко за определение концентрации H_2O_2 в момент возникновения окраски)

$$t = \ln 2 / (0.011 \cdot 2 \cdot 20 / 50) = 79 \text{ с}$$

(2 очка за правильный расчет времени)

всего 5 очков

3. Как изменится временной интервал, если в описанном выше опыте взять 0.05М раствор KI вместо 2М раствора (тот же объем)? Поставьте галочку в подходящую клетку.

Окраска появится немедленно

Интервал уменьшится

Интервал не изменится

Интервал увеличится

Окраска не появится вообще

Вскоре после начала реакции в часах устанавливается стационарный режим, в котором скорость расходования иода равна скорости его образования. Из-за этого концентрация иода все время отлична от нуля – и даже до возникновения видимой окраски. При определенных условиях эта стационарная концентрация настолько велика, что иод становится заметным задолго до полного расходования тиосульфата.

4. Смешали следующие растворы: 20 мл 2М KI, 10 мл ацетатного буфера, 10 мл 0.001М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10 мл 0.001М H_2O_2 и каплю раствора крахмала. Приняв, что в системе устанавливается стационарный режим, рассчитайте временной интервал между смешением реагентов и моментом возникновения окраски, а также долю непрореагировавшего тиосульфата в этот момент времени. Примите, что иод можно обнаружить при концентрации, превышающей 10^{-4} М. Если потребуется, используйте разумные допущения и сокращенную нотацию (см. выше).



Стационарный режим

$$k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] = k_2[\text{I}_2][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2$$

(1 очко за соотношение скоростей)

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 - 2([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]) + 2[\text{I}_2]$$

(1 очко за стехиометрическое соотношение между иодом, перекисью и тиосульфатом)

подставляя численные значения при пороговой концентрации иода

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 - 2([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]) + 2[\text{I}_2] = 2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 2 \cdot 10^{-4} + 2[\text{H}_2\text{O}_2] + 2 \cdot 10^{-4} = 2[\text{H}_2\text{O}_2]$$

тогда условие стационарности выглядит так:

$$0.011 \cdot 0.8 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = 1.3 \cdot 10^6 \cdot 10^{-4} \cdot (2[\text{H}_2\text{O}_2])^2$$

откуда

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.69 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

(2 очка за определение концентрации перекиси при пороговой концентрации иода)

доля непрореагировавшего тиосульфата:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 2 \cdot 1.69 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 10^{-4}) = 0.169 = 16.9\%$$

(1 очко за правильное значение)

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot \exp(-k_1[\text{I}^-]_0 t)$$

$$t = \ln(2 \cdot 10^{-4} / 1.69 \cdot 10^{-5}) / 0.011 / 0.8 = 281 \text{ с}$$

(1 очко за расчет временного интервала)

всего 6 очков



Задача 5. Энергосберегающие кислоты

(10 баллов)



Вопрос	1	2	3а	3б	4	Сумма
Очки	2	2	4	1	6	15
Результат						

Зимнюю жизнь крупных городов, расположенных в зоне континентального климата, таких как Москва, сложно представить без центрального отопления. При этом для производства большей части тепловой энергии используется ископаемое топливо, например, природный газ или уголь. Поэтому экономия тепловой энергии неразрывно связана с улучшением экологии городов и уменьшением углеродного следа.

Интересный механизм экономии тепла основан на использовании материалов, которые претерпевают фазовый переход при температуре близкой к комнатной. Днем строительная панель нагревается за счет солнечных лучей и ее наполнитель плавится. Ночью, при охлаждении помещения, происходит обратный фазовый переход, сопровождающийся выделением тепла. Насыщенные жирные кислоты, такие как одноосновная кислота **X**, представляют собой перспективные материалы для таких строительных конструкций благодаря низкой температуре плавления и низкой стоимости.

1. Изобразите структуру **X**, если на полную нейтрализацию 1.00 г кислоты расходуется 14.08 мл 0.250 М раствора гидроксида натрия.

Расчет $n(\text{NaOH}) = 0.25 \cdot 14.08 \cdot 10^{-3} = 0.00352$ моль

$n(\text{X}) = n(\text{NaOH})$, т. к. кислота одноосновная =>

$M(\text{X}) = 1.00 / 0.00352 = 284$ г/моль

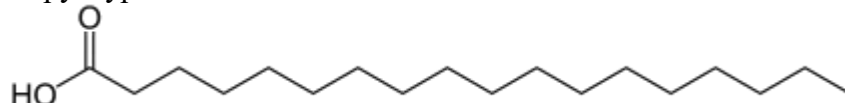
(0.5 очка)

Насыщенные жирные кислоты имеют общую формулу $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{COOH}$, найдем x из молярной массы: $x = (284 - 45 - 1) / 14 = 17$

(0.5 очка)

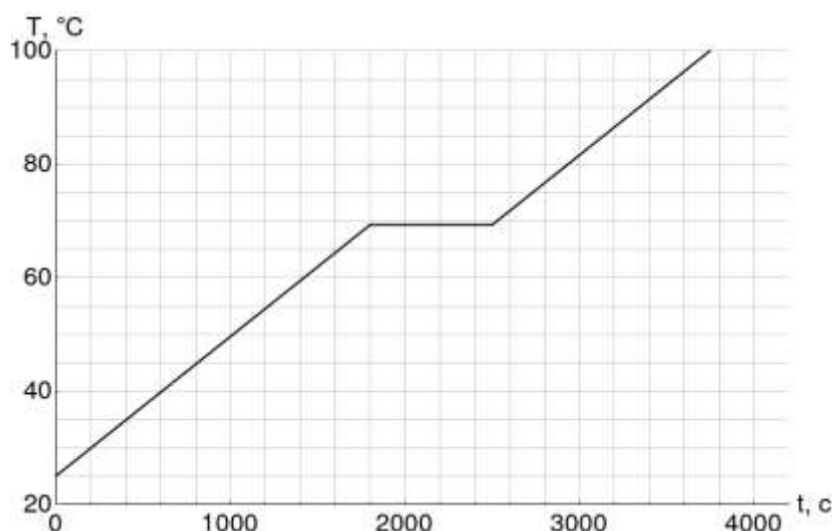
X — стеариновая кислота

Структура **X**



(1 очко за правильную формулу, 0.5 очка при наличии разветвлений углеродного скелета)

Для определения теплоты плавления кислоты **X** 0.125 моль кислоты медленно нагрели в адиабатическом калориметре с нагревателем тепловой мощностью 10 Вт. Была получена следующая зависимость температуры образца от времени.



2. Определите температуру плавления и энтальпию плавления кислоты X.

Фазовому переходу соответствует область постоянной температуры, при которой твердая кислота постепенно переходит в жидкую фазу.

Из графика температура плавления примерно равна 69 °C (точное значение 69.3 °C)

Температура плавления X 69 °C
(1 очко за температуру плавления в диапазоне 68-70 °C)

Фазовый переход продолжался 3.5 клетки или 700 с, таким образом на нагрев пошло $Q = 700 \cdot 10 = 7$ кДж теплоты.

Молярная энтальпия фазового перехода $\Delta_{пл}H = 7/0.125 = 56$ кДж/моль

Энтальпия плавления X 56 кДж/моль
(1 очко за $\Delta_{пл}H$ в диапазоне 53-59 кДж/моль)

Однако, трудно подобрать чистую кислоту так, чтобы ее фазовый переход происходил при температуре жилого помещения. Можно регулировать температуру плавления, если вместо чистых веществ использовать смеси гомологичных кислот. Температуру плавления таких смесей можно оценить на основе коллигативных свойств растворов.

3. а. Определите температуры плавления бинарных эвтектических смесей каприновой кислоты ($C_9H_{19}COOH$) с лауриновой ($C_{11}H_{23}COOH$) и миристиновой ($C_{13}H_{27}COOH$) кислотами. Массовая доля каприновой кислоты в первой смеси равна 61.5 %, а во второй – 73.5 %. Энтальпия плавления каприновой кислоты равна 27.2 кДж/моль, а температура плавления равна 31.5 °C.
- б. Какая из двух смесей подойдет для использования в комнате, в которой дневная температура равна 25 °C, а ночная – 22 °C?

а. Для начала определим криоскопическую константу каприновой кислоты

$$K_{кр} = 8.314 \cdot (31.5 + 273)^2 (10 \cdot 12 + 20 + 32) \cdot 10^{-3} / 27200 = 4.87 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$

(2 очка (1 очко, если $K_{кр} = 4870$))



Рассчитаем моляльность для смеси с лауриновой кислотой»

$$n(\text{Л}) = 385 / (12 \cdot 12 + 24 + 32) = 1.925 \text{ моль (в 1 кг смеси)}$$

$$m(\text{Л}) = n(\text{Л}) / 0.615 = 3.13 \text{ моль/кг}$$

(0.5 очка)

Аналогично, для смеси с миристиновой кислотой:

$$n(\text{М}) = 265 / (14 \cdot 12 + 28 + 32) = 1.162 \text{ моль (в 1 кг смеси)}$$

$$m(\text{М}) = n(\text{М}) / 0.735 = 1.58 \text{ моль/кг}$$

(0.5 очка)

$$T_{\text{пл}}(\text{Л}) = 31.5 - K_{\text{кр}}m(\text{Л}) = 16.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

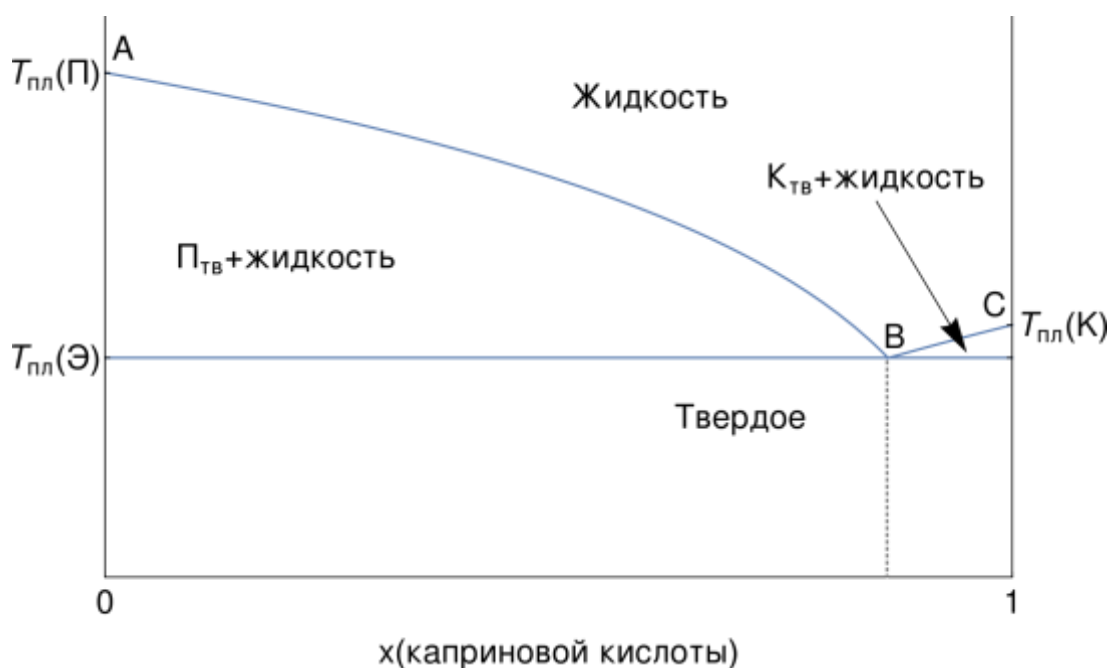
(0.5 очка)

$$T_{\text{пл}}(\text{М}) = 31.5 - K_{\text{кр}}m(\text{М}) = 23.8 \text{ }^\circ\text{C}$$

(0.5 очка)

б. Для использования в комнате подходит вторая смесь — она расплавится днем и будет твердеть ночью. Первая смесь будет постоянно находится в жидком состоянии. **(1 очко)**

Фазовая диаграмма смеси каприновой (К) и пальмитиновой (П) кислот, на которой изображена зависимость фазового состава от температуры и мольной доли каприновой кислоты, приведена на рисунке ниже.



Линии А-В и В-С описываются уравнением:

$$\ln x = \frac{\Delta_{\text{пл}}H}{R} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right),$$

где x — мольная доля, $\Delta_{\text{пл}}H$ — мольная энтальпия плавления, T^0 — температура плавления чистого вещества. Все величины для кривой А-В относятся к пальмитиновой кислоте, а для кривой В-С — к каприновой кислоте.



4. Определите координаты (температуру смеси и мольную долю каприновой кислоты) точки эвтектики (точка В). Энтальпия плавления пальмитиновой кислоты равна 54.4 кДж/моль, а ее температура плавления равна 63 °С.

Температура и мольная доля каприновой кислоты $x(K)$ в точке эвтектики должны удовлетворять обоим уравнениям Шредера (т. к. это точка пересечения кривых А-В и В-С).

(1 очко)

Выразим $x(K)$ из обоих уравнений:

$$x(K) = \exp[\Delta_{пл}H(K)/R \cdot (1/T^0(K) - 1/T(\text{Э}))]$$

$$x(\Pi) = \exp[\Delta_{пл}H(\Pi)/R \cdot (1/T^0(\Pi) - 1/T(\text{Э}))] \Rightarrow x(K) = 1 - \exp[\Delta_{пл}H(\Pi)/R \cdot (1/T^0(\Pi) - 1/T(\text{Э}))]$$

Поскольку $x(K)$ одинаковы для обоих уравнений, получим следующее уравнение:

$$\exp[\Delta_{пл}H(K)/R \cdot (1/T^0(K) - 1/T(\text{Э}))] = 1 - \exp[\Delta_{пл}H(\Pi)/R \cdot (1/T^0(\Pi) - 1/T(\text{Э}))] \quad \text{(2 очка)}$$

Решить уравнение можно как численно на калькуляторе, так и аналитически – заметим, что $\Delta_{пл}H(\Pi) = 2\Delta_{пл}H(K)$ и уравнение можно представить в виде

$$\exp[\Delta_{пл}H(K)/RT^0(K)] \cdot X = 1 - \exp[\Delta_{пл}H(\Pi)/RT^0(\Pi)] \cdot X^2, \text{ где } X = \exp[-\Delta_{пл}H(K)/RT(\text{Э})]$$

$$\text{или (если подставить числа)} \quad 463500X = 1 - 2.866 \cdot 10^8 X^2$$

(1 очко)

Решение такого уравнения дает $X = 1.927 \cdot 10^{-5}$ (отрицательный корень не имеет смысла)

$$\text{Теперь решим уравнение } 1.927 \cdot 10^{-5} = \exp[-27200/RT(\text{Э})]$$

$$\text{и получим } T(\text{Э}) = 301.3 \text{ К или } 28.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

(1 очко)

Обратная подстановка $T(\text{Э})$ в любое из уравнений Шредера даст $x(K)$:

$$x(K) = \exp[27200/8.314 \cdot (1/(31.5+273) - 1/(28.3+273))] = 0.892$$

(1 очко)

Температура в точке В = 301.3 К

Мольная доля каприновой кислоты = 0.892

Необходимые формулы.

Понижение температуры замерзания растворителя за счет присутствия другого вещества в растворе:

$\Delta T = K_{\kappa} m$, где m — моляльность раствора [моль растворенного вещества на кг растворителя],

$$K_{\kappa} = \frac{RT_{пл}^2 M}{\Delta_{пл}H}, \text{ где } T_{пл}, M \text{ и } \Delta_{пл}H - \text{температура плавления, молярная масса и энтальпия}$$

плавления чистого растворителя.

Задача 6. Активные формы кислорода (10 баллов)


Вопрос	1	2	3	4	5a	5b	5c	5d	6	7	Сумма
Очки	2	5	2	1	1	1	1	1	5	1	20
Результат											

Неполное восстановление кислорода в метаболических процессах приводит к образованию так называемых Активных форм кислорода **X**, **Y** и **Z**. Частица **X** образуется в результате захвата одного электрона молекулярным кислородом. В результате спонтанного дисмутирования (диспропорционирования) с участием протонов **X** дает соединение **Y**, при этом регенерируется молекулярный кислород.

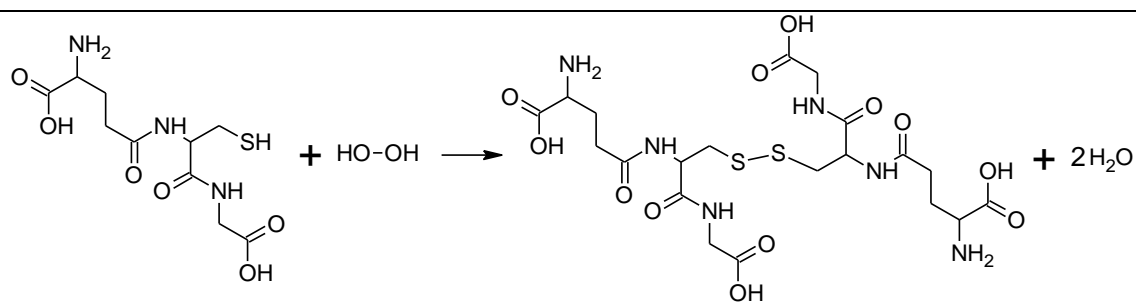
1. Установите **X** и **Y** и запишите уравнение реакции образования **Y**.

X	$\text{O}=\text{O}^{\cdot -}$	Y	$\text{HO}-\text{OH}$
0.5 очка		0.5 очка	
Реакция:			
$2\text{O}_2^{\cdot -} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$			
1 очко			

В норме негативное воздействие **Y** предотвращается при помощи трипептида **A**, построенного из остатков канонических α -аминокислот (структуры и обозначения приведены в конце задачи). Анализ **A** показывает, что в его составе обнаруживаются две свободные карбоксильные группы, причем обе связаны с α -углеродными атомами. Аминокислота, остаток которой находится на N-конце, имеет значение изоэлектрической точки ниже 3.5 и молекулярную массу больше 135 а.е.м. В результате окислительно-восстановительной реакции с **Y** образуются соединение **B** и димер трипептида **A**. Аминокислотный остаток, по которому идет димеризация, занимает центральное положение в трипептиде. Аминокислота, дающая третий остаток в **A**, не содержит асимметрических центров.

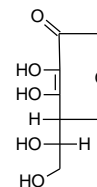
2. Запишите уравнение реакции взаимодействия **Y** с **A**, изображая структурные формулы **A** и продукта его димеризации.

С-концевая аминокислота в **A** имеет низкое значение pI , следовательно, это – дикарбоновая кислота; с учетом ограничения по массе – это Glu. Боковой заместитель аминокислотного остатка, находящегося в центре дипептида, вступает в окислительно-восстановительную димеризацию, но что способен только Cys. Наконец, из-за отсутствия асимметрических атомов углерода третья аминокислота – Gly. В **A** обнаруживаются две карбоксильных группы, связанных с α -углеродами; тогда в образовании связи с Cys задействована γ -карбоксильная группа

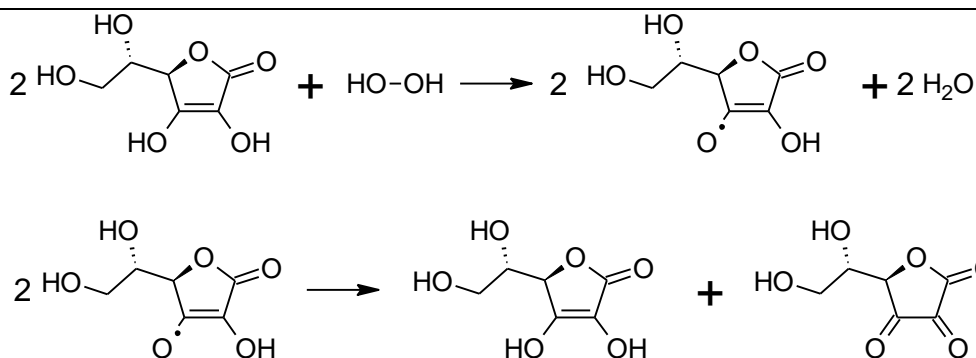


(по 1 очку за каждую аминокислоту, 1 очко за димер, 1 очко за реакцию)

Чтобы предотвратить нежелательное действие **Y**, в растительной клетке используется L-аскорбат (анион L-аскорбиновой кислоты – см. рис.), который, взаимодействуя с **X**, превращается в радикал монодегидроаскорбата. Этот радикал, в свою очередь, может подвергаться дисмутации.

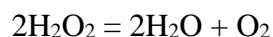


3. Запишите уравнения реакций образования и дисмутации радикала монодегидроаскорбата.



По 1 очку за реакцию

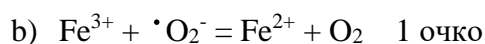
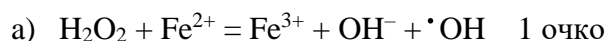
4. **Y** может ферментативно разлагаться, не вступая в реакцию с другими веществами, до двух безопасных продуктов. Запишите уравнение реакции разложения **Y**.



1 очко

Y может вступать в реакцию с ионами Fe^{2+} , превращаясь в крайне реакционноспособную частицу **Z**. Один из продуктов данной реакции может вступать в реакцию с **X**, что приводит к существенному ускорению образования **Z**.

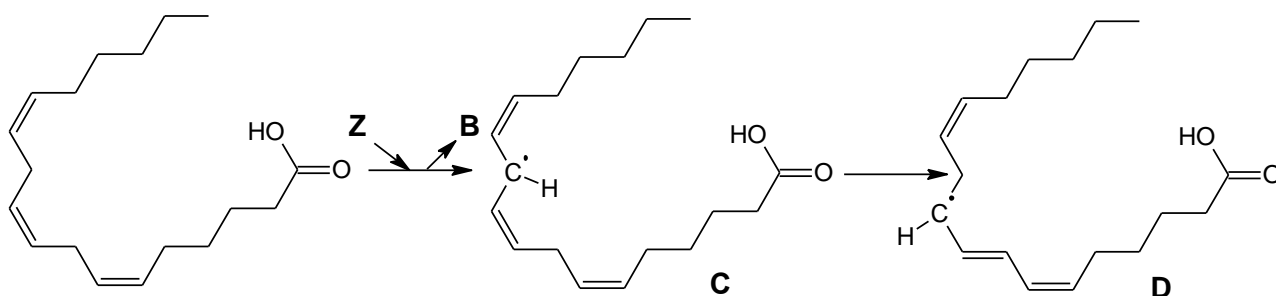
5. а) Запишите уравнение взаимодействия **Y** с Fe^{2+}
б) запишите уравнение взаимодействия продукта реакции 5а с **X**.
в) запишите суммарное уравнение реакций 5а и 5б.



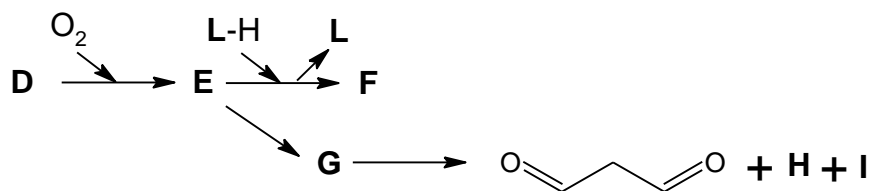
d) В какой роли выступают ионы железа в процессе получения **Z** по реакции 5с?

- окислителя восстановителя катализатора фермента источника энергии
1 очко

Z может потенциально наносить существенный ущерб здоровью, например, путем перекисного окисления липидов. Рассмотрим этот процесс на примере γ -линоленовой (*цис*-, *цис*-, *цис*-6,9,12-октадекатриеновой) кислоты. На начальных стадиях превращения под действием **Z** образуются радикалы кислоты **C** и **D**:

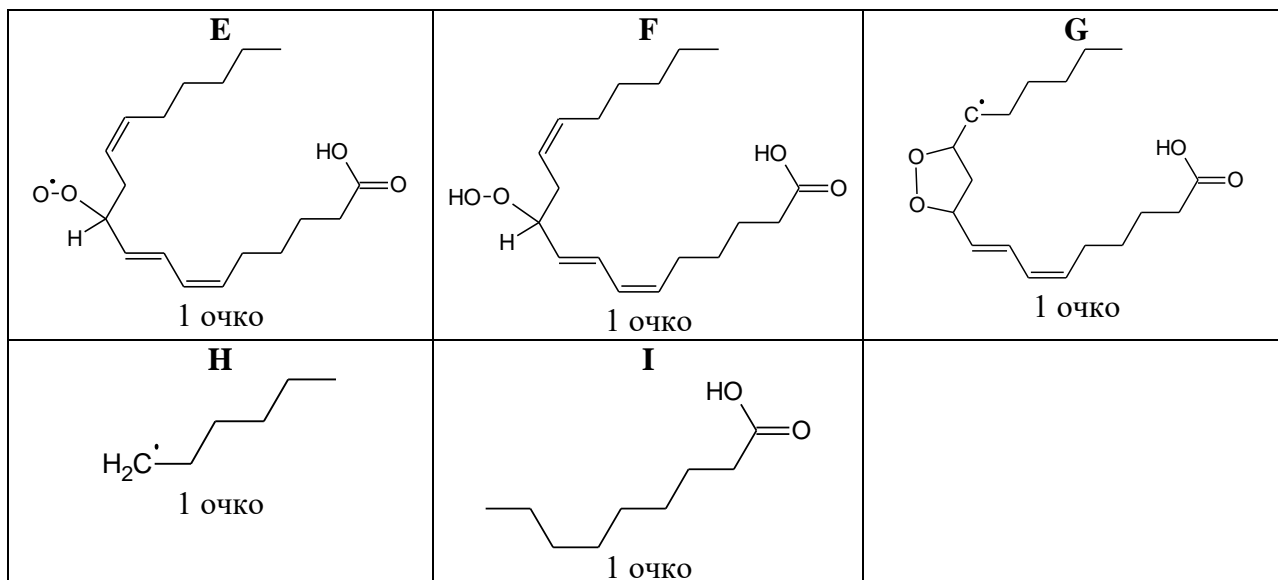


Дальнейшие превращения могут быть записаны следующим образом:

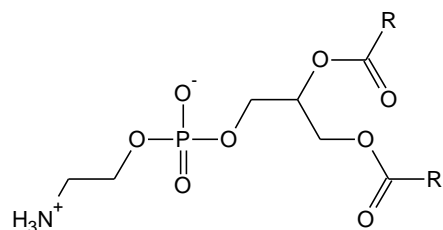


где **L-H** – донор водорода, **G** содержит 5-членный цикл, **H** и **I** – продукты расщепления **G**, образующиеся наряду с малоновым диальдегидом.

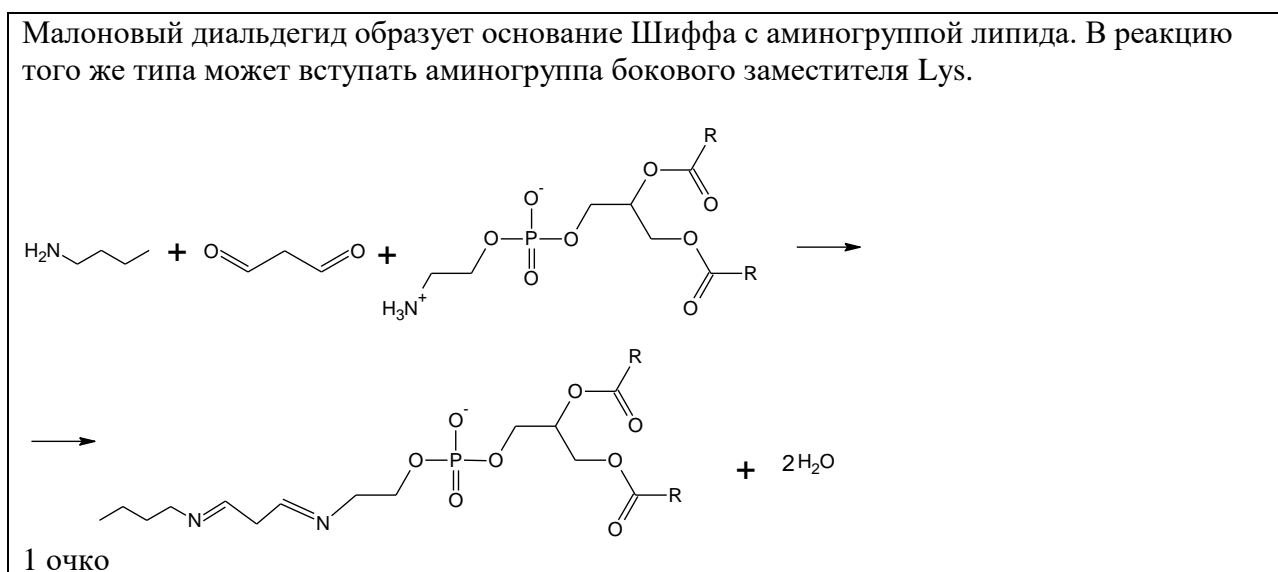
6. Изобразите структуры Е-І.

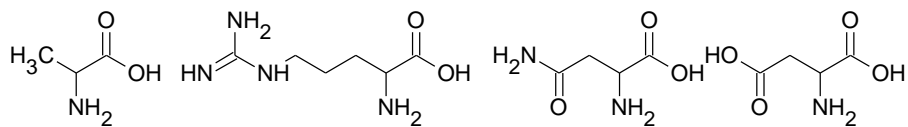


Малоновый диальдегид может образовывать внутри- и межбелковые ковалентные сшивки, а также приводить к образованию ковалентных конъюгатов белка и фосфатидилэтаноламина (см. рис.)

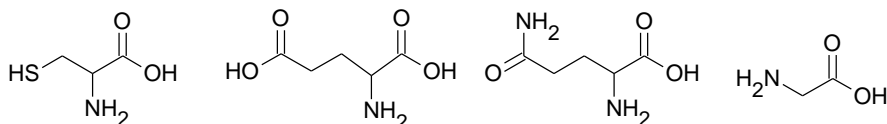


7. Изобразите реакцию ковалентной сшивки белка и фосфатидилэтаноламина при помощи малонового диальдегида, изображая в качестве белка только боковой заместитель аминокислотного остатка, участвующего в образовании связи с диальдегидом. Выберите аминокислотный остаток с учетом того, что диальдегид образует с белком и фосфатиламином связи одинакового типа.

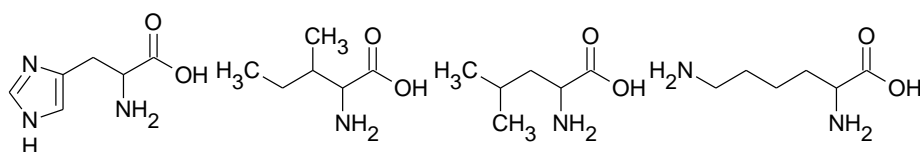


Канонические α -аминокислоты

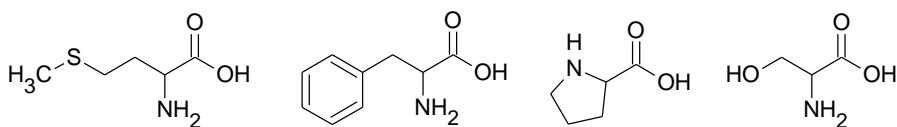
Alanine (Ala) Arginine (Arg) Asparagine (Asn) Aspartic Acid (Asp)



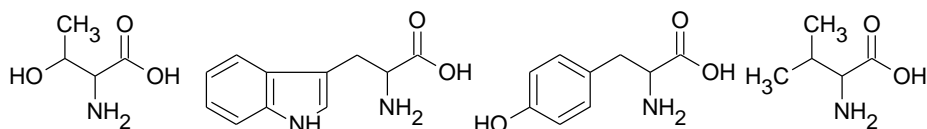
Cysteine (Cys) Glutamic Acid (Glu) Glutamine (Gln) Glycine (Gly)



Histidine (His) Isoleucine (Ile) Leucine (Leu) Lysine (Lys)



Methionine (Met) Phenylalanine (Phe) Proline (Pro) Serine (Ser)



Threonine (Thr) Tryptophan (Trp) Tyrosine (Tyr) Valine (Val)