

Жизнь — гигантская лаборатория



ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

25 ИЮЛЯ 2015 Г.

БАКУ, АЗЕРБАЙДЖАН

Общие указания

- На выполнение заданий Вам отводится 5 часов. Если Вы не прекратите работу после команды СТОП, то получите ноль баллов за текущую задачу.
- Записывайте ответы и расчеты только в отведенных для этого местах. Где это требуется, приведите расчеты.
- Используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Используйте обратную сторону выданных листов в качестве черновика, но ответы на нём оцениваться не будут.
- Задание теоретического тура содержит 44 страниц, включая титульный лист, места для ответов и таблицу периодической системы.
- Вы можете попросить официальную английскую версию заданий только для прояснения непонятных формулировок.
- Если Вам необходимо выйти в туалет, поднимите руку, и Вас туда проводят.
- **После того, как будет подан сигнал СТОП**, поместите буклет в конверт (не заклеивайте его) и положите на рабочий стол. Не покидайте помещение без разрешения.
- Вам выделяется дополнительно 15 минут для ознакомления с текстами всех заданий.
- Формулы, необходимые для решения некоторых задач, находятся на следующей странице.

Физические постоянные, единицы измерения, формулы и уравнения

Универсальная газовая постоянная	$R = 8,3145 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартное давление	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 750 \text{ мм рт. ст.}$
Атмосферное давление	$1 \text{ атм} = 1,013 \times 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$
Ноль по шкале Цельсия	273,15 К

Обратимый адиабатический процесс для идеального газа	$pV^{1+R/C_V} = \text{const}$
Работа, выполненная над идеальным газом, в адиабатическом процессе	$W = nC_V(T_2 - T_1)$
Зависимость внутренней энергии от температуры	$U(T_2) = U(T_1) + C_V(T_2 - T_1)$
Соотношение между молярными изобарной и изохорной теплоёмкостями идеального газа	$C_p = C_V + R$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Соотношение между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Зависимость энергии Гиббса реакции от концентрации или давления	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{прод}}}{a_{\text{реак}}},$ <p>$a = c / (1 \text{ моль/л})$ для веществ в растворе, $a = p / (1 \text{ бар})$ для газов</p>
Скорость изменения энергии Гиббса на единицу объёма в системе с двумя реакциями 1 и 2, протекающими со скоростями r_1 и r_2	$\frac{\Delta G_{\text{Syst}}}{\Delta t} = \Delta G_1 r_1 + \Delta G_2 r_2$

Задача 1. Новые и хорошо забытые старые хладагенты
(8 баллов)

Вопрос	1			2			3	4				Всего
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3		4.1	4.2	4.3	4.4	
Очки	4	2	2	1	1	1	3	10	2	6	1	33

Проблема выбора хладагента для холодильников и систем кондиционирования привлекала внимание ученых в течение всего прошлого века. За это время сменилось четыре поколения хладагентов. Аммиак, относящийся к первому поколению, использовался в самых старых холодильных установках. Позже он был вытеснен хлорфторуглеводородами (ХФУ) — производными метана и этана, в которых атомы водорода замещены на хлор и фтор.

В Баку открылась первая в Советском Союзе фабрика по производству кондиционеров — «Баккондиционер». В них в качестве хладагента использовался хлордифторметан CHF_2Cl . В этой задаче вам предстоит сравнить разные типы хладагентов с точки зрения термодинамики.



Первый кондиционер в сувенирной лавке в старом городе («Ичери Шехер»)

Термодинамические характеристики разных хладагентов

Хладагент	Поколение	$\Delta H_{\text{исп}} /$ кДж·моль ⁻¹ (при 280 К)	$C_v(\text{газ}) /$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
NH_3	1	21,3	26,7
CHF_2Cl	2	20,0	48,8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22,1	79
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19,1	120

Модельный четырехстадийный цикл холодильника приведен ниже в координатах давление (p) — внутренняя энергия (U).

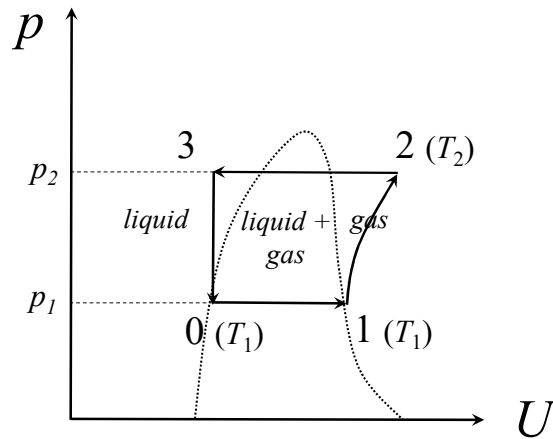


Диаграмма 1

На первой стадии цикла (участок 0-1 на диаграмме) жидкий хладагент полностью испаряется при постоянных давлении p_1 и температуре T_1 (температуре кипения). На этой стадии кондиционер отнимает теплоту у охлаждаемого пространства. На второй стадии хладагент адиабатически сжимают, при этом он нагревается до температуры T_2 (участок 1-2). Затем хладагент охлаждается в теплообменнике при постоянном давлении p_2 (участок 2-3) и затем возвращается в исходное состояние (участок 3-0).

Пусть в циклическом процессе участвует 1 моль хладагента, и в точке 0 он полностью жидкий. Кроме того, $T_1 = 280$ К, $T_2 = 380$ К, и пары хладагента представляют собой идеальный газ. Термодинамические характеристики разных хладагентов приведены в таблице выше.

1.1. Для двух хладагентов, аммиака и хлордифторметана, рассчитайте количество теплоты Q , поглощаемое на стадии теплообмена (участок 0-1) и работу W , затрачиваемую на адиабатическое сжатие пара (участок 1-2).

Расчеты

Аммиак

$$Q =$$

$$W =$$

Хлордифторметан

$$Q =$$

$$W =$$

1.2. Обведите кружком величину(ы), которая(ые) сохраняется(ются) на стадии адиабатического сжатия.

$U \quad H \quad S \quad G \quad V$

Для сравнения энергоэффективности холодильных циклов с разными параметрами и хладагентами используют коэффициент производительности (*coefficient of performance*, COP), равный отношению количества теплоты, отведенной от охлаждаемого пространства, к совершённой компрессором работе: $COP = Q/W$.

1.3. Рассчитайте COP в рассматриваемом цикле с аммиаком и хлордифторметаном в качестве хладагентов.

Расчеты

Аммиак

$COP =$

Хлордифторметан

$COP =$

2.1. Почему в домашних кондиционерах аммиак был заменен ХФУ? (Выберите только один вариант)

- a) чтобы повысить энергоэффективность охлаждения
- b) потому что плотность аммиака меньше плотности воздуха при одних и тех же условиях
- c) по соображениям безопасности

Хлорфторуглеродам начали искать замену, когда выяснилось, что они наносят непоправимый ущерб озоновому слою атмосферы. Тогда появилось третье поколение хладагентов, не затрагивающих озоновый слой. Типичные представители этого поколения — фторалканы.

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$
 $\text{COP} =$

Yes

No

В отличие от бытовых устройств, в промышленных холодильных установках по-прежнему используют аммиак. Он не вызывает парниковый эффект и не разрушает озоновый слой. Промышленные установки имеют большой размер и дорого стоят, поэтому они должны быть тщательно продуманы с учетом множества разных факторов. В реальных условиях часть хладагента в начале теплообмена (точка 0 на диаграмме) находится в виде пара, а в конце (точка 1) хладагент всегда нагрет выше точки кипения.

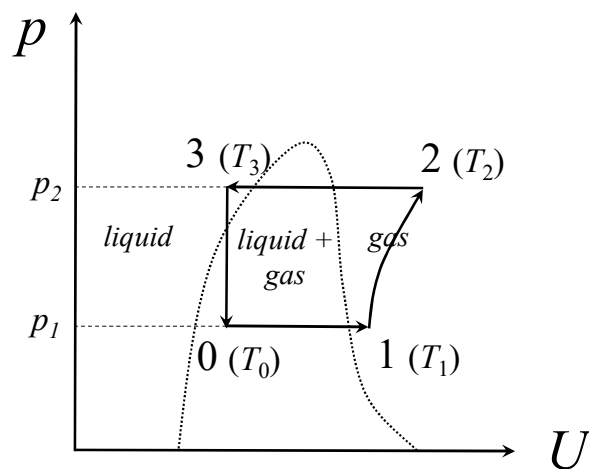


Диаграмма 2

Рассмотрим цикл с 1 молем аммиака. Его термодинамические характеристики таковы: энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 23,35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $T_{\text{исп}} = 239,8 \text{ К}$ (температура кипения при давлении 1 бар). Теплоемкость жидкости $C_{v(\text{ж})} = 77 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, газа $C_{v(\text{г})} = 26,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Примите, что теплоемкости не зависят от температуры и что пар является идеальным газом. Зависимость давления насыщенного пара аммиака от температуры подчиняется уравнению:

$$\log(p/\text{бар}) = 4,87 - 1114 / (T/\text{К} - 10,4).$$

На первой стадии цикла (стадия 0-1 на диаграмме 2) равновесная смесь жидкого и газообразного хладагента получает теплоту от охлаждаемого пространства при постоянном давлении $p_1 = 3,0$ бар. Хладагент полностью переходит в газовую фазу и перегревается до температуры $T_1 = 275$ К. В начале процесса (точка 0) мольная доля аммиака, находящегося в виде пара, равна $x = 0,13$.

4.1. Рассчитайте начальную температуру хладагента T_0 , а также изменение его объема ΔV и количество получаемой хладагентом теплоты Q в ходе этой стадии. Учтите, что **зависимостью энтальпии испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ от температуры нельзя пренебречь.**

Расчеты:

$$T_0 =$$

$$\Delta V =$$

$$Q =$$

Затем хладагент обратимо и адиабатически сжимают. При этом температура возрастает до $T_2 = 393$ К (участок 1-2).

4.2. Рассчитайте работу W , затрачиваемую на сжатие, и COP системы. Если Вы не смогли рассчитать Q в вопросе 4.1, используйте значение $Q = 20,15$ кДж.

Расчеты:

$$W =$$

$$COP =$$

На следующей стадии, соответствующей участку 2-3 на диаграмме, сжатый хладагент охлаждается в теплообменнике при постоянном давлении. Затем он возвращается в исходное состояние, адиабатически расширяясь, совершая при этом нулевую работу (участок 3-0).

4.3. Рассчитайте температуру T_3 (в точке 3), до которой хладагент охлаждается в теплообменнике.

Расчеты:

$$T_3 =$$

При проектировании холодильных установок необходимо учитывать климатические факторы. Если теплообменник охлаждается атмосферным воздухом, температура T_3 растет с ростом температуры воздуха.

4.4. Как изменится COP , если T_3 увеличится, а T_0 , T_1 , T_2 останутся такими же?

- а) увеличится
- б) не изменится
- с) уменьшится

Задача 2. Сопряжение химических реакций
(7 баллов)

Вопрос	1			2		3	Всего
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2		
Очки	4	6	4	3	6	2	25



И. Пригожин (слева)



Н. Шилов



В. Оствальд

Если протекание одной реакции делает возможным протекание второй, то такие реакции называются сопряженными. Илья Пригожин, нобелевский лауреат по химии 1977 года, в своих книгах активно использовал понятие «сопряженные реакции». Протекание сопряженных реакций является отличительной чертой живых организмов, в том числе человека.

Так как же одна реакция помогает протекать второй? В данной задаче мы рассмотрим несколько возможных механизмов сопряжения.

(I) «Химическое сопряжение»

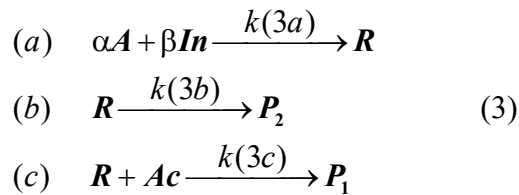
«О химическом сопряжении» — так называлась диссертация, защищенная русским химиком Н. Шиловым в 1905 году. Он работал под руководством знаменитого профессора В. Оствальда. В своей работе он описал следующую последовательность реакций.

Вещество A не реагирует с Ac . В присутствии третьего вещества (индуктора) In реакция A с Ac всё-таки идет:



Но In – это не катализатор! Его концентрация убывает в ходе реакции.

По схеме Шилова Ac реагирует не с A , а с R — промежуточным продуктом реакции A с In . В результате протекают две конкурирующие реакции с участием R .



α и β — стехиометрические коэффициенты. Остальные коэффициенты и **порядки всех реакций по всем веществам равны единице.**

В экспериментах Шилова отношение прореагировавших количеств Ac и In , $I = \frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta n_{In}}$

возрастает до постоянного значения с увеличением начальной концентрации $[Ac]_0$ при $[In]_0 = const$.

1.1. Чему равно предельное значение I при $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = const$?

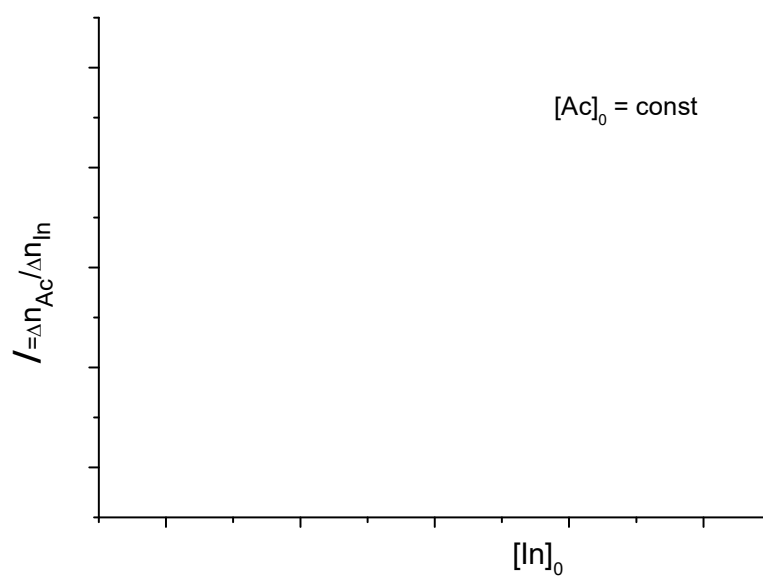
Краткое объяснение (можно по-русски)

$$I_{\infty} =$$

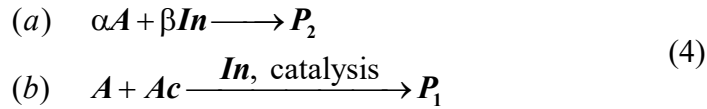
1.2. Используя квазистационарное приближение, выведите выражение для I . Нарисуйте график I от $[In]_0$ при $[Ac]_0 = const$. Примите, что In полностью прореагировал, а Ac был в избытке.

Выкладки:

График



А что если Шилов был неправ и In — это катализатор реакции (2)? Но при этом In также реагирует с A , уменьшая его концентрацию. Тогда схема реакции будет такая:



1.3. Каково предельное значение I для схемы (4) при $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = const$?

Краткое пояснение

$I_\infty =$

(II) «Кинетическое сопряжение»

Изменение стандартной энергии Гиббса газовой реакции



положительно, $\Delta G^\circ(5) = 66$ кДж/моль при $T = 600$ К.

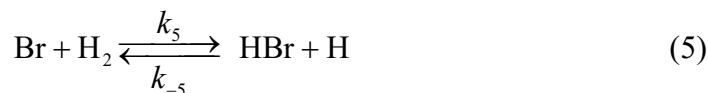
2.1. Определите соотношение скоростей прямой и обратной реакций, $\frac{r_5}{r_{-5}}$, при данной температуре, стандартных давлениях H_2 и HBr и равных давлениях H и Br ?

Расчет

$$\frac{r_5}{r_{-5}} =$$

Если вы не смогли ответить на этот вопрос, то для следующих расчетов используйте $r_5/r_{-5} = 3,14 \cdot 10^{-7}$.

Реакция (5) протекает в прямом направлении благодаря реакции (6), происходящей в системе одновременно с ней:



k_5 , k_{-5} , k_6 — константы скорости прямой и обратной реакций (5) и прямой реакции (6) соответственно.

Это называется кинетическим сопряжением реакций.

В некоторых условиях давления $p(\text{H}_2) = p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr}) = 1$ бар, а давления $p(\text{H})$, $p(\text{Br})$ достигли квазистационарных значений. k_6 в 10 раз больше k_{-5} .

2.2. Рассчитайте $\Delta G(5)$ и $\frac{r_5}{r_{-5}}$ в этих условиях

Расчеты

$$\Delta G(5) =$$

$$\frac{r_5}{r_{-5}} =$$

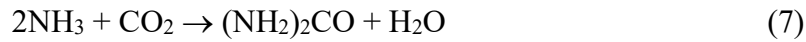
(III) «Второй закон термодинамики ограничивает сопряжение»

Одним из следствий второго закона термодинамики является то, что для двух одновременно протекающих реакций суммарная энергия Гиббса системы G_{syst} должна уменьшаться, $\frac{\Delta G_{\text{syst}}}{\Delta t} < 0$.

Одна из этих реакции может иметь положительное изменение энергии Гиббса, но все-таки протекать благодаря тому, что она сопряжена со второй реакцией. Для этого вторая реакция

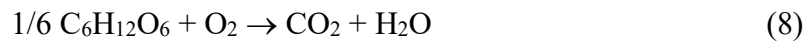
должна иметь отрицательное изменение энергии Гиббса, и тогда требования второго закона термодинамики могут быть выполнены! Например:

Синтез мочевины при некоторых условиях



имеет $\Delta G(7) = 46,0$ кДж/моль

Предположительно, эта реакция сопряжена с полным окислением глюкозы (в тех же условиях)



$\Delta G(8) = -481,2$ кДж/моль,

$r(8) = 6,0 \cdot 10^{-8}$ М·мин⁻¹.

Все реакции записаны схематически. Никаких других реакций не рассматривается.

3. Какова максимальная скорость реакции (7), разрешенная вторым законом термодинамики, при сопряжении этой реакции с реакцией (8)?

Расчеты

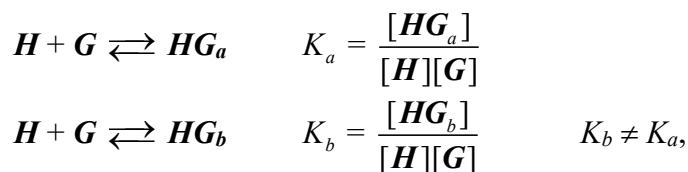
$r_7(\text{max}) =$

Задача 3. Два центра связывания — соперничество или сотрудничество? (7 баллов)

Вопрос	1		2				Всего
	1.1	1.2	2.1	2.2	2.3	2.4	
Очки	3	2	8	3	6	6	28

Во многих химических реакциях, происходящих в живых организмах, образуются комплексы «гость-хозяин». При образовании таких комплексов молекула-хозяин обратимо присоединяет одну или несколько молекул-гостей.

Рассмотрим молекулу-хозяина H , которая имеет два центра связывания a и b . Эти центры обладают различным сродством к молекуле-гостю G :



где HG_a и HG_b — комплексы, в которых молекула гостя связана с центром a или b соответственно. K_a и K_b — константы равновесия реакций связывания молекулы гостя с центрами a и b соответственно. Квадратными скобками обозначены молярные концентрации.

Присоединение одной молекулы G к H может влиять на связывающую способность второго центра. Изменение сродства второго центра описывают «фактором взаимодействия» β , который определяют следующим образом:



где HG_2 — комплекс, в котором к молекуле хозяина присоединены две молекулы гостя.

1.1. Укажите интервалы значений фактора взаимодействия β (или одно значение, если это правильно), которые соответствуют трем возможным типам взаимодействия центров связывания:

- положительная кооперативность (связывание молекулы гостя с одним центром повышает сродство второго центра к молекуле-гостю);
- отрицательная кооперативность (связывание молекулы гостя с одним центром снижает сродство второго центра к молекуле-гостю);
- центры связывания независимы (друг с другом не взаимодействуют).

Положительная кооперативность: _____

Отрицательная кооперативность: _____

Центры связывания независимы: _____

1.2. Выведите выражение, связывающее константу равновесия реакции $HG_b + G \rightleftharpoons HG_2$ с константой (константами) равновесия реакции (реакций) связывания молекул гостя с центром (центрами) и фактором взаимодействия β .

Выкладки:

$K =$

2.1. Приготовили раствор, в котором начальные концентрации молекул гостя и хозяина составляли $[H]_0 = 1$ М и $[G]_0 = 2$ М. После установления равновесия концентрация H снизилась в 10 раз, а концентрация G — в 4 раза. Для этой пары гость-хозяин $K_b = 2K_a$.

Рассчитайте равновесные концентрации всех других веществ в растворе, константу связывания K_a и фактор взаимодействия β .

Расчеты:

$$[HG_a] =$$

$$[HG_b] =$$

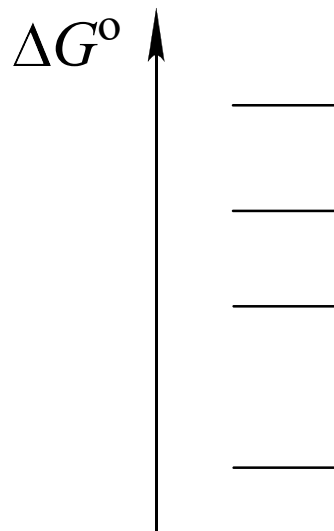
$$[HG_2] =$$

$$K_a =$$

$$\beta =$$

Если вы не смогли ответить на этот вопрос, в дальнейших расчетах используйте значения $K_a = 3,14$ и $\beta = 2,72$.

2.2. Найдите правильный порядок изменения стандартных мольных энергий Гиббса получения хозяина **H** и всех комплексов гость-хозяин из **H** и **G**. На приведенной ниже схеме запишите формулы соответствующих соединений возле каждой линии.



2.3. Некоторое количество **G** добавили к 1 моль **H** и растворением в воде получили 1 литр раствора. При равновесии количества молекул HG_2 и HG в растворе одинаковы. Рассчитайте начальное количество вещества **G** (в молях). Константы K_a и K_b и фактор β такие же, как в вопросе 2.1.

Расчеты:

$$n_0(G) =$$

2.4. Как изменится равновесный состав раствора, если: а) $\beta = 0$; б) β очень большой ($\beta \rightarrow \infty$).
 Константы K_a и K_b и начальные концентрации H и G такие же, как в вопросе 2.1.

$$\beta = 0$$

Расчеты:

$$[H] = \quad [G] = \quad [HG_a] = \quad [HG_b] =$$

$$[HG_2] =$$

$$\beta \rightarrow \infty$$

Расчеты (или объяснение):

$$[H] = \quad [G] = \quad [HG_a] = \quad [HG_b] =$$

$$[HG_2] =$$

Задача 4. От одного порошка желтого цвета к другому: простая неорганическая загадка (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Очки	8	8	3	5	24

Бинарное вещество X_1 жёлтого цвета полностью растворили при нагревании в концентрированной азотной кислоте. Выделившийся при этом газ в 1,586 раза тяжелее воздуха. При добавлении избытка хлорида бария к полученному раствору образовался осадок белого цвета X_2 . Он был отфильтрован. При взаимодействии фильтрата с избытком раствора сульфата серебра образуется осадок из смеси двух твёрдых веществ X_2 и X_3 , который также был отфильтрован. К новому фильтрату по каплям прибавили раствор гидроксида натрия, пока раствор не стал практически нейтральным (примерно pH 7). При этом из полученного раствора кристаллизуется жёлтый порошок X_4 (77,31 % Ag по массе). Масса X_4 примерно в 2,4 раза больше, чем масса первой порции X_2 .

1. Определите химические формулы X_1 - X_4 .

Расчёты и пояснения:

$X_1 =$

$X_2 =$

$X_3 =$

$X_4 =$

2. Определите химическую формулу выделившегося газа и напишите в молекулярной или ионной форме уравнения (с коэффициентами) всех протекавших реакций.

Расчёт:

Химическая формула газа _____

Растворение X_1

Образование X_2

Образование X_2 и X_3

Прибавление NaOH и образование X_4

3. В структурной единице X_1 все атомы одного из двух элементов находятся в эквивалентных положениях. Изобразите структуру X_1 .

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия X_1 :

- a) с избытком кислорода;
- b) с избытком горячей концентрированной серной кислоты;
- c) с твёрдым $KClO_3$ при перетирании.

a)

b)

c)

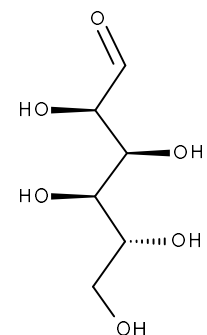
Задача 5. Незаменимая глюкоза
(8 баллов)

Вопрос	1						2					Всего
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	
Очки	2	3	6	4	6	1	2	2	4	2	2	34

Углеводы являются важнейшим источником энергии для живых клеток. Моносахарид глюкоза является источником энергии для живых клеток, но для людей, страдающих диабетом, глюкоза может быть опасна. Высокий уровень глюкозы может приводить к сердечно-сосудистым заболеваниям и даже к смерти. Вот почему люди избегают потребления избытка углеводов, особенно глюкозы.

1. Определение восстанавливающих сахаров во фруктовом соке

Одна из методик определения восстанавливающих сахаров в различных объектах включает использование реактива Фелинга. Аликвота 10,00 мл фруктового сока (считайте, что исходный образец содержит только глюкозу и фруктозу) была помещена в колбу для титрования, и к ней был добавлен реактив Фелинга. Этот реактив был приготовлен смешиванием 50,00 мл 0,04000 М раствора сульфата меди(II) (раствор А) с раствором, содержащим тартрат калия-натрия и гидроксид натрия (раствор В). Полученный после добавления реактива Фелинга раствор (раствор С) нагрели, при этом образовался красный осадок.



глюкоза

1.1. Запишите в ионном виде уравнение (с коэффициентами) химической реакции, протекающей при нагревании раствора С. Комплекс меди(II) в уравнении обозначьте в виде Cu^{2+} .

После нагревания в колбу добавили 10 мл 10% раствора иодида калия и 1 М раствор серной кислоты. Колбу накрыли часовым стеклом и поместили в темное место. Затем оттитровали

избыток выделившегося иода 0,05078 М раствором тиосульфата натрия. Для достижения точки эквивалентности понадобилось 11,87 мл раствора тиосульфата.

1.2. Запишите в молекулярной или ионной форме все уравнения (с коэффициентами) химических реакций, протекающих в колбе.

1.3. Считая, что вся фруктоза превратилась в глюкозу в условиях проведенного эксперимента, рассчитайте суммарную массовую концентрацию сахаров (в г/л) во фруктовом соке. $M(C_6H_{12}O_6) = 180,16$ г/моль.

Массовая концентрация =

К новой аликвоте 10,00 мл того же самого фруктового сока добавили аликвоту 10,00 мл 0,01502 М подкисленного раствора иодата(V) калия и 10 мл 10 % раствора иодида калия. После того, как смесь окрасилась в коричневый цвет, к ней добавили избыток раствора гидроксида натрия. Затем сосуд накрыли часовым стеклом и поместили в темное место. После этого реакционная смесь была подкислена и оттитрована 0,01089 М раствором тиосульфата натрия. На это потребовалось 23,43 мл титранта. При расчетах считайте, что фруктоза в условиях данного опыта не превращается в глюкозу.

1.4. Запишите в молекулярной или ионной форме все уравнения (с коэффициентами) химических реакций, протекающих в ходе описанных превращений.

1.5. Рассчитайте массовую концентрацию каждого из сахаров (в г/л) в соке.

Массовая концентрация глюкозы =

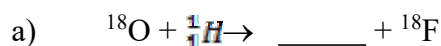
Массовая концентрация фруктозы =

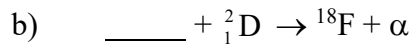
1.6. Принято, что 1 хлебная единица (1 bread exchange unit, 1 BEU) соответствует 12 г легкоусвояемых углеводов в пищевом продукте. Сколько хлебных единиц (BEU) содержится в стакане (200 мл) сока?

2. Диагностика болезней

Производное глюкозы 2-дезоксид-2-(^{18}F)фторо-D-глюкоза (FDG) является широкораспространенным радиофармацевтическим препаратом для диагностики рака с помощью позитронной эмиссионной томографии. Первой стадией получения FDG является синтез радионуклида фтора-18 в ядерной реакции в циклотроне. Следующей стадией является радиохимический синтез. Фтор-18 вводится в молекулу D-глюкозы путем нуклеофильного замещения. Молекулы 2-дезоксид-2-(^{18}F)фторо-D-глюкозы после введения в организм пациента аккумулируются в клетках злокачественной опухоли; при этом одновременно протекает распад атомов фтора-18. Этот процесс является β^+ -распадом — ядро испускает позитрон (анти-электрон). Позитрон взаимодействует с электроном, в результате чего происходит процесс аннигиляции, который может быть зарегистрирован. Это позволяет точно определить размер опухоли и ее тип.

2.1. Впишите необходимые частицы в уравнения ядерных реакций, приводящих к различным изотопам фтора.





2.2. Тип распада легких нестабильных ядер зависит от отношения числа нейтронов и числу протонов в них. Если это отношение больше такового для стабильного изотопа, то протекает β^- -распад, если меньше — β^+ -распад.

Укажите в каждой клеточке таблицы тип распада соответствующего нуклида:

Нуклид	${}^{11}\text{C}$	${}^{20}\text{F}$	${}^{17}\text{F}$	${}^{14}\text{C}$
Тип распада				

Если для получения фтора-18 используется ядерная реакция (а), то в качестве мишени используется вода, обогащенная H_2^{18}O . Присутствие обычной воды H_2^{16}O приводит к побочной реакции с ${}^{16}\text{O}$, в которой образуется изотоп ${}^{17}\text{F}$.

2.3. Известно, что через 5 минут после окончания облучения мишени соотношение радиоактивностей нуклидов ${}^{18}\text{F}$ и ${}^{17}\text{F}$ равно 10^5 . Считая, что время облучения невелико, а радиоактивность каждого изотопа пропорциональна выходу ядерной реакции и мольной доле изотопа, **рассчитайте** массовую долю H_2^{18}O в мишени. $t_{1/2}({}^{18}\text{F}) = 109,7$ минут, $t_{1/2}({}^{17}\text{F}) = 65$ секунд. Отношение выходов соответствующих ядерных реакций равно $\eta_{18\text{O}-18\text{F}} / \eta_{16\text{O}-17\text{F}} = 144,7$.

Расчеты

2.4. Рассчитайте выход меченой фтором-18 D-глюкозы, если начальная радиоактивность образца фтора-18 составляла 600,0 МБк, а радиоактивность полученной 2-дезоксид-2-(¹⁸F)фторо-D-глюкозы составила 528,2 МБк. Продолжительность синтеза составляет 3,5 минуты.

Расчеты

$$\eta =$$

2.5. Период полувыведения из организма (через органы секреции) 2-дезоксид-2-(¹⁸F)фторо-D-глюкозы составляет 120,0 минут. Рассчитайте радиоактивность (в МБк), которая останется в организме пациента спустя 10 часов после введения FDG с начальной радиоактивностью 450,0 МБк.

Расчеты

**Задача 6. Хлеб наш насущный.
(8 баллов)**

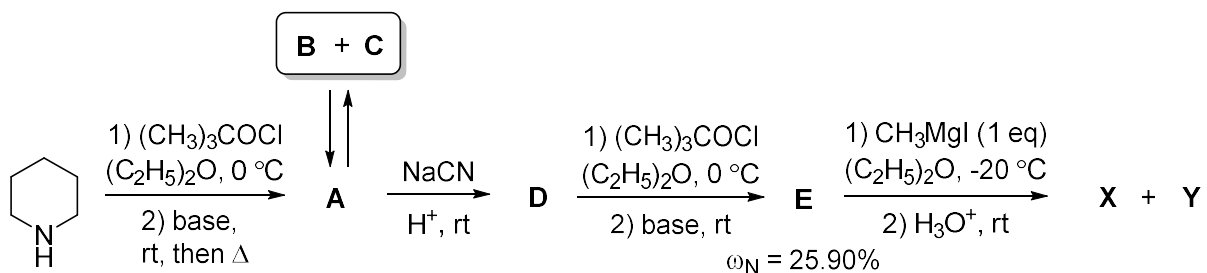
Вопрос	1	2	3	Сумма
Очки	28	4	8	40

Запах хлеба, в основном определяется наличием вещества **X**, которое находится в равновесии с таутомером **Y** в отношении 2:1. К сожалению, оба таутомера весьма реакционноспособны, и поэтому через несколько часов свежий хлеб теряет свой неповторимый аромат.



Смесь таутомеров **X** и **Y** была синтезирована в 1993 году, исходя из пиперидина в соответствии со схемой 1. Следует отметить, что исходное соотношение таутомеров **X** и **Y** сразу после получения составляет 1:4. Со временем это соотношение изменяется до равновесного.

Схема 1



base – основание, **rt** – комнатная температура, Δ – нагревание.

Молекула **B** имеет ось симметрии 3-го порядка (при вращении молекулы на 120° она совпадает сама с собой). Вещество **B** находится в равновесии с диастереомером **C**. Взаимопревращение веществ **B** и **C** происходит через интермедиат **A**, который также является промежуточным веществом при превращении соединений **B** и **C** в **D**. Соединения **A**, **B** и **C** имеют одинаковый состав: $\omega_{\text{C}} = 72,24\%$, $\omega_{\text{H}} = 10,91\%$, $\omega_{\text{N}} = 16,85\%$.

1. Запишіть структурні формули речовин А-Е, Х, Y.

A	B	C
D	E	X
Y		

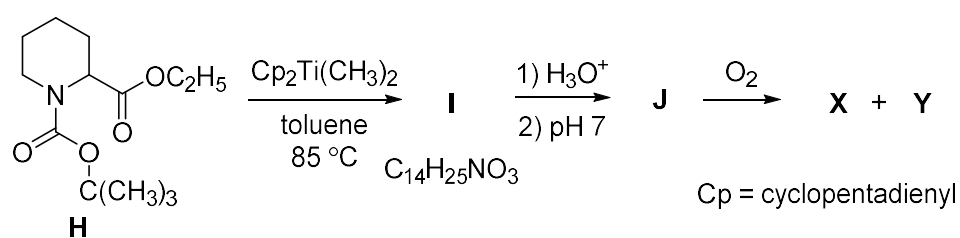
Взаємодія речовини **E** з комплексом $\text{CH}_3\text{Li}\cdot\text{LiBr}$ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ не приводить до утворення цільових продуктів **X** і **Y**. Замість цього спочатку утворюється жовтий осадок сполучення **F**. Обробка цього осаду водою приводить до утворення суміші таутомерів **E** і **G**.

2. Запишіть структурні формули речовин **F** і **G**.

F	G

Другий підхід к синтезу соединения **X** основан на использовании вещества **H**, производного пиперолиновой кислоты, и показан на схеме 2.

Схема 2.



toluene – толуол, **cyclopentadienyl** – циклопентадиенил.

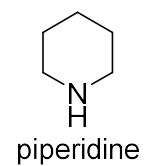
3. Запишіть структурні формули речовин **I** і **J**.

I	J

Задача 7. Не хлебом единым...
(8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Очки	8	24	2	16	50

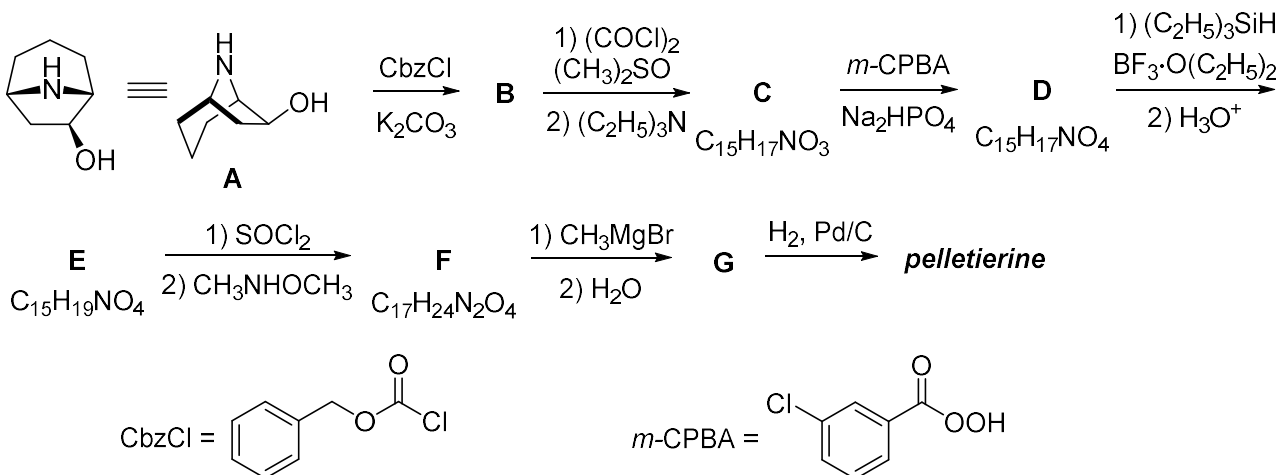
В Азербайджане гранат называют королем фруктов. В 1878 году алкалоид *пеллетерин* был выделен из коры гранатового дерева (*Punica granatum* L., *Lythraceae*). Этот алкалоид обычно используют как противогельминтное средство. Изначально *пеллетерином* ошибочно считался 3-(пиперидин-2-ил)пропаналь (**Xw**). Сейчас природным *пеллетерином* считают (*S*)-1-(пиперидин-2-ил)пропанон-2 (**Xs**).



1. Запишите структурные формулы соединений **Xw** и **Xs** (последнее – с учетом стереохимии).

Xw (3-(пиперидин-2-ил)пропаналь)	Xs (<i>S</i>)-1-(пиперидин-2-ил)пропан-2-он

Ниже приведена схема синтеза природного *пеллетерина* (**Xs**), исходя из нортропанола **A**:



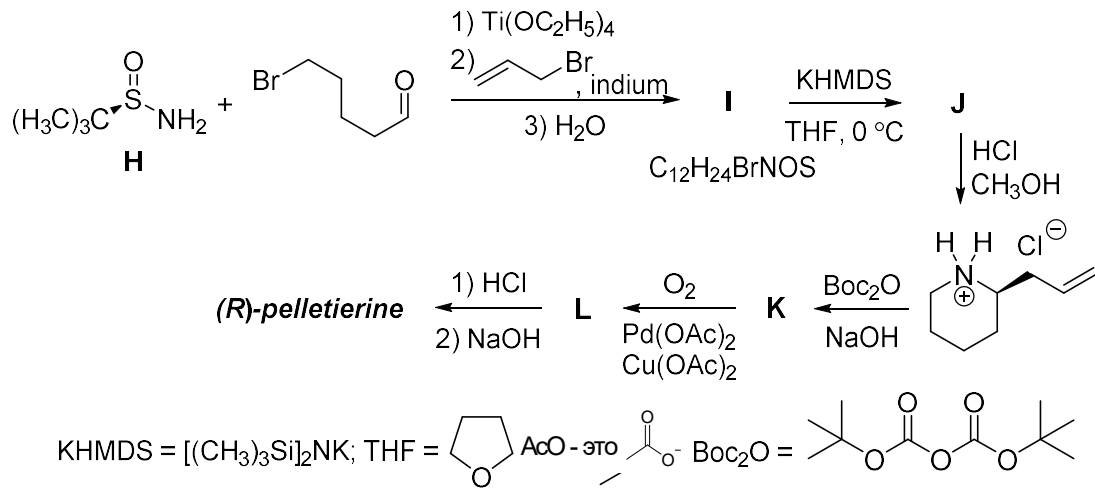
2. Ниже запишите структурные формулы соединений **B-G** с учетом стереохимии.

B	C	D
E	F	G

3. Нортропанол **A** был использован в этой схеме в виде одного стереоизомера. Сколько стереоизомеров соединения **A** может существовать (включая **A**)? Не учитывайте хиральность атома азота.

Количество возможных стереоизомеров **A**:

Энантиомер **Xs** был получен с использованием хирального *трет*-бутансульфинамида (**H**):



4. Запишите структурные формулы веществ **I-L** с учетом стереохимии.

I	J
K	L

Задача 8. Нефть для жизни и жизнь после нефти
(8 баллов)

Вопрос	1					2	3	4	Всего
	1a	1b	1c	1d	1e				
Очки	1	4	4	3	12	5	13	13	55

Азербайджан известен обширными месторождениями нефти и газа. Первую скважину пробурили в Биби-Хейбате в 1846 году, за 13 лет до начала разработки первой скважины в Пенсильвании (США). Эта значимая дата в истории Азербайджана считается отправной точкой нефтяной промышленности — лидирующего сектора современной мировой экономики. В настоящее время в Азербайджане развивается наземная и шельфовая добыча нефти. Несмотря на то, что предпринимаются серьёзные меры для предотвращения загрязнения окружающей среды углеводородами, такой риск всегда существует при производстве, транспортировке и переработке нефти. В данной задаче мы рассмотрим различные технологии удаления разливов нефти и специфические особенности связанных с этим метаболических путей.



Применение сложных растворителей (диспергирующих агентов), приводящих к захвату нефтяных разливов на море, является одним из наиболее перспективных способов очистки водной поверхности. Органическое вещество **X** (11,94 % водорода по массе) представляет собой типичный компонент таких диспергирующих агентов. Безопасность соединения **X** для организма человека широко обсуждается. Соединение **X1** (54,53 % углерода по массе), которое состоит из трёх элементов и выделяется с мочой, является основным метаболитом соединения **X** в организме человека. Количества атомов разных элементов в молекуле **X1** представляют собой три последовательных члена геометрической прогрессии (n , nq , nq^2), причём сумма этих чисел не превышает 25.

1а. Укажите с помощью галочки верное соотношение между числом атомов углерода и числом атомов кислорода в соединении **X1**.

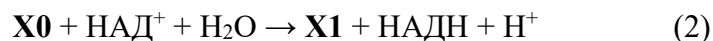
$n(C) > n(O)$	$n(C) < n(O)$	$n(C) = n(O)$	Недостаточно данных
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

1b. Определите простейшую формулу соединения **X1** (здесь и далее всегда приводите свои расчёты и пояснения, где это необходимо). Свой ответ подтвердите расчётами.

Расчёты и пояснения

Простейшая формула соединения **X1**:

Метаболическое превращение соединения **X** в **X1** осуществляется в ходе двух стадий, катализируемых ферментами, согласно следующим уравнениям реакций (НАД⁺ и НАДН представляют собой окисленную и восстановленную формы никотинамидадениндинуклеотида соответственно):



1с. Определите молекулярную (брутто) формулу соединения **X**.

Расчёты и пояснения

Молекулярная (брутто) формула соединения **X**:

Минорное метаболическое превращение соединения **X** катализируется цитохром Р450-зависимой монооксигеназой. Эта реакция приводит к соединению **X2** (51,56 % кислорода и 9,74 % водорода по массе) и соединению **X3**.

1d. Определите молекулярную (брутто) формулу **X2** и нарисуйте структурную формулу этого соединения.

Расчёты и пояснения

Молекулярная формула соединения X2 :	Структурная формула соединения X2 :
---	--

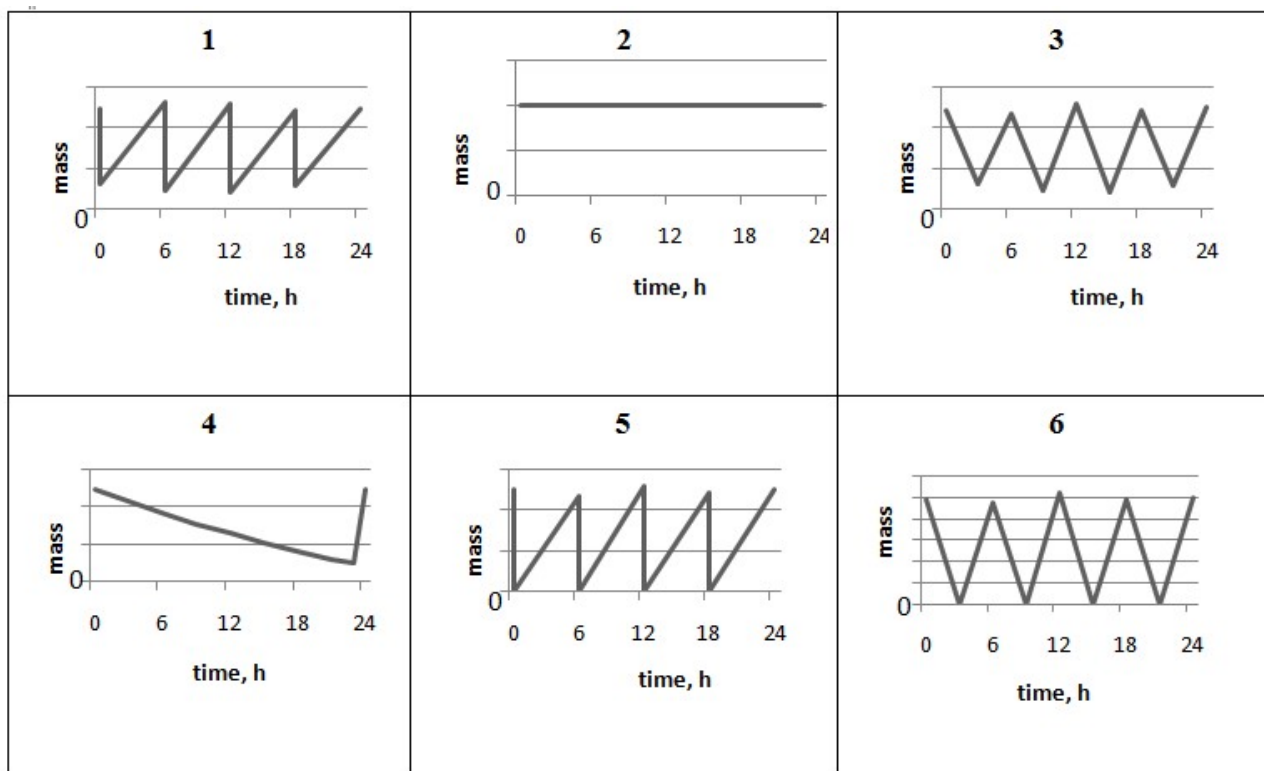
Соединение **X** содержит только первичные и вторичные атомы углерода. Соединения **X0** и **X3** имеют общую функциональную группу.

1е. Нарисуйте структурные формулы соединений **X**, **X1** и **X3**.

X	X1	X3
----------	-----------	-----------

В одном медицинском исследовании было выяснено, что у рабочих, которые без необходимой защиты постоянно подвергались воздействию растворителей, основанных на веществе **X**, наблюдалась стационарная концентрация вещества **X** в крови.

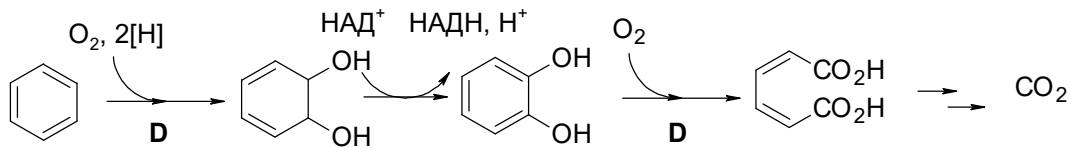
2. Вещество **X1** выделяется с мочой. Выберите график содержания вещества **X1** (по массе) в теле волонтера, принимавшего участие в данном эксперименте в течение дня. Запишите номер верного графика ниже.



Номер верного графика:

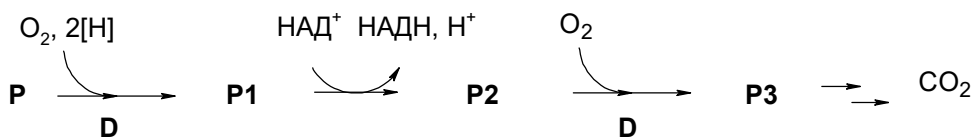
Использование различных бактерий также рассматривается как перспективный способ удаления углеводов (даже ароматических) с поверхности моря и почвы. В аэробных

условиях бензол подвергается биоразложению, как показано ниже (первые три стадии приведены с коэффициентами):



здесь и далее
D — ароматическая
 диоксигеназа

В тех же условиях моноциклический ароматический углеводород **P** (91,25 % углерода по массе) вступает в следующее превращение (первые три стадии приведены с коэффициентами):



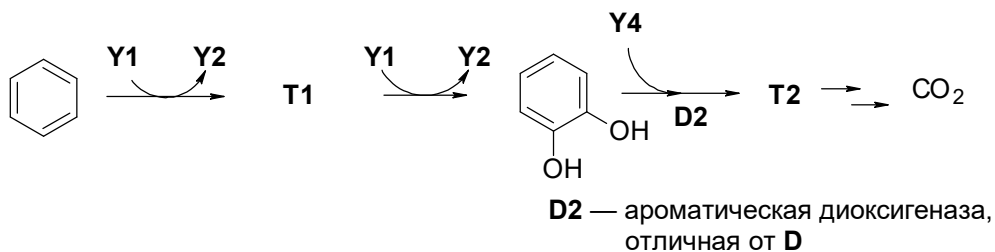
Соединение **P3** даёт положительную иодоформную пробу. Образец вещества **P3** массой 100 мг взаимодействует с 6,41 мл 0,100 М раствора КОН до полной нейтрализации.

3. Определите структурные формулы соединений **P–P3**. Для соединения **P3** приведите структурную формулу наиболее устойчивого таутомера.

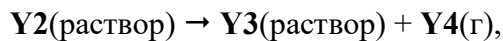
Расчёты и пояснения

P	P1	P2	P3

Микроорганизмы *Alicyclophilus* могут разлагать ароматические углеводороды даже в почве. Этот процесс требует участия подходящего акцептора электронов, такого как неорганический анион **Y1** (первые три стадии приведены с коэффициентами).



Промежуточный анион **Y2** ферментативно разлагается, согласно следующему уравнению реакции (приведено с коэффициентами):



Y3 состоит из атомов одного элемента. **Y4** состоит из атомов одного элемента. **T2** не содержит двух одинаковых кислородсодержащих функциональных групп. **T2** образует осадок при обработке аммиачным раствором Ag_2O , тогда как **Y3** осадка не образует.

4. Определите **Y1-Y4** и запишите их формулы. Нарисуйте структурные формулы соединений **T1** и **T2** (для соединения **T2** приведите наиболее устойчивый таутомер).

Y1	Y2	Y3
Y4	T1	T2

The Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium 52.147	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)