

Международный студенческий форум ChemCamp — 2015

Решение задач заочного этапа Химической Олимпиады

Задача №1. Неорганическая химия и химическое материаловедение

«Все выше, выше и выше!»

м.н.с. Федотов Станислав Сергеевич

- 1) Методы искусственного охлаждения делят на циклические, нециклические, термоэлектрические и магнитные. Нециклические основаны на использовании хладагента (лед, сухой лед, жидкий азот, гели и т.п.). В циклических методах тепло отводится от холодного тела и передается горячему за счет совершения внешней работы. Термоэлектрические методы основаны на эффекте Пельтье: возникновении тепловых эффектов на границе соприкосновения двух проводников при прохождении через них электрического тока. Магнитное охлаждение или адиабатическое размагничивание основано на магнетокалорическом эффекте. Температурный рекорд, зафиксированный в наше время 0.1нК. Достигнут методом адиабатического размагничивания. (*4 метода × 0.25 балла = 1 балл, температурный рекорд и метод достижения по 0.25 балла, всего 1.5 балла*)
- 2) В подавляющем большинстве случаев понижение температуры вызывает падение удельного сопротивления металла. Тогда говорят о положительном значении температурного коэффициента сопротивления (ТКС). Существуют сплавы (манганин, константан), обладающие очень низким ТКС, т.е. их сопротивление очень слабо зависит от температуры. В отдельных случаях в условиях повышенного давления у металлов может проявляться отрицательный ТКС (Са, ~20 ГПа). (*максимум 0.6 балла*)
Сверхпроводимость – явление, сопровождающееся исчезновением электрического сопротивления вещества и выталкиванием магнитного потока из его объема (эффект Мейснера). Именно выталкивание магнитного потока из объема отличает сверхпроводника от «идеального» проводника с нулевым сопротивлением. (*0.2 балла определение, 0.2 балла отличие, всего 0.4 балла*)
- 3) Этим соединением стал оксид иттрия, бария и меди состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. ($T_c = 90\text{K}$)

Кристаллическая ячейка оксида иттрия, бария и меди состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ состоит из трех элементарных перовскитных блоков (см. рисунок). Каждая перовскитная субъчейка содержит атом Y или Ba в центре, которые строго чередуются вдоль оси c . Медь находится в вершинах двух различных ячеек и имеет две координации по отношению к кислороду: квадрат и тетрагональная пирамида. Ключевой особенностью данной кристаллической структуры является наличие слоев CuO_2 , которые отвечают за проявление сверхпроводящих свойств. Показано, что количество слоев CuO_2 непосредственно влияет на температуру перехода в сверхпроводящее состояние. (Соединение 0.5 балла, описание структуры + CuO_2 1 балл, всего 1.5 балла)

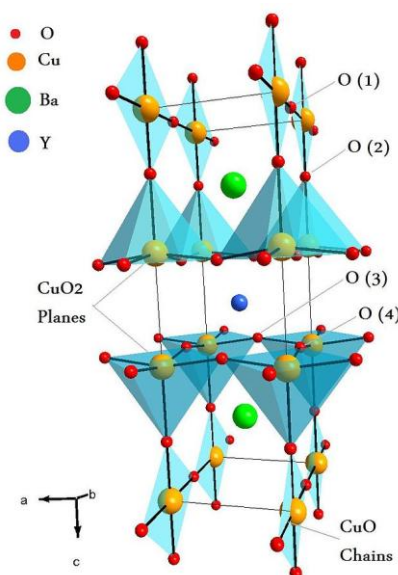


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

- 4) Твердый H_2S при давлении 150 ГПа имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние 190К. (1 балл)

Задача №2. Физическая химия

«Геометрическое изображение фазовых равновесий»

д.х.н., проф. Коробов Михаил Валерьевич

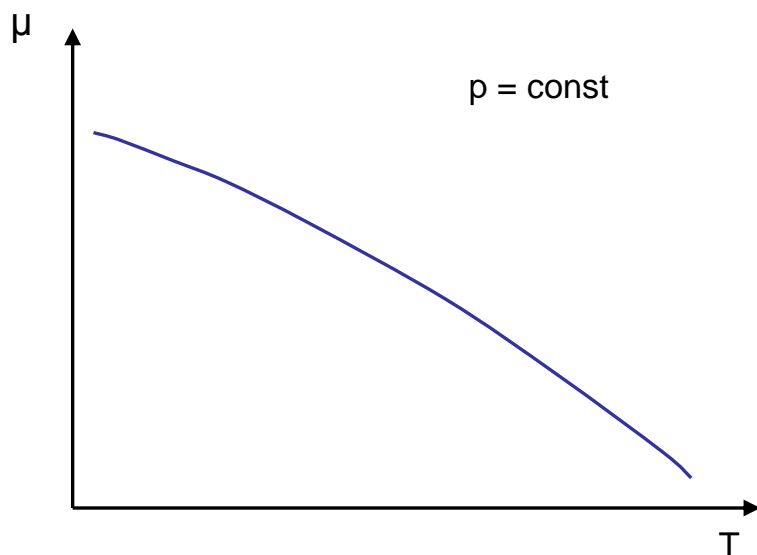


Рис.1. Зависимость химического потенциала от температуры при постоянном давлении.

1) График относится к одной фазе однокомпонентной закрытой системы. Некоторые участники рисовали его для трех фаз, показывая фазовые переходы. Такой ответ считался правильным. Прямая линия на графике (это означает, что энтропия не зависит от температуры) – ошибка, (-0.2 балла).

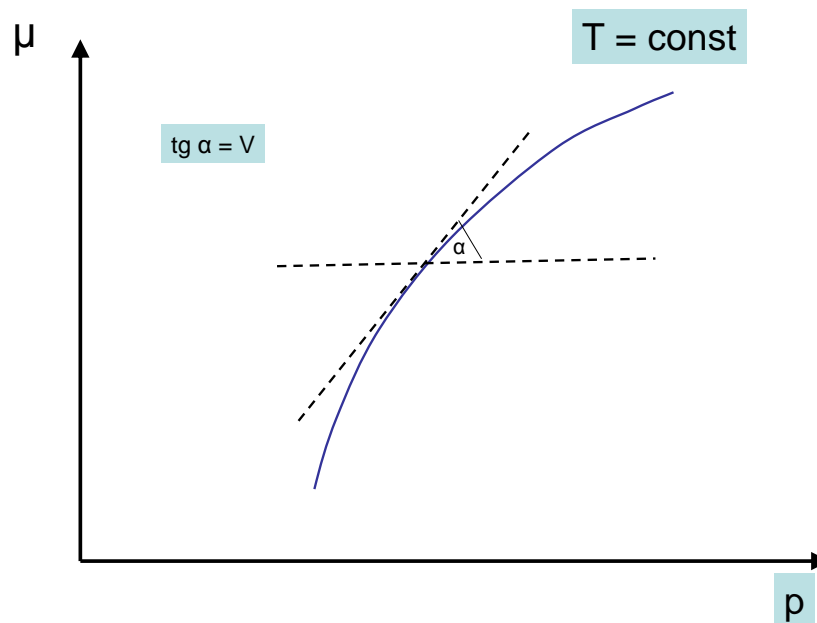


Рис.2. Зависимость химического потенциала от давления при постоянной температуре.

2) График соответствует одной фазе закрытой однокомпонентной системы. Фаза может быть *любой*, поэтому, ответ $\text{tg } \alpha = RT/p$ считался ошибкой (-0.2). Он верен только для фазы газа!

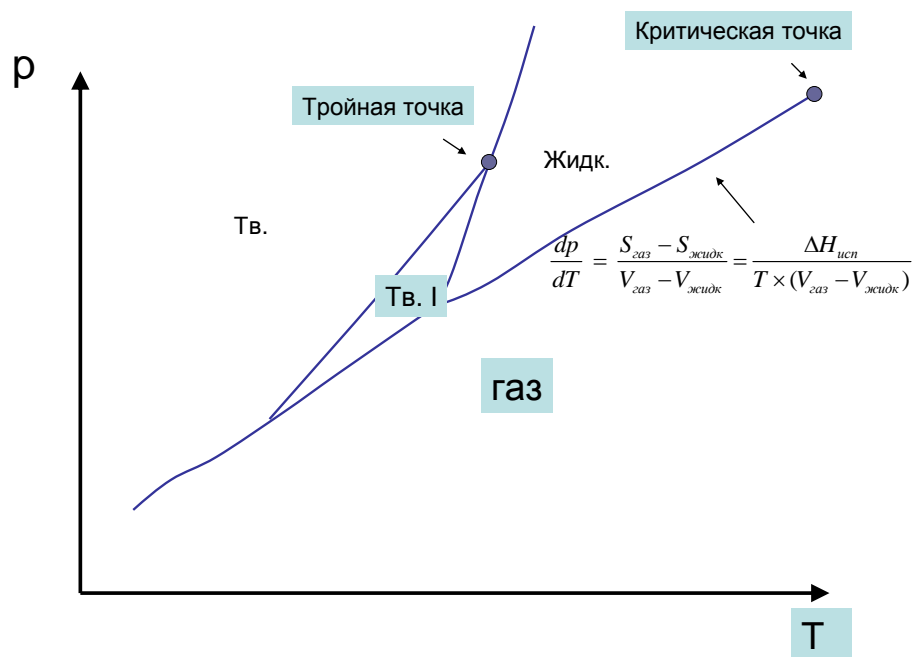


Рис.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы.

3) Некоторые участники настаивали на том, что на рисунке изображена диаграмма состояния серы. Это не так, но это не считалось ошибкой. Если уравнение Клаузиуса-Клапейрона записывалось в форме

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}, \text{ это считалось ошибкой (-0.2). Эта формула работает только тогда,}$$

когда пар является идеальным газом. Равновесная фаза в правой части диаграммы это «газ», а не «пар». Пар, фаза, равновесная с жидкостью или тв., существует только на линиях равновесия.

4) У этой задачи нашлось несколько правильных ответов. Два самых популярных:

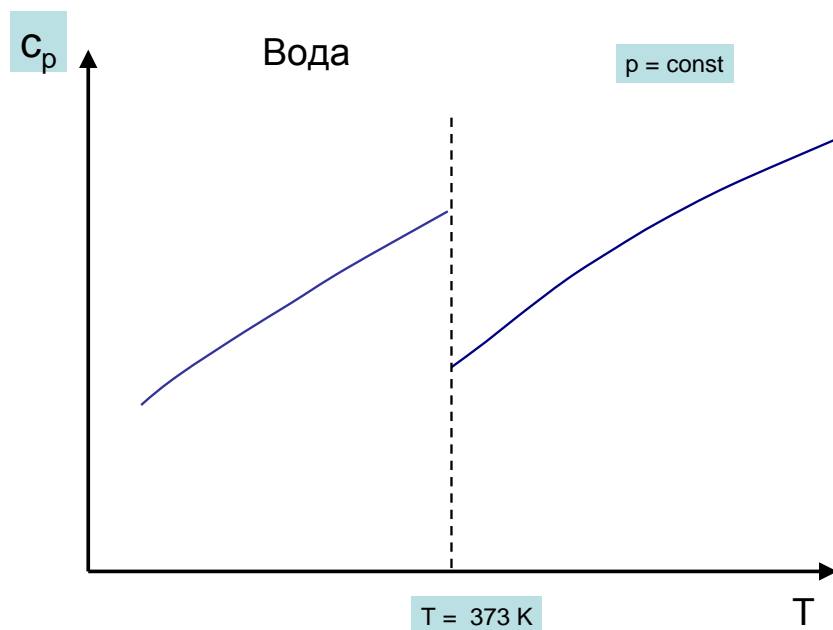


Рис. 4а. Зависимость теплоемкости c_p от температуры ($p=\text{const}$) вблизи точки кипения воды при нормальном давлении.

или

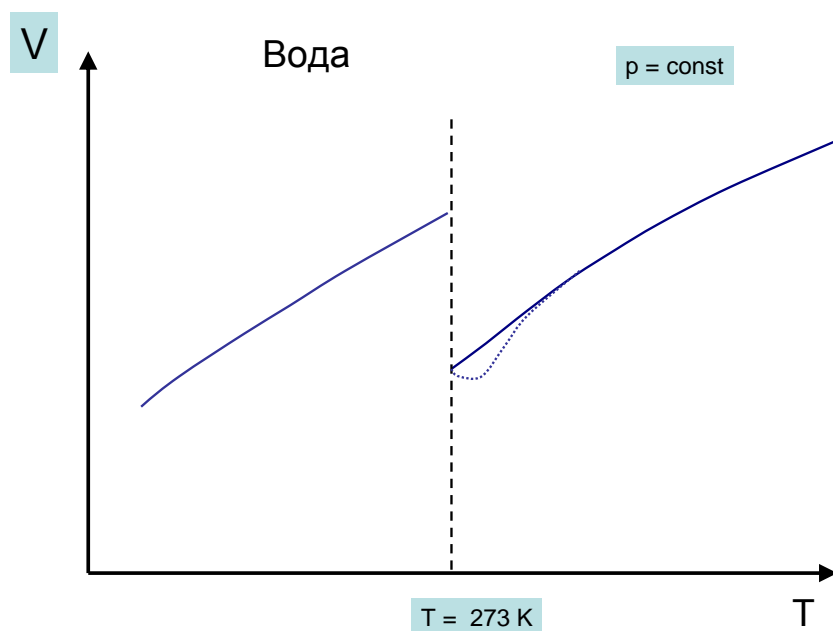


Рис.4б. Зависимость мольного объема H_2O от температуры ($p=\text{const}$) вблизи точки плавления при нормальном давлении. У жидкой воды есть минимум объема при 277К (пунктирная линия его показывает!).

В обоих случаях речь идет о фазовых переходах первого, а не второго рода.

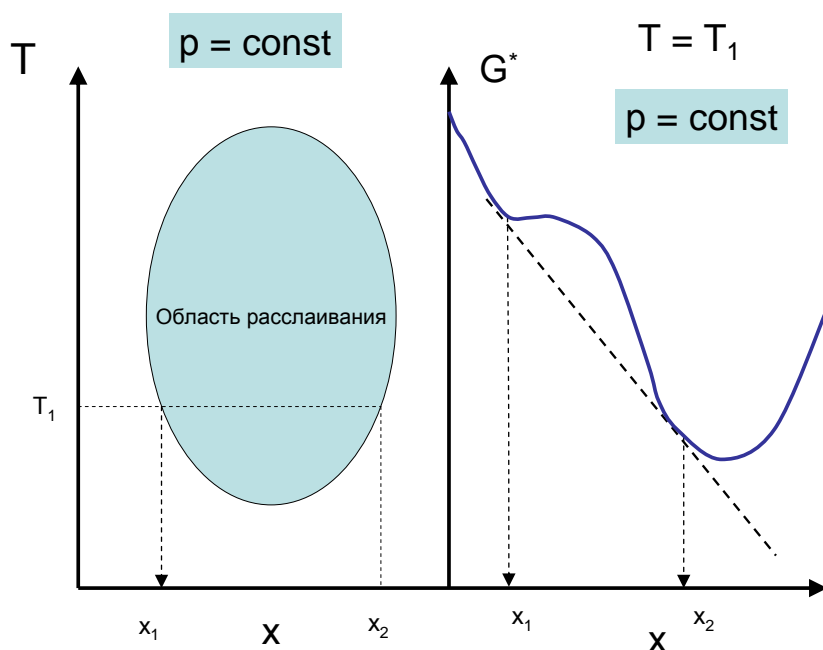


Рис.5. Диаграмма состояния T-x и зависимость мольной энергии Гиббса от состава для двухкомпонентной системы, где наблюдается область расслаивания.

5) Правый график вызвал некоторые затруднения. Обратите внимание, что точки, соответствующие x_1 и x_2 , не являются минимумами. Это точки, в которые попала общая касательная:

$$\left(\frac{\partial G^*(x_1)}{\partial x} \right)_{T,p} = \mu_1(x_1) - \mu_2(x_1) =$$

$$= \left(\frac{\partial G^*(x_2)}{\partial x} \right)_{T,p} = \mu_1(x_2) - \mu_2(x_2)$$

Величина G^* - мольная энергия Гиббса, а не мольная энергия Гиббса смешения, которую обозначают значком ΔG^* .

б) Автор статьи - Дж. У. Гиббс.

Эпиграф: "Die Energie der Welt ist constant. Die Entropie der Welt strebt einera Maximum zu." Clausius. («Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму». Клаузиус.)

Задача №3. Органическая, медицинская и фармацевтическая химия

«Не все то зол... платина, что блестит...»

м.н.с. Федотов Станислав Сергеевич

1) Цисплатин (цис-дихлородиамминоплатина (II), соль Пейроне) – «пенициллин» лекарств от рака, довольно подходящее название для препарата, являющегося одним из самых широко назначаемых и эффективных лекарств для лечения многих видов рака. При разработке и оценке новых методов лечения рака исследователи цисплатин используют в качестве золотого стандарта. Цисплатин был впервые синтезирован в 1844 г. М. Пироном (*по 0.25 балла за ответ, всего 0.5 балла*).

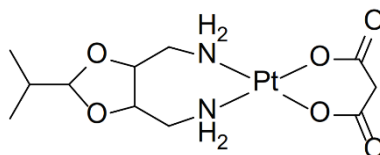
2) Биологическая активность была случайно открыта Барнеттом Розенбергом в 1965г., в опытах с бактериями, а затем подтверждена в экспериментах с животными и входе клинических испытаний.

Механизм действия цисплатина в настоящее время широко признан и описывает взаимодействие препарата с молекулой ДНК. Соединение вводится путём инъекций в кровотоки, и, полагается, остаётся нейтральным до пересечения мембраны клетки, где один или оба Cl⁻ замещаются на H₂O (концентрация хлорид-ионов в клетке ниже, чем за её пределами), давая положительно заряженный продукт. Эта положительно заряженная частица взаимодействует с основаниями ДНК, чаще всего с N7 пуриновых оснований (преимущественно гуанина), которые вытесняют H₂O/Cl⁻ лиганд. (*открытие активности 0.25 балла, механизм максимум 1 балл, всего 1.25 балла*)

3) Для металлорганических соединений Pt(II) и Pt(IV) наиболее характерна плоскоквадратная координация (для Pt(IV) также октаэдрическая). Это связано с особенностью заполнения d-валентной оболочки металла и вытекающей гибридизацией dsp². В состав подобных комплексов обязательно входят лиганды, быстро

обменивающиеся в клетках на H_2O (т.е. Cl^-), и две молекулы амина строго в цис-конфигурации.

Примеров огромное множество, в частности, гептаплатин:



(координация 0.25 балла, лиганды 0.5 балл, пример 0.5 балла, всего 1.25 балла)

4) Основными химическими требованиями являются нейтральность молекулы, плоско-квадратная геометрия Pt(II) центра, содержащего две молекулы цис-амина и две уходящие группы, высокая растворимость в воде и, как следствие, плазме крови (0.25 балла \times 4 требования, всего 1 балл)

5) Чистоту соединения можно определить методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, электронной спектроскопией поглощения, масс-спектрометрии, элементного анализа и др. Существует большое число самых различных методов определения концентраций лекарств в биологических жидкостях: хроматографические, микробиологические, спектрофотометрические, полярографические, иммунологические (радиоиммунные, иммуноэнзимные), радиоизотопные и другие методы, основанные на различных физико-химических свойствах исследуемых материалов. Критическими параметрами метода являются чувствительность определения, экспрессность анализа, точность анализа, возможность работы с малым объемом биоматериала, стоимость анализа. Самым перспективным направлением касательно противораковых препаратов является использование различных хроматографических методов анализа. (методы определения чистоты $0.2 \times 3 = 0.6$ балла, методы определения в крови $0.2 \times 2 = 0.4$ балла, всего 1 балл)

Задача №4. Химия и жизнь

«Немного о хемофобии»

Ксенафнтов Денис Николаевич

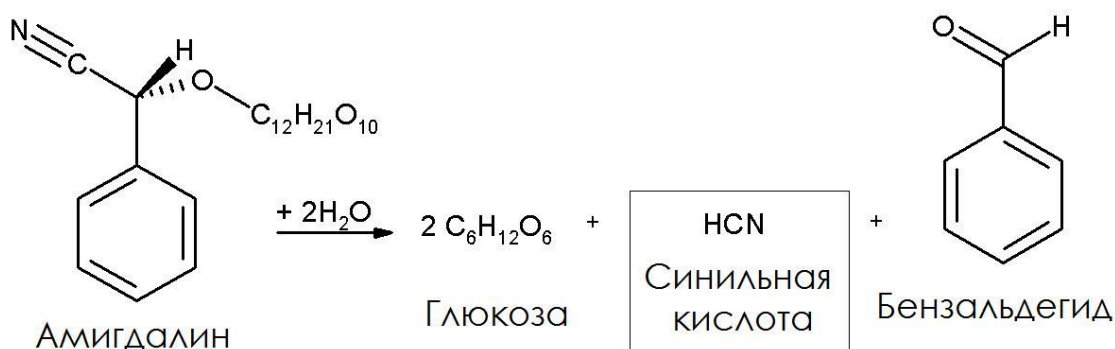


Хемофобия, или боязнь химических соединений, сама по себе является довольно абсурдным явлением, поскольку весь мир вокруг нас состоит из этих самых химических

соединений. Тем не менее, масштабы ее распространения на сегодняшний день настолько велики, что даже несколько удручают.

1. Максимум 0,5 балла.

Синильная кислота, образующаяся при гидролизе гликозида амигдалина под действием глюкозидазы:



Амигдалин содержится в горьком миндале, косточках абрикоса, вишни, персика, сливы, яблока и т.д. По разным данным, смертельная доза синильной кислоты может содержаться менее чем в 100 г горького миндаля (для взрослого человека).

Растительные токсины, например, родотоксин, содержащийся в цветках рододендрона, могут присутствовать в меде (так называемый «пьяный мед» известен с древних времен). Здесь же следует упомянуть гораздо более распространенные микотоксины, продуцируемые плесневыми грибами, а также токсины ядовитых грибов – гиромитрины, аманитотоксины, мускарин, фаллоидин и пр.

Бактериальные токсины, например, ботулотоксин, имеют также вполне себе природное происхождение. Ботулотоксин вырабатывается бактериями *Clostridium botulinum*, которые могут размножаться в анаэробных условиях в колбасных изделиях и различного рода консервах, а также в крупных цельных кусках мяса и рыбы.

Полиароматические углеводороды (например, бензапирен) являются канцерогенами. Они образуются при неполном сгорании древесины и попадают в продукт при копчении на огне, что является печальной новостью для любителей домашних копченостей. В то же время, коммерческий продукт, известный под названием «жидкий дым», при

производстве нормируется по содержанию полиароматических углеводов и является безвредной альтернативой в производстве копченостей.

Из экзотики в качестве примера можно привести тетродотоксин, содержащийся в рыбе фугу.

2. Максимум 0,5 балла.

LD₅₀ (lethal dose) - средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы. Наиболее часто используется для характеристики опасности *ядовитых* и *умеренно-токсичных* веществ.

NOAEL (no observed adverse effect level) – экспериментально определяемый уровень воздействия (в данном случае, количество вещества на единицу массы тела), при котором не наблюдается статистически значимых отклонений между контрольной и исследуемой группами животных. Иными словами, при употреблении некоего вещества в течение длительного времени в количестве, не большем NOAEL, вероятность нанесения вреда здоровью очень мала.

ADI (acceptable daily intake, или допустимая дневная норма) - концентрация вещества, которая может перорально поступать в организм человека каждый день в течение всей жизни, не причиняя его здоровью вреда, который может быть выявлен при современном уровне развития науки.

Соотношение между указанными величинами следующее: LD₅₀ > NOAEL > ADI. NOAEL определяется по результатам экспериментов на мышах, ADI используется для характеристики нормы вещества для человека. Понятно, что метаболизм человека и мыши различен, и с целью учета этих различий ADI рассчитывается делением NOAEL на 100 (реже на 50). Таким образом, именно ADI является показателем, учитываемым при расчете допустимого содержания пищевой добавки в том или ином продукте.

3. Максимум 0,5 балла.

Упомянутый в вопросе термин «глутамат» благодаря существованию электролитической диссоциации в равной степени может быть отнесен как к глутамату натрия, так и к свободной глутаминовой кислоте в контексте данной задачи.

Глутаминовая кислота – одна из 20 основных аминокислот живых организмов, ее содержание в белке может достигать 25%. Тем не менее, свободная кислота и кислота в составе белка имеют принципиально разное влияние на восприятие вкуса продукта. Во многих продуктах (томаты, пармезан, вареные и копченые колбасы, изделия из пшеничной муки) содержится до 1% свободного глутамата. Механизм его образования очень простой – гидролиз белка эндогенными (овощи, мясо при автолизе) или микробиальными (сыры, сырокопченая колбаса) протеазами, а также при термической обработке (жареные мясо и грибы). Ввиду значительного содержания глутаминовой кислоты в белках для существенного изменения вкуса достаточно, чтобы гидролиз прошел лишь в небольшой степени.

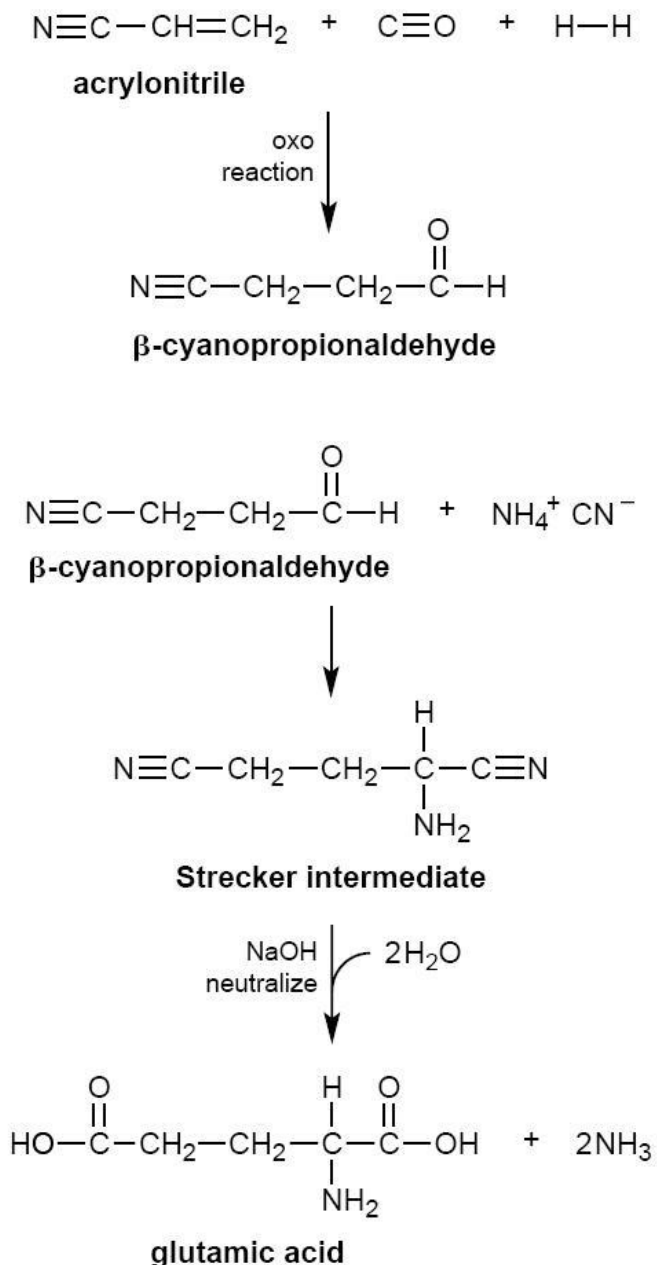
4. *Максимум 0,5 балла.*

В японской кухне уже на протяжении более чем ста лет существует понятие «умами» - пятого вкуса, в дополнение к традиционным сладкому, кислому, горькому и соленому. И все можно было бы списать на недюжинный традиционализм японцев в их подходе к кулинарии вкупе с самобытностью кухни, если бы не открытие в 2000 году метаболитных глутаматных рецепторов, отвечающих за восприятие вкуса умами. Этот вкус можно приблизительно охарактеризовать как «мясной», «грибной» или «бульонный». Поэтому идеальным названием для глутамата натрия в качестве пищевой добавки будет «усилитель вкуса умами», поскольку никакой другой вкус (и тем более, аромат) он не усиливает. К сожалению, о существовании вкуса умами знает довольно мало простых потребителей, поэтому такое название вряд ли приживется в ближайшем обозримом будущем.

Более удачное с точки зрения маркетинга название для глутамата натрия существует в английском языке – «taste enhancer», т.е. «улучшитель вкуса». Справедливости ради следует отметить, что к настоящему моменту многие производители используют именно последний термин. Однако и он является неточным – глутамат способен улучшить вкус только «белковых» продуктов. В шоколаде он будет не просто бесполезным – он совершенно испортит хороший продукт, поскольку вкус умами крайне плохо сочетается со сладким вкусом (разве что найдутся любители шоколада со вкусом грибов).

5. Максимум 1 балл.

Схема представляет собой вариант синтеза Штреккера:



Данный способ действительно имел применение в промышленности, однако обладал серьезным недостатком – в реакции Штреккера получается рацемическая смесь изомеров, в то время как целевым является только L-изомер. На сегодняшний день метод является официально устаревшим, и глутамат натрия производится методом микробиологического

синтеза с помощью бактерий *Corynebacterium glutamicum* из сахаров. Такой способ является селективным и дает на выходе исключительно L-глутаминовую кислоту.

6-7. Максимум 1,5 балла.

Тривиальное название химиката – вода, по рекомендации ИЮПАК – оксид водорода, гидроксид водорода, использованное в заметке – дигидрогена монооксид (dihydrogen monoxide, ДНМО).

При упоминании о Бхопальской катастрофе – техногенном происшествии с ужасающими последствиями – на ум сразу приходит метилизоцианат (МИЦ), выброс паров которого и привел к массовым отравлениям. И в общем-то, первые два описанных свойства химиката подтверждают эту гипотезу... однако есть еще четвертое, имеющее отношение к людям, употребляющим MDMA. И здесь необходимо сделать отступление. Метилendioксиметамфетамин – не что иное, как широко известное в узких кругах наркотическое вещество, больше распространенное под названием «экстази». По заверениям ряда исследователей, это один из самых безвредных наркотиков (если такое слово вообще может быть к ним применимо). Довольно странно было бы полагать, что МИЦ может иметь хоть какое-нибудь отношение к смерти людей, употребляющих «экстази». Следовательно, исходное предположение о химикате неверно.

Внимательный читатель заметит, что в формулировке вопроса указано о «достаточно правдоподобной версии» причины катастрофы, что дополнительно говорит о том, что химикатом вряд ли является МИЦ. Внимательный и дотошный читатель при изучении свойств МИЦ обратит внимание, что при смешении с водой этого соединения происходит сильное разогревание смеси, что вкупе с необычайно низкой температурой кипения МИЦ (39,5 °C) легко может привести к выбросу его паров. Наконец, интересующийся читатель при прочтении о возможных причинах катастрофы легко наткнется на информацию, что одна из версий – это оставшаяся в трубопроводе цистерны с МИЦ вода, при контакте с которой произошел разогрев смеси, рост давления в системе и в конечном итоге взрыв цистерны. Итак, следующая гипотеза о загадочном химикате – это обыкновенная вода. И снова первые два свойства подтверждают гипотезу, несмотря на грозные формулировки.

Каким же образом вода может привести к смерти употребляющих «экстази» людей? Ответ довольно прост. «Экстази», начиная с 80-х годов, получил широкую популярность в среде

завсегдаев ночных клубов, поскольку в качестве одного из основных эффектов вызывает психоэмоциональное возбуждение. Побочный эффект этого вещества – обезвоживание, что вкупе с жаркой атмосферой клубов и танцами без устали побуждает людей к употреблению большого (если не сказать, огромного) количества воды или прочих напитков. Ввиду того, что в этих напитках пониженное содержание солей натрия, существует большой риск развития гипонатриемии из-за обессоливания крови – вплоть до летального исхода. Иными словами, люди умирают от отравления водой. Оставив в стороне вопрос о морально-этической стороне употребления «экстази» и прочих психостимуляторов, следует отметить – отравления легко избежать, если пить слегка подсоленную воду или напитки (например, томатный сок). Это же касается спортсменов-легкоатлетов и других людей, в силу каких-либо причин вынужденных активно восполнять потерю воды в организме.

LD₅₀ воды для крыс составляет более 90 г/кг, что соответствует больше 6,3 литров для человека весом 70 кг. Такой объем воды довольно сложно выпить в течение короткого промежутка времени, но при должном упорстве все же возможно – в прессе иногда появляются сообщения об очередном отравлении водой.

8. *Максимум 0,5 балла.*

Учеником, проводившим исследование, озаглавленное «Насколько мы легковерны?», был 14-летний американский школьник Натан Зонер. Нельзя сказать, что это было полномасштабное научное или социологическое исследование – Зонер опросил 50 своих одноклассников на предмет запрещения ДНМО и получил 43 голоса «за». Нельзя также и сказать, что полученная им премия была очень престижной – его наградили первой премией на городской научной ярмарке Айдахо-Фолс. Однако термин «зонеризм», предложенный в его честь журналистом Дэвидом Мюрреем и означающий «использование факта, которое приводит к ложным выводам публику, не сведущую в науке и математике», на скромный взгляд автора этой задачи, невероятно актуален в наши дни, поскольку в применимости к пищевой химии явление, описываемое этим термином, распространено повсеместно не просто среди рядовых потребителей, но и среди химиков в том числе.

Задача №5. Химическая технология

«Рулонный реактор»

д.х.н., проф. Лисичкин Георгий Васильевич

1) Алюминиевая фольга покрыта тонким, но плотным слоем оксида алюминия. Для получения катализатора крекинга этот слой необходимо дополнительно усилить и гидроксिलировать, пропуская через реактор горячий водяной пар. Далее на оксидной поверхности необходимо создать льюисовские кислотные центры. Это можно сделать, пропустив через рулонный реактор пары хлорида алюминия, который вследствие молекулярного наслаивания по алюмогидроксильным группам образует на поверхности привитые группировки AlCl_2 и AlCl . Закрепление алюминия по трём связям не реализуется вследствие стерических затруднений.

Приветствовались варианты решения, в которых предлагается модифицировать поверхность смесью паров тетрахлорида кремния и хлорида алюминия для синтеза алюмосиликатных структур.

Возможны и другие сочетания прекурсоров (1 балл).

Для получения платинового катализатора дегидроциклизации может быть предложено, по крайней мере, два подхода. Первый состоит в обработке фольги раствором платинохлороводородной кислоты с последующим высушиванием и восстановлением водородом при небольшом нагревании. Второй – в стравливании оксидного слоя известными методами с последующим электролизом раствора H_2PtCl_6 . Понятно, что надо стремиться к низким степеням заполнения поверхности платиной (1 балл).

Дополнительно следует приветствовать тех студентов, которые обратят внимание на необходимость использования относительно коротких (вряд ли длиннее 1 м) рулонов. Т. е. реактор должен представлять собой сборку из таких рулонов. (1 балл)

2. Простую оценку количества платины, необходимого для монослойного покрытия 100 кв. м фольги можно получить, приняв, что монослой образует квадратную сетку. Площадь, занимаемая одним атомом платины: $(1,4 \text{ \AA} \times 2)^2 = 7,84 \text{ \AA}^2$, т.е. примерно

$8A^2$ (радиус атома платины 1,4 А). $100 \text{ м}^2 = 10^{22} \text{ А}^2$. В монослое $10^{22} : 8 = 1,25 \cdot 10^{21}$ атомов.

Масса платины: $195 \cdot 1,25 \cdot 10^{21} : 6 \cdot 10^{23} = 0,41 \text{ г Pt}$. (1 балл)

3. Основные продукты дегидроциклизации *n*-октана этилбензол и *o*-ксилол. (1 балл).