



Химическая
Олимпиада

IV Международный студенческий форум ChemCamp
(осень 2015)

РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЙ ЗАОЧНОГО ЭТАПА ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ



Москва 2015

Коллектив авторов:

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

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

Федотов Станислав Сергеевич, м.н.с.

Носова Юлия Николаевна, асп.

Редакция и оформление:

Иванов Никита Михайлович

Юдина Элла Сергеевна

© 2015 Международный студенческий форум ChemCamp

Копирование, распространение и использование без письменного разрешения правообладателей не допускается.

www.chemcamp.ru

Задача №1

Неорганическая химия и химическое материаловедение

«Невидимая сила»

1) Названия явления магнетизма происходит от Магнесии на Меандре — древнего города в Ионии, расположенного на притоке Меандра в 19 км к юго-востоку от Эфеса.

Природный минерал, проявляющий магнитные свойства — магнетит (Fe_3O_4). Ввиду исключительно слабого поля (50 мкТ) Земля не могла намагнитить минерал. Считается, что намагниченность магнетита возникает в результате действия магнитного поля, вызванного ударом молнии.

(0.5 балла за происхождение названия, 0.5 балла за минерал, 1 балл за способ намагничивания)

2) Правильная последовательность по увеличению **В**: *человеческий мозг, Земля, магнетик на холодильник, магнит Биттера, магнетар.*

Максимально достигнутая величина магнитного поля на сегодняшний день составляет 97.4 Т. Рекорд был установлен в национальной лаборатории Лос-Аламос, США.

(1 балл — верная последовательность, 1 балл — рекорд)

3) Металлическое железо имеет особую магнитную структуру, состоящую из ориентированных доменов магнитных моментов. При действии магнитного поля магнитные моменты в доменах выстраиваются определенным образом по линиям поля, «намагничиваются», суммарный магнитный момент становится максимальным, происходит втягивание железа в магнитное поле. Естественно, раствор ионов железа не имеет магнитной доменной структуры, поэтому он не участвует в магнитном взаимодействии. Однако каждый отдельно взятый ион Fe^{2+} обладает собственным магнитным моментом, который упрощенно можно рассчитать по формуле:

$$\mu = \mu_B \sqrt{n(n+2)}, \text{ где } n - \text{число неспаренных электронов.}$$

Для Fe^{2+} (d^6) в высокоспиновой конфигурации имеем 4 неспаренных электрона. Значит, магнитный момент составит $\mu = \mu_B \sqrt{4(4+2)} = 2\mu_B \sqrt{6}$

(1 балл — объяснение, 1 балл — магнитный момент)

4) Устройства «спинового затвора» (*spinvalve*), которые используются в современных магнитных сенсорах, например, в читающих головках жестких дисков. *Магнеторезистивная память (MRAM)*. В основе и спинового затвора, и магнеторезистивной памяти лежит эффект гигантского магнетосопротивления (ГМС) — квантово-механический эффект по своей

природе, состоящий в существенном изменении электрического сопротивления тонких металлических плёнок из чередующихся ферромагнитных и проводящих немагнитных слоёв при изменении взаимного направления намагниченности соседних магнитных слоёв.

(Примеры по 0.25 балла каждый, определение — 0.5 балла, суммарно 1 балл)

5) Вопрос, по своей сути, творческий (*Максимум 3 балла*).

Задача №2

Физическая химия и инструментальные методы анализа

1) В состоянии равновесия:

$$T(тв) = T(нас. р-р)$$

$$p(тв) = p(нас. р-р)$$

$$\mu_S(тв) = \mu_S(нас. р-р)$$

Параметры (тв) и (нас. р-р) относятся к твердой фазе и фазе насыщенного раствора, соответственно.

Поскольку кристаллогидрат не образуется, можно дополнительно записать

$$\mu_{H_2O}(тв) > \mu_{H_2O}(р-р)$$

(За условие термодинамического равновесия — 1 балл)

2) В качестве характеристической функции следует выбрать G, т.к. система находится в открытом сосуде, т.е. под постоянным внешним атмосферным давлением и при постоянной температуре. График приведён на рисунке 1.

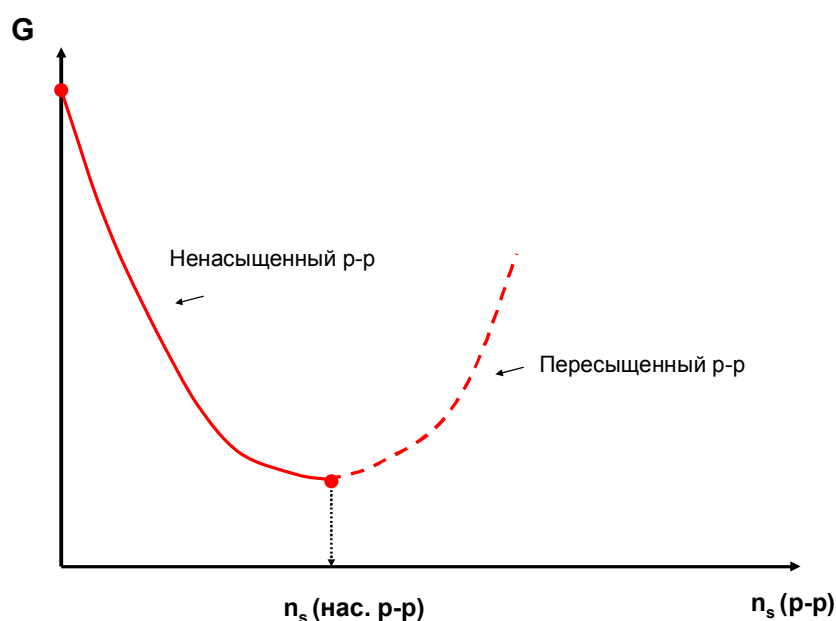


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса системы от количества молей соли в растворе.

На графике отмечены точки, соответствующие начальному состоянию системы и состоянию термодинамического равновесия. На оси X отмечена точка, соответствующая количеству молей соли, растворившихся в насыщенном растворе. Пунктирной линией показаны значения энергии Гиббса в пересыщенном растворе, а сплошной линией — в ненасыщенном.

$$\text{Производная} \left(\frac{\partial G}{\partial n_S(p-p)} \right)_{P,T} = \mu_S(p-p) - \mu_S(mв).$$

При растворении (левая часть графика) производная отрицательна.

(Построение графика и объяснение знака производной — 2 балла)

3) Понижение энергии Гиббса рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} & \left(\mu_S(mв) \times (n_S - n_S(\text{нас. } p-p)) + \mu_S(\text{нас. } p-p) \times n_S(\text{нас. } p-p) + \mu_{H_2O}(\text{нас. } p-p) n_{H_2O} \right) - \\ & \left(\mu_S(mв) \times n_S + \mu_{H_2O}(\text{ж.}) \times n_{H_2O} \right) = \left(\mu_{H_2O}(\text{нас. } p-p) - \mu_{H_2O}(\text{ж.}) \right) \times n_{H_2O} \end{aligned}$$

Обозначения фаз: (тв.) – твердая соль, (нас. p-p) – насыщенный раствор, (ж.) – чистая жидкая вода.

(За расчёт с приведением формулы — 3 балла)

4) Условие термодинамического равновесия (пункт 1) и вид графика зависят от соотношения n_S / n_{H_2O} . Особый случай возникает, если исходное количество соли меньше, чем необходимо для образования насыщенного раствора, т.е. $n_S < n_S(\text{нас. } p-p)$

В этом случае все имеющееся количество соли растворяется в воде. На графике зависимости G от $n_S(p-p)$ нет минимума, т.е. точки с нулевой производной. Состоянию равновесия соответствует минимальное возможное значение G в системе при заданных условиях. Концентрация раствора в этом состоянии меньше концентрации насыщенного раствора (по S). Кристаллы S отсутствуют. Энергия Гиббса системы выше, чем в случае образования насыщенного раствора (см. рисунки 1 и 2).

В этом случае в состоянии равновесия:

$$T(mв) = T(p-p)$$

$$p(mв) = p(p-p)$$

$$\mu_S(mв) > \mu_S(p-p)$$

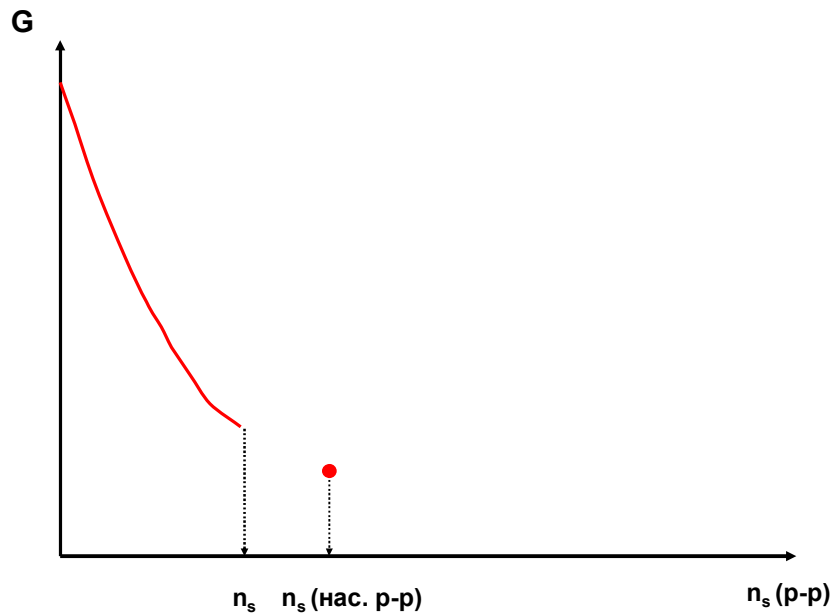


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса системы от количества молей соли в растворе,
если $n_s < n_s(\text{нас. } p-p)$

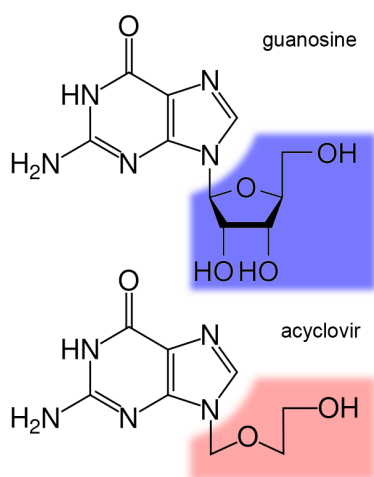
(За зависимость условия термодинамического равновесия и вид графика на рисунке 1 от соотношения $n_s < n_s(\text{нас. } p-p)$, а также построение нового графика и запись условий — 4 балла)

Задача №3

Органическая, медицинская и фармацевтическая химия

«Совсем не компьютерные, а очень даже настоящие...»

1) Ацикловир является аналогом пуринового нуклеозида дезоксигуанозина, нормального компонента ДНК. Сходство: строение пуринового основания. Различие: отсутствие двух атомов углерода и 3'-ОН группы.



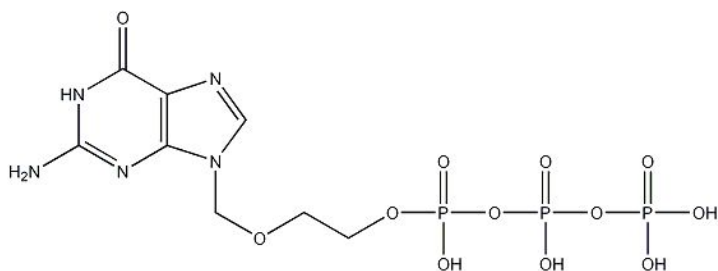
(Всего 1.5 балла: 0.5 балла за аналог, по 0.5 за сходство и различие)

2) Разработчик — американский фармаколог Гертруда Элайон. Её группа была сосредоточена на поиске специфичных противовирусных соединений, которые не влияли бы на клетки хозяина. Они обнаружили, что вирус содержит специфический фермент — тимидинкиназу, который активирует ацикловир. В нормальных клетках этот фермент практически отсутствует.

(0.5 за имя разработчика и 1 балл за объяснение причины селективности)

3) Внутри клетки препарат метаболизирует с образованием моно-, ди- и трифосфатов (0.5 балла).

4) Благодаря сходству структур ацикловира и дезоксигуанозина ацикловир фосфорилируется вирусными тимидинкиназами до ацикловирмонофосфата, который в свою очередь фосфорилируется гуанилаткиназой клетки-хозяина до ацикловирдифосфата и далее до ацикловиртрифосфата. Ацикловиртрифосфат — активное вещество: он ингибирует вирусную ДНК-полимеразу и конкурирует с дезоксигуанозинтрифосфатом в синтезе вирусной ДНК. При включении в вирусную ДНК ацикловиртрифосфат действует как терминатор, блокируя синтез цепи.



Отсутствие 3'-ОН группы приводят к тому, что дальнейший синтез ДНК невозможен.

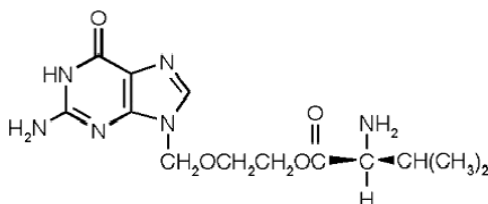
(Механизм и активное вещество — 2 балла, роль структуры — 1 балл)

5) Терапевтический индекс — это отношение летальной дозы препарата к эффективной. Для ацикловира он составляет ~ 3000. Это значение показывает, насколько специфичным является лекарство: оно действует на вирусную ДНК, не останавливая репликацию нормальной ДНК.

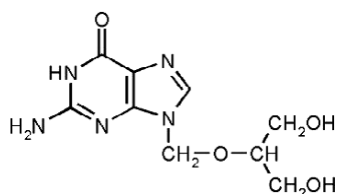
Наименьшим терапевтическим индексом обладают антипролиферативные агенты – противораковые и антиаритмические препараты

(1.5 балла за определение и значение терапевтического индекса для ацикловира, 1 балл за пример наименьшего значения индекса)

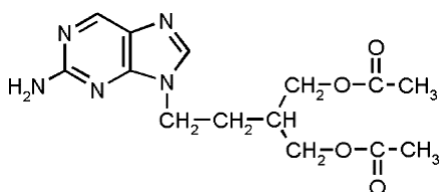
6) Аналогичные противовирусные препараты:



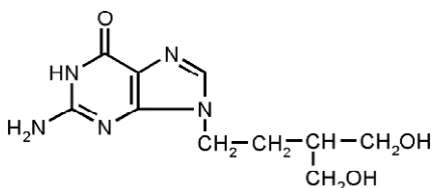
Валацикловир



Ганцикловир



Фамцикловир



Пенцикловир

(1 балл за 2–3 любые структуры)

Задача №4

Химическая технология

«Затопленное химическое оружие»

1) Прежде всего, надо будет подготовить не менее десятка экспедиционных судов разных классов для детальной разведки морского дна. Их необходимо оборудовать точнейшими навигационными системами, которые позволят нанести на карту все опасные объекты, вплоть до отдельно лежащих снарядов и бомб, с точностью до нескольких метров. Кроме того, на них должна быть аппаратура, способная «увидеть» затопленные боеприпасы не только на поверхности дна, но и под слоем донных отложений. Итогом этого этапа работ должна стать детальная карта Балтики с указанием всех или почти всех лежащих на дне химических авиабомб, снарядов, мин, контейнеров с отравляющими веществами (ОВ) и тому подобного. Неясно, правда, как, находясь на борту экспедиционного судна, узнать, содержит ли какая-нибудь полужансенная илом металлическая емкость ОВ или это просто пустая бочка, насколько значительны коррозионные повреждения этой бочки, произошло ли в ней застуднение ОВ или оно находится в жидком состоянии.

Следующий этап — оснащение судов, предназначенных для подъема боеприпасов, техническими устройствами, способными извлекать с поверхности дна, а чаще из-под слоя осадков емкости с ОВ, по большей части изъеденные коррозией. При этом должна быть категорически исключена возможность пролива ОВ при подъеме и контакта с ним моряков на палубе судна. Заметим, что момент подъема имеет ключевое значение и с позиций экологической безопасности. Никаких случайностей здесь быть не должно: разгерметизация емкости с ОВ при подъеме и есть то зло, для предотвращения которого и затевается весь проект. Другими словами, надежность при подъеме должна быть стопроцентной. Бывает ли такое в жизни, а тем более на море?

Технических средств для безопасного подъема химических боеприпасов пока не существует. Но надо иметь в виду и то, что такое оборудование не может быть унифицированным.

Но допустим, что боеприпасы удалось без происшествий поднять на борт. К этому времени на суше должны быть построены терминалы для их приемки с судов и заводы для их безопасного уничтожения. Здесь тоже неизбежны сложности. Причалы для столь специфических грузов, а главное, заводы для их уничтожения придется соорудить, скорее всего, вблизи Санкт-Петербургского и Калининградского портов. Вряд ли население с восторгом воспримет эту идею. К тому же начало технологической цепочки на таком заводе

будет не совсем обычным: он должен быть готов принимать нестандартное сырье — разные виды ОВ, в любом состоянии, к тому же в поврежденных оболочках.

Альтернативой уничтожения ОВ на суше служит проектирование и строительство судна-утилизатора, на борту которого должны работать уникальные реакторы, в которых будет уничтожаться химическое оружие. Это нетривиальная и весьма дорогостоящая задача.

(Перечисление возможных трудностей — 1 балл)

2) Единственный вариант детоксикации разных по составу ОВ — сжигание в кислороде.

- $Cl-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-Cl + O_2 \rightarrow CO_2 + SO_2 + HCl + H_2O$
- $Cl-CH=CH-AsCl_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + HCl + As_2O_5 + H_2O$
- $HCN + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + N_2$

(Уравнения детоксикации отравляющих веществ — 2 балла)

3) Современное состояние науки и техники в принципе позволяет осуществить подъем и детоксикацию затопленного химического оружия. Однако если мы хотим достигнуть высокого уровня безопасности, стоимость ее будет огромна.

Подводя итог, можно заключить, что затевать подъем химического оружия определенно не следует.

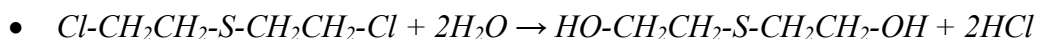
Уже около 70 лет на дне Балтики идет коррозия емкостей, в которых находятся отравляющие вещества. Продолжительность коррозионного разрушения тонкостенных барабанов, бочек со стенками потолще и еще более толстых корпусов авиабомб, естественно, различна. Надо учесть различия и в качестве металла, а также то, что одни боеприпасы оказались погребенными под слоем осадков, другие попали на илистый грунт и частично утонули в нем, третьи легли на твердое дно и находятся под воздействием постоянных течений, ускоряющих коррозию.

Таким образом, одновременная разгерметизация всех емкостей с отравляющими веществами и их залповый выброс невозможны.

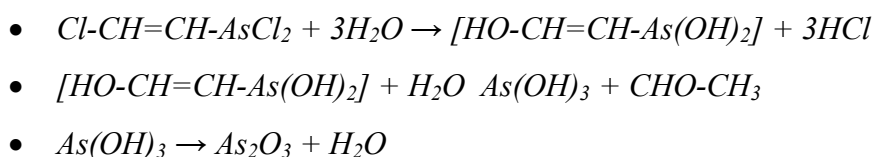
(Обоснованный ответ — 2 балла)

4) Что происходит при нарушении герметичности металлической ёмкости, лежащей на дне? В результате точечной (питтинговой) коррозии жидкое отравляющее вещество по образующимся коррозионным трещинам, на первых порах очень тонким, начнет диффундировать из повреждённой ёмкости в морскую воду. На начальном этапе скорость истечения ОВ будет невелика, и яд, попадая в гигантский избыток воды, будет подвергаться гидролизу. В результате яд сравнительно быстро вытечет и разрушится. Время гидролиза половины растворенного в дистиллированной воде иприта при 5°C составляет 3 часа. Понятно,

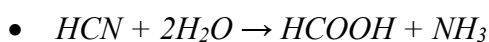
что за десятилетия даже очень медленные процессы дойдут до состояния равновесия. Так, иприт превратится в слаботоксичный тиодигликоль, который далее гидролизуется до этиленгликоля и сероводорода.



Хуже обстоит дело с мышьяксодержащими ОВ — конечный продукт их гидролиза весьма токсичный оксид мышьяка(III):



Гидролиз синильной кислоты даёт нетоксичные продукты:



(Уравнения химических процессов, которые могут произойти при попадании иприта, люизита и синильной кислоты в морскую воду — 1 балл)

5) В морской воде гидролиз ОВ протекает несколько медленнее, чем в пресной. В случае иприта это обусловлено, во-первых, меньшей его растворимостью в солёной воде, во-вторых, отрицательным влиянием иона Cl^- на равновесие гидролиза дихлордиэтилсульфида.

(Влияние солёности морской воды — 2 балла)

6) Можно существенно снизить угрозу отравления Балтики. Одна из возможностей состоит в ускорении гидролиза ОВ. Хорошо известно, что в щелочной среде гидролитическая детоксикация их идет в сотни и тысячи раз быстрее, чем в нейтральной. Поэтому можно засыпать подводные «месторождения» ОВ каким-либо твердым щелочным реагентом, который создаст локальную щелочную среду. Требования к такому реагенту довольно-таки просты. Он должен быть очень мало растворим в морской воде, иметь значительную удельную площадь поверхности (желательно не менее $50 \text{ м}^2/\text{г}$), ярко выраженные щелочные свойства, быть нетоксичным, недефицитным и дешевым. Перечисленным требованиям удовлетворяет немало широко известных материалов, например металлургические шлаки.

Осадки малорастворимого оксида мышьяка(III) следует изолировать путём цементирования.

(Предложение материалов для нейтрализации химического оружия непосредственно на дне моря — 2 балла)