

**Задания Заключительного этапа Олимпиады «Я – профессионал»
по направлению «Физическая химия и катализ»**

**Категория участия: «Специалитет/магистратура»
(для поступающих в аспирантуру/ординатуру)**

Дорогие участники!

Вашему вниманию предлагается пять заданий, каждое из которых оценивается в 20 баллов. Таким образом, общий максимальный балл составляет 100 баллов. На выполнение заданий Вам отводится 4 астрономических часа (240 минут).

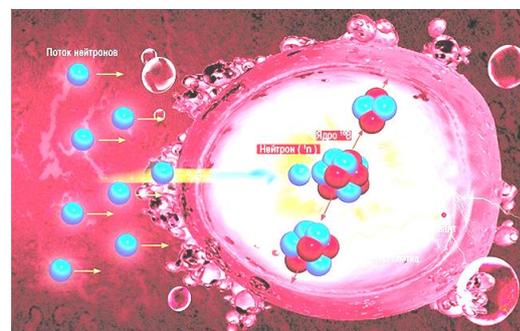
Желаем удачи!

Задание 1. «Бор-нейтронозахватная терапия»

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) на сегодня является одним из наиболее перспективных методов борьбы с онкологическими заболеваниями. Она позволяет производить точечное поклеточное уничтожение некоторых злокачественных опухолей и борется с заболеванием даже на терминальной стадии. Этот метод базируется на взаимодействии двух относительно безвредных составляющих: ядра ^{10}B и теплового нейтрона.

Захват нейтрона изотопом ^{10}B приводит к появлению нового ядра [реакция 1] в возбужденном состоянии, которое практически мгновенно распадается на α -частицу и ядро другого элемента [реакция 2]. Каждая из этих частиц выделяет всю энергию в ткани, ограничивая повреждения примерно размером одной клетки.

При облучении ткани нейтронами, помимо реакции с ^{10}B , возможна также реакция с ядром ^{14}N [реакция 3], в которой получается положительно заряженная элементарная частица с энергией 0,58 МэВ, обладающая высокой способностью разрушать клетки.



1. Напишите уравнения ядерных реакций [1-3].

Существуют только два препарата бора, применяющиеся сегодня в клинической практике – борфенилаланин ($\text{C}_9\text{H}_{12}^{10}\text{BNO}_4$) и боркопнат ($\text{Na}_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$). Концентрация бора, которую они могут обеспечить в целевой опухолевой клетке, всего в три раза выше, чем в окружающих тканях. Из экспериментальных данных известно, что концентрация ^{10}B в опухоли 20 мкг на грамм опухоли является достаточной для достижения деструктивного эффекта.

2. Оцените массы двух упомянутых препаратов, которые необходимо ввести в организм при их полной усвояемости человеку с массой 80 кг, имеющего опухоль массой 50 г.

3. Оцените, какую минимальную массу борфенилаланина необходимо взять для терапии при однократном введении препарата, если учитывать его выведение из организма с константой $0,0071 \text{ мин}^{-1}$.

Для подтверждения доставки, а также определения концентрации борсодержащих препаратов, распределения их в опухоли и в здоровых тканях, разрабатываются способы меток борсодержащих молекул. Для таких целей в случае использования боркоптата применяют метку изотопом ^{125}I , подвергающегося K -захвату [реакция 4], или изотопом ^{131}I , претерпевающего β^- распад [реакция 5]. При использовании борфенилаланина применяют метку изотопом ^{18}F , подвергающемуся позитронному распаду ($T_{1/2} = 110 \text{ мин}$) [реакция 6].

4. Напишите уравнения ядерных реакций [4-6].

5. Для минимизации накопления или быстрого выведения изотопа ^{131}I рекомендуется после применения радиофармпрепаратов принимать препараты нерадиоактивного иода. С чем это связано?

6. Поясните, почему для ядра ^{18}F характерен довольно редкий позитронный распад? Какой еще тип распада может протекать для ядра ^{18}F ?

7. Какую минимальную массу радиоактивно меченного ^{18}F -борфенилаланина необходимо использовать для диагностических целей?

Задание 2. «Растворение углекислого газа в воде»

Углекислый газ является одним из компонентов воздуха, среднее содержание CO_2 в атмосфере составляет 0,03 %. Растворимость углекислого газа в воде при парциальном давлении газа 1 атм и 25 °С равна 0,035 моль/л. При растворении в воде углекислый газ образует «угольную кислоту», для которой эффективные константы диссоциации:

$$K_{a1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / ([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]) = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad (pK_{a1} = 6,34);$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4,7 \cdot 10^{-11} \quad (pK_{a2} = 10,32).$$

1. Оцените pH воды, находящейся в стеклянной колбе в равновесии с воздухом.
2. Одной из буферных систем, поддерживающих pH крови, является система $[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-]$. Каким должно быть соотношение кислотно-основных форм в этой системе, чтобы pH ее был близок к pH крови (7,4)?
3. Напишите уравнения гидролиза, протекающие в 0,1 М растворе карбоната натрия. Определите pH этого раствора.
4. Определите pH раствора после добавления к 20 мл 0,1 М карбоната натрия 10 мл 0,1 М раствора соляной кислоты.

Задание 3. «Топливо будущего»

Одним из токсичных газов, содержащихся в выхлопных газах автомобилей и выбросах промышленных предприятий является оксид углерода(II). Для снижения его концентрации, наряду с реакцией дожигания CO при помощи кислорода воздуха, возможно применение реакции паровой конверсии CO. Данная реакция также предлагается к использованию для синтеза водорода – экологичного «топлива будущего»: $\text{CO}_{(г.)} + \text{H}_2\text{O}_{(г.)} = \text{CO}_{2(г.)} + \text{H}_{2(г.)}$.



В приведенной ниже таблице представлены справочные термодинамические величины, которые Вам могут понадобиться при ответе на вопросы задания.

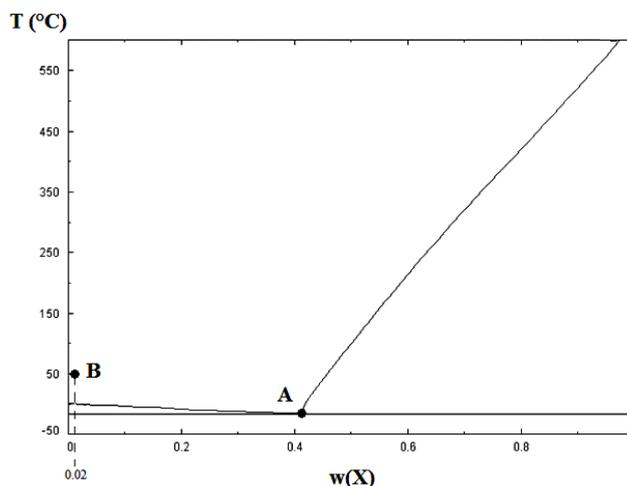
Вещество	$\Delta H_{f, 298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж / моль · К	$C_{p, 298}^\circ$ Дж / моль · К
$\text{CO}_{(г.)}$	-110,5	197,6	29,1
$\text{CO}_{2(г.)}$	-393,5	213,7	37,1
$\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$	-242,0	188,7	33,6
$\text{H}_{2(г.)}$?	130,5	28,8

1. Для указанной реакции паровой конверсии CO рассчитайте изменение энтальпии ($\Delta_r H_{500}^\circ$), энтропии ($\Delta_r S_{500}^\circ$), энергии Гиббса ($\Delta_r G_{500}^\circ$), а также константу равновесия K_p при 500 К.
2. Найдите равновесный состав смеси (в атмосферах) при 500 К, если в вакуумированный сосуд поместили $p_0(\text{CO}) = p_0(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ атм}$.
3. Как изменится положение равновесия при увеличении температуры равновесной смеси выше 500 К? Поясните Ваш ответ.
4. Предложите не менее двух способов разделения углекислого газа и водорода, образующихся в газовой смеси.
5. В промышленности упомянутый процесс паровой конверсии проводят адиабатически. Из термодинамических соображений предложите способ увеличения выхода водорода в промышленности.

Задание 4. «Фазовые превращения двухкомпонентной смеси»

Вашему вниманию на рисунке предложена фазовая диаграмма в координатах массовая доля X - температура двухкомпонентной системы вода-X при $p = 1 \text{ атм}$.

1. При температуре 200 °С приготовили водный раствор сульфата X с массовой концентрацией 50 %. Раствор последовательно охлаждали до температур 150 °С, 50 °С и -40 °С. Определите качественный состав равновесных фаз, их количество и вариантность системы при указанных температурах (150 °С, 50 °С и -40 °С).



2. Что представляют собой точка **A** и как она называется? Определите количественный и качественный составы равновесных фаз в этой точке при увеличении температуры и переходе из нижней области в точку **A**.

3. Определите состав **X**, если известно, что в точке **B** молярная концентрация раствора **X** в воде составляет 0,1545 М. Ответ подтвердите расчетом. Коэффициенты активности считать равными 1, а плотность раствора примите равной плотности воды.

4. Какие типы связей присутствуют в соединении **X**?

Задание 5. «Гальванический элемент»

Гальванический элемент состоит из двух электродов:

– оловянная пластина массой 1,35 г, погруженная в 0,15 л 0,18 М раствора нитрата олова(II);

– серебряная пластина массой 2,93 г, покрытая слоем 1,82 г хлорида серебра в 0,10 л 0,25 М раствора хлорида натрия.

1. Напишите уравнения полуреакций на катоде и аноде, а также суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе. Рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента.

2. Определите концентрации $[\text{Sn}^{2+}]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Na}^+]$, а также массу оловянной и серебряной пластин и хлорида серебра после окончания реакции.

3. Рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра.

4. Чему была бы равна ЭДС гальванического элемента, если бы до соединения электродов в электрическую цепь в раствор со вторым электродом добавили 0,15 моль аммиака при том же объеме раствора и подождали установления равновесия?

$$T = 298 \text{ K}; \quad E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,136 \text{ В}; \quad E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}^0, \text{Cl}^-) = 0,222 \text{ В}; \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0,799 \text{ В}; \\ \lg \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,21 \quad (\beta_2 - \text{константа устойчивости комплекса}).$$

Периодическая система элементов Д.И.Менделеева

Период	Группа Ia		Группа IIa		Группа IIIa		Группа IVa		Группа Va		Группа VIa		Группа VIIa		Группа VIIIa		Группа IXa		Группа Xa		Группа XIa		Группа XIIa	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
1	1s ¹																							
2	[He] 2s ¹																							
3	[Ne] 3s ¹																							
4	[Ar] 4s ¹																							
5	[Kr] 5s ¹																							
6	[Xe] 6s ¹																							
7	[Rn] 7s ¹																							

Атомная масса, относительная
 Атомный номер. Обозначение
 Распределение электронов
 Температура плавления (°C)
 Температура кипения (°C)
 Электроотрицательность (по Полингу/по Аллреду и Рохову)
 Название
 Латинское название

183,84
74 W
 4f¹⁴5d⁴6s²
 3410
 5660
 1,7/1,40
Tungsten
Вольфрам
Wolframium

Atomic mass, relative
 Atomic No. Symbol
 Electron configuration
 Melting point (°C)
 Boiling point (°C)
 Electronegativity (Pauling/Allred & Rochov)
 Name
 Latin name

F
 TI
 Na

У элементов, которым соответствуют простые вещества - металлы, обозначения обведены сплошной линией
 У элементов, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства, обозначения обведены штрих-пунктирной линией
 У элементов, которым соответствуют простые вещества - металлы, обозначения особым образом не обозначены

Groups 1...18 IUPAC 1989
 Groups Ia...VIII...0 IUPAC 1970
 Группы 1...18 ИЮПАК 1989
 Группы Ia...VIII...0 ИЮПАК 1970

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
IIIb	IVb	Vb	Vlb	Vllb	Vlllb	Vlllb	Vlllb	Vlllb	Vlllb	IIb	IIb	IIb	IIb	IIb	IIb		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
[Ar] 4s ¹	4s ²	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁴ 4s ¹	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ⁹ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
Potassium Калий (Kalium)	Calcium Кальций	Scandium Скандий	Titanium Титан	Vanadium Ванадий	Chromium Хром	Manganese Марганец Manganum	Iron Железо Ferrum	Cobalt Кобальт Cobaltum	Nickel Никель Niccolum	Copper Медь Cuprum	Zinc Цинк Zincum	Gallium Галлий	Germanium Германий	Arsenic Мышьяк Arsenicum	Selenium Селен	Bromine Бром Bromum	Krypton Криптон
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc*	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
[Kr] 5s ¹	5s ²	4d ¹ 5s ²	4d ² 5s ²	4d ³ 5s ¹	4d ⁴ 5s ¹	4d ⁵ 5s ¹	4d ⁶ 5s ¹	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ⁹ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ²	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Rubidium Рубидий	Strontium Стронций	Yttrium Иттрий	Zirconium Цирконий	Niobium Нюбий	Molybdenum Молибден Molybdaenum	Technetium Технеций	Ruthenium Рутений	Rhodium Родий	Palladium Палладий	Silver Серебро (Argentum)	Cadmium Кадмий	Indium Индий	Tin Олово Stannum	Antimony Сурьма (Stibium)	Tellurium Теллур	Iodine Йод Iodum	Xenon Ксенон
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm*	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
[Xe] 6s ¹	6s ²	5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² 5d ¹ 6s ²	4f ³ 5d ¹ 6s ²	4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹² 5d ¹ 6s ²	4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	
Cesium Цезий (Caesium)	Barium Барий	Lanthanum Лантан	Cerium Церий	Praseodymium Празеодим	Neodymium Неодим	Promethium Прометий	Samarium Самарий	Europium Европий	Gadolinium Гадолий	Terbium Тербий	Dysprosium Диспрозий	Holmium Гольмий	Erbium Эрбий	Thulium Тулий	Ytterbium Иттербий	Lutetium Лютеций	
87 Fr*	88 Ra*	89 Ac*	90 Th*	91 Pa*	92 U*	93 Np*	94 Pu*	95 Am*	96 Cm*	97 Bk*	98 Cf*	99 Es*	100 Fm*	101 Md*	102 No*	103 Lr*	
[Rn] 7s ¹	7s ²	6d ¹ 7s ²	5f ¹ 6d ¹ 7s ²	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁵ 6d ¹ 7s ²	5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²	5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²	5f ¹² 6d ¹ 7s ²	5f ¹³ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	
Francium Франций	Radium Радий	Actinium Актиний	Rutherfordium Резерфордий	Dubnium Дубний	Seaborgium Сиборгий	Bohrium Борий	Hassium Хассий	Meitnerium Мейтнерий	Darmstadtium Дармштадтий	Roentgenium Рентгий	Ununbium Унунбий	Ununtrium Унунтрий	Ununquadium Унунквадий	Ununpentium Унунпентий	Ununhexium Унунгексий	Ununseptium Унунсептий	Ununoctium Унуноктий

* Element has no stable nuclides. For radioactive elements the value in parentheses refers to the number of nucleons (mass number) of the most stable isotope (IUPAC, 1995).
 * Элемент не имеет устойчивых изотопов. Для него в скобках приведено значение массового числа (число нуклонов в ядре) наиболее долгоживущего изотопа (ИЮПАК, 1995).
 () Alternative english name.
 [] American spelling of the element's name.
 () Альтернативное английское название.
 [] Американское написание названия элемента.

140,116	140,90765	144,24	(145)	150,36	151,964	157,25	158,92534	162,50	164,93032	167,26	168,93421	173,04	174,967
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm*	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
4f ¹ 6s ²	4f ² 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁸ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²
798 3426 -1,2/1,1	931 3512 -1,2/1,1	1021 3068 -1,2/1,1	1168 2460 -1,2/1,1	1077 1791 -1,2/1,1	822 1597 -1,2/1,1	1312 3250 -1,2/1,1	1356 3123 -1,2/1,1	1409 2562 -1,2/1,1	1474 2695 -1,2/1,1	1529 2863 -1,2/1,1	1545 1947 -1,2/1,1	819 1193 -1,2/1,1	1663 3302 -1,2/1,1
Cerium Церий	Praseodymium Празеодим	Neodymium Неодим	Promethium Прометий	Samarium Самарий	Europium Европий	Gadolinium Гадолий	Terbium Тербий	Dysprosium Диспрозий	Holmium Гольмий	Erbium Эрбий	Thulium Тулий	Ytterbium Иттербий	Lutetium Лютеций
(232)	(231)	(238)	(239)	(239)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)
90 Th*	91 Pa*	92 U*	93 Np*	94 Pu*	95 Am*	96 Cm*	97 Bk*	98 Cf*	99 Es*	100 Fm*	101 Md*	102 No*	103 Lr*
6d ² 7s ²	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁵ 6d ¹ 7s ²	5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²	5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²	5f ¹² 6d ¹ 7s ²	5f ¹³ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
1750 (-3800) 1,1/1,1	1572 4230-4500 1,14/1,1	1132 3818 -1,2/1,2	639 3902 1,2/1,2	641 3340 1,2/1,2	996 3110 -1,1/1,2	1340 3110 1,2/1,2	1050 2630 -1,1/1,1	900 1227 1,2/1,2	860 - 1,3/1,2	1527 - 1,3/1,2	827 - 1,2/1,2	827 - 1,3/1,2	1627 - 1,3/-
Thorium Торий	Protactinium Протактиний	Uranium Уран	Neptunium Нептуний	Plutonium Плутоний	Americium Америций	Curium Кюриум	Berkelium Берклиум	Californium Калифорний	Einsteinium Эйнштейний	Fermium Фермиум	Mendelevium Менделеевий	Nobelium Нобелиум	Lawrencium Лоуренсий

18	0
4,002602	
2 He	
1s ²	
<-272,2	
-268,93	
12,3eV	
Helium Гелий	
20,1797	
2s ² 2p ⁶	
-248,7	
-246,05	
10,6eV	
Neon Неон	
39,948	
3s ² 3p ⁶	
-189,2	
-185,7	
7,7eV	
Argon Аргон	
83,8	
3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	
-156,6	
-152,3	
6,8eV	
Krypton Криптон	
131,29	
4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	
-111,9	
-107,1	
5,85eV	
Xenon Ксенон	
(222)	
4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	
-71,0	
-61,8	
5,1eV	
Radon Радон	
(294)	
5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶	

© P.C. Сафруллин,
 А.П. Сафруллин, 2004
 Б.Кочнев, 2006
 © R.S. Saifullin,
 A.R. Saifullin, 2004
 B.Kochnev, 2006
 Mar. 2004; Nov. 2006
 Home Edition Inc.