

**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).

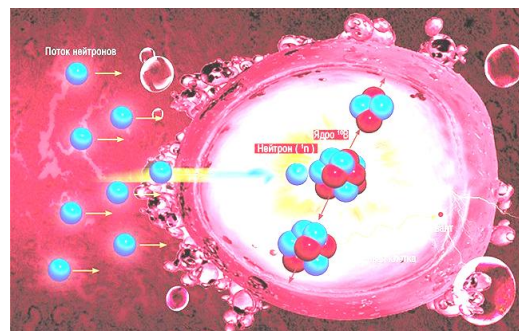
Желаем удачи!

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 боркоптат ($\text{Na}_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$). 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 К-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»: $\text{CO}_{(\text{г.})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})} = \text{CO}_{2(\text{г.})} + \text{H}_{2(\text{г.})}$.

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



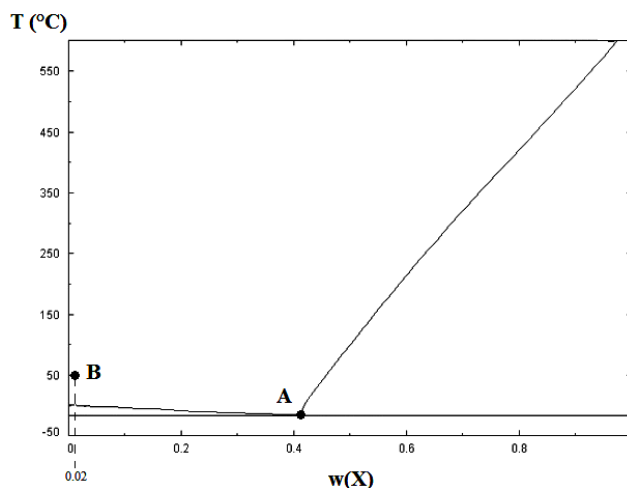
Вещество	$\Delta H_{f, 298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж / моль · К	$C_{p, 298}^\circ$ Дж / моль · К
$\text{CO}_{(\text{г.})}$	-110,5	197,6	29,1
$\text{CO}_{2(\text{г.})}$	-393,5	213,7	37,1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})}$	-242,0	188,7	33,6
$\text{H}_{2(\text{г.})}$?	130,5	28,8

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?

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

