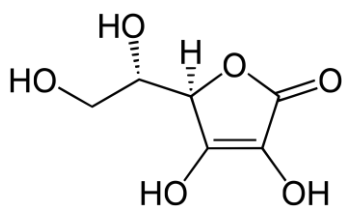


Задачи регионального тура олимпиады по химии 2021/2022 уч. г.

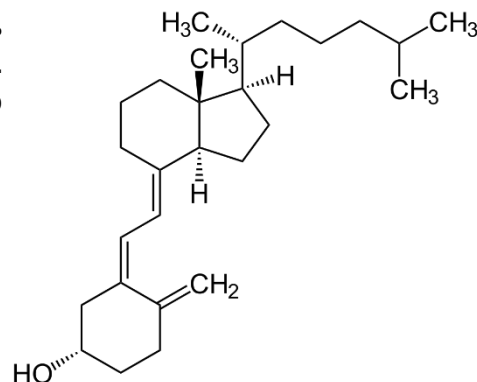
11–12 классы

1. Тест про витамины (8 б)

Витамины – это органические молекулы, которые нужны организму в малых количествах для его нормальной работы. Витамин С – известный антиоксидант, который встречается во множестве фруктов и овощей. Человеческий организм может сам синтезировать витамин D, но для этого ему требуется солнечный свет. Поскольку зимой в Эстонии мало солнечного света, то советуется употреблять витамин D.



Витамин С



Витамин D₃

Витамины разделяют на жиро- и водорастворимые. Излишек употребленных водорастворимых витаминов выделяется с мочой, а излишек жирорастворимых витаминов откладывается в жиры.

- Основываясь на структуре, реши, какой из витаминов растворяется в жире, а какой в воде. (1)
- Витамин С – хороший антиоксидант. **i)** Отметь, какие два атома углерода окисляются первыми. **ii)** Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции полного окисления витамина С (образуются CO₂ и вода). (3)
- Оцени pH 1М водного раствора витамина С: < 6, в интервале 6–8 или > 8. (1)
Содержание витамина D в витаминных препаратах часто дается в единицах МЕ (40 МЕ = 1 мкг витамина D).
- Определи концентрацию витамина D в препарате (моль·дм⁻³), если на упаковке сказано, что содержание витамина D в одной капле (0,050 см³) равно 1200 МЕ. (3)

2. Витамин А (8 б)

Одной из основ токсикологии является то, что любое химическое соединение будет ядовитым, если употреблено в достаточном количестве. Ярким примером тому служит экспедиция 1596-го года в Северный Ледовитый океан под командованием Виллема Баренца, в ходе которой экипажу корабля пришлось провести зиму на местных островах. По воле обстоятельств экипаж был вынужден употреблять в пищу местную флору и фауну, что вызвало у них отравление витамином А. К слову, содержание витамина А в печени белого медведя равно примерно 18 000 МЕ·г⁻¹, при этом 1 МЕ = 0,3 мкг ретинола (C₂₀H₃₀O). Рекомендуемая дневная доза витамина А для взрослого человека составляет 900 мкг ретинола. Токсичность витамина А проявляется, если превысить рекомендуемую дозу в 100 раз.

- Рассчитай, во сколько раз каждый член экипажа в среднем превысил рекомендуемую дневную дозу витамина А. Предположи, что печень белого медведя весит 10 кг и экипаж, состоявший из 16 человек, делил печень поровну. Также учти, что они съедали целую печень за день и в процессе пищеварения не происходит потерь витамина А. (3)
- Было бы полезно узнать, сколько времени потребуется организму после передозировки, чтобы привести уровень витамина А в норму. Выделение витамина А из организма в ходе метаболизма происходит довольно быстро: по сравнению с

начальной, концентрация падает в два раза за 0,75 дней. Рассчитай, сколько времени потребуется для избавления от излишнего ретинола, если его концентрация в организме была в 100 раз выше нормы. (3)

- с) Рассчитай, сколько см³ масла надо добавить к 25 мг ретинола, чтобы получить 10 мкМ раствор. (2)

3. Многоликий элемент (10 б)

Элемент **X** хорошо известен из-за большого количества аллотропов, свойства которых сильно различаются. Самые распространенные из них – мягкое воскообразное твердое вещество **X¹**, а также **X²**, который образуется из **X¹** при нагревании до 280 °С без доступа воздуха или под действием солнечного света. **X¹** – ядовито, огнеопасно и обладает хемилюминесцентными свойствами, а **X²** – малоактивное полимерное вещество. Самый стабильный аллотроп элемента **X** – полупроводник **X³** со слоистой структурой.

- а) Напиши названия элемента **X** и аллотропов **X¹–X³**. (2)

Вещество **X¹** самовоспламеняется в воздухе уже при 50 °С, образуя оксид **A** (реакция 1). Оксид **A** хорошо растворяется в воде, образуя кислоту средней силы **B** (реакция 2), которая используется как регулятор кислотности в прохладительных напитках. Кроме кислоты **B**, также встречаются различные кислоты элемента **X** и их анионы: при реакции в соотношении 1:1 между Mg(OH)₂ и **B** образуется кислая соль **C** (реакция 3), в ходе нагревания которой при 250 °С образуется соль **D** и водяной пар (реакция 4). Аллотроп **X¹** реагирует с газообразным хлором, образуя вещество **E**. Однако, при избытке хлора образуется вещество **F**. При реакции **F** с водой в соотношении 1:1 в первую очередь образуется вещество **G** (реакция 5), при дальнейшем гидролизе которого образуется кислота **B** (реакция 6).

- б) Определи формулы соединений **A, B, D–G**. (3)

- с) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях реакций 1–6. (3)

Соединения элемента **X** находят важное применение и в области органической химии. Например, при синтезе ацетилхлоридов (общая формула: R-C(=O)Cl) используют соединение **F**, которое схоже с SOCl₂, для замещения гидроксильной группы на хлор. В ходе реакции из **F** образуется побочный продукт **G**.

- д) Напиши уравнение реакции между этановой кислотой и **F**. (1)

- е) Назови одно биоорганическое соединение, которое содержит элемент **X**. (1)

4. Железное сердце планеты Земля (12 б)

Недра Земли различаются по составу и структуре и их разделяют на земную кору, мантию и ядро. Ядро, находящееся в центре Земли, состоит в основном из железа и, в свою очередь, разделяется на внутреннее и внешнее ядра. Эти ядра схожи по составу, однако внешнее ядро – жидкое, а внутреннее – твердое. На **рисунке 1** приведена схема строения Земли вместе с некоторыми измерениями. Радиус Земного шара $R_{\text{Земля}} = 6378$ км.

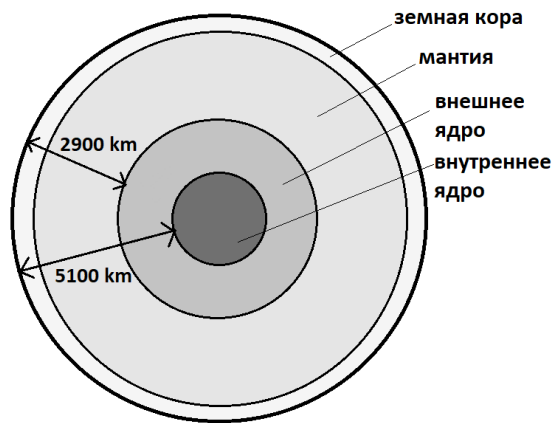


Рисунок 1. Строение земного шара.

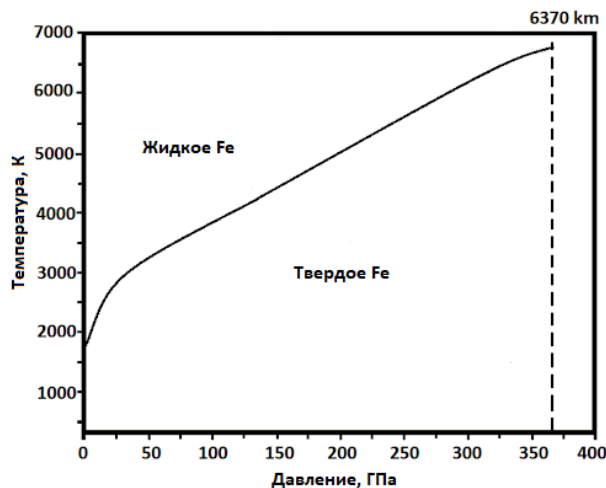
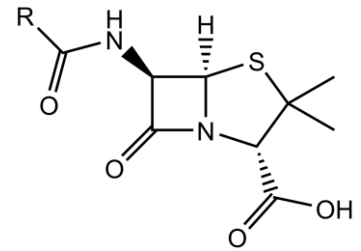


Рисунок 2. Фазовая диаграмма железа.

- a) Ядро по большей части состоит из железа, но в нем также встречаются никель и другие легкие элементы. Для упрощения ядро можно рассматривать как сплав Fe и Ni, в котором примерно 85% Fe и 15% Ni по массе. Рассчитай, сколько атомов Fe приходится на каждый атом Ni в ядре. (1)
- b) Так как железо превалирует в составе ядра, то, в общих чертах, структуру ядра можно описать с помощью свойств чистого железа. На **рисунке 2** приведена упрощенная фазовая диаграмма чистого железа с температурой и давлением, соответствующим недрам Земли.
- i) На глубине 5100 км под землей давление равно примерно 330 ГПа. Нанеси на фазовую диаграмму границу между внутренним и внешним ядрами. (1)
- ii) Определи температуру на границе внутреннего и внешнего ядер. (1)
- iii) На глубине 2900 км под землей давление равно примерно 130 ГПа. Нанеси на фазовую диаграмму границу между мантией и внешним ядром и оцени минимальную возможную температуру на границе между мантией и ядром. (2)
- c) Температура внутри земного шара снижается, так как планета постепенно теряет свою внутреннюю энергию. При снижении температуры железо в жидком внешнем ядре начинает кристаллизоваться, из-за чего объем внутреннего ядра увеличивается. Итогом охлаждения является полностью твердое ядро. По оценкам ученых, на данный момент радиус внутреннего ядра растет со скоростью примерно 1 мм/год. При решении следующих подпунктов предположи, что ядро полностью состоит из железа. Плотность внешнего ядра равна $\rho_v = 12 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, плотность внутреннего ядра $\rho_s = 17 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Объем шара равен $V = 4/3 \cdot \pi R^3$.
- i) Сколько молей железа затвердевает в ядре Земли каждую минуту? (3)
- ii) Оцени, сколько лет потребуется для полного затвердевания внешнего ядра при текущей скорости кристаллизации (моль Fe/единица времени). (3)
- Магнитное поле Земли, которое вызвано конвекционными потоками во внешнем ядре, защищает жизнь на Земле от вредоносного космического излучения.
- d) Стоит ли человечеству беспокоиться об исчезновении магнитного поля Земли? (1)

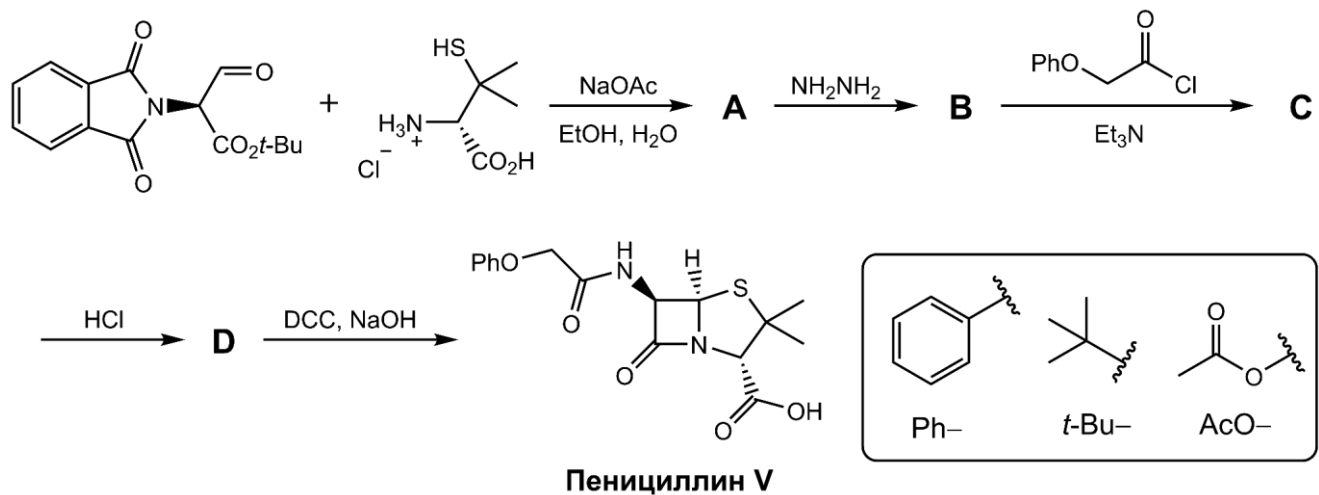
5. Пенициллины

Пенициллины – класс антибиотиков, которые получают из грибов *Penicillium*. Бензилпенициллин или пенициллин G был первым антибиотиком, который нашел применение в медицине. Его открытие присваивают Александру Флемингу, который позднее в 1945-ом году был удостоен Нобелевской премии в области физиологии и медицины. **Общая структура** пенициллинов приведена на рисунке справа.



- а) Перечисли три функциональные группы, встречающиеся в **общей структуре** пенициллина. (1,5)
- б) Отметь звездочкой все хиральные центры и определи их конфигурацию, используя R/S номенклатуру. Приведи свое решение! (4,5)

Пенициллин V или феноксиметилпенициллин – это антибиотик, который используют, например, для лечения ангины или фарингита. Лабораторный синтез **пенициллина V** приведен снизу.



Подсказки:

- Брутто-формулы соединений **A–D** соответственно: $C_{20}H_{24}N_2SO_6$, $C_{12}H_{22}N_2SO_4$, $C_{20}H_{28}N_2SO_6$, $C_{16}H_{20}N_2SO_6$.
 - Соединение **A** содержит три цикла, а **B** – один.
 - В присутствии DCC происходит образование лактама, т. е. циклического амида.
- с) Нарисуй структурные формулы соединений **A, B, C** и **D**. (6)

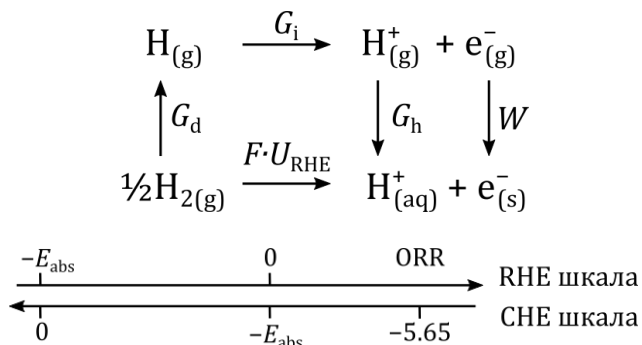
Задача 6. Электрокатализ (20 б)

Возобновляемая энергия, например солнечная или ветряная, в ближайшем будущем поможет человечеству поддерживать водородную энергетику, а также позволит улавливать углекислый газ из атмосферы. Электролизеры и топливные ячейки, соответственно, преобразуют энергию в H_2 и производят данную энергию. К тому же углекислый газ может быть электровосстановлен до ценных соединений.

- а) Напиши уравнения реакций для основных электрохимических полуреакций **i–vi**, которые проходят в кислой среде и в них принимают участие e^- и H^+ : **i**) реакция выделения водорода (HER); **ii**) реакция образования кислорода (OER); **iii**) реакция восстановления кислорода (ORR); реакция восстановления диоксида углерода (CO_2RR) до: **iv**) метана; **v**) этилена; **vi**) этанола. (3)

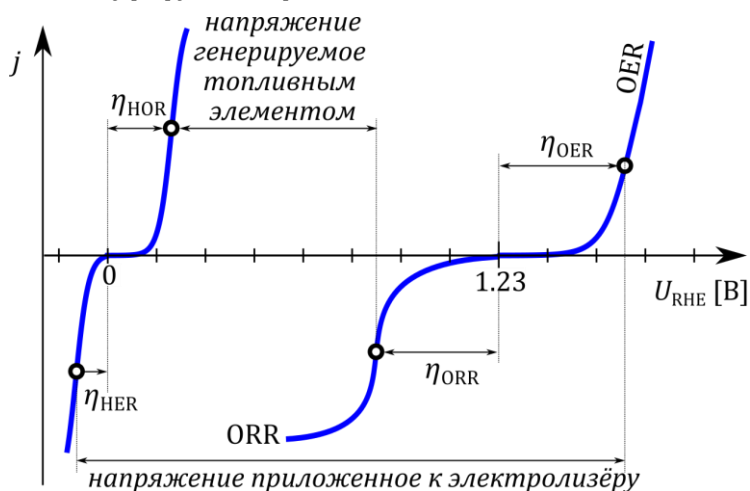
H_2 и H^+ играют ключевую роль в электрокатализе, где водородный электрод – это универсальный электрод сравнения. Во время экспериментов стандартный потенциал обратимого водородного электрода (RHE) принимается за 0 вольт и окислительно-восстановительные (редокс) реакции в водных растворах изучают относительно этого

эталонного потенциала. В области теоретической химии расчетный водородный электрод (СНЭ) играет похожую роль. Данный цикл Борна-Габера соотносит стандартные и абсолютные потенциалы. Цикл Борна-Габера основан на законе Гесса, который гласит, что общий тепловой эффект химической реакции не зависит от пути протекания реакции.



$F \cdot U_{\text{RHE}}$ – это энергия окисления H_2 , $F = 96485$ $\text{кДж} \cdot \text{В}^{-1}$ – постоянная Фарадея, $G_d = 214$ кДж – энергия диссоциации H_2 , $G_i = 1312$ кДж – энергия ионизации H , $G_h = -1100$ кДж – абсолютная энергия гидратирования H^+ , а W – работа выхода электрона (кДж). СНЭ определяет абсолютный потенциал относительно энергии электрона в вакууме.

- b)** Рассчитай абсолютный потенциал водородного электрода с точностью до двух знаков после запятой ($E_{\text{abs}} = W$ при $U_{\text{RHE}} = 0$ и $\text{pH} = 0$). (1)
- c)** Рассчитай стандартный потенциал реакций восстановления CO_2 до **i)** CO и **ii)** $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, если значения абсолютного потенциала для этих реакций равны -4.31 В и -4.50 В, соответственно. Подсказка: Твой ответ должен показать, что CO_2RR и HER – это конкурирующие реакции. (1)



При определенной поверхностной площади электрода разница между стандартным редокс потенциалом и лимитирующим потенциалом (E_{lim}), при котором происходит редокс реакция, равна перенапряжению (η). Чем меньше перенапряжение, тем больше плотность тока во время реакции (j) и тем меньше разница в энергии, потребляемой в электролизере и выработанной в топливном элементе. Поэтому большие усилия приложены на поиск катализаторов с наименьшим перенапряжением.

- d) i)** Оцени, используя график, сумму $\eta_{\text{OER}} + \eta_{\text{ORR}}$, которая соответствует лучшему электрокатализатору. **ii)** Оцени эффективность преобразования электроэнергии. (1)

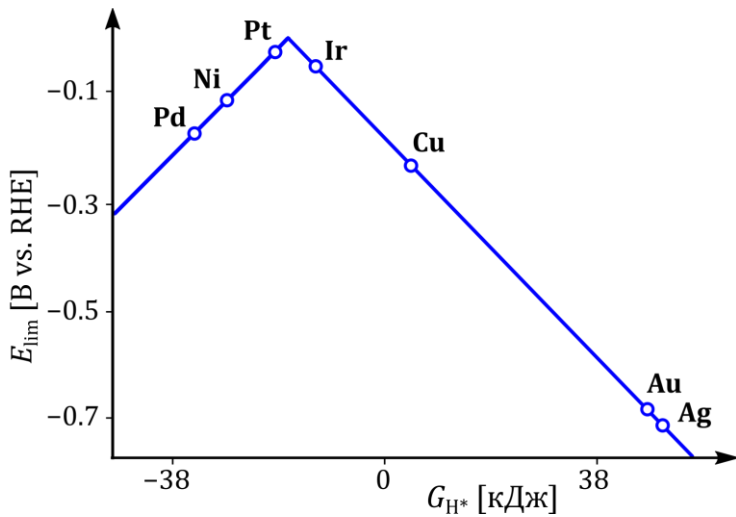
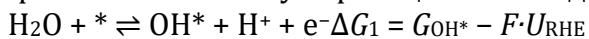


Диаграмма-вулкан слева показывает отношение между лимитирующим потенциалом и энергией адсорбции водорода. Идеальный катализатор расположен в вершине, а диаграмма иллюстрирует принцип Сабатье.

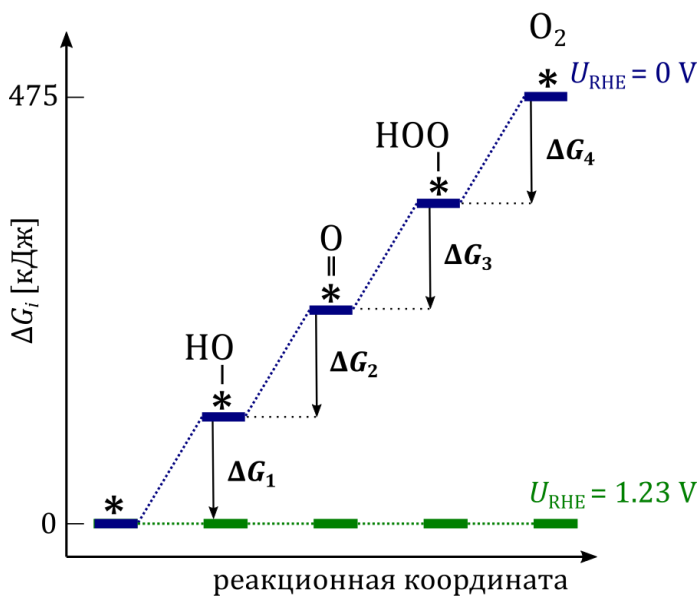
е) Выбери правильную формулировку для принципа Сабатье: (1)

- i) Адсорбат должен быть слабо связан с катализатором;
- ii) Адсорбат должен быть связан с катализатором ни слабо, ни сильно.
- iii) Адсорбат должен быть сильно связан с катализатором;

Среди прочих металлов платина больше всех подходит на роль идеального катализатора для HER. Платина также является одним из самых известных катализаторов для ORR. Однако, даже у платины достаточно высокое перенапряжение из-за сложного механизма ORR. Как ORR, так и OER могут быть описаны последовательностью из четырех реакций, который составляют путь реакции от H_2O до O_2 и обратно:



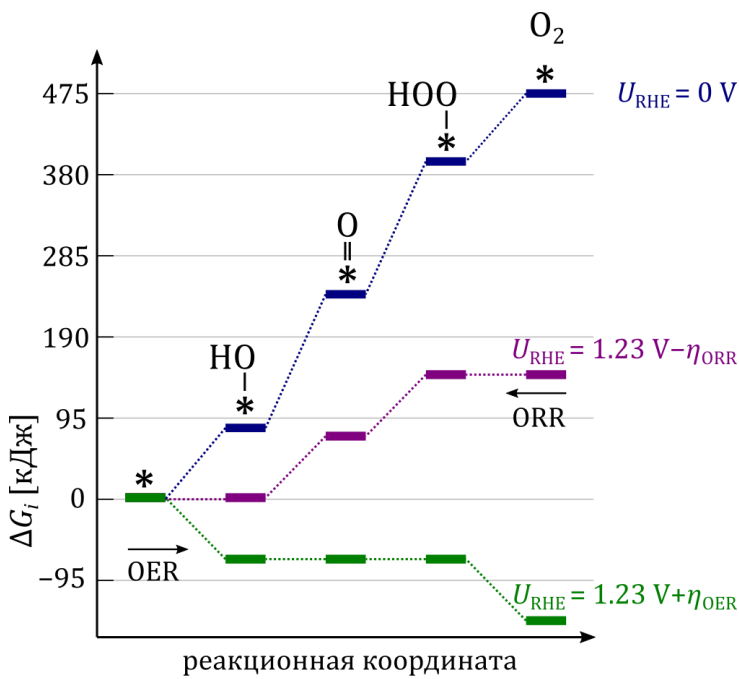
где * обозначает адсорбционный центр на поверхности катализатора, X^* - адсорбированное частица X, G_{O_2} , G_{OH^*} , G_{O^*} , и G_{OOH^*} - это энергии адсорбции относительно G_{H_2O} при $pH = 0$.



У идеального катализатора, каждой реакции соответствует шаг в энергии одинаковой высоты. При $U_{RHE} = 0$, $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 = \Delta G_3^0 = \Delta G_4^0 = F \cdot E^\circ(\frac{1}{2}O_2/H_2O) = \frac{1}{4} \cdot 475$ кДж и реакция может протекать только в направлении образования кислорода.

При $U_{RHE} = E^\circ = 1.23$ В, $\Delta G_1^{E^\circ} = \Delta G_2^{E^\circ} = \Delta G_3^{E^\circ} = \Delta G_4^{E^\circ} = 0$ кДж и при отсутствии термодинамических барьеров реакция обратима.

ф) Рассчитай G_{OH^*} , G_{O^*} и G_{OOH^*} для идеального катализатора, если $G_{O_2} = 475$ кДж. (1)



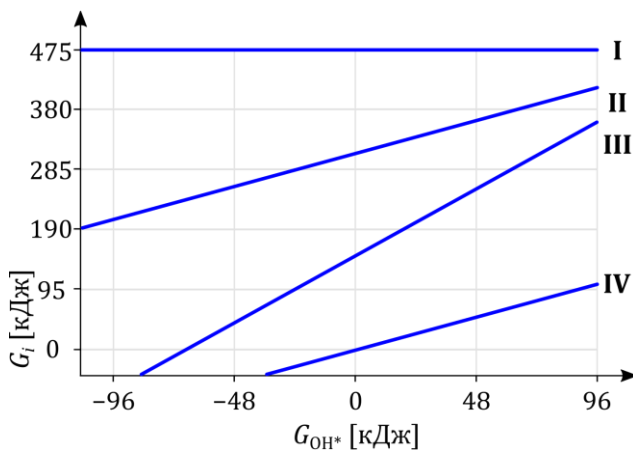
Для неидеального катализатора реакция начинается, когда все термодинамические барьеры меньше или равны нулю. Соответствующие перенапряжения равны

$$\eta_{\text{ORR}} = 1.23 \text{ V} - \min(\Delta G_i^0)/F$$

$$\eta_{\text{OER}} = \max(\Delta G_i^0)/F - 1.23 \text{ V}$$

где $\min(\Delta G_i^0)$ и $\max(\Delta G_i^0)$ – это соответственно наименьшие и наибольшие значения среди ΔG_1^0 до ΔG_4^0 (т. е. среди значений G_i при $U_{\text{RHE}} = 0$).

г) Оцени значения η_{OER} и η_{ORR} , используя график. (1)

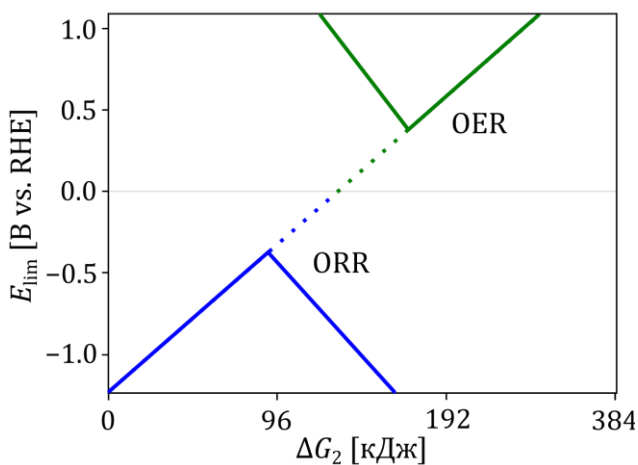


Энергии адсорбции связаны между собой данным соотношением:

$$G_i = a_i/a_{\text{OH}^*} \cdot G_{\text{OH}^*} + b_{\text{OH}^*-i}$$

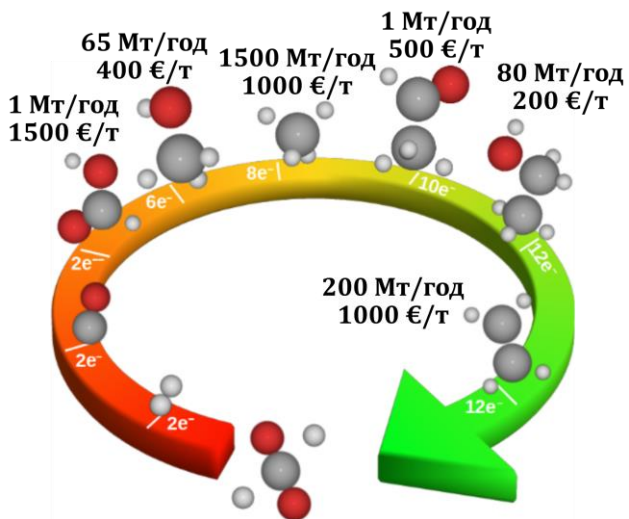
где a_i и a_{OH^*} – валентность частицы i и OH, а b_{OH^*-i} описывает разницу в силе связи, возникающей из-за взаимодействия с электродом и электролитом.

h) Определи какие линии (I–IV) соответствуют OH*, O*, OOH* и O₂. (2)



Если преобразовать график G_i от G_{OH^*} в ΔG_i от ΔG_2 , то можно легко заметить, что наименьшие и наибольшие значения (вершины вулканов) достигаются, когда $\Delta G_1 = \Delta G_4$ и $\Delta G_2 = \Delta G_3$. Оказывается, что перенапряжения OER и ORR могут быть выражены через $b_{\text{OH}^*-\text{OOH}^*}$.

i) Оцени значение $b_{\text{OH}^*-\text{OOH}^*}$, используя графики сверху, и рассчитай теоретические значения η_{OER} и η_{ORR} . (2)



Допустим, что ты хочешь запустить стартап, который основывается на CO₂RR. Ты будешь сравнивать любые два продукта следующим образом. Во-первых, продукт X предпочтительнее, чем продукт Y, если его потенциальная прибыль выше (рыночная цена минус цена производства). Во-вторых, тот же самый продукт Y предпочтительнее X, если спрос на него в два раза больше. Предположи, что ты нашел идеальные катализаторы ($\eta_{CO_2RR} = 0$ и $\eta_{OER} = 0$) для каждой из реакций и при производстве ты платишь только за электричество по тарифу $0,05 \text{ €} \cdot \text{kВт}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Прими стандартные восстановительные потенциалы всех CO₂RR равными 0 V. Значения для спроса (мегатонн в год) и рыночная цена продукта (€ за тонну) приведены на рисунке.

- 1) Определи при помощи расчетов один продукт для своего CO₂RR стартапа. (3)