

федеральное государственное образовательное учреждение высшего
образования «Первый Санкт-Петербургский государственный
медицинский университет имени академика И. П. Павлова» Министерства
здравоохранения Российской Федерации
(ФГБОУ ВО ПСПбГМУ им. И. П. Павлова Минздрава России)

Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

ФИО участника Муидинов Мухаммадрасул Жамшодович

Класс 11

Регион Республика Таджикистан, Б. Гафуровский район

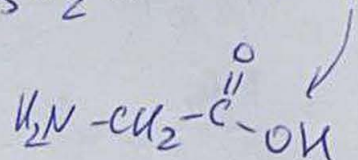
Образовательное учреждение СОУ № 12 Б. Гафуровского района

Мобильный телефон +992927884880

Электронная почта muidinov muhammadrasul40@gmail.com

① $1, m=20, 0, 2, 2, 4$

$$C_x H_y O_z N_n : x : y : z : n = \frac{32}{12} : \frac{6,71}{1} : \frac{42,63}{16} : \frac{18,66}{14} = 2,667 : 6,71 : 2,664 : 1,333 = 2 : 5 : 2 : 1 \Rightarrow C_2 H_5 O_2 N \Rightarrow \text{глицин}$$



2) $K_{a1} = 4,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 2,6 \cdot 10^{-10}$

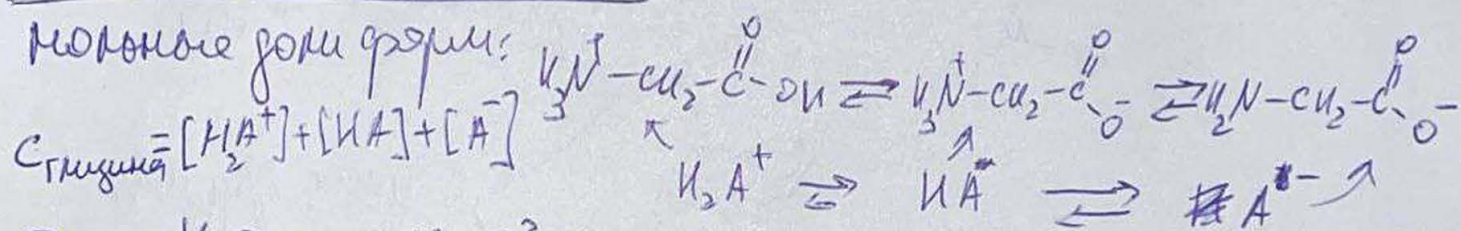
196.

$$pK_{a1} = -\lg K_{a1} = 2,34, \quad pK_{a2} = 9,585 \approx 9,59$$

$pH = 2,0 < pK_{a1}$ - аминокислота протонирована: $H_3N^+-CH_2-C(=O)OH$

$pH = 7,0 > pK_{a1}$, но $pH = 7 < pK_{a2}$ - протон. увегтер-ион: $H_3N^+-CH_2-C(=O)O^-$

изотонич. точка: $pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{2,34 + 9,59}{2} = 5,965 \approx 5,97$



при $pH = 2,0$: $[H^+] = 10^{-2} M$,

$$\alpha(H_2A) = \frac{[H_2A]}{[H_3A^+] + [H_2A] + [A^-]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} = \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-2})^2 + 10^{-2} \cdot 4,6 \cdot 10^{-3} + 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2,6 \cdot 10^{-10}}$$

$$= \frac{(10^{-2})^2}{1,46 \cdot 10^{-4}} \approx 0,685 = \alpha(H_2A^+), \quad C_{\text{глицин}} = 1,46 \cdot 10^{-4} M$$

$$\alpha(HA) = \frac{[HA]}{C_{\text{глицин}}} = \frac{[H^+]K_1}{1,46 \cdot 10^{-4}} = \frac{10^{-2} \cdot 4,6 \cdot 10^{-3}}{1,46 \cdot 10^{-4}} \approx 0,315$$

$$\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^-]}{C_{\text{глин}}} = \frac{K_1K_2}{1,46 \cdot 10^{-4}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2,6 \cdot 10^{-10}}{1,46 \cdot 10^{-4}} \approx 8 \cdot 10^{-9}$$

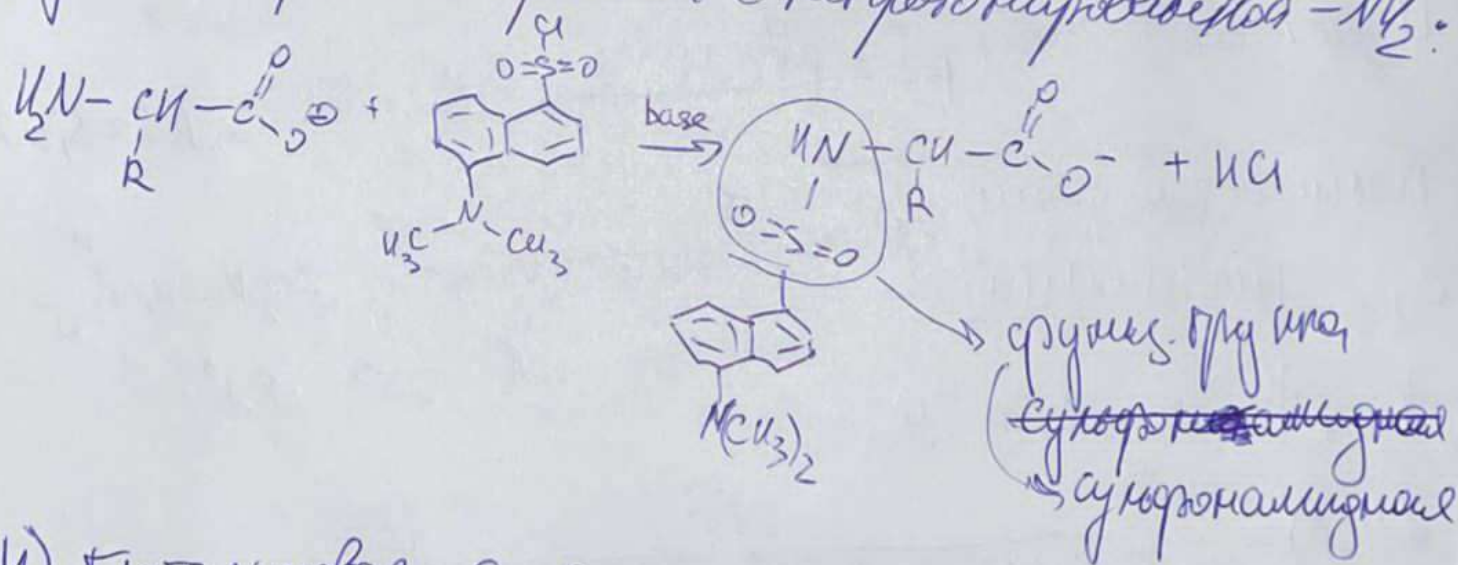
При $pH=7$ $[H^+] = 10^{-7} M$, $C_{\text{лиганд}} = [H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2 = (10^{-7})^2 + 10^{-7} \cdot 4,6 \cdot 10^{-3} + 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2,6 \cdot 10^{-10} \approx 4,6 \cdot 10^{-10} M$

$$\alpha(HA^+) = \frac{[H^+]^2}{4,6 \cdot 10^{-10}} = \frac{(10^{-7})^2}{4,6 \cdot 10^{-10}} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha(HA) = \frac{[H^+]K_1}{4,6 \cdot 10^{-10}} = \frac{10^{-7} \cdot 4,6 \cdot 10^{-3}}{4,6 \cdot 10^{-10}} = 0,997$$

$$\alpha(A^-) = \frac{K_1K_2}{4,6 \cdot 10^{-10}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2,6 \cdot 10^{-10}}{4,6 \cdot 10^{-10}} \approx 0,003$$

3) РН нужно для воспроизводимости ^{времени} удерживания, т.к. степень ионизации будет влиять на удерживание, а доминирование протона с непротивоположной $-NH_2$:



4) Глютамат: $S = 606284 = 564,2 C + 4415$

$C = 99,2 \text{ мкг/мл}$ - в 100 мл сыворотки

~~потребность~~ не считая буфера и pH домин. $K_{\text{красн}}$ 500 мл

$C_{\text{в иск. р-ре}} = 99,2 \cdot 5 = 496 \text{ мкг/мл}$ $M_{\text{в иск.}} = 496 \cdot 0,5 = 248 \text{ мкг}$

$\omega_{\text{глют.}} = \frac{0,02}{0,000248} \approx \frac{0,000248}{0,02} \cdot 100\% = 1,24\%$

лиганд: $S = 320854 = 4728,2 C + 29105 \Rightarrow C = 58,5 \text{ мкг/мл}$, $C_{\text{иск.}} = 58,5 \cdot 5 = 292,5 \text{ мкг/мл}$

$M_{\text{в иск.}} = 292,5 \cdot 0,5 = 146,25 \text{ мкг}$; $\omega_{\text{лиг.}} = \frac{0,00014625}{0,02} \cdot 100\% = 0,73\%$

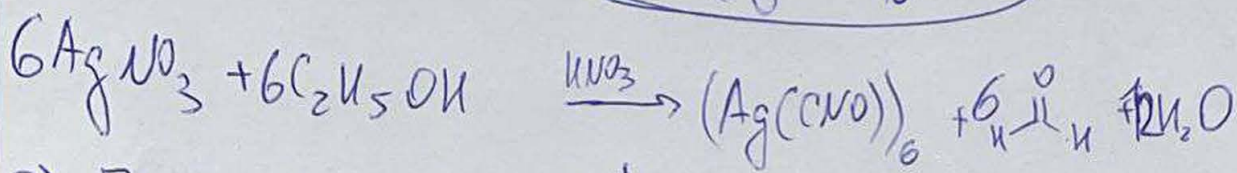
Задача 2.

1) Пусть А - Ag, В - C, С - N, D - O-кислород
(серебро) (углерод) (азот) (~~кислород~~)

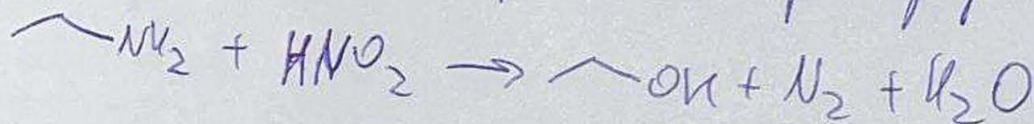
20 б.

Тогда $X - Ag_x C_y N_z O_n$; $x:y:z:n = \frac{71,97}{107,9} : \frac{8,01}{12} : \frac{9,34}{14} : \frac{10,68}{16} =$
 $= 0,667 : 0,6675 : 0,667 : 0,667 = 1:1:1:1$, тогда $X - (AgCNO)_n$

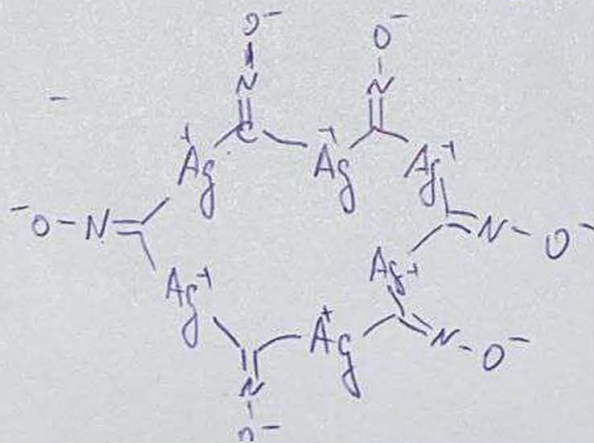
$M(X) = 889,31$ г/моль, $\Rightarrow X - (AgCNO)_6$



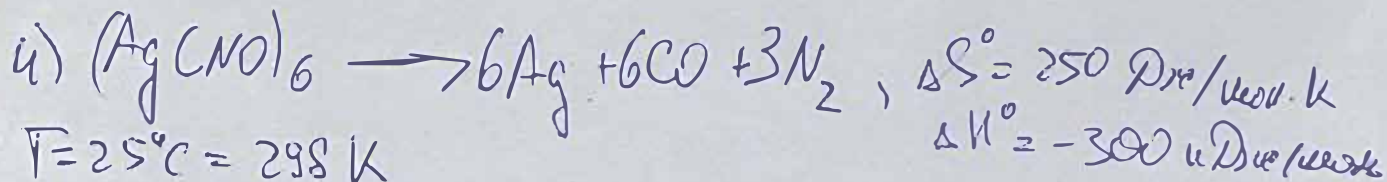
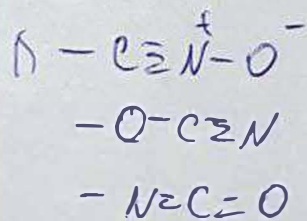
2) F-ведет кат. р. с Ag^+ , алкохол. н. с.: гидроксид, оксид, гидроксид, гидроксид. Еще с аммоноиет-гидроксид.



3) $(AgCNO)_6 - X$



Или:



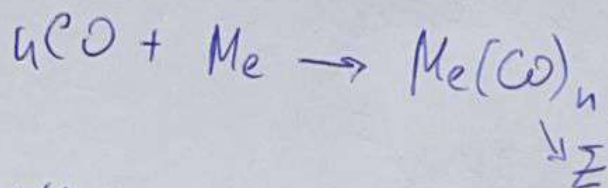
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -300 - 298 \cdot 0,250 = -374,5 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G < 0$ - значит реакция протекает термодинамически
 и может идти самопроизвольно

$$\Delta G = -RT \ln k \Rightarrow k = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{-374500}{8,314 \cdot 298}} = e^{151,2} \approx 10^{65}$$

Задача 3.

1) Если $\gamma\text{-CO}$, а $X\text{-CH}_3\text{OH}$, то: $\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$



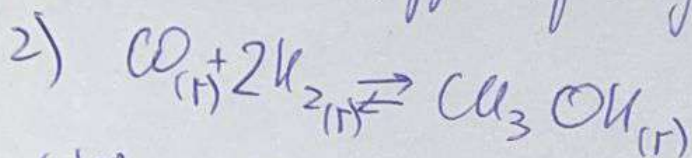
$\downarrow$
 Σ

$$\omega(\text{Me})_{\Sigma} = \frac{M(\text{Me})}{M(\text{Me}) + 28u} = 0,345 \Rightarrow 0,345 M_{\text{Me}} + 9664 = M_{\text{Me}} \Rightarrow$$

136.

$$M_{\text{Me}} = \frac{9664}{0,655} = 14750 \Rightarrow \text{при } u=4, M_{\text{Me}} = 59 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - \text{Ni}$$

$\Sigma - \text{Ni}(\text{CO})_4$, упрощ. уравн. $18e^- \Rightarrow 4\text{CO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$



$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}) = -201 - (-110,53) = -90,47 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} \Delta S_f^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) - 2\Delta S_f^{\circ}(\text{H}_2) - \Delta S_f^{\circ}(\text{CO}) = 44,13 - 2 \cdot 28,83 - 29,14 = -2,67 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} \Delta H_{f,298}^{\circ} - T \Delta S_{f,298}^{\circ} = -90470 - 298 \cdot (-2,67) = -89674,34 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -89,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

т.к. $\Delta H_f^{\circ} < 0$, реакция экзотермическая, тогда при повышении температуры равновесие будет смещаться в сторону CO и H_2 .

$$3) \Delta C_p = 44,13 - 28,83 \cdot 2 - 29,14 = -13,84 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\Delta H_{f,400}^{\circ} = -90470 + \int_{298}^{400} -13,84 dT = -90470 + (-11,68) = -91881,68 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta S_{f,400}^{\circ} = -2,67 + \int_{298}^{400} \frac{-13,84}{T} dT = -2,67 - 4,074 = -6,744 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

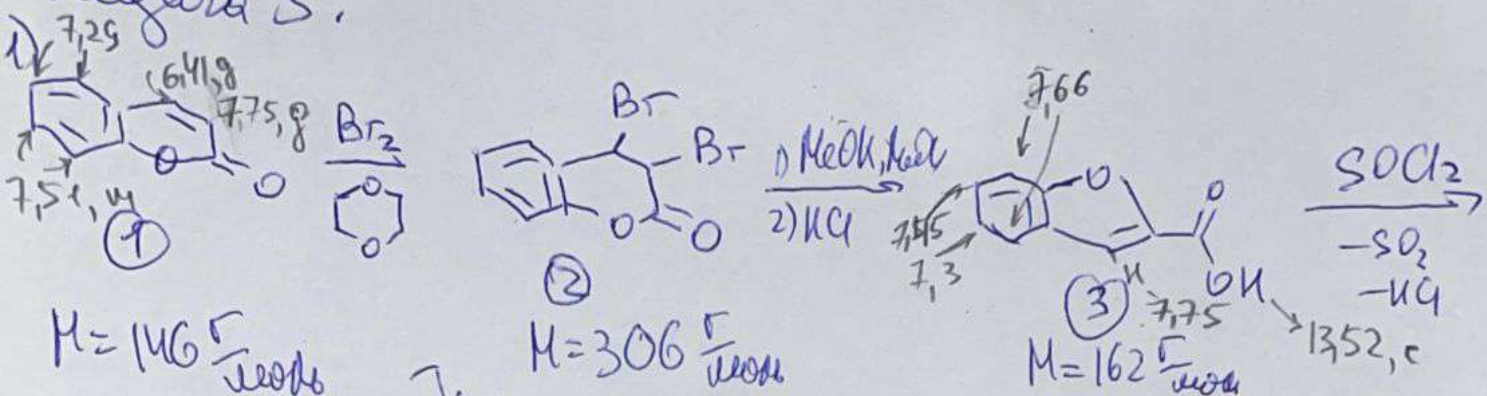
$$\Delta G_{f,400}^{\circ} = -91881,68 - 400 \cdot (-6,744) = -89184,08 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -89,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Метод синтеза следует предпочесть из-за
экономичности сырья и возможности смещать равновесие
в сторону CH_3OH увеличением давления.

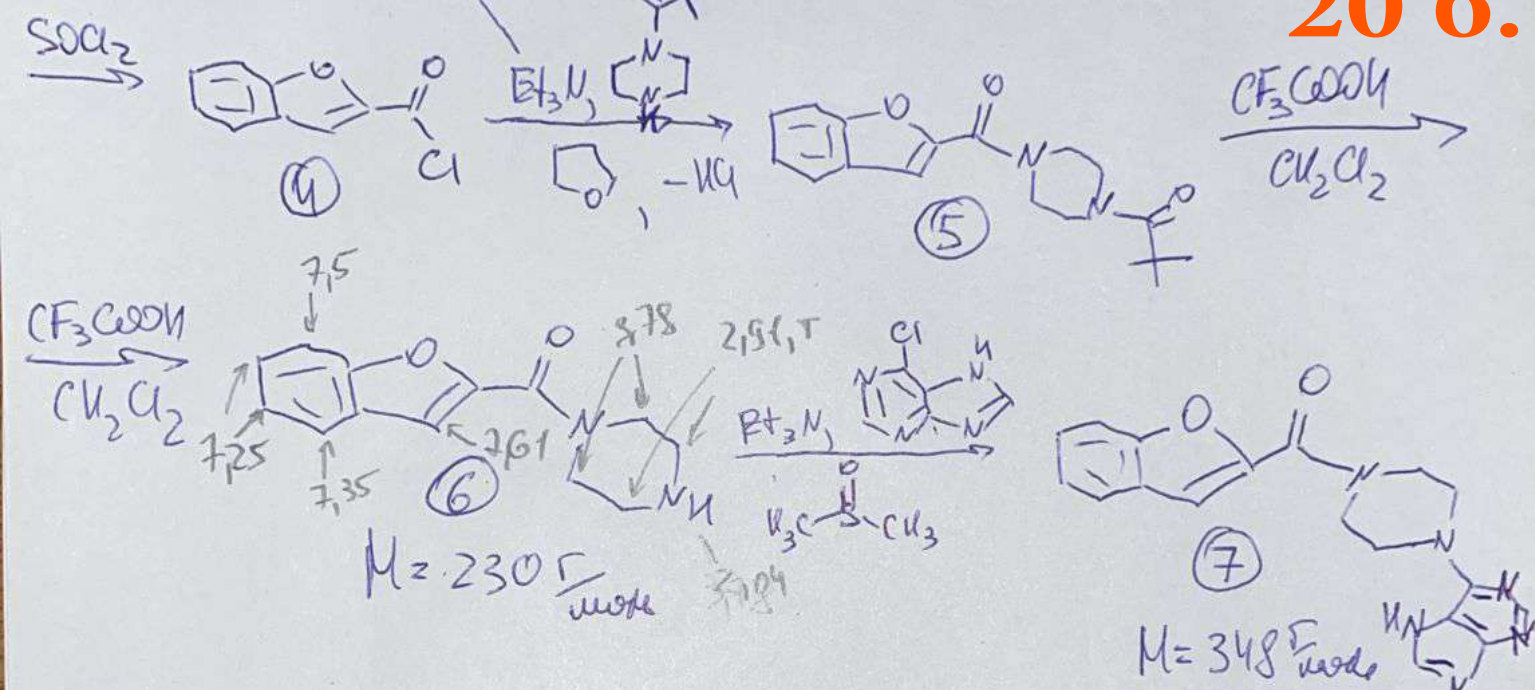
$$b) K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} ; K_{298} = e^{-\frac{-89674}{8,314 \cdot 298}} = 5,24 \cdot 10^{15}$$

$$K_{400} = e^{-\frac{-89184}{8,314 \cdot 400}} = 4,43 \cdot 10^{11}$$

Задача 5.



20 б.



- 2) Триэтиламин - основание, он ~~не~~ присоединяет карбоксильный продукт реакции - HCl: $\text{Et}_3\text{N} + \text{HCl} \rightarrow \text{Et}_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-$
- 3) Димерно-акцелерирующей комплексы Br_2 - 1,4-диоксан
- 4) Синонимическое выражение для протонов карбоксильной группы, чтобы продукт реакции в ароматическом
- 5) Соответствие на схеме выше.