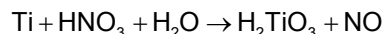
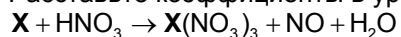


Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2010/2011 уч.г.

12 класс

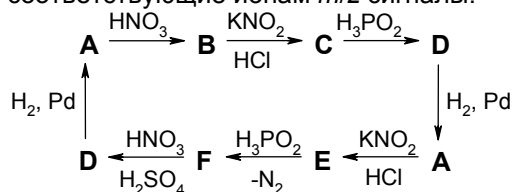
1. Титан образует с металлом **X** интерметаллическое соединение, состав которого можно описать эмпирической формулой Ti_xX_y , где x и y – целые числа. При растворении 4,01 грамм данного соединения в концентрированной азотной кислоте выделяется 1,94 дм³ оксида азота (NO) при давлении 1 атм и температуре 20°C. В результате данной реакции из титана образуется кислота H_2TiO_3 , а из неизвестного металла образуется соль, в которой степень окисления металла **X** равна +III. Причем (случайно) количество металла **X** в миллимолях (ммоль) в 4,01 граммах интерметаллида равно его молярной массе (г/моль).

a) Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций: (4)



b) Определите при помощи расчетов эмпирическую формулу интерметаллического соединения. (5) 9 б

2. Масс-спектрометрия является методом определения вещества на основании значений m/z ионов, образующихся из его молекул, где m – масса иона (а.е.м.) и z – заряд иона (абсолютное значение, в единицах элементарного заряда). Для получения ионов используют разные методы. За успешное использование одного из них – метода электроспрея (ESI) – в 2002 году Джону Фенну присудили Нобелевскую премию. В ESI-MS спектре ионного вещества или его ионной формы присутствуют соответствующие ионам m/z сигналы.



Про вещества, изображенные на схеме, известно, что в ESI-MS спектре вещества **C** присутствуют сигналы со значениями $m/z = 35, 37$ и 150 , а в спектре вещества **E** три сигнала со значениями $m/z = 35, 37$ и 105 . Также известно, что вещества **C** и **E** содержат группу $(-N_2^+)$ и **F** – простое моноциклическое ароматическое соединение.

a) Напишите структурные формулы веществ **A, B, C, D, E, F**. (6)

b) Какое из веществ **A–E** является наиболее сильным нуклеофилом? (1)

c) Напишите структурные формулы продуктов реакции CH_3Br с наиболее сильным нуклеофилом из веществ **A–E**. (3)

d) Сигналы с какими значениями m/z присутствуют в ESI-MS спектрах продуктов реакции c)? Для получения спектра используют нейтральный раствор. (2) 12 б

3. Многие протекающие в живых организмах химические реакции на самом деле представляют собой реакционные пары, где энергетически выгодная реакция связана и помогает произойти энергетически невыгодной реакции. Одним из примеров подобных реакционных пар является первый этап извлечения энергии из глюкозы – фосфорилирование глюкозы. Первой реакцией пары является перенос фосфатной группы с АТФ (АТФ – АденозинТриФосфат) на воду (I). Вторая реакция пары – перенос фосфатной группы на глюкозу с образовавшегося с водой соединения – фосфоэстерификация (II). Изменения свободных энергий реакций равны соответственно $\Delta G_I^\circ = -30,5$ кДж/моль и $\Delta G_{II}^\circ = 14,0$ кДж/моль. Найдите, насколько сдвинуто равновесие энергетически невыгодной реакции в организме человека.

a) Напишите схему суммарной реакции. (1)

b) Рассчитайте ее изменение свободной энергии. (1)

c) Рассчитайте значение константы равновесия реакции при 25 °C. (3)

d) Рассчитайте отношение концентраций фосфорилированной и нефосфорилированной форм глюкозы в клетке мышцы (37 °C), если в той же клетке отношение АТФ/АДФ равно 12:1. (4)

Подсказка: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, где T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная ($8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и K – константа равновесия реакции. 9 б

4. Коррозия железа – большая экономическая проблема. В приближенном варианте коррозию как электрохимический процесс можно описать суммарным уравнением: $4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3$. Свободная энергия (ΔG° , $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$) полуреакции $Fe - 3e^- = Fe^{3+}$ равняется $-11,6$ кДж/моль, ΔG° полуреакции восстановления кислорода до гидроксид-иона равна $-154,4$ кДж/моль.

a) Рассчитайте стандартную ЭДС электрохимического элемента, в котором протекающие полуреакции пространственно отделены. (2)

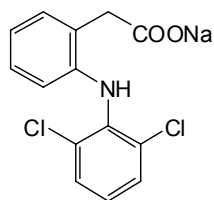
b) Рассчитайте ΔG коррозии при условиях: 283 К, $[Fe^{3+}] = 6 \cdot 10^{-5}$ М, $p(O_2) = 0,2$ бар (среднегодовые условия). (2)

$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$, где F равно 96485 Кл·моль⁻¹, n – число электронов.

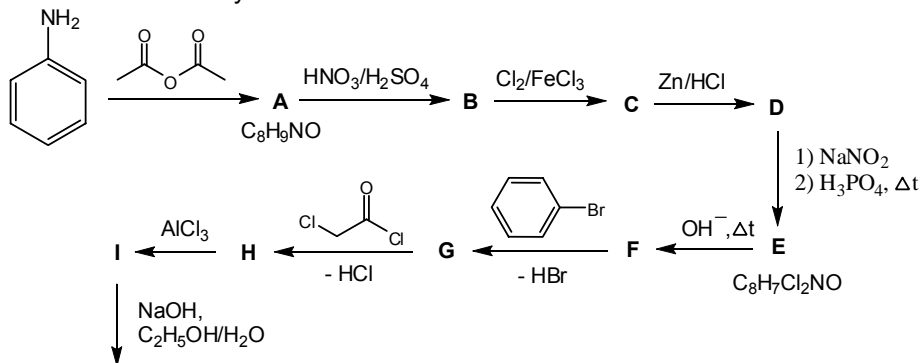
В течение года в мире производят 1350 млн тонн железа, из которых 20% уничтожается коррозией. Экономический ущерб от этого составляет примерно 900 млрд €. Теоретически $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно восстановить углем.

- с) Напишите уравнение реакции восстановления. (1)
- д) Докажите расчетами, что восстановление $\text{Fe}(\text{OH})_3$ углем термодинамически возможно. ΔG° образования CO_2 и H_2O равны соответственно $-394,4$ и $-237,2$ кДж/моль. (2)
- е) Рассчитайте стоимость угля, необходимого для восстановления образованного в течение одного года гидроксида железа (III), если 1 кг каменного угля стоит 0,10 €. (4)
- ф) Объясните, почему метод удаления ржавчины углем не применяется, хотя для получения железа из руды применяют именно каменный уголь? (1) **12 6**

5. Диклофенак натрия является важнейшим нестероидным анальгетиком. Он входит в состав многих противовоспалительных лекарственных препаратов. Схема синтеза диклофенака натрия из анилина, включающая в себя 10 этапов, представлена ниже на рисунке. Дополнительно о синтезе известно следующее:



- **В** является продуктом мононитрования;
- **Г** является плоской симметричной молекулой;
- в реакции **В** → **С** происходит замещение двух атомов водорода;
- реакция **Н** → **И** является внутримолекулярной, где AlCl_3 – катализатор;
- реакции **Е** → **Г** и **И** → диклофенак натрия проходят по одному и тому же механизму.



Diclofenak Na

а) Напишите структурные формулы соединений **А–И**.

6. По сведениям престижного научного журнала „Nature“ израильским ученым удалось повысить мощность картофельной батареи в 10 раз. Для этого картофелины сварили перед тем, как поместить между цинковыми и медными пластинками размерами 9 см×5 см и толщиной 1 мм каждая. Теперь 5 элементов картофельной батареи могут питать светодиод. Стандартные потенциалы водородного и цинкового электродов равны соответственно 0 В и $-0,76$ В; плотность цинка равна $7,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

- а) Напишите уравнения катодной и анодной реакций, протекающих в гальваническом элементе. (2)
- б) Рассчитайте теоретическую энергоёмкость (Вт·ч) картофельной батареи, если реакция протекает до тех пор, пока не растворится слой цинка толщиной 5 $\mu\text{м}$. (4)
- с) Рассчитайте, сколько времени можно было бы питать светодиод (2 В, 5 мА). (3)

Подсказка: $[\text{Вт}] = [\text{А}] \cdot [\text{В}]$, $[\text{Кл}] = [\text{А}] \cdot [\text{с}]$

9 6

9 6