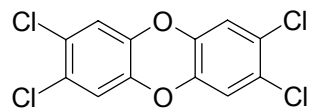


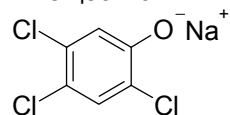
Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2010/2011 уч.г.
9 класс

Диоксины вокруг нас

1. Диоксины - это гидрофобные вещества, которые вызывают тревогу экологов еще со времен промышленной революции 19-го века. Загрязнение диоксином является одним из наиболее распространенных и в настоящее время. В организме диоксины накапливаются в жировых тканях, в которых могут аккумулироваться продолжительное время. Особенно опасны так называемые



Вещество **A**



Вещество **B**

полихлорированные дибензодиоксины (вещество **A**), которые в лаборатории можно синтезировать из двух молекул вещества **B**.

a) Объясните, исходя из структуры молекулы вещества **A**, почему такие соединения называются диоксинами. Почему диоксины накапливаются в жировых тканях, а не выводятся из организма с жидкостями? (2)

b) Напишите уравнение образования вещества **A** из вещества **B** (побочным продуктом реакции образуется общеизвестная неорганическая соль). (1)

c) Какое соединение углерода (вещество **X**) образуется при полном окислении вещества **A**? Сколько молекул вещества **X** образуется при окислении одной молекулы **A**? (3)

Недавно в Германии обнаружили 3000 т зараженного диоксином корма для скота, в котором концентрация вещества **A** в 77 раз превышала предельно-допустимую концентрацию (0,5 нг вещества **A** на 1 кг корма). Диоксин можно разлагать путем окисления, однако эта реакция протекает при очень высокой температуре и в присутствии дорогих катализаторов.

d) Сколько максимально литров (н.у) вещества **X** может образоваться из диоксина, содержавшегося в загрязненном диоксином корме в Германии? (4) **10 б**

Вода в аквариуме

2. У студента-химика в общежитии стоял аквариум объемом 100 дм³ и площадью дна 25 дм², в котором значение pH воды было 7,00. Для роста некоторых водорослей значение pH должно быть 6,00. Для получения такого значения pH в аквариуме он решил прибавить в воду 0,500% соляной кислоты.

Плотность раствора соляной кислоты линейно зависит от процентного содержания кислоты в растворе: $\rho = 1,00 + 0,500 \cdot w / 100$, где ρ - плотность (г/см³) и w - процентное содержание (%) вещества в растворе.

a) Рассчитайте плотность 0,500% раствора соляной кислоты. Нужно ли в дальнейших расчетах учитывать изменение плотности раствора? (1)

b) Рассчитайте объем 0,500% раствора соляной кислоты, который необходимо добавить в воду аквариума для получения нужного значения pH. (3)

На лето студент уехал домой, но аквариум остался в общежитии. Лето было жарким и каждый день испарялось 500 см³ воды с 1 м² поверхности воды аквариума.

c) На сколько изменится значение pH воды за два летних месяца (62 дня), если в аквариум **i)** не прибавляли кислоты (pH = 7) и **ii)** прибавили кислоту (pH = 6). (4) **8 б**

Простые органические молекулы

3. В 2001 году погибли более пятидесяти человек из-за случайного употребления вещества **A** вместо спирта (вещество **B**). Кроме того, очень многие потеряли зрение. Вещества **A** и **B** являются самыми простыми спиртами. Вещество **C** используют при консервировании. Вещество **C** - карбоновая кислота, которую в быту называют уксусом. В состав жидкости для снятия лака для ногтей входит ацетон (вещество **D**). К кислому соку добавляют сахар (вещество **E**), молекулу которой получают из одной молекулы вещества **F** и одной молекулы вещества **G** (оба имеют одинаковую брутто-формулу C₆H₁₂O₆). При образовании молекулы сахара, то есть при соединении молекул **F** и **G** (реакция 1), в реакции выделяется оксид **H**, который жизненно незаменим. При брожении вина под действием дрожжевых грибов из вещества **F** образуется соединение **B** и оксид углерода **I** (реакция 2), который образуется также при горении и дыхании.

a) Напишите формулы и номенклатурные названия веществ **A-I**. (9)
b) Напишите уравнения реакций 1 и 2. (2) **11 б**

Амфотерный металл

4. Металл **X**, расположенный в группе А, получают нагреванием руды **A** с углем (**I**). Данным металлом покрывают другие металлы для предохранения их от коррозии. Металл **X** реагирует с кислородом только при нагревании (**II**). При реакции металла **X** с кислотой HCl (**III**) образуется соединение **B**; при реакции **X** с водным раствором NaOH (**IV**) образуется Na₂[X(OH)₄]. В обоих случаях одним из продуктов является газ. С помощью соединения **B** можно изготовить пурпур Кассиуса, который применяют для окраски керамики и стекла в лиловый цвет. Для получения пурпура Кассиуса соединение **B** приводят во взаимодействие с AuCl₃ (**V**) и в результате образуются частицы металла **Z** и соединение **C** металла **X**. Чистый **C** является бесцветной жидкостью, которую получают в реакции **X** с хлором (**VI**). В реакции соединения **C** с HF образуется соединение **D** металла **X** (**VII**).

В реакции **C** с LiAlH_4 образуются соединения **E**, в котором массовая доля металла **X** равна 96,72%, и соединения **F**, в котором содержание Al равно 15,35% (**VIII**).

Напишите уравнения реакций **I-VIII** (расставьте коэффициенты); приведите формулы и названия **A-F, X, Z**. **8 б**

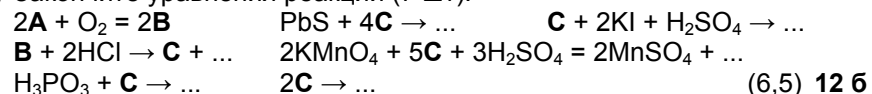
Неизвестный класс соединений

5. В 1790 году Гумбольдт заметил, что оксид **A** при нагревании поглощает кислород и образуется вещество **B**. Последнее относилось к классу соединений, еще неизвестных в те времена. Известно, что из 2,000 г оксида **A** можно получить 2,209 г вещества **B**. При действии соляной кислоты на вещество **B** получают интересное вещество **C**, в котором содержание кислорода равно 94%. Это вещество, в зависимости от условий, может выступать как окислитель, так и восстановитель. Например, вещество **C** способно легко окислять фосфористую кислоту H_3PO_3 и сульфид свинца PbS – фосфор и сера при этом окисляются до максимальной степени окисления. В то же время вещество **C** в подкисленном растворе перманганата калия KMnO_4 ведет себя как восстановитель – образуются MnSO_4 и другие продукты. Кроме того, вещество **C** легко разлагается при нагревании. Долгое время считали, что из-за ядовитости вещества **C** его не может быть в живом организме. Но в 19 веке открыли, что оно присутствует в коже, слюне, соках растений и многих других биологических объектах. Для определения наличия очень малого количества вещества **C** используют подкисленный раствор иодида калия KI с крахмалом.

a) К классу каких соединений относится вещество **B**? (0,5)

b) Расчетами определите вещества **A** и **B**, напишите формулу вещества **C**. (5)

c) Закончите уравнения реакций (7 шт).



Сжиженный газ

6. Сжиженный газ представляет собой смесь алканов - пропана и бутана (их содержание по массе равно соответственно 80,0% и 20,0%). Пропан тяжелее воздуха в 1,5 раза, а бутан - в 2 раза (молекулярная масса воздуха 29). Оба газа являются безвредными по отношению к окружающей среде, так как при их полном сгорании выделяются только водяной пар и углекислый газ. Баллон, который содержит 11,0 кг сжиженного газа, заполнен на 80% от объема баллона. В верхней части баллона оставляют тн „газовую подушку“, то есть пространство, необходимое на случай расширения сжиженного газа (при н.у. плотность сжиженного пропана равна 600 кг/м^3 и бутана 580 кг/м^3).

Сжиженный газ - очень эффективный источник энергии: 1 кг сжиженного газа дает 12,8 кВт энергии (1 Дж = 1 Вт·сек).

a) Рассчитайте молярные массы пропана и бутана, напишите их суммарные структурные формулы. (3)

b) Напишите уравнения полного сгорания пропана и бутана. (2)

c) Сколько м^3 газа (приведенные к н.у.) выделится при сгорании содержимого одного баллона сжиженного газа? (2,5)

d) Какой объем (см^3) должен иметь баллон, который содержит 11 кг сжиженного газа? (2)

e) Сколько баллонов нужно купить и сколько это будет стоить, чтобы получить 5500 МДж энергии? Цена одного баллона равна 20 евро. (1,5) **11 б**

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

Уравнение состояния идеального газа

1. Исаак готовился к олимпиаде и попросил дедушку помочь. Дедушка не совсем забыл химию и отлично помнил, как применяется уравнение состояния идеального газа ($pV = nRT$). Исаак правильно ответил на все вопросы на олимпиаде. Подготовился ли ты также хорошо?
- a)** Рассчитайте значение универсальной газовой постоянной R , если 1,00 моль газа занимает 22,4 дм³ при нормальных условиях (1,00 атм и 273 К (0 °C)). (2)
- b)** Рассчитайте значение газовой постоянной R в единицах дм³·торр/(моль·К) и см³·атм/(моль·К). (2)
- c)** Рассчитайте объем 1,00 моль H₂O при давлении 1,00 атм и температуре 25 °C. (2)
- d)** Сравните объемы 6,8 моль N₂ и 6,8 моль H₂ при нормальных условиях. Объясните полученный ответ. (1)
- e)** Сравните объемы 6,8 г N₂ и 6,8 г H₂ при нормальных условиях. Объясните полученный ответ. (1) **8 б**

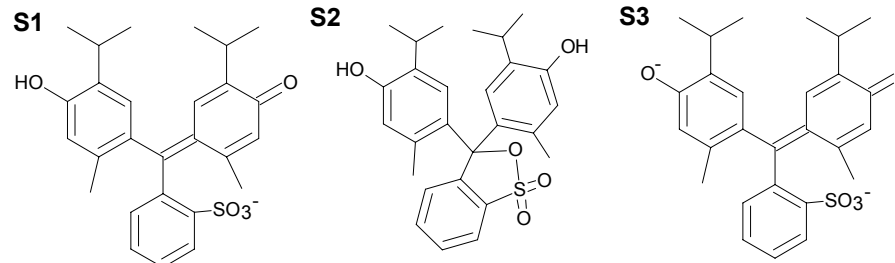
Травильный раствор "пиранья"

2. Смешиванием двух жидкостей **A** и **B** получают раствор, который из-за агрессивности называют травильным раствором "пиранья". Жидкость **A** имеет сильноокислотную среду. Ее можно приготовить смешиванием двух жидких при комнатной температуре оксидов (плотность одного из них в твердом состоянии меньше плотности воды, другой оксид можно получить полным окислением элемента **X**). Элемент **X** встречается в природе в свободном виде. При комнатной температуре **X** - твердое светлое вещество. При его расплавлении образуется коричневая жидкость, которая при быстром охлаждении дает темную резинообразную массу. Жидкость **B** может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, при прибавлении **B** к раствору KMnO₄ последний обесцвечивается и выделяется бесцветный газ без запаха, который не является ядовитым. Под действием **B** на раствор иодида калия выделяется свободный иод. Молекула **B** состоит из тех же элементов, что и один из оксидов, участвующих в образовании вещества **A**. При реакции взаимодействия вещества **A** с **B** образуется атомарный кислород, который является сильным окислителем и который способен "растворять" даже углерод. Поэтому травильный раствор "пиранья" применяется для очистки, например, стеклянных поверхностей от следов органических загрязнений. При этом нужно быть осторожным, ведь кроме разъедающих свойств этот травильный раствор является и взрывоопасным!
- a)** Определите вещества **A**, **B** и **X**. (3)
- b)** Как называется образовавшаяся темная резинообразная масса? (1)

- c)** Напишите уравнения реакций, указав условия, которые необходимы для получения кислоты **A** из элемента **X**. (3)
- d)** Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты. Укажите, в которой из реакций **B** проявляет себя как окислитель, и в которой - как восстановитель:
- $$\text{KMnO}_4 + \text{B} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots + \dots + \text{MnSO}_4$$
- $$\text{KI} + \text{B} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \dots$$
- (4) **11 б**

pH-индикатор

3. Тимол синий является pH-индикатором, который в кислой среде имеет красный цвет, в нейтральной - желтый и в щелочной - синий. Имеется 10,0 см³ раствора индикатора желтого цвета (pH=7,0), к которому необходимо прибавить по очереди два раствора (**L1** и **L2**) объемом каждый по 2,0 см³ таким образом, чтобы после прибавления первого раствора окраска стала красной (pH=2,0) и после прибавления второго раствора - синей (pH=12). Плотности всех растворов принять равной плотности воды; температура равна 25°C.



- a)** Рассчитайте молярную концентрацию ионов водорода и гидроксид-анионов в начальном растворе, после прибавления раствора **L1** и после прибавления раствора **L2**. (3)
- b)** Чему равна молярная концентрация растворов сильной кислоты или щелочи (оба диссоциируют только по первой ступени), которые берут в качестве растворов **L1** и **L2**? (4)
- c)** На рисунке приводятся структуры тимола синего при разных pH. Какой цвет (красный, желтый, синий) соответствует раствору каждой из структур **S1**, **S2** и **S3**? (3) **10 б**

Лекарство от грусти

4. Шерлок Холмс дал задание своему другу доктору Ватсону изготовить ровно четверть унции порошка **A**. При нагревании этого порошка выделяются пары, вдыхание которых в небольшом количестве помогает от грусти, а в большом - успокаивает. Для этого он велел Ватсону взять мочевины, прибавить раствора соляной кислоты и нагревать до тех пор, пока смесь не перестанет пузыриться. Затем к смеси нужно было добавить растворенный адский камень (AgNO₃) и отделить образовавшийся белый осадок **B** (последние операции

желательно проводить в темноте). Затем фазу раствора нужно осторожно упарить до получения белого твердого остатка, который и есть желанный продукт.

- a) Помогите Ватсону вспомнить структурную формулу мочевины ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Как еще называют мочевины? (2)
- b) Помогите Ватсону определить формулу и название порошка **A**. По данным Шерлока в нем содержится (по массе) 35% азота, 60% кислорода и водород. (3)
- c) Помогите Ватсону установить соединения, содержащиеся в парах, выделившихся при нагревании порошка **A**, если это два бинарных соединения с одинаковым числом атомов. Приведите формулы этих соединений и тривиальные названия. (1)
- d) Помогите Ватсону записать уравнения реакций:
мочевина + раствор соляной кислоты \rightarrow
 $\dots \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B} \quad \mathbf{A} \xrightarrow{t^\circ} \dots$ (3)
- e) Помогите Ватсону рассчитать, сколько унций мочевины нужно взять для приготовления нужного количества порошка **A**, если выход продукта реакции равен 40,0%? (1 унция = 28,35 г; ответ дайте с точностью до трех значащих цифр). (1)
- f) Может ли Ватсон использовать свой котел, изготовленный из оловянного сплава? (1)
- g) Почему часть операций нужно проводить в темноте? (1) **12 6**

Клатраты

5. Клатратные гидраты - кристаллические твердые вещества, в которых вокруг небольших неполярных молекул (обычно газов) расположены связанные между собой водородными связями молекулы воды. Клатраты стабильны при низких температурах и высоких давлениях. Большая часть запасов метана на Земле содержится в виде клатратов в вечной мерзлоте и в отложениях на морском дне. Ученые считают возможным в будущем добычу метана из клатратов. Другая возможная область применения клатратов метана основана на использовании преимуществ их транспортировки – клатраты содержат в большом количестве метан, но по сравнению со сжиженным метаном их можно хранить при более высокой температуре. В морских отложениях присутствует клатрат метана со **структурой I**, в которой единичная ячейка (наименьший повторяющийся элемент структуры) содержит 46 молекул воды, между которыми расположены 8 полостей, в каждой из которых может разместиться по одной молекуле метана.

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -74,8 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$$

- a) Расположите приведенные вещества в порядке возрастания их удельной теплоты сгорания (количество теплоты, выделяющееся при сгорании единицы массы топлива): CO , CH_4 , CH_3OH , CH_2O . (2)

- b) Напишите уравнение реакции сгорания метана и рассчитайте стандартную энтальпию сгорания метана. (2)
- c) Рассчитайте теплоту, получаемую при сгорании метана, полученного разложением 1,00 килограмма клатрата со **структурой I** типа, если в клатрате 96% полостей заполнено молекулами метана. (3)
- d) Почему пропан или бутан, в отличие от метана и этана, не может образовывать клатраты со **структурой I** типа? (1)
- e) Почему разложение клатратов метана, которое происходит при таянии вечной мерзлоты, может быть опасно для окружающей среды? (1) **9 6**

Разнообразные комплексные соединения

6. Соединение **A** является бромидом элемента **X**, который содержит 26,94% элемента **X**. В водной среде в присутствии аммиака и кислорода соединение **A** реагирует с бромидом аммония с образованием соединения **B** с молярной массой 401,8 г/моль. При нагревании соединения **B** образуется соединение **C** с молярной массой 383,8 г/моль. С 1 моль соединения **C** реагирует 2 моль нитрата серебра, с 1 моль соединения **B** реагирует 3 моль нитрата серебра. При реакции соединения **C** с сульфатом серебра образуется соединение **D**. С 1 моль соединения **D** реагирует 1 моль хлорида бария.

Окислением водных растворов солей \mathbf{X}^{2+} в присутствии соединения **E** получают комплексный катион \mathbf{Y}^{3+} с октаэдрической структурой. В \mathbf{Y}^{3+} содержатся только элемент **X**, углерод, водород и азот. Соединение **E** состоит из углерода (40,0%), азота (46,6%) и водорода; его молярная масса равна 60,1 г/моль. Соединение **E** содержит связь углерод-углерод, причем степени окисления разных атомов одного и того же элемента в молекуле одинаковы.

- a) Определите расчетами металл **X**. Напишите формулу и название соединения **A**. (3)
- b) Напишите формулы и названия соединений **B**, **C** и **D**. (3)
- c) Напишите формулу такого изомера соединения **D**, который реагирует с нитратом серебра, но не реагирует с хлоридом бария. (1)
- d) Определите расчетами эмпирическую формулу соединения **E** (соотношение чисел атомов разных элементов в молекуле) и нарисуйте его структурную формулу. (2)
- e) Нарисуйте одну возможную структуру комплексного катиона \mathbf{Y}^{3+} . (1) **10 6**

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

11 класс

1. Какой из ответов, по вашему мнению, является наиболее правильным?
- a) Какой из приведенных материалов не смачивается водой? (1)
A) дерево **C)** политетрафторэтилен
B) стекло **D)** полиакриловая кислота
- b) Сколько изомеров у 2,3-дигидрокси-1,4-бутандиовой кислоты? (1)
A) 1 **C)** 3
B) 2 **D)** 4
- c) Какая орбиталь заполняется последней в элементах, приведенных в современной периодической системе химических элементов? (1)
A) 4f **C)** 7p
B) 6d **D)** 5f
- d) В какой паре кислот и оснований нельзя титровать одно другим? (1)
A) H₂SO₄, NaOH **C)** NH₃·H₂O, HCl
B) CH₃COOH, NaOH **D)** NH₃·H₂O, CH₃COOH
- e) Содержание какого элемента (по массе) в организме человека наибольшее? (1)
A) C **C)** N
B) H **D)** O
- f) У какого из перечисленных растворов наибольшая электропроводность? (1)
A) 0,1M HCl **C)** 0,1M K₂SO₄
B) 0,1M KCl **D)** насыщенный раствор PbSO₄
- g) Какой из перечисленных газов лучше всего растворяется в воде? (1)
A) CO₂ **C)** Ar
B) H₂ **D)** NH₃

7 б

2. Одной из важных функций водородных связей является построение вторичных структур полипептидов. Наличие как α-спирали, так и β-листа возможно благодаря водородным связям. Если в α-спирали водородные связи стабилизируют трубчатую структуру цепи, то в β-листе вторичная структура принимает вид сложенного в пространстве листа бумаги.

Помимо биомолекул, водородные связи важны также и в передаче нашей наследственной информации. В двойной спирали ДНК нуклеотиды Аденина и Тимина связаны двумя, а нуклеотиды Гуанина и Цитозина – тремя водородными связями.

- a) Нарисуйте графические структурные формулы антипараллельной и параллельной конформаций β-листа, исходя из общей формулы

полипептида (Рисунок 1). В данной структуре обозначьте водородные связи пунктиром. (2)

- b) Обведите кружком все присутствующие доноры водорода в структуре ДНК (Рисунок 2). (4)

- c) Нарисуйте структуры пар, присутствующих в двойной спирали ДНК. В данных структурах обозначьте водородные связи пунктиром. (2)

- d) Сколькими различными способами могут образовывать пары азотистых оснований не менее двух водородных связей? Поясните, почему именно А и Т, G и C образуют стабильные пары. (4) **12 б**

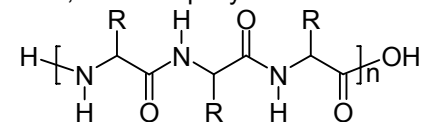


Рисунок 1. Общая формула полипептида

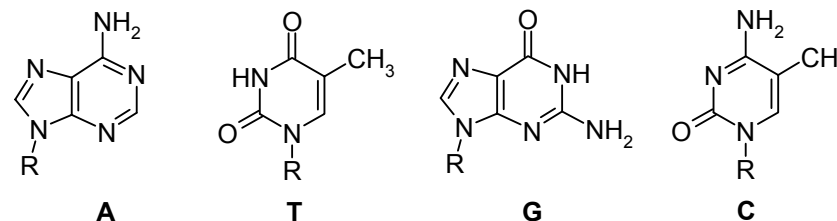
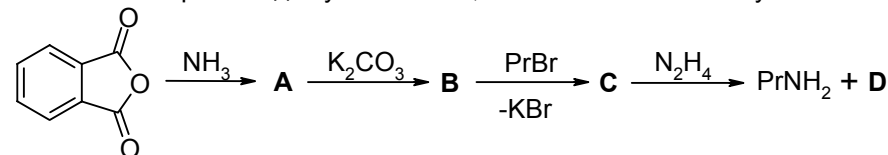


Рисунок 2. Азотистые основания ДНК

3. Студенту Анди дали задание синтезировать пропиламин.

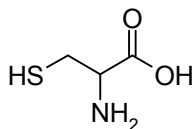
Он попробовал прямую реакцию между пропилбромидом и аммиаком, однако выделить желаемый продукт не удалось. Старший научный сотрудник посоветовал использовать какой-то другой метод, название которого Анди тут же забыл, но записал себе схему:



- a) Почему Анди не получил нужного продукта, используя реакцию между аммиаком и пропилбромидом? (2)

- b) Напишите структурные формулы веществ **A–D**. (4) **6 б**

4. Для определения содержания белка в сыре 10,00 г сыра поместили в концентрированную серную кислоту и полученный раствор нагрели. Произошла реакция, в результате которой образовались два кислотных оксида и весь входивший в состав пептидных связей белка азот остался в растворе в составе растворимого сульфата.



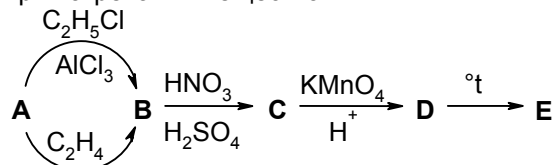
- a) Напишите уравнение реакции аминокислоты цистеина (на рисунке) с концентрированной серной кислотой. (2)

Далее к полученному раствору добавили избыток гидроксида натрия, в результате чего выделился газообразный аммиак, который собрали и очистили. Весь аммиак пропустили через 2,50 дм³ дистиллированной воды, где он полностью растворился, в результате чего pH вырос до 10,60 ($pK_a = 4,75$).

- b) Рассчитайте содержание белка в сыре по массе. Предположите, что белок – бесконечно длинный полипептид; средняя молярная масса аминокислоты равна 128 г/моль; каждая аминокислота содержит один атом азота. (6)

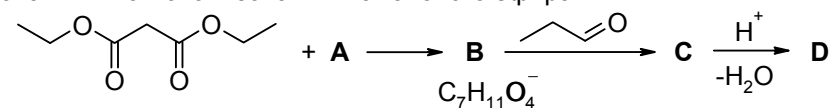
- c) Содержание каких веществ, помимо белка, в сыре больше, чем 10%? Могут ли они повлиять на результаты анализа? (2) **10 б**

5. Ароматическое соединение **A** ($M = 78$ г/моль) не содержит гетероатомов. Вещество **A** реагирует в кислой среде с этеном, образуя вещество **B** ($M = 106$ г/моль). Вещество **B** можно синтезировать при помощи реакции вещества **A** с хлорэтаном в присутствии $AlCl_3$. При реакции с нитрующей смесью вещество **B** дает монозамещенный орто-продукт **C**. Вещество **C** можно окислить перманганатом калия в кислой среде, в результате чего получают вещество **D**. Конечное соединение **E** получают при нагревании вещества **D**.



- a) Напишите структурные формулы и названия веществ **A–E**. (10)
 b) Напишите механизм реакции $A + C_2H_4 + H^+ \rightarrow B$. (2)
 c) Какую роль в синтезе играет $AlCl_3$? (1)
 d) Напишите структурные формулы всех возможных продуктов, которые образуются из вещества **B** под действием нитрующей смеси. (4) **17 б**

6. В органической химии для получения желаемого продукта часто нужно использовать методы синтеза связи углерод-углерод. Одним из типичных примеров в данной области является далее описываемый метод синтеза, основанный на использовании малонового эфира.



Диэтилмалонат реагирует с пропаналем в присутствии вещества **A**. Вещество **A** – шестичленное гетероциклическое соединение с молярной массой 85 г/моль, в котором один атом азота. Соединение **C** – ионное. Молярная масса продукта **D** равна 200 г/моль.

- a) Нарисуйте структурные формулы веществ **A–D** и напишите название вещества **A**. (5)

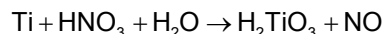
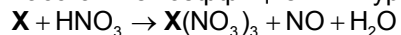
- b) В веществах **A–C** обозначьте наиболее сильные нуклеофильные центры, участвующие в реакциях. (3) **8 б**

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

12 класс

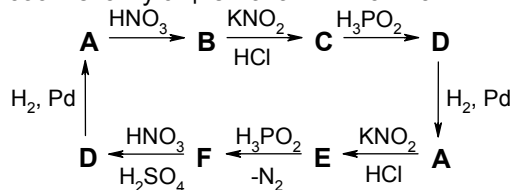
1. Титан образует с металлом **X** интерметаллическое соединение, состав которого можно описать эмпирической формулой Ti_xX_y , где x и y – целые числа. При растворении 4,01 грамм данного соединения в концентрированной азотной кислоте выделяется 1,94 дм³ оксида азота (NO) при давлении 1 атм и температуре 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 6**

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 6**

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. Найдем, 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 6**

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)

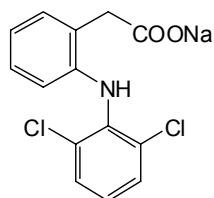
b) Рассчитайте ΔG коррозии при условиях: 283 К, $[Fe^{3+}] = 6 \cdot 10^{-5}$ М, $p(O_2) = 0,2$ бар (среднегодовые условия). (2)

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

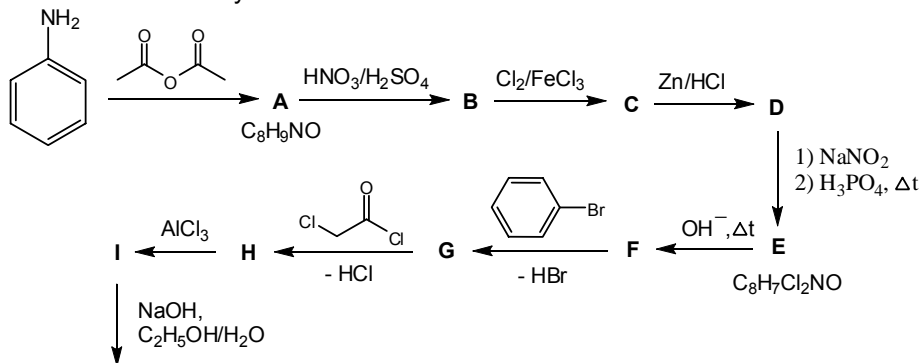
В течение года в мире производят 1350 млн тонн железа, из которых 20% уничтожается коррозией. Экономический ущерб от этого составляет примерно 900 млрд €. Теоретически $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно восстановить углем.

- 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:



- **B** является продуктом мононитрования;
- **F** является плоской симметричной молекулой;
- в реакции **B** → **C** происходит замещение двух атомов водорода;
- реакция **H** → **I** является внутримолекулярной, где AlCl_3 – катализатор;
- реакции **E** → **F** и **I** → диклофенак натрия проходят по одному и тому же механизму.



Diclofenak Na

а) Напишите структурные формулы соединений **A–I**.

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 $7,1$ г·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 мкм. (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