

Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2009/2010 уч.г.

12 класс

1. Раньше ртуть и некоторые ее соединения использовали для лечения многих болезней и недугов. Так, например, в качестве очень хорошего антисептика использовали вещество **A** (i), образующееся при растворении ртути в царской водке. При нагревании вещества **A** со ртутью образуется соль **B** (ii), которую раньше использовали как успокоительное. Обе соли образуются также при реакции металла **X** с газом **C**, состоящим из двухатомных молекул. Амальгамы золота и серебра использовали в качестве зубных пломб. Со временем обнаружили, что ртуть и ее пары обуславливают тяжелое отравление. При попадании в организм соединений ртути страдает центральная нервная система, а также печень, почки и органы пищеварения. В организме ионы  $\text{Hg}^{2+}$  образуют сильные ковалентные связи с сульфидными группами белков (iii), обуславливая их денатурацию.

Одним из методов обнаружения отравления ртутью в крови человека является реакция ионов  $\text{Hg}^{2+}$  с иодидом меди (I) (iv). В результате реакции осаждается красно-оранжевая комплексная соль **D**, в которой координационное число металла ртути равно четырем. В неправильно приготовленной пробе иодид меди(I) в присутствии азотной кислоты может реагировать с кислородом (v), искажая таким образом результаты анализа. Признаком побочной реакции является выделение иода, который окрашивает раствор в коричневатый цвет.

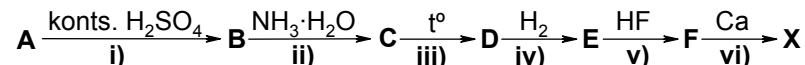
Для очищения загрязненной ртутью поверхности недостаточно просто собрать металл, поверхность нужно химически демеркуризировать. Для этого можно использовать подкисленный соляной кислотой раствор  $\text{KMnO}_4$  (vi) – выделяющееся простое вещество **C** реагирует с металлом **Hg** (vii). На загрязненную поверхность можно также насыпать серы (viii).

a) Напишите формулы и названия веществ **A-D**. (2,5)

b) Напишите уравнения реакций: i)  $\text{Hg} + \text{царская водка} \rightarrow \dots + \text{NO} + \dots$ ,  
 ii)  $\text{Hg} + \mathbf{A} \rightarrow$ , iii)  $\text{белок-SH} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow$ , iv)  $\text{Hg}^{2+} + \text{Cul} \rightarrow \dots$ ,  
 v)  $\text{HNO}_3 + \text{Cul} + \text{O}_2 \rightarrow$ , vi)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$ , vii)  $\text{Hg} + \mathbf{C} \rightarrow$ ,  
 viii)  $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow$ . (8)

c) Какой из двух методов демеркуризации эффективнее? Почему? (0,5) 11 б

2. Одно из наиболее важных для ядерной энергетики сырьевых веществ **X** синтезируется по следующей схеме:

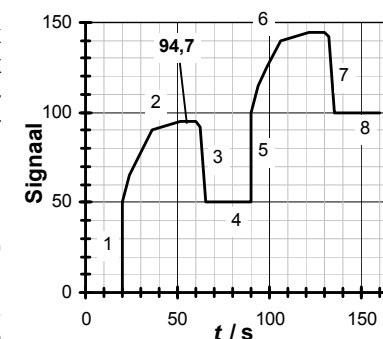


Сырьевое вещество **A** является смешанным оксидом (%O) = 15,2) с формулой  $a\mathbf{E} \cdot b\mathbf{D}$ , где  $a$  и  $b$  – целые числа. Степень окисления элемента **X** в оксиде **D** в 1,5 раза больше, чем в бинарных веществах **E** и **F**. Элемент **X** находится в составе бинарного катиона соли **B** (%S) = 8,74) и аниона соли **C**. Окислительно-восстановительными являются i), iv) и vi) реакции.

a) Определите при помощи расчетов формулы веществ **A** и **X**.  
 Напишите формулы и названия веществ **A-F**, **X**. (7)

b) Напишите уравнения реакций i)-vi). (6) 13 б

3. Послойное образование тонких оксидных пленок на поверхностях изучают при помощи массчувствительного сенсора. Сенсор дает сигнал если масса поверхности растет. Рост массы поверхности пропорционален величине сигнала сенсора. На рисунке изображено изменение сигнала сенсора при образовании двух слоев вещества  $\text{XO}_2$ . Известно, что в качестве



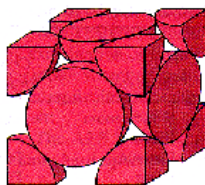
исходного вещества использовали пары  $\text{XCl}_4$ , молекулы которого на первом этапе быстро прикрепляются к исследуемой поверхности. Далее следует насыщение поверхности хлоридом. Оксид образуется, когда в систему впускают пары  $\text{H}_2\text{O}$ . В промежуточных этапах система очищается от остаточных веществ.  $\text{XCl}_4$  прикрепляется только к исследуемой поверхности и к слою  $\text{XO}_2$ . Для трансформирования сигнала сенсора в единицы массы ( $\text{нг}/\text{см}^2$ ) нужно величину сигнала сенсора умножить на константу  $K$ . Исходя из рисунка, ответьте на следующие вопросы.

a) Объясните, что происходит в пунктах 1-8 изображенного графика сигнала сенсора, описывающего процесс роста оксидных слоев. Сколько слоев успеет образоваться в течение 600 с? (3)

b) Учитывая, что число молей прикрепившихся к поверхности соединений, содержащих **X**, не изменяется в течение одного цикла, определите при помощи расчетов элемент **X** и напишите уравнение реакции образования  $\text{XO}_2$ . (4)

c) Скорость роста слоев составляет 1,9 нм/мин и плотность одного слоя –  $5,7 \text{ г}/\text{см}^3$ . Определите величину константы  $K$  сенсора (единица –  $\text{нг}/\text{см}^2$ ). (4) 11 б

4. Серебро – металл с гранцентрированной кубической решеткой. Длина ребра элементарной ячейки серебра составляет 408,6 пм (1 пм =  $10^{-12}$  м), и число Авогадро равно  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .



- a) Рассчитайте радиус атома серебра. (2)  
 b) Рассчитайте плотность серебра (в единицах г/см $^3$ ). (3)  
 c) Не рассчитывая атомные радиусы, расположите атомные радиусы меди, серебра и золота, используя символы <, > или  $\approx$ . У меди (8,95 г/см $^3$ ), серебра и золота (19,3 г/см $^3$ ) одинаковый тип решетки. (2) **76**

5. Диоксид азота легко димеризуется в результате реакции  $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ . Эта реакция является хорошим примером действия принципа Ле Шателье. Поскольку  $\text{NO}_2$  – газ коричневого цвета, а  $\text{N}_2\text{O}_4$  – бесцветный газ, и соотношение газов в смеси зависит от температуры, то по изменению цвета смеси можно делать выводы о смещении равновесия.

Зависимость константы равновесия от температуры описывает уравнение Вант-Гоффа, которое можно выразить в следующем виде:

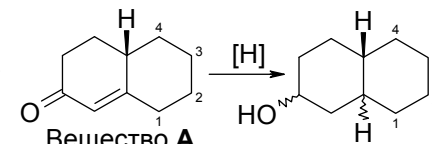
$$\log\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{0,434\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \text{ где } R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

- a) Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, если энтальпии образования  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  при 25°C равны соответственно 33,18 и 9,16 кДж/моль. (1)  
 b) Нарисуйте график, который характеризует зависимость  $\log K$  от обратного значения температуры ( $T$ : 25...125°C), если при 25°C константа равновесия равна 6,75. Рассчитайте наклон этой зависимости как из уравнения Вант-Гоффа, так и из графика. (5)

Для демонстрации действия принципа Ле Шателье закрытые при комнатной температуре пробирки с равновесной смесью  $\text{NO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}_4$  погрузили в разные жидкости: горячая вода, смесь льда и воды и жидкий азот.

- c) Опишите изменения цвета и агрегатного состояния, которые происходят в пробирках, погруженных в три разные жидкости. (3)  
 d) В какой пробирке равновесие устанавливается быстрее всего? Поясните. (2) **116**

6. Вещество **A** – гексагидро-нафталиндион. Ваша задача – определить положение первой кетонной группы в веществе **A**, которая может быть в позициях 1-4. Также известно, что если восстановить кетонные группы  $\text{C}=\text{O}$  до гидроксильных групп  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ , а двойные связи до одинарных, то получают 8 различных стереоизомеров, из которых 4 представляют собой мезо-форму, то есть оптически неактивны.



Вещество **A** - группа может находиться как по одну, так и по другую сторону плоскости листа

- a) Определите положение кетонной группы в веществе **A**. (1)  
 b) Нарисуйте пространственные структурные формулы возможных продуктов восстановления вещества **A**. Напишите, какие из нарисованных молекул являются парами энантиомеров. (6) **76**