

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

### 9 класс

1. a) Какие из перечисленных явлений являются химическими?  
**i)** плавление льда при посыпании дорог солью, **ii)** окрашивание листьев на деревьях осенью, **iii)** растворение накипи уксусом, **iv)** образование радуги, **v)** ржавление железа, **vi)** окрашивание медной монеты со временем в зеленый цвет, **vii)** северное сияние, **viii)** удар молнии. (2)  
**b)** Напишите формулы сульфита натрия, сульфида кальция и сульфата железа(III). (1,5)  
**c)** Определите степень окисления серы во всех веществах, приведенных в пункте **b)**. (1,5)  
**d)** Сколько атомов Н содержится в 380 граммах 6,0% водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (во всем водном растворе!)? (3)  
**e)** Рассчитайте массовую долю Cu в соединении  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_8$ , где  $x = 0,022$ .

(3) 11 б

2. a) Заполните таблицу. Название дисперсной системы выберите из перечня: аэрозоль, пена, суспензия (золь), твердая пена, аэрозоль, эмульсия. Выберите их примеры из перечня: цветочная пыль в воздухе, молоко, туман, лимонадная пена, пенопласт, зубная паста.

(2,5)

дисперсионная среда	состояние дисперсной фазы	название дисперсной системы	пример
газ	жидкое		
	твердое		
жидкость	газ		
	жидкое		
	твердое		
твердое вещество	газ		

- b) Чему равна концентрация шаровидных капелек масла (капель/см<sup>3</sup>) в 150 см<sup>3</sup> водной эмульсии, в которой диспергировано 50 см<sup>3</sup> масла. Общая поверхность всех капель равна 3485 см<sup>2</sup>. Предположите, что все капли одинакового размера. ( $S_{\text{шара}} = 4\pi r^2$ ,  $V_{\text{шара}} = 4/3 \pi r^3$ ) (4,5) 7 б
3. Были кризисные времена и Санта-Клаус принес Мари всего две свечи разных размеров. Мари сначала взвесила свечи: масса маленькой была 116 г и масса большой 458 г. Путем наблюдения Мари установила, что маленькая свечка сгорела полностью за 18 часов. При пропускании продуктов горения свечи через известковый раствор образуется белый осадок X. Из литературы Мари узнала, что свечной

парафин состоит из нескольких алканов, но суммарную формулу парафина можно записать как  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ . Плотность свечного парафина равна 0,85 г/см<sup>3</sup>. После этого Мари пошла в магазин и увидела, что цена маленькой свечки 8 ЕЕК, а большой 30 ЕЕК. На обеих упаковках было написано, что свечка содержит 3,0% (по массе) негорючих добавок.

- a) Рассчитайте массы и объемы свечного парафина, содержащегося в маленькой и большой свечках (без негорючих примесей). (2)  
**b)** Предположите, что парафин большой свечки горит с такой же скоростью, что и маленькой. Рассчитайте, за сколько часов сгорит большая свечка. Рассчитайте соотношение цены и времени горения для каждой свечи и определите по этим данным, что выгоднее покупать: большую или маленькую свечку. (2)  
**c)** Напишите уравнение полного сгорания свечного парафина и уравнение реакции, протекающей при пропускании продуктов сгорания через известковый раствор. Сколько граммов мела можно получить из продуктов сгорания целой маленькой свечки, если в составе мела белый осадок X составляет 98% (по массе)? (5)  
**d)** Напишите уравнение реакции полного сгорания метана. Сколько дм<sup>3</sup> метана (н.у.) нужно сжечь, чтобы получить столько же  $\text{CO}_2$ , сколько образуется при сгорании целой маленькой свечки? (3) 12 б

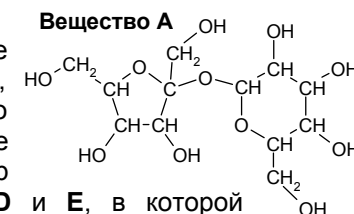
4. В 100 граммах водного раствора содержится 1,0%  $\text{CaCl}_2$  и 2,0%  $\text{AlCl}_3$ . С помощью ионитов необходимо очистить воду от примесей солей. Для этого раствор пропускают через катионит в водородной форме (R-H) емкостью 1,0 экв/кг и анионит в гидроксильной форме (R-OH) емкостью 1,2 экв/кг. 1 экв ионита способен связать 1 моль однозарядных ионов, 1/2 моль двузарядных ионов и 1/3 моль трехзарядных ионов.

- a) Напишите уравнения реакций, проходивших на катионите (2 шт.) и анионите (1 шт.). (1,5)  
**b)** Рассчитайте, сколько граммов обоих ионитов нужно взять, чтобы устранить растворенные соли? Предположите, что происходит полный ионообмен. (6)

Ионит регенерируют соляной кислотой и гидроксидом натрия.

- c) Напишите уравнения реакций, проходивших на катионите и анионите. (1,5) 9 б

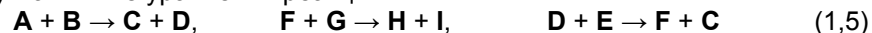
5. Ученик съел распространенное сладкое вещество A. Предположив полное сгорание, суммарное уравнение реакции можно написать в виде  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ . Газообразное вещество D пропустили через раствор вещества E. Произошла реакция между D и E, в которой образовались вещество C и соль F. Затем в пробирку прилили



зеленоватый раствор соли **G**. Произошла реакция  $F + G \rightarrow H + I$ . Вещества **H** и **I** - это соли, причем соль **H** в воде нерастворима, а соль **I** - широко применяемая приправа.

a) Напишите формулы веществ **A-I** и названия веществ **E-I**. (3,5)

b) Напишите уравнения реакций:



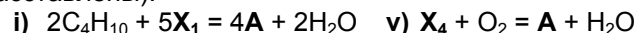
При прибавлении соли **G** в пробирке образовался зеленовато-коричневый осадок.

c) Можно ли сделать вывод, что соль **H** зеленовато-коричневого цвета? Обоснуйте ответ! (1,5)

d) Как экспериментально можно определить цвет нерастворимой соли, если именно этой соли нет в лаборатории, зато имеются все соли, приведенные в таблице растворимости? Приведите пример. (1,5)

e) Опишите, как экспериментально можно получить раствор, в котором имеется только осадок  $CaCO_3$  и в котором обязательно содержатся ионы свинца и натрия. Можно использовать все растворимые в воде соли кальция и свинца, натрий, пищевую соду ( $NaHCO_3$ ), соляную кислоту, фенолфталеин и воду. Напишите уравнения проводимых реакций! (4) **12 б**

6. Ниже приводятся шесть разных схем получения вещества **A** (коэффициенты расставлены):



В реакции взаимодействия вещества **A** с  $NaOH$  образуется соль.

a) Напишите брутто-формулу вещества **A**. К классу каких соединений относится вещество **A**? Напишите плоскостную структурную формулу вещества **A** и его название. (2,5)

Из веществ  $X_1$ - $X_6$  пять являются сложными, относящимися к следующим классам веществ: оксиды, спирты, альдегиды (содержат группу  $C=O$ ; название: -аль) и углеводы.

b) Напишите брутто-формулы веществ  $X_1$ - $X_6$ , плоскостные структурные формулы (кроме углевода), их классы и названия. (5,5)

c) Напишите уравнение реакции между веществом **A** и гидроксидом натрия. (1) **9 б**

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

**10 класс**

1. а) Природный бром содержит два изотопа:  $^{79}\text{Br}$  (78,918 а.е.м.) и  $^{81}\text{Br}$  (80,916 а.е.м.). Рассчитайте процентный состав природного брома, если средняя атомная масса равна 79,904 а.е.м. (ответ дайте с точностью до 3 значащих цифр). (3)
- б) В каком соотношении объемов нужно смешать 0,01 М и 0,1 М растворы, чтобы получить 0,02 М раствор? Предположите, что плотности всех растворов равны. (3)
- в) Сколько граммов 10,0% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и твердого  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  нужно смешать для приготовления 350 г 15,0% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ? (3)
- д) Обоснуйте, что лучше растворяется в воде: сульфит бария (произведение растворимости  $5,0 \cdot 10^{-10}$ ) или карбонат бария ( $2,6 \cdot 10^{-9}$ )? (1) **10 б**

2. Андрес считал, что брутто-формула ортокремниевой кислоты  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  лучше соответствует формуле гидроксида  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и формула газа силана ( $\text{SiH}_4$ ) сходна с формулой кислоты ( $\text{H}_4\text{Si}$ ). Поэтому он попытался провести между этими двумя веществами реакцию нейтрализации, пропуская силан над кристаллами ортокремниевой кислоты (1). В конце реакции он заметил на кристаллах следы лопнувших пузырьков, что он объяснил выделением паров воды. Чтобы получить подтверждение своих выводов о твердом продукте реакции, он пропустил над ним нагретый до высокой температуры фтор (2). Выделившиеся газы были пропущены через водный раствор  $\text{H}_2\text{F}_2$  (3), на поверхности которого наблюдалась реакция горения (4 – реакция остатков  $\text{F}_2$  с водой). При проведении спектроскопического анализа полученного водного раствора в нем обнаружили следы  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

- а) Напишите уравнения проходивших реакций (1-4) в том виде, как это понимал Андрес. (4)

На самом деле в первой реакции образуется сложная смесь веществ. Все образовавшиеся вещества относятся к одному и тому же классу соединений: в самом простом из этих веществ содержание кремния равно 46,7%, а у двух других более сложных - 36,0% и 32,2%.

- б) Докажите расчетами формулы образовавшихся в действительности соединений и напишите общую формулу представителей данного класса. (4)
- в) Объясните образование таких веществ i) в природе и ii) в приведенной реакции (в действительности в первой реакции выделился водород) (1)
- д) Объясните, что Андрес неправильно объяснил на втором (2) этапе. (1) **10 б**

3. Вещества **A** и **B** - растворимые в воде соли. Сильная кислота **C** имеет одинаковый с солью **A** анион. Из аниона соли **A** и катиона соли **B** можно получить соль **D**, содержащуюся в морской воде и используемую в качестве самой распространенной приправы. Катион вещества **A** гидролизуеться в воде по I ступени, образуя ион **E** с молярной массой 82,4 г/моль. Анион вещества **B** гидролизуеться в воде по I ступени, образуя ион **F**, и незначительно по II ступени, образуя слабую кислоту **G**, которая присутствует и в газированном лимонаде.

- а) Напишите формулы и названия **A-G**. (3,5)

В 1 дм<sup>3</sup> воды растворили 0,2 моль вещества **A** и 0,3 моль вещества **B**.

- б) Напишите уравнение протекавшей реакции и формулы ионов, находившихся в образовавшемся растворе. (3,5)
- в) Определите pH среды образовавшегося раствора. Обоснуйте. (1)
- д) Выберите какую-либо другую соль, которая полностью гидролизуеться, и напишите уравнение реакции полного гидролиза данной соли. (1) **9 б**

4. Элемент **A** является полупроводником и представлен в свободном виде несколькими аллотропами. В соединениях **A** как правило трехвалентен. Бесцветный газ **B** состоит из элемента **A** и одного неметалла **X**, используемого в средствах для очистки; молекулярную формулу **B** можно записать в виде **AX<sub>3</sub>**. Если газ **B** нагреть с водородом, можно получить простое вещество **A**. Простое вещество **A** образуется также при термическом разложении иодида **Al<sub>3</sub>** и при обработке оксида **A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** магнием. Вторым продуктом в приведенных трех реакциях получения простого вещества **A** являются соответственно сильная кислота **C**, простое вещество **D** и оксид **E**.

При реакции оксида **A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** с углем и хлором при высокой температуре образуется газ **B**. Побочным продуктом реакции образуется бесцветный ядовитый газ **F**. При дальнейшей обработке газа **B** водой в ходе гидролиза образуются сильная кислота **C** и слабая кислота **G**. При нагревании одного моля слабой кислоты **G** выделяется один моль воды и образуется один моль кислоты **H**. При дальнейшем нагревании кислоты **H** отделяется вода и снова получают оксид **A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Если оксид **A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** обработать азотом в присутствии угля при 1800°C, то образуется гексагональное полимерное соединение **I** и побочным продуктом снова выделяется бесцветный ядовитый газ **F**. Соединение **I** применяется при изготовлении жаростойких керамических изделий и содержит в равных количествах два элемента.

- а) Напишите формулы веществ **A-K**. (4,5)
- б) Напишите уравнения всех проходивших реакций (8 шт.). (6,5) **11 б**

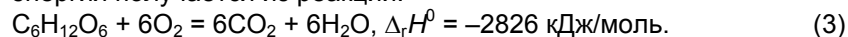
5. Горение органических соединений является экзотермической реакцией. Выделяющаяся в данных процессах энергия применяется для проведения

как биохимических, так и производственных процессов. Поэтому очень важно уметь рассчитывать данную энергию.

а) Исходя из приведенных энтальпий образования, рассчитайте энергию, выделяющуюся в окружающую среду при сгорании 1,00 моля метана.

$$(\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -74,82 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ кДж/моль}) \quad (2)$$

б) Среднесуточная мощность взрослого человека равна 110 Вт (1 Вт = 1 Дж/с). Рассчитайте, сколько граммов глюкозы требуется для поддержания нормальной жизнедеятельности человека, если вся энергия получается из реакции:



в) В пенных огнетушителях необходимые для тушения пожара  $\text{CO}_2$  и вода образуются в реакции взаимодействия  $\text{NaHCO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Рассчитайте объем смеси газов, выделяющихся при тушении пожара, если огнетушитель заполнен 2,0 кг смеси  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в мольном отношении 1:1). Температура выходящей из огнетушителя смеси газов равна  $177^\circ\text{C}$ ; давление равно 1235 торр.

$$(R = 0,082 \text{ атм}\cdot\text{дм}^3/(\text{К}\cdot\text{моль}), 760 \text{ торр} = 1 \text{ атм}, pV = nRT). \quad (3) \text{ 8 б}$$

6. В угольной шахте из трещины в породе для анализа взяли пробу  $100 \text{ см}^3$  газа.  $10 \text{ см}^3$  пробы отправили на спектрометрический анализ, который показал, что проба состоит из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . Для определения процентного состава смеси газов провели следующие опыты:

1.  $90 \text{ см}^3$  газа пропустили через раствор  $\text{KOH}$ .
2. Оставшиеся  $82 \text{ см}^3$  пропустили через раствор 1,2,3-тригидроксибензена ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ , раствор имеет основную реакцию), который реагирует только с кислородом.
3. Оставшиеся  $76 \text{ см}^3$  пропустили через насыщенный аммиаком раствор аммин-хлорида меди(I) ( $\%(\text{Cu}) = 47,7$ ), который связал весь нейтральный оксид.
4. От оставшихся  $64 \text{ см}^3$  смеси газов отобрали  $18 \text{ см}^3$  и смешали с  $62 \text{ см}^3$  воздуха. После полного сгорания полученной смеси и конденсации воды объем смеси газов уменьшился на  $9,0 \text{ см}^3$ . При горении смеси образовалось  $3,0 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ .

(Все объемы газов приводятся при нормальных условиях.)

а) Напишите уравнения реакций 1 и 4 этапов. (3)

б) Нарисуйте структурную формулу 1,2,3-тригидроксибензена, зная, что молекула содержит шестиатомный углеродный цикл. (1)

в) Определите структуру комплекса меди, образовавшегося в пункте 3. ( $\%(\text{Cu}) = 35,7$ ). (2)

д) Рассчитайте процентный (по объему) состав исходной смеси газов. Можно ли дышать такой смесью? (6) 12 б

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

**11 класс**

1. Для улучшения финансового положения студент *F. Meister* решил поучаствовать в игре «Кто хочет стать миллионером?». Поскольку игра проходила в день химика, то задавали только вопросы, связанные с химией. Первые шесть вопросов были очень простые, но остальные девять несколько сложнее:

- Какое из перечисленных соединений используется в качестве индикатора при иодометрическом титровании: **A)** ЭДТА, **B)** аскорбиновая кислота, **C)** фенолфталеин, **D)** крахмал?
- Какое из перечисленных производных карбоновой кислоты, как правило, лучше всего реагирует с нуклеофилами: **A)** кислота, **B)** хлорид, **C)** сложный эфир, **D)** амид?
- Какая общая формула молекулы линейного алкана: **A)**  $C_nH_{2n-2}$ , **B)**  $C_nH_{2n}$ , **C)**  $C_nH_n$ , **D)**  $C_nH_{2n+2}$ ?
- У какого галогена природное соотношение изотопов равно 3:1: **A)** Br, **B)** F, **C)** Cl, **D)** I?
- Катализаторы изменяют в реакции: **A)** равновесие, **B)** скорость только прямой реакции, **C)** скорость и прямой, и обратной реакции, **D)** энергию Гиббса.
- При нагревании какой из перечисленных солей не выделяется аммиак: **A)** хлорид аммония, **B)** сульфат аммония, **C)** нитрат аммония, **D)** карбонат аммония?
- Какой щелочной металл наиболее широко распространен в природе: **A)** Li, **B)** Na, **C)** K, **D)** Rb?
- Если в чистую воду добавить одинаковое количество молей NaOH и HCl, то pH раствора будет: **A)** кислотный, **B)** основной, **C)** нейтральный, **D)** pH меняется постоянно.
- Тиосерная кислота - это: **A)**  $H_2S$ , **B)**  $H_2S_2O_3$ , **C)**  $H_2SO_5$ , **D)**  $H_2SO_4$ ?

P.S. Студенту сильно помогло то, что в школьные годы он участвовал в олимпиаде по химии.

**9 6**

2. Вещество **A** является газом с плотностью по воздуху 0,97. При реакции вещества **A** с водородом образуется с низкой реакционной способностью вещество **B**. Вещество **A** реагирует с водой, в результате чего образуется широко применяемый растворитель **C**. В присутствии кислоты из двух молекул **C** образуется одна молекула легколетучего соединения **D**. Под действием окислителей из вещества **C** образуется вещество **E**, которое используют в качестве консерванта. В кислой среде **C** и **E** реагируют между собой, образуя вещество **F**.

a) Напишите графические структурные формулы и названия веществ **A-F**. (6)

b) Напишите уравнения реакций: **i) C + KMnO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → E + ...**,  
**ii) C + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → E + ...**, **iii) C + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → E + ...**. (3) **9 6**

3. 12-атомное циклическое соединение **A** (цикл образуют 6 атомов) состоит из элементов **X**, **Y** и **Z** и содержит химические связи трех разных типов. Все атомы элементов **X** и **Z** имеют в веществе **A** одинаковое число химических связей. Для синтеза **A** есть несколько возможностей. 1) Состоящий из восьми атомов димер **B** ( $M_r = 27,67$ ) образован элементами **X** и **Y**. При реакции **B** с известным газом **C** (состоит из атомов **Y** и одного атома элемента **Z**,  $\%(\text{Y}) = 17,8$ ) образуются вещество **A** и простое вещество **D**. 2) При реакции трехэлементного вещества **E** и бинарного вещества **F** (как **E**, так и **F** содержат элемент **V**) образуется вещество **G** и двухатомный газ **H**. Вещество **E** можно получить при реакции газа **H** с газом **C**. Молекулярная масса содержащего четыре элемента вещества **G** на 103,34 атомных единиц массы больше, чем молекулярная масса вещества **A**. Шестичленный цикл соединения **G** идентичен циклу соединения **A**, и **G** отличается от вещества **A** только тем, что определенные атомы в нем замещены. При реакции **G** с солью **I** (**I** состоит из элементов **W**, **X** и **Y** в мольном соотношении 1:1:4) образуется соединение **A**, выделяется **B** и образуется бинарная соль **J**. Элемент **W** находится в периодической системе в одной группе с одним из элементов, содержащимся в соединении **G**, и в одном периоде с другим элементом, содержащимся в соединении **G**.

a) Определите при помощи расчетов: **i)** формулу соединения **B**;  
**ii)** формулу газа **C** и элементы **X**, **Y** и **Z**. (4)

b) Нарисуйте плоскостную структурную формулу вещества **A**. (1)

c) Определите при помощи расчетов формулу соединения **G** и элемент **V**. (2,5)

d) Напишите формулы соединений **D**, **E**, **F**, **H**, **I** и **J**, а также определите элемент **W**. (3,5)

e) Напишите уравнения реакций: **i) B + C → A + D**, **ii) E + F → G + H**,  
**iii) H + C → E**, **iv) G + I → A + B + J**. (2) **13 6**

4. Инфракрасная спектроскопия – один из лучших методов определения функциональных групп органических веществ. В инфракрасной спектроскопии волновое число (и энергия) колебания связи A–B рассчитывается по формуле:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

где  $c$  – скорость света,  $k$  – силовая постоянная межатомной связи и  $\mu$  – приведенная масса атомов, образующих соответствующую связь:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

В таблице приведены значения волновых чисел ( $\text{см}^{-1}$ ), соответствующие валентным колебаниям характерных связей (N–H, C–O, C=O, C–Cl и O–H) для представителей восьми классов органических соединений. В число представителей данных классов веществ входят: эфир, первичный спирт, вторичный амин, карбоновая кислота, кетон, сложный эфир, первичный амид, хлорид карбоновой кислоты. Все молекулы содержат только одну или две состоящие из трех атомов неразветвленные углеродные цепи.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
3292	1792 917	1716 3568	1662 3366	1119	1715	3650 1063	1739 1188

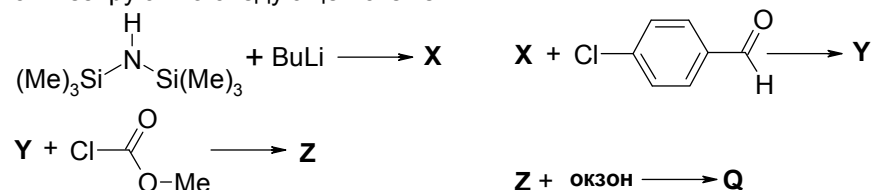
- a) Нарисуйте графические структурные формулы соответствующих веществ и напишите их систематические названия (8 шт.). (6,4)
- b) Расположите связи N–H, C–O, C=O, C–Cl в порядке увеличения значений волновых чисел их валентных колебаний. Для оценивания значений колебания рассчитайте приведенную массу атомов, образующих соответствующую связь. Предположите, что силовые постоянные одинарных связей примерно одинаковы, а силовые постоянные двойных связей больше, чем силовые постоянные одинарных. (1,4)
- c) По приведенным значениям волновых чисел определите, каким веществам они соответствуют, учитывая, что колебанию связи O–H соответствует наибольшее значение волнового числа. Характерное волновое число колебания связи может немного изменяться в зависимости от вещества. (3,2) **11 б**

5. Кубан ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ) с плотностью  $1,29 \text{ г/см}^3$  – самый тяжелый углеводород. При сгорании единицы объема кубана выделяется в 1,58 раза больше энергии, чем при сгорании единицы объема ароматического соединения стирола ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ) ( $0,909 \text{ г/см}^3$ ); в 1,80 раз больше энергии, чем при сгорании единицы объема октана ( $0,703 \text{ г/см}^3$ ) и в 6,06 раз больше энергии, чем при сгорании единицы объема жидкого водорода ( $0,070 \text{ г/см}^3$ ).

- a) Рассчитайте, сколько энергии ( $\text{кДж/дм}^3$ ) выделяется при сгорании  $\text{H}_2$ , если энтальпии образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  составляют, соответственно,  $\Delta_f H(\text{CO}_2) = -393,9 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta_f H(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -250,0 \text{ кДж/моль}$ . (5)

- b) Рассчитайте энтальпии сгорания и энтальпии образования для кубана и стирола ( $\text{кДж/моль}$ ). (5)
- c) Объясните, почему энтальпии образования кубана и стирола различаются. (1) **11 б**

6. Соединение **Q** ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$ ) является примером довольно нетипичного вещества, в котором обладающий обычно нуклеофильными свойствами азот выступает в роли электрофила, поскольку располагающиеся около него электроотрицательные группы значительно уменьшают электронную плотность. Вещество **Q** реагирует, например, с аминогруппами аминокислот, в результате чего получают биоактивные соединения гидразина. Вещество **Q** синтезируют по следующей схеме:



О синтезе известно следующее. В реакции  $\text{X} \rightarrow \text{Y}$  степень окисления альдегидного углерода остается неизменной. Триметилсилильные группы уходят из исходного вещества в два этапа. Для проведения реакций  $\text{X} \rightarrow \text{Y}$  и  $\text{Y} \rightarrow \text{Z}$  нужен катализатор  $\text{TiCl}_4$ . В продукте **Q** содержится два цикла, один из которых сильно напряжен. Азот в соединении **Q** выступает в роли электрофила. Окзон – окислительный реагент.

- a) Напишите структурные формулы веществ **X-Z** и **Q**. (4)
- b) Напишите возможный механизм реакции  $\text{Y} \rightarrow \text{Z}$  и поясните его. (2)
- c) Обозначьте хиральный(ые) центр(ы) в соединении **Q**. Подвергнутся ли они изменениям, если бы метилат калия прореагировал с соединением **Q** по атому азота? (1) **7 б**

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.

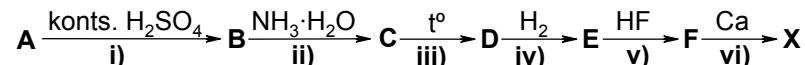
Для очищения загрязненной ртутью поверхности недостаточно просто собрать металл, поверхность нужно химически демеркуризировать. Для этого можно использовать подкисленный соляной кислотой раствор  $\text{KMnO}_4$  (vi) – выделяющееся простое вещество **C** реагирует с металлом **Hg** (vii). На загрязненную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

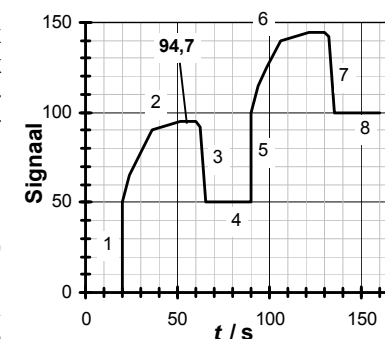


Сырьевое вещество **A** является смешанным оксидом (%O) = 15,2) с формулой  $a\mathbf{E} \cdot b\mathbf{D}$ , где  $a$  и  $b$  – целые числа. Степень окисления элемента **X** в оксиде **D** в 1,5 раза больше, чем в бинарных веществах **E** и **F**. Элемент **X** находится в составе бинарного катиона 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



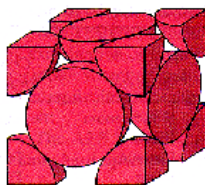
исходного вещества использовали пары  $\text{XCl}_4$ , молекулы которого на первом этапе быстро прикрепляются к исследуемой поверхности. Далее следует насыщение поверхности хлоридом. Оксид образуется, когда в систему впускают пары  $\text{H}_2\text{O}$ . В промежуточных этапах система очищается от остаточных 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 молекул 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:

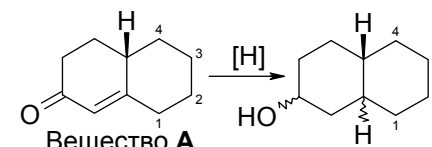
$$\log\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{0,434\Delta_r H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \text{ где } R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

- 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**