



3406

**ИНСЕРВИЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ
2016-2017**

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Санкт-Петербург

Дата 25.03.17

Вариант 03

1. Квасцы – кристаллогидраты двойных сульфатов, содержащие трех- (K_2^{3+}) и однозарядные (K^+) катионы металлов. В качестве однозарядного катиона могут выступать, например, катионы щелочных металлов, трехзарядный катион, обычно – алюминий, хром или железо.

В квасцах гидратная вода может составлять значительную часть от общей массы соли, так, например, прокаливание хромкалиевых квасцов приводит к потере 43,29% массы.

Получаются квасцы смешением горячих эквимоллярных растворов, соответствующих сульфатом, с последующим охлаждением, однако существуют и другие способы получения, например, хромкалиевые квасцы можно получить путем восстановления бихромата калия этиловым спиртом в кислой среде.

Навеску вещества X массой 3,480г поместили в колбу, содержащую 100г сернокислого раствора бихромата калия, в котором массовая доля соли составляла 4,410%, а массовая доля кислоты 4,900%. После полного растворения вещества X, к полученному раствору по каплям добавляли раствор нитрата бария, до прекращения выпадения осадка, содержащего только одну соль. Осадок отфильтровали и высушили, его масса составила 18,640г. Анализ фильтрата показал присутствие в нем только нитрат-анионов.

Установить формулу вещества X, а также определить массу хромкалиевых квасцов, которую можно получить из неизрасходованного в реакции бихромата калия. Известно, что вещество X имеет формулу $K_2X_2O_7$.

(20 баллов)

2. Одной из особенностей серы является ее удивительная способность к катенации, то есть к образованию достаточно длинных гомоядерных цепей, состоящих из атомов серы. Эта особенность приводит к появлению огромного количества соединений, содержащих цепочки из атомов серы: субгалогениды, двухосновные полигионовые кислоты, полисульфаны и другие подобные им вещества.



		Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева										VIII																																																																																																												
		VI		VII		VIII		IX		X		XI																																																																																																												
		O		F		Ne		Ar		Kr		Xe																																																																																																												
I	1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Ba	56 La	57 Ce	58 Pr	59 Nd	60 Pm	61 Sm	62 Eu	63 Gd	64 Tb	65 Dy	66 Ho	67 Er	68 Tm	69 Yb	70 Lu	71 Hf	72 Ta	73 W	74 Re	75 Os	76 Ir	77 Pt	78 Au	79 Hg	80 Tl	81 Pb	82 Bi	83 Po	84 At	85 Rn	86 Fr	87 Ra	88 Ac	89 Th	90 Pa	91 U	92 Np	93 Pu	94 Am	95 Cm	96 Bk	97 Cf	98 Es	99 Fm	100 Md	101 No	102 Lr	103 Rf	104 Db	105 Sg	106 Bh	107 Hs	108 Mt	109 Ds	110 Rg	111 Cn	112 Nh	113 Fl	114 Lv	115 Ts	116 Og	117 Uue	118 Uuq	119 Uub	120 Uuq

Ионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Ряд активности металлов / электрический ряд напряжений

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Sb Bi Cu Hg Ag Pd Pt Au

↑ активность металлов уменьшается

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

Ионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

P — растворимое (больше 10 г на 1000 г воды) M — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)
 H — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды) — — вещество разлагается водой или не существует

Так, при взаимодействии растворенного в воде сернистого газа с сероводородом образуется смесь кислот, называемая жидкостью Вакенродера. Соль (А) одной из этих кислот можно получить при взаимодействии суспензии диоксида марганца с водным раствором диоксида серы (реакция 1). Соль (В) второй кислоты можно получить при взаимодействии тиосульфата натрия с иодом (реакция 2). Если тиосульфат окислить более сильным окислителем, например, перекисью водорода, то образуется соль (С) третьей кислоты, при этом образуется также эквивалентное количество более известной серосодержащей соли Д (реакция 3).

Эти кислоты можно получить и другими способами. Например, вещество Е (основной продукт взаимодействия серы с хлором) взаимодействуя с гидросульфитом так же образует соль С (реакция 4).

Ниже приведены некоторые данные элементного анализа неизвестных соединений:

Вещество	А	В	С	Д	Е
$\omega(S), \%$	29,77	47,41	40,34	22,54	47,41
$\omega(O), \%$	44,65	Нет данных	40,34	Нет данных	0

Определите зашифрованные вещества (А-Е) и нарисуйте их структурные формулы соответствующих кислород-содержащих кислот. Определите формальные степен окисления серы в этих соединениях.

1. Напишите уравнения описанных реакций 1-4.
2. Предложите формулы еще трех кислот, которые могут входить в состав жидкости Вакенродера.
3. Жидкость Вакенродера при стоянии достаточно быстро мутнеет, а при нагревании из нее выделяется газ. Напишите уравнение реакции, объясняющее эти эффекты.
4. Где находит применение реакция 2?

(20 баллов)

3. Ион меди(II) способен образовывать комплексы с галогенид-ионами и донорными растворителями, такими как вода, метанол, ацетонитрил и т.д., причем наиболее стабильные комплексы меди(II) характеризуются координационным числом от 4 до 6. Была изучена кинетика образования тетрахлорокомплексов $CuCl_4^{2-}$ меди(II) при реакции трихлорокомплексов $CuCl_3^-$ с хлорид-ионами в растворах двух растворителей, ацетонитрил и вода:



Выявлено, что скорость данной реакции следующим образом зависит от концентрации хлорид-ионов в растворе ацетонитрила:



Скорость реакции, моль/(л*с)	Концентрация хлорид-ионов, моль/л
5.5	0.01
12.1	0.02
50.3	0.05
89.3	0.1

В воде, скорость реакции составляет 3 моль/(л*с) и не зависит от концентрации хлорид-ионов.

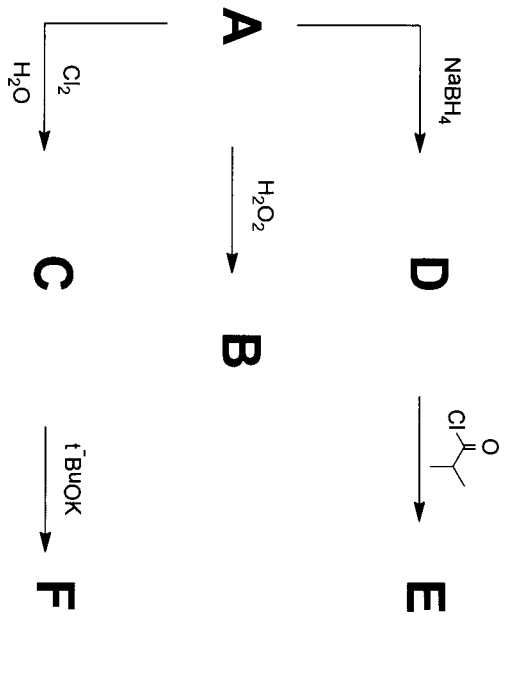
1. Определите порядок указанной реакции по хлорид-иону в водном растворе и в растворе ацетонитрила и определите общий порядок реакции.
2. Исходя из порядка реакции по хлорид-иону предложите механизм указанной реакции в водном растворе и в растворе ацетонитрила и объясните различия в кинетике данной реакции в двух растворителях.
3. Предложите структуру реагентов, продуктов и интермедиатов, содержащих ион меди(II), участвующих в реакциях замещения.

(20 баллов)

4. По данным элементного анализа вещество А содержит 81.79% углерода, и 6.10% водорода, по массе, а соединение В, образующееся при реакции А с перекисью водорода 72.96% углерода, и 5.44% водорода, по массе. При взаимодействии 26.432 мг соединения А с избытком хлорной воды, с выходом 80% было получено вещество С массой 35.0496 мг. Восстановление вещества А боргидридом натрия, приводит к образованию вещества Д массовая доля углерода, в котором составляет 80.56%, а водорода 7.51%. При сжигании вещества Д в избытке кислорода образуется только углекислый газ и вода. При нагревании соединения С с избытком *трет*-бутоксид калия и последующей обработкой водой, образуется соединение Е, которое реагирует с металлическим натрием в соотношении 1:1. Известно, что соединение Е имеет запах роз, а вещество В не проявляет кислотных свойств.

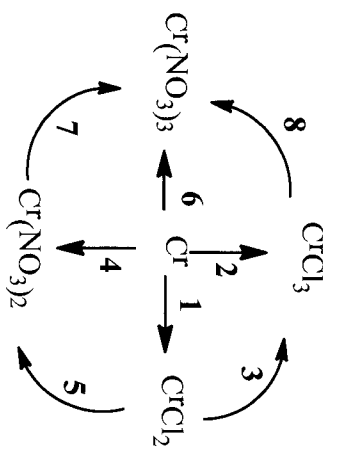
Установите структурные формулы соединений А-Е удовлетворяющих условиям задачи, напишите уравнения реакций.

(20 баллов)



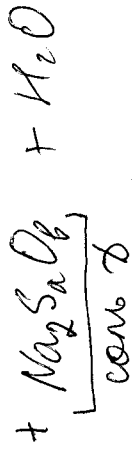
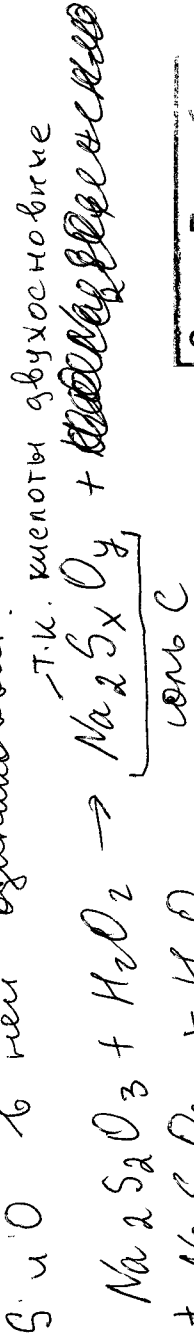
5. В приведенной схеме цифрами обозначены химические реакции. Каждой цифре отвечает только одно превращение (одна химическая реакция). Напишите уравнения всех реакций, указанных на схеме, и укажите условия их проведения.

(20 баллов)



Задача №2
 Рассмотрим сначала соль C, что процент содержащий S и O в ней одинаковый.

①



Санкт-Петербургский
 государственный
 университет

Процент содержащий S можно посчитать
 сдвинувшись обратно:

$$\frac{32x}{46 + 32x + 16y} = 0,4034 \quad (1)$$

НО процент кислорода в этом соединении также равен 0,4034, и его атомально можно посчитать

$$\frac{16y}{46 + 32x + 16y} = 0,4034 \quad (2)$$

Приравняем (1) и (2)

$$\frac{32x}{46 + 32x + 16y} = \frac{16y}{46 + 32x + 16y}$$

$$16y(46 + 32x + 16y) = 32x(46 + 32x + 16y)$$

$y = 2x$

Подставим вместо y $2x$ в уравнение 1.

$$\frac{32x}{46 + 32x + 32x} = 0,4034$$

$$32x = 18,5564 + 25,876x$$

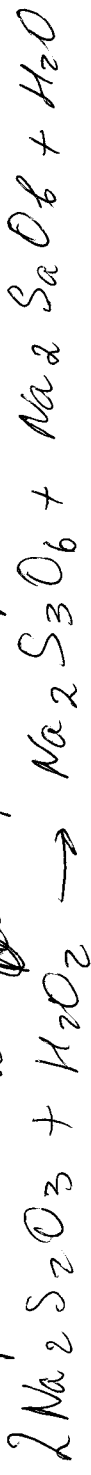
$x = 3$

Аналогично находим число атомов кислорода в соли C.

$y = 6$, а y . соль C — $Na_2S_3O_6$

у этого можно считать баланс о составе противоположных зарядов — они имеют $2H^+$, nSx , $6Ox$, заменив обычно стрелку на этих зарядов H_2SnO_6 ✓

Встречая к ~~первой~~ реакции



Конс D составляет 22.154% веса, т.е.

$$\frac{32 \cdot a}{32 \cdot X + 46 + 16 \cdot b} = 0,2254 \quad (2)$$

число b ~~не~~ максимум b предел: ~~не~~
 $3 \leq b \leq 7$ (т.к. вода состоит из H₂O₃, H₂SO, H₂S₂O₇, H₂SO₄)

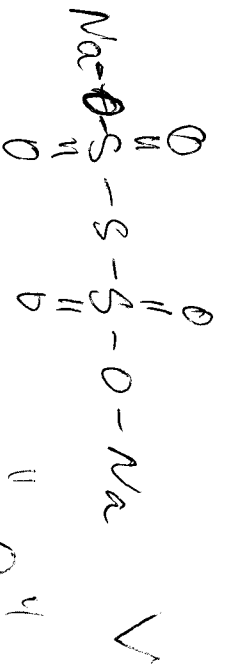
Максимум гарантирован (было)

Максимум гарантирован $a = 1, b = 4$

A. pH конс D Na₂SO₄

Анализ не выполняется правильно берется

D и C



C.O. вода + b C.O. вода + 5 + O⁴



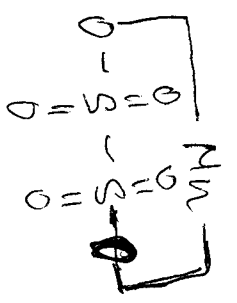
(т.к. ~~не~~ правильно берется
 количество воды (H₂SO₆)
 эм. формула.

$$\frac{32 \cdot X}{55 + 96 + 32X} = 0,22977$$

$$\text{32X} = 44,9527 + 9,5264X$$

$$X = 2.$$

Конс A - MnS₂O₆ ✓



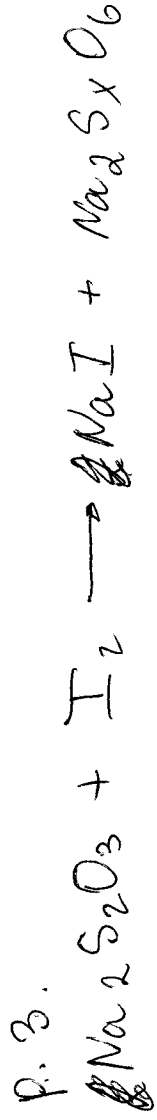
C.O. вода + 5

упрощение p(2)



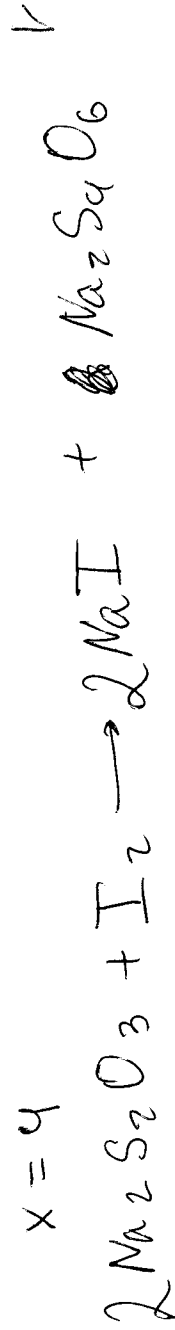
Турчобек.

3

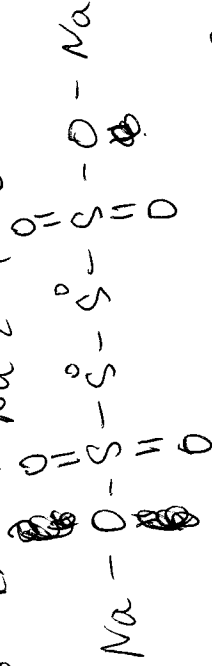


$$\frac{32 \cdot x}{46 + 32 \cdot x + 96} = 0,4741$$

$$x = 4$$



конс B $- Na_2S_4O_6$

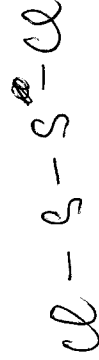


c.o. ceph + S u D. \checkmark

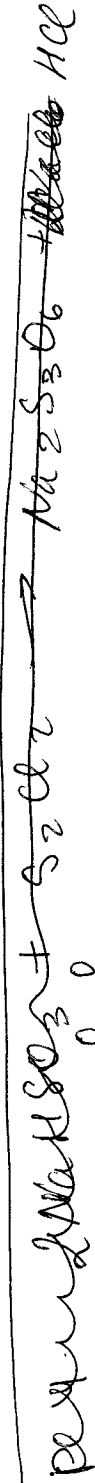


$$\frac{32 \cdot x}{35,5 \cdot y + 32 \cdot x} = 47,41$$

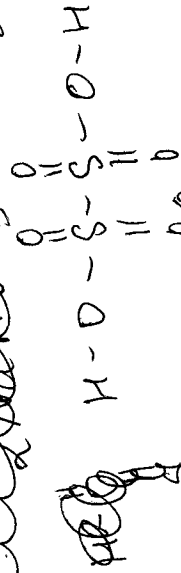
Математиклардан $x = 2 ; y = 2$
 Бундан S_2Cl_2



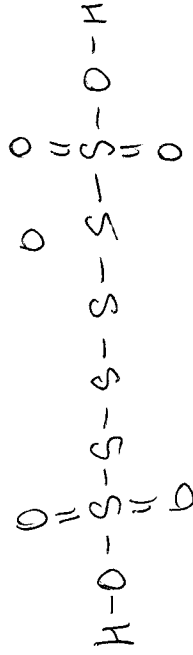
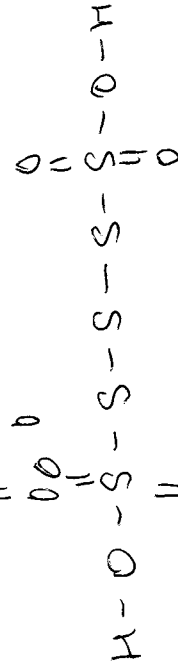
c.o. ceph + I.



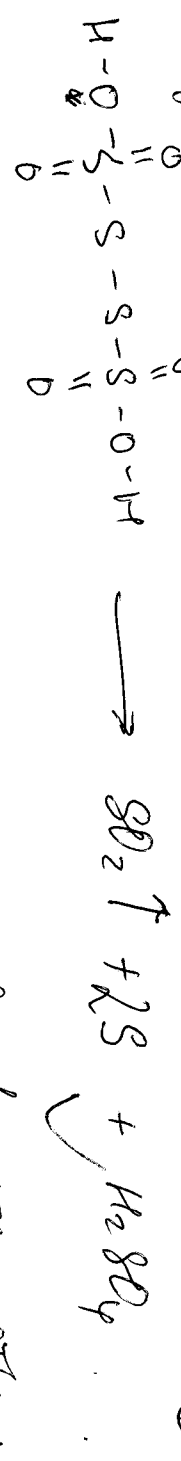
2)



\checkmark

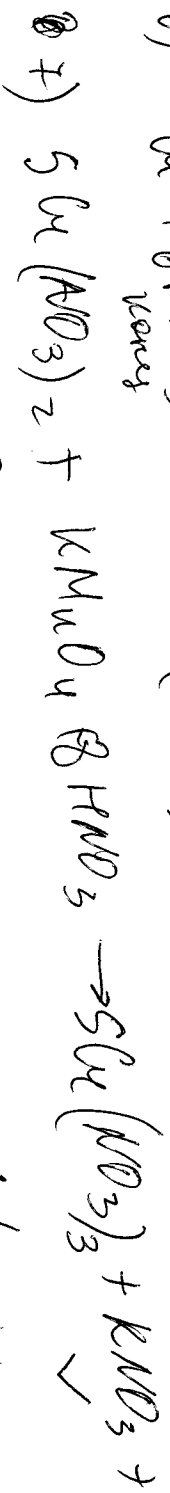
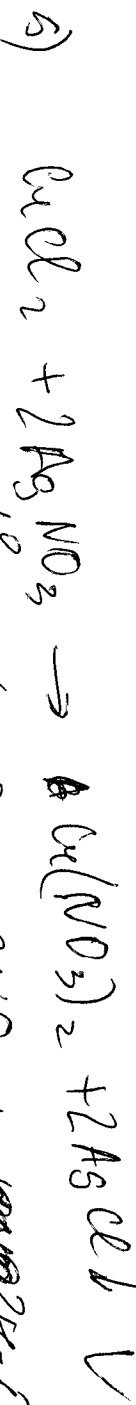
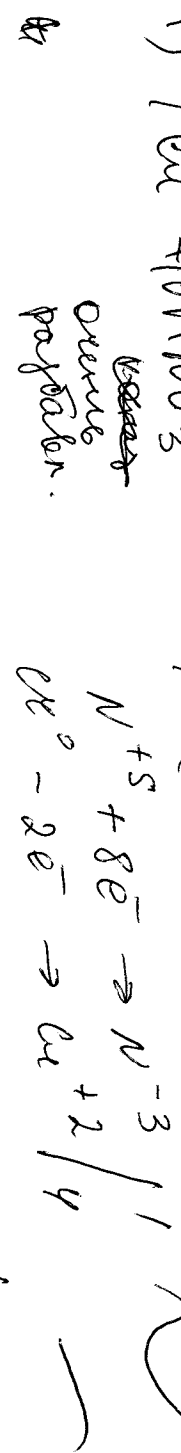
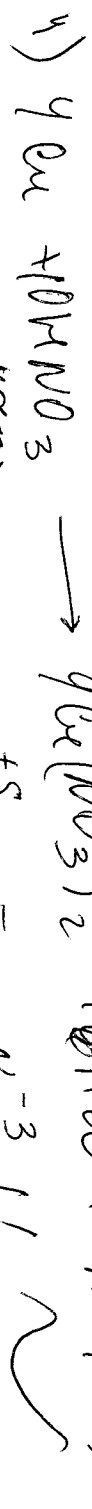
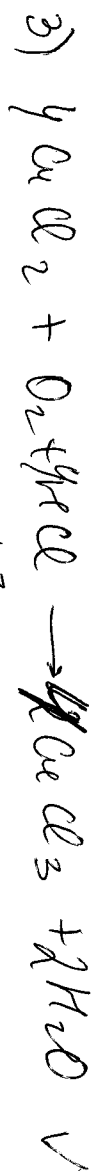
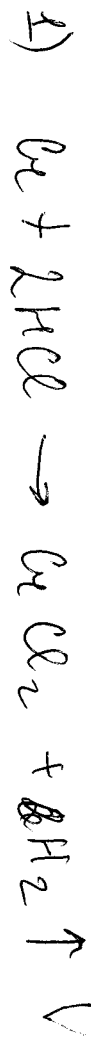


3) Mixture of T, K, Cl, Br, I, S, O, H, N, C, H, O. $\text{SO}_2 \uparrow + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$



4) P. 2 - mixture of phosphorus and oxygen to form phosphorus pentoxide.

Задача 15.



Задача 14.

1) CuCl_2 - 91,73% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - 6,10%

2) CuCl_2 - 72,96% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - 5,44%

3) CuCl_2 - 90,56% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - 7,51%

4) report a solution balance table CO_2 or H_2O and other things as C, H, O.

Исходные

Тетра с молекулярной формулой

(5)

макс. $C_9H_8O_2$

$$T.E. \quad a : b : c = \frac{80,56}{12} ; \frac{7,51}{1,00755} ; \frac{100 - (75,51 + 80,56)}{16} \approx$$

$\approx 9 : 10 : 1$

Формула бензола C_6H_6 - $C_9H_{10}O$

д-нормальное эфир А или ацетат

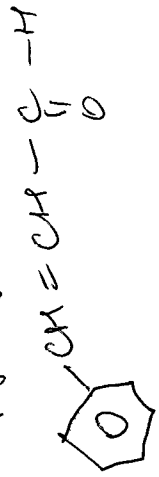
тоже только у C_6H_6O

$$A - C_9H_8O_2 \quad 81,79\% ; \frac{6,10\%}{1,00755} ; \frac{12,11}{16} = 9:8:1$$

$$a : b : c = \frac{81,79}{12,0108} ; \frac{6,10}{1,00755} ; \frac{12,11}{16} \quad A - \text{нормальное бензола}$$

Сход по составу с А - нормальное бензола

Скрытая формула $C_9H_8O_2$



3-формилфурен - 1-анол

Бензол B - составом с C_9H_8O

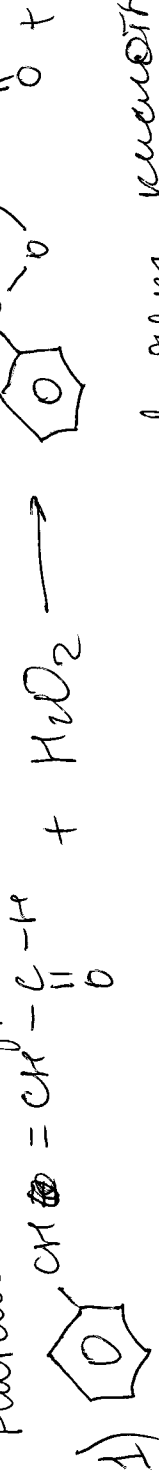
составит тоже только $C_9H_8O_2$

$$\text{Анализаторно } B - C_9H_8O_2 \quad 72,96\% ; \frac{5,44\%}{1,00755} ; \frac{7,1,6}{15,9994} = 4,5:4:1 =$$

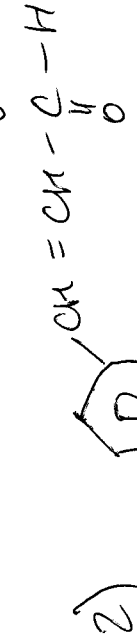
$$a : b : c = \frac{72,96}{12,0108} ; \frac{5,44}{1,00755} ; \frac{7,1,6}{15,9994}$$

$= 9 : 8 : 2$

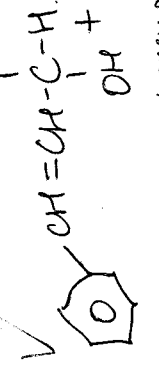
Нормальное упрощенное бензола 1, 2



(т.к. B не упрощенное бензола)



+ $NaBH_4$

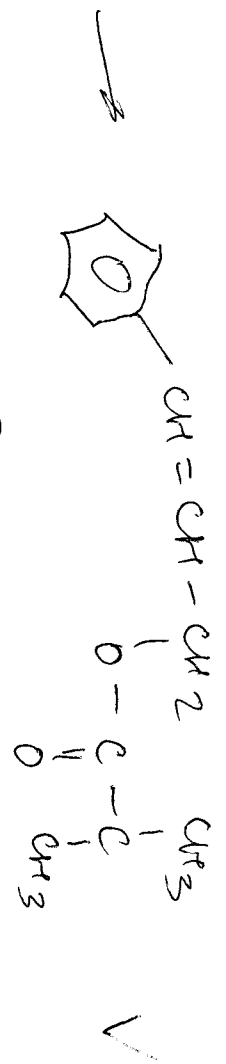
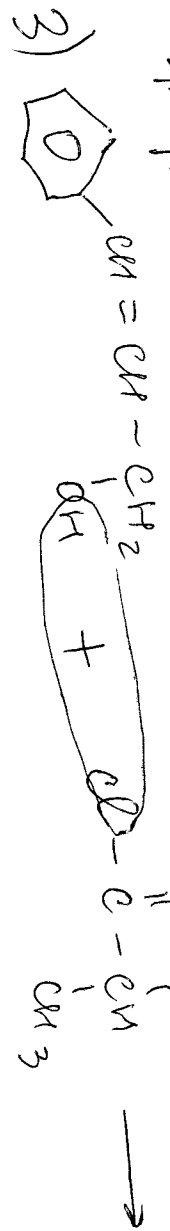


3-формилфурен - OH

бензол

E - wueem jaxax pax 1 jx E - awaxrewi (6)

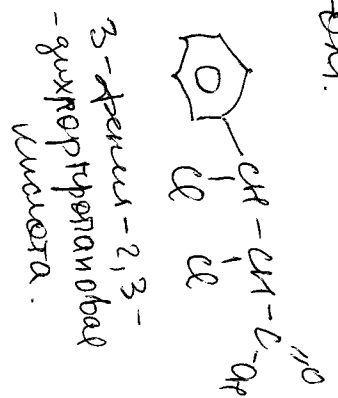
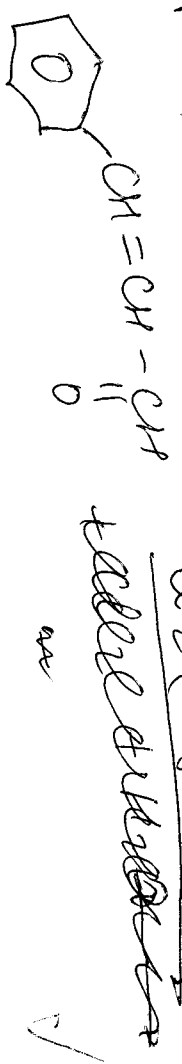
axup.



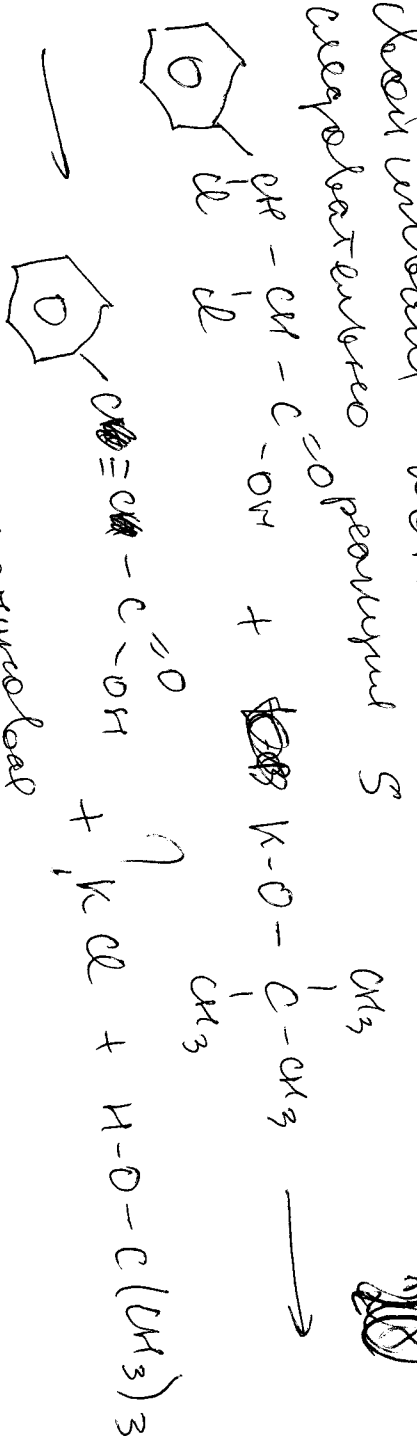
~~axup~~
3-feruxipoxen-2-onofewi axup 2,2-guxetux gexaxax wuxaxax.

4) ~~axup~~ Axgeruxu xexo awaxaxaxax

ax waxaxaxaxax wuxax wuxaxaxaxax axaxaxaxax axaxaxaxax.

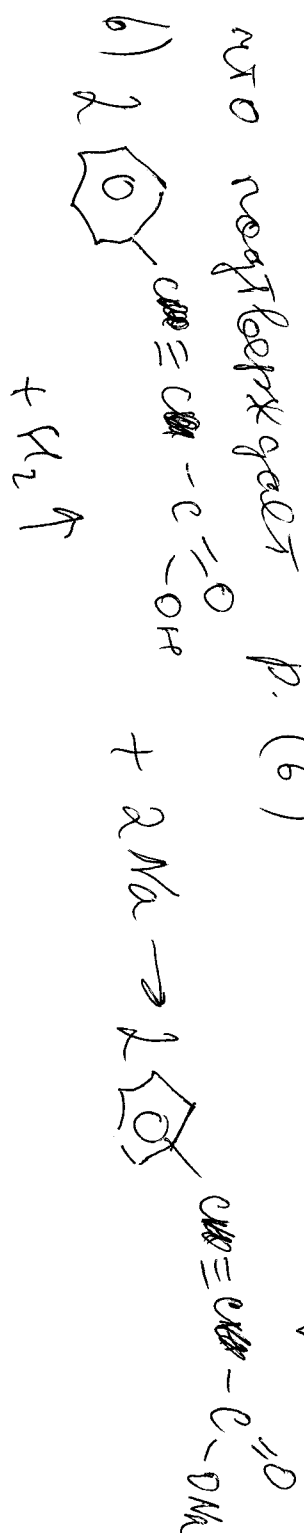


5) Tux-axaxaxax wuxax - axaxaxax xax wuxax wuxax wuxax



3-feruxipoxanaxaxaxaxax.

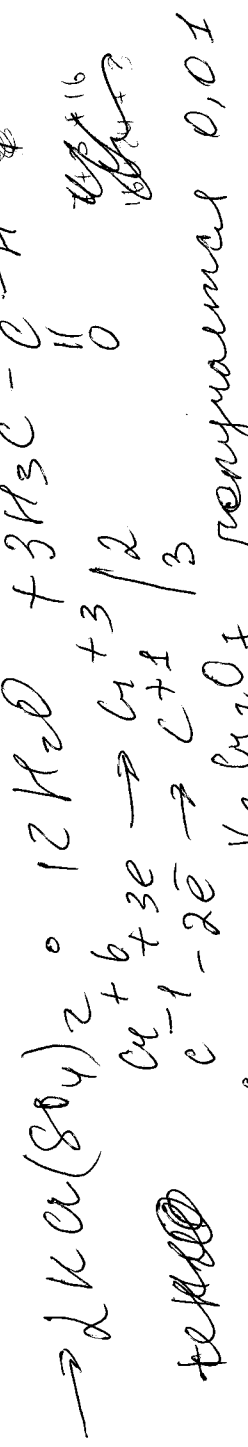
axax wuxaxaxaxax p. (6)



X = 12

8

Их. дозмышна хромонанебох к баароо
 $K_2Cr_2O_7 \cdot 12H_2O$?
 Карамеу р. 2.

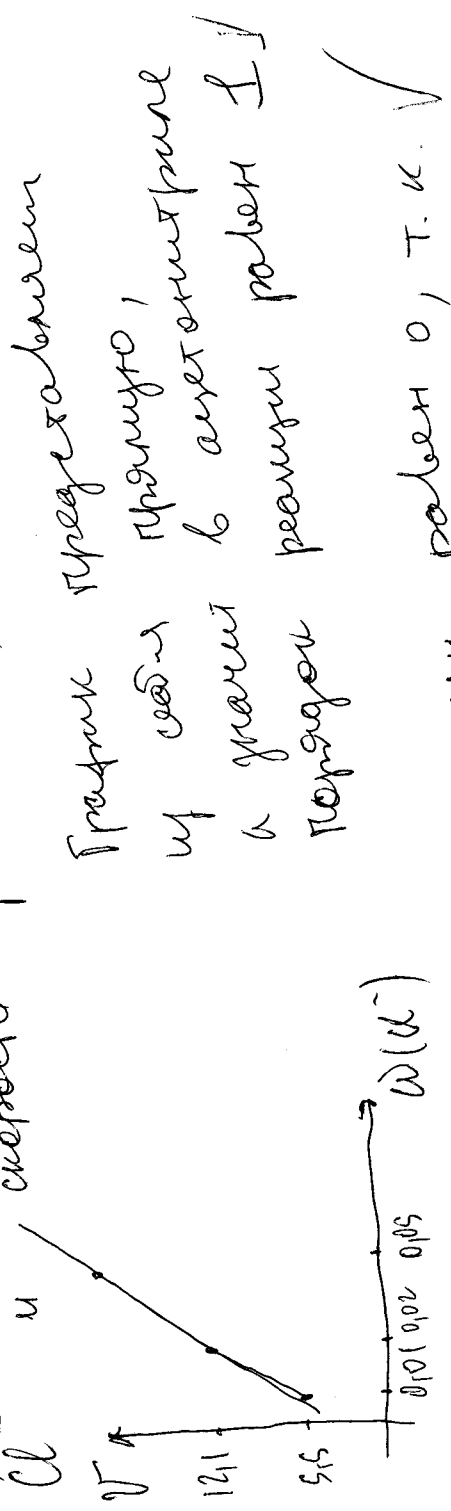


~~тех~~ $0,005$ монб $K_2Cr_2O_7$ $K_2Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
 монб ~~калы~~ масса $\frac{m(K_2Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)}{m(K_2Cr_2O_7)}$

хромонанебох к баароо: $m(K_2Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) =$
 $= M(K_2Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) \cdot 0,01 \text{ монб} = 2,83 \text{ г} / 5$

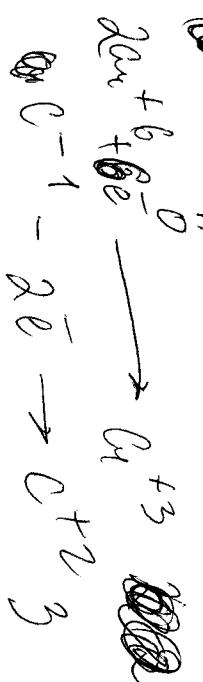
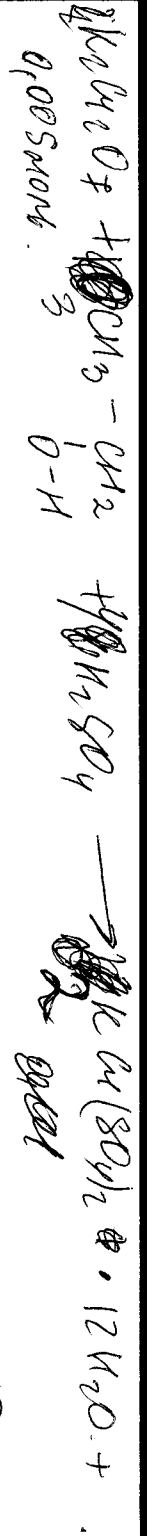
жагара N 3.
 Построуму Графитик жалумеуеуи концентратуи

Cl⁻ и сиректу $\frac{m}{V}$ асетонитруне.



В роге $\frac{m}{V}$ концентратуи $\frac{m}{V}$ асетонитруне, $\frac{m}{V}$ асетонитруне, $\frac{m}{V}$ асетонитруне

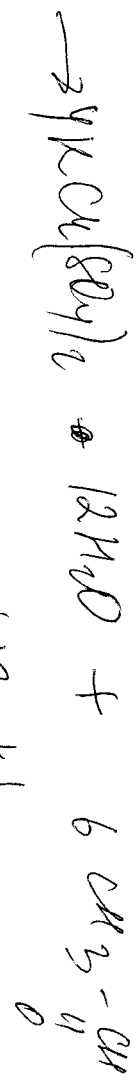
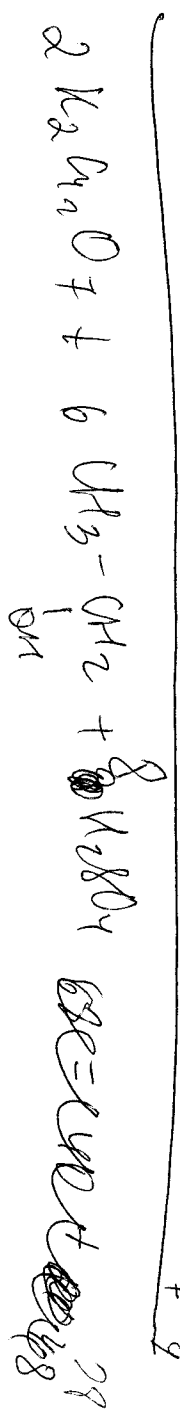
15



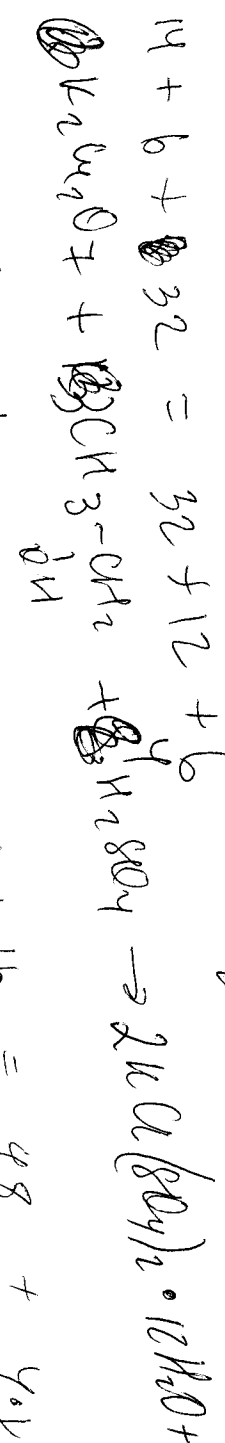
$$7 + 3 + 3 \cdot 16 = 16 + 24$$

$$7 + 16 + = 16 + 12$$

$$8 = 48 +$$



$$14 + 6 + 3 \cdot 2 = 32 + 12 + 6$$



$$6 \cdot X + 6 + 16 = 48 + 4 \cdot X$$

$$2X = 26 \quad 18 + 8 =$$

$$X = 13$$

$$X = 7 + 16 + 16 = 39$$

$n: k: l = \frac{80.86\%}{12.0108} : \frac{7.51\%}{1.00795} : \frac{11.93}{15.9994} = 6.72 : 7.45 : 0.746$
 $\approx 9:10:1$

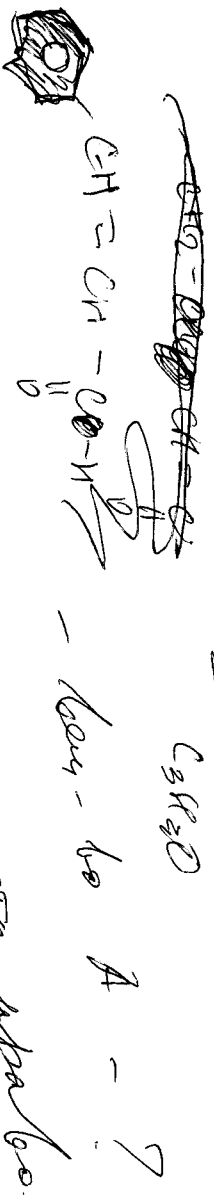
Formula $C_9H_{10}O$

α -hydroxy ketone or β -keto ester. A. reaction $NaBH_4$

A pin, b normal α ~~beta~~ β -keto ester C, O, H .

$n: k: l = \frac{81.79\%}{12.0108} : \frac{6.10\%}{1.00795} : \frac{12.11\%}{15.9994} = 6.79 : 6.05 : 0.758$
 $\approx 9:8:1$

Bay - ko α A - C_9H_8O ,
 ketone β ketone β ketone



3-pentanone - 2-oxo

$n: k: l = \frac{72.86\%}{12.0108} : \frac{5.14\%}{1.00795} : \frac{21.6}{15.9994} = 6.06 : 5.09 : 1.35$
 $\approx 4:5:1$

no α β ketone β ketone to $9:10:1$

