

Σ=54

614



ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ

2016-2017

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Санкт-Петербург

Дата 25.03.2017

Вариант 03

1. Квасцы - кристаллогидраты двойных сульфатов, содержащие трех- (K2+) 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 хромокалиевых 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, хромокалиевые 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 хромокалиевых квасцов, которую можно получить из неизрасходованного в реакции бихромата калия. Известно, что вещество X имеет формулу K4Э2Oy.

(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 политионовые кислоты, полисульфаны и другие подобные им вещества.



Periodic table showing elements I-VIII with their atomic numbers and names.

Table of elements from Ce (58) to Th (90) and Pa (91), including names and atomic numbers.

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

Table showing the solubility of acids, salts, and bases in water across various elements.

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 сульфид-ион, называющийся 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
ω (S), %	29,77	47,41	40,34	22,54	47,41
ω (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.

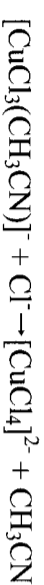
1. Напишите уравнения описанных реакций 1-4.
2. Предложите формулы еще трех кислот, которые могут входить в состав жидкости Вакенродера.
3. Жидкость Вакенродера при стоянии достаточно быстро мутнеет, а при нагревании из нее выделяется газ. Напишите уравнение реакции, объясняющее эти эффекты.
4. Где находит 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 тетрагалоароматических CuCl_4^{2-} меди(II) при реакции трихлороароматических 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.

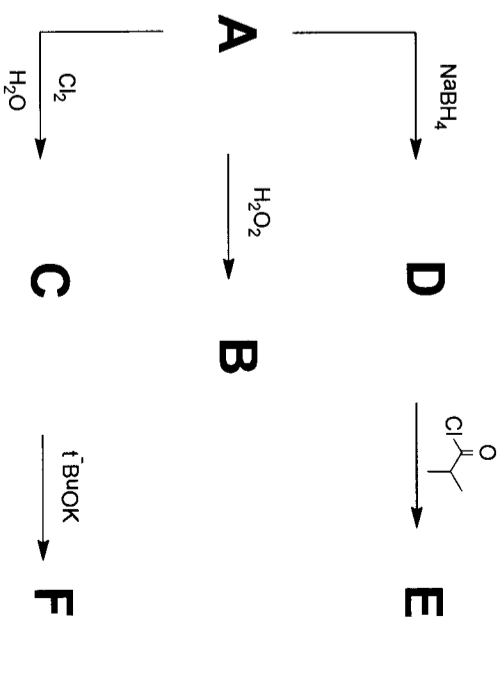
1. Определите порядок указанной реакции по хлорид-иону в водном растворе и в растворе ацетонитрила и определите общий порядок реакции.
2. Исходя из порядка реакции по хлорид-иону предложите механизм указанной реакции в водном растворе и в растворе ацетонитрила и объясните различия в кинетике данной реакции 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 F, которое реагирует с металлическим натрием в соотношении 1:1. Известно, что соединение E имеет запах роз, а вещество В не проявляет кислотных свойств.

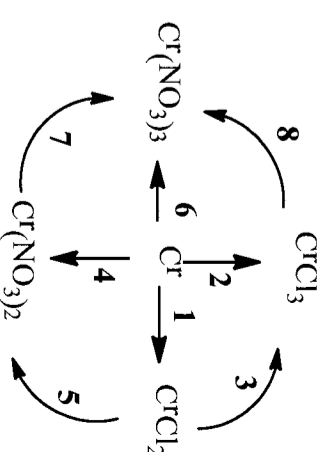
Установите структурные формулы соединений А-Ф удовлетворяющих условию задачи, напишите уравнения реакций.

(20 баллов)

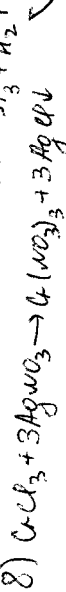
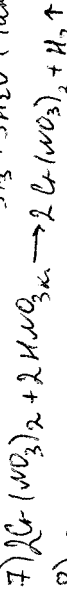
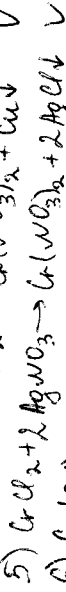
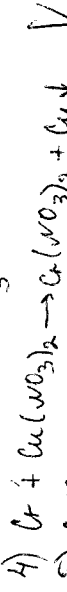
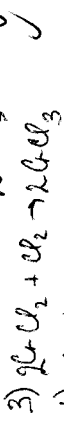
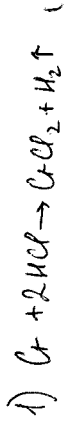


5. В приведенной схеме цифрами обозначены химические реакции. Каждой цифре отвечает только одно превращение (одна химическая реакция). Напишите уравнения всех реакций, указанных на схеме, и укажите условия их проведения.

(20 баллов)



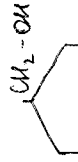
№: 5.



11

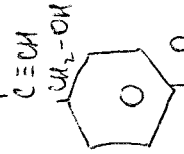
№: 4.

Вещество: А -

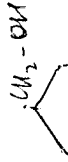


ацетиленбензиловый спирт

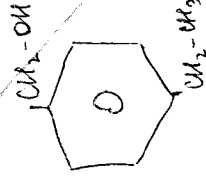
В -



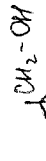
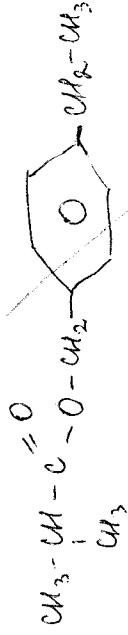
С -



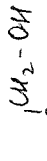
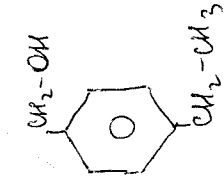
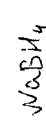
Д -



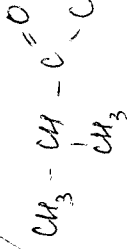
Е -



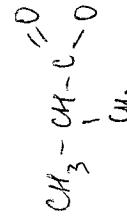
→



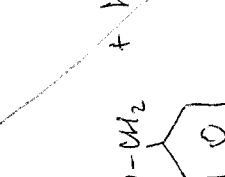
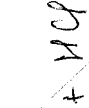
+



→



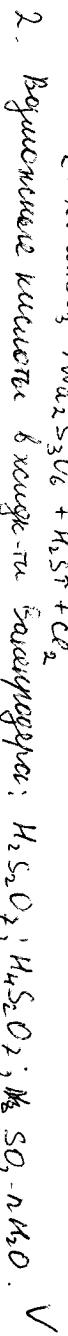
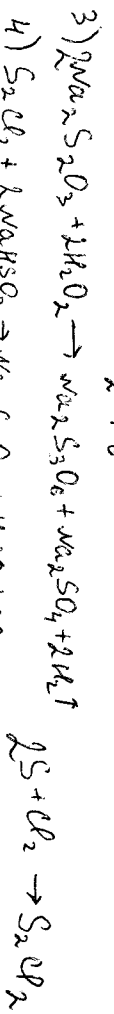
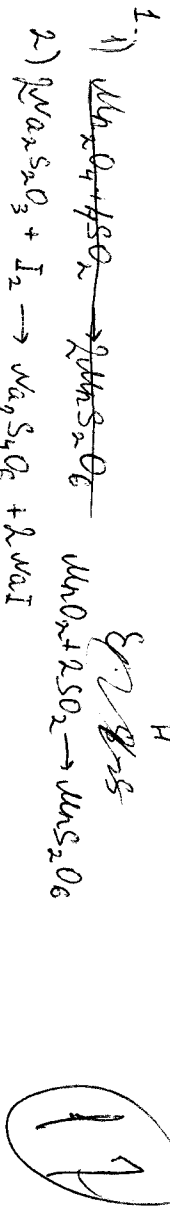
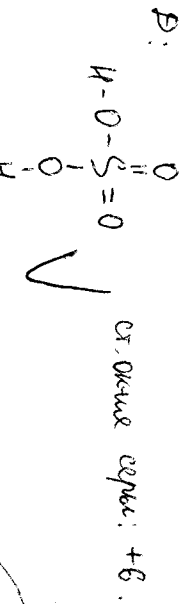
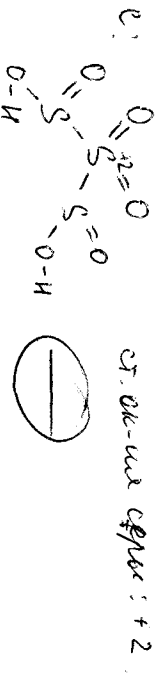
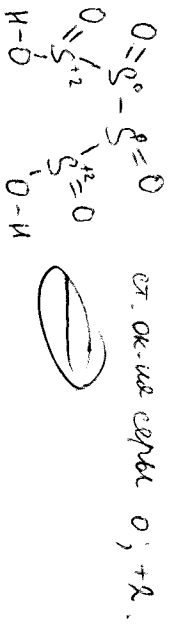
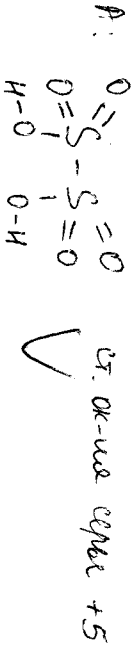
+



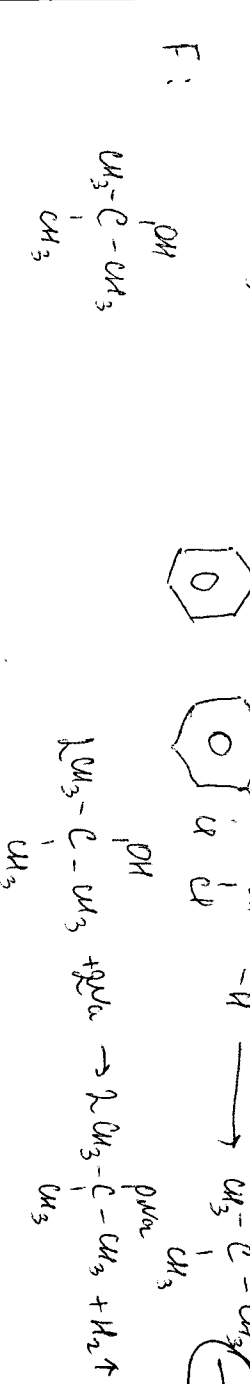
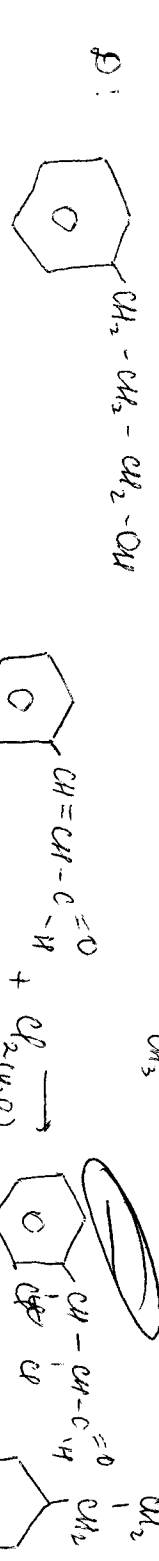
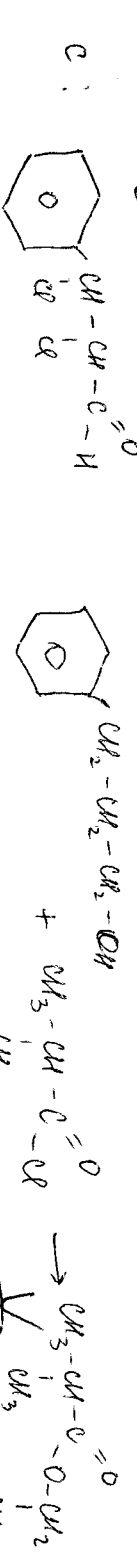
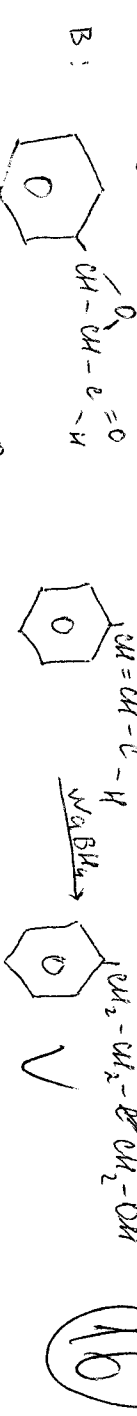
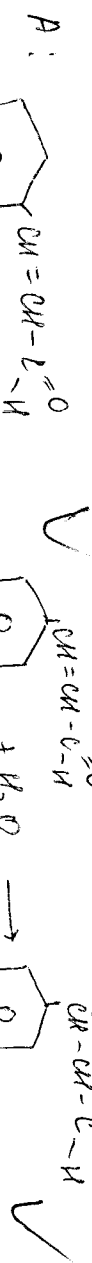
Begebenheit:

- A: $MnSO_4$ ✓
- B: $Mn_2S_4O_6$ ✓
- C: $Mn_2S_3O_6$ ✓
- D: Mn_2SO_4 ✓
- E: S_2Cl_2 ✓

Степень окисления марганца:

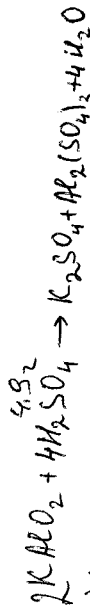


или



УСТОБИК

Бергестро X - $KAlO_2$ ✓ w.I.



$$V(KAlO_2) = \frac{3,482}{987 \text{ ммоль}} = 0,0355 \text{ ммоль}$$

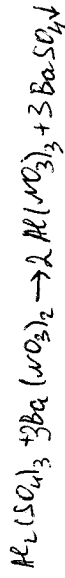
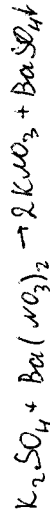
$$V(H_2SO_4) = 0,07 \text{ ммоль} \quad m(H_2SO_4) = 6,96 \text{ г}$$

$$V(H_2SO_4) = 0,05 \text{ ммоль}$$

$$V(KAlO_2) = 0,025 \text{ ммоль}$$

$$m(KAlO_2) = 2,45 \text{ г}$$

появил.



$$V(K_2SO_4) = V(Al_2(SO_4)_3) = 0,0125 \text{ ммоль}$$

