



4202

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- ( $K_3^{3+}$ ) 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 эквимольных 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 сернистого 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 фильтра 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  $K_3X_2O_{12}$ .

(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.



		Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева																																																																																																				
		II		III		IV		V		VI		VII		VIII																																																																																								
I	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15																																																																																							
I	H 1 водород	He 2 гелий	Li 3 литий	Be 4 бериллий	B 5 бор	C 6 углерод	N 7 азот	O 8 кислород	F 9 фтор	Ne 10 неон	Na 11 натрий	Mg 12 магний	Al 13 алюминий	Si 14 кремний	P 15 фосфор	S 16 сера	Cl 17 хлор	Ar 18 аргон	K 19 калий	Ca 20 кальций	Sc 21 скандий	Ti 22 титан	V 23 ванадий	Cr 24 хром	Mn 25 марганец	Fe 26 железо	Co 27 кобальт	Ni 28 никель	Cu 29 медь	Zn 30 цинк	Ga 31 галлий	Ge 32 германий	As 33 мышьяк	Se 34 селен	Br 35 бром	Kr 36 криптон	Rb 37 рубидий	Sr 38 стронций	Y 39 иттрий	Zr 40 цирконий	Nb 41 ниобий	Mo 42 молибден	Tc 43 технеций	Ru 44 рутений	Rh 45 родий	Pd 46 палладий	Ag 47 серебро	Cd 48 кадмий	In 49 индий	Sn 50 олово	Sb 51 сурьма	Te 52 теллур	I 53 йод	Xe 54 ксенон	Ba 56 барий	La 57 лантан	Ce 58 церий	Pr 59 празеодим	Nd 60 неодим	Pm 61 прометий	Sm 62 самарий	Eu 63 европий	Gd 64 гадолиний	Tb 65 тербий	Dy 66 диспрозий	Ho 67 гольмий	Er 68 эрбий	Tm 69 тулий	Yb 70 иттербий	Lu 71 лютеций	Hf 72 гафний	Ta 73 тантал	W 74 вольфрам	Re 75 рений	Os 76 осмий	Ir 77 иридий	Pt 78 платина	Au 79 золото	Hg 80 ртуть	Tl 81 таллий	Pb 82 свинец	Bi 83 висмут	Po 84 полоний	At 85 астат	Rn 86 радон	Fr 87 франций	Ra 88 радий	Ac 89 актиний	Th 90 тораий	Pa 91 протактиний	U 92 уран	Np 93 нептуний	Pu 94 плутоний	Am 95 америчий	Cm 96 курий	Bk 97 берклий	Cf 98 калifornий	Es 99 эйлштейний	Fm 100 фермий	Md 101 менделевий	No 102 нобеллий	Lr 103 лууренсий

Семейство	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
щелочные металлы	Li	Rb	K	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	La	Ce	Pr	Pu
щелочноземельные металлы												
переходные металлы												
металлоиды												
неметаллы												
галогены												
инертные газы												

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 <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	
OH <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
F <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S <sup>2-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>		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 сульфениди 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 тетрагидрокомплексов  $\text{CuCl}_4^{2-}$  меди(II) при реакции трихлорокомплексов  $\text{CuCl}_3^-$  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.

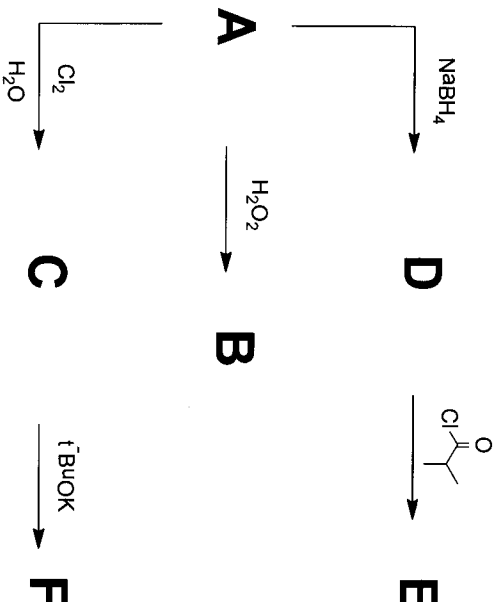
1. Определите порядок указанной реакции по хлорид-иону в водном растворе и в растворе ацетонитрила и определите общий порядок реакции.
2. Исходя из порядка реакции по хлорид-иону предложите механизм указанной реакции в водном растворе и в растворе ацетонитрила и объясните различия в кинетике данной реакции 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.

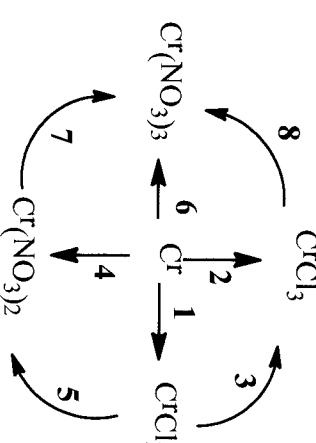
Установите структурные формулы соединений А-Е удовлетворяющих условию задачи, напишите уравнения реакций.

(20 баллов)

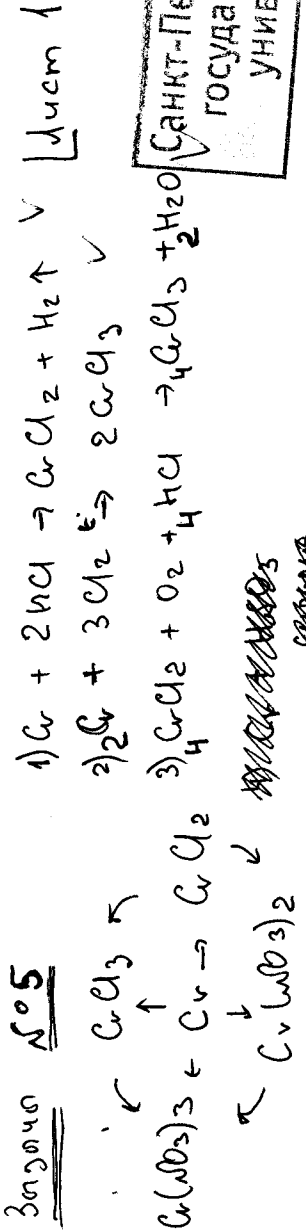


5. В приведенной схеме цифрами обозначены химические реакции. Каждой цифре отвечает только одно превращение (одна химическая реакция). Напишите уравнения всех реакций, указанных на схеме, и укажите условия их проведения.

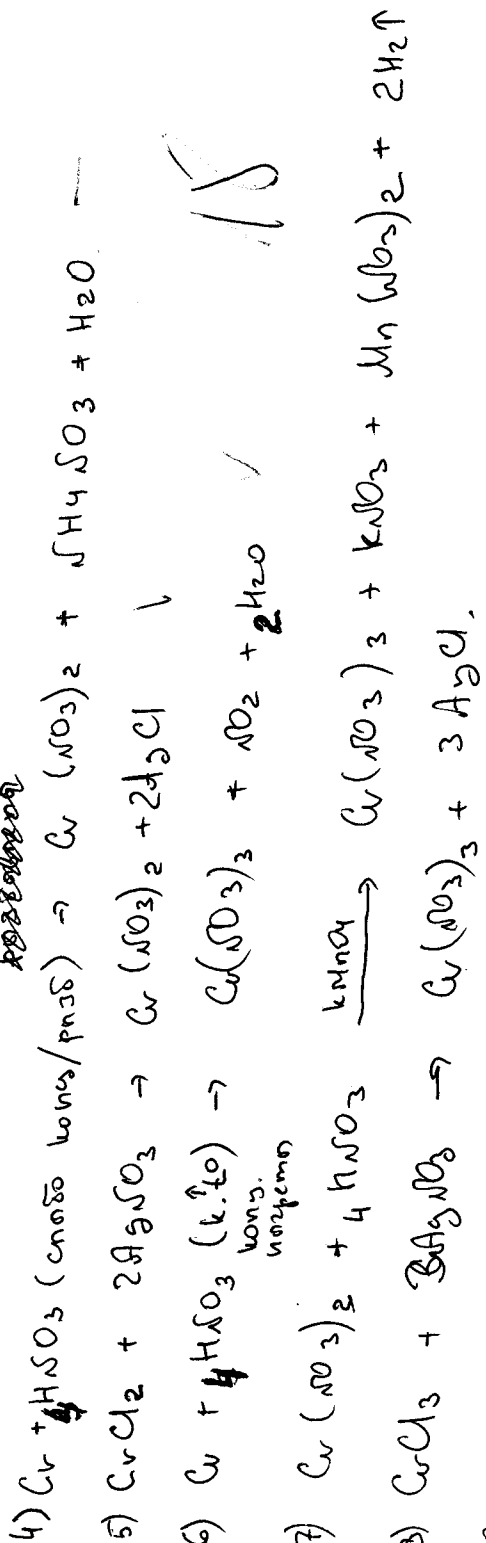
(20 баллов)



Задача №5



Санкт-Петербургский  
государственный  
университет



Задача №4

Д-ε | из уравнов загощи известны процентные соотношения [H] и [C].  
 А-В | весовая д, в, и р. Так-же известно, что при сжигании в-а  
 С-Е | " образуются только CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. ⇒ ~~всё~~ только пропанол, что  
 это вещество содержит в себе водород, кислород и серу.

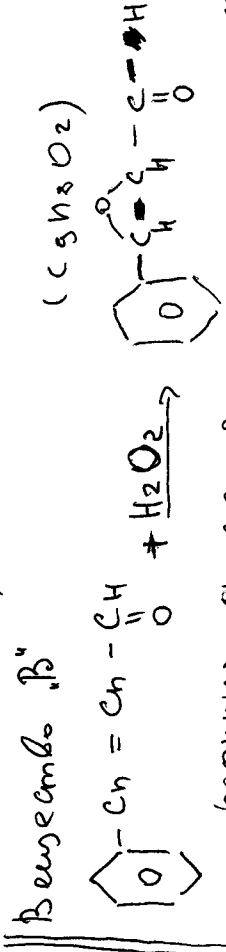
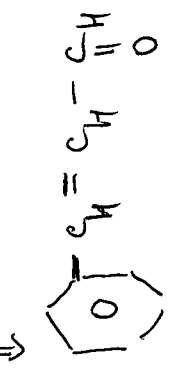
Составим таблицу процентного соотношения состава:

в-во	H	O	C	% [O]
A	6.1	12.11	81.99	100% - % [H] - % [C]
B	5.44	21.6	72.96	Бромно формилл в-в: д) в, в: CxHyOz.
D	7.51	11.93	80.56	X: Y: z ⇒ $\frac{81.79}{12} : \frac{6.1}{1} : \frac{12.11}{16}$ (1)

Вещество "Б"

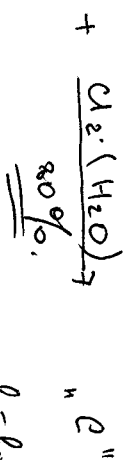
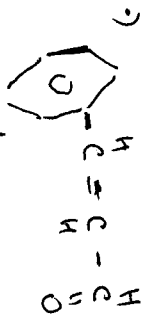
в-во	C	H	O
А	72.96	5.44	1.35
Б	80.56	7.51	11.93
В	81.79	6.1	12.11

Вещество А) C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O (скорее всего это петро производное бензола)  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O (пропанол)



прочие вещества (+10)  
~~.....~~

54. 3 H<sup>13</sup>C peaks for benzene A, B, D, and 3 H<sup>13</sup>C peaks for A, C, F.



0.60 t. m. 2C, 432 wt.

0.60 f' m. 35. 0496 wt.

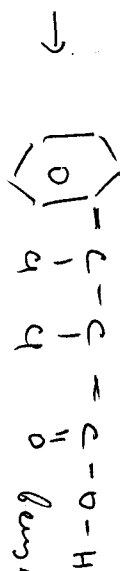
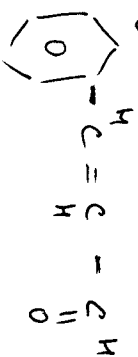
~~0.60 t. m. 2C, 432 wt.~~

$D(t) = m \frac{25 \cdot 432}{132 (9 \cdot 12 + 16)} = 0.2 \text{ mmol/mol.}$

содержит бензол и воду

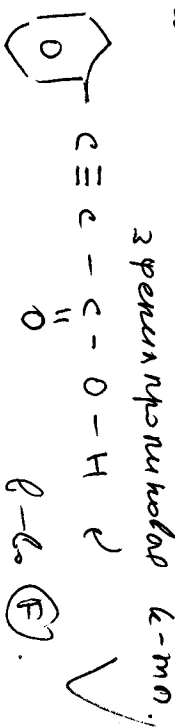
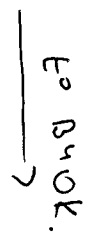
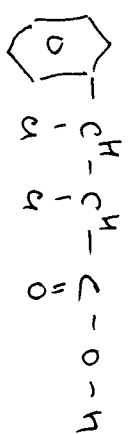
C: 35.0496 - 26.432  $\Rightarrow$  8.6176  $\Rightarrow$  10.7  $\Rightarrow$  0.15.  $\mu$ mol.

~~бензол~~ 0.15 - 0.2 = -0.05.  $\Rightarrow$  в бензоле 1 соединено с метилом C<sub>2</sub>.

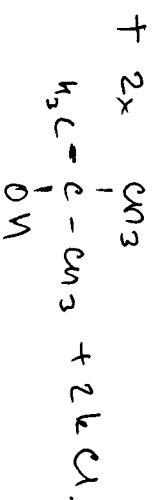
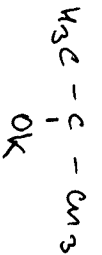


2,3 группа 3 пептиональные группы.

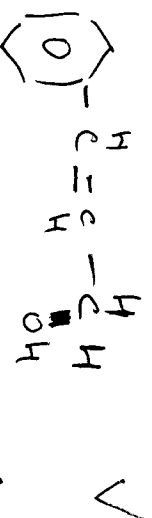
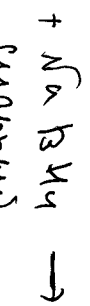
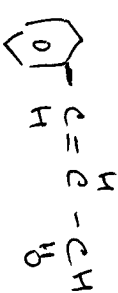
Насыщен. 4-еа F. (C  $\rightarrow$  F).



+ 2 C<sub>2</sub> (x2)



$\beta$ -C<sub>2</sub> D. (A  $\rightarrow$  D)



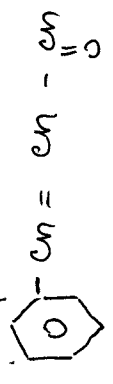
содержит бензол и воду

Насыщен. 0-1, 2. 4 бензоле 3 метила в бензоле, которое на 3 пептиональные, бензоле 2 метила в бензоле 2 метила

Умножить на 2

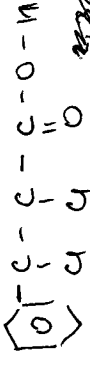


Угол  $\angle$  304  
 беззубо "d"



вещество "b"  
 не проявляет кислотных свойств.

в-во "c"

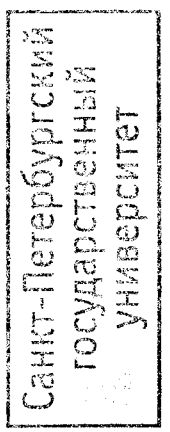


2,3 дихлор 3-фенилпропановая кислота

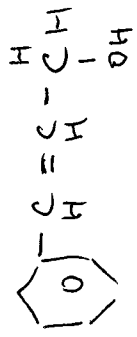
в-во "e"

Определить по углу, т.к. присоединенное вещество и соединено "b" не уместительно полностью. Скорее всего "e" - стирольный эфир

Лист 2.

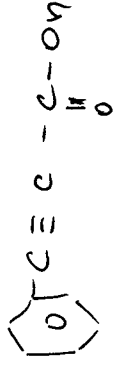


в-во "p"



3-фенилпропановый спирт

в-во "f"



3-фенилпропановая кислота

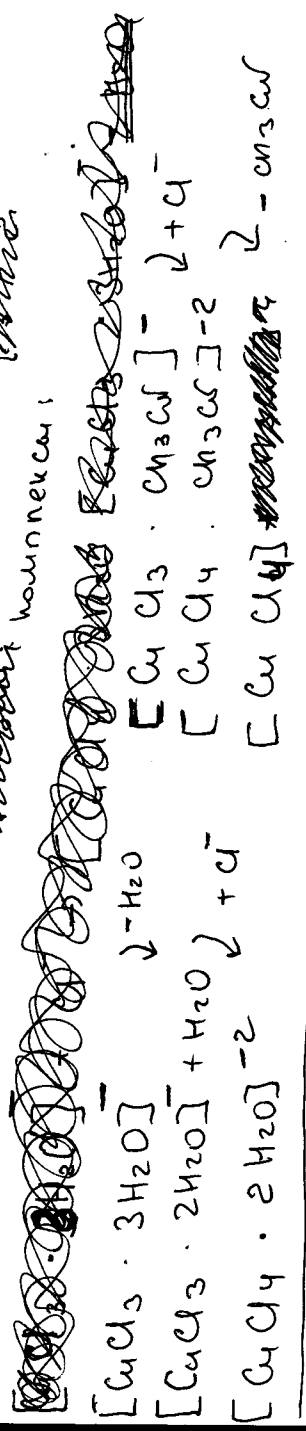
18

3044 503

к. число 4-6

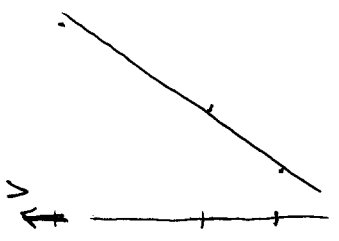
компоненты прикур и метил д. ~~РНК~~ РНК

Составлю предположение ~~предположить~~ ~~компоненты~~



возна спесе H2O

1) Для определения перегля р-ю. Составлю график спосредств концентрации



0.01 0.02 0.05 0.1 → k

Составлю предположение ~~предположить~~ ~~компоненты~~  
 можно использовать ~~использовать~~ ~~компоненты~~  
 в возна спесе концентрации р-ю где спесе CH3COCl  
возна спесе концентрации р-ю где спесе CH3COCl

в возна спесе концентрации р-ю где спесе CH3COCl = 1, возна спесе = 0.

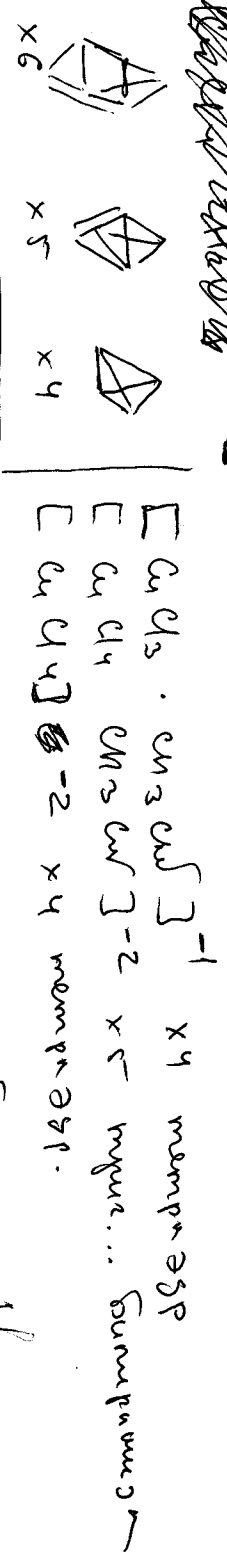
⊕ в H2O спесе концентрации р-ю  
 в CH3COCl концентрации р-ю

⊕ концентрации р-ю где спесе CH3COCl концентрации р-ю  
концентрации р-ю где спесе CH3COCl концентрации р-ю  
 4 → Тем концентрации р-ю где спесе CH3COCl концентрации р-ю

$\Delta$  мез энгочу  $\underline{\underline{S^3}}$   $[Cu Cl_3 \cdot 3H_2O]^{-1}$   $\xi$  кепуви октаэдр

~~...~~  $[Cu Cl_3 \cdot 2H_2O]^{-1}$   $\xi$   $u$ -мүрөтөрдөөлөрү  $\xi$  мүрөтүрүсү

~~...~~  $[Cu Cl_4 \cdot 2MeO]^{-2}$   $\xi$   $u$ -мүрөтүрүсү

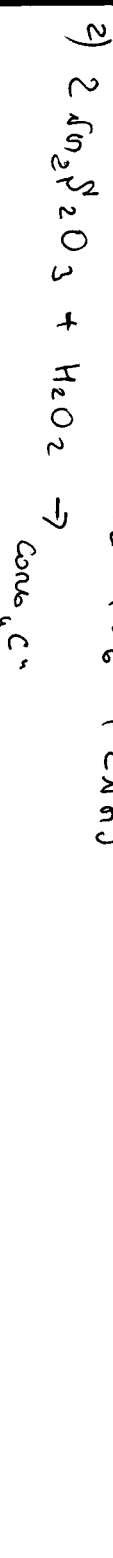
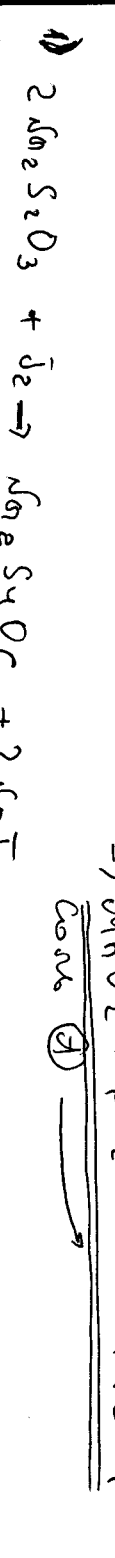


логналар чыгып - жогорку  $0$ , жапырактар гычындыктардын  
 чыгып түрүм логналары - жогорку  $1$ , жапырактар аякы гычындыктардын.  $\text{Hb}$

$3 \times 5 \times 4 \times 3 \Delta^{\circ} 2$  \* кепуви мүрөтүрүсү чыгып  $\Delta^{\circ}$  гычындыктардын  $[CH]$ ,  $0$   
 чыгып  $[CO]$  гычындыктардын  $0$  го  $7$ .

перкуван  $1-4$ .  $H_2 S H O x$ .  $r (2 + \dots 0 - \infty)$ .

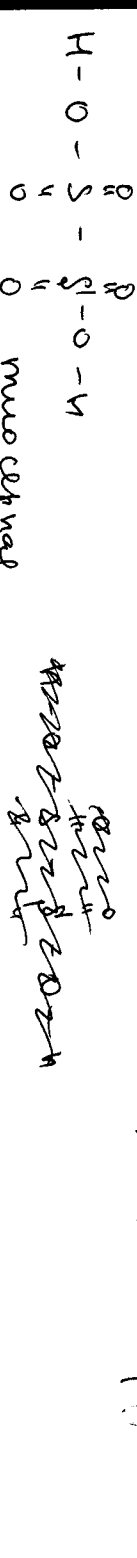
Чыгып  $\xi$  гычындыктардын  $\xi$  мүрөтүрүсү чыгып мүрөтүрүсү  
 Бөрүмүрөтүрүсү:  $M_2 S H O_6$  :



3) конс  $D$ .

4)  $\Delta^{\circ}$  консувалуу  $M^M$   $u$   $Cl$   $\Rightarrow S^1 Cl_2$  консувалуу кепуви.

~~...~~  $S^1 Cl_2$  ~~...~~  $S^1 Cl_2$  консувалуу кепуви.  $\text{Hb}$



$0$   $u$   $u$   $u$   $0$  консувалуу кепуви ( $4 \times S^1$ ).

$(R \times S^1)$  - Октаэдр мүрөтүрүсү.

$(10 \times S^1)$  - гычындыктардын мүрөтүрүсү.

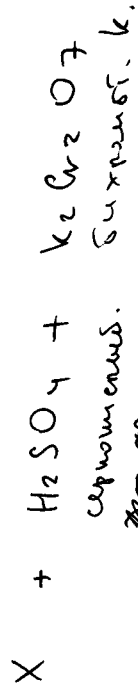
Вариант 3. Четовик.

30.09.10 | Кислоты.

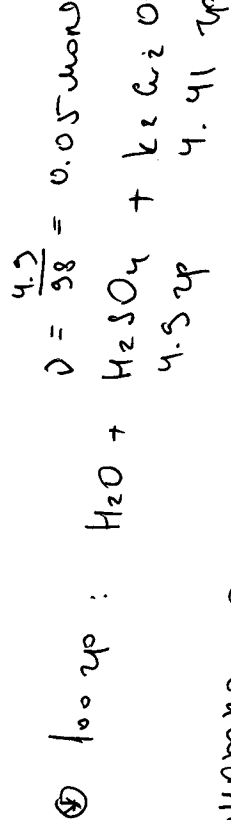
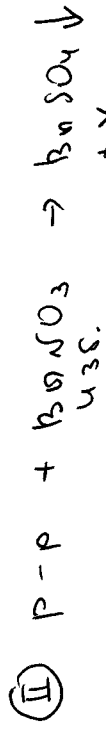
X - поваренная соль.

~~Вариант 3. Четовик~~

соединение H<sub>2</sub>O ≈ 43.25%  
вещества.

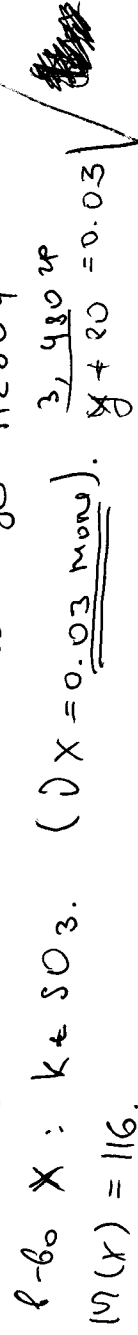


~~Вариант 3. Четовик~~



много замечания, что описать соединение хлоридом  
 0.05 моль (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 0.08 моль (BaSO<sub>4</sub>) = -0.03 моль!  
 Соединение незначительное моль SO<sub>4</sub> может называться  
 в легчайшем X.

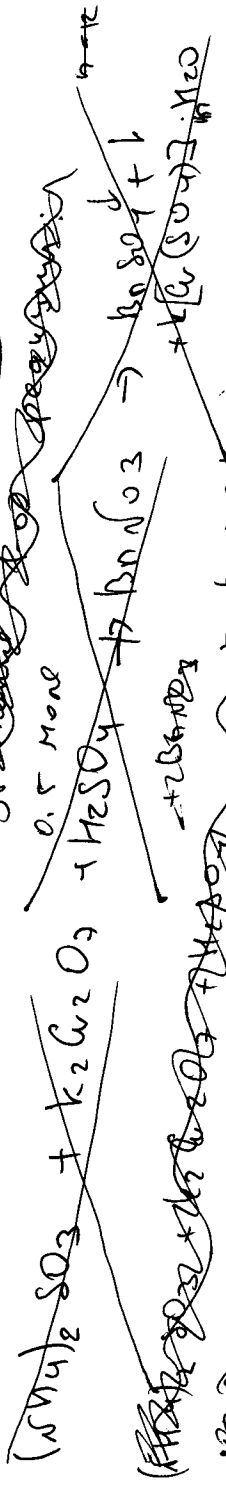
Каждое тело, в-в X это ~~каждое~~ селеновое соединение,  
 т.е. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> может означать до H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Много хлоридов K+, знавал его мажорную массу. 116 - 80 = 36 (SO<sub>3</sub>)  
 в модификации нем. возможны изменения.

Каждое тело K+ соединение в-во амина?  $\frac{36}{2} = 18$ .

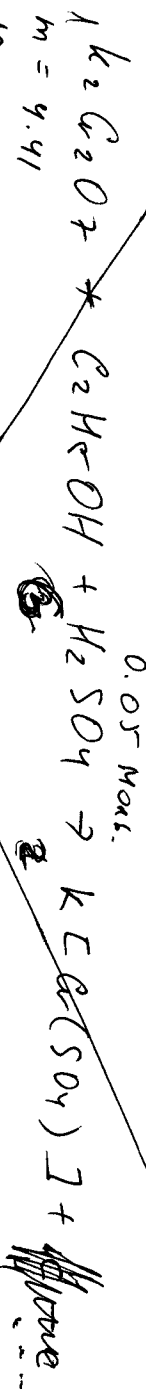
Соединение в-во X уменьш. по прыгу (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>



~~Вариант 3. Четовик~~

Bob Jones 2 hr

~~There are two unknowns. Balance the equation by inspection. Write the balanced equation.~~



0.05 Molar

~~$m = 9.41$~~

~~$M = 79 + 104 + 112 = 295$~~

~~$D(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7) = \frac{295}{1000} = 0.295$~~

~~$D \text{ unknown} / D \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_7 : \frac{0.05}{0.015} = 3.33$~~

99  
137

~~m.e. unknown  
Empirical formula, then  
Stoichiometric weights.~~