

8390

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПБГУ

2016-2017

заключительный этап

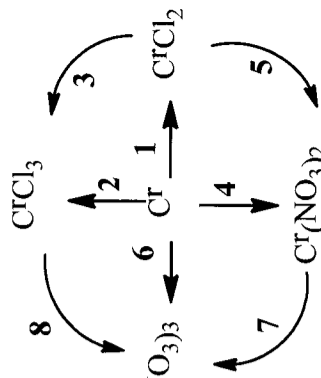
Предмет (комплекс предметов) Олимпиады ХИМИЯ (9 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Самара - Пензенская

Дата 25.03.2017

Вариант 03

1. 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)

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 полиотионовые кислоты, полисульфаны и другие подобные им вещества.

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 эквимольное количество более известной серосодержащей соли D (реакция 3).

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

Ниже приведены некоторые данные элементного анализа неизвестных соединений:

Вещество	A	B	C	D	E
ω(S), %	29,77	47,41	40,34	22,54	47,41
ω(O), %	44,65	Нет данных	40,34	Нет данных	0

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

		Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева																
		III		IV		V		VI		VII		VIII						
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV					
1	H	1	Li	3	Be	4	B	5	C	6	N	7	O	8	F	9	Ne	10
2	He	10	Ne	18	Ar	36	Kr	54	Xe	86	Rn	118						
3	Na	11	Mg	12	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17	Ar	18	K	19
4	K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27
5	Cu	29	Zn	30	Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	Br	35	Kr	36	Rb	37
6	Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45
7	Ag	47	Cd	48	In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54	Ba	56
8	Cs	55	Ba	56	La	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77
9	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86	Pt	78
10	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86				
11	Rg	111	Cn	112														

		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																								
58	Ce	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
140,1	140,9	149,9	144,2	[145]		150,4	150,4	151,9	151,9	157,3	157,3	158,9	162,5	162,5	164,9	164,9	167,3	167,3	168,9	168,9	173,0	173,0	174,9	174,9	174,9	
церий	празеодим	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрбий	иттербий	лютеций														
90	Th	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
232,0	231,0	238,0	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[251]	[252]	[252]	[257]	[257]	[258]	[258]	[259]	[259]	[262]	[262]	[262]	[262]	[262]	[262]	[262]	[262]	[262]
торий	протактиний	уран	нептуний	плутоний	америдий	курий	берклий	калifornий	эйнштейний	фермий	менделевий	нобелий	лоуренсий													

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	NH4+	K+	Na+	Ag+	Ba2+	Ca2+	Mg2+	Mn2+	Zn2+	Ni2+	Pb2+	Cu2+	Hg2+	Fe2+	Fe3+	Al3+	Cr3+
OH-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO3-	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
Cl-	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
I-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S2-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO32-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO42-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CO32-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SiO32-	H	-	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
PO43-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH3COO-	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

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

(20 баллов)

3. Квасцы – кристаллогидраты двойных сульфатов, содержащие трех- (K^{3+}) и однозарядные (K^{1+}) 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 эквивалентных 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 $K_2x_2O_y$.

(20 баллов)

4. В химической лаборатории был проведен следующий ряд превращений. *Бурый железняк* прокалили в токе *водного газа*. Твердый остаток обработали горячей *кремневой спиртовой водой*, а затем разбавленным раствором *каустической соды*. Раствор отфильтровали, твердое вещество прокалили с небольшим количеством *древесного угля*. Полученный твердый продукт растворили в крепком *соляном спирте*. Напишите уравнения описанных химических реакций.

(20 баллов)

5. Для определения количественного состава смеси магнетита и гематита были проведены следующие опыты:

А) Три навески смеси массой по 1.50 г растворили в соляной кислоте, раствор выпарили, а осадок прокалили. Масса полученного сухого остатка составила 2.04, 2.03, 2.04 г (для каждой из проб).

Б) Три навески смеси массой по 1.50 г растворили в концентрированной азотной кислоте, добавили избыток концентрированного раствора едкого натра, осадок отфильтровали и прокалили при 400 °С. Масса остатка составила 1.44, 1.43, 1.42 г.

В) Три навески смеси массой по 1.50 г растворили в концентрированной азотной кислоте, добавили избыток водного раствора аммиака, осадок отфильтровали и прокалили при 900 °С. Масса остатка составила 1.53, 1.54, 1.54 г.

Определите состав исходной смеси в массовых долях.

(20 баллов)



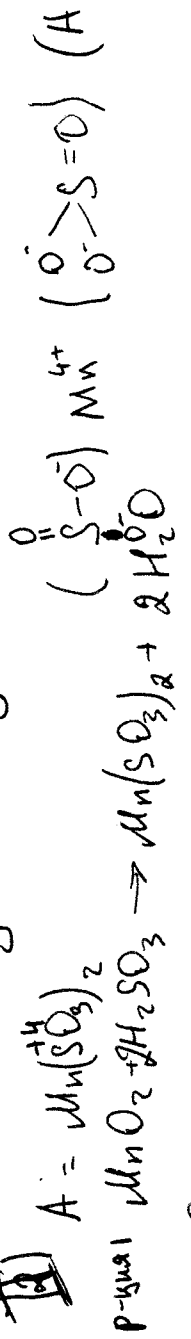
I

Санкт-Петербургский
государственный
университет

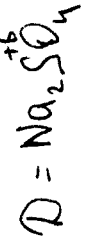
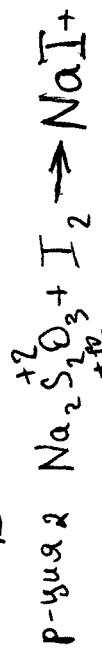
- 1) $Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2 \uparrow$ ✓
- 2) $2Cr + 6HCl(конц) \xrightarrow{t} 2CrCl_3 + 3H_2 \uparrow$ ✓
- 3) $3CrCl_2 + 2H_2SO_4(конц) \rightarrow 2CrCl_3 + CrSO_4 + 2H_2O + SO_2 \uparrow$ ✓
- 4) $Cr + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cr(NO_3)_2 + Cu \downarrow$ ✓
- 5) $CrCl_2 + 2AgNO_3 \rightarrow Cr(NO_3)_2 + 2AgCl \downarrow$ ✓
- 6) $Cr + 6HNO_3(раз) \xrightarrow{t} Cr(NO_3)_3 + 3NO_2 \uparrow + 3H_2O$ ✓
- 7) $Cr(NO_3)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Cr(NO_3)_3 + NO_2 \uparrow + H_2O$ ✓
- 8) $CrCl_3 + 3AgNO_3 \rightarrow 3AgCl \downarrow + Cr(NO_3)_3$ ✓

17

II



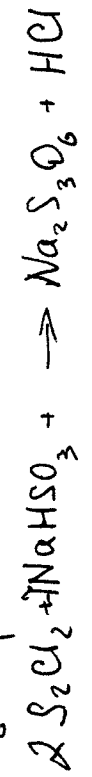
B =



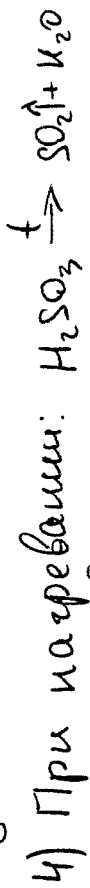
$P-группа$ 3



$P-группа$ 4

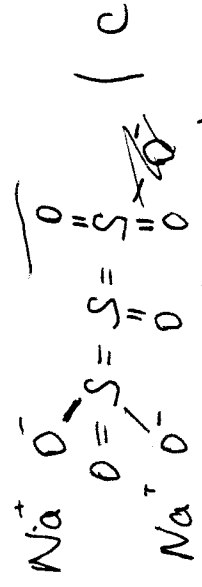


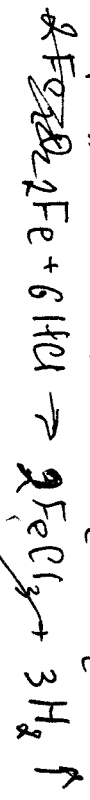
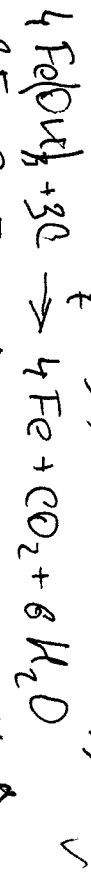
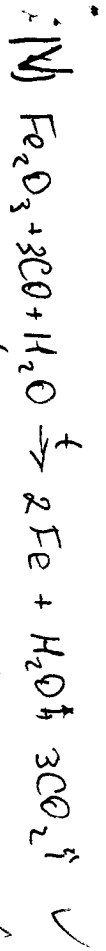
3) $H_2S_2O_6$; $H_2S_4O_7$; $H_2S_5O_8$ также могут быть в "окислота"



5) Реакция ~~потом~~ ^{N²} применяемая в конч-ном анализе (т.н. йодометрия) для определения марганца, конч-ва ионов Cu^{2+} в p -ре ($Cu^{2+} + 2I^- \rightarrow CuI_2 + I_2 \downarrow$, затем титровать I_2 индикатор - крахмал)

S





III

Если бы оставалось хотя бы чуть-чуть $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не выраско-
 бавшего, но оставалось бы какое-нибудь количество $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,
 значит все их нет \Rightarrow все железо расшло \Rightarrow 0 г.

$\text{В } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 4,92 } \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ моль}$

$\text{В } \text{осадке } 18,64 \text{ г } \text{BaSO}_4 \text{ (т.к. 1 моль осадка) } = 0,08 \text{ моль}$
 $0,03 \text{ моль } \text{SO}_4^{2-} \text{ "привнесено"}$

Значит, "привнесено" 0,03 X.

Поэтому X имеет форму $\text{K}_x\text{S}_y\text{O}_z$

В работе находится 0,015 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. У нас выражение

\Rightarrow "остаток" "группы" ~~$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$~~ $2\text{Cr}^{+6} + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{+3}$; значит,

некоторые атомы "отдают" электроны другим атомам ~~каждый~~
 6 атомов, ~~у~~ $\text{K}_x\text{S}_y\text{O}_z$ отдают столько же.

Значит, если пара атомов, то два в ст. ок. +3

Если три, то два в ст. ок. +4.

$\text{Kt}_x (\text{SO}_3)_3 \quad x=2 \Rightarrow \text{Kt} = \text{Cr}$

