



1694

ОЛИМПИАДА УЧАСТНИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПБГУ
2016-2017

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Санкт-Петербург

Дата 25.02.2017

Вариант 03

1. Квасцы – кристаллогидраты двойных сульфатов, содержащие трех- (Kt^{3+}) и однозарядные (Kt^+) 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 эквимольных 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 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 хромокалиевых квасцов, которую можно получить из неизрасходованного в реакции бихромата калия. Известно, что вещество X имеет формулу $K_4X_2O_9$.

(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 целочки из атомов серы: субгалогениды, двухосновные политионовые кислоты, полисульфаны и другие подобные им вещества.



| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | |
|------|-----------------------------|-----------------------------|---|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---|
| I | 1 H 1,00795 водород | 2 He 4,002602 гелий | Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева | | | | | | 2 |
| II | 3 Li 6,9412 литий | 4 Be 9,01218 бериллий | 5 B 10,812 бор | 6 C 12,0108 углерод | 7 N 14,0067 азот | 8 O 15,9994 кислород | 9 F 18,99840 фтор | 10 Ne 20,179 неон | |
| III | 11 Na 22,98977 натрий | 12 Mg 24,305 магний | 13 Al 26,98154 алюминий | 14 Si 28,086 кремний | 15 P 30,97376 фосфор | 16 S 32,06 сера | 17 Cl 35,453 хлор | 18 Ar 39,948 аргон | |
| IV | 19 K 39,0983 калий | 20 Ca 40,08 кальций | 21 Sc 44,9559 скандий | 22 Ti 47,90 титан | 23 V 50,9415 ванадий | 24 Cr 51,996 хром | 25 Mn 54,9380 марганец | 26 Fe 55,847 железо | |
| V | 29 Cu 63,546 медь | 30 Zn 65,38 цинк | 31 Ga 69,72 галлий | 32 Ge 72,59 германий | 33 As 74,9216 мышьяк | 34 Se 78,96 селен | 35 Br 79,904 бром | 36 Kr 83,80 криптон | |
| VI | 37 Rb 85,4678 рубидий | 38 Sr 87,62 стронций | 39 Y 88,9059 иттрий | 40 Zr 91,22 цирконий | 41 Nb 92,9064 ниобий | 42 Mo 95,94 молибден | 43 Tc 98,9062 технеций | 44 Ru 101,07 рутенний | |
| VII | 47 Ag 107,868 серебро | 48 Cd 112,41 кадмий | 49 In 114,82 индий | 50 Sn 118,69 олово | 51 Sb 121,75 сурьма | 52 Te 127,60 теллур | 53 I 126,9045 йод | 54 Xe 131,30 ксенон | |
| VIII | 55 Cs 132,9054 цезий | 56 Ba 137,33 барий | 57 La 138,9 лантан | 58 Ce 140,9 церий | 59 Pr 140,9 празеодим | 60 Nd 144,2 неодим | 61 Pm [145] прометий | 62 Sm 150,4 самарий | |
| IX | 79 Au 196,9665 золото | 80 Hg 200,59 ртуть | 81 Tl 204,37 таллий | 82 Pb 207,2 свинец | 83 Bi 208,9 висмут | 84 Po [209] полоний | 85 At [210] астат | 86 Rn [222] радон | |
| X | 87 Fr [223] франций | 88 Ra [226] радий | 89 Ac [227] актиний | 90 Th [232] торий | 91 Pa [231] протактиний | 92 U [238] уран | 93 Np [237] нептуний | 94 Pu [244] плутоний | |
| XI | 95 Am [243] амерций | 96 Cm [247] куриум | 97 Bk [247] берклий | 98 Cf [251] калifornий | 99 Es [252] эйзенштейний | 100 Fm [257] фермий | 101 Md [258] менделеевский | 102 Lr [262] лоуренсий | |
| XII | 103 Lu [175] лютеций | 104 Yb [173] иттербий | 105 Tm [169] тулий | 106 Er [167] эрбий | 107 Ho [164] гольмий | 108 Dy [162] диспрозий | 109 Er [167] эрбий | 110 Lu [175] лютеций | |

| Семейство | Li | Rb | K | Ba | Sr | Ca | Mg | Zn | Mn | Cd | Co | Ni | Sn | Pb | Hg | Cu | Hg | Pd | Pt | Au |
|---------------------------------|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Активность металлов уменьшается | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

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 ⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ |
|----------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OH ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cl ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Br ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| I ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| S ²⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₃ ²⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₄ ²⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO ₃ ²⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₃ ²⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PO ₄ ³⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CH ₃ COO ⁻ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

P — растворимое (больше 10 г на 1000 г воды) M — малорастворимое (от 10 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 |
|-----------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| 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 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.

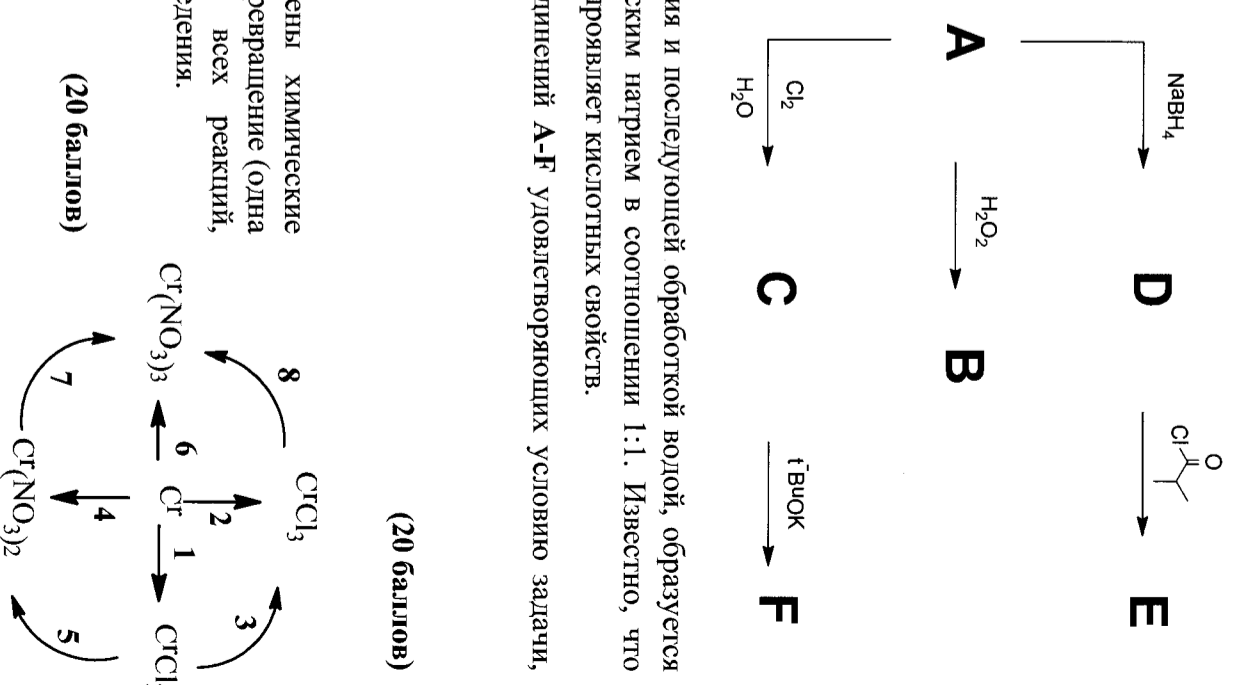
1. Определите порядок указанной реакции по хлорид-иону в водном растворе и в растворе ацетонитрила и определите общий порядок реакции.
2. Исходя из порядка реакции по хлорид-иону предложите механизм указанной реакции в водном растворе и в растворе ацетонитрила и объясните различия в кинетике данной реакции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

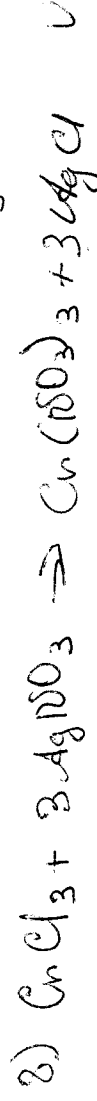
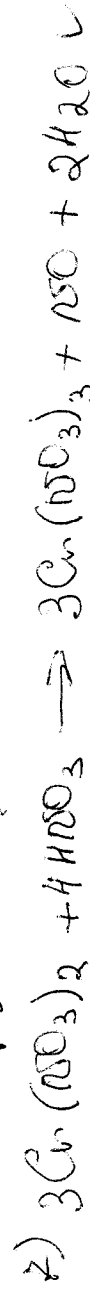
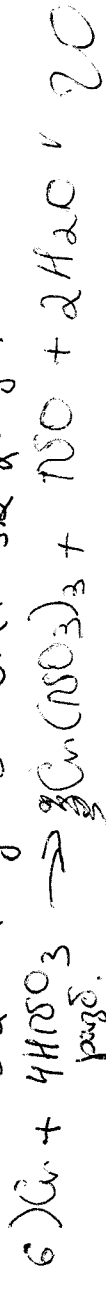
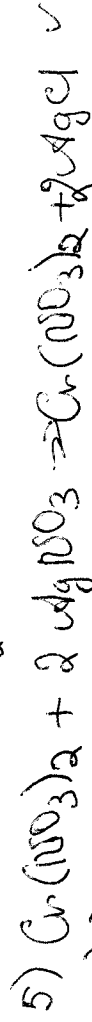
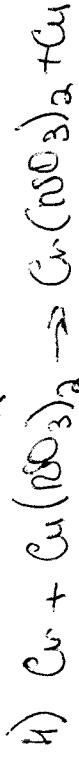
Установите структурные формулы соединений А-F удовлетворяющих условию задачи, напишите уравнения реакций.

(20 баллов)



(20 баллов)

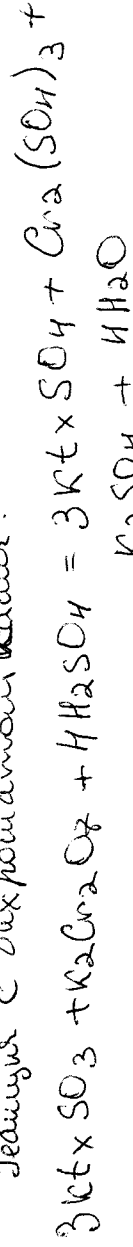
5. В приведенной схеме цифрами обозначены химические реакции. Каждой цифре отвечает только одно превращение (одна химическая реакция). Напишите уравнения всех реакций, указанных на схеме, и укажите условия их проведения.



1. Осадок, выпадающий из р-ра после добавления

нитрата бария, содержит только одну соль - BaSO_4 . Анализ
 флюориметром показал наличие в к-ле только нитрат-аниона
 \Rightarrow в-во X при окис-ии дает сульфат-анион. Не в-во X
 имеет формулу $\text{Kt} \times \text{SO}_3$.

Реакция с дихроматом калия:



В-во в-силь, выпущенное в реакцию:

$$\rightarrow (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{4,41}{294} = 0,015 \text{ моль}$$

$$\rightarrow (\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{4,9}{98} = 0,05 \text{ моль}$$

Известно количество, добавленное при добавлении нитрата

бария:

$$m(\text{BaSO}_4) = 18,640 \text{ г}$$

$$\rightarrow (\text{BaSO}_4) = 0,08 \text{ моль}$$

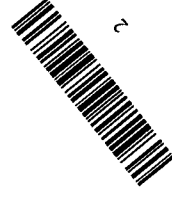
Найдём $\nu(\text{X})$, выпущенное в реакцию:

$$\rightarrow (\text{Kt} \times \text{SO}_3) = 0,03 \text{ моль}$$

$$m(\text{Kt} \times \text{SO}_3) = 116 \text{ г/моль} \checkmark$$

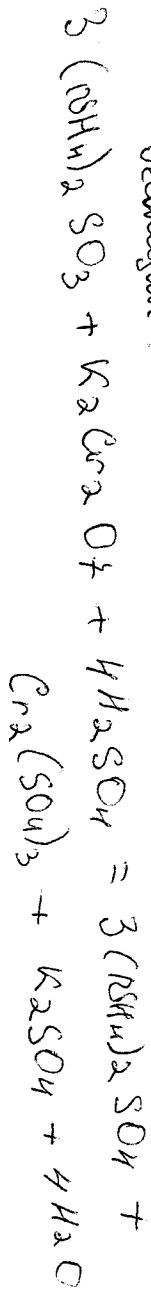
Масса и количество:

$$m(\text{Kt}^{+2} \times \text{X}) = \frac{36}{\text{X}} \text{ г/моль} \checkmark$$



Үлгімін көрсетсеңіз уағалық X ом 1 ге 3, нәтижесін, 2мс
 6-60 X-сыз есептің амурінің.

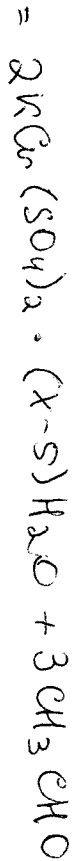
Сеарауың :



Край-60 кейірақоғалаккөзө дүхпауама қарауы :

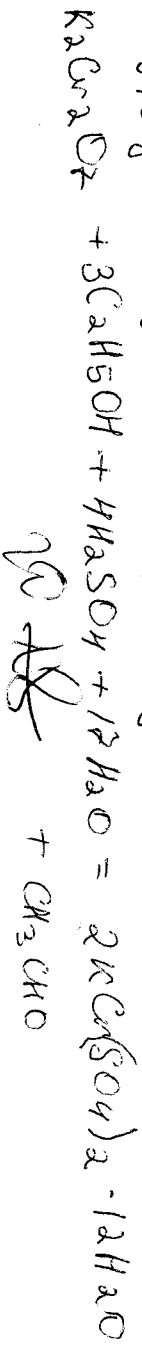
$$\rightarrow (\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7)_{\text{ом}} = 0,005 \text{ моль}$$

Үр-не берілуіне қарамағандық дүхпауама ес есептеуі
 6 мольді ерге : $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 3 \text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH} + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4 + \text{XH}_2 \text{O} =$

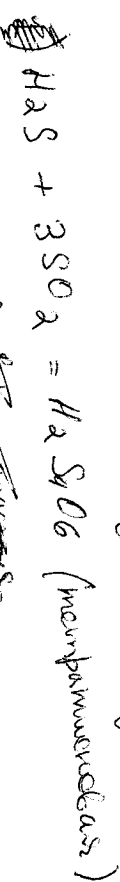
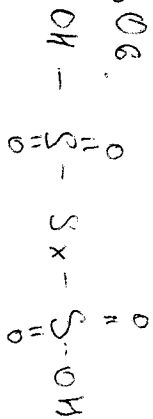


$$\omega (\text{H}_2 \text{O}) = 43,29\% - \text{қоғалы.}$$

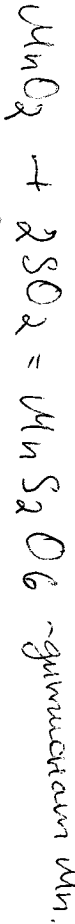
Үлгіге қарауың уағалық есептеуі : $\text{KCr} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$



2. Кейірақоғалаккөзө - бөзкөші р-р мұрауырақоғалаккөші
 е қарауың $\text{H}_2 \text{SnO}_6$.



~~Үлгіге қарауың~~
 Сеарауың 1 :

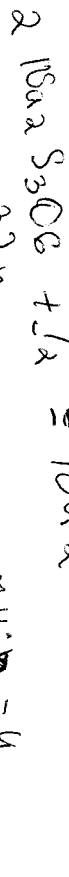


$$\% (\text{S}) = \frac{3 \cdot 32}{(55 + 3 \cdot 32 + 16 \cdot 6)} = 0,2977 ; \Rightarrow k=2.$$

$$\% (\text{O}) = \frac{96}{(55 + 3 \cdot 32 + 16 \cdot 6)} = \frac{96}{215} = 0,4465.$$

См. оуауың, S = +5.

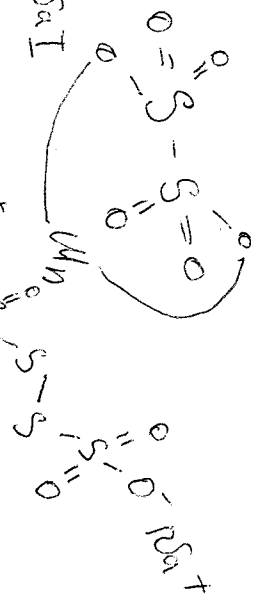
Сеарауың 2 :



$$\% (\text{S}) = \frac{3 \cdot 32}{(46 + 3 \cdot 32 + 16 \cdot 6)} = 0,1744, k=4.$$

См. оуауыңың 3-сарауы

Үлгіге қарауың (S) - 0,
 Үлгіге қарауың = +5.



✓

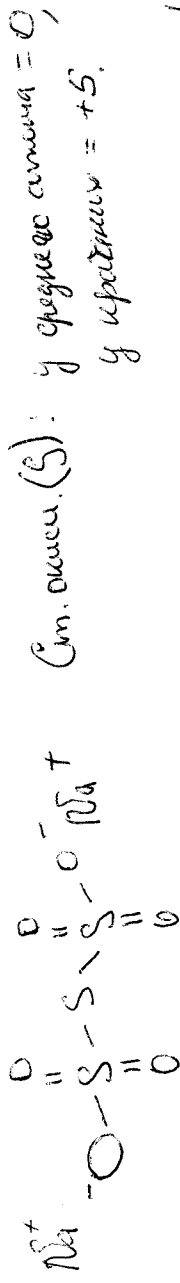
Реакция 3

Цинковик



$$\% (S) = 0,225$$

$Na_2S_2O_3$ - единственная соль в табл., где $\% (S) = \frac{96}{238} = 0,4034$.

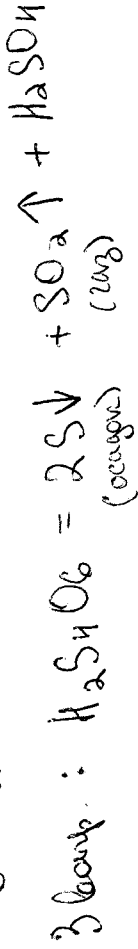


Сначала определим x в-во E оно $S \times Cl_y$, $y \neq 1$, ко минимум

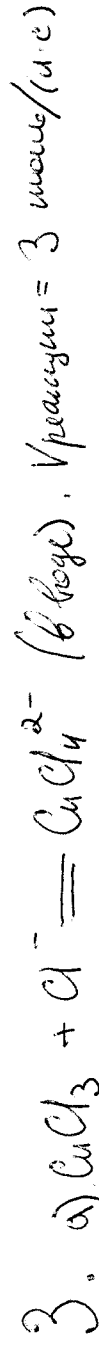
Едине 2. Тогда $\frac{32x}{32x+71} = 0,474, 16,83x = 33,65; x = 2$.



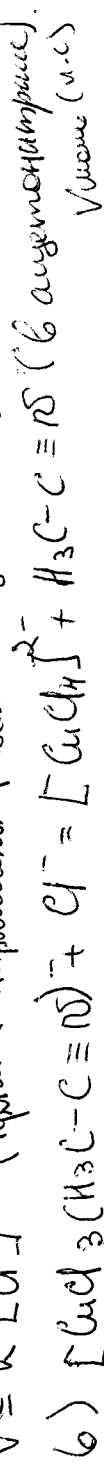
Реакция 5



4 шаг: 2 реагент - комплексная реакция с разб-ом тогда в фактими. Указанием для определения концентрирующей тогда.



и не зависит от $[Cl^-]$ \Rightarrow график реакции (а) равен 0, м. е. D
 $V = k [Cl^-]^0$ (напряг направлениям от а до б ха ур-не = 3).



и где V реакция уже зависит от $[Cl^-]$, конечно м.е. \downarrow .
V реакт. (м.е.)

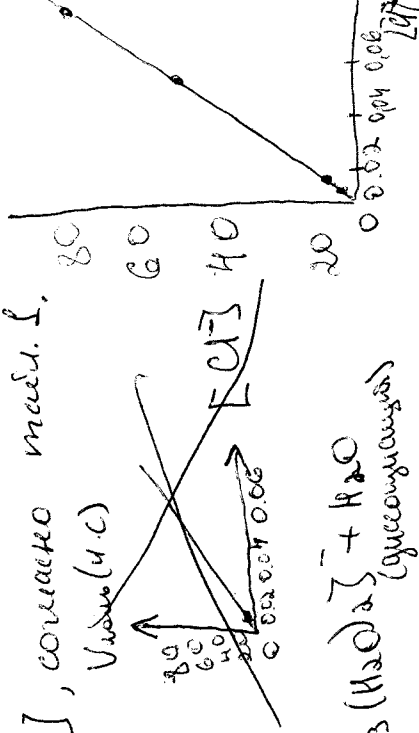
График 2 график

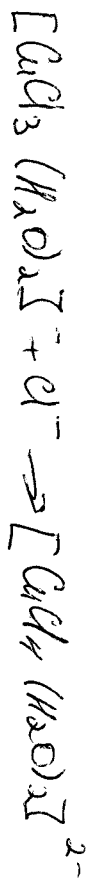
График реакции (б) = 2, (напрягом 0 ввек).

м.е. $V = k [Cl^-]^2$ (напрягом 0 ввек).

По-прежнему, в вое при напряге = 0

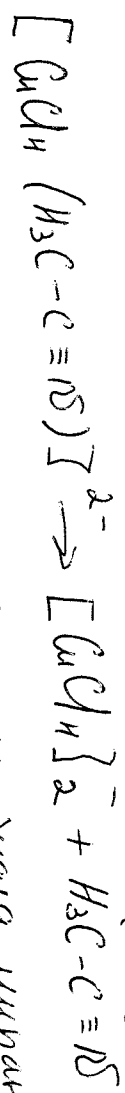
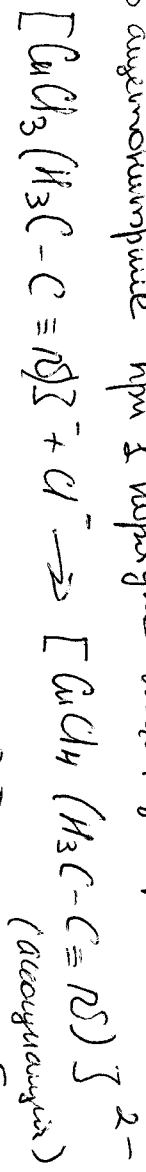
механизм реакции сбалансирован.
Эквивалент: $[CuCl_3(H_2O)] \Rightarrow [CuCl_3(H_2O)_2]^- + H_2O$ (сбалансирован)





reaksi substitusi

As geometrismpuise npru & nopsigye uerxartungu prauyutu - areoxyunultuati.



Empyungpru keunuwereb zebuesin om zicara uunhangob.

Caau ure 4 - mempruogf

5 - impuerektuati uerpaungu

6 - ommosogf

As koge : $[CuCl_3 (H_2O)_2]^-$ - 6 bepuutu, duunangof. $[CuCl_4 (H_2O)_2]^{2-}$ - ommosogf.

$[CuCl_3 (H_2O)_2]^-$ - 5 bepuutu, impuerektuati uerpaungu. $[CuCl_4]^{2-}$ - 4 bepuutu, mempruogfm.

As aremetuimpuise : $[CuCl_3 (H_3C-C \equiv N)_2]^-$ u $[CuCl_4]^{2-}$

$[CuCl_4 (H_3C-C \equiv N)_2]^{2-}$ - 5 bepuutu, impuerektuati uerpaungu.