



Σ = 86

3614

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

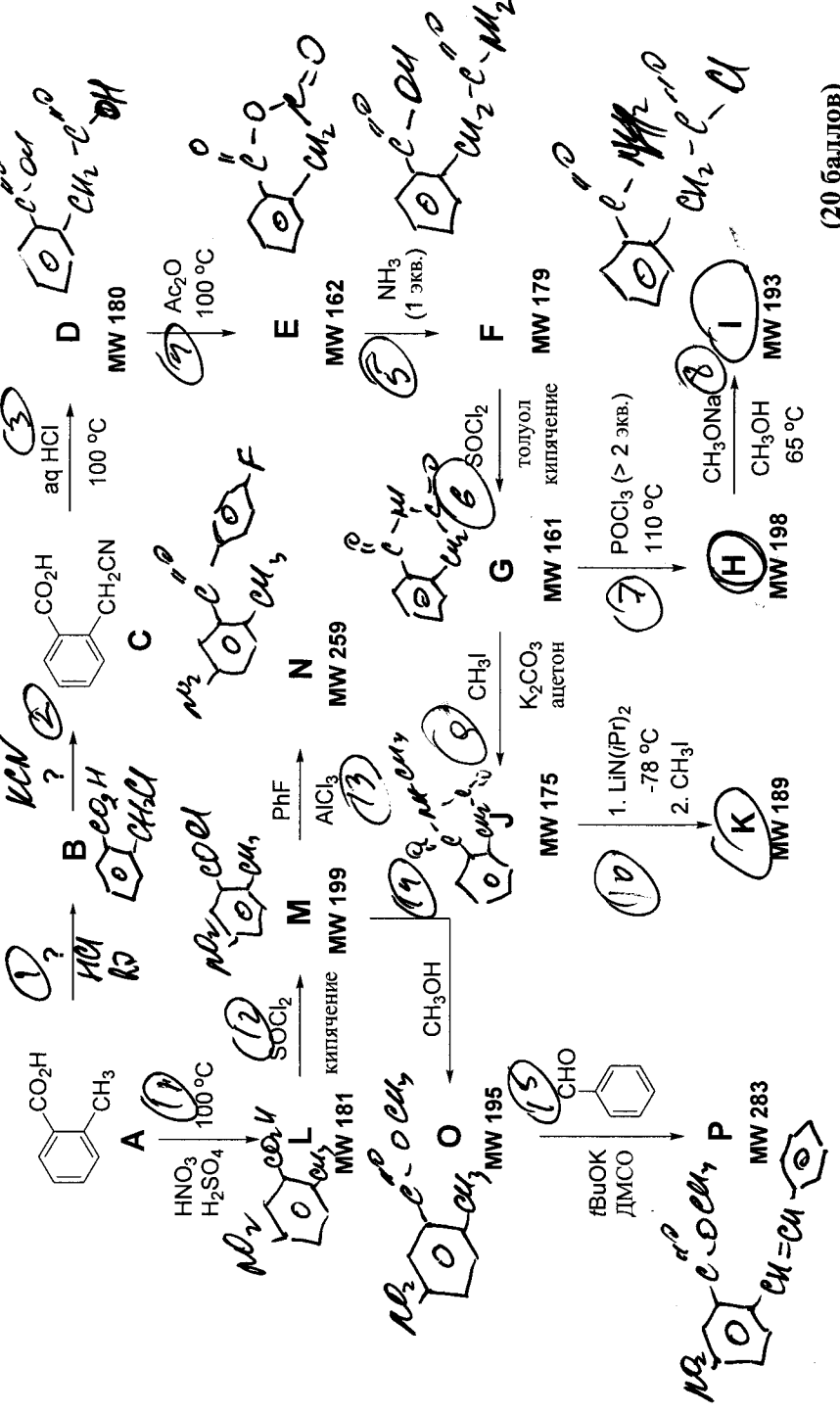
заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады **ХИМИЯ (11 КЛАСС)**
Город, в котором проводится Олимпиада **2. Красноярск**

Дата **24.03.2017**

Вариант 01

Предложите двухстадийный метод получения нитрила **C** из орто-толуиловой кислоты (A); укажите реагенты и условия реакций, а также структуру промежуточного соединения **B**. Расшифруйте цепочки превращений (укажите структурные формулы соединений, скрывающихся под латинскими буквами **D-P**).



2. Для описания электронного строения атома в современной науке широко используются такие параметры, как квантовые числа. **Квантовые числа** - энергетические параметры, определяющие состояние электрона и тип атомной орбитали, на которой он находится. Главное квантовое число **n** определяет общую энергию электрона и степень его удаления от ядра (номер энергетического уровня); оно принимает любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n = 1, 2, 3, \dots$)

1. Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число **l** определяет форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$ ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$). Каждому значению **l** соответствует орбиталь особой формы. Орбитали с $l = 0$ называются s-орбиталями, $l = 1$ - p-орбиталями (3 типа, отличающихся магнитным квантовым числом **m**), $l = 2$ - d-орбиталями (5 типов), $l = 3$ - f-орбиталями (7 типов).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII									
I	1 H водород 1,00795	2 He гелий 4,002602	Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева						2								
II	3 Li литий 6,9412	4 Be бериллий 9,01218	5 B бор 10,812	6 C углерод 12,0108	7 N азот 14,0067	8 O кислород 15,9994	9 F фтор 18,99840	10 Ne неон 20,179									
III	11 Na натрий 22,98977	12 Mg магний 24,305	13 Al алюминий 26,98154	14 Si кремний 28,086	15 P фосфор 30,97376	16 S сера 32,06	17 Cl хлор 35,453	18 Ar аргон 39,948									
IV	19 K калий 39,0983	20 Ca кальций 40,08	21 Sc скандий 44,9559	22 Ti титан 47,90	23 V ванадий 50,9415	24 Cr хром 51,996	25 Mn марганец 54,9380	26 Fe железо 55,847	27 Co кобальт 58,9332	28 Ni никель 58,70							
V	37 Rb рубидий 85,4678	38 Sr стронций 87,62	39 Y иттрий 88,9059	40 Zr цирконий 91,22	41 Nb ниобий 92,9064	42 Mo молибден 95,94	43 Tc технеций 98,9062	44 Ru рутений 101,07	45 Rh родий 102,9055	46 Pd палладий 106,4							
VI	55 Cs цезий 132,9054	56 Ba барий 137,33	57 La лантан 138,9	58 Ce церий 140,1	59 Pr протактиний 140,9	60 Nd неодим 144,2	61 Pm прометий 145	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,9	64 Gd гадолиний 157,3	65 Tb тербий 158,9	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,9	68 Er эрбий 167,3	69 Tm тулий 168,9	70 Yb ytterбий 173,0	71 Lu лютеций 174,9
VII	87 Fr франций [223]	88 Ra радий [226]	89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,0	91 Pa протактиний 231,0	92 U уран 238,0	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am америй [243]	96 Cm курий [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калфорний [251]	99 Es эйшштейний [252]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделевий [258]	102 No нобеллий [259]	103 Lr лоуренсий [262]

Ряд активности металлов / электрический ряд напряжений	Li	Rb	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	(H)	Sb	Bi	Cu	Hg	Ag	Pd	Pt	Au
Активность металлов уменьшается																										

Ионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ⁺	Hg ²⁺	Hg ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	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 ⁻																					

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

2. Магнитное квантовое число m определяет направление орбитали в пространстве. Его значения изменяются от $+l$ до $-l$, включая 0. Например, при $l = 1$ число m принимает 3 значения: $+1, 0, -1$, поэтому существуют 3 типа p -АО: p_x, p_y, p_z .

3. Спиновое квантовое число s может принимать лишь два возможных значения $+1/2$ и $-1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.

Представьте себе, что параллельно с нашей существует некоторая другая Вселенная, населенная аналогами людей – гоминоидами. В этой параллельной Вселенной квантовые числа имеют следующие значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

$$m_l = -(l-1) \dots (l+1)$$

$$m_s = +1/2$$

Пользуясь символами химических элементов нашей Вселенной:

1) постройте первые два периода периодической системы параллельного мира;

2) укажите, что пыл и чем умываются гоминоидами;

3) напишите уравнения реакций, соответствующих в нашем мире горению метана в кислороде и поглощению продуктов гидроксилом лития.

(20 баллов)

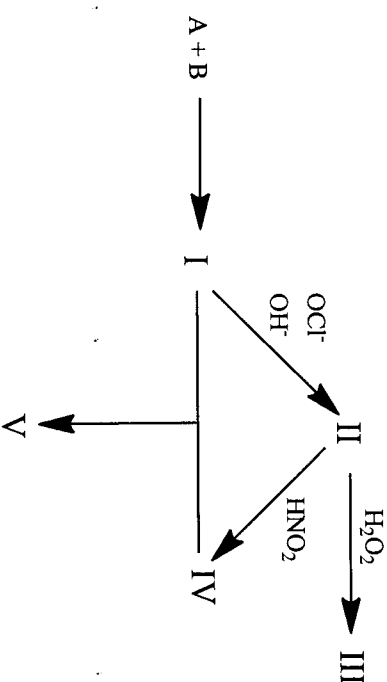
3. Активность высокоэффективного катализатора реакции Зандмайера – монохлорида меди – сильно зависит от степени его чистоты. Для ее определения обычно используется спектрофотометрический метод: к анализируемому раствору добавляют избыток неокупроина, экстрагируют образующийся комплекс изоамиловым спиртом и измеряют оптическую плотность органической фазы при длине волны 454 нм. Калибровочный график зависимости оптической плотности D от концентрации ионов меди C приведен ниже:

$C \cdot 10^3, \text{ г/л}$	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	12.00	14.00
D	0.20	0.35	0.50	0.65	0.76	0.84	0.90

Навеску реактива массой 1.000 г растворили в соляной кислоте, довели объем раствора до 1 л и отобрали 3 аликвоты по 10 мл. Каждую пробу обработали согласно приведенной выше методике, довели объемы органических фаз до 500 мл и измерили оптические плотности растворов при тех же условиях, что и при построении калибровочного графика. Они составили 0.84, 0.82 и 0.81, соответственно. После этого растворы разбавили в два раза изоамиловым спиртом и снова определили их оптическую плотность. На этот раз она составила 0.53, 0.52, 0.52. Определите содержание основного вещества в реактиве, если известно, что примеси других анионов отсутствуют.

При проведении расчетов атомные массы берите с точностью до тысячных.

(20 баллов)



Некоторые физико-химические характеристики описанных веществ приведены в таблице.

	A	B	I	II	III	IV	V
$\Delta_{\text{гр}} H^0$, кДж/моль	218,0	472,7					
$\Delta_{\text{ф}} H^0$, кДж/моль		0		-95,3	-222,0		-110,5
$\Delta_{\text{исп}} H^0$, кДж/моль			23,33	40,6		29,7	
$\Delta_{\text{гор}} H^0$, кДж/моль	-242,0		-316,8				
Соотношение элементов	-	-	1:3	1:2	1:1	3:1	1:1
Агрегатное состояние	газ	газ	Газ	ж	газ	ж	кр

$\Delta_{\text{гр}} H^0$ – энтальпия образования 1 моль одноатомного газа из простого вещества

$\Delta_{\text{ф}} H^0$ – энтальпия образования 1 моль вещества из простых тел

$\Delta_{\text{исп}} H^0$ – энтальпия испарения 1 моль вещества

$\Delta_{\text{гор}} H^0$ – энтальпия полного сгорания 1 моль вещества

Известно, что во всех соединениях II-V, кроме связей A-B есть еще связи B-B разной кратности.

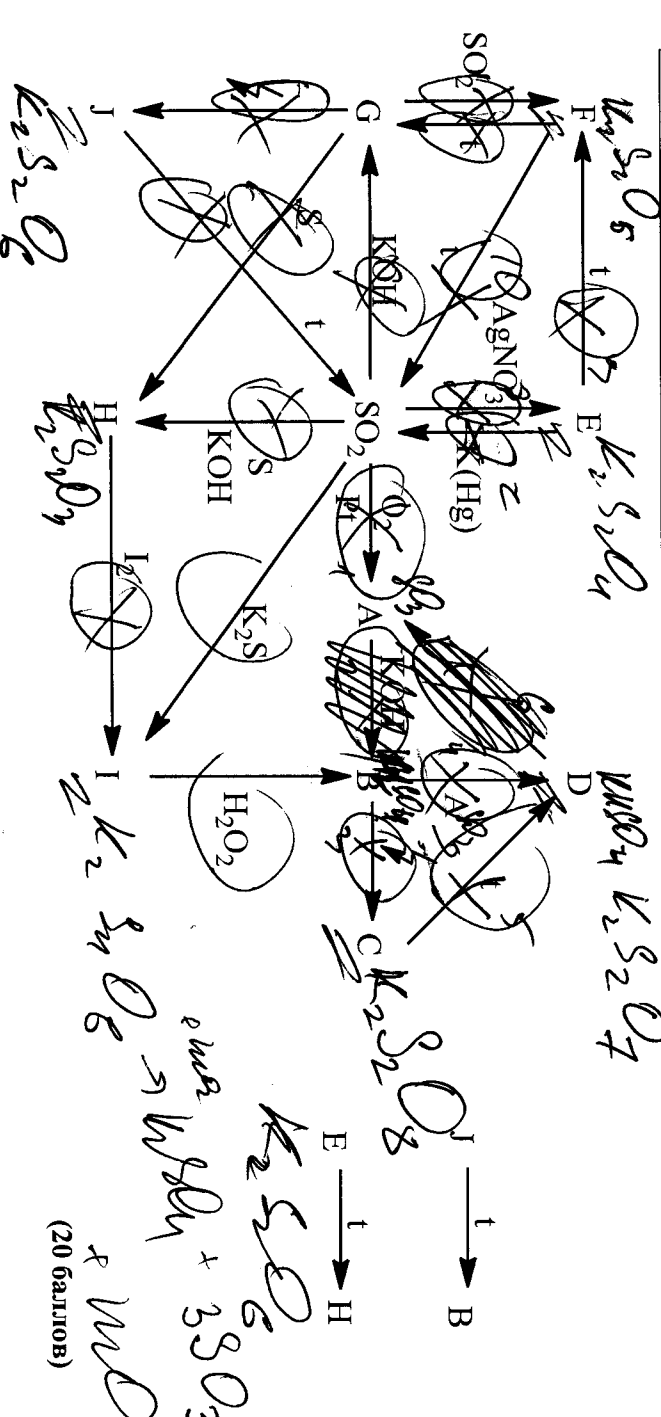
- Определите молекулярные формулы веществ I-V, нарисуйте структурные формулы этих соединений.
- Напишите описанные в задаче реакции.
- Оцените энергию связей A-B и B-B в веществах I-V.
- Какие еще твердые бинарные соединения можно получить из IV, кроме V? Напишите уравнения реакций, изобразите структурные формулы продуктов.
- Где применяется соединение II?
- Если элемент, входящий в состав B, заменить на его соседа по группе, то количество аналогичных бинарных соединений резко уменьшается. В частности, аналоги соединений III-V на данный момент неизвестны. Как это можно объяснить?

(20 баллов)

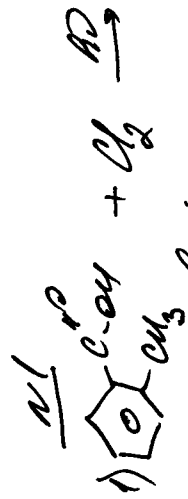
5. Дисульфид серы при взаимодействии с кислородом в присутствии платины превращается в вещество A. A взаимодействует со щелочью с образованием B. B также реагирует с A с образованием D. В результате электролиза B на нейтральных электродах при больших плотностях тока образуется вещество C. В довольно легко переходит в D при нагревании. При взаимодействии диоксида серы с амальгамой (раствором в ртути) калия образуется E. E можно перевести обратно в диоксид серы при взаимодействии с нитратом серебра. При нагревании E распадается на F и H. При взаимодействии SO_2 с избытком щелочи образуется G, а при взаимодействии G с избытком SO_2 – F. Реакция получения F из G обратима. При кипячении раствора G с серой образуется H. H также может быть получена при взаимодействии SO_2 с серой в растворе щелочи. При электролизе раствора G образуется J, которое при нагревании распадается на B и диоксид серы. H можно окислить в две стадии до B причем промежуточный продукт I можно выделить при действии несильных окислителей (например йода) на H. I также содержится в смеси, называемой жидкостью Вакенродера, образующейся при взаимодействии диоксида серы и разбавленного раствора сульфата калия.

Напишите уравнения описанных реакций. Изобразите графические формулы веществ C-J. Все соли в печочках в качестве катиона содержат ион калия.

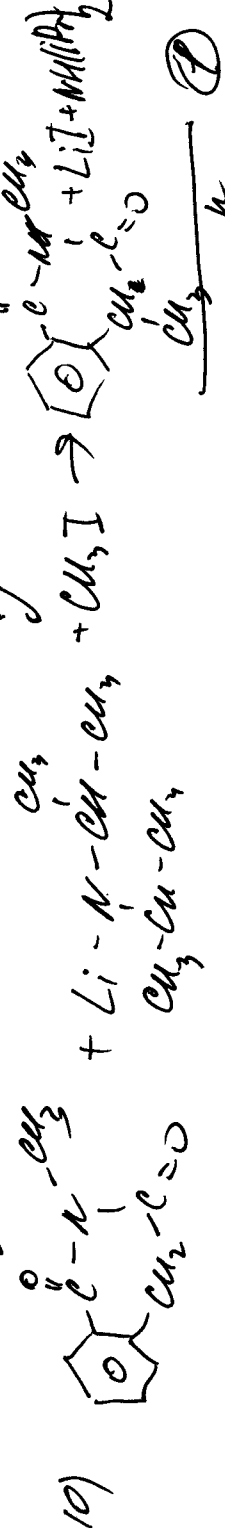
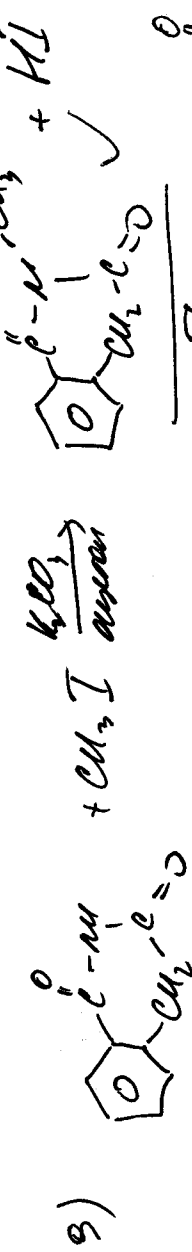
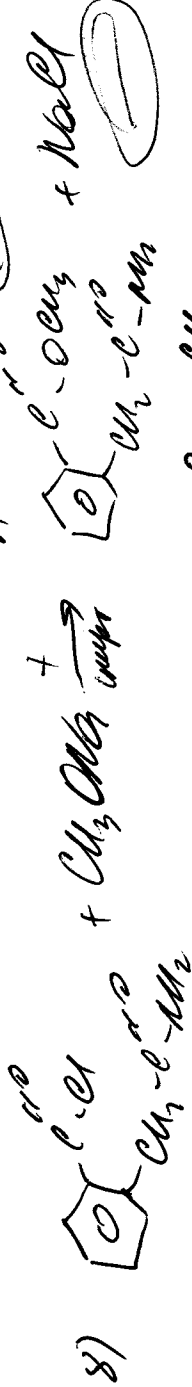
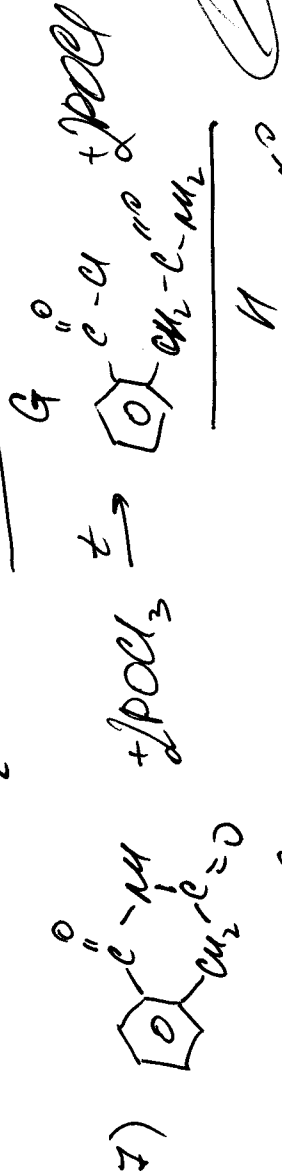
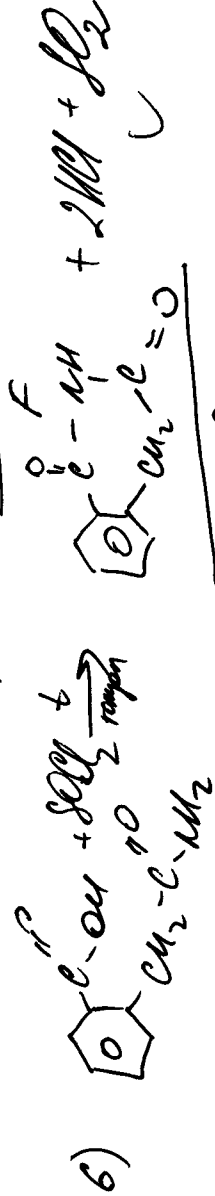
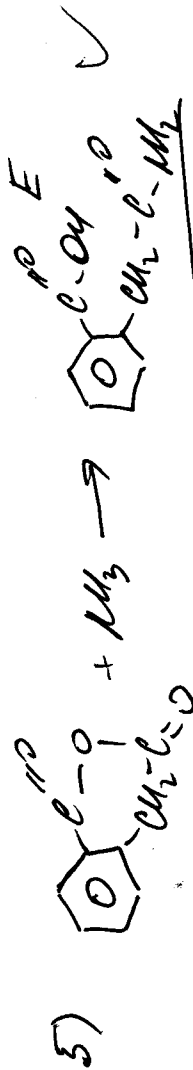
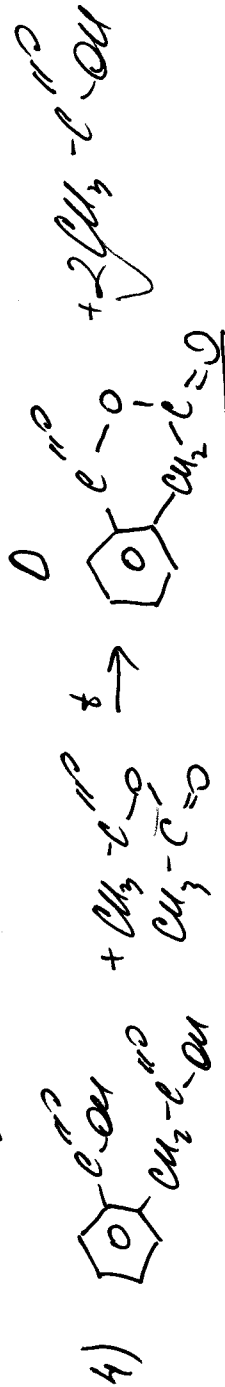
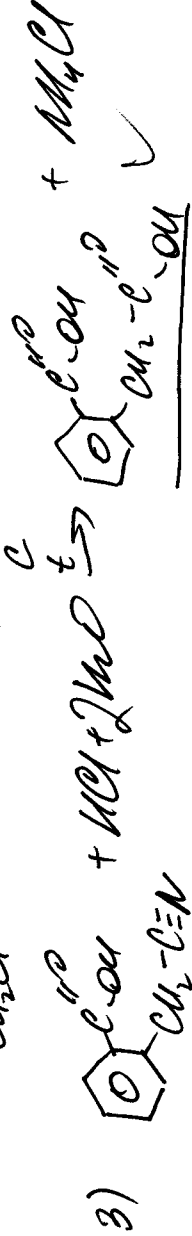
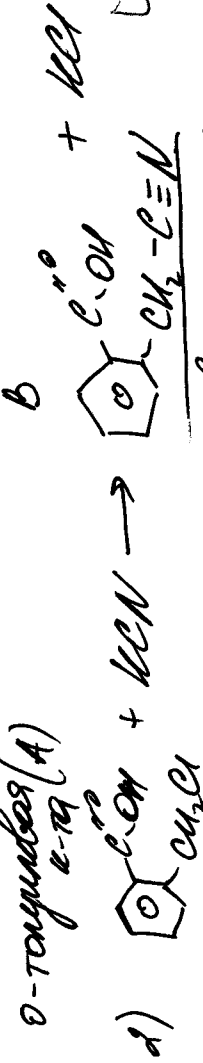
Вещество	C	D	E	F	H	I	J
$\omega(S)$, масс. %	23.70	25.20	31.07	28.83	33.68	42.38	26.89



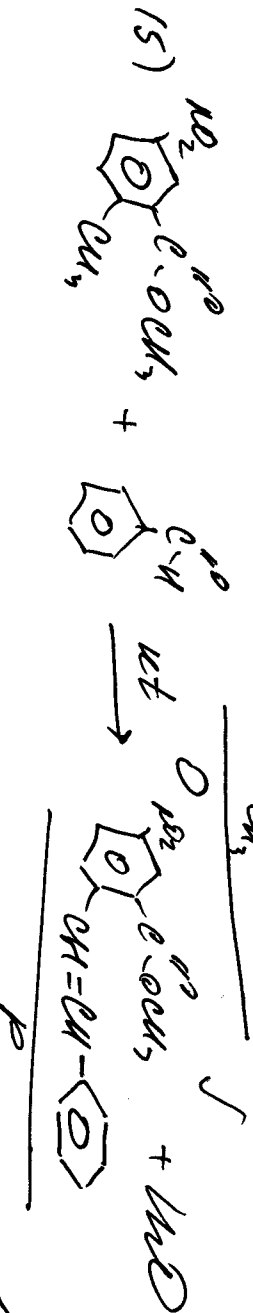
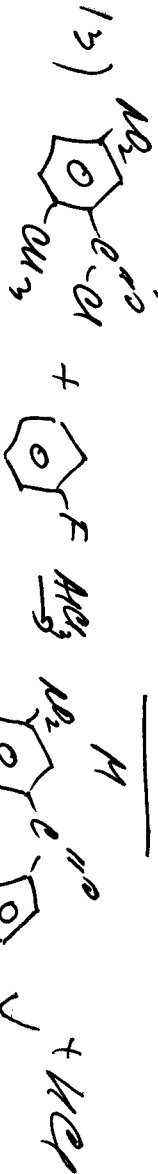
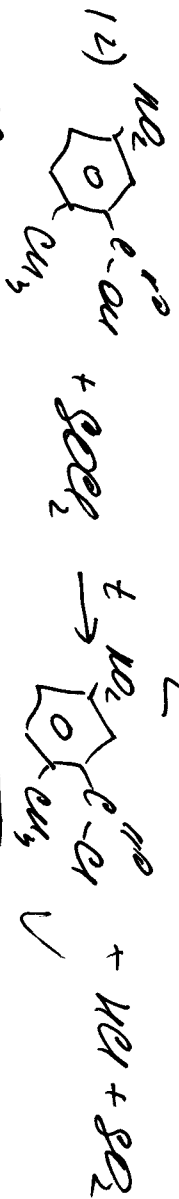
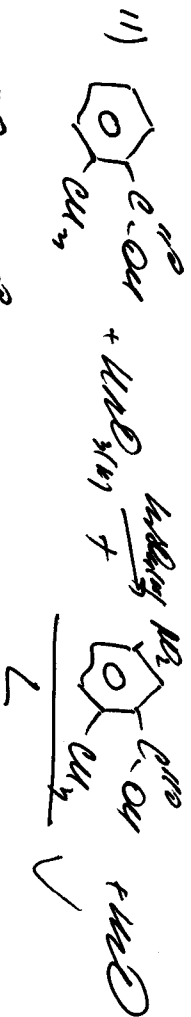
(20 баллов)



o-толуидин (A)



(18)



VI Δ (non-ortho replac.) - will need to use ortho replac. 2

I Δ (ortho replac.) = 0 \Rightarrow 6 ortho replac. S-subst.

L Δ (para replac.) = 1 \Rightarrow 6 para replac. S/P-subst.

M Δ (meta replac.) = -1, 0, 1 \Rightarrow 4 meta replac.

M Δ (ortho replac.) = -2, -1, 0, 1, 2 \Rightarrow 4 ortho replac.

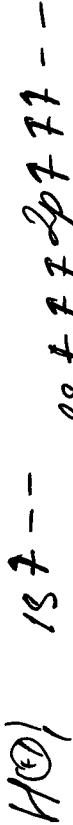
M Δ (ortho replac.) = +1/2, 0

ortho replac. 6 ortho replac. S-subst.
meta replac. 4 meta replac. S-subst.

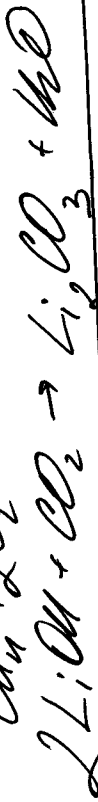
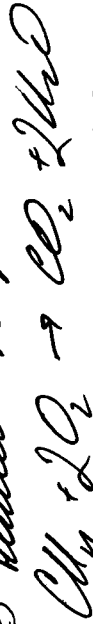
I	H	1	Al	2					3	Li	3
II	Be	4	B	5	C	6	N	7	8	F	9

учетник

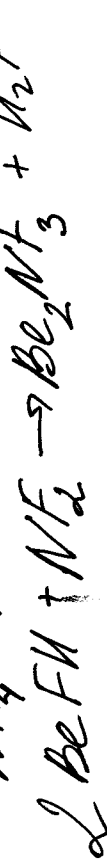
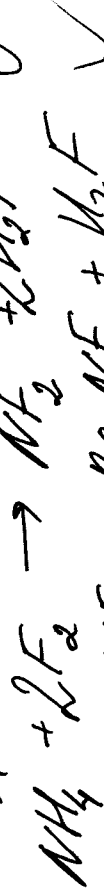
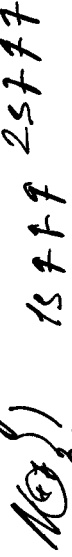
2) В наличии березовый лес сосны, клен, ель. Наполеон в воду помещал ^{запас} гранитные и ~~для~~ другие камни, которые он вез с собой, это и К и О в Мезозойском периоде. И карбонаты березы, и О карбонаты урб. Таким образом получится K_2CO_3 .



3) В наличии мурз:



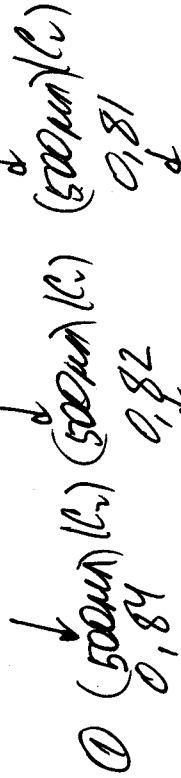
Далее карбонаты



(20)

$C_1 = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{11}$

$C_2 = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{10,5n}$

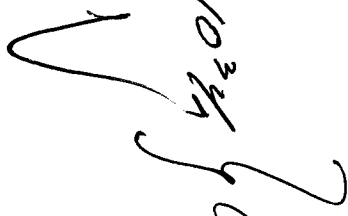


2) Мой барбун 6 2 page 9,52 9,52

Итак в начале работы... проводились эксперименты с танталом и ванадием.

(I) $6 \frac{10^3}{4} 0.5$ $C(1) = 6,36 \cdot 10^3 \frac{1}{4}$
 $C - 0.53$

(II) $6 \cdot 10^{-3} \frac{1}{4} - 0.5$ $C(1) = 6,24 \cdot 10^3 \frac{1}{4}$
 $C - 0.52$ } $C(1)_{top} = 6,28 \cdot 10^3 \frac{1}{4}$



$m(1) = C \cdot V = 6,28 \cdot 10^{-3}$ man
 $m(1)_{top} = 0,628 \text{ man}$
 $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = 0,00388 \text{ man}$
 $\frac{\partial C(1)}{\partial C_2} = \frac{1}{7}$; $\frac{\partial C(1)}{\partial C_3} = 0,00388 \text{ man}$

$m(1)_{top} = 0,97842$
 $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = \frac{0,97842 \cdot 100\%}{7} = 97,84\%$

Problem: $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = 97,84\%$



1) $A - N_2$ (T.K. $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = -242$, $\frac{\partial C(1)}{\partial C_2} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_3} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_4} = 242$)
 6.60 $A - \text{Bogpog}$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_2} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_3} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_4} = 242$

We B $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_2} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_3} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_4} = 242$
 3-man $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_2} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_3} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_4} = 242$
 more $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_2} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_3} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_4} = 242$
 3-man $\frac{\partial C(1)}{\partial C_1} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_2} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_3} = 242$ $\frac{\partial C(1)}{\partial C_4} = 242$



- 1) $N_2 - N_3 N_2 \xrightarrow{t_{1st}} N_2 N_3$
- 2) $2 N_3 + N_4 \rightarrow N_3 N_4 + N_4 N_3 + N_4 N_4$
- 3) $N_2 N_4 + N_4 N_2 \rightarrow N_3 N_2 + N_4 N_3$
- 4) $N_2 N_4 + N_4 N_2 \rightarrow N_3 N_4 + N_4 N_3$

Учредит



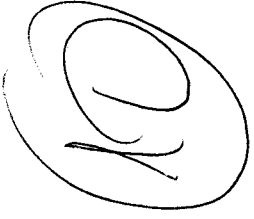
3) $N-N$] число связей.
 $N-N$ }

во всех $(1-n)$ б.лах во сколько связей ~~связи~~
соединены.

число связей $N-N$, связи ~~связи~~
т.к. в минимуме связи (N_2) - 3 связи и на каждый

из них необходима связь.
 $\frac{4 \cdot 3 \cdot 3}{3} = 157,567$ в связи/атоме - число связей $N-N$

число связей N_2H_4 $N_2H_4 = -85,3$.



$\Delta_f H^\circ = 1 \cdot (N-N) + 4 \cdot (N-H) - 2(N-N) - 2(N-H)$

$\Delta_f H^\circ = 4(N-H) - (N-N) - 2(N-H)$

$-85,3 = 4X - 157,567 - 2 \cdot 218$

$X = 124,567$ в связи/атоме - число связей $N-H$.

4) Эта реакция требует 6-ла



5) N_2H_4 - число связей в пространстве ~~связи~~
в пространстве ~~связи~~, в центре ~~связи~~
аустралий.

6) Как связь по схеме ~~связи~~

т.к. ~~связи~~ связь ~~связи~~ ~~связи~~

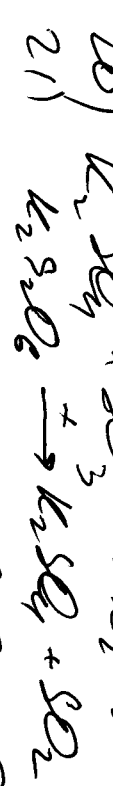
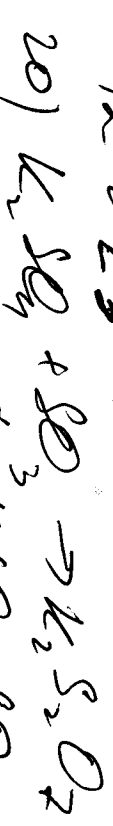
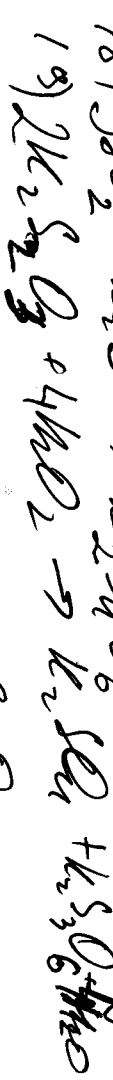
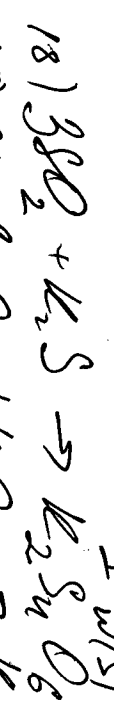
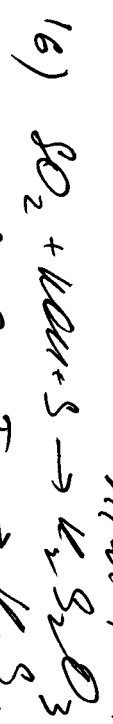
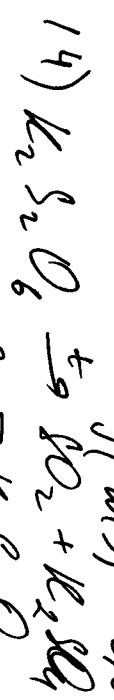
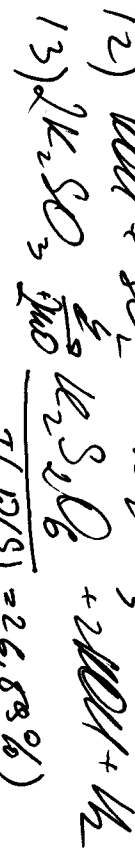
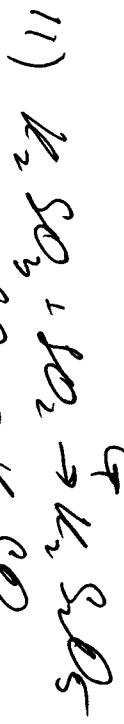
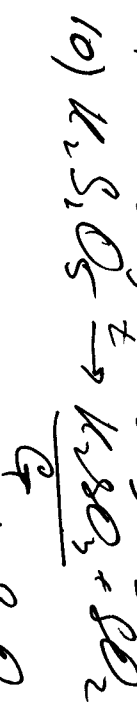
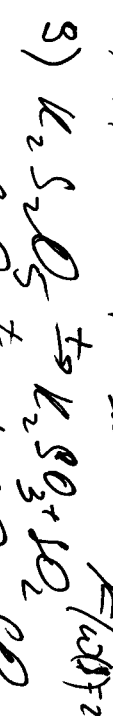
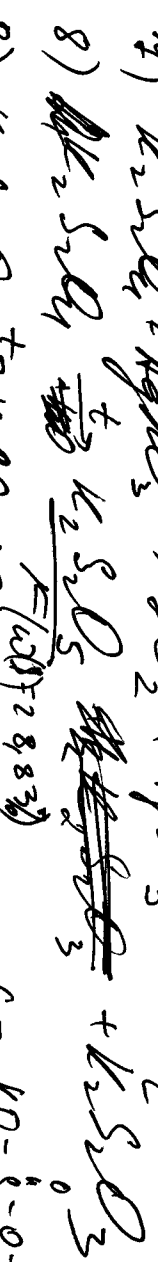
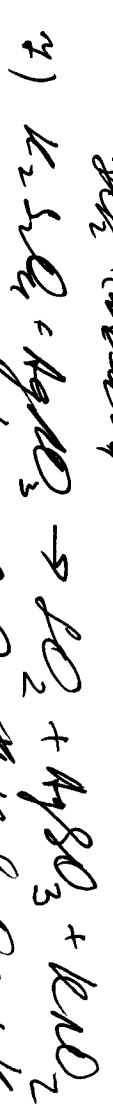
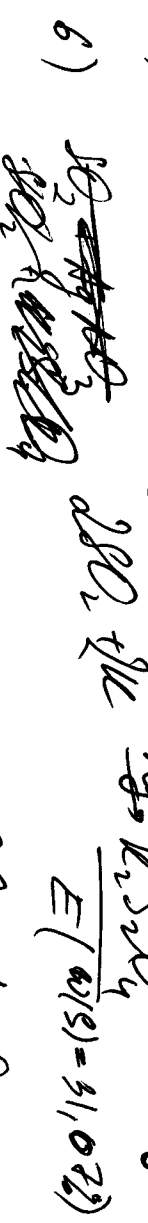
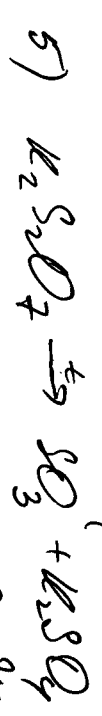
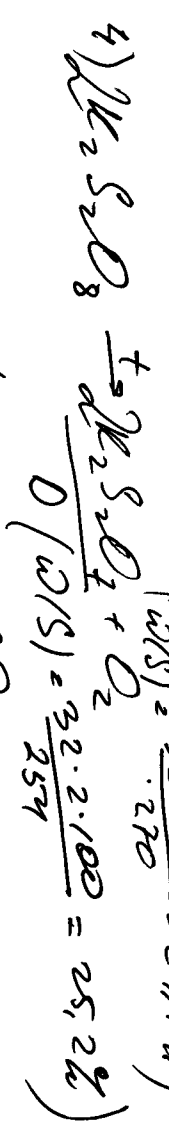
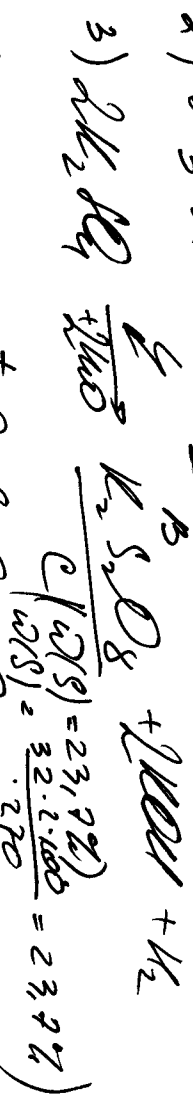
связи, то количество связей ~~связи~~

число связей ~~связи~~ ~~связи~~

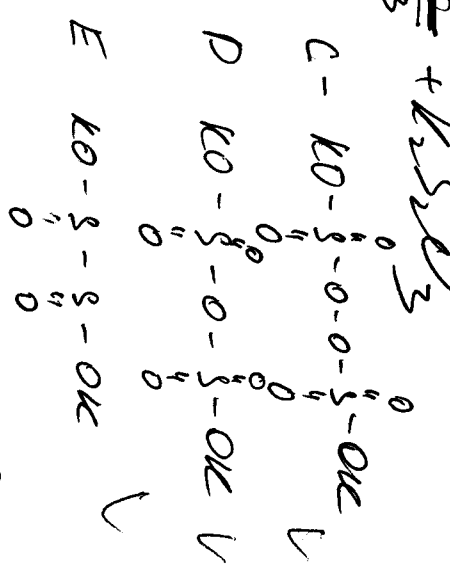
или количество связей ~~связи~~

связи, но количество ~~связи~~.

$$\frac{N_5}{12K_2 + O_2} \xrightarrow{t} \frac{2SO_3}{A.}$$



- A - SO_3
- B - K_2SO_4
- C - $K_2S_2O_8$
- D - $K_2S_2O_7$
- E - $K_2S_2O_4$
- F - $K_2S_2O_5$
- G - K_2SO_3
- H - $K_2S_2O_3$
- I - $K_2S_4O_6$
- J - $K_2S_2O_6$



18

18