

2

8348

2 = 80 - 4 = 76

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА  
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПБГУ**

**2016-2017**

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады **ХИМИЯ (11 КЛАСС)**

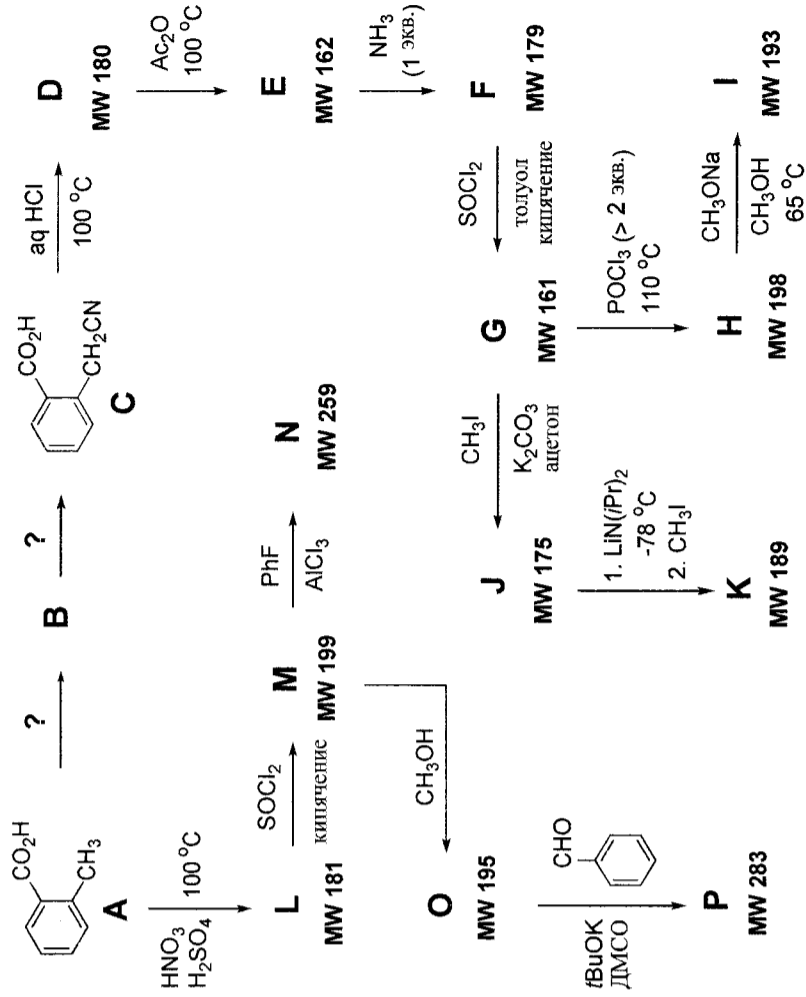
Город, в котором проводится Олимпиада **Санкт-Петербург**

Дата **14.03.2017**

\*\*\*\*\*

**Вариант 01**

1. 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 особая форма. 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).

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева																	
VIII																	
He 2 гелий																	
Ne 10 неон																	
Ar 18 аргон																	
Kr 36 криптон																	
Xe 54 ксенон																	
Rn 86 радон																	
Fr 87 франций																	
Ra 88 радий																	
Ac 89 актиний																	
Th 90 торий																	
Pa 91 протактиний																	
U 92 уран																	
Np 93 нептуний																	
Pu 94 плутоний																	
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 торий																	
Pa 91 протактиний																	
U 92 уран																	
Np 93 нептуний																	
Pu 94 плутоний																	
Am 95 амерций																	
Cm 96 куриум																	
Bk 97 берклий																	
Cf 98 калифорний																	
Es 99 эйшгеймий																	
Fm 100 фермий																	
Md 101 менделеевий																	
No 102 нобелий																	
Lr 103 луэренсий																	

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																											

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

Растворимость кислот, солей и оснований в воде																	
Ионы	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>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <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
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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
Cl <sup>-</sup>	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
I <sup>-</sup>	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
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	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
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	-	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	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 — 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. 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:

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

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

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

$$m_s = +1/2$$

Подбравшись символами химических элементов нашей Вселенной:

1) постройте первые два периода периодической системы параллельного мира;

2) укажите, что пьют и чем умываются гоминоиды;

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

(20 баллов)

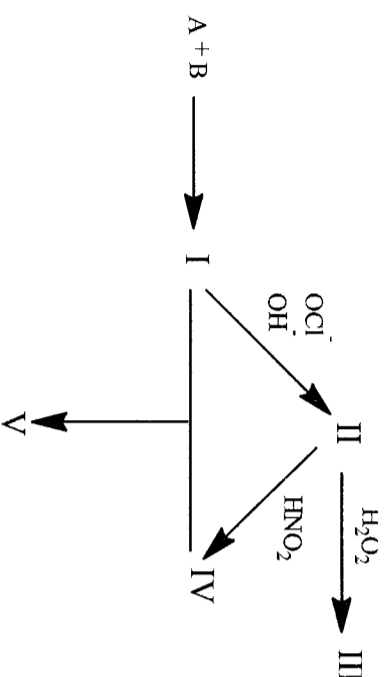
3. Активность высокоэффективного катализатора реакции Зандмайера – монохлорида меди – сильно зависит от степени его чистоты. Для ее определения обычно используется спектрофотометрический метод: к анализируемому раствору добавляют избыток неокупроина, экстрагируют образующийся комплекс изоамиловым спиртом 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 aliquoty 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
$\Delta_{\text{пл}} H^0$ , кДж/моль	218,0	472,7					
$\Delta_{\text{пл}} H^0$ , кДж/моль		0		-95,3		-222,0	-110,5
$\Delta_{\text{исп}} H^0$ , кДж/моль			23,33	40,6		29,7	
$\Delta_{\text{исп}} H^0$ , 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

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

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

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

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

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

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

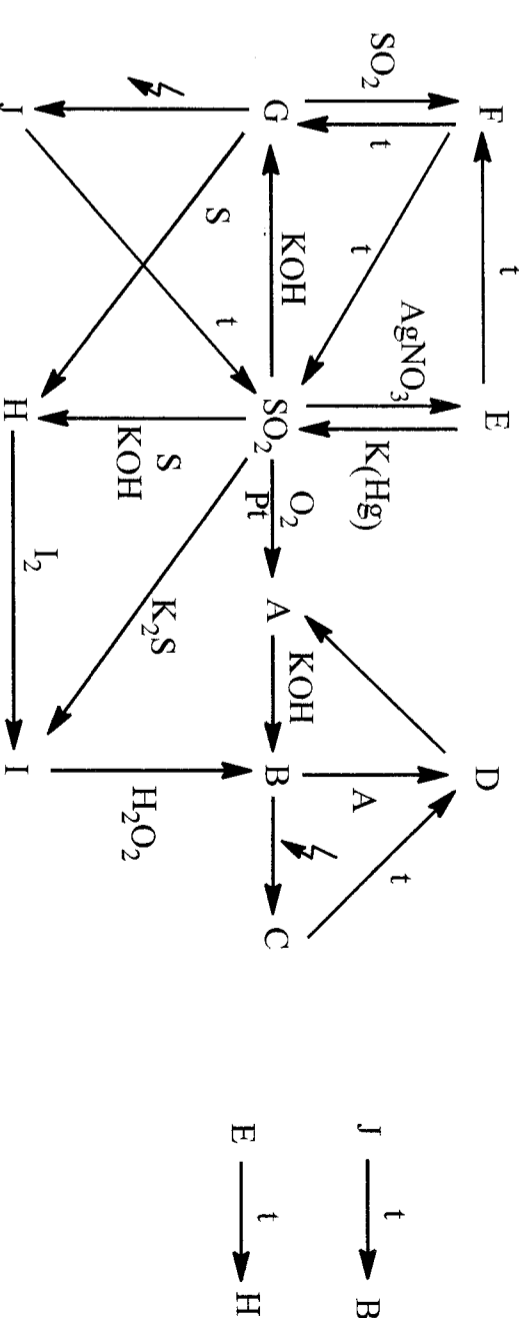
(20 баллов)

5. Диоксид серы при взаимодействии с кислородом в присутствии платины превращается в вещество А. А взаимодействует со щелочью с образованием В. В реагирует с А с образованием Д. В результате электролиза В на нейтральных электродах при больших плотностях тока образуется вещество С. В довольно легко переходит в Д при нагревании. При взаимодействии диоксида серы с амальгамой (раствором в ртути) калия образуется Е. Е можно перевести обратно в диоксид серы при взаимодействии с нитратом серебра. При нагревании Е распадается на F и H. При взаимодействии  $\text{SO}_2$  с избытком щелочи образуется G, а при взаимодействии G с избытком  $\text{SO}_2$  – F. Реакция получения F из G обратима. При кипячении раствора G с серой образуется H. H также может быть получена при взаимодействии  $\text{SO}_2$  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 С-J. Все соли в печочках в качестве катиона содержат ион калия.

Ниже приведены данные элементного анализа некоторых соединений.

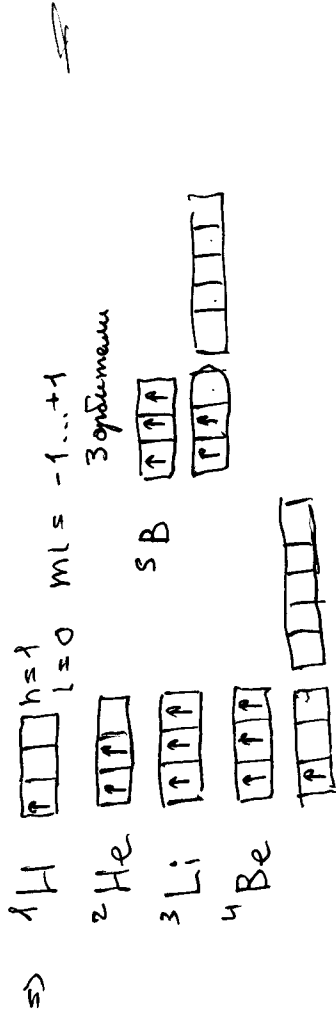
Вещество	С	Д	Е	Г	Н	И	Ж
$\omega(\text{S}), \text{ масс. \%}$	23,70	25,20	31,07	28,83	33,68	42,38	26,89



(20 баллов)

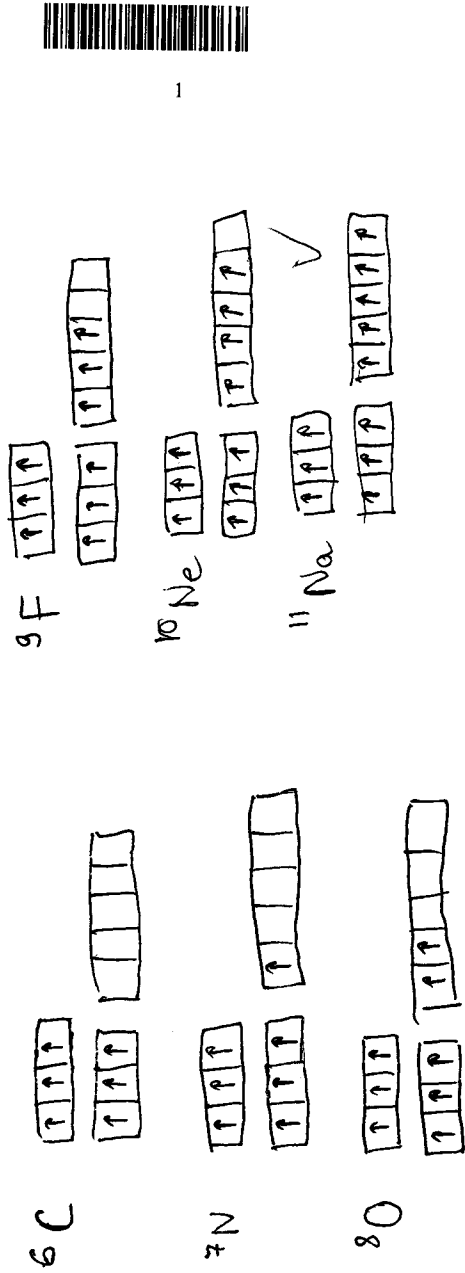
# I Вспомогательный

$nZ$   $ML = -(L+1) \dots (L+1) \Rightarrow$  На каждой úrovне 3S орбиталей sp... 7d...  
и спит только мультиметный.  $\Rightarrow$  На каждой орбитали не 2e, а 1.



На первой электронной уровне имеют всего 3e; на второй #8e

$\Rightarrow$  в I периоде III эл. во I периоде - 8 элементов.  $\checkmark$



H	He					Li
Be	B	C	N	O	F	Ne
Na						

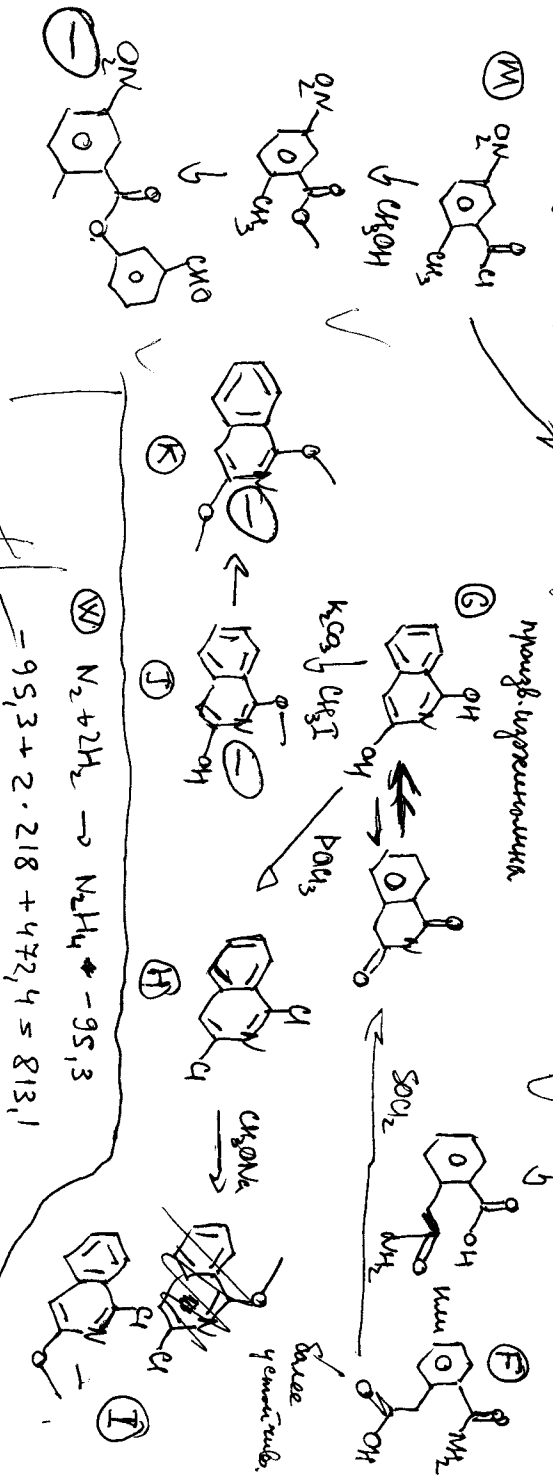
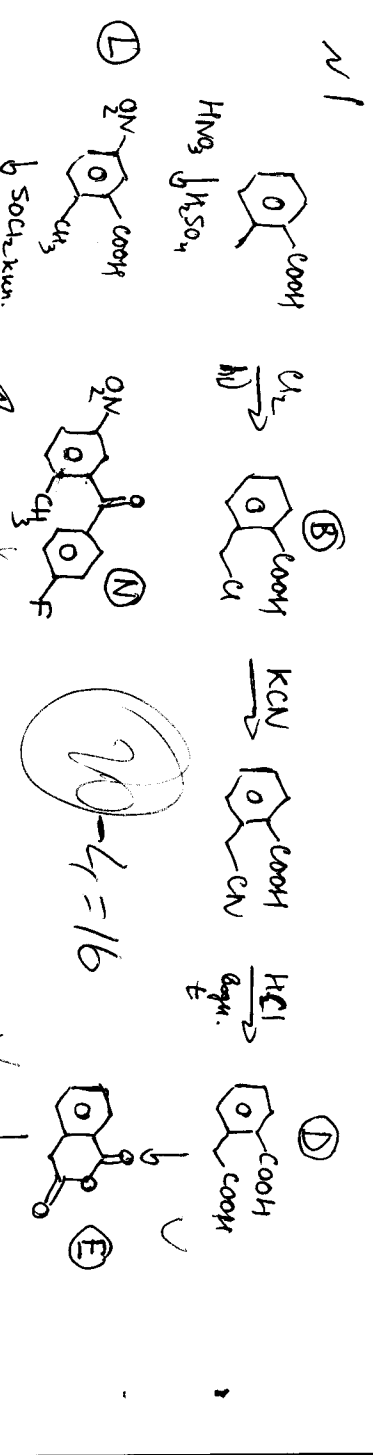
иногда 2 первые периода:

- вопрос к какому не поменял. а) если имеется ввиду ~~то~~ как выстроены - см. утом элемент с аналогичными знаками в нашей таблице.  
то у  $^8O$  не хватает 3e до заполнения e оболочки ~~то~~ а 4 можем дать 1e  $\Rightarrow$  будет соединение  $H_3O^+$ .
- поговорить элементу противоположно в этой вселенной "св-ва" и симметрично. состав как у  $H_2O$  в нашей вселенной; это  $H_2F$ .
- скорее всего образуется бурман  $\text{B}$  (из пункта 2)  
получение:  $NF_2 + BeFH \rightarrow$  ~~BeHF~~  $BeHF_3$   
реакция  $NH_4 + 2F_2 \rightarrow NF_2 + 2HF$   $\checkmark$

(20)

$\epsilon = \frac{D}{Clx}$   
 Зарядка. Тысяча-двухсотыня - тысяча, но мы же опять тысяча с тысячей. Задумайтесь  
 нормально, сколько стоит керосин.  
 зарядка  $D \approx \frac{0,84 + 0,82 + 0,81}{3} = 0,8233$   
 в тысячу раз  $12 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3$  /ч выделение  $D = 0,84 - 0,76 = 0,08$   
 $\Rightarrow$  на каждую комнату  $10,00025$  /ч  $\Rightarrow C \approx 0,0012 - 0,0000041675 = 0,0078325$   
 $12 \rightarrow$  /ч адекватный 10 мс пакет с atom & SO на  $\Rightarrow$  затраты  $C =$   
 $= 0,0078325$ .

~3 - на группу дене.  
 ~3 - на группу дене.

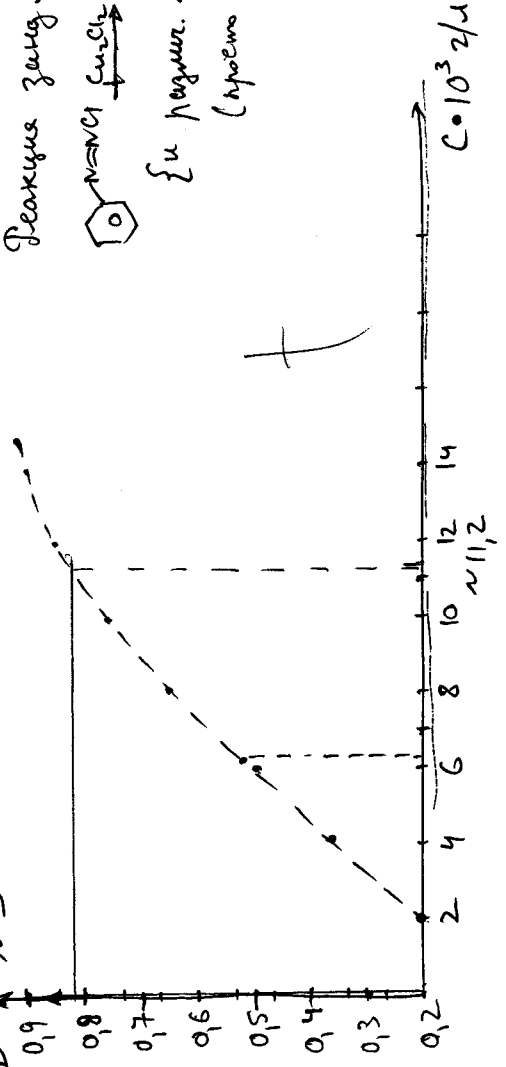


~4 пропуски.  
 $[N=N] = -222,0 + 218 + 472,4 = 2 \cdot 203,133 = 62,134$  кАлм/мол.  
 $[N-N] = 813,1 - 4 \cdot 203,133 = 9,5668$  кАлм/мол.

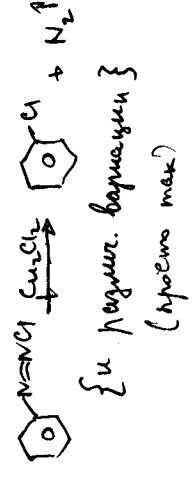
5. ~~как~~ значение вычисления как процентное нормало и процент в грн. литр-мелл (Манушер, сколько процентов. Манушер)  
 (10)

6.  $P_2H_4$   $\neq$  определяете много действий менушеи акернопропуго-меллеленто P и Селлуна папугоу.  
 3.  $2NH_3 + O_2 \rightarrow 3H_2O + 2N_2 + 316,8$  кАлм  $Q_{ср} = 2472 - 316,8 = 2155,2$   
 $N + 3H \rightarrow NH_3$   $3 \cdot 21,8 + 472,4 + 92,4 = 67$  атонна N-H = 203,13 кАлм  
 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + 92,4$  кАлм  $x = 203,133$  кАлм  
 $H_2 \rightarrow 2H - 218$  кАлм (10)

D ~ 3



Реакция Зингмера:



(8)

$\Rightarrow C = 0,0112 \text{ г/моль} \cdot 6 \text{ расчеты из 10 разбавлений по } 500 \Rightarrow 650 \text{ раз.}$   
 $\Rightarrow C_{\text{кат}} = 0,0112 \cdot 50 = 0,56 \text{ г/моль}$

при разбавлении еще в 2 раза  $D = 0,5233 \Rightarrow C = 0,00612 \text{ г/моль}$

$\Rightarrow C_{\text{кат}} = 0,612 \text{ г/моль}$  ~~еще~~ ~~уменьшен~~ значение 1 и 2 ~~на~~ округление

$C_{\text{г}} = \frac{0,56 + 0,61}{2} = 0,585 \text{ г/моль}$ . Содержание  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$   $M = 35,453 \cdot 2 + 63,546 \cdot 2 =$

$= 197,9982 \text{ г/моль} \Rightarrow m(\text{в-ва}) = \frac{0,585 \cdot 197,998}{127,092} = 0,91142 \Rightarrow \omega(\text{Cu}_2\text{Cl}_2) =$   
 $= 91,138\%$

Ответ: 91,138%

{ все расчеты были в тетрадке }



- ~ 5) 1)  $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
- 2)  $\text{SO}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
- 4)  $2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{макс}} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\uparrow + 2\text{KOH}$
- ~~5) В пересчете к D при кат  $\Rightarrow$  содержанием  $[\text{H}_2\text{O}]$~~
- $\Rightarrow$  2)  $\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KHSO}_4 \checkmark$
- 3)  $2\text{KHSO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \checkmark$
- 4)  $\text{KHSO}_4 \xrightarrow{\text{макс}} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\uparrow \checkmark$
- 5)  $\text{KHSO}_4 \xrightarrow{\pm} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \checkmark$
- 6)  $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Hg} \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4 \checkmark$
- 7)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{KNO}_3$
- 8)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\pm} 2\text{KHSO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 9)  $\text{SO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 10)  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHSO}_3$
- 11)  $\text{KHSO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 12)  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \checkmark$
- 13)  $\text{SO}_2 + \text{S} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 14)  $2\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{макс}} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\uparrow + 2\text{KOH}$
- 15)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 \xrightarrow{\pm} \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 16)  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{бур.}} \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{KI}$
- 17)  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 18)  $\text{K}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- Вещества:
- A -  $\text{SO}_3$   
 B -  $\text{KHSO}_4$   
 C -  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$   
 D -  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$   
 E -  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$   
 F -  $\text{KHSO}_3$   
 G =  $\text{K}_2\text{SO}_3$
- H -  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 J =  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$   
 I -  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- преобразование на  
 основе.

(16)

5. (гипогарматуре) ~~контакты~~ контакты практикум  $2 \frac{1}{2} 4$  B = KHSO<sub>4</sub>

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не образует при взаимодействии с гипогарматурой K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

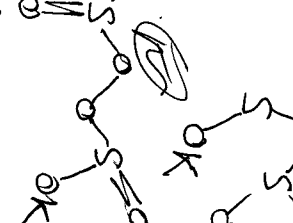
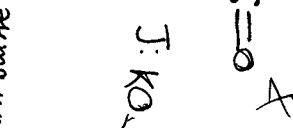
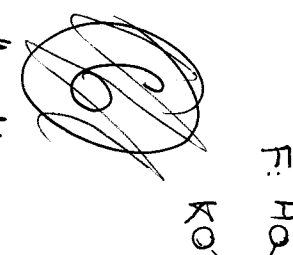
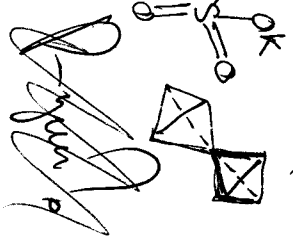
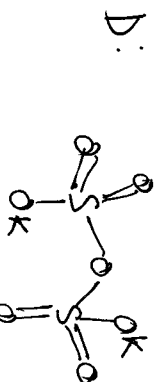
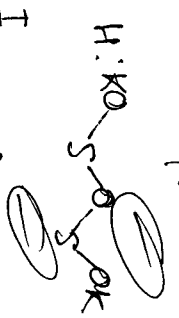
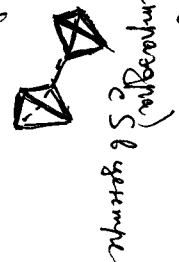
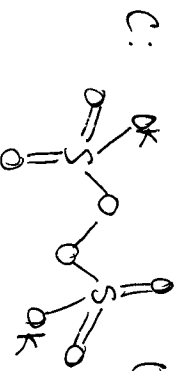
Но газом образуются, это K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> образуется с образованием B.  
но это вещество ~~образуется~~ не B K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Формирование гипогарматуры.

⇒ образуются, образуется... гипогарматура K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеет водород

Гипогарматура & реакция n3: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>3</sub> → K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> +

Электролитический процесс:

то при взаимодействии гипогарматуры с SO<sub>3</sub> ⇒  
B = безводная KHSO<sub>4</sub>.



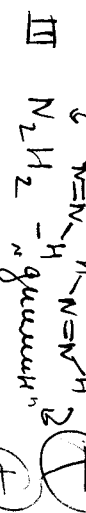
N 4.  
атомы молекулы не образуются, это A = H<sub>2</sub> м.к. ~~атомы~~ образуются

большая температура добавляется вместо. 2H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub> (или другие)

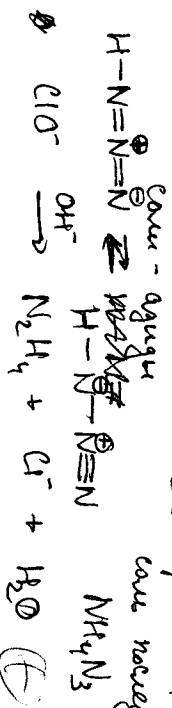
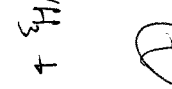
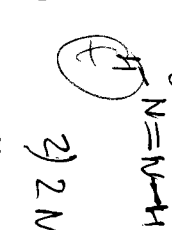
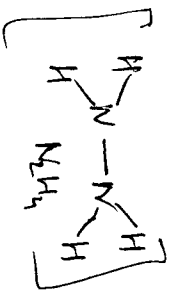
⇒ а.б. образуются несколько соединений. Это могут быть B, Si, C, N... но

молоток N при к.г. образуется газом ⇒ B = N<sub>2</sub>.

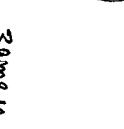
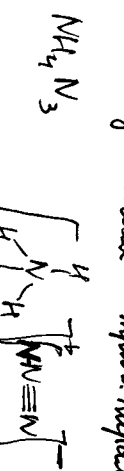
I = NH<sub>3</sub> (универсальное, все соединения) ↓ N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>  $\xrightarrow{Pt}$  2NH<sub>3</sub> II NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> - гидразин



V безводная, аммиачная сине-серая соль NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>



гипогарматура  $\underline{e} \in N$  - мембраны. не гипогарматура - мутн. растворы.



④ водород гипогарматуры сине-серая: HN<sub>3</sub> + KNH<sub>2</sub> → NH<sub>3</sub> + KN<sub>3</sub>  
KOH + HN<sub>3</sub> → KN<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  
TiOH + HN<sub>3</sub> → TiN<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O

Замени гидратирование на go гидратирование: 3Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  $\xrightarrow{8}$  Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>

продукты на границе мисте.