

2833



52

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА  
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПБГУ**

**2016–2017**

заключительный этап

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

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

Дата **25.03.2017 г.**

\*\*\*\*\*

**Вариант 03**

1. Квасцы – кристаллогидраты двойных сульфатов, содержащие трех- ( $K_3^+$ ) 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 хромокалиевых квасцов приводит к потере 43,29% массы.

Получаются квасцы смешением горячих эквимолярных 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 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  $K_3X_2O_9$ .

**(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 цепочки 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	<b>Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева</b>														He	2							
II	2	Li	3	Be	4	B	5	C	6	N	7	O	8	F	9	Ne 10										
III	3	Na	11	Mg	12	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17	Ar	18									
IV	4	K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27	Ni	28					
		39,0983	40,08	40,78	44,9559	47,90	48,00	48,00	47,90	50,9415	51,996	51,996	54,9380	55,847	55,847	58,9332	58,9332	58,9332	58,9332	58,70	58,70					
		калий	кальций	цинк	галлий	германий	галлий	цинк	цинк	цинк	титан	ванадий	хром	марганец	железо	кобальт	кобальт	никель	никель	никель	никель					
V	6	Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46					
		85,4678	87,62	88,9059	91,22	92,9064	95,94	95,94	95,94	98,9062	101,07	101,07	102,9055	106,4	106,4	106,4	106,4	106,4	106,4	106,4	106,4					
		рубидий	стронций	иттрий	цирконий	ниобий	молибден	технеций	рутения	родий	палладий	палладий	палладий	палладий	палладий	палладий	палладий	палладий	палладий	палладий	палладий					
7	Ag	47	Cd	48	In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54										
		107,868	112,41	114,82	118,69	121,75	127,60	127,60	126,9045	131,30	131,30	131,30	131,30	131,30	131,30	131,30	131,30	131,30	131,30	131,30	131,30					
		серебро	кадмий	индий	олово	сурьма	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур	теллур					
VI	8	Cs	55	Ba	56	La	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78					
		132,9054	137,33	178,49	178,49	180,9479	183,85	183,85	186,207	190,2	190,2	190,2	190,2	192,22	192,22	192,22	192,22	192,22	192,22	192,22	192,22					
		цезий	барий	лантан	лантан	тантал	вольфрам	рений	осмий	иридий	осмий	осмий	осмий	осмий	осмий	осмий	осмий	осмий	осмий	осмий	осмий					
9	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86										
		196,9665	200,59	204,37	207,2	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9	208,9					
		золото	ртуть	таллий	свинец	висмут	полоний	астат	астат	астат	астат	астат	астат	астат	астат	астат	астат	астат	астат	астат	астат					
VII	10	Fr	87	Ra	88	Ac	89	Rf	104	Db	105	Sg	106	Bh	107	Hs	108	Mt	109	Ds	110					
		[223]	[226]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]	[227]					
		франций	радий	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний	актиний					
11	Rg	111	Cn	112	Fl	113	Mc	114	Uu	115	Lv	116	Uu	117	Uu	118										
		[272]	[285]	[285]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]	[289]					
		эвганений	коперниций	коперниций	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий	флеровий					
		x лантаноиды																								
Se 58	Pr	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	144,2	[145]	150,4	150,4	151,9	157,3	157,3	158,9	162,5	164,9	164,9	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3	167,3
церий	празеродим	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрбий	иттербий	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	лютеций	
		x актиноиды																								
Th 90	Pa	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]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]	[237]
торий	проактиний	уран	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	нептуний	

**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>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	
OH <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
F <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р — растворимое (больше 10 г на 100 г воды)

М — малорастворимое (от 10 до 0,01 г на 100 г воды)

Н — нерастворимое (меньше 0,01 г на 100 г воды)

М — малорастворимое (от 10 до 0,01 г на 1000 г воды)

Н — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды)

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 сульфени 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

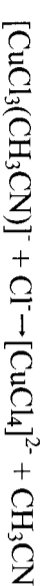
Определите зашифрованные вещества (А-Е) и нарисуйте их структурные формулы соответствующих кислород-содержащих кислот. Определите формальные степен окисления серы в этих соединениях.

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 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:



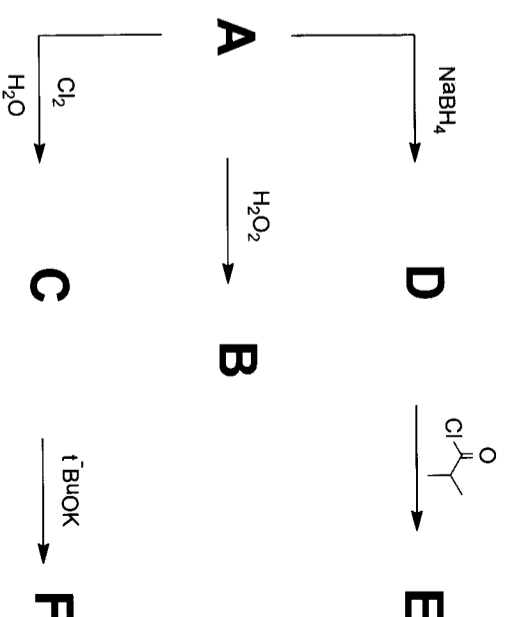
Скорость реакции, моль/(л*с)	Концентрация хлорид-ионов, моль/л
5.5	0.01
12.1	0.02
50.3	0.05
89.3	0.1

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 вещество А

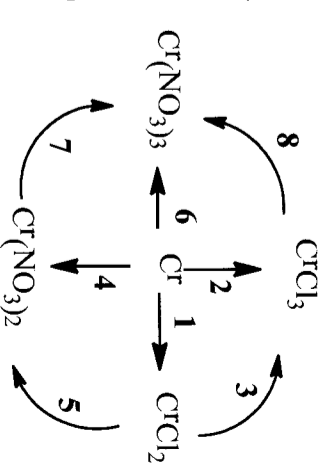
содержит 81.79% углерода, и 6.10% водорода, по массе, а соединение В, образующееся при реакции А с перекисью водорода 72.96% углерода, и 5.44% водорода, по массе. При взаимодействии 26.432 мг соединения А с избытком хлорной воды, с выходом 80% было получено вещество С массой 35.0496 мг. Восстановление вещества А боргидридом натрия, приводит к образованию вещества Д

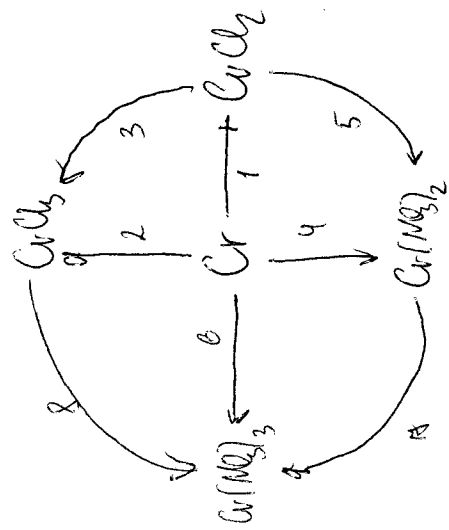


массовая доля углерода, в котором составляет 80.56%, а водорода 7.51%. При сжигании вещества Д в избытке кислорода образуется только углекислый газ и вода. При нагревании соединения С с избытком *трет*-бутоксиды калия и последующей обработкой водой, образуется соединение Е, которое реагирует с металлическим натрием в соотношении 1:1. Известно, что соединение Е имеет запах роз, а вещество В не проявляет кислотных свойств.

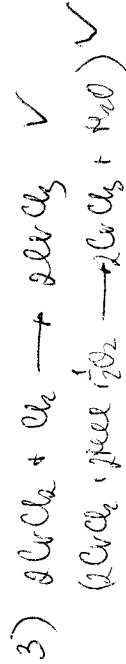
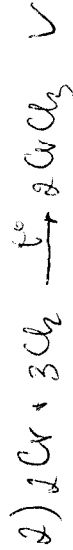
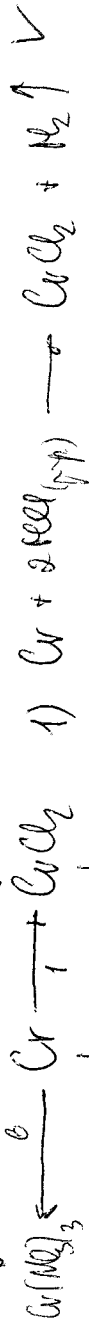
Установите структурные формулы соединений А-Е удовлетворяющих условию задачи, напишите уравнения реакций. (20 баллов)

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)

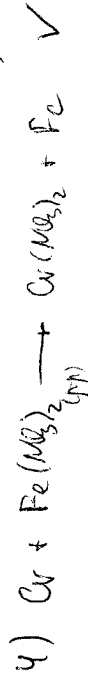




№5.

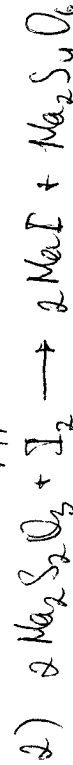
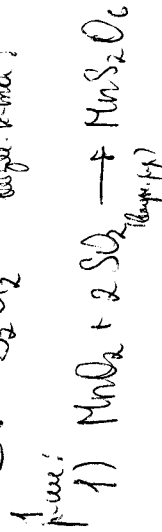
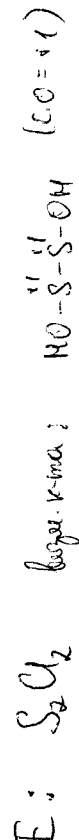
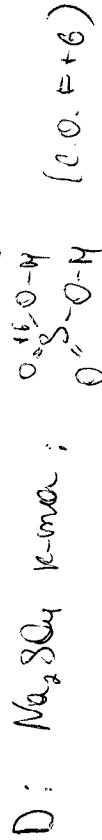
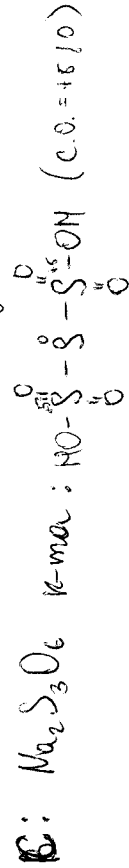
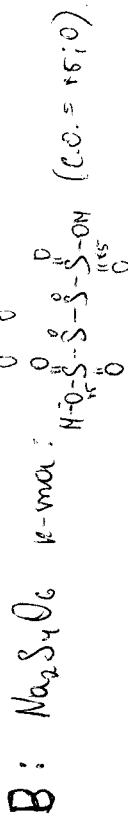
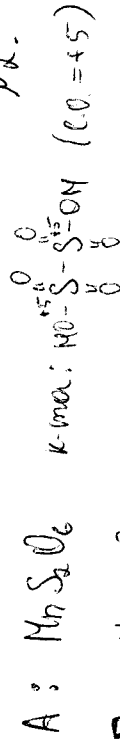


20

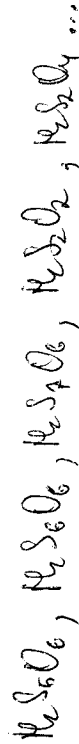


2

№2.



2.  $K-ma$  б  $науч. pp$   $конц. pp$ :



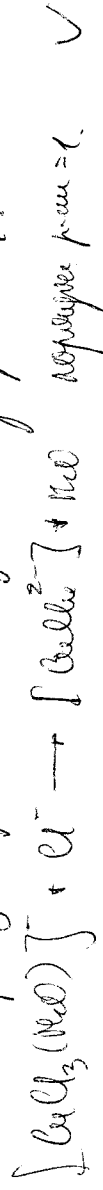
правильно

15

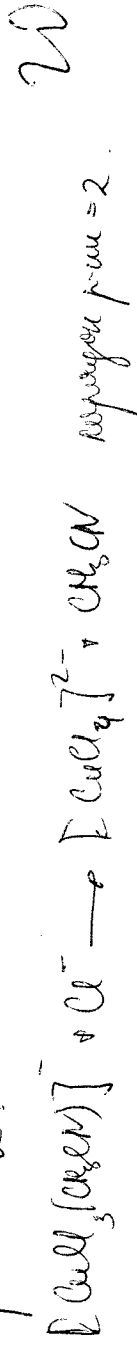


13

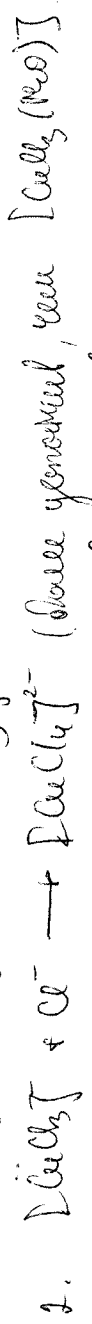
1) Проявление  $\rho$ -и по кривизне-иону в вакууме  $\rho$ -ре  $\rightarrow O_3$ , т.к. при изначальной концентрированности  $Cl^-$ , скорость  $\rho$ -и не изменится. Однако по мере  $\rho$ -и в вакууме  $\rho$ -ре = 1.



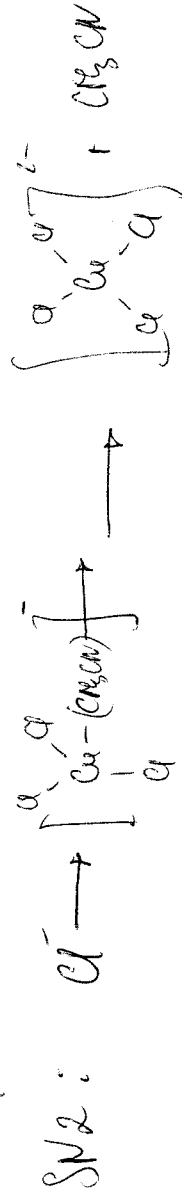
Проявление  $\rho$ -и по кривизне-иону  $\Delta$  асимметрично = 1, т.к. при изначальной  $Cl^-$ , скорость  $\rho$ -и изначается.  $\Delta$  общий порог  $\rho$ -и в вакууме = 2.

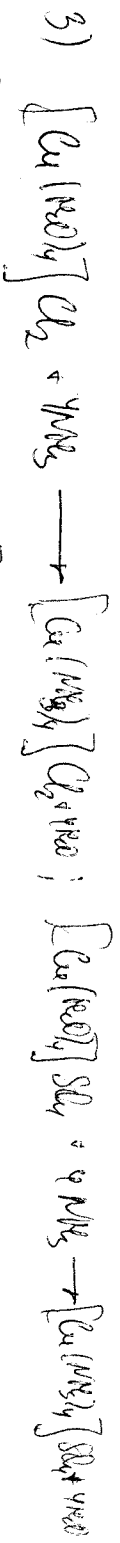


2) В вакууме  $\rho$ -ре  $\rho$ -и замедляется много по кривизне. Скорость  $\rho$ -и по кривизне кривизне-иона замедляется от концентрированной ионной среды, в концентрированной среде  $\rho$ -и.  $\rightarrow$  Для  $\rho$ -и по SN-1 механизму, т.е. сначала кривизне кривизне из кривизне-ионной среды ионизация, а потом кривизне  $Cl^-$ :



В асимметрично кривизне-ионной концентрированной асимметрично из кривизне-ионной среды,  $\rightarrow$   $\rho$ -и по кривизне кривизне кривизне-ионной среды асимметрично. Проявление  $\rho$ -и  $\rho$ -и по SN-2 механизму, т.к.  $Cl^-$  скорость замедляется от концентрированной среды, но  $Cl^-$  не  $\rho$ -и, так как  $Cl^-$ :





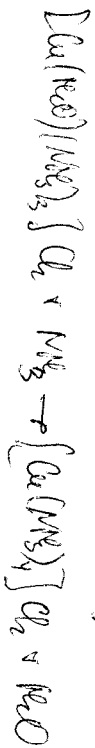
no reaction.



reaction occurred.



2



p1.

Given:  $m(K) = 3,48 \text{ r}$ .

$\frac{m}{M} = \frac{18,64}{233} = 0,08 \text{ molar}$

$m(\text{fpa}) = 600$

$m(KNO_3) = 4,9 \text{ r}$ .  $n(KNO_3) = \frac{m}{M} = \frac{4,9}{98} = 0,05 \text{ molar}$

$w(KNO_3) = 9,41\%$

$w(K_2SO_4) = 4,9\%$

$n(K_2SO_4) = \frac{m}{M} = \frac{4,91}{171 + 16 \cdot 4} = \frac{4,91}{299} = 0,016 \text{ molar}$

$n(BaSO_4) = 18,600$



Reaction:  $X - ?$

$n(\text{reagen. } SO_4^{2-}) = 0,05 \text{ molar}$

$m(K_2CO_3) = ?$

$m(K_2SO_4) = n \cdot M = 0,05 \cdot 171 = 8,55$

$18,600 - \frac{4,91}{98} + \frac{8,55}{171} = 14,70$

$M(K_2SO_4) = 171$

$\frac{18,600}{5,9} = \frac{M}{171}$

$M = 539$

5

Answer:  $X - K_2SO_4$   
 $m = 46 \text{ r}$ .