

		I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1	H 1 1,00795 водород	Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева							He 2 4,002602 гелий		
II	2	Li 3 6,9412 литий	Be 4 9,01218 бериллий	B 5 10,812 бор	C 6 12,0108 углерод	N 7 14,0067 азот	O 8 15,9994 кислород	F 9 18,99840 фтор	Ne 10 20,179 неон			
III	3	Na 11 22,98977 натрий	Mg 12 24,305 магний	Al 13 26,98154 алюминий	Si 14 28,086 кремний	P 15 30,97376 фосфор	S 16 32,06 сера	Cl 17 35,453 хлор	Ar 18 39,948 аргон			
IV	4	K 19 39,0983 калий	Ca 20 40,08 кальций	Sc 21 44,9559 скандий	Ti 22 47,90 титан	V 23 50,9415 ванадий	Cr 24 51,996 хром	Mn 25 54,9380 марганец	Fe 26 55,847 железо	Co 27 58,9332 кобальт	Ni 28 58,70 никель	
	5	Cu 29 63,546 медь	Zn 30 65,38 цинк	Ga 31 69,72 галлий	Ge 32 72,59 германий	As 33 74,9216 мышьяк	Se 34 78,96 селен	Br 35 79,904 бром	Kr 36 83,80 криптон			
V	6	Rb 37 85,4678 рубидий	Sr 38 87,62 стронций	Y 39 88,9059 иттрий	Zr 40 91,22 цирконий	Nb 41 92,9064 ниобий	Mo 42 95,94 молибден	Tc 43 98,9062 технеций	Ru 44 101,07 рутений	Rh 45 102,9055 родий	Pd 46 106,4 палладий	
	7	Ag 47 107,868 серебро	Cd 48 112,41 кадмий	In 49 114,82 индий	Sn 50 118,69 олово	Sb 51 121,75 сурьма	Te 52 127,60 теллур	I 53 126,9045 йод	Xe 54 131,30 ксенон			
VI	8	Cs 55 132,9054 цезий	Ba 56 137,33 барий	La 57 138,9 лантан *	Hf 72 178,49 гафний	Ta 73 180,9479 тантал	W 74 183,85 вольфрам	Re 75 186,207 рений	Os 76 190,2 осмий	Ir 77 192,22 иридий	Pt 78 195,09 платина	
	9	Au 79 196,9665 золото	Hg 80 200,59 ртуть	Tl 81 204,37 таллий	Pb 82 207,2 свинец	Bi 83 208,9 висмут	Po 84 [209] полоний	At 85 [210] астат	Rn 86 [222] радон			
VII	10	Fr 87 [223] франций	Ra 88 [226] радий	Ac 89 [227] актиний **	Rf 104 [261] резерфордий	Db 105 [262] дубний	Sg 106 [266] сигборгий	Bh 107 [269] борий	Hs 108 [269] хассий	Mt 109 [268] мейтнерий	Ds 110 [271] дармштадтий	
	11	Rg 111 [272] рентгений	Cn 112 [285] коперниций	113	Fl 114 [289] флеровий	115	Lv 116 [293] ливерморий	117	118			

* лантаноиды													
Ce 58 140,1 церий	Pr 59 140,9 празеодим	Nd 60 144,2 неодим	Pm 61 [145] прометий	Sm 62 150,4 самарий	Eu 63 151,9 европий	Gd 64 157,3 гадолиний	Tb 65 158,9 тербий	Dy 66 162,5 диспрозий	Ho 67 164,9 гольмий	Er 68 167,3 эрбий	Tm 69 168,9 тулий	Yb 70 173,0 иттербий	Lu 71 174,9 лютеций

** актиноиды													
Th 90 232,0 торий	Pa 91 231,0 протактиний	U 92 238,0 уран	Np 93 [237] нептуний	Pu 94 [244] плутоний	Am 95 [243] америций	Cm 96 [247] курий	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калifornий	Es 99 [252] эйнштейний	Fm 100 [257] фермий	Md 101 [258] менделевий	No 102 [259] нобелий	Lr 103 [262] 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	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⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻		P	P	P	-	P	M	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	M	P	H	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	-	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	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

2673

БУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



2

62

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ 2018–2019

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (10 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада г. Минск

Дата 14 марта 2019 г.

ВАРИАНТ 1

Задача 1. «Старый реактив»

(20 баллов)

Студент Никита нашел на полке 2 склянки с неизвестными растворами без крышки. Он спросил у лаборанта, что это за реактивы, а тот ответил, что в точности не помнит, помнит только, что в обеих банках находятся растворы одной и той же соли щелочного металла с массовой долей катиона 42,1% и одна из банок стоит здесь довольно давно, а другая недавно. В распоряжении Никиты оказались только раствор щелочи (NaOH), а также известковая вода и соляная кислота. При добавлении к неизвестным растворам щелочи видимых изменений не произошло. При добавлении кислоты к давно стоящему раствору выделился газ без цвета и запаха, а при добавлении к свежему раствору – газ не выделился. Никита очень удивился и провел еще один эксперимент. Он отобрал по 100 мл каждого из растворов и упарил их. Масса твердого остатка в первом случае оказалась 4,96 г, а во втором 3,28 г. Твердые остатки Никита снова растворил и обработал растворы известковой водой. В результате в первом случае выпало 5,10 г осадка, а во втором 3,10 г. Остатки после упаривания растворов Никита прокалил, в результате масса одного уменьшилась на 0,18 г, а второго не изменилась. Выпавшие после обработки известковой водой осадки Никита так же прокалил, в результате масса одного уменьшилась на 0,88 г, а второго не изменилась. Предложите возможный состав соли. Определите молярные концентрации и массовые доли веществ в исходных растворах (плотность растворов примите равной 1 г/мл).

Задача 2. «Химические источники тока»

(20 баллов)

На данный момент в различных электронных устройствах в качестве элементов питания используются химические источники тока (батареи и аккумуляторы), в которых энергия химических реакций превращается в электрическую энергию. Принцип работы таких источников тока основан на ОВР, протекающих внутри батареи (аккумулятора), при этом электроны от восстановителя к окислителю переносятся через внешнюю электрическую цепь.

Юный инженер Боря создал электронное устройство, которое гладит кота в отсутствие Бори. Для создания химического источника тока Боря использовал те реактивы, которые сумел найти. В ход было пущено белое кристаллическое вещество, подписанное как АБ, при этом на этикетке дополнительно было указано «ω(А) = 52,35 %; ω(Б) = 47,65 %».

Боря провел электролиз 82,41 г 20 %-го водного раствора вещества АБ (с плотностью 1,13 г/см³) в разделенной электролитической ячейке. Боря отметил, что на аноде и катоде наблюдалось выделение газов, а для анализа полученного раствора Боря обратился к другу химику. Тот смог

сказать лишь, что полученный раствор является раствором сильного основания, с массовой долей вещества в растворе 16,67 %.

Газ, образовавшийся в ходе анодного процесса, Боря пропустил через полученный раствор, доведенный до кипения. После охлаждения раствора Боря собрал образовавшийся белый кристаллический осадок и в дальнейшем использовал его в работе батареи.

Для получения второго компонента батареи Боря использовал завалявшиеся в кладовке гвозди, причем он заметил, что они хорошо притягиваются лежащим по соседству магнитом. Эти гвозди Боря поместил в раствор хлорного железа, которое позаимствовал у отца-радиолобителя. Полученный раствор был отфильтрован от нерастворимых примесей и использован в работе батареи.

Определите состав вещества АБ. Ответ подтвердите расчетами.

Запишите уравнения всех описанных реакций.

Запишите молекулярное уравнение реакции, лежащей в основе работы батареи. Запишите ионно-электронные уравнения процессов окисления и восстановления, лежащих в основе реакции, протекающей в батарее.

На какое время работы устройства хватит полученного из АБ вещества, если известно, что средняя сила тока в нем составляет 0,25А? (заряд электрона $q_e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Считайте, что выходы всех представленных реакций равны 100%.

Задача 3.

(20 баллов)

При монохлорировании пропана на свету образуется смесь производных. Известно, что при стандартных условиях соотношение относительных скоростей замещения у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1:3,3:5,5. Определите мольные доли компонентов в газовой и жидкой фазах при 25 и 700 °С, если известно, что исходные вещества прореагировали полностью, стандартные теплоты сгорания газообразных н-пропилхлорида и изопропилхлорида составляют 1896 и 1880 кДж/моль соответственно, а стандартные энтропии этих веществ S° практически одинаковы.

Испарением органических жидкостей и растворимостью хлороводорода в них при стандартных условиях пренебречь.

Для справки: константа равновесия реакции связана с ее термодинамическими характеристиками уравнением:

$$\ln K = -\Delta_r H^\circ / RT + \Delta_r S^\circ / R.$$

Задача 4.

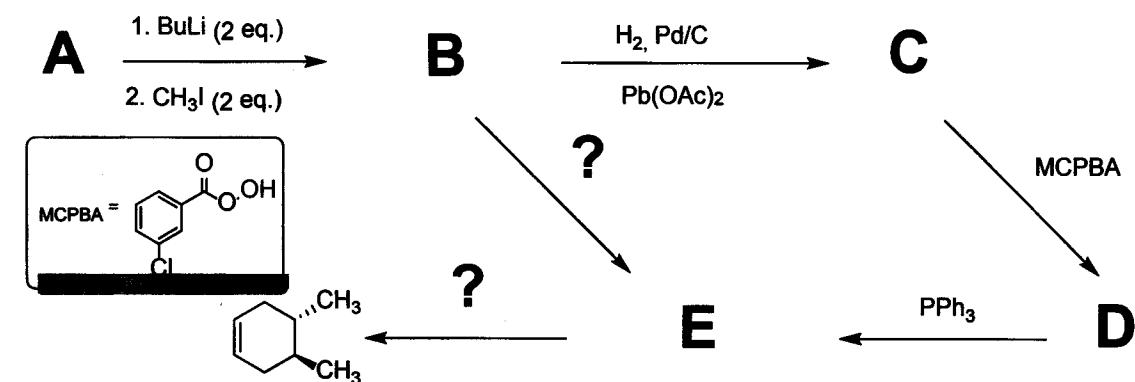
(20 баллов)

Для качественного анализа содержащей некоторое количество крезолы смеси сложных эфиров X и Y, образованных одним спиртом и двумя разными одноосновными карбоновыми кислотами, провели следующие эксперименты. Порцию такой смеси массой 36 г обработали 16% раствором гидроксида натрия, на количественное взаимодействие пошло 100 г раствора щелочи. Такую же порцию исходной смеси разделили на две равные части, первую обработали избытком бромной воды и получили 34,5 г осадка, а вторую обработали избытком реактива Толленса, выпавший осадок отфильтровали и высушили, его масса составила 20,35 г. Обработка этого осадка избытком соляной кислоты уменьшает его массу на 11,67%. Установите структуры эфиров X и Y и напишите уравнения описанных реакций.

Задача 5.

(20 баллов)

Расшифруйте цепочку превращений, если известно, что 5,4 г. соединения B способно прореагировать с 7,3 г хлороводорода с образованием дихлорида. Предложите механизм образования E из D.



20,35 = 2a + 108 + a \cdot 108 + 0,5a \cdot (14x + 14n + 93) + b \cdot 108 + 0,5b \cdot (14y + 14n + 93) II

0,1167 \cdot 20,35 = 0,5a(14x + 14n + 93) + 0,5b(14y + 14n + 93) III

I: -14,4 = -a(14x + 14n + 60) - b(14y + 14n + 60)

14,4 = a(14x + 14n + 60) + b(14y + 14n + 60) \Rightarrow 72 = 14x + 14n + 60 + 70(y-x)

IV a = 0,2 - b

IV \rightarrow III 2,374825 = 0,5(0,2 - b)(14x + 14n + 93) + 0,5b(14y + 14n + 93)

IV \rightarrow I 14,4 = (0,2 - b)(14x + 14n + 60)

II 20,35 = 108(0,2 - b) + 0,5(0,2 - b)(14x + 14n + 93) + 108b + 0,5b(14y + 14n + 93)

III 2,374825 = (0,01 - 0,5b)(14x + 14n + 93) + 0,5b(14y + 14n + 93)

b = \frac{2,374825 - 0,01(14x + 14n + 93)}{0,5(14y + 14n + 93) - 0,5(14x + 14n + 93)} = \frac{2,374825 - 0,01(14x + 14n + 93)}{7y - 7x}

III \rightarrow II: 20,35 = 108(0,2 - \frac{2,374825 - 0,01(14x + 14n + 93)}{0,5(14y - 14x)}) + 0,5(0,2 - \frac{2,374825 - 0,01(14x + 14n + 93)}{0,5(14y - 14x)})(14x + 14n + 93) + 108 \cdot \frac{2,374825 - 0,01(14x + 14n + 93)}{0,5(14y - 14x)} + 0,5 \cdot \frac{2,374825 - 0,01(14x + 14n + 93)}{0,5(14y - 14x)}(14y + 14n + 93)

II 20,35 = 22,6 + 0,5(0,2 - b)(14x + 14n + 93) + b(14y + 14n + 93)

-1,25 = 0,5(0,2(14x + 14n + 93) - 14xb - 14nb - 93b + 14yb + 14nb + 93b)

-2,5 = 0,2(14x + 14n + 93) + 14yb - 14xb

III \rightarrow II: -2,5 = 0,2(14x + 14n + 93) + \frac{2,374825 - 0,01(14x + 14n + 93)}{7y - 7x} (y - x) 14

-2,5 = 0,2(14x + 14n + 93) + 4,75 - 0,02(14x + 14n + 93)

Чистовик

Задача 2

III. к. кристаллическое в-во было подтиснено AB, число атомов э-ов A и B в его формульной единице (или молекуле, т.к. пока неизвестен состав) равно.

Брутто формула: AB

Массовые доли э-ов:

$\frac{A}{A+B} = 0,5235$; $\frac{B}{A+B} = 0,4765$

$A+B = \frac{A}{0,5235} = \frac{B}{0,4765}$

$A = \frac{0,5235B}{0,4765} = 1,0995$

III. к. в-во бинарное, логично предположить, что заряды катиона и аниона равны (AB)

Если B = галоген \Rightarrow A = щелочной металл

B = 19 (F) \Rightarrow A = 20,88

B = 35,5 (Cl) \Rightarrow A = 39,01 \approx (K)

Следовательно формула соли: KCl

Удостоверимся в этом:

$\begin{matrix} KCl & 0,221 \text{ моль} \\ H_2O & \end{matrix}$

82,472

$n(KCl) = 82,472 \cdot 0,2 = 16,492$ ($W = \frac{m \cdot \nu}{m \cdot \rho}$)

$n(KCl) = \frac{16,492}{(39,1 + 35,5) \text{ г/моль}} = 0,221 \text{ моль}$

K: $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ V

A: $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$ V

$2KCl + 2H_2O \xrightarrow{h\nu} 2KOH + H_2 + Cl_2$ V

$n(H_2) = \frac{0,221 \text{ моль}}{2} = 0,1105 \text{ моль}$ ($n(H_2) = \frac{1}{2} n(KCl) = n(Cl_2)$ - стехиометрия)

$n(H_2) = 0,1105 \text{ моль} \cdot 2,02 \text{ г/моль} = 0,2232$

$n(Cl_2) = 0,1105 \text{ моль} \cdot 71 \text{ г/моль} = 7,846 \text{ г}$

$\xi m \text{ разов} = m(H_2) + m(Cl_2) = (0,2232 + 7,846) \cdot 2 = 8,0692$

$m \text{ р-ра кон} = (82,47 - 8,069) \cdot 2 = 74,342 \approx 74,34 \text{ г}$

$n(KCl) = n(KOH) = 0,221 \text{ моль}$

$m(KOH) = 0,221 \text{ моль} \cdot (39,1 + 16 + 1,01) \text{ г/моль} = 12,42$

$W(KOH) = \frac{12,42}{74,342} = 0,1668 \approx 0,1667$ (по условию)

$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{80^\circ C} KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$ (раз из аналогичного процесса, пропускающий через полученный р-р доведенный до кипения)

$k_{\text{изд}}(Cl_2) = \frac{0,1105 \text{ моль}}{3} = 3,683 \cdot 10^{-2} \text{ моль/коэф}$

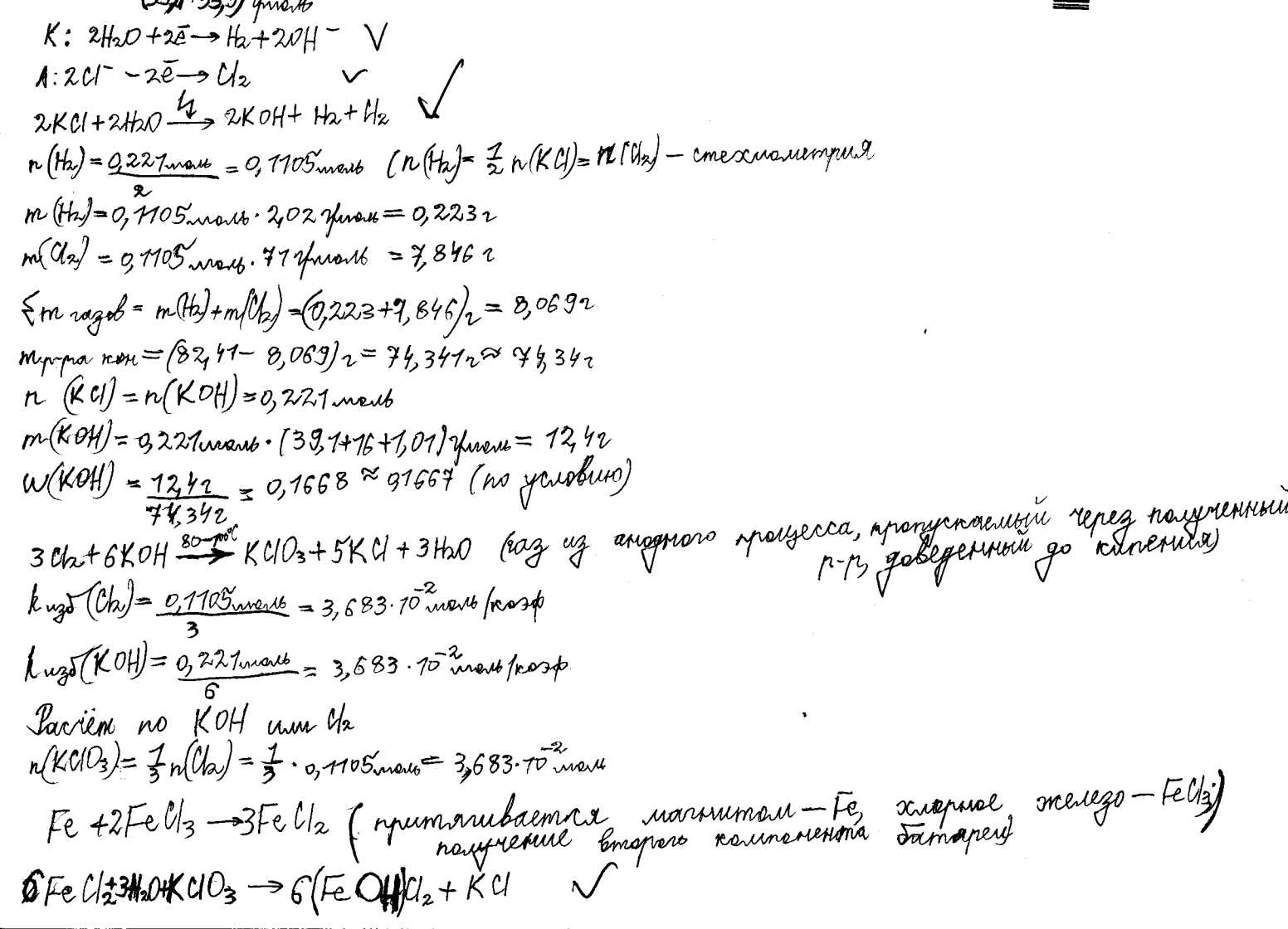
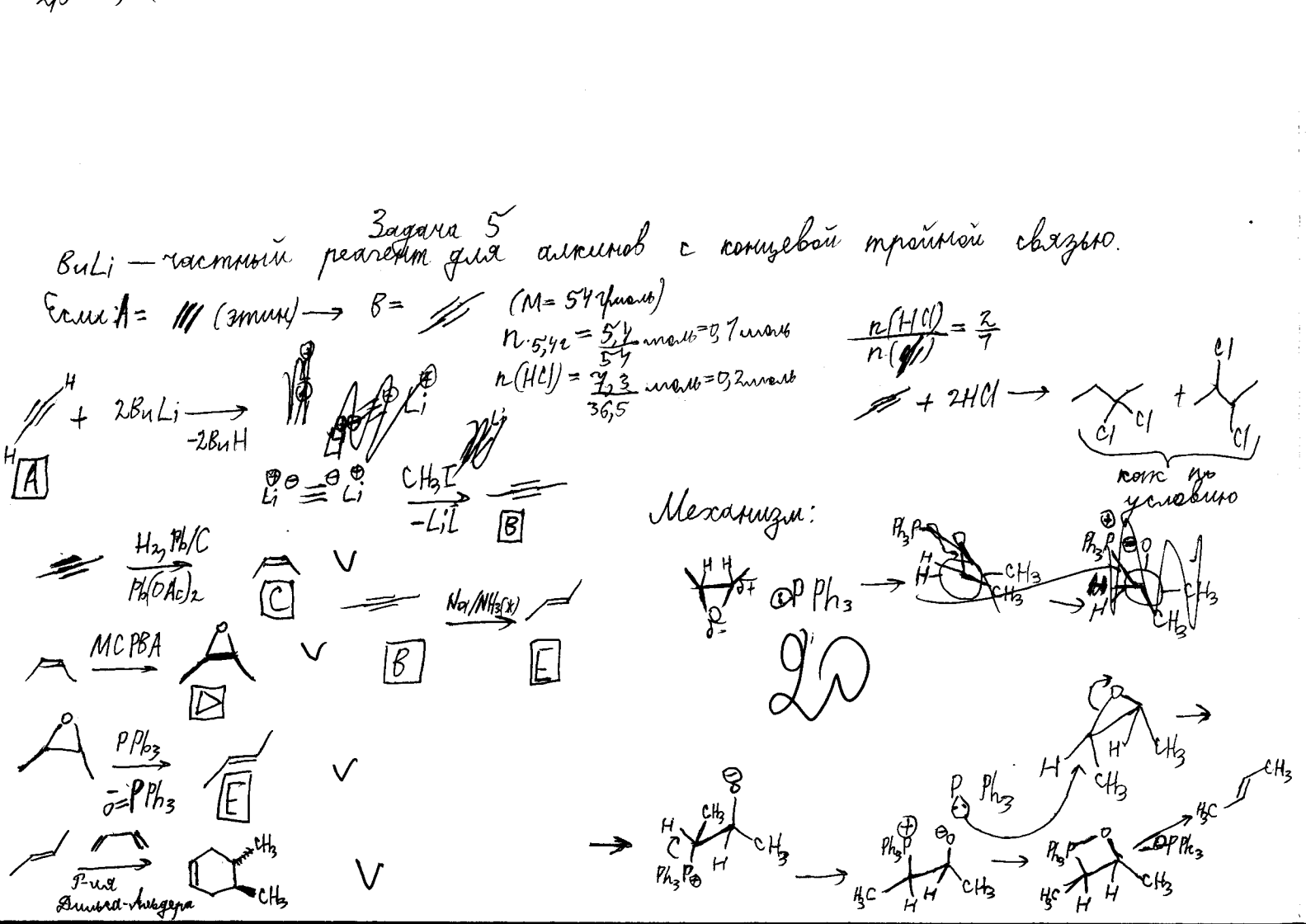
$k_{\text{изд}}(KOH) = \frac{0,221 \text{ моль}}{6} = 3,683 \cdot 10^{-2} \text{ моль/коэф}$

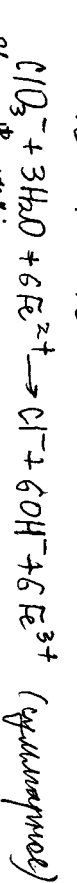
Рассчитаем по KOH или Cl_2

$n(KClO_3) = \frac{1}{3} n(Cl_2) = \frac{1}{3} \cdot 0,1105 \text{ моль} = 3,683 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$

$Fe + 2FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2$ (притягивается магнитом - Fe, хлорное железо - $FeCl_3$)

$6FeCl_2 + 3H_2O + KClO_3 \rightarrow 6(FeOH)Cl_2 + KCl$ V





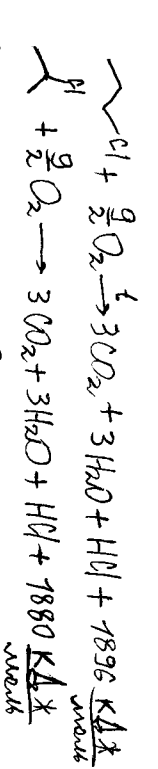
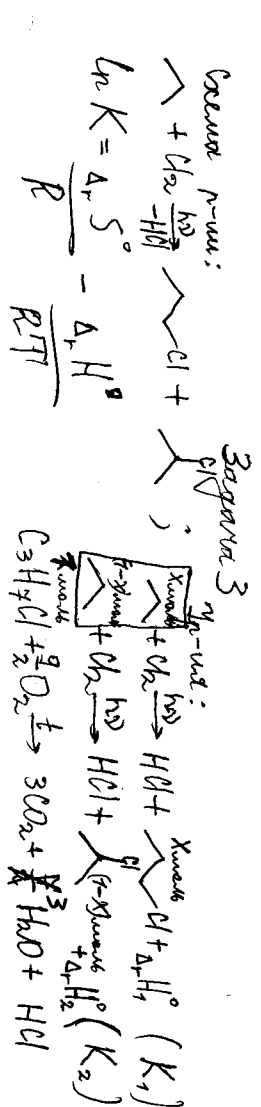
$$n(KID_3) = 3,683.70 \text{ man} \xrightarrow{-2} n(\bar{x}) = 6.3, 683.70 \text{ man} \xrightarrow{-2} 9,220.8 \text{ man}$$

$$\xi q = 6, 02 \cdot 10^{-23} \text{ watt}^{-1} \cdot 0,22078 \text{ watt} = 16 \cdot 10^{-19} \text{ K}_1 = 2,72848 \text{ K}_1$$

$$t = \frac{q}{I} = \frac{21284,8 \text{ kA}}{9,25 \text{ A}} = 85139,2 \text{ s} \approx 23,65 \text{ h}$$

$$n = \frac{It}{ZF}; \quad t = \frac{nZF}{I}$$

$$t = \frac{3,683 \cdot 10^{-22} \text{ m} \cdot \text{s} \cdot 6 \cdot 96500 \frac{\text{K}}{\text{mol}}}{0,25 \text{ A}} = 85298,3 \text{ C} \approx 23,7 \text{ V}$$



$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta_r S_1^\circ}{R} - \frac{\Delta_r S_2^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H_1^\circ}{R T} + \frac{\Delta_r H_2^\circ}{R T} \Downarrow$$

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) &= \frac{1}{R} \left(\Delta_r S_1 - \Delta_r S_2 + \frac{\Delta_r H_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta_r H_1^\circ}{T_1} \right) \\ \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) &= \frac{1}{R} \left(\Delta_r S_1 - \Delta_r S_2 + \frac{\Delta_r H_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta_r H_1^\circ}{T_1} \right) \\ \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) &= \frac{1}{R} \left(\Delta_r S_1 - \Delta_r S_2 + \frac{\Delta_r H_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta_r H_1^\circ}{T_1} \right) \end{aligned}$$

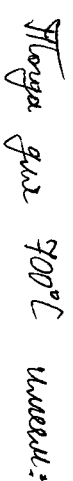
$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{1}{RT_1} \left(\Delta_f H_2^\circ - \Delta_f H_1^\circ \right) \quad \text{I}$$

$$\text{II} \quad \ln\left(\frac{K_{\eta_1}}{K_{\eta_2}}\right) = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_f H_2 (1 - \Delta_f H_1)}{\eta_1 \eta_2} \right) = \frac{\Delta_f H_1 (1 - \eta_2)}{\eta_1 \eta_2}$$

if we use Wagner's Baum-Toppa

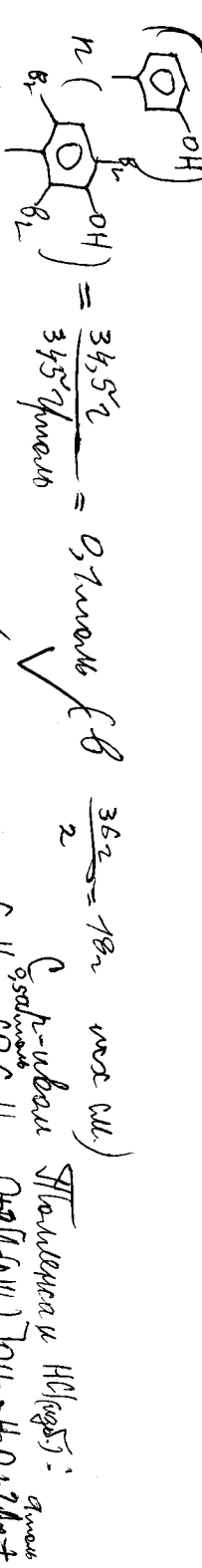
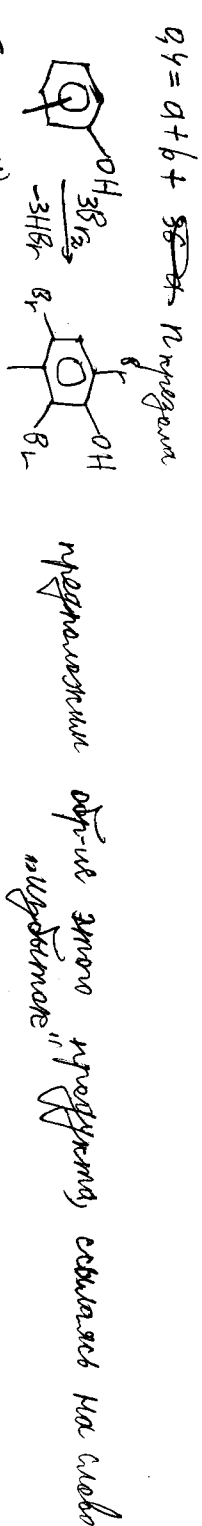
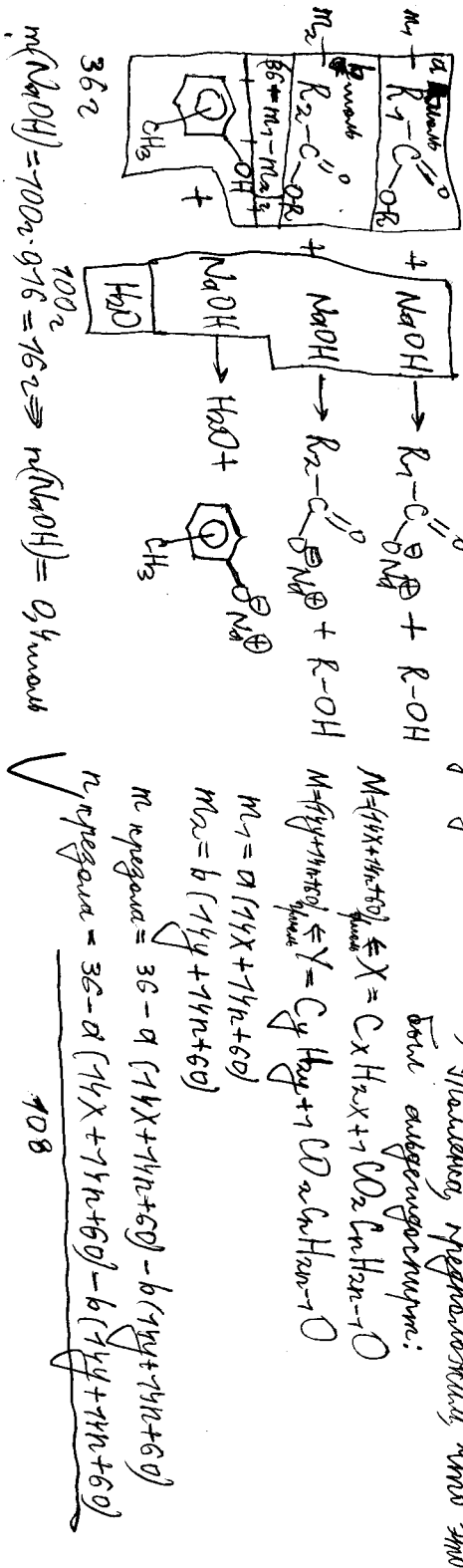
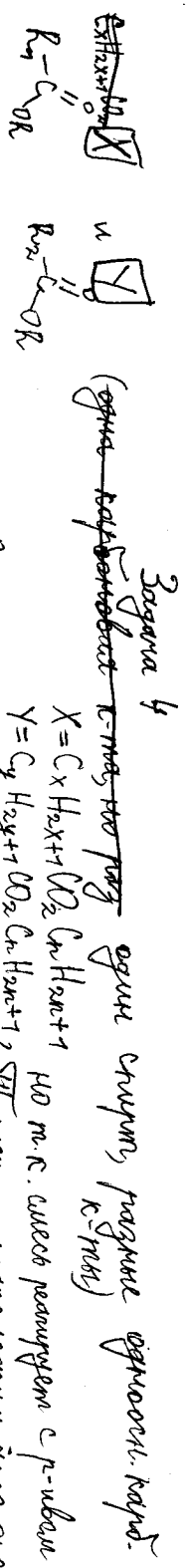
$$\begin{aligned}
 1896\,000 &= Q_{\text{опт}}(H_1) + 3Q_{\text{опт}}(H_2) + 3Q_{\text{опт}}(H_3) - Q_{\text{опт}}(H - \text{прямая линия}) \left(\frac{\Delta x}{\text{метр}} \right) \\
 1880\,000 &= Q_{\text{опт}}(H_1) + 3Q_{\text{опт}}(H_2) + 3Q_{\text{опт}}(H_3) - Q_{\text{опт}}(H - \text{прямая линия}) \left(\frac{\Delta x}{\text{метр}} \right) \\
 1896\,000 &= Q_{\text{опт}}(H_1) + 3Q_{\text{опт}}(H_2) + \cancel{3Q_{\text{опт}}(H_3)} + 3Q_{\text{опт}}(H_3) + \Delta H^{\circ}(H - \text{прямая линия}) \left(\frac{\Delta x}{\text{метр}} \right) \\
 1880\,000 &= Q_{\text{опт}}(H_1) + 3Q_{\text{опт}}(H_2) + 3Q_{\text{опт}}(H_3) + \Delta H^{\circ}(H - \text{прямая линия}) \left(\frac{\Delta x}{\text{метр}} \right) \\
 1896\,000 - 1880\,000 &= \Delta H^{\circ}(H - \text{прямая линия}) - \Delta H^{\circ}(H - \text{прямая линия}) \left(\frac{\Delta x}{\text{метр}} \right)
 \end{aligned}$$

[illegible]



$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{-2958 \frac{\Delta x}{\text{mole}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mole} \cdot \text{K}} \cdot (700 + 273) \text{K}} = -0.36566 \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{-0.36566} = 0.6937 = \frac{0.6937}{1}$$

$\sigma_{\text{H}} = 25^\circ\text{C} : \chi(\text{H-nonylnitrat}) = \frac{1}{143.3} = 0.23256; \chi(\text{ugonitrat}) = 1 - 0.23256 = 0.96744$
 $\sigma_{\text{H}} = 90^\circ\text{C} : \chi(\text{H-nonylnitrat}) = \frac{0.6937}{143.6937} = 0.40958; \chi(\text{ugonitrat}) = 1 - 0.40958 = 0.59042$



$$\theta_{362}: D_{1\text{-max}} \cdot 2 = D_{2\text{-max}} \quad \checkmark$$

$$\text{bu-MD: } a+b=0, 4-4=0, 2-2=0, 2-2=0, \underline{\text{II}}(\text{max})$$

$$Q_2 = \frac{36 - a(14x + 14n + 60) - b(14x + 14n + 60)}{I}$$

$$\frac{a+b}{2} = \frac{92}{2} = 97 \text{ (max)} \rightarrow 8 \text{ } 182$$