

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

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

×× актиноиды													
<b>Th</b> 90 232,0 торий	<b>Pa</b> 91 231,0 протактиний	<b>U</b> 92 238,0 уран	<b>Np</b> 93 [237] нептуний	<b>Pu</b> 94 [244] плутоний	<b>Am</b> 95 [243] америций	<b>Cm</b> 96 [247] курий	<b>Bk</b> 97 [247] берклий	<b>Cf</b> 98 [251] калфорний	<b>Es</b> 99 [252] эйнштейний	<b>Fm</b> 100 [257] фермий	<b>Md</b> 101 [258] менделевий	<b>No</b> 102 [259] нобелий	<b>Lr</b> 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 <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>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <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	M	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	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	M	H	M	P	H	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	-	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	-	H	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	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



2

426

53

## ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ

2018–2019

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада

Циркут

Дата 9.03.2019

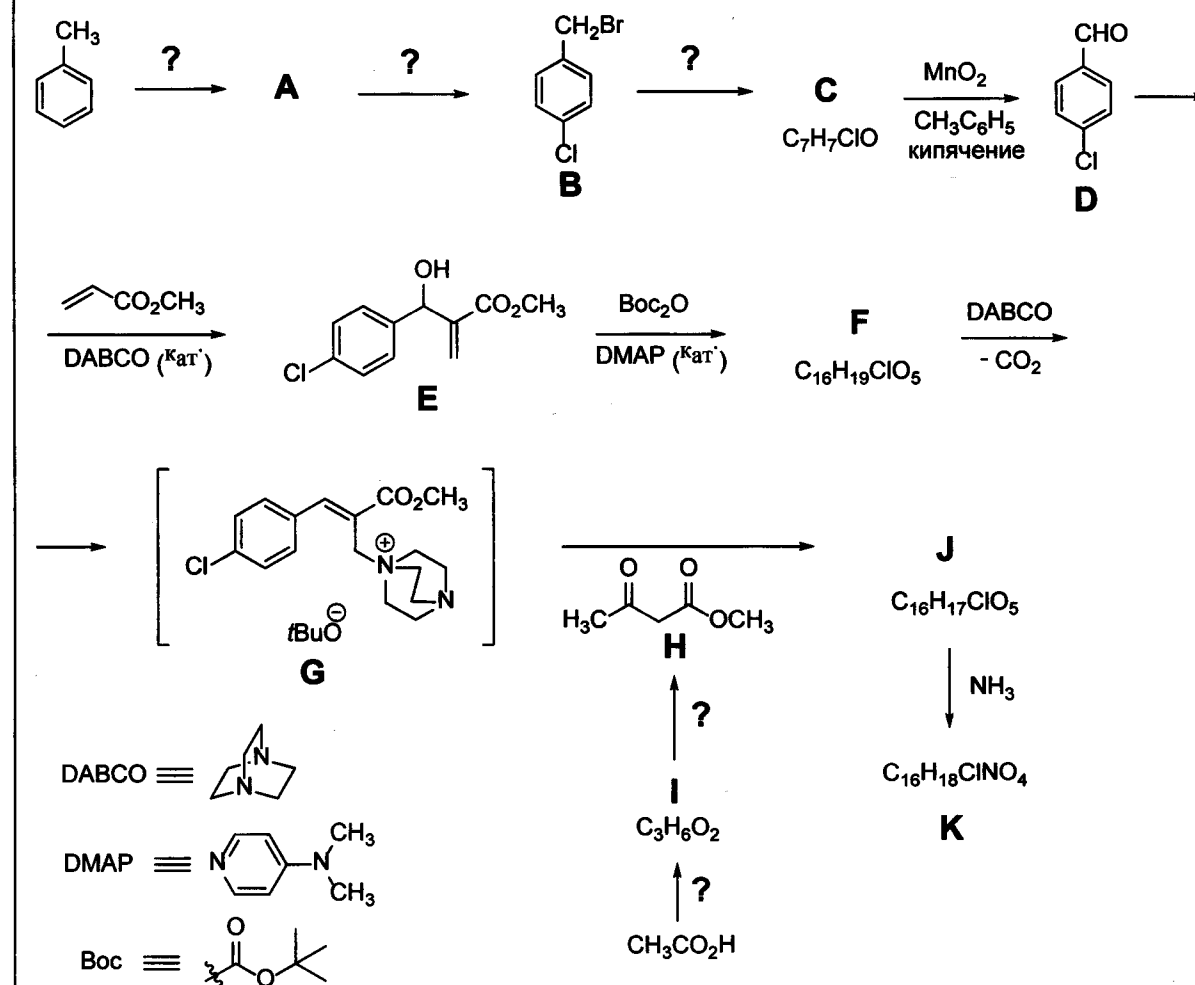
\*\*\*\*\*

### ВАРИАНТ 3

#### Задача 1

(20 баллов)

Осуществите цепочку превращений. Предложите двухстадийный способ получения соединения **B** (с указанием условий реакций) из толуола.



Расшифруйте структуру вещества **С** и условия его образования из **В**.

Реакция получения **Е** из **Д** (реакция Бейлиса-Хиллмана) была открыта в 1967 году японским химиком Морита, а в 1972 детально исследована американцами Бейлисом и Хиллманом. Предложите механизм протекания этой реакции и структуру интермедиата, образующегося при взаимодействии метилакрилата с DABCO.

Расшифруйте структуру **Г**.

Предложите условия получения соединения **Н** из уксусной кислоты, расшифруйте структуру **И**.

Расшифруйте структуры **Ж** и **З**.

Какое гетероциклическое соединение **К** получается при реакции **Ж** с аммиаком?

#### Задача 2. «Катион- не близнец»

(20 баллов)

Доцент Сергей Михайлович очень обиделся на школьников, которые в прошлом году даже не пытались решить задачу «катион близнец» и поэтому придумал еще одну задачу на определение неизвестного катиона:

Юный химик нашел на полке банку со стертой надписью «... иодид». Массовая доля йода в этом соединении составляет 58.2%. Вещество имело солеобразную природу, было гигроскопично и хорошо растворимо в воде, но нерастворимо в неполярных органических растворителях. Водный раствор соединения имел кислую реакцию. Температура плавления вещества составила 136 °С. При добавлении его к раствору дихромата калия раствор окрасился в зеленый цвет и появился запах горького миндаля вследствие образования соединения, в котором массовая доля элемента, открытого К. Шееле и независимо от него Дж. Пристли, составляет 15.1%. При восстановлении исходного бромидом алюминия образуются две соли и несмешивающаяся с водой прозрачная жидкость с температурой замерзания -80 °С и температурой кипения 116 °С. Массовая доля углерода в этой жидкости составляет 91.3%. Определите строение соединения, если известно, что катион не содержит атомов металла. Запишите уравнения реакций. Какой процесс происходит при растворении вещества в воде? По какой причине стабилен данный катион? Приведите структурную формулу аниона, стабильного по той же самой причине, что и неизвестный катион?

#### Задача 3. «Цилиндр»

(20 баллов)

Герметичный цилиндр с внутренним радиусом 10 см и высотой 10 см разделен на две части тонкой перегородкой, плотно прилегающей к стенкам цилиндра и свободно перемещающейся внутри его. В правую часть цилиндра помещено 4,88 г неона, а в левую 60 г твердого продукта взаимодействия избытка нашатыря и оловянного масла (массовая доля хлора в оловянном масле составляет 54.43 %). Предварительно воздух из обеих частей был тщательно откачан. Систему нагрели до некоторой температуры. Определите температуру, до которой нагрели систему и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе, если известно, что перегородка находится на расстоянии 7.5 см от левого края цилиндра. Зависимость константы равновесия термического разложения упомянутого выше твердого вещества от температуры выражается уравнением:

$$\ln K = -(61066/T) + 83.32$$

Как изменится положение перегородки, если температуру понизить на 50 К? Ответ подтвердите расчетами.

#### Задача 4. «Квантовые точки»

(20 баллов)

Среди многочисленных типов наноматериалов одним из важнейших являются так называемые *квантовые точки* – фрагменты проводника или полупроводника с размером, близким к длине волны электрона. К таковым относятся, например, нанокристаллы селенида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор селенита натрия и раствор органического соединения (например, меркаптоэтанола) для предотвращения агрегации частиц.

Для полученных наночастиц положение максимума поглощения в электронных спектрах зависит от размера частиц. Увеличение диаметра частиц при увеличении температуры синтеза сопровождается следующим сдвигом полосы поглощения:

t, °C	10	22	30	40	50	60	70
λ, нм	420	421	421	425	433	440	448
d, нм	2.78	2.78	2.78	2.83	2.90	?	3.03

- 1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза селенида кадмия;
- 2) Для чего требуется проводить синтез в инертной атмосфере? По возможности проиллюстрируйте ответ уравнением реакции.
- 3) Оцените диаметр наночастиц при 60 °С;
- 4) Как известно, в растворе происходит мономолекулярная адсорбция молекул тиола на поверхности наночастиц. Во сколько раз изменится количество сорбированного тиола при изменении температуры синтеза с 22 °С до 70 °С?
- 5) Вместо меркаптоэтанола может быть использован и додецилтиол. В какой форме он будет присутствовать в растворе?

#### Задача 5.

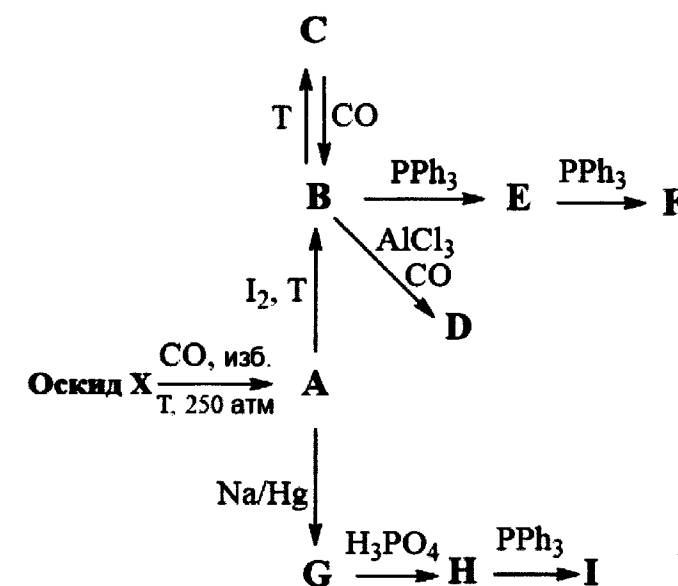
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии оксида **X** ( $\omega(X) = 76,86\%$ ) с избытком монооксида углерода под давлением 250 атм образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 177 °С,  $\omega(X) = 57,06\%$ ), плотность паров которого по воздуху равна 12.5.

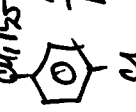
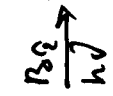
Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ( $\omega(X) = 41,06\%$ ), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ( $\omega(X) = 43,76\%$ ). **C** превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом алюминия в присутствии СО под давлением образуется соединение **D** ( $\omega(X) = 30,27\%$ ), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ( $\omega(X) = 20,2\%$ ).

Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ( $\omega(X) = 53,3\%$ ), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ( $\omega(X) = 33,16\%$ ). Молекулярные массы катиона в соединении **D** и аниона в соединении **G** отличаются на 28 а.е.м.

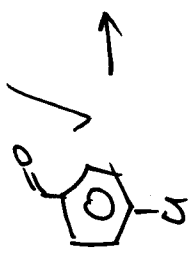
Идентифицируйте соединения **A–I**, если известно, что вещества **A**, **B**, **E** и **F** являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления **X** в соединениях **A**, **B**, **G**? Какова структура соединения **A** и кратность связи **X–X** в этом соединении? Ответ аргументируйте. Нарисуйте структуры комплексов **B**, **E** и **F**. Впервые соединение, аналогичное **A**, было получено в 1890 г Людвигом Мондом из оксида другого металла. Приведите уравнение этой реакции.



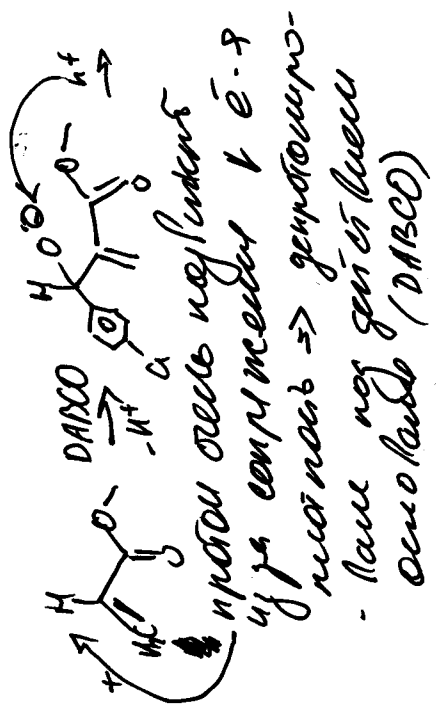
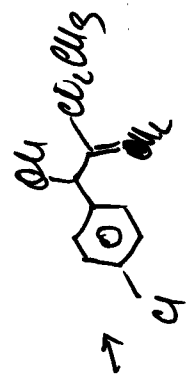
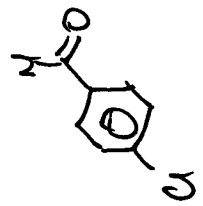
№ 1. Синтез



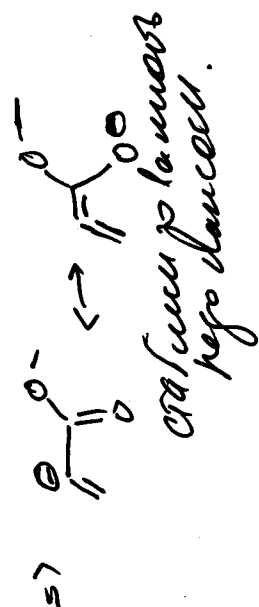
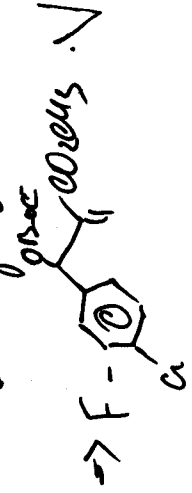
(C)



соединение



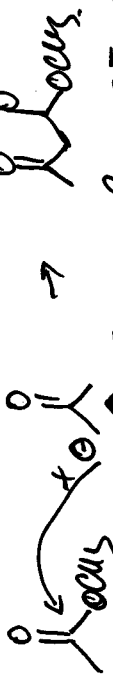
Бор - продукт реакции на OH



нагревание смеси этих веществ



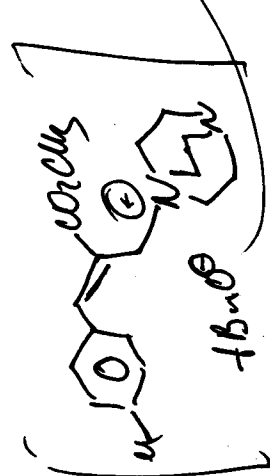
2) Конденсация



генерация



W



но купленные

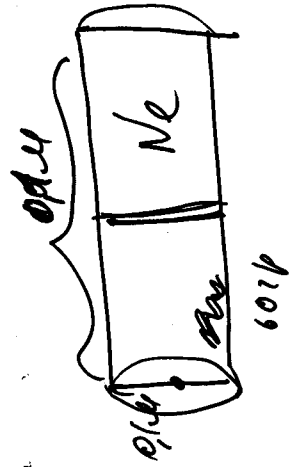


но купленные





№3.



$$V_{\text{ос}} = S_{\text{ос}} \cdot h = \pi R^2 \cdot h = 0,00314 \text{ м}^3 = 3,14 \text{ л.}$$

Sn Clx

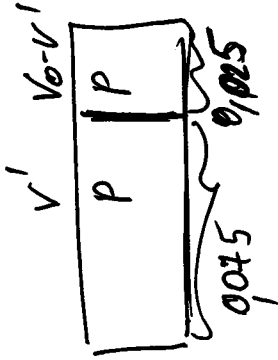
$$54,45 - 35,5x$$

$$45,57 - 89 \text{ г/моль}$$

$$\rightarrow x = 4$$

соединение марганца

SnCl<sub>4</sub>



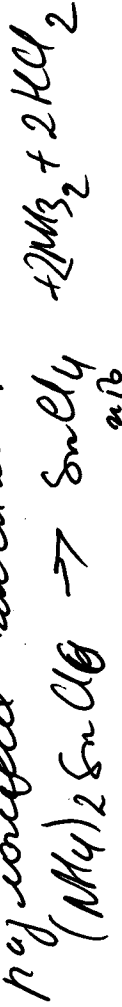
1

Так как реакция протекает до конца  $\alpha = 1$

соединения.

$$n(\text{Ne}) = \frac{V}{V_m} = \frac{m}{M} = 0,244 \text{ моль}$$

Вопрос №4. газ 0,244 моль Ne = 5,4656 л.  $n_0 > V_{\text{гидрат.}}$



$$\text{газ Ne } p_0 V_0 = \nu R T_0$$

$$\text{Кратность процесса} = [\text{NH}_3]^2 [\text{HCl}]^2 \text{ так как } \text{NH}_3 \text{ и } \text{HCl}$$

$$\ln K = -\left( \frac{10666}{T} \right) + 85,32.$$

$$V_{\text{газ}} \text{ после реакции} = 2,355 \text{ моль}$$

$$= 2,355 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = \frac{2,355 \text{ моль}}{R T}$$

$$\text{газ NH}_3 \quad p_{\text{газ}} V = \nu_1 R T$$

$$\text{HCl} \quad p_{\text{газ}} V = \nu_2 R T$$

так в итоге газы SnCl<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub> и HCl находятся в равновесии  $T = T_0$   $V_1 = V_2$

$$\text{состояние} \Rightarrow V_1 = V_2$$

to be continued.

№3. (Mn)<sub>2</sub>SiCl<sub>6</sub> → SiCl<sub>4</sub> + 2MnCl<sub>2</sub> + 2HCl

3681 ppm

✓

(mass) 60 up mass

$V_{\text{mass}}$  0,163 mass 0 0 0

$V_{\text{population}}$  0,163-x

$V_{\text{population}}$  x x 2x 2x

also 4x mass up.

$K_{\text{pH}} = 16 \times 4$

$$(*) P \cdot 2,355 = 8,31 \cdot 4 \times T$$

$$\text{for } Ne \quad \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P(V_0 - V_1)}{T}$$

$T_0 = 273K$ ,  $V_0(Ne) = V_0$   
the cycle count goes  
begin from pressure.

$$P_0 = \frac{n(V(Ne)T_0}{V(Ne)}$$

$$\frac{8,31 \cdot V_0 V(Ne)T_0}{V_0} \Rightarrow 0,244 \cdot 8,31 T = 0,7851 \cdot P(Ne)$$

$$P = 2,583 T$$

$$6,08292 T = 8,31 \cdot 4 \times T$$

$$x = 0,183 \text{ mass}$$

$$\frac{6,086}{T} + 83,32$$

$$\ln K = \ln 16 \cdot x^4 = 4x - 4,02 = -\frac{6,086}{T} + 83,32$$

$$T = 699,17 K \text{ else } SiCl_4 - 29 \text{ no!}$$

$$\text{up } 6000 \text{ } SiCl_4 - 29 \text{ no!}$$

$$K_P = [Mn]^2 [Mn]^2 [SiCl_4] = 16 \times 5 \text{ no}$$

$$\ln 16 \times 5 = -5,718 = -\frac{6,086}{T} + 83,32 \Rightarrow$$

15

(-)

$$(ii) \quad \underbrace{\underbrace{v_x'}_{\text{---}} \quad \underbrace{v_0 - v_x'}_{\text{---}}}_{\text{---}}$$

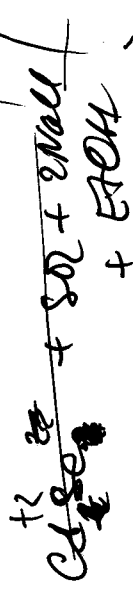
$$\Rightarrow K = e^{-(2,7)} = 3,0511 \cdot 10^{-6} = 16x^{-7} \rightarrow$$

$$P_1 = P_2 \Rightarrow \frac{R_{VogelT}}{V_x'} = \frac{R_{NaT}}{V_0 - V_x'}$$

$$0,144 \sqrt{x} = 0,8874 - 0,288 \sqrt{x}$$

$$\begin{aligned} V_1' &= 0.85974 & 1.7u. \quad v_0 - v_1' &= 1.44u \\ V_1' &= 1.6538 & & \end{aligned}$$

~~For 0,0366 ha~~



1)  $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$

составлю приобщаю  
Р 1960 296 ÷ 297 км ✓  
дл 296 ÷ 297 км ✓  
составлю приобщаю

4)  $Et_{3}N + CSe \rightarrow Et_{3}N \cdot CSe$

$$p_{\text{atm}} = 3.03 \text{ mmHg}$$

5

No 5

~~57,94~~ -

$$\begin{array}{rcl} 76,86 & - & \text{Me} \\ 93,16 & - & 16x \end{array}$$

$\text{MeO}_x$

$$\begin{array}{l} x=1 \text{ Me} = 53,04 \text{ r.p.m.} \quad \text{I} \\ x=2 \text{ Me} = 106,08 \text{ r.p.m.} \quad \text{II} \end{array}$$

B.  $41,06 - 106,4x$   
 $57,94 - 152,7x$   $\text{Pd}_x$

x -  $\text{PdO}_2$

D  $30,77 - 106,4x$   
 $69,73 - 245,1$

