

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

Ce 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	151,9	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	174,9
церий	протактиний	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрбий	тулий	иттербий	лютеций

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]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]
торий	протактиний	уран	нептуний	плутоний	америций	курий	берклий	калорний	эйнштейний	фермий	менделевий	нобелий	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	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	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	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	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

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

8820



ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ

2018–2019

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Санкт-Петербург

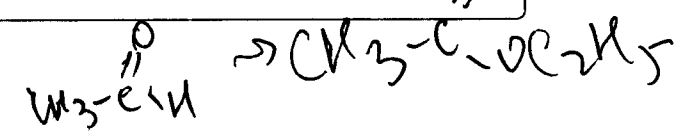
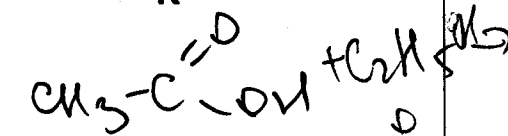
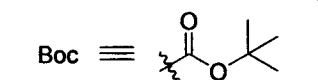
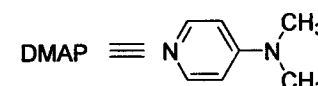
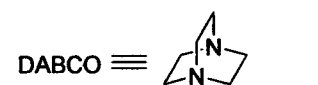
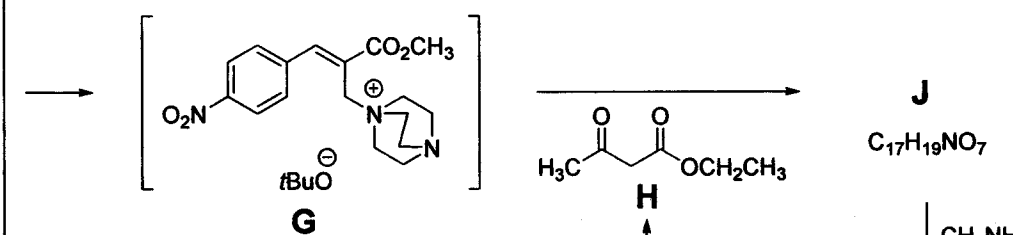
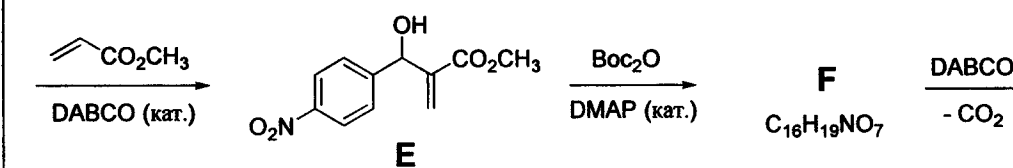
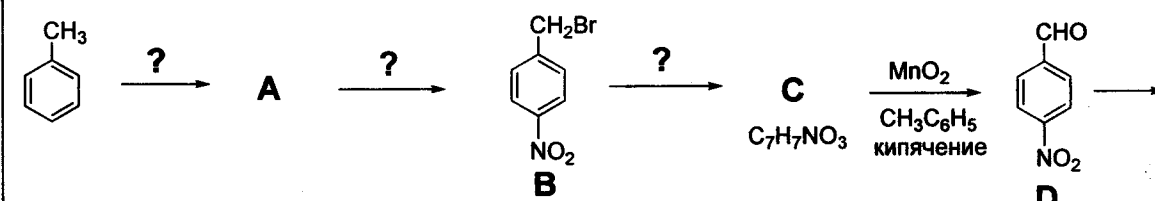
Дата 23.03.2019

ВАРИАНТ 10

Задача 1

(20 баллов)

Осуществите цепочку превращений. Предложите двухстадийный способ получения соединения В из толуола. Расшифруйте структуру вещества С и условия его образования из В.



Реакция получения **E** из **D** (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 **F**.

Предложите условия получения соединения **H** из уксусной кислоты, расшифруйте структуру **I**.

Расшифруйте структуры **J** и **H**.

Какое гетероциклическое соединение **K** получается при реакции **J** с метиламином?

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 «... хлорид». Массовая доля хлора в этом соединении составляет 28.1%. 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 102 °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 хлорида алюмогидридом лития 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.

(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 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.

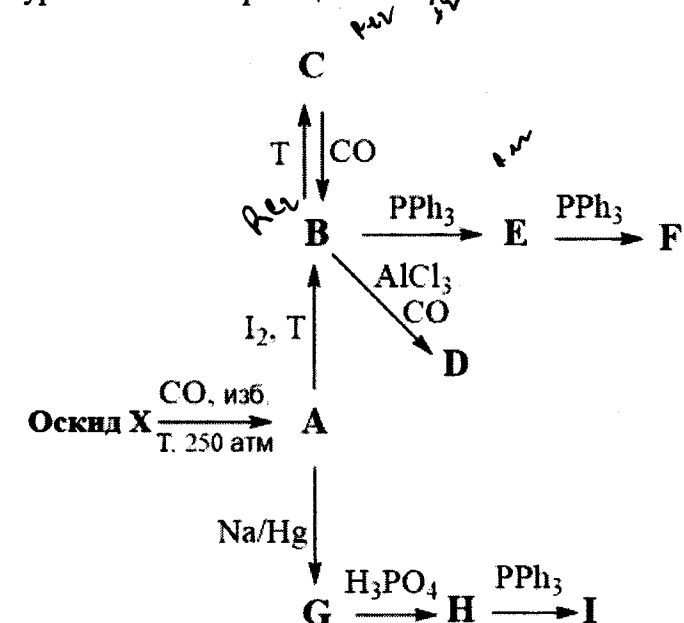
(20 баллов)

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

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ($\omega(\text{X}) = 41,06\%$), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ($\omega(\text{X}) = 43,76\%$). **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** ($\omega(\text{X}) = 30,27\%$), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(\text{X}) = 20,2\%$).

Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ($\omega(\text{X}) = 53,3\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(\text{X}) = 33,16\%$). 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.

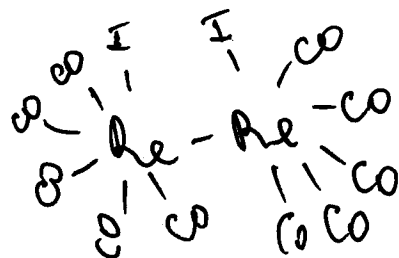




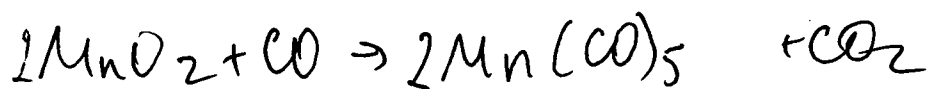
числовик

Кратность связи Re-Re в $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ равна 1, т.к.
~~макс. валентность Re = 7. у Re 1 неспаренный электрон~~

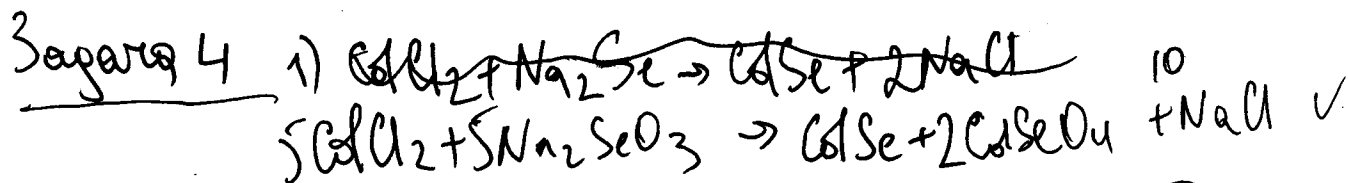
В:



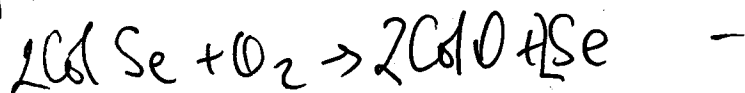
8



2



2) синтез проводят в инертной атмосфере, чтобы предотвратить окисление CdSe :



3) из таблицы зависимости видно, что диаметр
 будет равен примерно 2,95 ✓

W

Задача 2.

$w(C) = 91.3\% \quad w(H) = 8.7\%$

$n(C) : n(H) = 7.6 : 8.7 = 1 : 1.14 = 7.8$, что соответствует



К. Мелев и др. Простые органические вещества

Т.К. Дегустов, ученик, занял первое место в конкурсе

новому соединению, что это CC1=CC=CC=C1 - бензол

уравнение: $\frac{14}{93} = 0.151 \Rightarrow$ масса бензола

$w(Cl) = 28.1 \Rightarrow M(\text{соедин}) = 35.5 \cdot \frac{1}{0.281} = 126.3$, где n - число атомов хлора

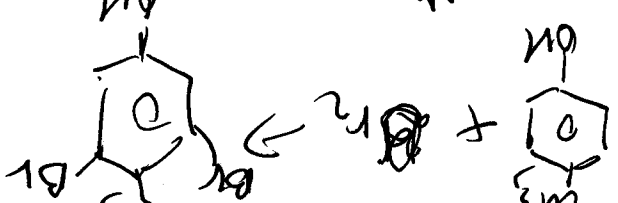
Значит, ароматическое вещество имеет молекулярную формулу

брутто соединения C6H5OH (фенол). Либо сумми: C6H5OH

$m(NaOH) = 16.5 \quad n(NaOH) = 0.4 \text{ моль}$

~~масса бензола и фенола~~
~~масса бензола и фенола~~

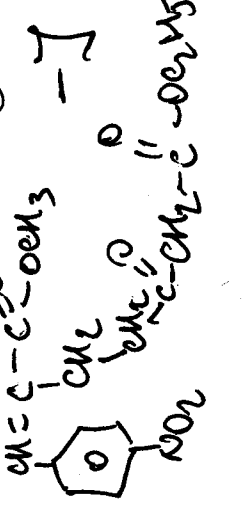
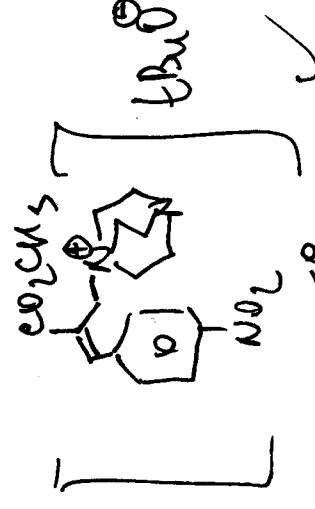
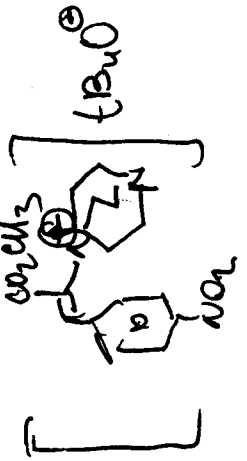
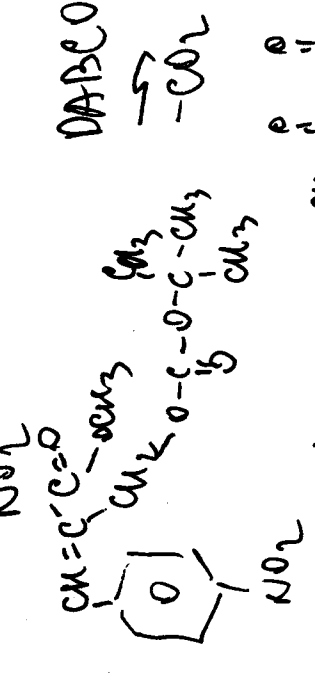
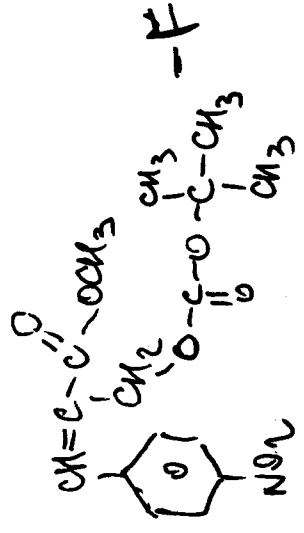
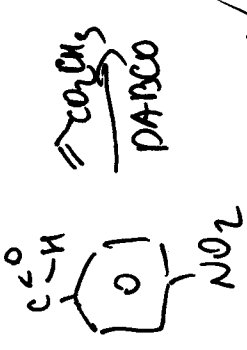
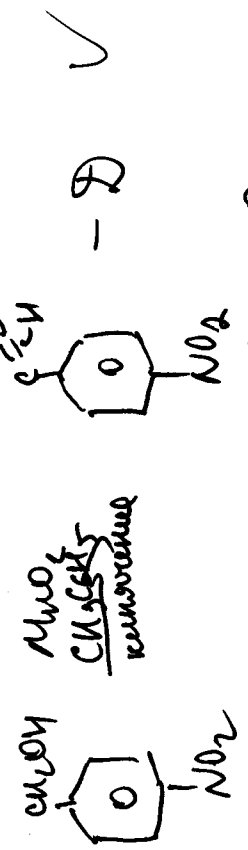
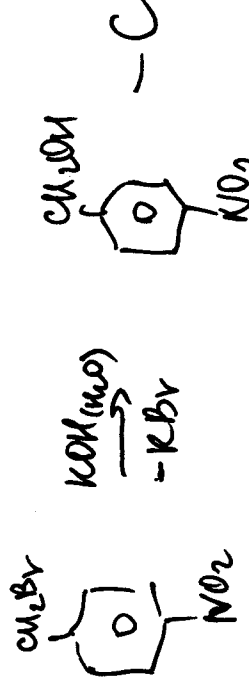
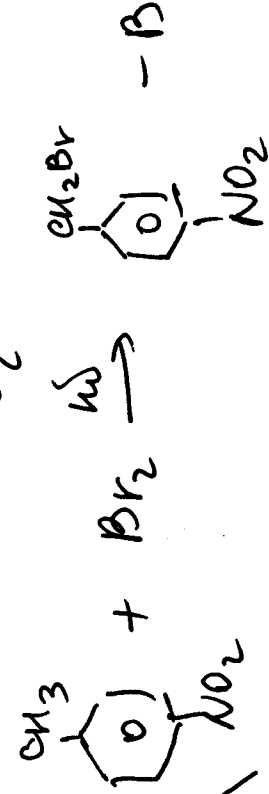
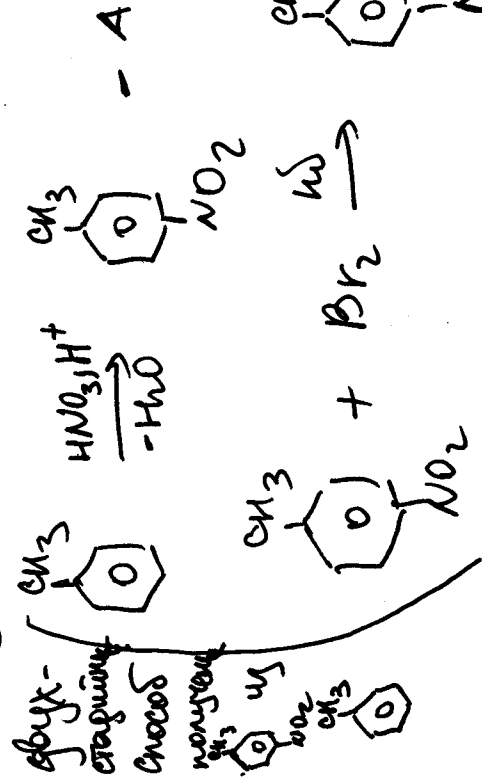
Вещество бензола и фенола

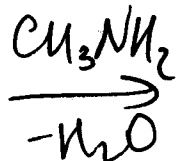
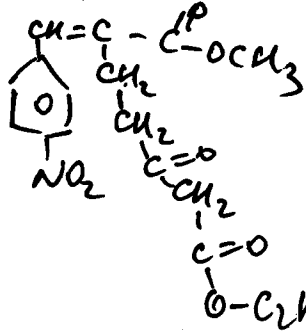


$n(\text{бензола в соединении}) = 0.25 \text{ моль}$
 $n = 0.13 \text{ моль}$
 $m(\text{бензола}) = 28.1 \text{ г}$

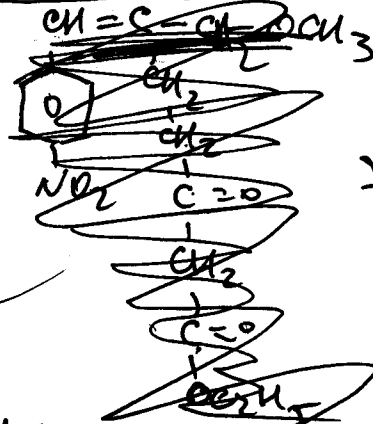
Задача 1

Условие

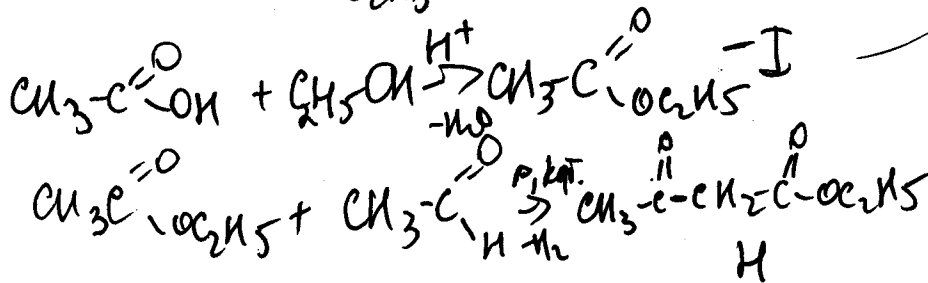




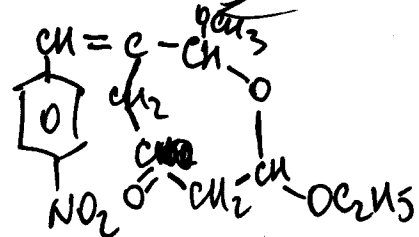
задача 1



Ж



15



гетероцикл, содержащий кислород (оксацикл)

задача 5 $w(\text{O}) = 100 - 76,86\% = 23,14\%$ в оксиде



$$w(\text{X}) = \frac{2 \cdot X}{2X + 16n} = 0,4686$$

$$2X = 15,372n + 12,298n$$

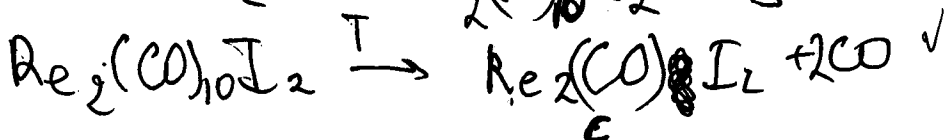
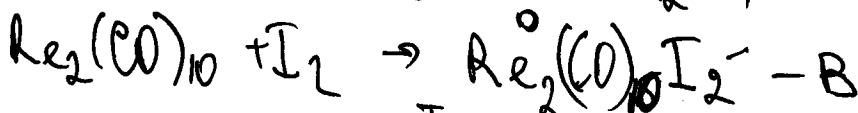
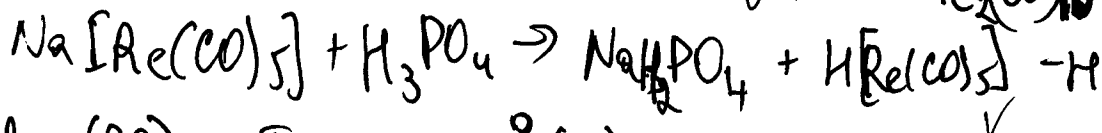
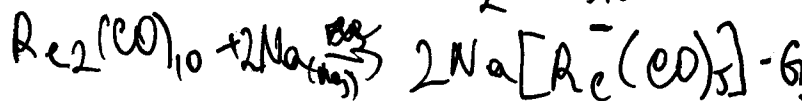
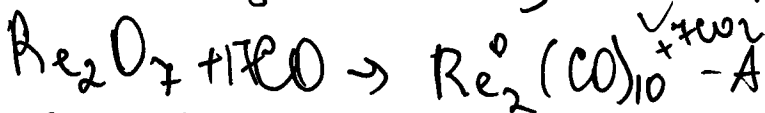
$$0,4628X = 12,298n$$

$$X = 26,6n$$

12

При переборе n от 1 до 8 можно заметить, что $n=7 \Rightarrow X=186-\text{Re}$

Тогда, черноватый оксид - Re_2O_7 , следовательно, А -



$\text{Re}(\text{CO})_5$ (но по условию заметно, что это гетероцикл) \Rightarrow А - $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ \checkmark