

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I 1	H 1 1,00795 водород	Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева						
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	He 2 4,002602 гелий
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	Ne 10 20,179 неон
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
	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 сelen	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
	7 Ag 47 107,868 серебро	Cd 48 112,41 cadmий	In 49 114,82 индий	Sn 50 118,69 олово	Sb 51 121,75 сурыма	Te 52 127,60 теллур	I 53 126,9045 iod	Xe 54 131,30 ксенон
VI 8	Cs 55 132,9054 цезий	Ba 56 137,33 барий	La 57 138,9 лантан x	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
	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 xx	Rf 104 [261] резерфордий	Db 105 [262] дубний	Sg 106 [266] сиборгий	Bh 107 [269] борий	Hs 108 [269] хассий
	11 Rg 111 [272] рентгений	Cn 112 [285] копериций		Fl 114 [289] флеровий		Lv 116 [293] ливерморий		

x 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

xx 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] америчий	Cm 96 [247] корий	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калифорний	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	-	P	M	M	H	H	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	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	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	-	P	P
S ²⁻	P	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	H	P	P	M	P	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	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	M	P	P	P	P	P

P — растворимое (больше 10 г на 1000 г воды)
Н — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды)

M — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)
— — вещество разлагается водой или не существует



4362

63

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ
2018–2019**

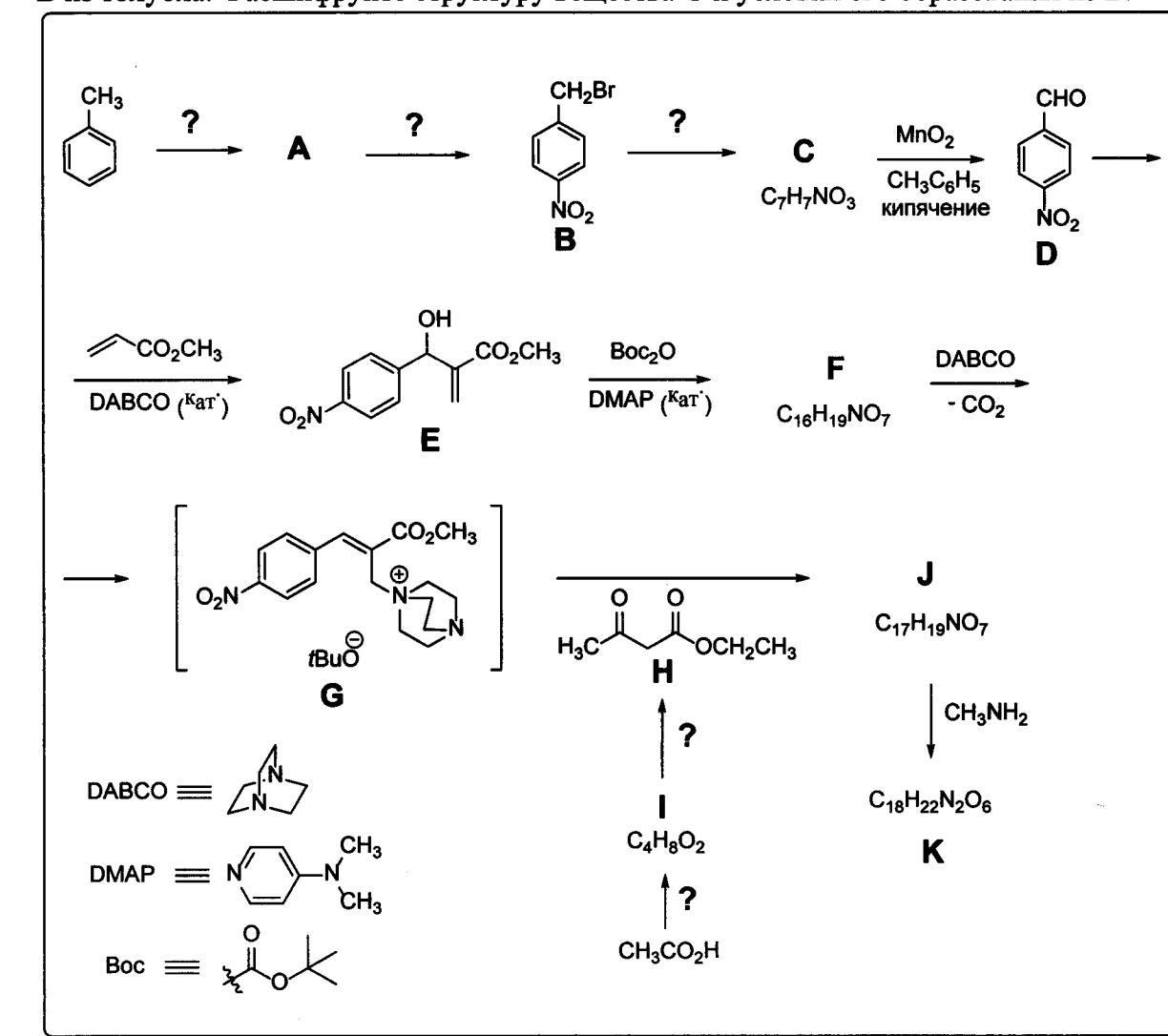
Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада ИркутскДата 09.03.2019

ВАРИАНТ 1
(20 баллов)
Задача 1
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 °C. 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 °C и температурой кипения 116 °C. 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 одну часть цилиндра помещено 4,88 г неона, а во вторую 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 откачен. Систему нагрели до 800 К. Определите расстояние от перегородки до оснований цилиндра и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе. 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 таким относятся, например, нанокристаллы селенида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор селениита 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:

$t, ^\circ\text{C}$	10	22	30	40	50	60	70
$\lambda, \text{ нм}$	420	421	421	425	433	440	448
$d, \text{ нм}$	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 °C;
- 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 °C до 70 °C?
- 5) Вместо меркаптоэтанола может быть использован и додецилтиол. В какой форме он будет присутствовать в растворе?

Задача 5.

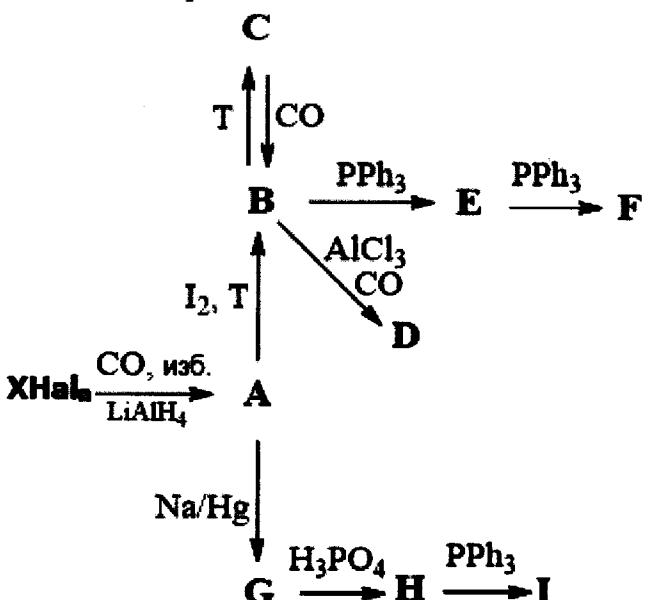
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида **X** ($\omega(\text{X}) = 17,80\%$) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии LiAlH_4 образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 154 °C, $\omega(\text{X}) = 28,21\%$), плотность паров которого по воздуху равна 13.45.

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ($\omega(\text{X}) = 17,08\%$), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ($\omega(\text{X}) = 18,71\%$). С превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом алюминия в присутствии CO под давлением образуется соединение **D** ($\omega(\text{X}) = 11,38\%$), а при действии трифенилfosфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(\text{X}) = 7,46\%$).

Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к образованию соединения **G** ($\omega(\text{X}) = 25,23\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(\text{X}) = 12,79\%$). 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.



Чисмобист • Загара 2
Онредение неизвестного органического соединения с $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Оно содержит атомы Li и H_n , находит беспорядко, что ищется - гидроксогруппа

$$\text{nyemb m } \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z = 100 \text{ г}$$

C	91,3	4,6	1	1	8
H	8,4	7	8,4	1,14	8

$$\Rightarrow \text{масса } \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{титанов}$$

Карбонат и D.m. Присутствует открытие карбонатов
 $M_{\text{согр.}} = \frac{16}{0,151} = 106$, это CO₃²⁻

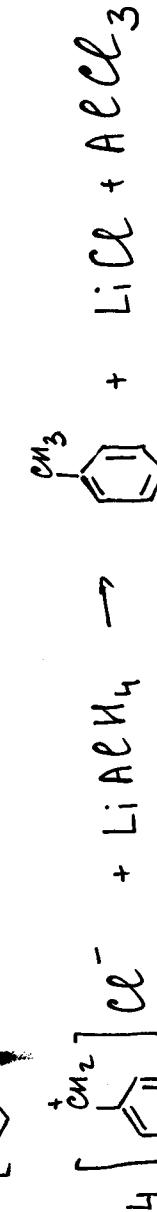
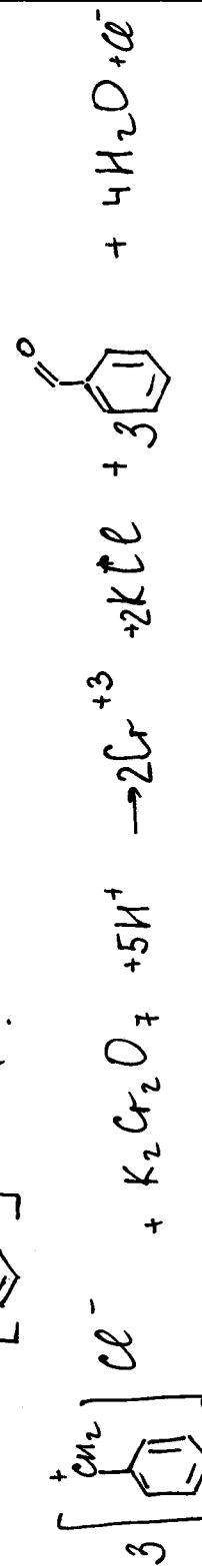


Доп. масс. согр., $M = \frac{35,5}{0,281} = 126,33$, имеется, что CO₃²⁻
и CO₃²⁻ анион, то есть, имеется CO₃²⁻, а имеется
также \Rightarrow имеется хлорид иона

масса 126,33 - 35,5 - 84 = 7, имеется ~~хлорид~~ \Rightarrow
хлорид хлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ или хлорид хлорид
или: $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{en}_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$.

масса 126,33 - 35,5 - 84 = 7, имеется ~~хлорид~~ \Rightarrow

хлорид хлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ или хлорид хлорид
или: $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{en}_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$.



НПУ $\text{P}-\text{пенне}$ б бозе нравится. Использование:
 $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{en}_2 \end{array} \right] \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{en}_2 + \text{HCl}$

Гомокомпьютером хлорид, титан комплекс C \rightarrow - идет.
Бензальново калий.

- смад. анион.

загасе 4.



2) ~~Гетерогенное~~ гетерогенное существо
имеет кислородную бозыкую



3.gue оценки давления вакуума need. испарения спектр
забывчивости не изменяя, назовите уравнение склонности
изменения.

$$y = Ax^2 + Bx + C$$

$$\begin{cases} y(40) = 2,83 = a \cdot 40^2 + B \cdot 40 + C \\ y(50) = 2,90 = a \cdot 50^2 + B \cdot 50 + C \\ y(70) = 3,03 = a \cdot 70^2 + B \cdot 70 + C \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 1,6 \cdot 10^{-5} \\ B = 5,56 \cdot 10^{-3} \\ C = 2,4488 \end{cases}$$

$$y(60) - ?$$

$$y(60) = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 60^2 + 5,56 \cdot 10^{-3} \cdot 60 + 2,4488 = \underline{\underline{3,14}} \text{ mm}$$

5) загасимоу дыгер агус. буге количества:



Чистовик: Задача 3.

1. Опред. сост. основного масца: пусть кон-во ат Cl = x ,
моля $M = \frac{35,5x}{0,5443} = 65,22x$, т. певр. мег. = $65,22x - 35,5x =$
 $= 29,72x$.

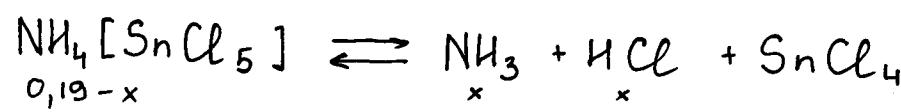
если $x = 1$ Амет = 29,72, такого нет,

если $x = 2$ Амет = 59,44, такого нет,

если $x = 3$ Амет = 89,16, близко Y, но соев YCl₃ не назыв. основным масцом.

если $x = 4$ Амет = 118,69, соотв. Sn., дейсв. SnCl₄_V назыв. основным масцом.

2. при вг. NH₄Cl и SnCl₄ обр. NH₄[SnCl₅]



$$\text{NH}_4[\text{SnCl}_5]_{\text{нек}} = \frac{60}{314,2} = 0,19 \text{ моль}$$

2

$$\ln K(800) = -\left(\frac{61066}{800}\right) + 83,32 = 6,9875$$

$$K = 1083$$

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4[\text{SnCl}_5]]}, \text{ тк } \text{NH}_4[\text{SnCl}_5]_{\text{тб.}} \Rightarrow K = [\text{NH}_3][\text{HCl}] = x^2$$

$$x = \sqrt{1083} = 32,9$$

наиб. V цилиндра: $V = \pi r^2 \cdot h = 3141,6 \text{ см}^3 = 3141,6 \text{ мл} = 3,1416 \text{ л.}$

$$D_{\text{Ne}} = \frac{4,88 \text{ р}}{20,18} = 0,242$$

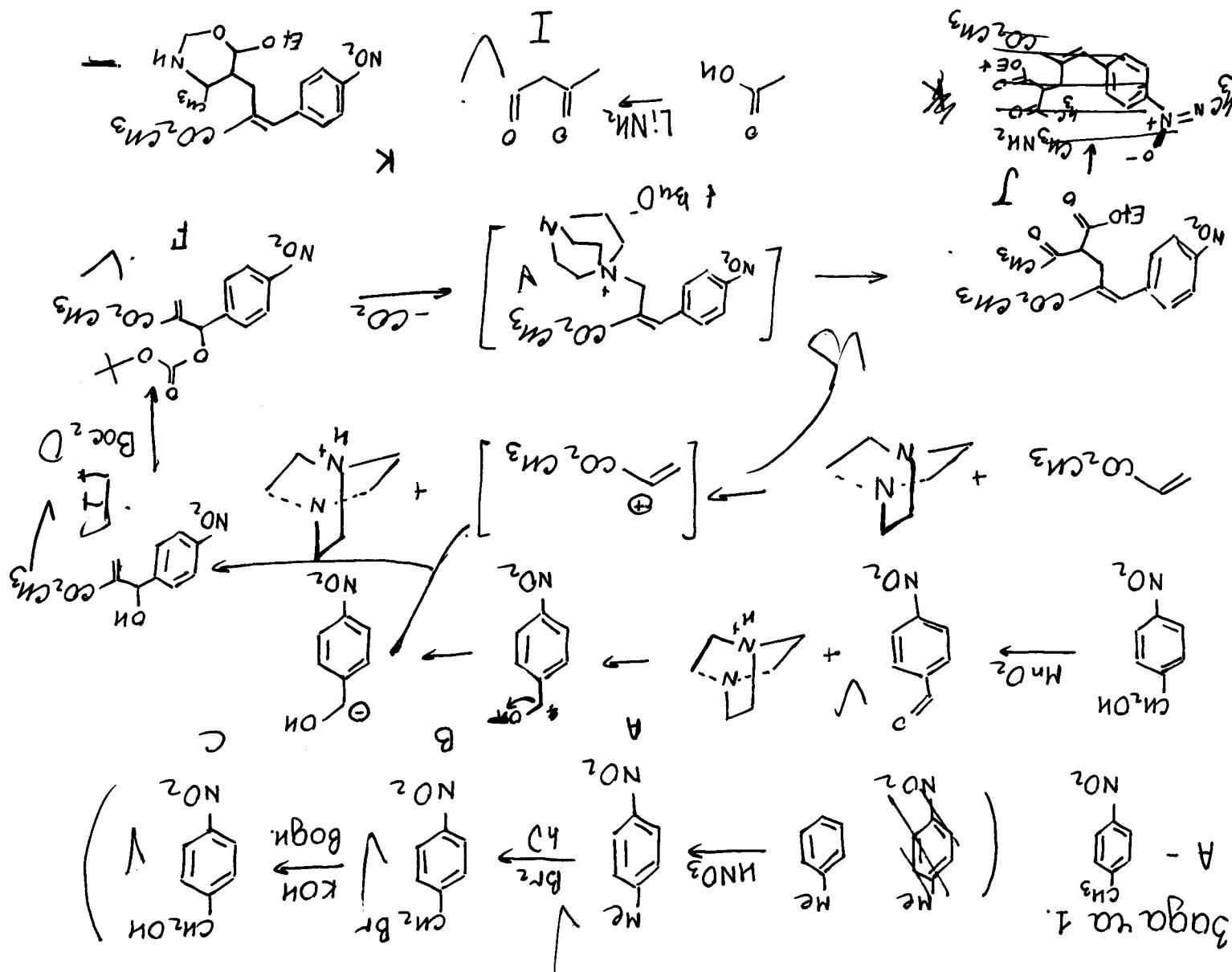
$$DRT = PV \quad P_{\text{Ne}} = P_{\text{NH}_3 + \text{HCl}}. \quad V_{\text{сумм.}} = 3,1416 \text{ л.}$$

$$\frac{P_{\text{NH}_3 + \text{HCl}}}{V} = 32,9 = \frac{P}{RT} \quad P = 32,9RT. \quad \cancel{P = 32,9 \cdot 8,314 \cdot 800 = 218824,5}$$

$$\cancel{\frac{P}{D_{\text{Ne}}}}$$

моля можем найти V, занимаемой неоном.

$$D = \frac{DRT}{P} = \frac{0,242 \cdot 8,314 \cdot 800}{218824,5} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 7,35 \text{ мл} = 7,35 \text{ см}^3 \checkmark$$



$$h = \frac{93,6}{3,14 \cdot 10^2} = 0,3 \text{ cm.}$$

$$P = 2,586 \cdot RT = 16125$$

$$\frac{P}{C} = \frac{R_T}{V} = 2,586$$

$$985^{\prime}2 = x$$

$$x_2 = 6,$$

+ '9 =>

$$t^{'9} = \gamma$$

91

$$6' = 258 + \left(\frac{0.5}{1066} - \right) = 258$$

nu novum T na 50 k w. k padroeser:

$$\text{moga} \quad h = \frac{V}{\pi r^2} = \frac{\pi \cdot 35 \cdot 10^{-3}}{3,14 \cdot 10^{-2}} = 0,023 \text{ cm}.$$

Числовик: Задача 5.

1. Определение M_A : $M_A = 13,45 \cdot 29 = 390,05$
- опр. массу X в А: $390,05 \cdot 0,2821 = 110$, что соотв. звучит атомами Mn.
- ТК. А обр. при вз. XHal_n с изб. CO, предположим, что А карбонил марганца ($Mn_2(CO)_x$), тогда $x = \frac{390-110}{28} = 10$
 $\Rightarrow A - Mn_2(CO)_{10}$, |действ., у Mn сущ-ет карбонил такого состава.
2. Опр. состав XHal_n: $M = \frac{55}{0,178} = 309$, тогда $M_x = 309 - 55 = 254$, что соотв. звучит атомами йода. $\Rightarrow XHal_n - MnI_2$.
3. окисл. А I₂ приводит к обр. В, кот. также может быть получено вз. С с CO. \Rightarrow В может быть комплексным соед., сог. шлангов CO и I
 $M_B = \frac{55 \times}{0,1708} = 322 \times$. Тогда сумм. м CO и I = $322 \times - 55 \times = 267 \times$ предположим, что йод один, тогда м CO = $267 - 127 = 140$ это соотв. 5 группам CO, но соед. формы $Mn(CO)_5I$ не сущ-ет $\Rightarrow B - Mn_2(CO)_{10}I_2$.
4. Опр. соотр. соед. С: $M_C = \frac{55 \times}{0,1871} = 294 \times$, без Mn = $238 \times - I = 112$, соотв. 4 CO, но $Mn(CO)_4I$ не сущ-ет
 $\Rightarrow C - Mn_2(CO)_8I_2$
5. D обр. при вз. $Mn_2(CO)_{10}I_2$ с AlCl₃ и CO, вероятно обр. комплекса. Опр. его сост.: $M_D = \frac{55 \times}{0,1138} = 483,3 \times$.
 опр. кол-во групп CO: $\frac{483,3 - 55 - 27 - 106,5}{28} = 6 \Rightarrow$
 $D - [Mn(CO)_6]^+ [AlCl_3I]^-$
6. Межатомные массы катиона в соед. D и аниона в соед. G отл. на 28 а.е.н., что соотв. M' одной гр. CO.
 $M_G = \frac{55 \times}{0,2523} = 218 \times$. В G марганцевый комплекс воссуглашает в роли аниона \Rightarrow найд. вероятн. $[Mn(CO)_5]^-$, тогда
 $M_{кат} = 218 - 55 - 140 = 23 \Rightarrow G Na[Mn(CO)_5]$

4. Для B_3 : $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_3\text{PO}_4$ обр. $\text{D}_2\text{H} - \text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

$\text{Kou-Bo} \text{ ocm. } \text{ppm} \text{ CO : } \frac{55}{0,1248} = 430 - 55 = 375 - 262 (\text{PPh}_3)$

9. nov. gelümb. PPh₃

10.yp-2 p-ypui:

$$\text{MnI}_2 + 10\text{CO} \rightarrow \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{Z}$$

$$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$$

$$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{J}_2 \xrightarrow{+ 2\text{CO}} 2\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$$

$$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{I}_2 \rightarrow 2\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$$

$$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I} + \text{AlCl}_3 + \text{CO} \rightarrow [\text{Mn}(\text{CO})_6][\text{AlCl}_3\text{I}]$$

$$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$$

$$\text{Mn}(\text{CO})_5 + 2\text{Na/Hg} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + 2\text{Hg}$$

$$3\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+ \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{Na}_3\text{PO}_4$$

$$H[Mn(CO)_5] + PPh_3 \rightarrow HLMn(CO_2PPh_3) + CO$$

11. Cr. OK. Mn B $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/10$, $\rho \text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] = -1 : \text{CP CO}$, $\epsilon^{\text{CO}, 2}$

12. симметр. соэг. A : $\text{CO} \rightarrow \overset{\text{Mn}}{\text{Mn}} - \overset{\text{Mn}}{\text{Mn}} \leftarrow \text{CO}$, кр. связь = 2, ТК. в обр. связи $\text{Mn} - \text{Mn}$ (и-ет) \Rightarrow ё.

13. B G M n - I E F

$$14 \text{ FeO} + 6\text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{CO}_2$$