



3614

52

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА  
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ

2018–2019

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Москва

Дата 10.03.2019

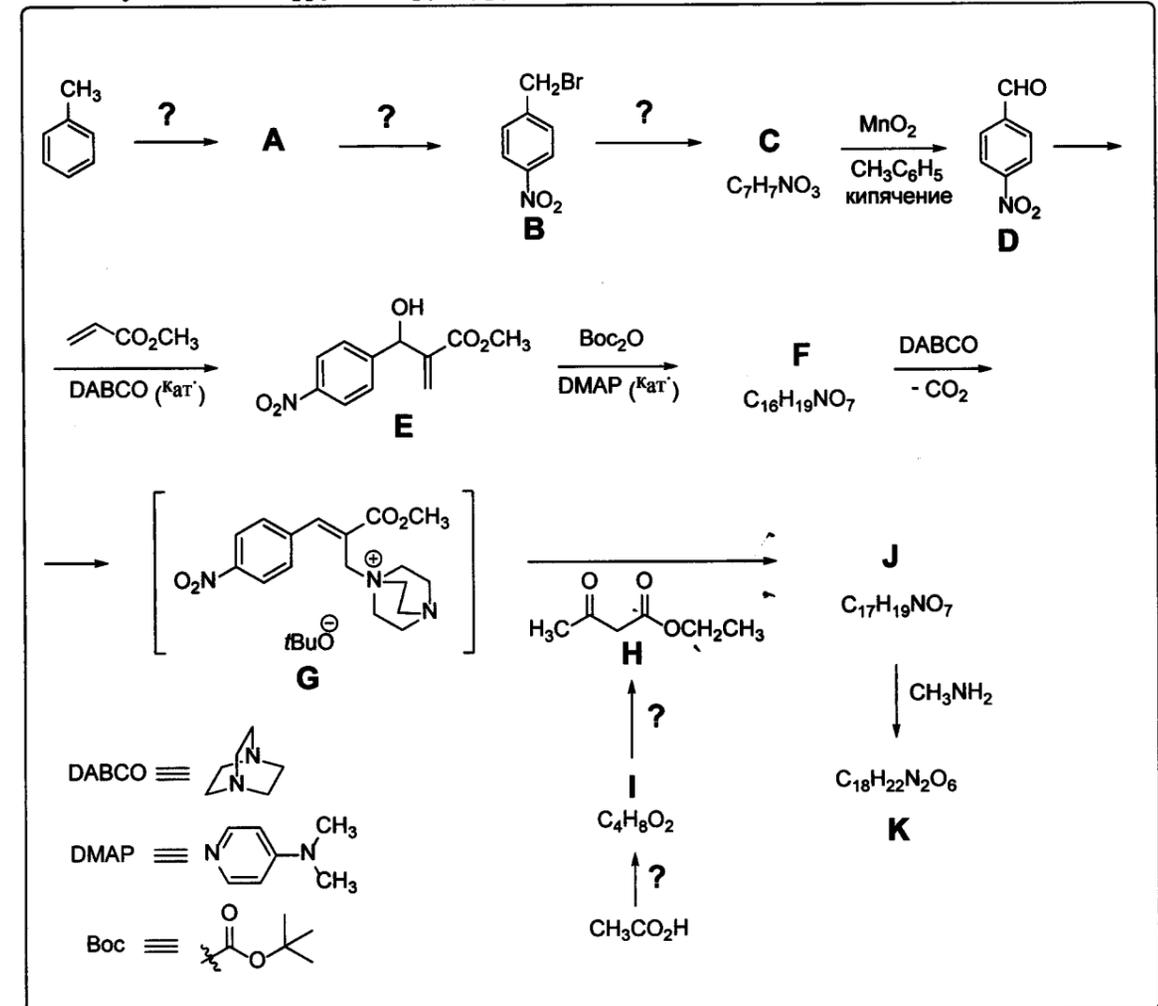
\*\*\*\*\*

ВАРИАНТ 4

Задача 1

(20 баллов)

Осуществите цепочку превращений. Предложите двухстадийный способ получения соединения **B** из толуола. Расшифруйте структуру вещества **C** и условия его образования из **B**.



I	1	Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева								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	
	5	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36			
V	6	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	
	7	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54			
VI	8	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	
	9	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86			
VII	10	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	
	11	Rg 111	Cn 112	113	114	115	116	117	118			

* лантаноиды													
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	празеодим	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрбий	тулий	иттербий	лютеций

** 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]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]
торий	протактиний	уран	нептуний	плутоний	америций	курий	берклий	калифорний	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 <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

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. «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 теллурида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор теллурида 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	3.09	3.09	3.11	3.25	3.40	?	3.67

- 1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза теллурида 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.

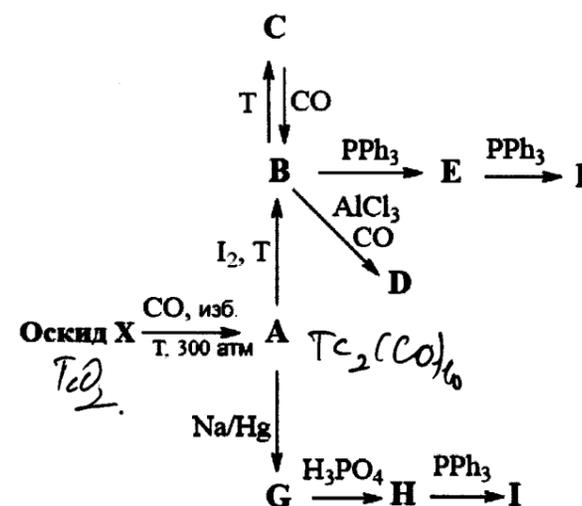
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии оксида **X** ( $\omega(X) = 75,57\%$ ) с избытком монооксида углерода под давлением 300 атм образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 160 °С,  $\omega(X) = 41,42\%$ ), плотность паров которого по воздуху равна 16.41.

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ( $\omega(X) = 27,05\%$ ), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ( $\omega(X) = 29,29\%$ ). **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** ( $\omega(X) = 18,77\%$ ), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ( $\omega(X) = 11,87\%$ ).

Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ( $\omega(X) = 37,79\%$ ), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ( $\omega(X) = 20,89\%$ ). Молекулярные массы катиона в соединении **D** и аниона в соединении **G** отличаются на 28 а.е.м.

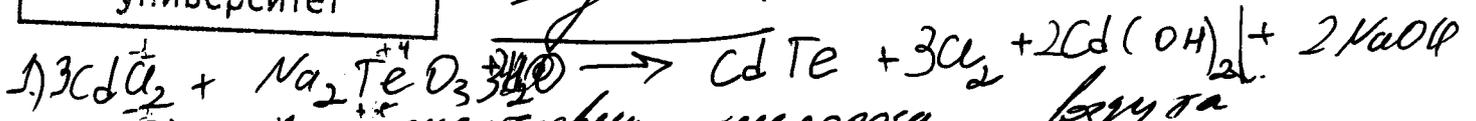
Идентифицируйте соединения **A–I**, если известно, что вещества **A**, **B**, **E** и **F** являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления **X** в соединениях **A**, **B**, **G**? Какова структура соединения **A** и кратность связи **X–X** в этом соединении? 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.



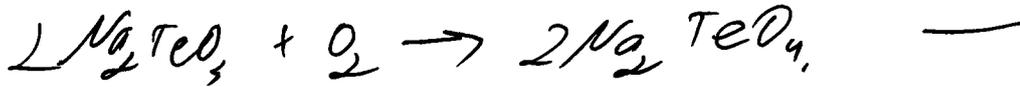
Учебник.

Санкт-Петербургский  
государственный  
университет

Задача 4.



2) В присутствии кислорода будет окисляться



3) Можно представить значение как среднее арифметическое

$\frac{3,40 + 3,67}{2} = 3,54 \text{ нм.}$

13

4 б.)  $22^\circ C \rightarrow 3,09 \text{ нм}$   
 $78^\circ C \rightarrow 3,67 \text{ нм.}$

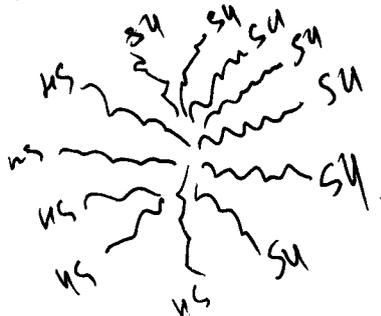
Количество сорбированного  
мала будет зависеть  
как от площади  
поверхности так и  
т.е. как квадраты диаметров.

$\left(\frac{3,67}{3,09}\right)^2 = 1,41 : \boxed{13 \text{ } 1,41 \text{ раз.}}$

5)

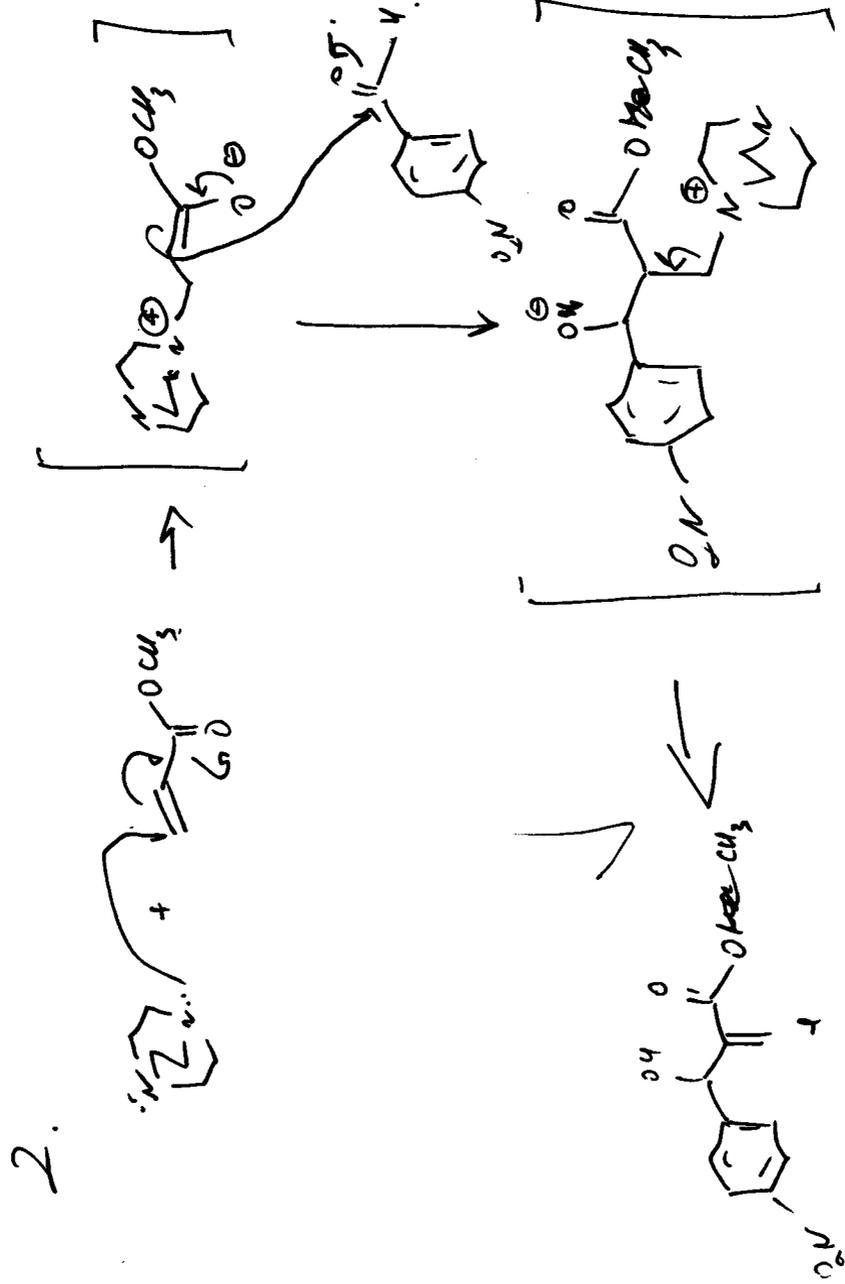
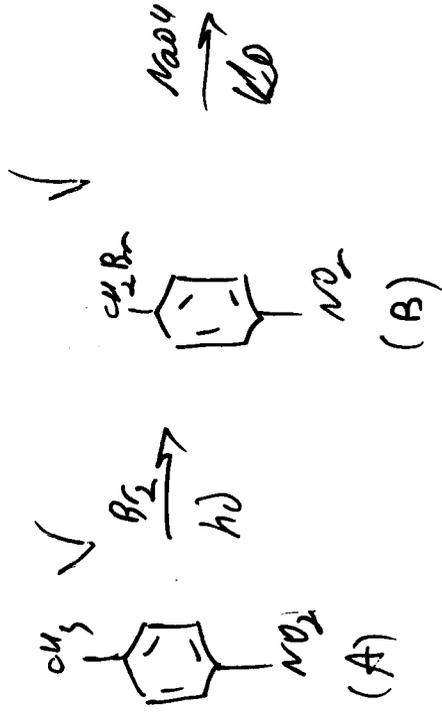
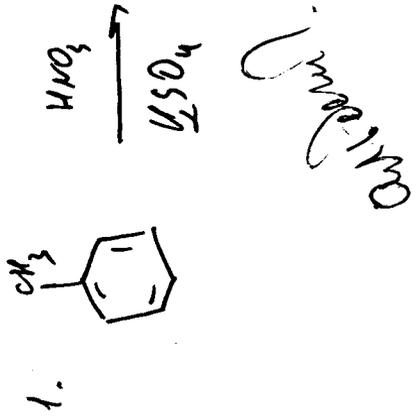
- функциональная.

будет присутствовать в форме  
лишала, т.к. имеет шарообразный хвост.



Zagora I.

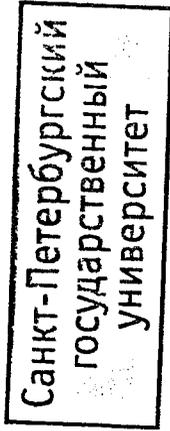
Microdon.



(пропаривание смеси на водной паре)



Задача 5



Уч. столбик.

Обозначим  $x$  окисью азота  $\text{NO}_2$ , пусть  $M(x) = x$

$$na - 2b = 0$$

$$n \cdot \frac{75,57}{x} - 2 \cdot \frac{100 - 75,57}{16} = 0$$

n	x	n	x
1	24,75	5	123,73
2	49,49	6	148,48
3	74,24	7	173,23
4	98,99 - (Tc)	8	197,97

Минимум образам,  $x = Tc$  (минимум); окисью азота - Tc-2

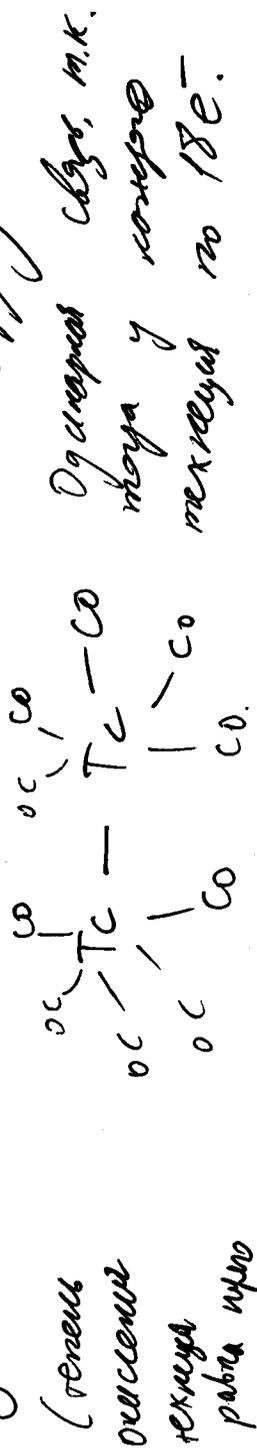
Судя по способам "кальва" красная азиды  $x-x$  в соединении "А", она преобразуется в  $\text{CO}_2$ , в первую очередь, газом  $\rightarrow$  А. В основном, то же самое.

$$TcO_2 + CO \rightarrow A$$

$$0,4142 = \frac{2 \cdot 99}{2 \cdot 99 + 28 \cdot x} \Rightarrow x = 10$$

Итого  $A = Tc_2(CO)_{10}$ . То соединение с высокой массой, вычислено исходя из

установки наработка А по формуле





Задача 2

Санкт-Петербургский  
государственный  
университет

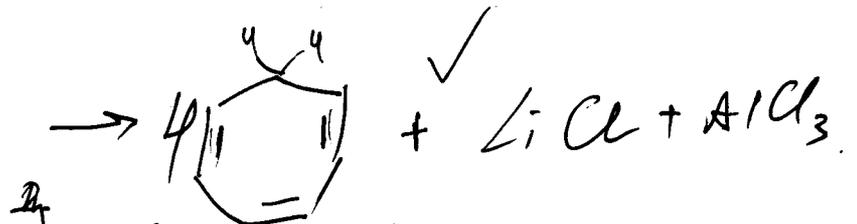
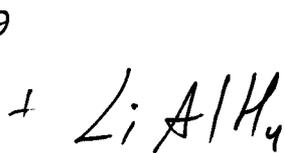
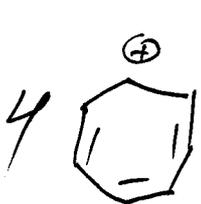
Судя по тому, что катион не содержит атомы металла и не похож на анион на аммоний, формиль и прог., это органический катион, обладающий стабильностью из-за некоторого фактора, который также может стабилизировать аммоний. Предполагая, что для фактора может быть ароматичность. Тогда может быть хлоридом пропилем.



Проверим это предположение, расставим массовую долю хлора.

$$\frac{35,5}{35,5 + 12 \cdot 7 + 7} = 28,1\% \text{ - соответствует условию!}$$

При всасывании аммоний катиона хлорид пропилем дает осадок хлорида - 1,35.



$$w_c = \frac{12 \cdot 7}{12 \cdot 7 + 7} = 91,3\%$$

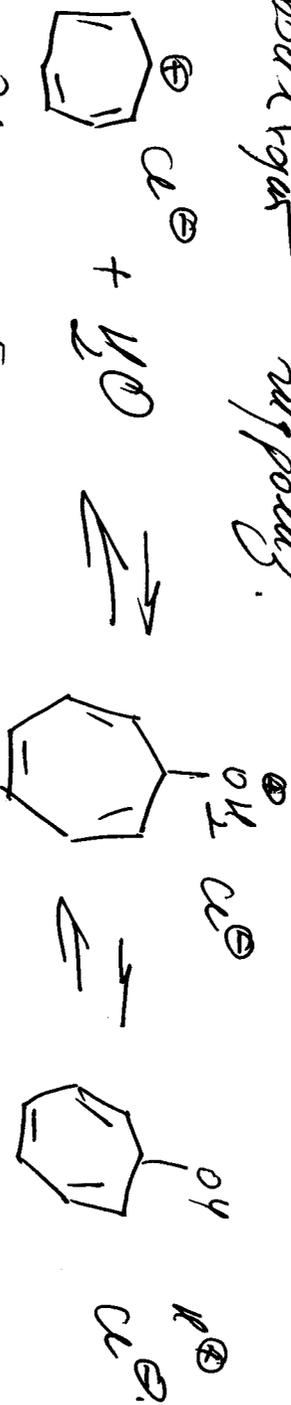
соответствует условию!

the process, no ~~was~~ layers to draw -

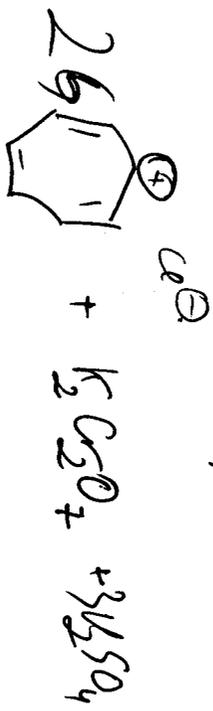
- x-ray powder, calcination 1 sec  
 of py. bands appearance success, c s  
 absorption, 6 coefficient c material  
 X-ray. Synthesis means, calcination  
 no sds are present, rapidly  
 zincomanganese.



the paraffin ring process 6 g  
 upon ring support.



Mease u process organic reaction



$w_0 = 15, 1\%$

