

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
I	1	H 1 1,00795 водород	<b>Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева</b>						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
	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 брон	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 cadмий	In 49 114,82 индий	Sn 50 118,69 олово	Sb 51 121,75 сурьма	Te 52 127,60 теллур	I 53 126,9045 иод	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 [268] хассий
	11	Rg 111 [272] рентгений	Cn 112 [285] копериций	113	Fl 114 [289] флеровий	115	Lv 116 [293] ливерморий	117	118

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] лоуресий
-------------------------	-------------------------------	-----------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	-----------------------------

## 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	-	P	M	M	H	H	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	P
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	M	P	H	P	P	M	P	P	-	M	M	H	M
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	-	P
S <sup>2-</sup>	P	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	H	P	P	H	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	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)  
H — 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

2 9412

86

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА  
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПБГУ  
2018–2019

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

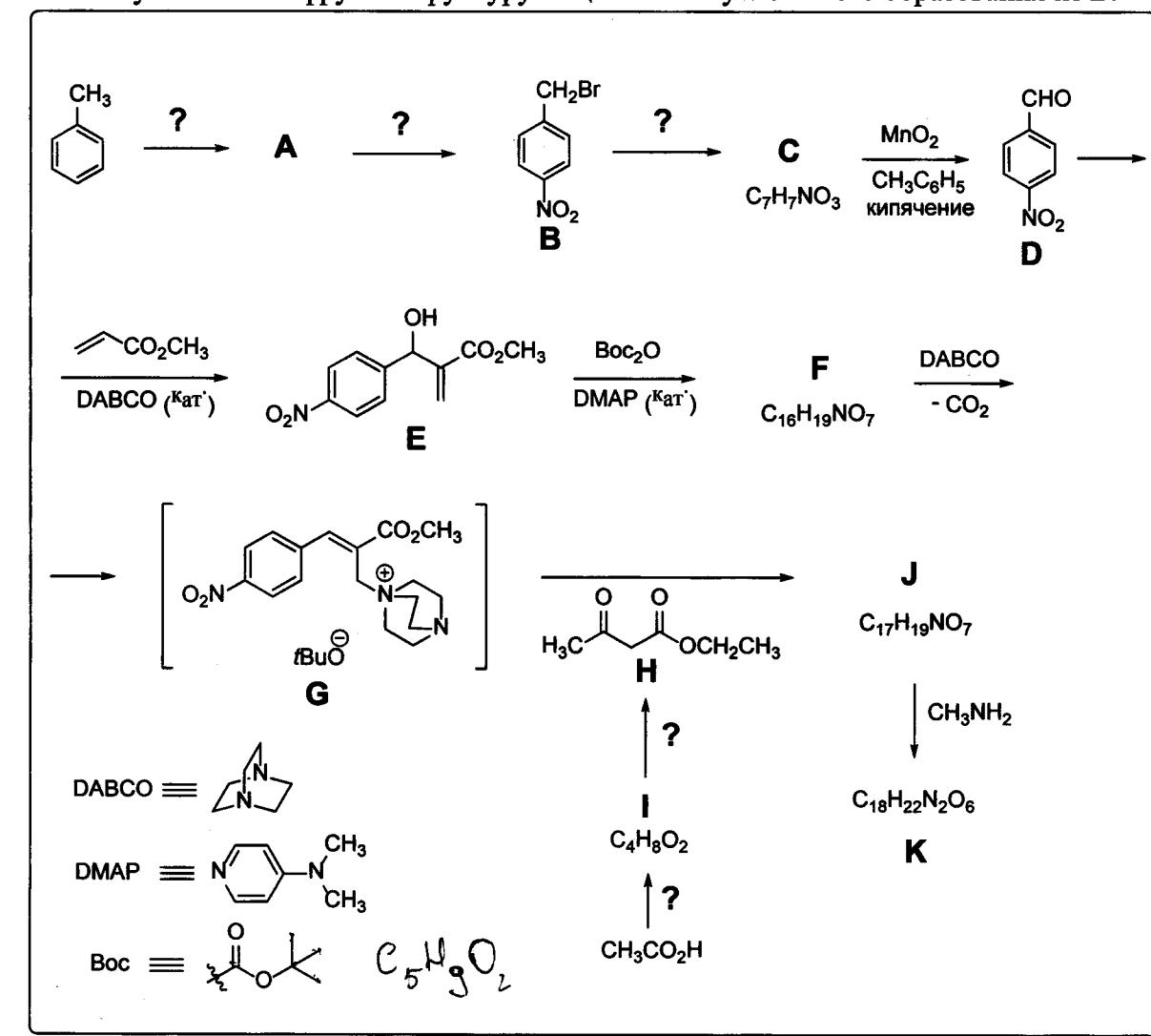
Город, в котором проводится Олимпиада Новосибирск

Дата 06.03.2019

\*\*\*\*\*

## ВАРИАНТ 1

## 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 °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:

$t, ^\circ C$	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

- Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза селенида кадмия;
- Для чего требуется проводить синтез в инертной атмосфере? По возможности проиллюстрируйте ответ уравнением реакции.
- Оцените диаметр наночастиц при 60 °C;
- 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?
- Вместо меркаптоэтанола может быть использован и додецилтиол. В какой форме он будет присутствовать в растворе?

### Задача 5.

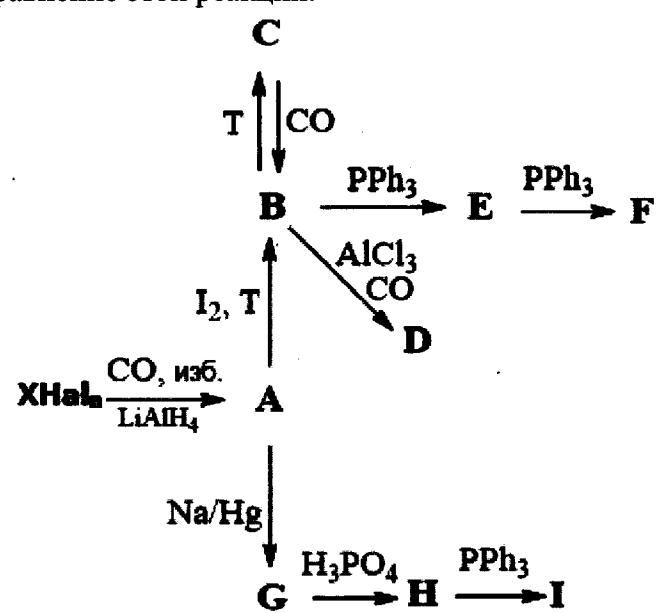
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида **X** ( $\omega(X) = 17,80\%$ ) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии  $\text{LiAlH}_4$  образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 154 °C,  $\omega(X) = 28,21\%$ ), плотность паров которого по воздуху равна 13.45.

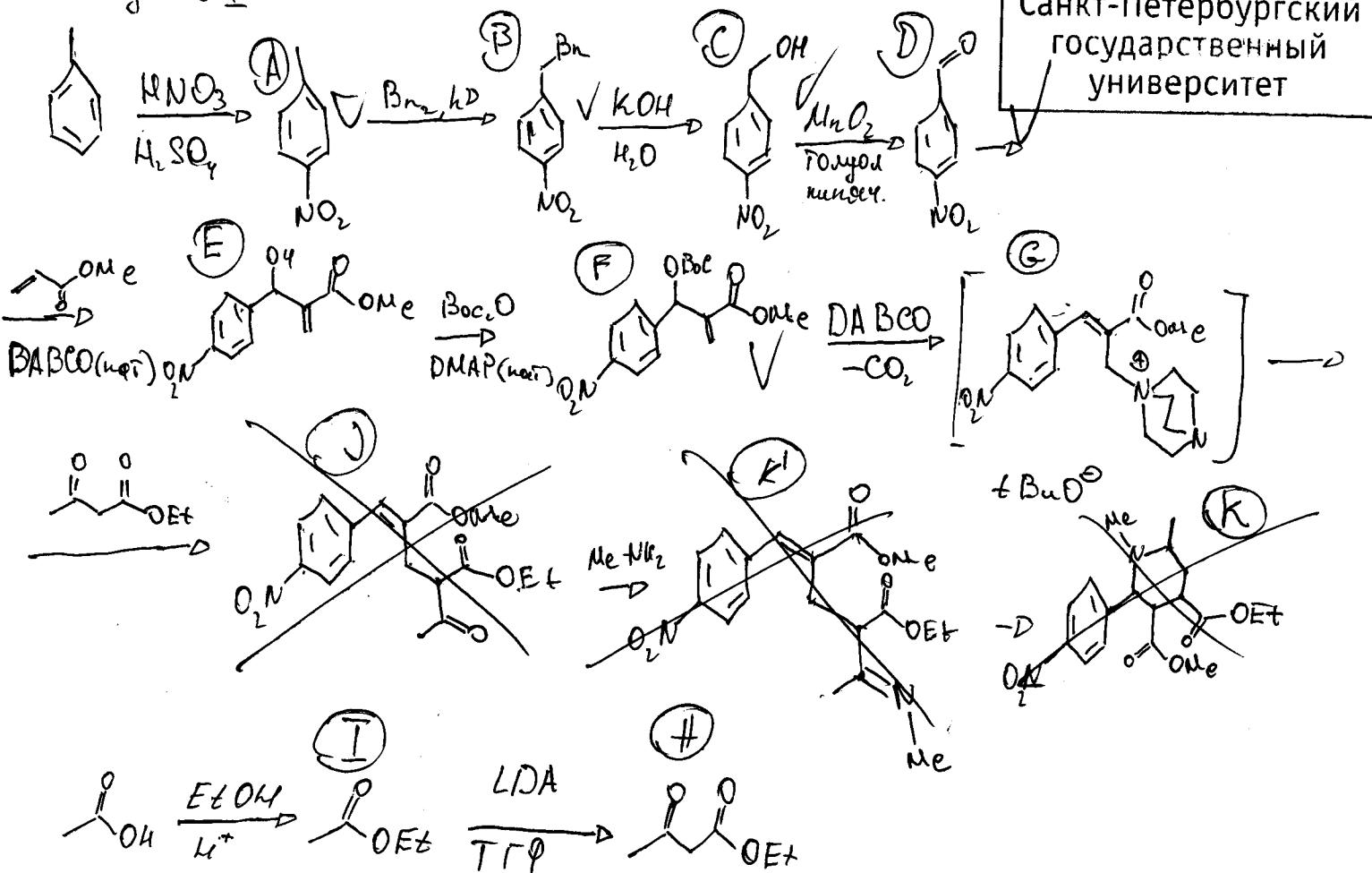
Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ( $\omega(X) = 17,08\%$ ), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ( $\omega(X) = 18,71\%$ ). **C** превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также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

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

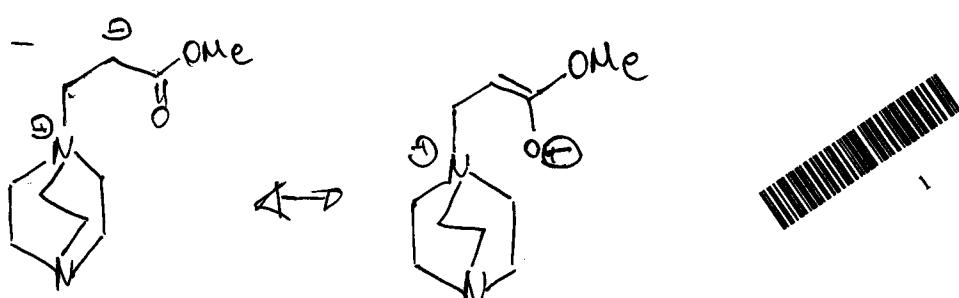


# Задача 1

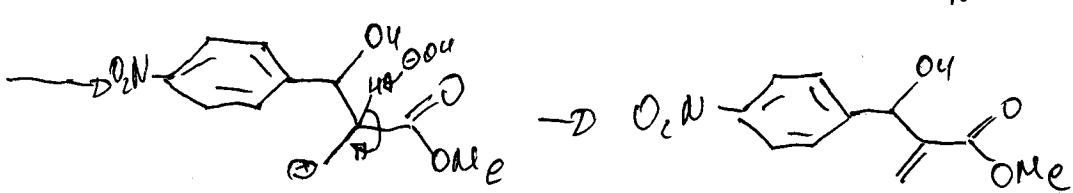
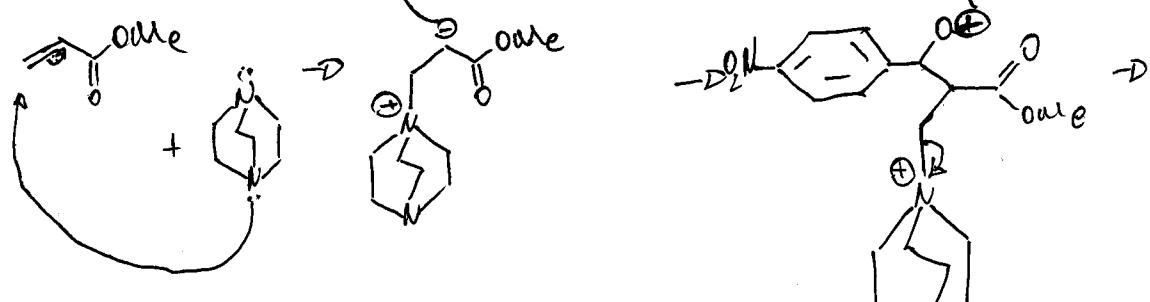


( вместо LDA можно исп. любое сильное нуклеогор. основание.)

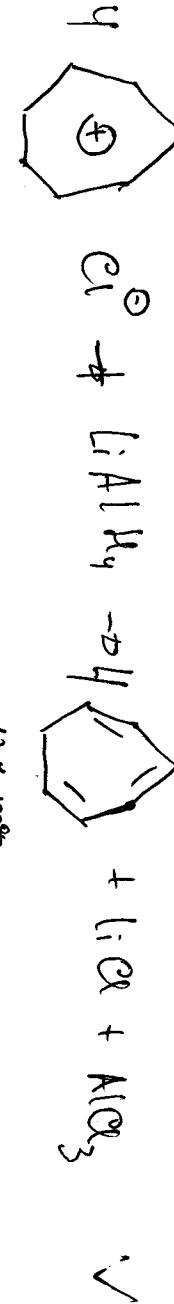
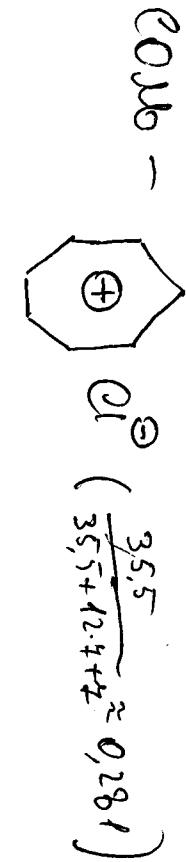
Интермедиат -



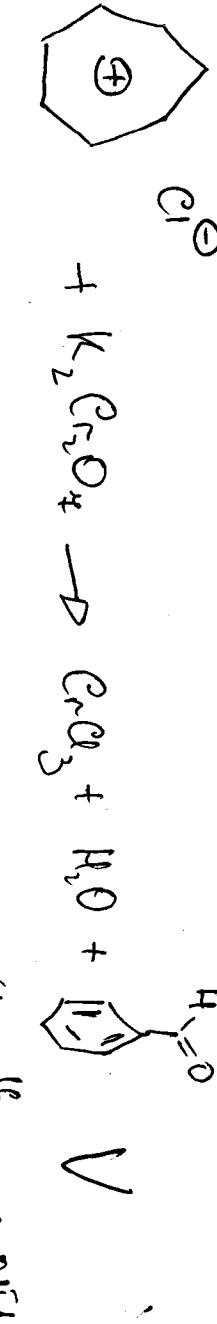
механизм



n 2



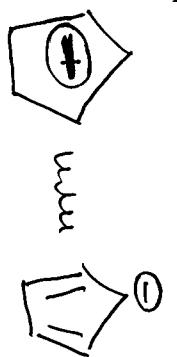
$$w_e = \frac{12 \cdot 4 \cdot 100\%}{n \cdot 44,8 + 81,3\%}$$



$$(w_e = \frac{16}{(6 + 12 \cdot 4 + 8)} \approx 0,151)$$

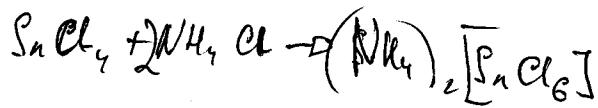
Ци пасето перун В-бя провел спирт пресогнага и  
забелязаха човеч таената неправилна на натриев  
Данният кисон еднакъв, т.к. обикнове ароматичен. (Би  
е също нито едноименни съединения защига то е присъствува  
е чисто ароматично ( $n=1$ ).)

Със същите данни:



№ 3

Судя по  $\omega_{\text{Cl}}$ , оставшееся вещество  $\text{SnCl}_4 \cdot 3$



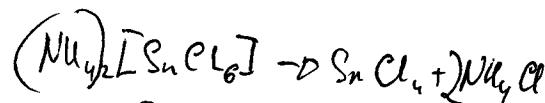
$$V_{\text{Ne}} = \frac{4,8 \delta_2}{20,148} \approx 0,2418 \text{ моль}$$

$$V_0 = \pi r^2 \cdot h = 3,1416 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \approx 3,1416 \text{ л}$$

Пусть ~~некоторое~~ Ne занимает объем  $V$ . Тогда

$$PV = V_{\text{Ne}}RT$$

$$P \stackrel{V=V_0-V}{=} V_{\text{Ne}}RT \Rightarrow \frac{V}{V_0-V} = \frac{V_{\text{Ne}}}{V_{\text{Ne}}+V} \Rightarrow \frac{V_{\text{Ne}}}{V_0-V} = \frac{V_{\text{Ne}}}{V}$$



$$K = C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^2 ; C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{V_{\text{Ne}}}{V_0-V} = \frac{P}{RT}$$

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

$$2 \ln \frac{P}{RT} = \frac{-61066}{T} + 83,32$$

16

$$2 \ln P - 2 \ln R - 2 \ln T = \frac{-61068}{T} + 83,32 \Rightarrow \ln P = \frac{-61066}{273+300} + 83,32 + \ln 8,314 + \ln 10^{43} \approx 35,2$$

$$2 \ln \frac{P}{R} \approx 35,2 \Rightarrow P \approx 3,61 \cdot 10^9 \text{ Па}$$

$$\Rightarrow V = \frac{0,2416 \cdot 8,314 \cdot 10^{43}}{3,61 \cdot 10^9} = 5,875 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \Rightarrow V_0 - V = 3,141 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \Rightarrow V_{\text{Ne}} \approx 12,71 \text{ моль} \Rightarrow$$

$(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$  разложилось полностью  $\Rightarrow K_{\text{NH}_4\text{Cl}} \approx 0,1634 \Rightarrow V_{\text{NH}_4\text{Cl}} \approx 0,3266 \text{ моль} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{V}{V_0-V} = \frac{0,2418}{0,3266} = 0,7404 \Rightarrow V = 0,7404 V_0 - 0,7404 V \Rightarrow V_0 = \frac{1,4404 V}{0,2404} \Rightarrow V = \frac{V_0 \cdot 0,7404}{1,4404} = 1,0805 \cdot 10^{-3}$$

$\Rightarrow$  наклон на  $0,8364 \cdot 10^{-3}$  уменьшит объем от края с Ne и останется свободного  $-0,1336 \cdot 10^{-3}$  моль

$$\Rightarrow \ln P = \frac{-61066}{2(273+300)} + \frac{83,32}{2} + \ln 8,314 + \ln 10^{43} \approx 20,263 \Rightarrow P \approx 1,15 \cdot 10^9 \text{ Па},$$

тогда новое макс. давление  $\Rightarrow$  не изменится из-за изменения концентрации.

Санкт-Петербургский  
государственный  
университет

$$D_{12} = D_{20} \cdot \frac{3'03}{3'48} = 0,94428363878.$$

Kurz-Beispiel zur Einführung

$$M_{\text{outer}} = \alpha \cdot M_{\text{case}} = \alpha \cdot V \cdot \rho_{\text{outer}}$$

Take my job help us to keep our culture alive for future generations (slide 3)

See page 14.

01

$\mu \in \mathcal{E}^{\text{op}}$  (3)

$$2\text{CdO} + \text{Mn}_2\text{Se} + \text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{CdO} + \text{Mn}_2\text{Se} + \text{TiO}$$

— 2) ways which you can use the language more effectively.

$$1) \text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{CdSe} + 2\text{NaCl}$$

$$M(A) = D_{(Co_3)_A} \cdot M_{(Co_3)} \approx 390 \frac{2}{\text{моль}}$$

$$\text{В нем } \omega_x = 28,2\% \Rightarrow M_x = M_A \cdot \omega_x \cdot \frac{M_A \cdot \omega_x}{100}, \text{ моль}$$

~~A~~  $\exists 1/10$ , моль 55 моль. Различия отбегают. Сумма  $M_m = 55 \frac{1}{\text{моль}}$ , тогда  $A - Mn_2(CO)_{10}$  (из массы.) Тогда под  $X$  на  $I_2$  подходит только  $MnI_2$

$$B - Mn(CO)_{5+} \quad (\omega_x = \frac{55}{55+28,5+12,5} \approx 0,4708)$$

$$C - [Mn_2(CO)]I_2 \quad (\omega_x = \frac{55 \cdot 2}{55 \cdot 2 + 28 \cdot 8 + 12 \cdot 2} \approx 0,1841) \quad (\text{правило 18e: } 6+10+2)$$

$$D - [Mn(CO)_6] [AlCl_3I] \quad (\omega_x = \frac{55}{55+28 \cdot 6 + 24 + 35,45 \cdot 3 + 12,5} \approx 0,1138) \quad (\text{правило 18e: } 6+2 \cdot 6)$$

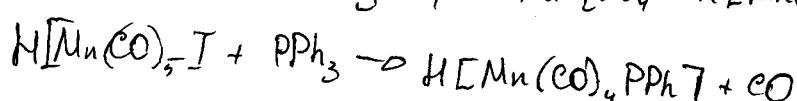
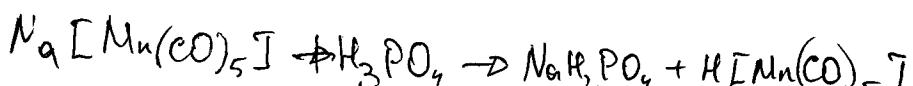
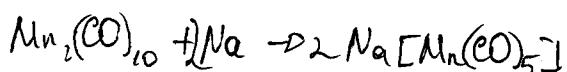
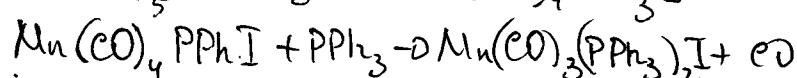
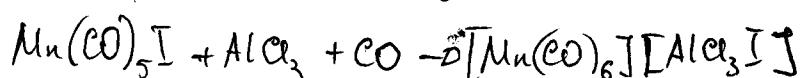
$$E - [Mn(CO)_4 PPh_3]I \quad \checkmark$$

$$F - [Mn(CO)_3(PPh_3)_2]I \quad (\text{правило 18e: } 6+2 \cdot 3+2 \cdot 2+2=18)$$

$$G - Na[Mn(CO)_5] \quad (\omega_{Mn} = \frac{55}{55+23+28,5} \approx 0,2523) \quad (\text{правило 18e: } 6+10)$$

$$H - H[Mn_2(CO)_5] \quad \checkmark$$

$$I - H[Mn_2(CO)_4(PPh_3)]I \quad (\omega_{Mn} = \frac{55}{55+11+28 \cdot 4+28,5} \approx 0,1249) \quad (\text{см. G})$$

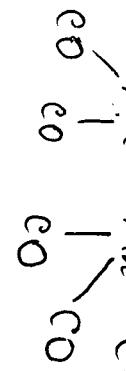
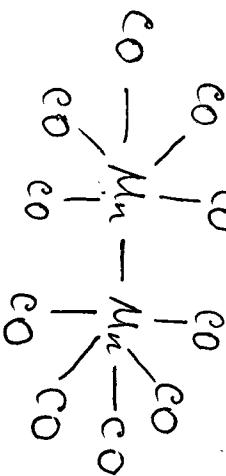


20

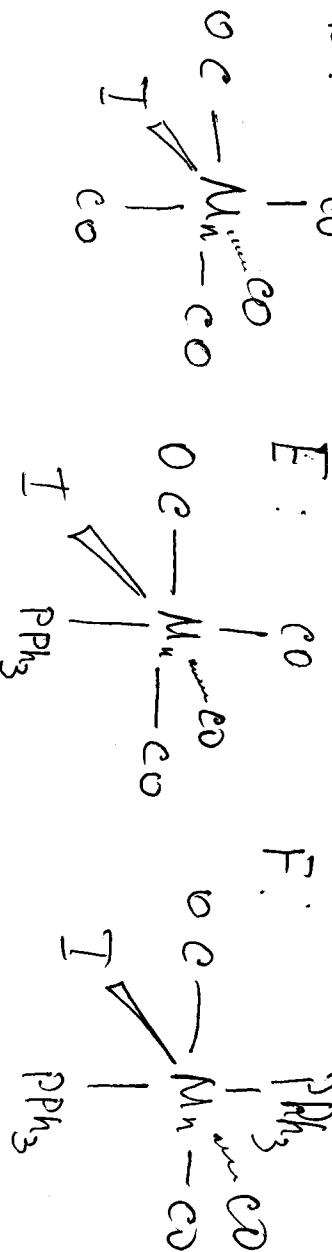
B  $\leftrightarrow$  A C.O. Mn пада O; B  $\leftrightarrow$  B: H; C  $\leftrightarrow$  C: I.

(но доказано в работе 18 а.)

Краткость связи Mn-Mn & A падает.  
(т.к. выше не доказано что Mn-Mn & A падают)

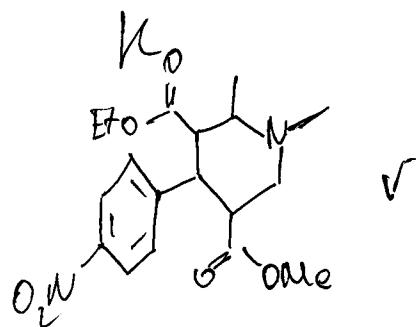
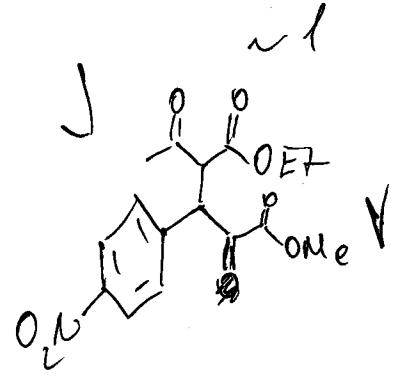


B:



(один из изом.) (один из изом.)





Тетро  
гексагидропиридин.

20