

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
I	1 H 1,00795 водород	Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева						2 He 4,002602 гелий			
II	2 Li 6,9412 литий	3 Be 9,01218 бериллий	4 B 10,812 бор	5 C 12,0108 углерод	6 N 14,0067 азот	7 O 15,9994 кислород	8 F 18,99840 фтор	9 Ne 20,179 неон			
III	3 Na 22,98977 натрий	11 Mg 24,305 магний	12 Al 26,98154 алюминий	13 Si 28,086 кремний	14 P 30,97376 фосфор	15 S 32,06 сера	16 Cl 35,453 хлор	17 Ar 39,948 аргон			
IV	4 K 39,0983 калий	19 Ca 40,08 кальций	20 Sc 44,9559 скандий	21 Ti 47,90 титан	22 V 50,9415 ванадий	23 Cr 51,996 хром	24 Mn 54,9380 марганец	25 Fe 55,847 железо	26 Co 58,9332 кобальт	27 Ni 58,70 никель	28
	5 Cu 63,546 медь	29 Zn 65,38 цинк	30 Ga 69,72 галлий	31 Ge 72,59 германий	32 As 74,9216 мышьяк	33 Se 78,96 селен	34 Br 79,904 бром	35 Kr 83,80 криптон			
V	6 Rb 85,4678 рубидий	37 Sr 87,62 стронций	38 Y 88,9059 иттрий	39 Zr 91,22 цирконий	40 Nb 92,9064 ниобий	41 Mo 95,94 молибден	42 Tc 98,9062 технеций	43 Ru 101,07 рутений	44 Rh 102,9055 родий	45 Pd 106,4 палладий	46
	7 Ag 107,868 серебро	47 Cd 112,41 кадмий	48 In 114,82 индий	49 Sn 118,69 олово	50 Sb 121,75 сурьма	51 Te 127,60 теллур	52 I 126,9045 йод	53 Xe 131,30 ксенон			
VI	8 Cs 132,9054 цезий	55 Ba 137,33 барий	56 La 138,9 лантан *	57 Hf 178,49 гафний	72 Ta 180,9479 тантал	73 W 183,85 вольфрам	74 Re 186,207 рений	75 Os 190,2 осмий	76 Ir 192,22 иридий	77 Pt 195,09 платина	78
	9 Au 196,9665 золото	79 Hg 200,59 ртуть	80 Tl 204,37 таллий	81 Pb 207,2 свинец	82 Bi 208,9 висмут	83 Po [209] полоний	84 At [210] астат	85 Rn [222] радон			
VII	10 Fr [223] франций	87 Ra [226] радий	88 Ac [227] актиний **	89 Rf [261] резерфордий	104 Db [262] дубний	105 Sg [266] сигборгий	106 Bh [269] борий	107 Hs [269] хассий	108 Mt [268] мейтнерий	109 Ds [271] дармштадтий	110
	11 Rg [272] рентгений	111 Cn [285] коперниций	112 Nh [284] нигелий	113 Fl [289] флеровий	114 Lv [293] ливерморий	115 Ts [294] теннесси	116 Og [294] оганесон	117 Uue [295] юниверсалий	118 Uuo [296] юниверсалий		

* 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	кюри	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 ⁺	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	M	M	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
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	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	H	P	-	P	P
S ²⁻	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	-	-	-
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	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

3870



Σ = 66

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПГУ**

2018–2019

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Санкт-Петербург

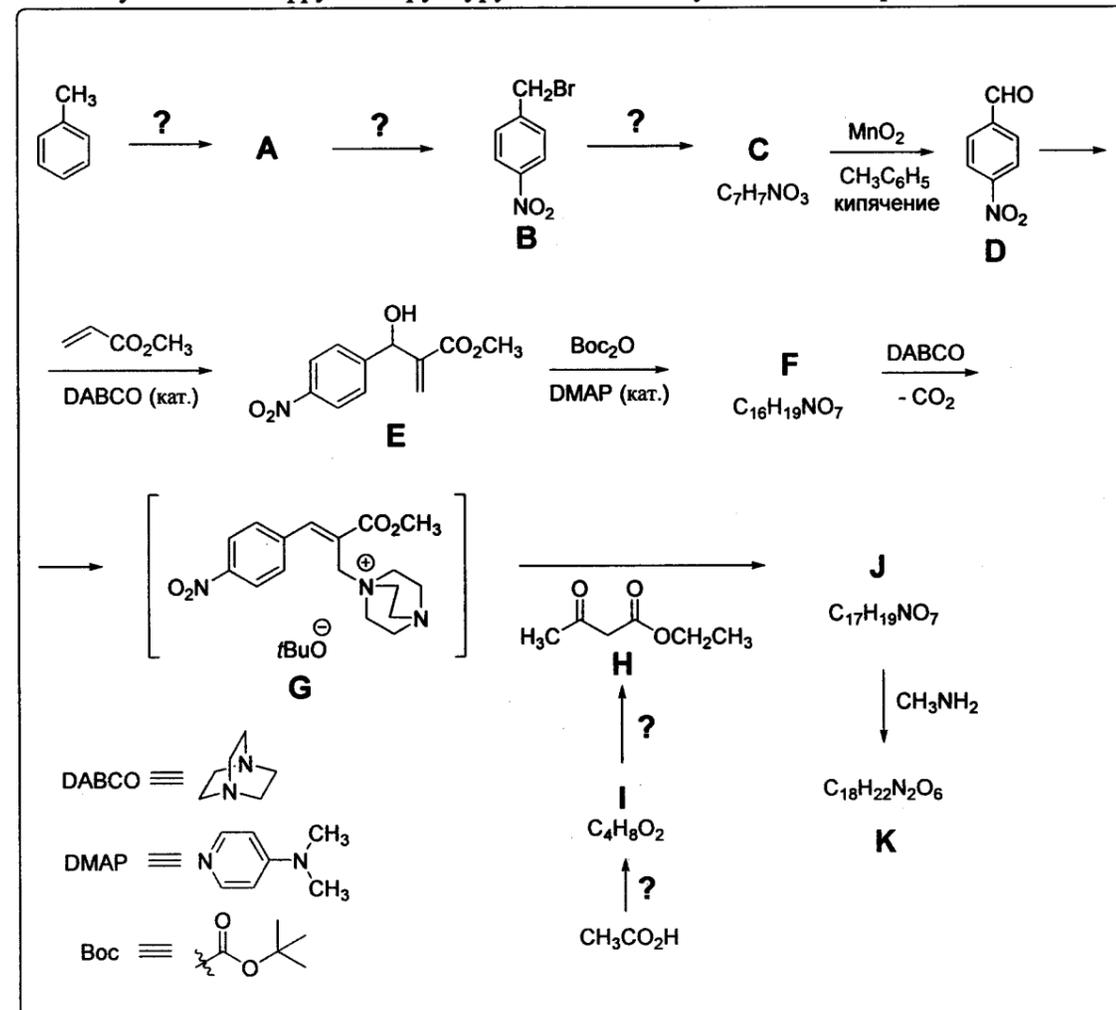
Дата 23.03.2019

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 крезола 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

$\sqrt{2.83^2 - 2.78^2} = 2.83$

- 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.

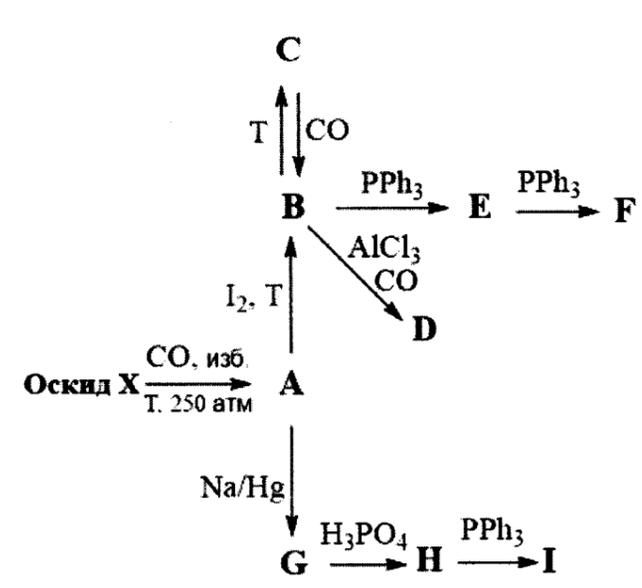
(20 баллов)

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 CO под давлением образуется соединение **D** ($\omega(X) = 30,27\%$), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(X) = 20,2\%$).

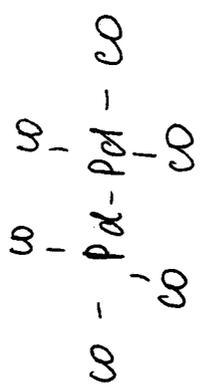
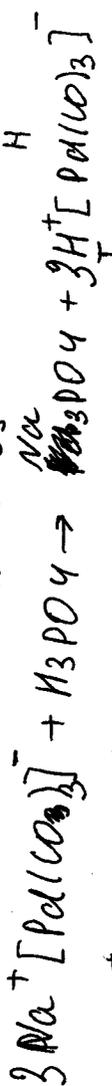
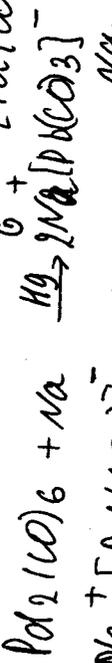
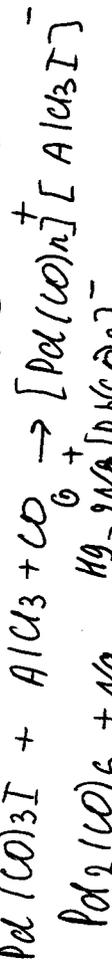
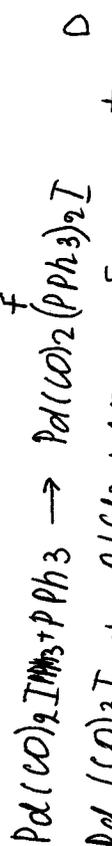
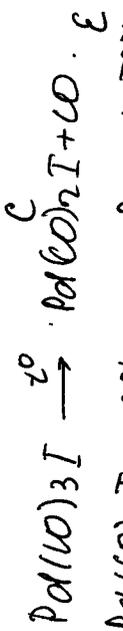
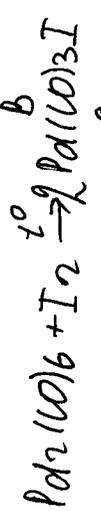
Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ($\omega(X) = 53,3\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(X) = 33,16\%$). Молекулярные массы катиона в соединении **D** и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



суммовка

$$M(A) = 12,5 \cdot 29 = 362,5$$



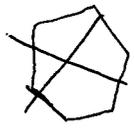
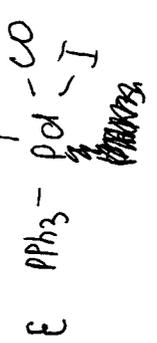
2

$$10 + 3 = 11 =$$

$$18 - 11 = 7$$

по правую 18 электронов.

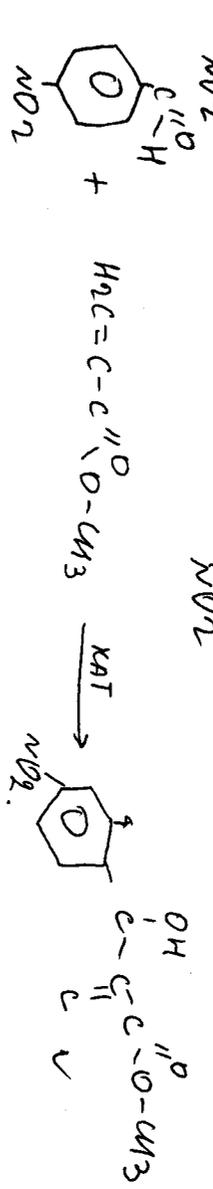
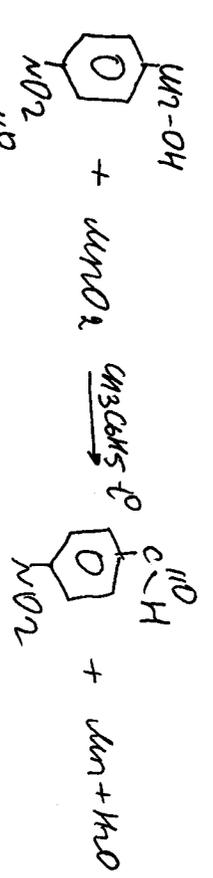
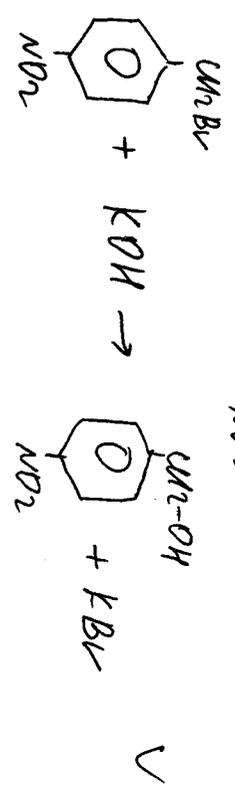
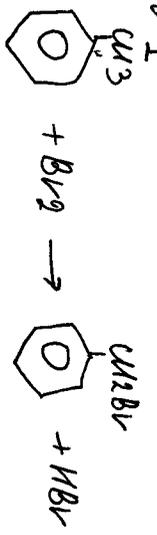
Стпень окисления X в соединении A, B, C равна нулю.



S



v 1



$$\begin{aligned}
 & 0,12 \cdot 108 + 0,11(45 + R) + 0,11(14n - 3 + 44 + R) = 36 \\
 & 108 + \frac{0,11}{0,2}(108 + 14n - 4 + 44 + R) = 20,35 \\
 & \left. \begin{aligned} 0,12R + 14n + 30,2 = 36 \\ 10,8 + 0,17n + 0,05R + 7,4 = 20,35 \end{aligned} \right\} \\
 & \left. \begin{aligned} 0,12R + 14n = 5,8 \\ 0,105R + 0,17n = 2,15 \end{aligned} \right\} \\
 & \left. \begin{aligned} R + 7n = 28 \\ R + 14n = 43 \end{aligned} \right\} \\
 & \left. \begin{aligned} R = 29 - 7n \\ 29 - 7n + 14n = 43 \end{aligned} \right\} \\
 & \left. \begin{aligned} R = 29 - 7n \\ 7n = 14 \end{aligned} \right\} \\
 & \left. \begin{aligned} n = 2 \\ R = 15. \end{aligned} \right\}
 \end{aligned}$$



n2

XCl

Определить m-катион-но хлора

$$M(Cl) = 28,1$$

$$35,5 \cdot m = 0,1281$$

$$\frac{35,5 \cdot m}{35,5 \cdot m + M(X)}$$

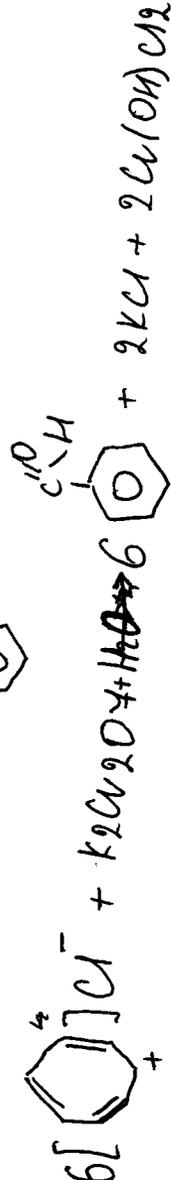
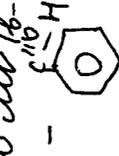
$$25,5 \cdot m = 9,98 \cdot m + M(X) \cdot 0,1281$$

$$M(X) = 91 \cdot m$$

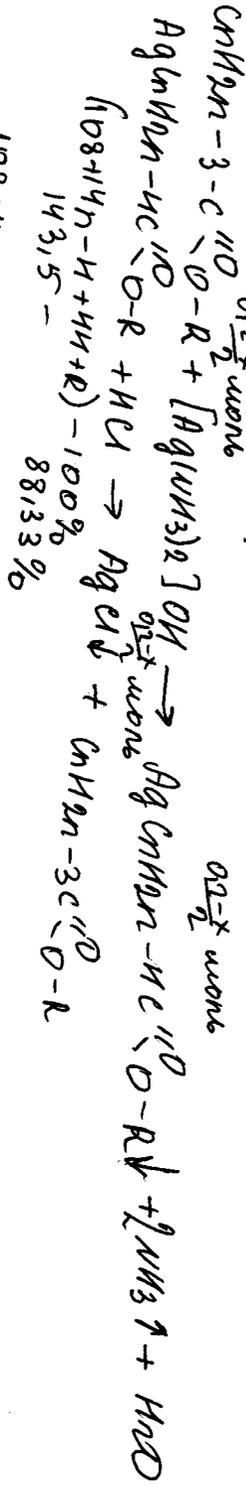
Определить m=1, масса M(X)=91



② Т.к. $M(O) = 15,1$ мо.м. $(8-6a) = 105,9$. Знаком 8-6a, ионизация 8-6a

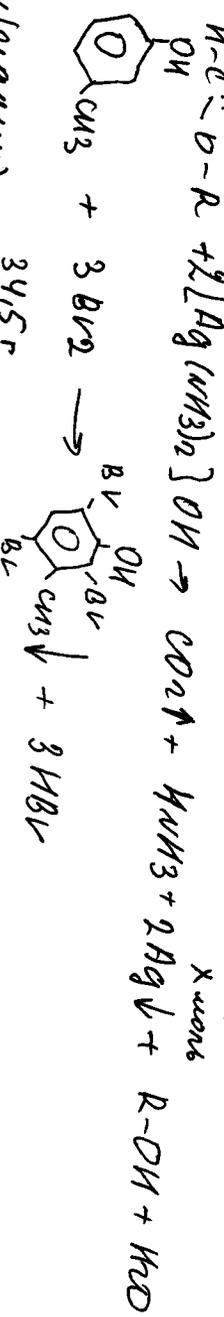


Оттак как формула агрилы эфирное соединение с переносом функции и полукарбиониде реакция при образовании НС меплен намбе валии восток, мо гварем агрилы эфирное соединение опавшем мпукарбиониде гукелла.



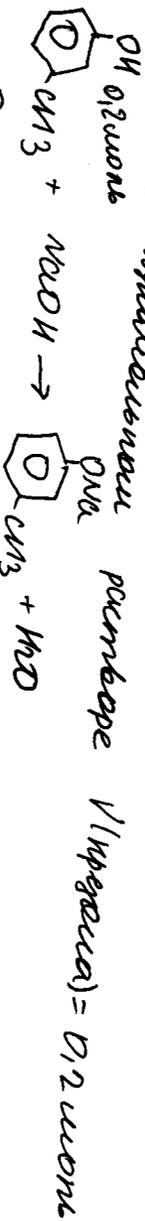
$108+14n+40+R = 162,46$
 $14n+R = 14,46$

③ Значение энергии вонной эфир соединен выработаны иуемны



$V(\text{агрила}) = \frac{34,5r}{345} = 0,1 \text{ wons}$

④ Значение в мучаеионии парнеке

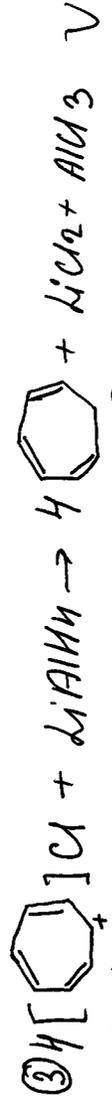


⑤ $V(NaOH) = \frac{16r}{70} = 0,4 \text{ wons}$. Значение мучаеионии парнеке

⑥ $20,35r - 100\%$
 $Xr - 88,33\%$
 $X = 17,98r$

$17,98 = 108 \cdot x + 143 \cdot \frac{0,2-x}{2}$
 $17,98 = 108x + 14,35 - 7,175x$
 $3,163 = 36,25x$
 $x = 0,1 \text{ wons}$

$V(H-C^{11}O-O-R) = V(C_6H_5CH_2-3-C^{11}O-O-R) = 0,1 \text{ wons}$



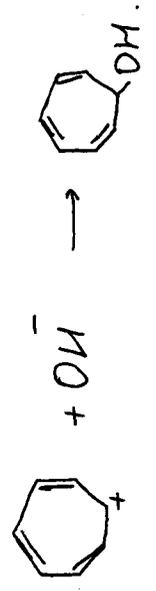
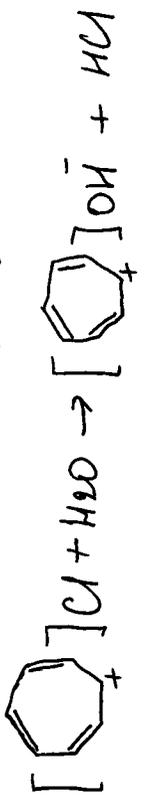
Литий n-катион-во ушерога, а у-катион-во воторога

$$\frac{12 \cdot n}{12 \cdot n + 4} = 0,913$$

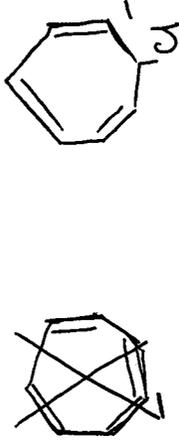
$$12n = 10,956 + 0,9134$$

$$11,044n = 4$$

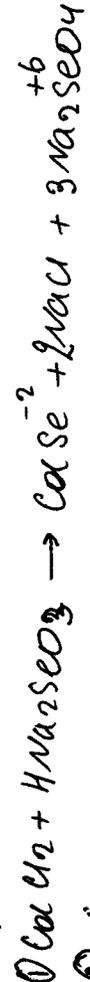
Литий n=7, тогда y=8



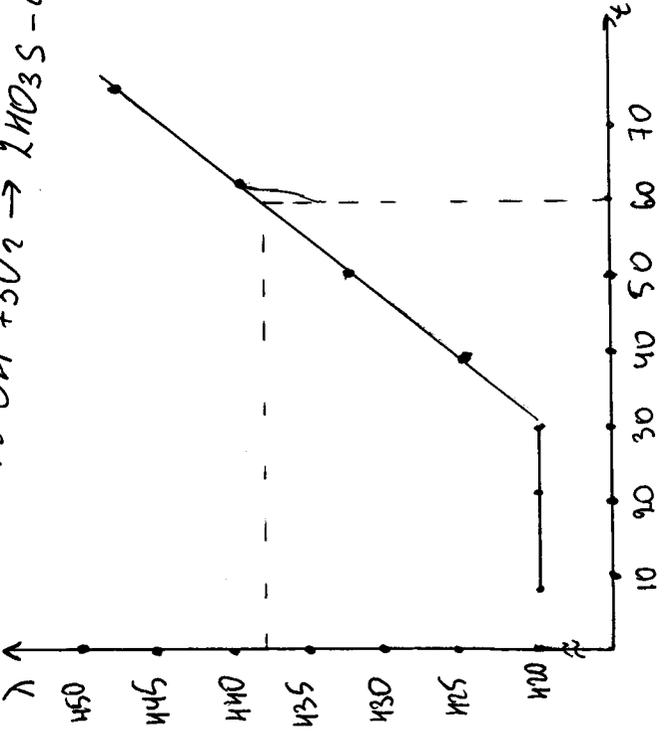
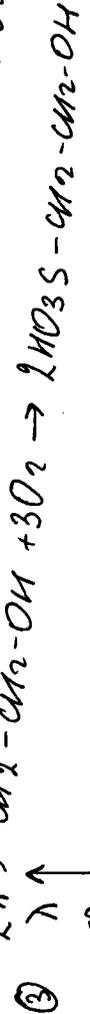
Рашиый катион стабилен зачет ушима. Стак как электоронал плотность распределена между всеми углеродами.



нч



② Имныя прилогунны пробогунь в шертной атило соре у-за нео, чинь шертной этакань очень илло амилелиты.



Тк $\frac{9,78 + 9,90}{2} = 9,84$

Значит при температуре 60° диаметр наночастицы ≈ 2,975 нм. ✓

$t_1 = 22^\circ\text{C} \quad d = 2,78 \text{ нм}$
 $t_2 = 70^\circ\text{C} \quad d = 3,03 \text{ нм}$

Пусть m - масса частицы, V - объем частицы.

$V \text{ (объем частицы при } t = 22^\circ\text{C)} = \frac{4}{3} \pi R^3 = 3,581\pi$

$V \text{ (объем частицы при } t = 70^\circ\text{C)} = \frac{4}{3} \pi R^3 = 4,636\pi$

$\text{коэф-во частиц при } t = 22^\circ\text{C} = \frac{V}{3,581\pi}$

$\text{коэф-во частиц при } t = 70^\circ\text{C} = \frac{V}{4,636\pi}$

$S \text{ (площадь частицы при } t = 22^\circ\text{C)} = 4\pi R^2 = 473\pi$

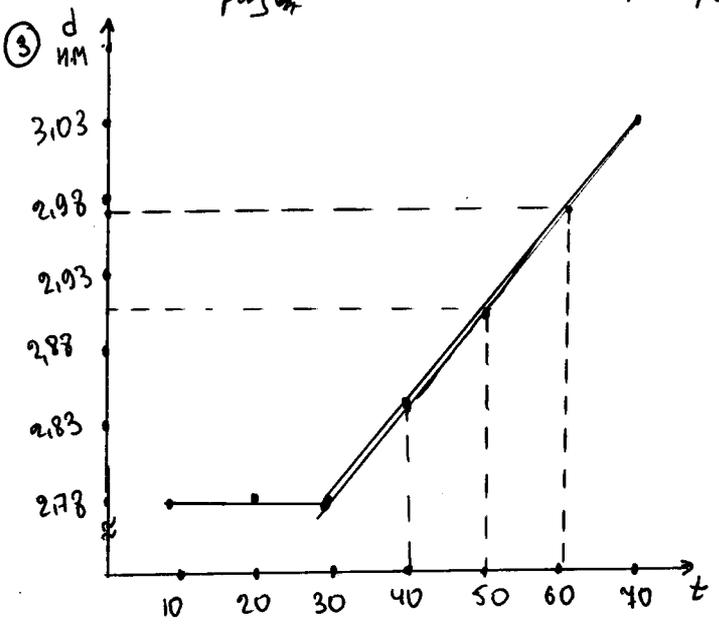
$S \text{ (площадь частицы при } t = 70^\circ\text{C)} = 4\pi R^2 = 918\pi$

$S_1 \text{ всех частиц при } t = 22^\circ\text{C} = \frac{473\pi \cdot V}{3,581\pi} = 2,159V$

$S_2 \text{ всех частиц при } t = 70^\circ\text{C} = \frac{918\pi \cdot V}{4,636\pi} = 1,98V$

$\frac{S_1}{S_2} = \frac{2,159V}{1,98V} = 1,1 \quad \checkmark$

Значит количество сорбированного тина увеличится в 1,1 раз 18



$X_{nO_2} \quad w(X) = 76,86\%$
 $\frac{w(X) \cdot n + 16 \cdot m}{w(X) \cdot n + 16 \cdot m} = \frac{76,86}{100}$
 $w(X) \cdot n = 53,144m$
 $m = 2$
 $n = 1$
 $w(X) = 106,3 \quad X - \text{Pd}$
 PdO_2