

| | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
|-----|----|------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| I | 1 | H 1 1,00795 водород | Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева | | | | | | 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 | Co 27 58,9332 кобальт | Ni 28 58,70 никель |
| | 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 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 | Rh 45 102,9055 родий | Pd 46 106,4 палладий |
| | 7 | Ag 47 107,868 серебро | Cd 48 112,41 кадмий | In 49 114,82 индий | Sn 50 118,69 олово | Sb 51 121,75 сурьма | Te 52 127,60 теллур | I 53 126,9045 йод | Xe 54 131,30 ксенон | | |
| VI | 8 | Cs 55 132,9054 цезий | Ba 56 137,33 барий | La 57 138,9 лантан × | 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 | Ir 77 192,22 иридий | Pt 78 195,09 платина |
| | 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 ×× | Rf 104 [261] резерфордий | Db 105 [262] дубний | Sg 106 [266] сиборгий | Bh 107 [269] борий | Hs 108 [269] хассий | Mt 109 [268] мейтнерий | Ds 110 [271] дармштадтий |
| | 11 | Rg 111 [272] рентгений | Cn 112 [285] коперниций | 113 | Fl 114 [289] флеровий | 115 | Lv 116 [293] ливерморий | 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 | калifornий | 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 | 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 | P | M | M | H | M | M |
| Cl ⁻ | P | P | P | P | P | H | 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 | P | H | H | P | P | P | P |
| S ²⁻ | P | P | P | P | P | H | P | P | P | P | P | P | H | P | H | H | H | H | H | H |
| SO ₃ ²⁻ | P | P | P | P | P | M | M | M | H | M | H | H | H | P | P | M | M | P | P | P |
| SO ₄ ²⁻ | P | P | P | P | P | M | H | M | P | P | P | P | H | P | P | M | P | P | P | P |
| CO ₃ ²⁻ | P | P | P | P | P | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| SiO ₃ ²⁻ | H | P | P | P | P | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| PO ₄ ³⁻ | P | P | P | P | P | 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

8851

57

**МЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ
2018–2019
Заключительный этап**

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Химический Колледж

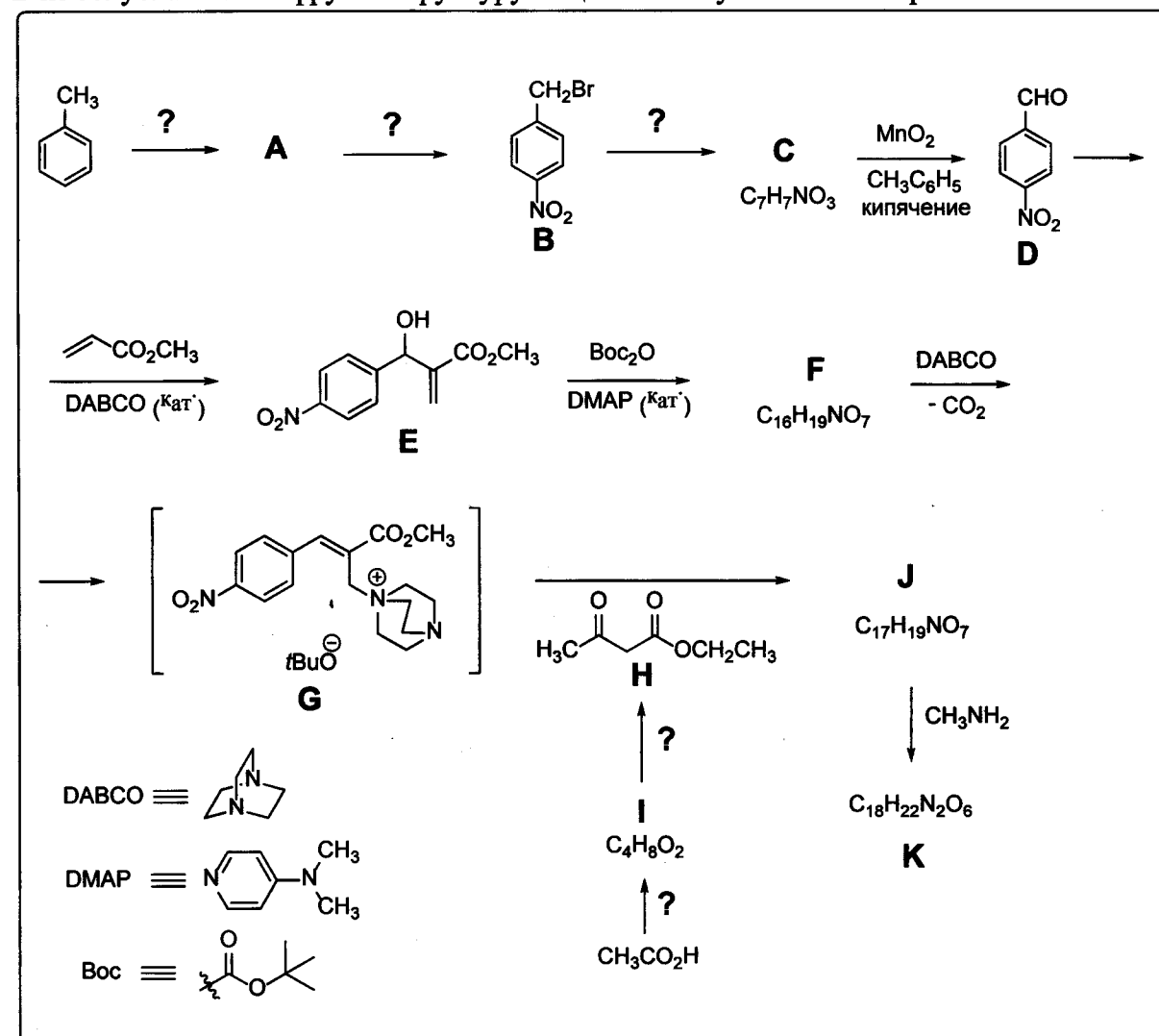
Дата 23.03.19

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 °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 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 откачан. 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 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.

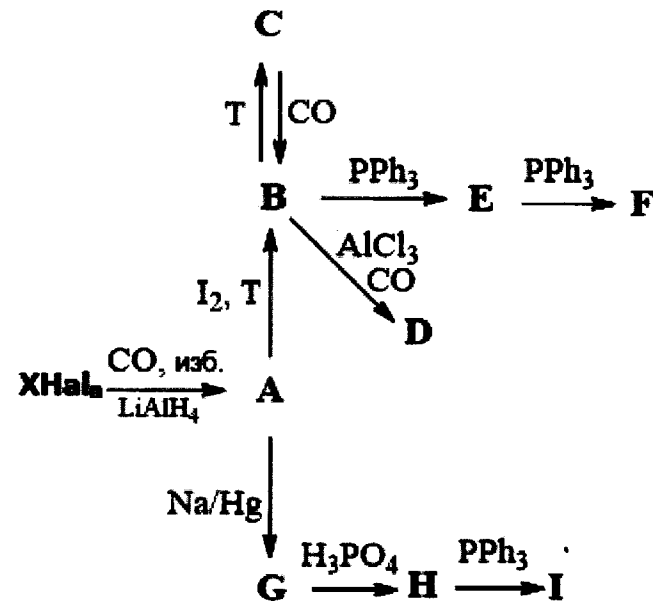
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида **X** ($\omega(X) = 17,80\%$) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии LiAlH_4 образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 154 °С, $\omega(X) = 28,21\%$), 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 трифенилфосфина 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.



Тестовик.

5) $X \text{Hal}_n - \text{MnI}_2$

A - $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ✓

B - $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ ✓

C - $(\text{Mn}(\text{CO})_4\text{I})_2$ ✓

D - $[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{AlCl}_3\text{I}]$ -

E - $(\text{PPh}_2)_3\text{MnI}$ -

F - $(\text{PPh}_2)_6\text{Mn}_2\text{I}_2$ -

G - $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ✓

H - $\text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ✓

I - $[\text{HPPH}_3][\text{Mn}(\text{CO})_4]$ ✓

1) $2\text{MnI}_2 + 10\text{CO} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + 2\text{I}_2$ ✓

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

3) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I} \xrightarrow{t} \text{Mn}(\text{CO})_4\text{I} + \text{CO}$

4) $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{I} + \text{CO} \xrightarrow{P} \text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$

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

6)

7)

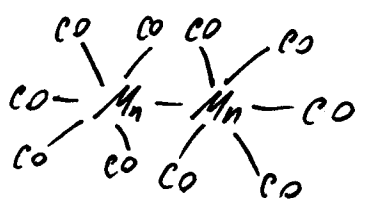
8) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} \xrightarrow{t} 2\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

9) $3\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{Na}_3\text{PO}_4$

10) $\text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{PPh}_3 \xrightarrow{t} [\text{HPPH}_3][\text{Mn}(\text{CO})_4] + \text{CO}$ ✓

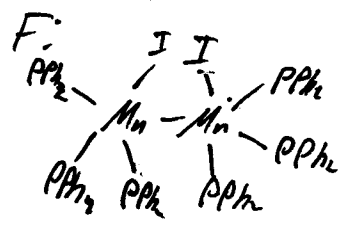
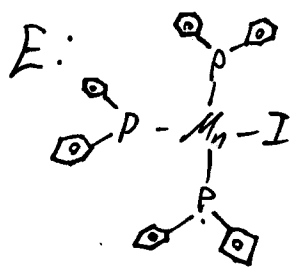
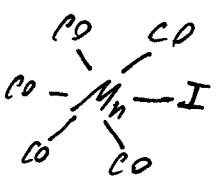
C.O Mn в A - 0; в B - (+1); в G - (-1)

A:

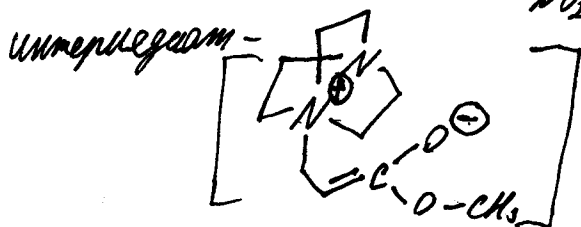
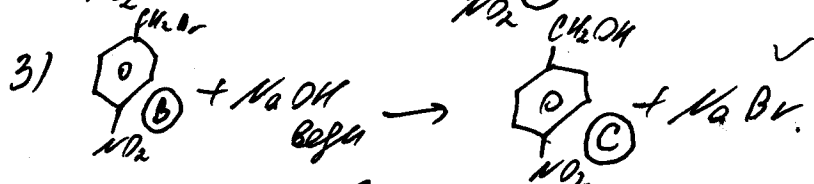
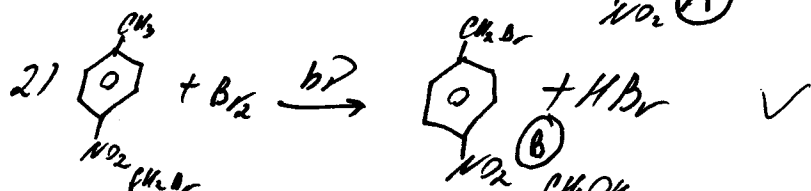
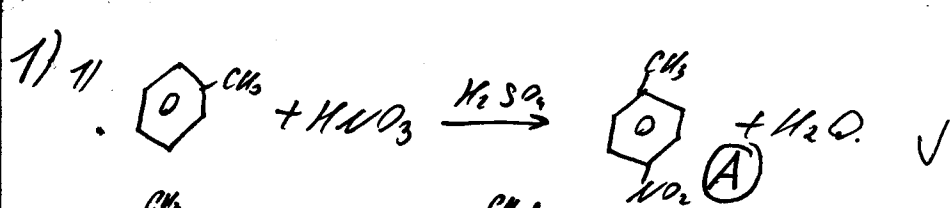


связь донорная, т.е. согласована
правило 18e-
 $2 \cdot 10 + 7 \cdot 2 + 2 = 36$.

B:

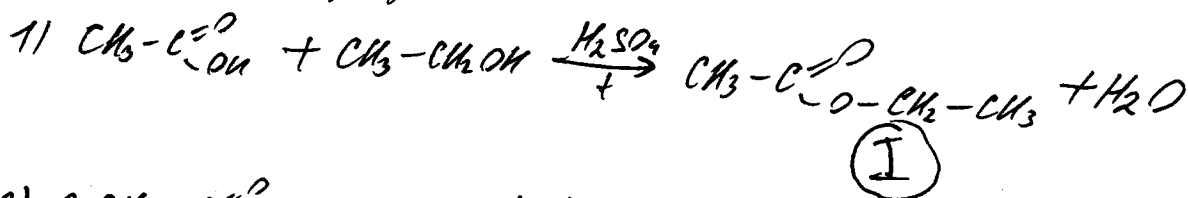


$\text{NiO} + 5\text{CO} \xrightarrow{t} \text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{CO}_2$ - реакция Лавина-Нонна

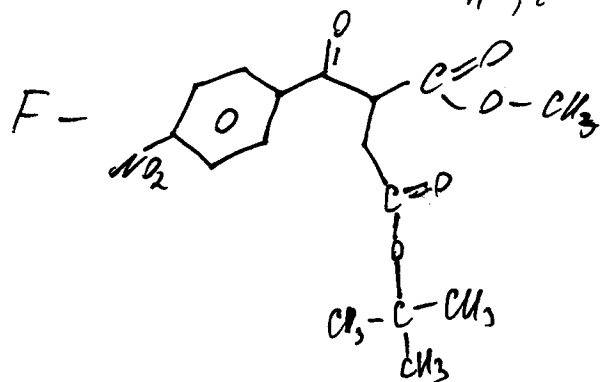
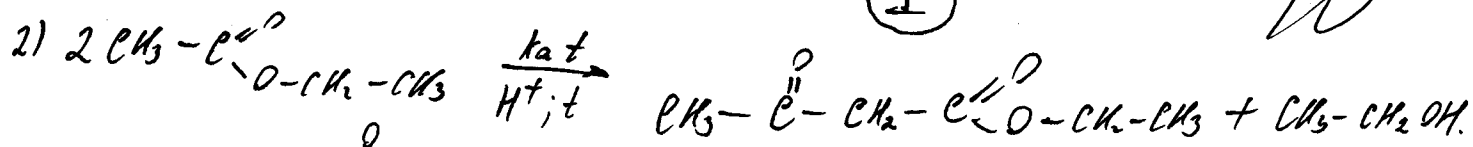


механизм - электрофильное замещение

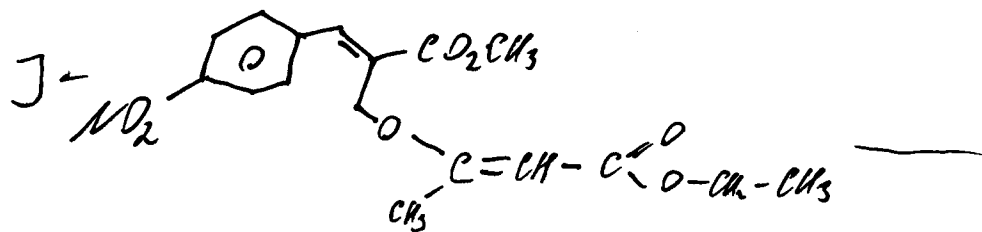
получение H из уксусной кислоты:



10



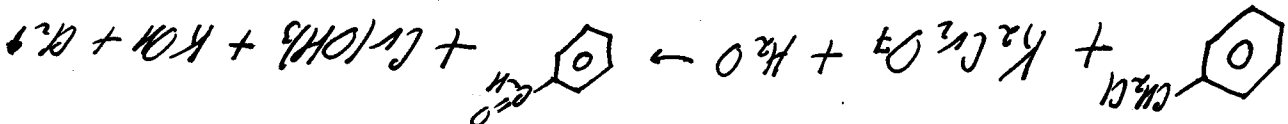
M-fer



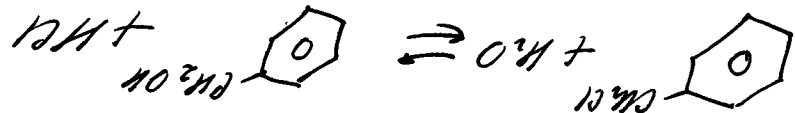
K

[illegible]

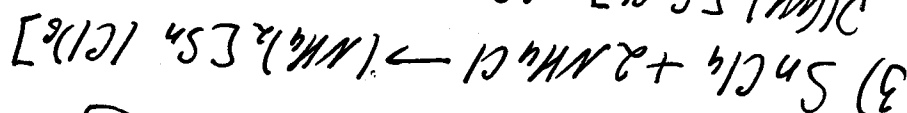
4 Clc1ccccc1 + Li[AlH4] → 4 Clc1ccccc1 + LiCl + AlCl3
 36,8 (126,5 = 0,2806)



nyu Nombeneau & Rose Nombeneau Nombeneau



deljiti normu smatrat ja cren cuturo angemotno ceftine
opoznametno kotijo u praznitiu notornuclitno gprgno
dostuot notnu uera

[CH2+]1C=CC=C(C1)C2=CC=CC=C2

$$V(m/2) [SnCl_2] = \frac{368}{60} = 6.13 \text{ mols}$$

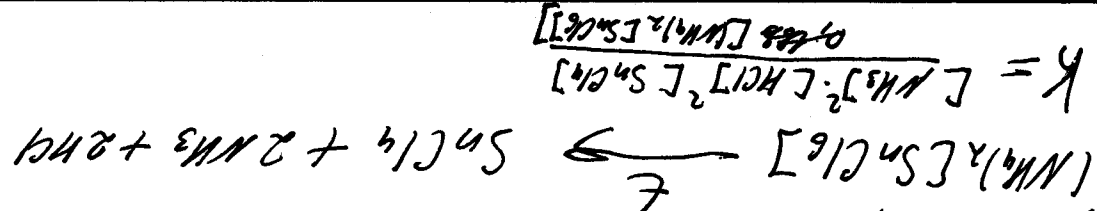
$$V_{\text{конуса}} = \pi R^2 H = 3140 \text{ см}^3$$

$$t = 28.88 + \left(\frac{800}{99.019} \right) - 1 = 41.47$$

$$K(1800K) = 1096,63.$$

$$b' = 25'87 + \left(\frac{250}{99069} \right) - = 14147$$

$$K(750k) = 6,687$$



$$K = \frac{[NH_3]^2 [HCl]^2 [SnCl_6^{2-}]}{[NH_4^+]^2 [SnCl_4]}$$

