

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	1	<b>Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева</b>						
II	2	3	4	5	6	7	8	9
III	3	11	12	13	14	15	16	17
IV	4	19	20	21	22	23	24	25
	5	29	30	31	32	33	34	35
V	6	37	38	39	40	41	42	43
	7	47	48	49	50	51	52	53
VI	8	55	56	57	58	59	60	61
	9	79	80	81	82	83	84	85
VII	10	87	88	89	90	91	92	93
	11	111	112	113	114	115	116	117

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	протактиний	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрбий	тулий	иттербий	лютеций

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	калорфорний	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	-	-	-	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

4742



Σ = 59

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

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Санкт-Петербург

Дата 23.03.2019

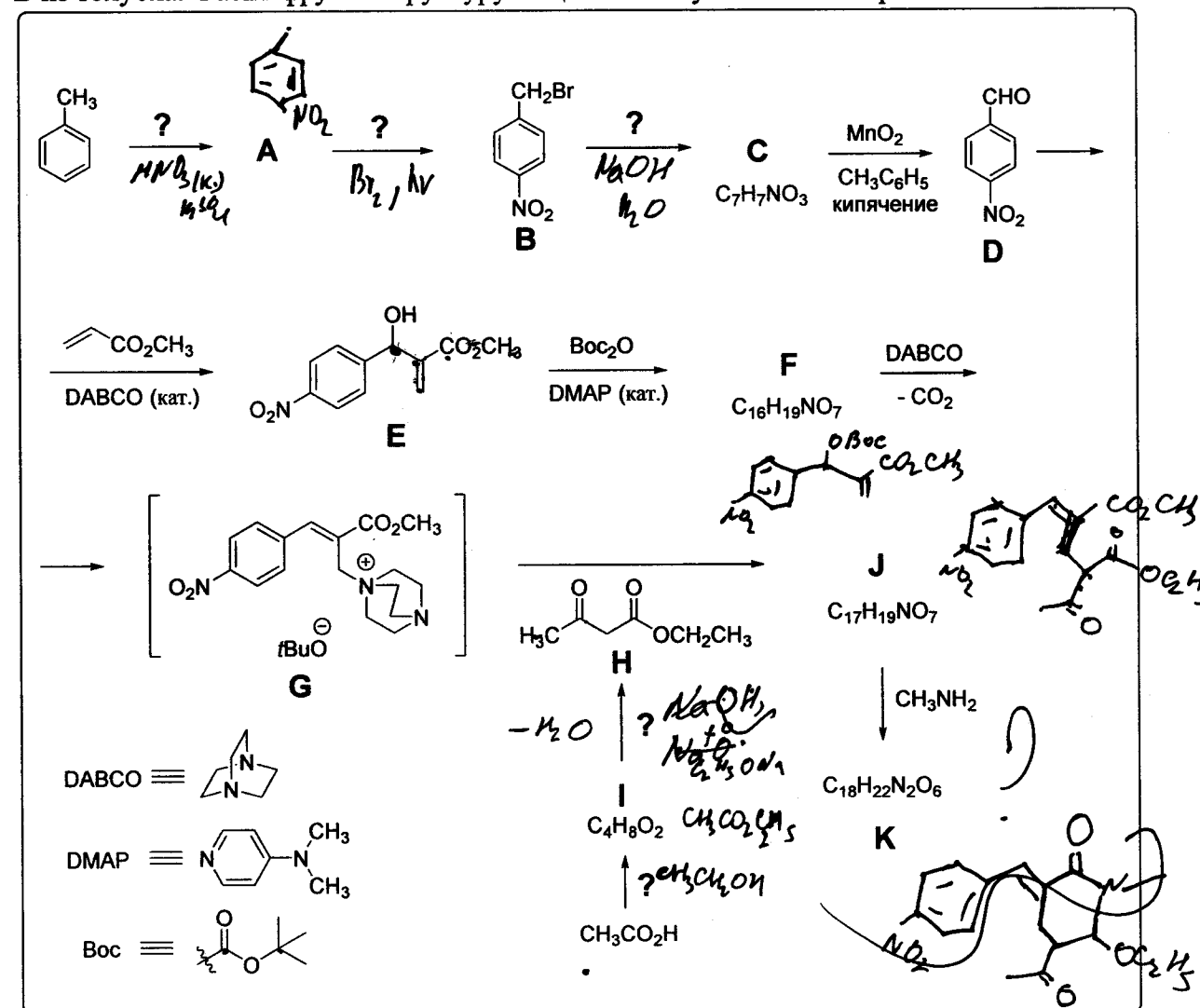
\*\*\*\*\*

**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 °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.

(20 баллов)

Для качественного анализа содержащей некоторое количество крезолы 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

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.

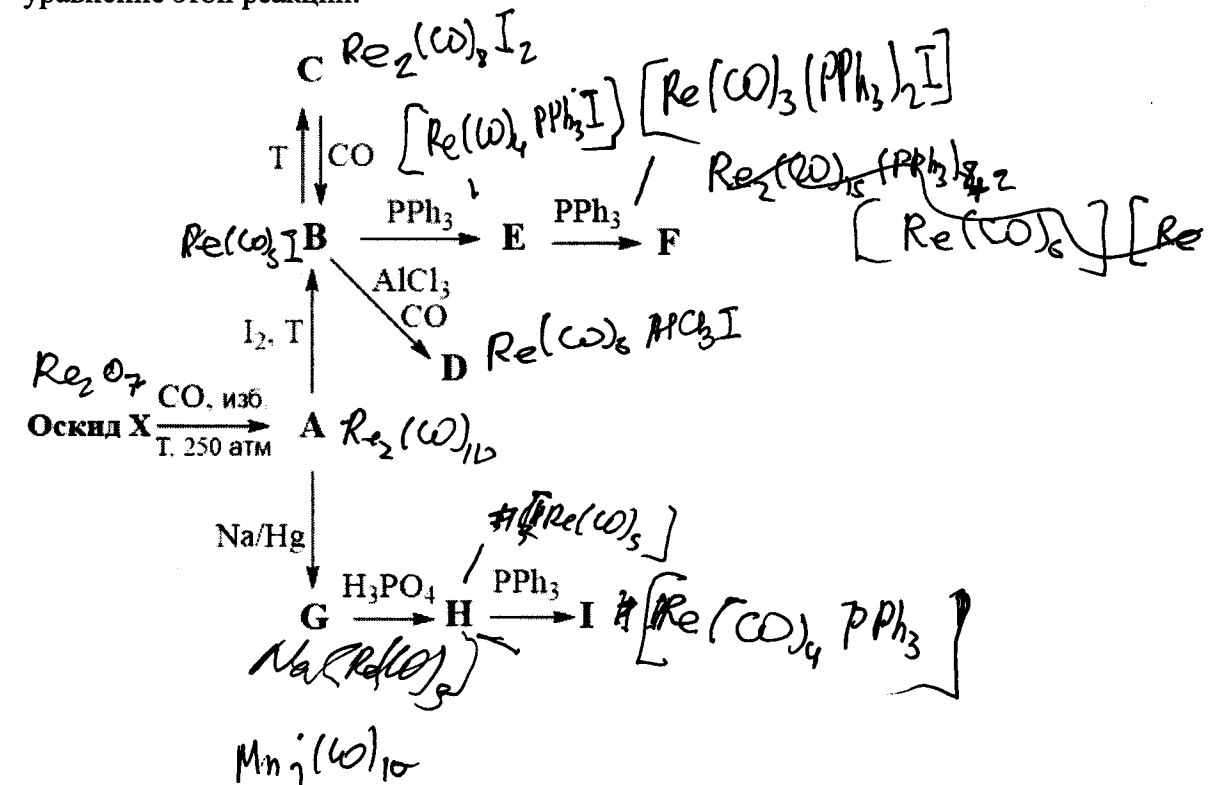
(20 баллов)

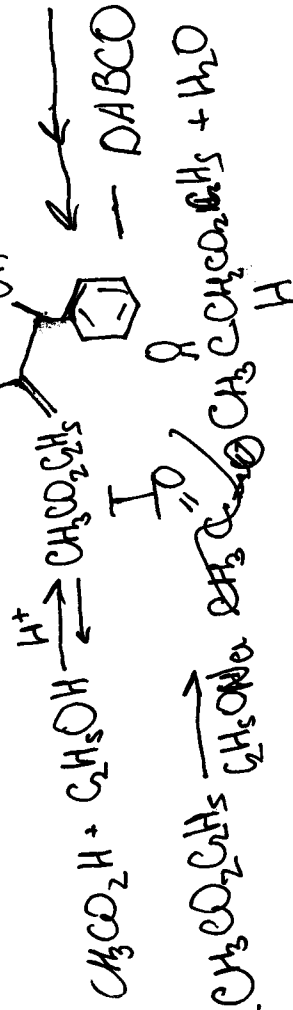
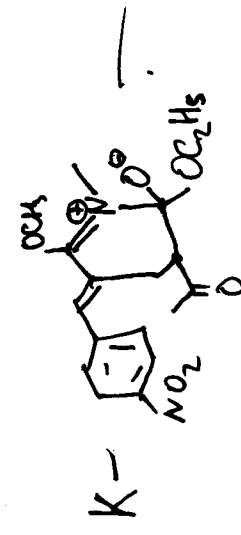
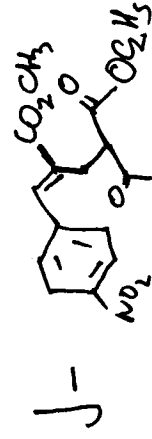
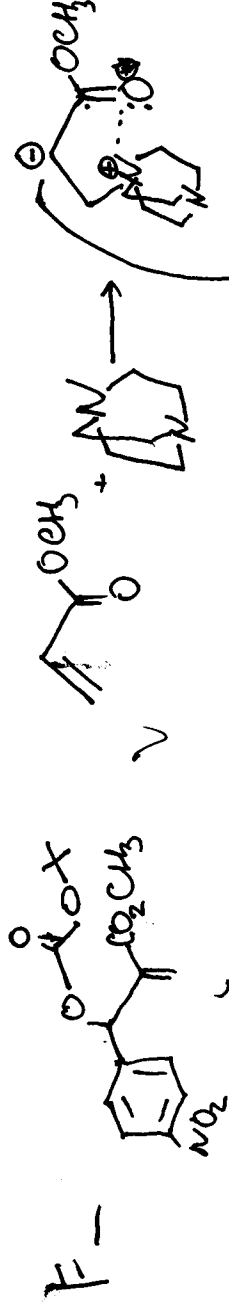
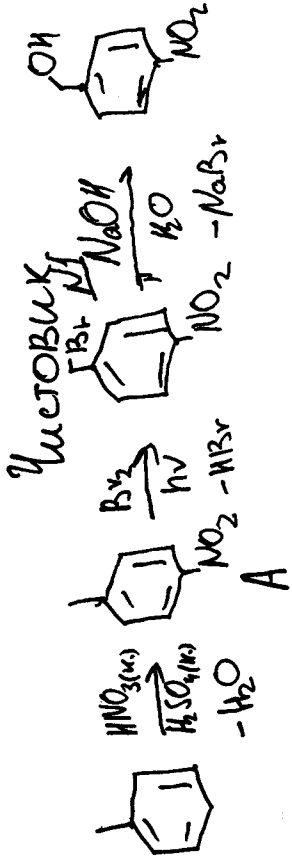
На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии оксида **X** ( $\omega(X) = 76,86\%$ ) с избытком монооксида углерода под давлением 250 атм образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 177 °C,  $\omega(X) = 57,06\%$ ), 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.

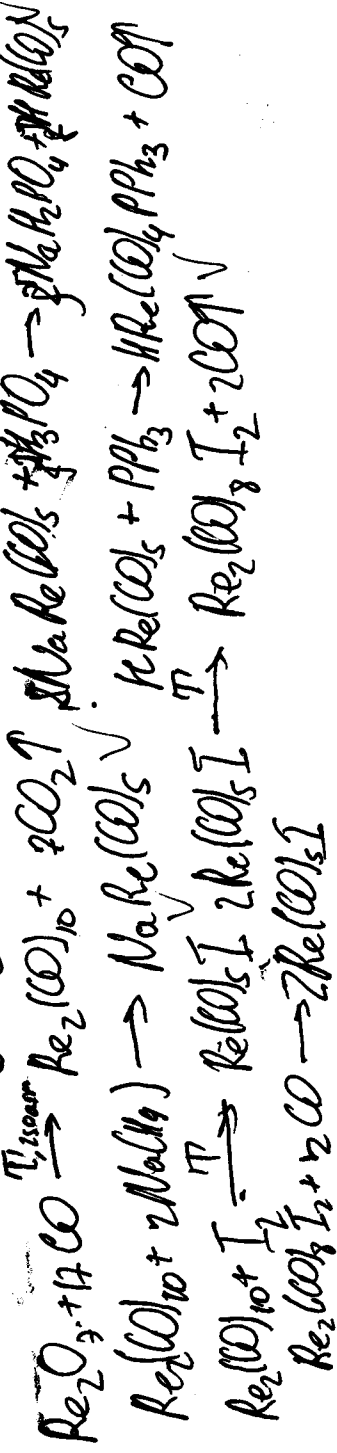
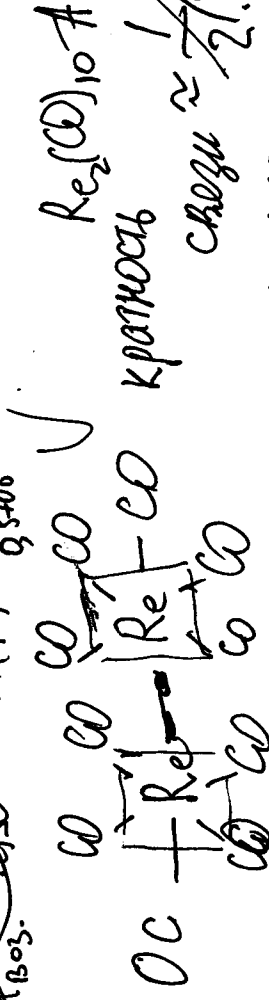
Идентифицируйте соединения **A–I**, если известно, что вещества **A**, **B**, **E** и **F** являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления **X** в соединениях **A**, **B**, **G**? Какова структура соединения **A** и кратность связи **X–X** в этом соединении?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

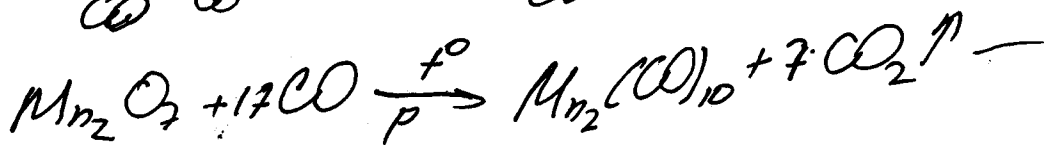
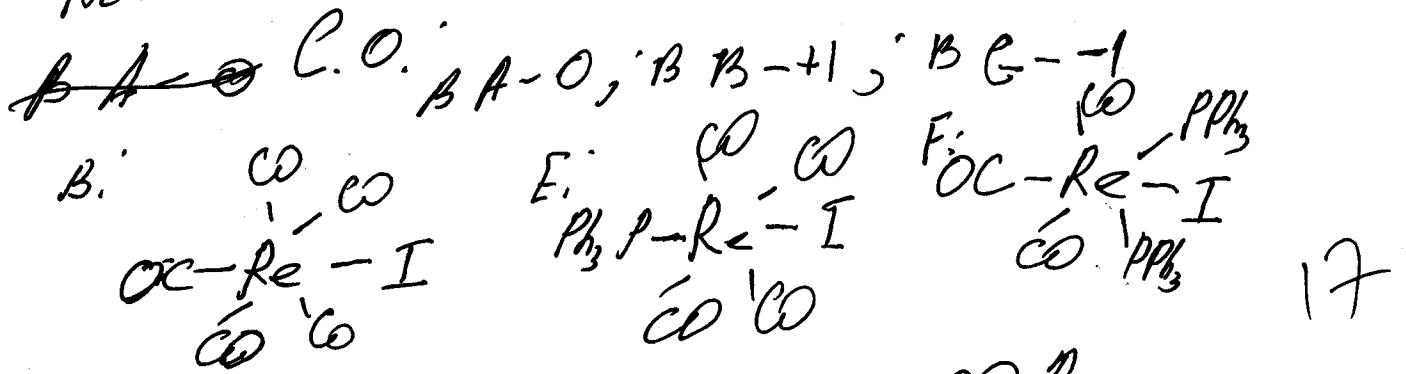
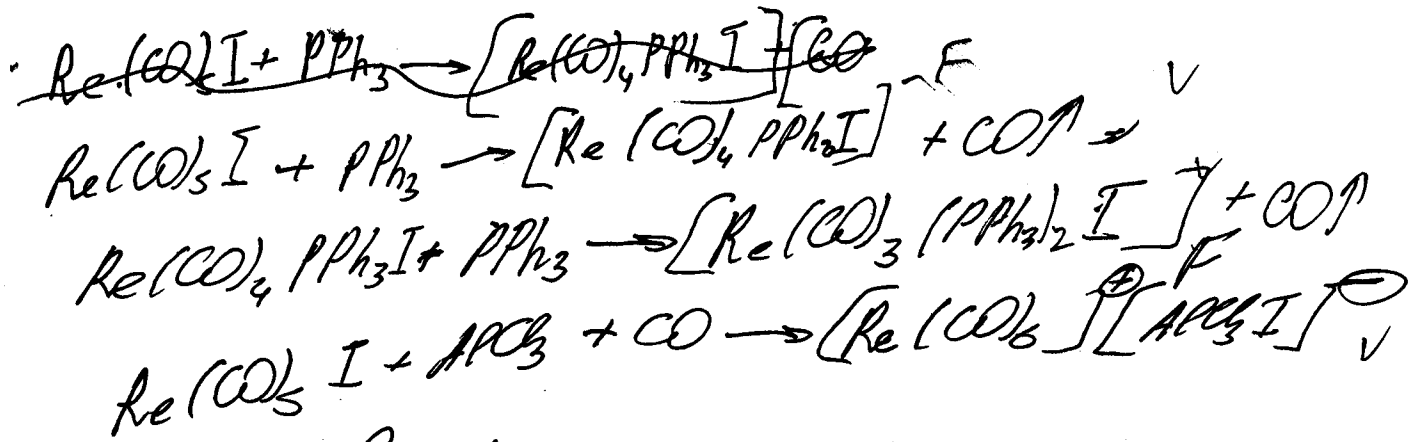




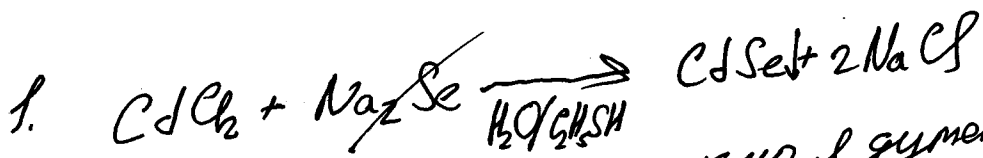
$\omega(\text{O}) = 1 - \omega(\text{N}) \Rightarrow M_{\text{max}} = \frac{16x}{\omega(\text{O})}$   
 $M(\text{Me}) = \frac{16y}{\omega(\text{O})x}$

$M(\text{A}) = M_{\text{Bos.}}$   
 $M(\text{A}) = \frac{186}{9.5406} = 325.1 \text{ m.u.} \Rightarrow \text{Re}(\text{CO})_5 - \text{re} \text{ cyrus.} / \times 2$



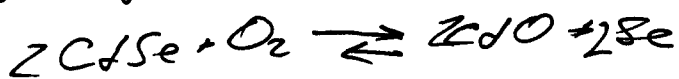


N4



В условии написано селенит, но я думаю что это опечатка. Если это  $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{SeO}_3 \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \text{CdSe} + 2\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{SO}_2 \uparrow$

2. Для извлечения протекающие побочных процессов, которые нарушают формирование наночастиц. Среди них, реакция с извл из воздуха:



3. Но Если построить график, то мы получим значение  $\approx 2,96$ . Можно отнестись N

8

4. Сводится к нахождению потерь энергии:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{4\pi R_1^2}{4\pi R_2^2} = \frac{R_1^2}{R_2^2} = \frac{\frac{D_1^2}{4}}{\frac{D_2^2}{4}} = \frac{D_1^2}{D_2^2} = 1,133 \text{ раз.}$$

5.  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$  - в недиссоциированной форме.

фактор.

N2

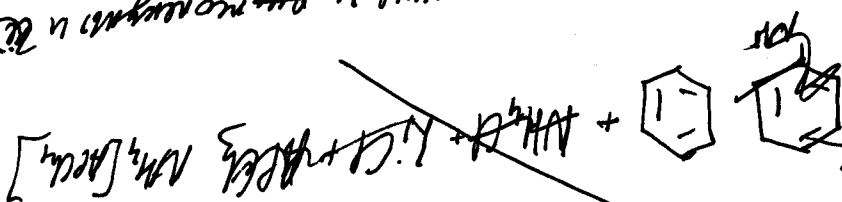
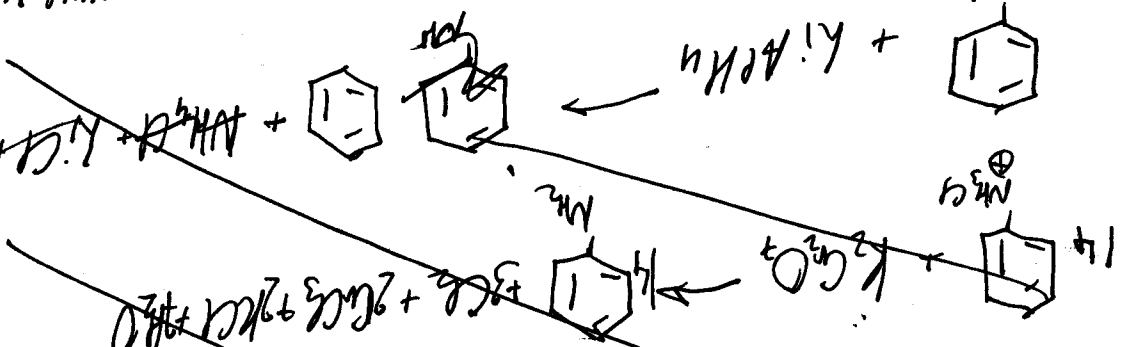
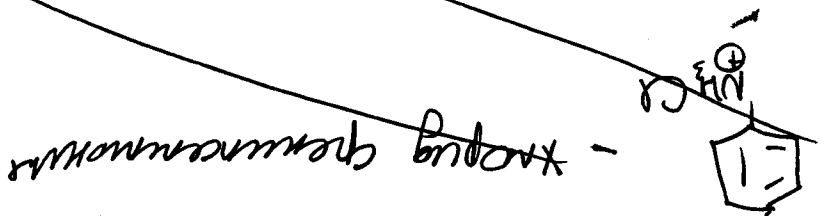
$$M_{\text{соег}} \leq \frac{85,5 \times}{0,281} = 126 \times 2 / \text{моль}$$

Эквивалентная масса и молярная масса — одно и то же.

$$M_{\text{эк}} = \frac{14 \times 10^3}{0,151} = 92,91 \times 10^3 \text{ г/моль} = M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$$

$$M_{\text{эк}} = \frac{1,2 \times}{0,913} = 13,1485 \times 10^3 \text{ г/моль}$$

$x = 1 - \text{C}_6\text{H}_5\text{-группа}$   
— Т.а. жидкое с.в.



Вещество, которое не имеет запаха и вкуса, но имеет сладкий вкус и горький запах.

При взаимодействии с водой образует гидрат, который имеет сладкий вкус и горький запах.

Вещество, которое не имеет запаха и вкуса, но имеет сладкий вкус и горький запах.

Вещество, которое не имеет запаха и вкуса, но имеет сладкий вкус и горький запах.

Вещество, которое не имеет запаха и вкуса, но имеет сладкий вкус и горький запах.

N3

$$n_{\text{испроб}} = \frac{100 \times 0,16}{4 \times 10^3} = 0,4 \text{ моль}$$

$$x + y = 0,4 \text{ моль}$$

$$x = n_1, y = n_2$$

$$M(Ag) = 20,35 \cdot (1 - 0,1163) = 17,9752 \quad n(Ag) = 0,166 \text{ моль}$$

Реагирует с бромной водой, даёт

осадок... содержит часть 

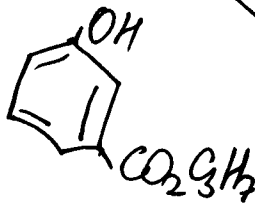
$$n_{\text{эф}} = x = 0,083 \text{ моль}$$

$$y = 0,317 \text{ моль}$$

Пусть этот осадок даёт первый эквив.

$$M = \frac{34,52}{0,083 \text{ моль}} = 415,66 \text{ г/моль} = M \left( \text{Benzene ring with OH, Br, Br, and CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \right)$$


Тогда первый эквив:



$$M = 0,083 \text{ моль} \cdot 180 \text{ г/моль} = 14,94 \text{ г}$$

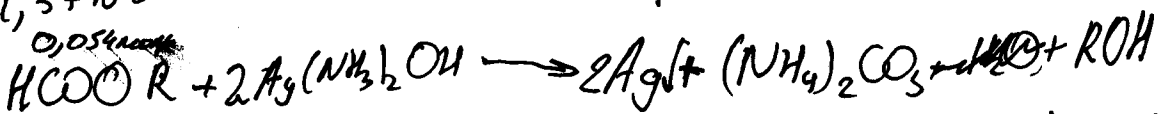
$$M_{\text{эф}} = 362 - 14,942 = 26062$$

$$M_{\text{эф}} = 66,435 \text{ г/моль}$$

Пусть   $M = \frac{71}{0,281} = 252,67 \text{ г/моль}$   
 $M(R^2N-R^3) = 102,67 \text{ г/моль}$

Осадок с бромной водой даёт крезол.

$$m_1 = 2,37482 = m((NH_4)_2CO_3)(CO_2). \quad n_1 =$$

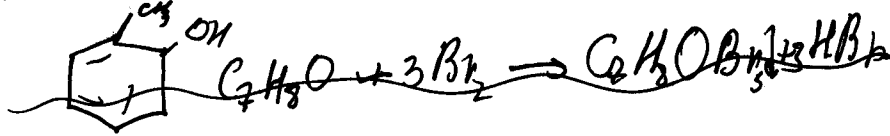


$$n(CO_2) = 0,054 \text{ моль} = n(HCOOR)$$

$$n(Ag)_1 = 0,108 \text{ моль}$$

$$x + y = 0,4 \quad n_{\text{эф}}$$

$$x = 0,2 - 0,054 = 0,146 \text{ моль}$$



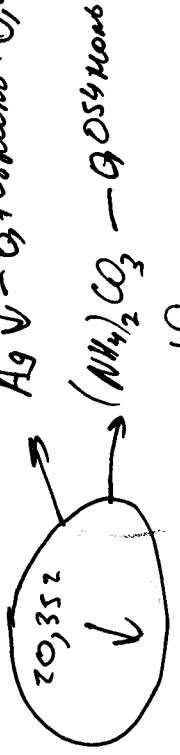
Условие.

$$m(Hg)_{\text{анал}} = 20,35 \cdot 10^{-3} \text{ г} \quad n(Hg) = 0,166 \text{ моль}$$

$$m(Hg)_2 = 0,058 \text{ моль} \quad n_{\text{Ag}} = 0,029 \text{ моль}$$

$$n_{\text{Kp}} = 0,01 \text{ моль} = \frac{34,52}{M(C_6H_5OBr_3)} \cdot n_{\text{COOR}} \quad n_{\text{COOR}} = 0,34 \text{ моль}$$

Ag ↓ - 0,108 моль + 0,058 моль



N3.

