

3204



54

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

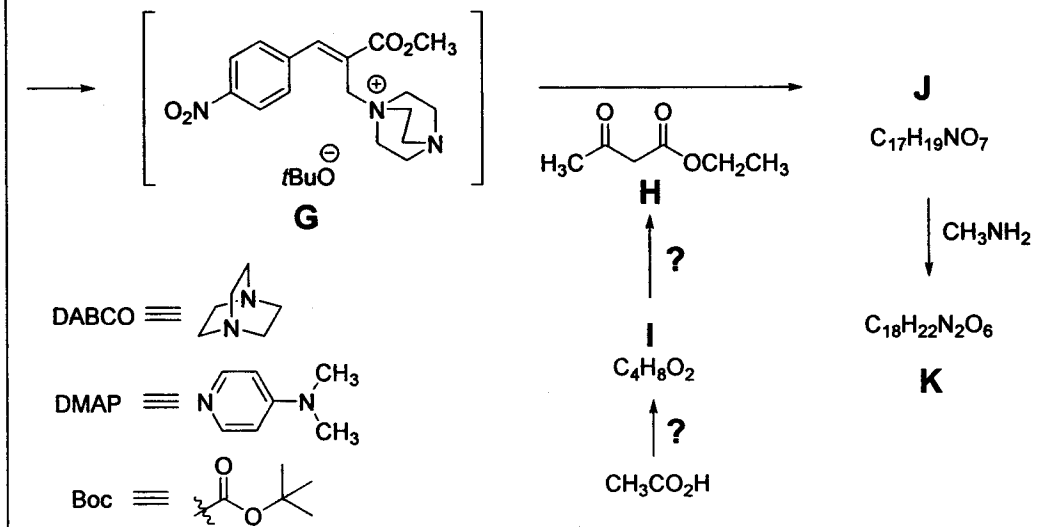
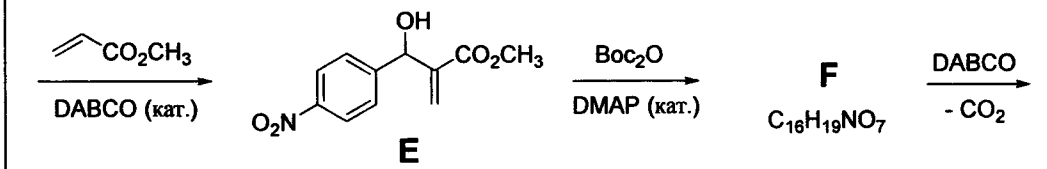
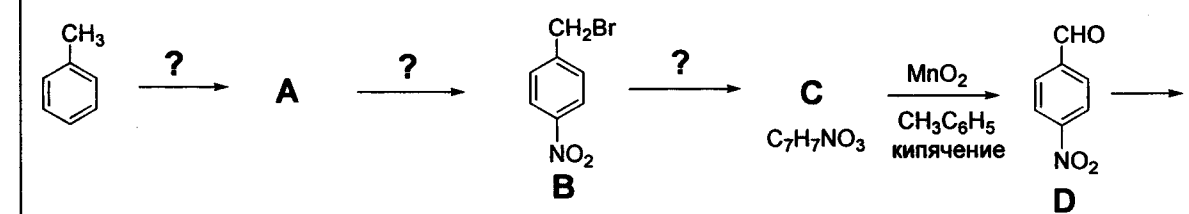
23.03.2019

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.



		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 [289] флеровий	114 [289] флеровий	115 [289] флеровий	Lv 116 [293] ливорморий	117 [293] ливорморий	118 [293] ливорморий			

* 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
** 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] америций	Cm 96 [247] курий	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калфорний	Es 99 [252] эйнштейний	Fm 100 [257] фермий	Md 101 [258] менделевий	No 102 [259] нобелий	Lr 103 [262] 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 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	P	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	P	H	P	P	M	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	-	-	-	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

Реакция получения **Е** из **Д** (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 **Г**.

Предложите условия получения соединения **Н** из уксусной кислоты, расшифруйте структуру **И**.

Расшифруйте структуры **Ж** и **Н**.

Какое гетероциклическое соединение **К** получается при реакции **Ж** 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 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 °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.

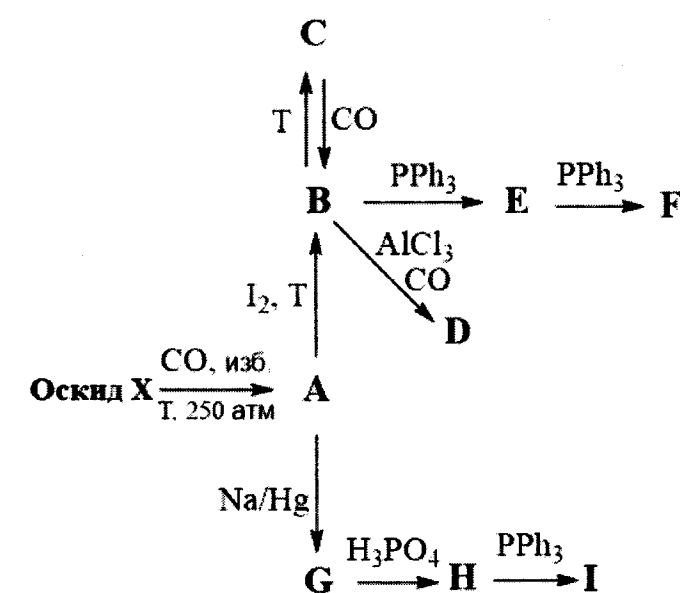
(20 баллов)

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 СО 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.



Задача 2.

Вс 3 вещества - органические соединения, тогда

1) C_xH_yCl

$(12x + y + 35,5) \cdot 0,281 = 35,5$
 $w(Cl) = 0,281 = \frac{35,5}{12x + y + 35,5}$

$\frac{x}{y} \approx \frac{7}{7} \Rightarrow C_7H_7Cl$



2) C_xH_yO

$(12x + y + 16) \cdot 0,151 = 16$
 $w(O) = 0,151 = \frac{16}{12x + y + 16}$

$\frac{x}{y} \approx \frac{7}{6} \Rightarrow C_7H_6O$



3) C_xH_y
 составили
 отношение:

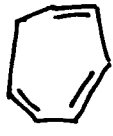
$w(C) = 91,3 \Rightarrow w(H) = 8,7$
 $\frac{91,3}{12} : \frac{8,7}{1} = 7,6083 : 1$

$7,6083 : 8,7 \Rightarrow 1 : 1,143$

(погрешность индикатора, при котором значение x и y будут более близки к целым числам)

$7 : 8,001$

$x=7 \quad y=8 \Rightarrow C_7H_8$



1) $3H_2O + 9C_7H_7Cl + 3K_2Cr_2O_7 = 6KCl + C_7H_8 + 9C_7H_6O + 5Cr(OH)_3$

восстановители: $C_7H_7Cl - 2e^- = C_7H_7^+$
 окислители: $C_7H_7^+ - 3e^- = C_7H_4^+$

2) $4C_7H_7Cl + LiAlH_4 = LiCl_3 + AlCl_3 + 4C_7H_8$

4) Прокисают углерод по катиону
 5) анион:

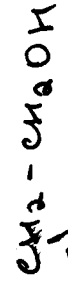


Задача 4

1) $4HCl + CdCl_2 + Na_2SeO_3 = NaCl + CdSe + Na_2SO_4$

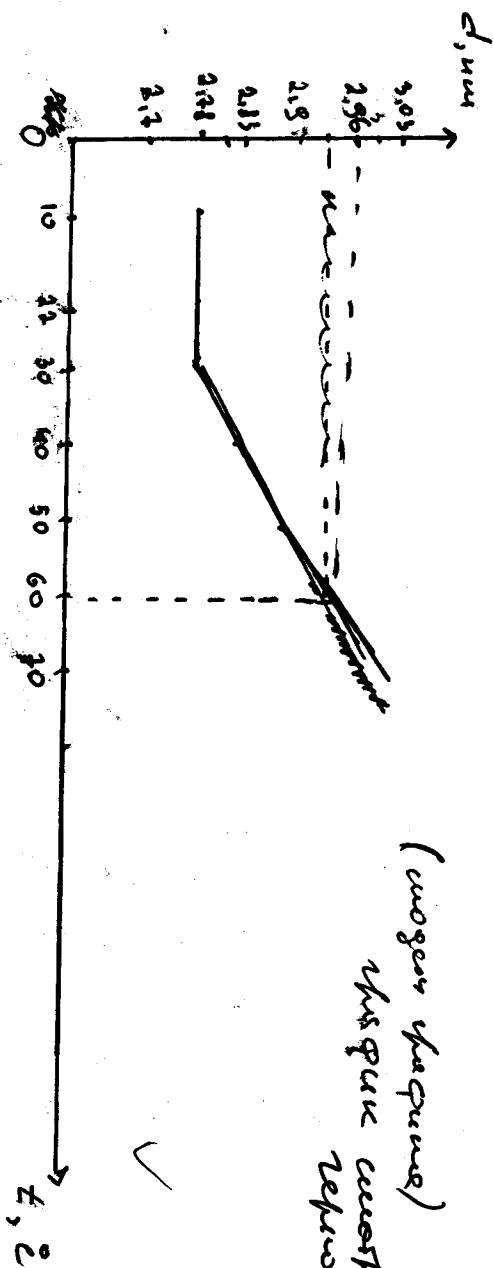
вос-вл: $Se^{+4} - 2e^- = Se^{+6}$
 окис-ль: $Se^{+4} + 6e^- = Se^{+6}$

2) окислитель: $Se^{+4} - 2e^- = Se^{+6}$



$2CH_3-CH_2OH + 3O_2 = 2CH_3-CO_2H + 2SO_3H$

3. $n_m t^0 = 60^\circ$ $d = 2,86 \text{ nm}$ (no sharp interference).



(no sharp interference)
this peak corresponds to
refractive index

4. $t = 22^\circ\text{C}$, $d = 2,48 \text{ nm}$;
then $t^0 = 60^\circ\text{C}$, $d = 2,86 \text{ nm}$

Mean: $\frac{S_{\text{avg}}}{S_{\text{avg}}}$

$t = 40^\circ\text{C}$, $d = 3,03 \text{ nm}$

Notes: S_{avg} - average scattering rate; $t = 22^\circ\text{C}$ & $d = 2,48 \text{ nm}$
 S'_{avg} - average scattering rate; $t = 40^\circ\text{C}$ & $d = 3,03 \text{ nm}$

average scattering rate (Vavg) & rate of heat \Rightarrow notes $V_{\text{avg}} = 4$

$V_{\text{avg}} = \frac{4}{3\pi r^3} = 5,58 \pi$

$n_{\text{avg}} = \frac{V_{\text{avg}}}{V_{\text{avg}}} = \frac{1}{3,58 \pi}$

$S_{\text{avg}} = n \cdot S_{\text{avg}} = \pi \cdot d^2 = 7,7284 \pi$

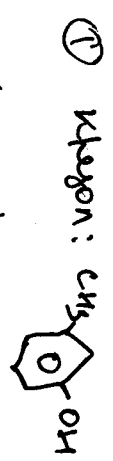
$S_{\text{avg}} = n \cdot S_{\text{avg}} = \frac{7,7284 \pi}{1} \cdot \frac{1}{3,58 \pi} \approx 2,159$

Mean of scattering rate

$\frac{2,159}{1,879} \approx 1,081$

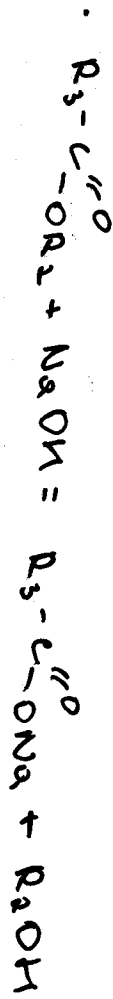
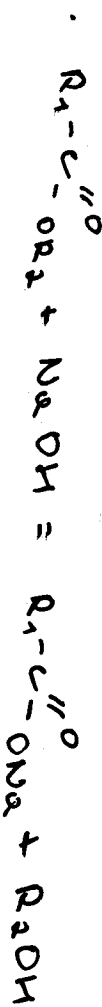
(infrared & visible non-linear scattering)
non-linear scattering

3. 3. 3



aqueous: X: $R_1 - C(=O) - OR_2$

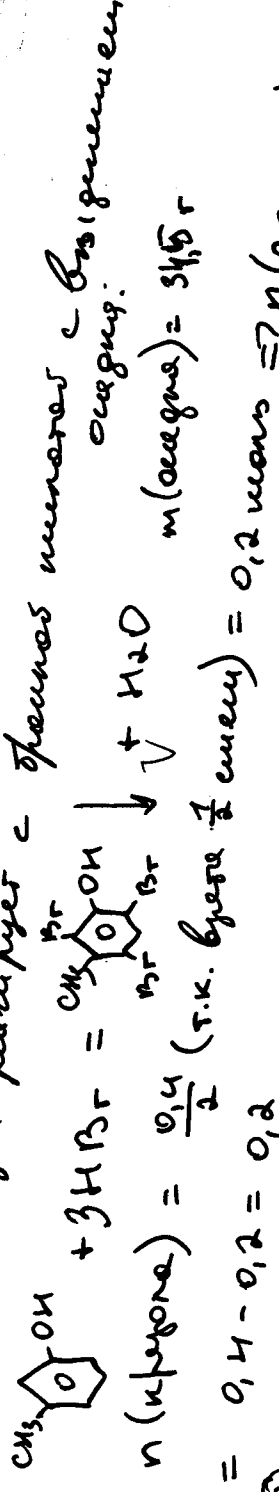
Y: $R_3 - C(=O) - OR_2$



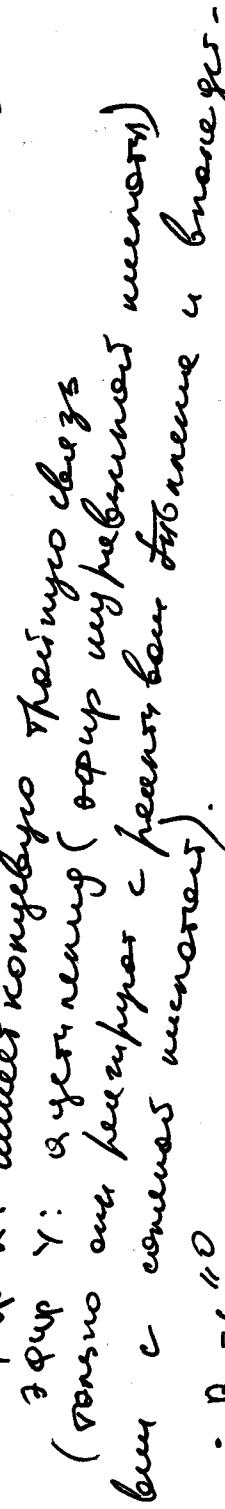
average rate

масса (NaOH) = 100 г
 $w(\text{NaOH}) = 16\% \Rightarrow m(\text{NaOH}) = 16 \text{ г} \Rightarrow n(\text{NaOH}) = \frac{16}{40} = 0,4 \text{ моль}$
 $n(\text{NaOH}) = n(\text{соедин}) = 0,4 \text{ моль}$

② Тензио-хлорид бензилхлорид с фенолом взаимодействует с бромом, образуя:



③ Эфир X: имеет конъюгированную двойную связь
 Эфир Y: ацетиленовый (содержит тройную связь)
 (тензио-хлорид бензилхлорид с фенолом взаимодействует с бромом, образуя)



$m(\text{Ag}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{R}_1-\text{C}^{\text{O}}-\text{OR}_2) = 20,35 \text{ г}$

$m(\text{соедин})$ масса избытка HCl = 88,33% от 20,35 г
 $20,35 - 100\% = 0$
 $x - 88,33\% = m(\text{соедин}) \approx 18 \text{ г}$

Так как $\frac{1}{2}$ моль, то: $n(\text{соедин}) = 0,1 \Rightarrow$

$n(\text{AgCl}) = 0,1 \text{ моль}$
 $\frac{0,1 \text{ моль}}{2 \text{ AgCl}} = 0,2 - 2x$
 $\frac{0,1 \text{ моль}}{2 \text{ AgCl}} = 0,2 - 2x$

$m = (0,1 - x) \cdot 143,5 =$
 $= 14,35 - 143,5x$
 $\left\{ \begin{aligned} m' &= (0,2 - 2x) \cdot 108 = 4,32 - 216x \end{aligned} \right.$

15