

1812

56

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I 1 Н 1,00795 водород	II 2 Li 6,9412 литий	III 3 Be 9,01218 бериллий	IV 4 B 10,812 бор	V 5 C 12,0108 углерод	VI 6 N 14,0067 азот	VII 7 O 15,9994 кислород	VIII 8 F 18,99840 фтор
							He 2 4,002602 гелий
							Ne 10 20,179 неон
III 3 Na 22,98977 натрий	IV 4 Mg 24,305 магний	V 5 Al 26,98154 алюминий	VI 6 Si 28,086 кремний	VII 7 P 30,97376 фосфор	VIII 8 S 32,06 сера		
							Cl 17 35,453 хлор
							Ar 18 39,948 аргон
IV 4 K 39,0983 калий	IV 5 Ca 40,08 кальций	IV 6 Sc 44,9559 скандий	IV 7 Ti 47,90 титан	IV 8 V 23 50,9415 ванадий	IV 9 Cr 51,996 хром	IV 10 Mn 54,9380 марганец	IV 11 Fe 55,847 железо
							Co 27 58,9332 cobальт
							Ni 28 58,70 никель
V 6 Rb 85,4678 рубидий	V 7 Sr 87,62 стронций	V 8 Y 88,9059 иттрий	V 9 Zr 91,22 цирконий	V 10 Nb 92,9064 ниобий	V 11 Mo 95,94 молибден	V 12 Tc 98,9062 технеций	V 13 Ru 101,07 рутений
							Rh 45 102,9055 родий
							Pd 46 106,4 палладий
VI 8 Cs 132,9054 цезий	VI 9 Ba 137,33 барий	VI 10 La 138,9 лантан x	VI 11 Hf 178,49 гафний	VI 12 Ta 180,9479 тантал	VI 13 W 183,85 вольфрам	VI 14 Re 186,207 рений	VI 15 Os 190,2 осмий
							Ir 77 192,22 иридий
							Pt 78 195,09 платина
VII 10 Fr [223] франций	VII 11 Ra [226] радий	VII 12 Ac [227] актиний xx	VII 13 Rf [261] резерфордий	VII 14 Db [262] дубний	VII 15 Sg [266] сиборгий	VII 16 Bh [269] борий	VII 17 Hs [269] хассий
							Mt 109 [268] мейтнерий
							Ds 110 [271] дармштадтий

x лантаноиды

Ce 58 140,1 церий	Pr 59 140,9 празеодим	Nd 60 144,2 неодим	Pm 61 [145]	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]	Am 95 [243]	Cm 96 [247]	Bk 97 [247]	Cf 98 [251]	Es 99 [252]	Fm 100 [257]	Md 101 [258]	No 102 [259]	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⁺	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
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	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	R	H	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	P	H	-	H	H	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	H	-	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	H	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)
H — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды)M — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)
— вещества разлагаются водой или не существуютПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПБГУ
2018–2019
Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

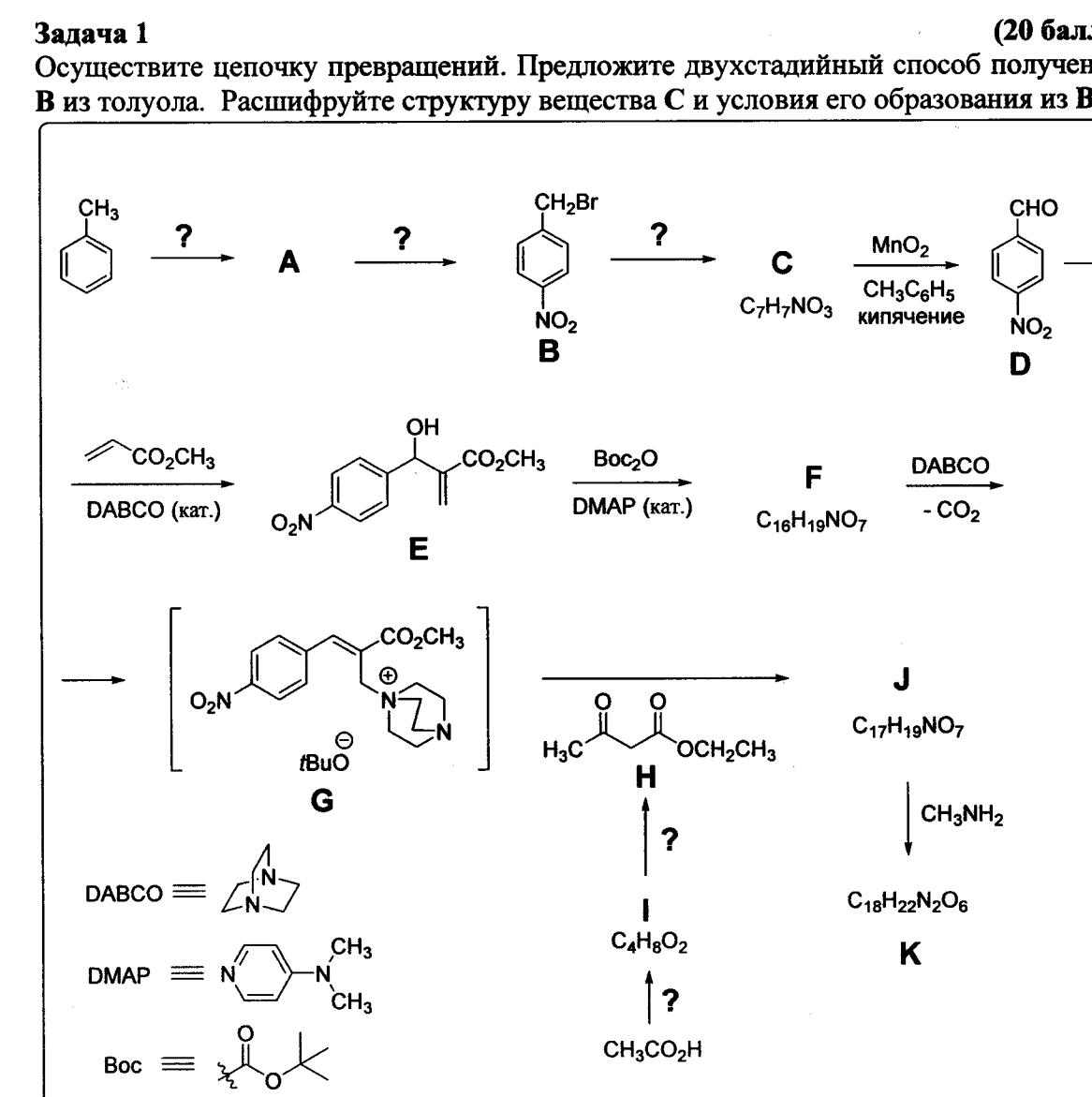
ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада

Санкт-Петербург

Дата 23.03.2019

ВАРИАНТ 10



Реакция получения Е 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 N.

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 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, °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.

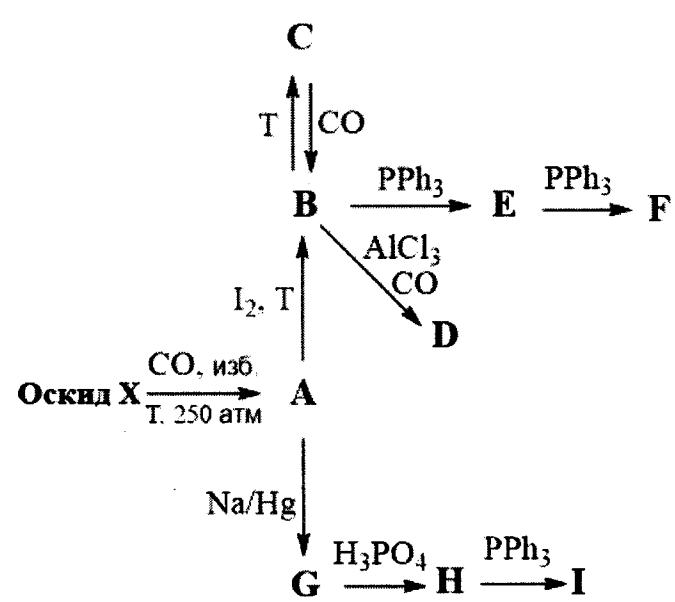
(20 баллов)

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 ($\omega(X) = 43,76\%$). С 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 трифенилfosфина 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.



Chemisches NT

Isoparaffin N2

χ_{Cl}



X_{H} -yield percentage
 $100 - 3\%$



$$0,151 = \frac{16}{12x+y+16}$$

$$0,181(12x+y+35,6) = 35,6$$

$$16 = 0,181(12x+y+16)$$

$$16 = 1,812x + 0,181y + 2,416$$

$$13,584 = 1,812x + 0,181y$$

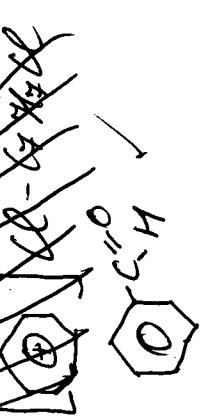
$$y = 13,584 - 1,812x$$

$$y = \frac{13,584 - 1,812x}{0,181}$$

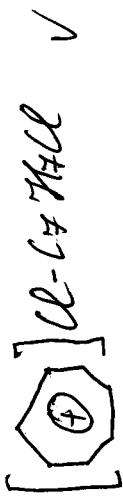
$$y = 90 - 11x$$

$$x = 7 \quad y = 6$$

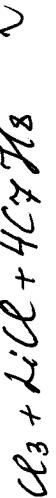
$$C \neq H_6O$$



18



Endotherm $\Delta H_f - 3,0$
Exoenergetisch $\Delta H_f + 3,0$



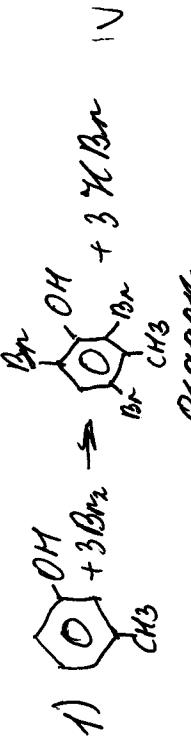
Isoparaffin N3



$$0,16 = \frac{x}{100}$$

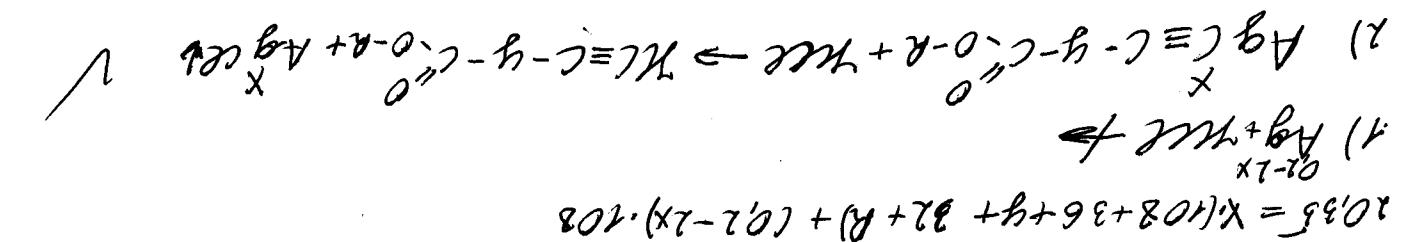
$$m(NaOH) = x = 16r$$

$$n = \frac{m(b-b_0)}{m(b-b_0)} = \frac{16}{40} = 0,4 \text{ molar}$$



oxygen

cmr. 1



$$20,36 = n(\text{Silberchlorid}) \cdot M(\text{Silberchlorid}) + n(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag})$$

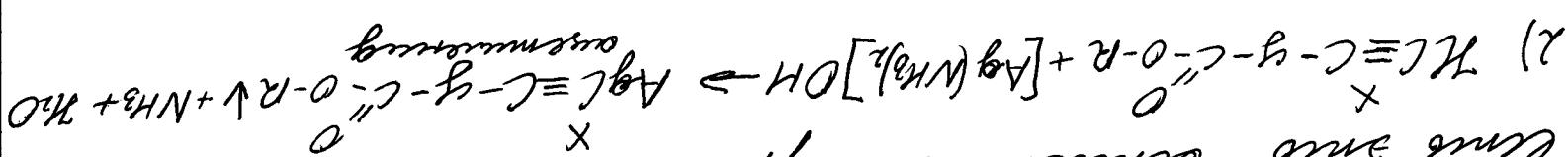
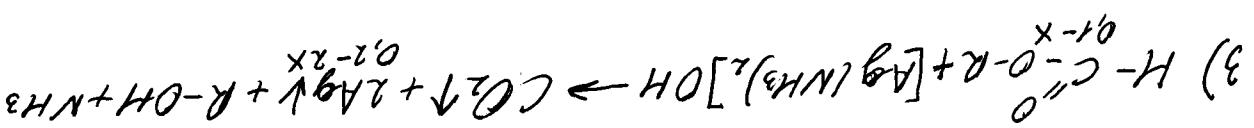
$$n(\text{Acetanilid}) = 20,36 = n(\text{Silberchlorid}) + n(\text{Ag})$$

$$n(\text{Ag}) = 2 \cdot n(\text{Silberchlorid}) = 2 \cdot (0,1 - x) = 0,2 - 2x$$

$$n(\text{Silberchlorid}) = n(\text{Silberchlorid}) = x \text{ mol}$$

Wasserstoff - O, f - x mol

Für eine Spalte $C \equiv C - x \text{ mol}$, wäre die Spalte weiterhin

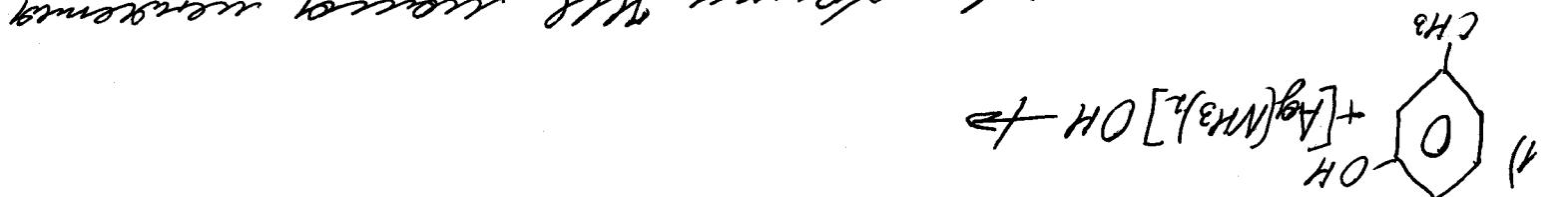


Einige sind auswaschen weiterhin müssen,

unzureichend Lösung, so die Lösungen auswaschen (H_2 -H), wo

auswaschen, wir wo, & sofern Lösung (H_2) reicht

zurück, wo $20,36 - \text{Lösung} \text{ ist}$ Lösung ist



Dannumde Silberchlorid - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH}$

Bei weiterem Lösung $n(\text{Spuren}) = 0,1 \text{ mol}$

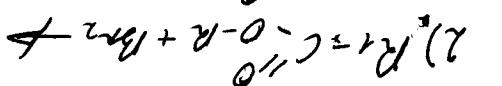
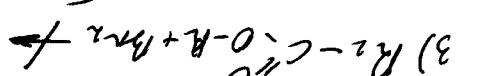
$n(\text{Spuren}) = n(\text{Lösung}) = 0,2 \text{ mol}$

$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol}$

$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 2 = 0,2 \text{ mol}$

$n(\text{Körper}) = n(\text{Acetanilid}) = 0,1 \text{ mol}$

$n(\text{Acetanilid}) = \frac{34,6}{34,6} = 0,1 \text{ mol}$



Werkstoffbuch N2

Werkzeugmaschine
Metallarbeitsmaschine

Metallarbeitsmaschine: $m(\text{Saggen}) = m(\text{Aggen}) + m(\text{Ag})$

$$m(\text{Saggen}) = (0,2 - 2x) \cdot 108 + 143,5x$$

$$m(\text{Aggen}) = m(\text{Cmengen}) - 1,67\% = 10,35 - 1,67\% = 14,945\%$$

$$14,945 = (0,2 - 2x) \cdot 108 + 143,5x$$

$$14,945 = 21,6 - 216x + 143,5x$$

$$14,945 = 21,6 - 72,5x$$

$$3,625 = 72,5x$$

$$x = 0,05$$

$$20,35 = 0,05(146 + y + R) + (0,2 - 1,005) \cdot 108$$

$$20,35 = 8,3 + 0,05(y + R) + 21,6 - 10,8$$

$$0,45 = 0,05(y + R)$$

$$15 = y + R$$

$$R = CH_3, \text{ wegen } y = 0$$

$$\text{d) } \cancel{H_6 - C_{10}O_{10}CH_3} \quad 1) \quad HCl \equiv C - C''^{\text{O}}$$

$$2) \quad H - C''^{\text{O}}$$

$$1) \quad HCl \equiv C - C''^{\text{O}}CH_3 + NaOH \rightarrow HCl \equiv C - C''^{\text{O}} + Na + CH_3 - OH$$

$$2) \quad H - C''^{\text{O}}CH_3 + NaOH \rightarrow HCl \equiv C - C''^{\text{O}} + Na + CH_3 - OH$$

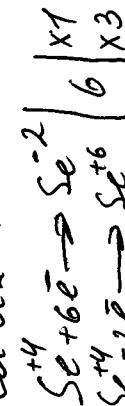
$$1) \quad HCl \equiv C''^{\text{O}} + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgCl \equiv C - C''^{\text{O}} + 2NH_3 + H_2O$$

$$2) \quad H - C''^{\text{O}}CH_3 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 2AgCl + CO_2 \uparrow + CH_3 - OH + 4NH_3 + H_2O$$

$$1) \quad AgCl \equiv C - C''^{\text{O}} + NaCl \rightarrow HCl \equiv C - C''^{\text{O}} + AgCl \quad \checkmark$$

Saggen N4

$$1) \quad Col(Cl_2 + 4Na_2SeO_3) \rightarrow ColSe^{-2} + 2NaCl + 3Na_2SeO_4 \quad \checkmark$$



- 2) Werkzeugmaschine entzündet Kupferspat, rostet nur
oxydativem Zersetzung & unspurweise ammetall t/ -

$$3) \quad 2,96 \text{ MW} \quad \checkmark$$

$$4) \cdot f = i_2$$

$$d=2,78$$

$$S_{\text{ring}} = \pi d^2 S_1^{(22)} = \pi \cdot 1,78^2 = 9,73 \pi$$

$$V_{\text{ring}} = \frac{4}{3} \pi r^3 V_1^{(22)} = \frac{4}{3} \pi \cdot 1,39^3 = 3,58 \pi$$

$$\mu_{\text{ring}} = \frac{\text{Volumen}}{V_1} = \frac{1}{3,58 \pi}$$

$$S_{\text{ring}} = S_1^{(22)} \cdot n = 9,73 \pi \cdot \frac{1}{3,58 \pi} = 2,76$$

$$t=40$$

$$d=3,03$$

$$S_1^{(22)} = \pi \cdot 3,03^2 = 9,18 \pi$$

$$V_1^{(22)} = \frac{4}{3} \pi \cdot 1,05 \pi^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,68 \pi = 4,64 \pi$$

$$\mu_{\text{ring}} = \frac{1}{4,64 \pi}$$

$$S_{\text{ring}} = S_1^{(22)} \cdot n = 9,18 \pi \cdot \frac{1}{4,64 \pi} = 1,98$$

$$\frac{2,16}{1,98} = 1,09 \text{ mal} \quad \checkmark$$

5) 13. geprägte mensurum \checkmark

1D