

		I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1	<b>H</b> 1 1,00795 водород	<b>Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева</b>							<b>He</b> 2 4,002602 гелий		
II	2	<b>Li</b> 3 6,9412 литий	<b>Be</b> 4 9,01218 бериллий	<b>B</b> 5 10,812 бор	<b>C</b> 6 12,0108 углерод	<b>N</b> 7 14,0067 азот	<b>O</b> 8 15,9994 кислород	<b>F</b> 9 18,99840 фтор	<b>Ne</b> 10 20,179 неон			
III	3	<b>Na</b> 11 22,98977 натрий	<b>Mg</b> 12 24,305 магний	<b>Al</b> 13 26,98154 алюминий	<b>Si</b> 14 28,086 кремний	<b>P</b> 15 30,97376 фосфор	<b>S</b> 16 32,06 сера	<b>Cl</b> 17 35,453 хлор	<b>Ar</b> 18 39,948 аргон			
IV	4	<b>K</b> 19 39,0983 калий	<b>Ca</b> 20 40,08 кальций	<b>Sc</b> 21 44,9559 скандий	<b>Ti</b> 22 47,90 титан	<b>V</b> 23 50,9415 ванадий	<b>Cr</b> 24 51,996 хром	<b>Mn</b> 25 54,9380 марганец	<b>Fe</b> 26 55,847 железо	<b>Co</b> 27 58,9332 кобальт	<b>Ni</b> 28 58,70 никель	
	5	<b>Cu</b> 29 63,546 медь	<b>Zn</b> 30 65,38 цинк	<b>Ga</b> 31 69,72 галлий	<b>Ge</b> 32 72,59 германий	<b>As</b> 33 74,9216 мышьяк	<b>Se</b> 34 78,96 селен	<b>Br</b> 35 79,904 бром	<b>Kr</b> 36 83,80 криптон			
V	6	<b>Rb</b> 37 85,4678 рубидий	<b>Sr</b> 38 87,62 стронций	<b>Y</b> 39 88,9059 иттрий	<b>Zr</b> 40 91,22 цирконий	<b>Nb</b> 41 92,9064 ниобий	<b>Mo</b> 42 95,94 молибден	<b>Tc</b> 43 98,9062 технеций	<b>Ru</b> 44 101,07 рутений	<b>Rh</b> 45 102,9055 родий	<b>Pd</b> 46 106,4 палладий	
	7	<b>Ag</b> 47 107,868 серебро	<b>Cd</b> 48 112,41 кадмий	<b>In</b> 49 114,82 индий	<b>Sn</b> 50 118,69 олово	<b>Sb</b> 51 121,75 сурьма	<b>Te</b> 52 127,60 теллур	<b>I</b> 53 126,9045 йод	<b>Xe</b> 54 131,30 ксенон			
VI	8	<b>Cs</b> 55 132,9054 цезий	<b>Ba</b> 56 137,33 барий	<b>La</b> 57 138,9 лантан ×	<b>Hf</b> 72 178,49 гафний	<b>Ta</b> 73 180,9479 тантал	<b>W</b> 74 183,85 вольфрам	<b>Re</b> 75 186,207 рений	<b>Os</b> 76 190,2 осмий	<b>Ir</b> 77 192,22 иридий	<b>Pt</b> 78 195,09 платина	
	9	<b>Au</b> 79 196,9665 золото	<b>Hg</b> 80 200,59 ртуть	<b>Tl</b> 81 204,37 таллий	<b>Pb</b> 82 207,2 свинец	<b>Bi</b> 83 208,9 висмут	<b>Po</b> 84 [209] полоний	<b>At</b> 85 [210] астат	<b>Rn</b> 86 [222] радон			
VII	10	<b>Fr</b> 87 [223] франций	<b>Ra</b> 88 [226] радий	<b>Ac</b> 89 [227] актиний ××	<b>Rf</b> 104 [261] резерфордий	<b>Db</b> 105 [262] дубний	<b>Sg</b> 106 [266] сигборгий	<b>Bh</b> 107 [269] борий	<b>Hs</b> 108 [269] хассий	<b>Mt</b> 109 [268] мейтнерий	<b>Ds</b> 110 [271] дармштадтий	
	11	<b>Rg</b> 111 [272] рентгений	<b>Cn</b> 112 [285] коперниций		<b>Fl</b> 114 [289] флеровий		<b>Lv</b> 116 [293] ливорморий					

\* лантаноиды

<b>Ce</b> 58 140,1 церий	<b>Pr</b> 59 140,9 празеодим	<b>Nd</b> 60 144,2 неодим	<b>Pm</b> 61 [145] прометий	<b>Sm</b> 62 150,4 самарий	<b>Eu</b> 63 151,9 европий	<b>Gd</b> 64 157,3 гадолиний	<b>Tb</b> 65 158,9 тербий	<b>Dy</b> 66 162,5 диспрозий	<b>Ho</b> 67 164,9 гольмий	<b>Er</b> 68 167,3 эрбий	<b>Tm</b> 69 168,9 тулий	<b>Yb</b> 70 173,0 иттербий	<b>Lu</b> 71 174,9 лютеций
--------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------

\*\* актиноиды

<b>Th</b> 90 232,0 торий	<b>Pa</b> 91 231,0 протактиний	<b>U</b> 92 238,0 уран	<b>Np</b> 93 [237] нептуний	<b>Pu</b> 94 [244] плутоний	<b>Am</b> 95 [243] америций	<b>Cm</b> 96 [247] курий	<b>Bk</b> 97 [247] берклий	<b>Cf</b> 98 [251] калфорний	<b>Es</b> 99 [252] эйнштейний	<b>Fm</b> 100 [257] фермий	<b>Md</b> 101 [258] менделевий	<b>No</b> 102 [259] нобелий	<b>Lr</b> 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 <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	-	P	M	M	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	-	-	-
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)

H — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды)

M — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)

- — вещество разлагается водой или не существует

9326



2

63

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

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Череповец

Дата 16.03.2019

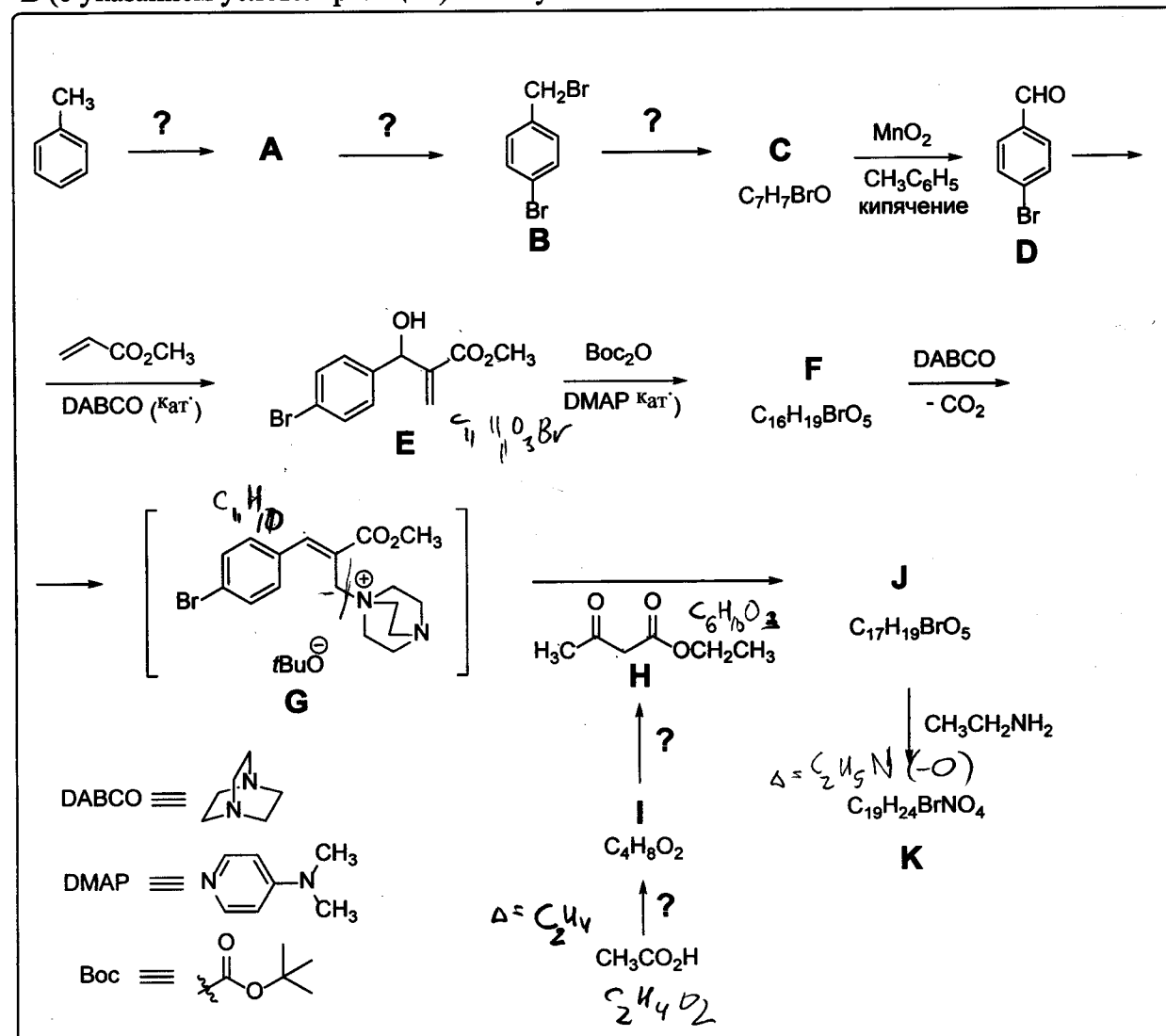
\*\*\*\*\*

**ВАРИАНТ 5**

**Задача 1**

(20 баллов)

Осуществите цепочку превращений. Предложите двухстадийный способ получения соединения **В** (с указанием условий реакций) из толуола.



Расшифруйте структуру вещества С и условия его образования из В.

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 Н из уксусной кислоты, расшифруйте структуру I.

Расшифруйте структуры J и H.

Какое гетероциклическое соединение K получается при реакции J с этиламино?

## 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 «... бромид». Массовая доля брома в этом соединении составляет 46.72%. 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 203 °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 бромиды 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. «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 правую часть цилиндра помещено 4,88 г неона, а в левую 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 некоторой температуры. Определите температуру, до которой нагрели систему и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе, если известно, что перегородка находится на расстоянии 7.5 см от левого края цилиндра. 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 K? 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
$\lambda$ , 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.

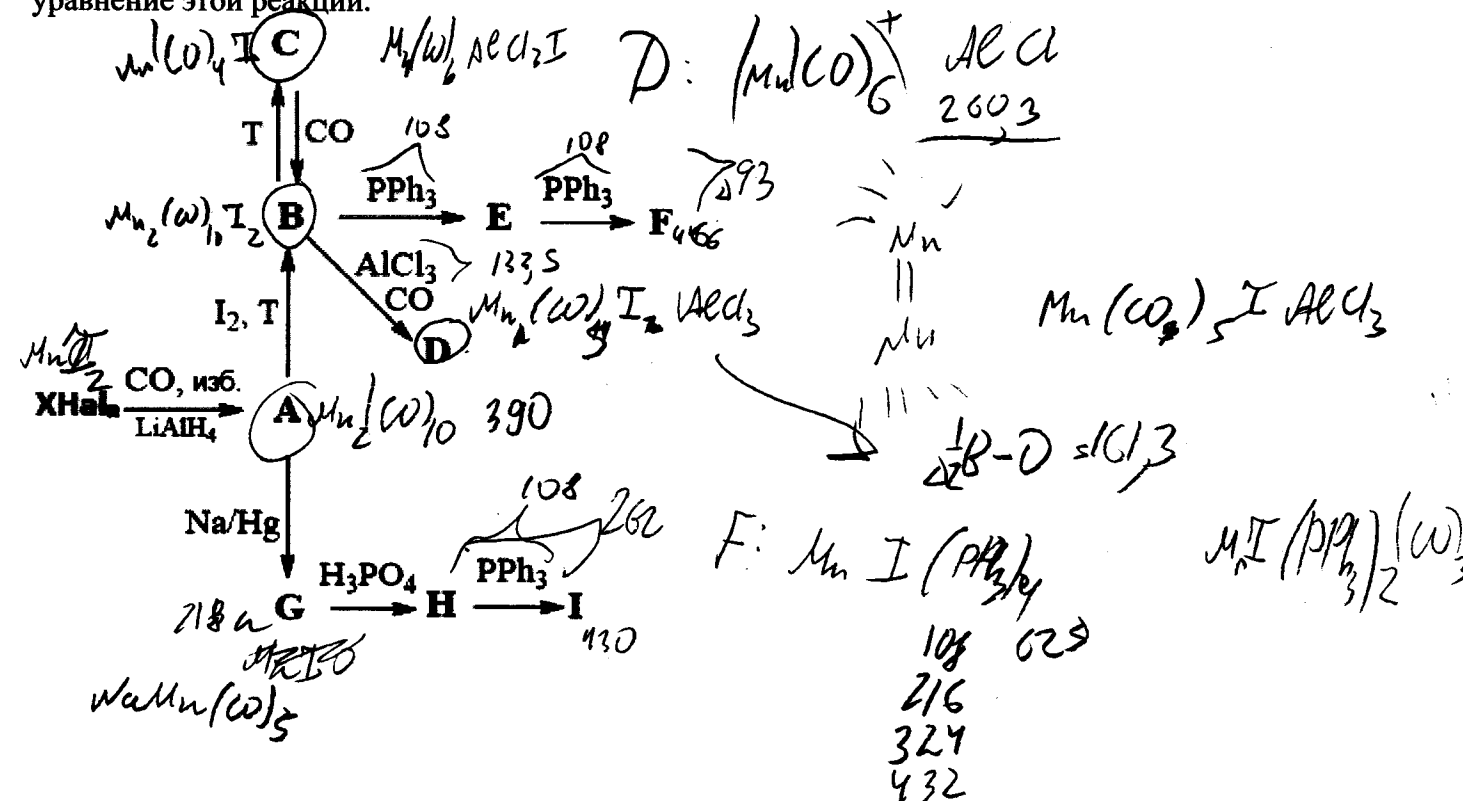
(20 баллов)

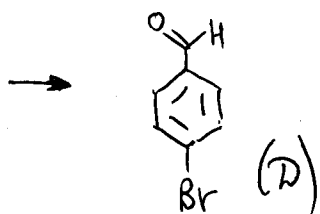
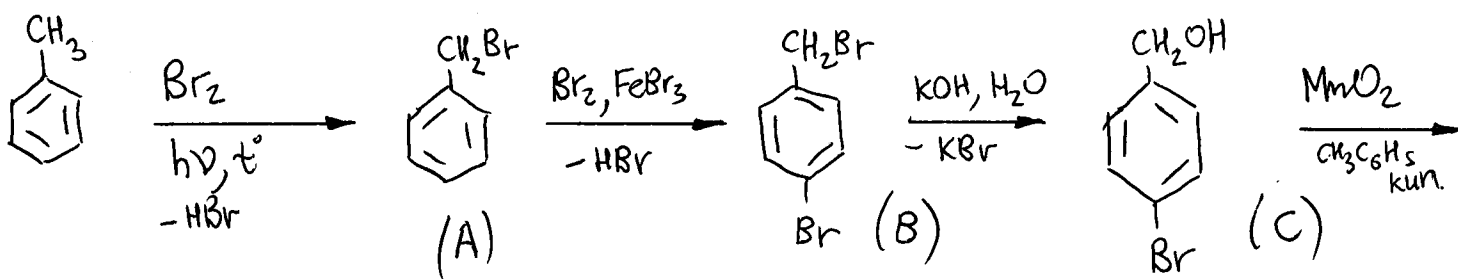
На схеме приведены некоторые реакции соединений металла X в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида X ( $\omega(X) = 17,80\%$ ) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии  $LiAlH_4$  образуется золотисто-желтое летучее соединение A (температура плавления 154 °C,  $\omega(X) = 28,21\%$ ), 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 ( $\omega(X) = 7,46\%$ ).

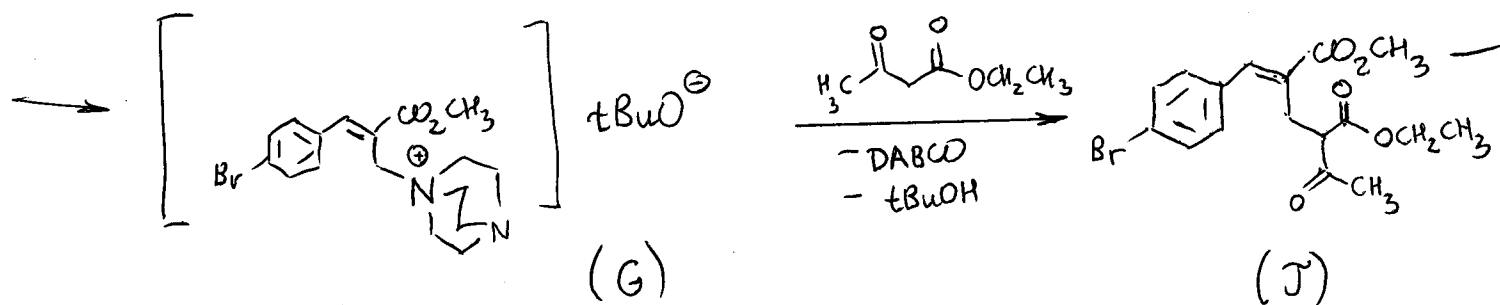
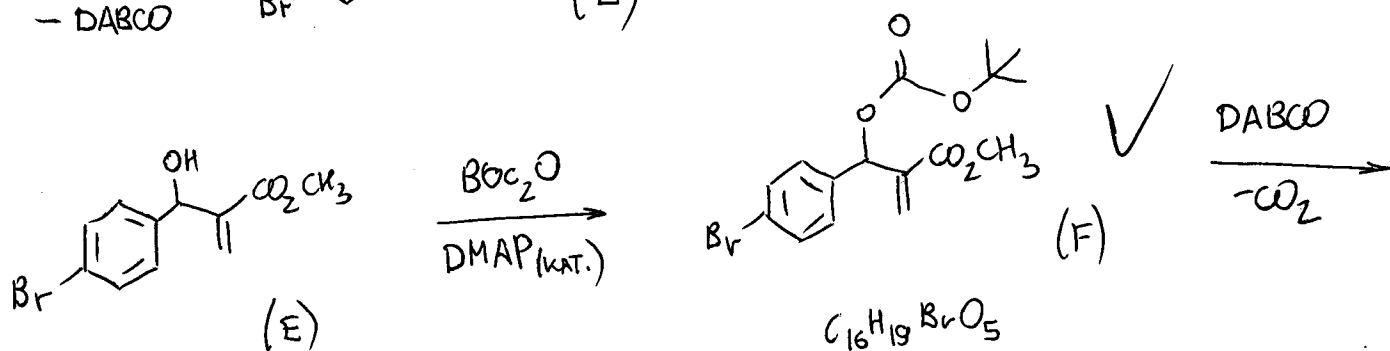
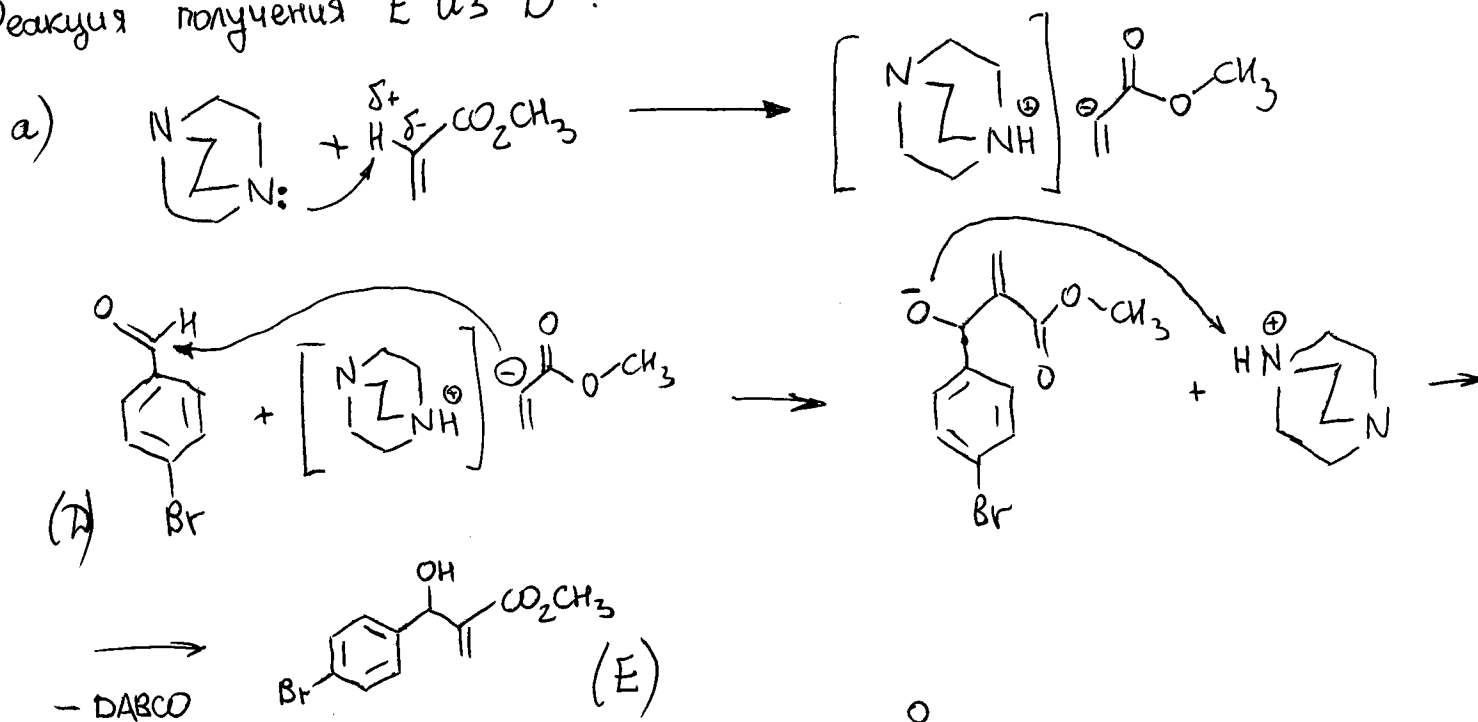
Восстановление A амальгамой натрия приводит к образованию соединения G ( $\omega(X) = 25,23\%$ ), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение H. H реагирует с трифенилфосфином с образованием I ( $\omega(X) = 12,79\%$ ). Молекулярные массы катиона в соединении D и аниона 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.



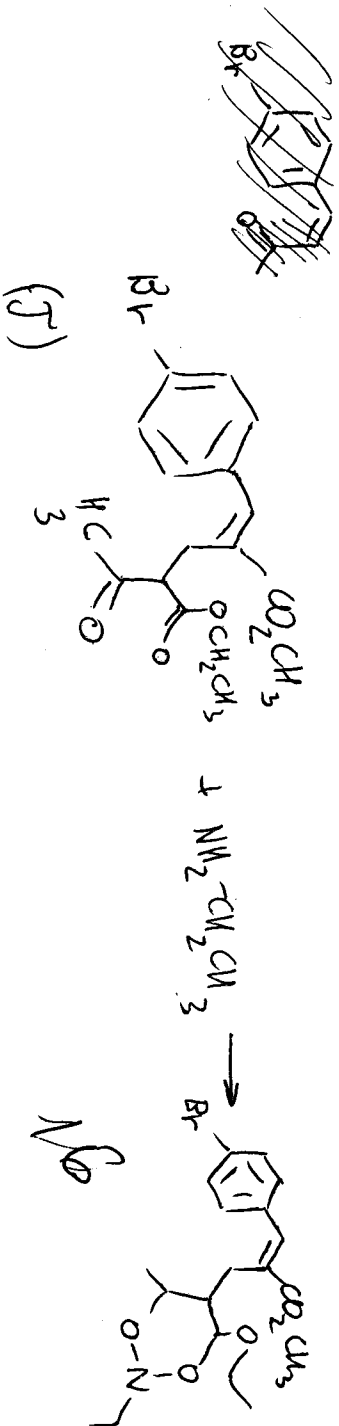
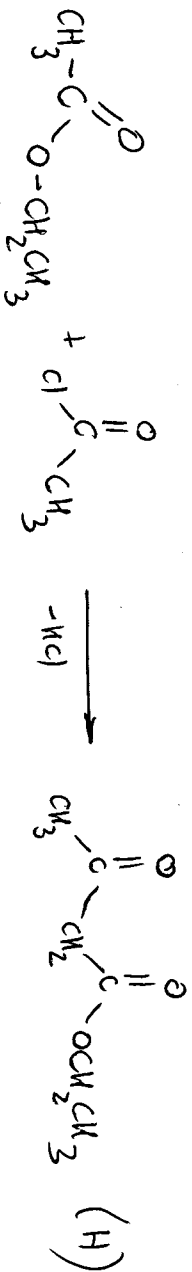
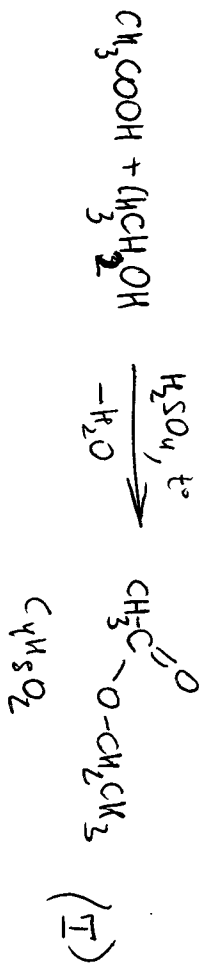


Реакция получения E из D:



Получение H:

стр 2



задача 2.

$$1) M(\text{XBr}) = \frac{80}{0,4672} \cdot n(\text{Br}) \approx 171 \cdot n(\text{Br}) \quad \text{Пусб } n(\text{Br}) < 1 \Rightarrow$$

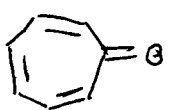
$$\Rightarrow M(\text{XBr}) = 171. \Rightarrow M(\text{X}) = 91. \quad \text{буга по описанию катиона,}$$

это катион тропиума:



Каждым соединением, в котором  $\text{сд}(\text{O}) = 0,151. \Rightarrow M(\text{соед.}) = \frac{16}{0,151} \approx 106.$   
 (т.к. элемент, открытый Шерле и Прустери, это циклопропан).

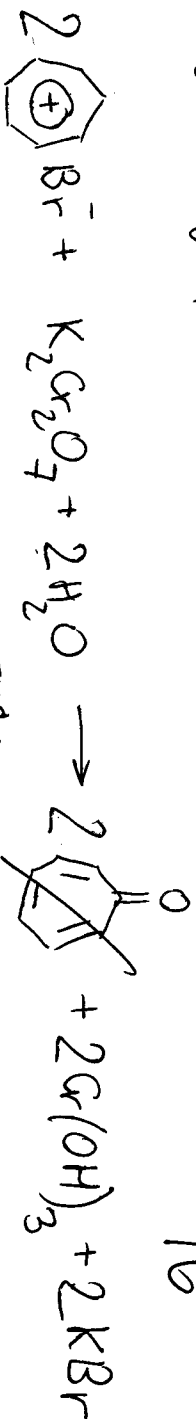
Поэз такую молекулу называют:  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ , или:



- цикло септ-2,4,6-триен-1-он

Реакция с гуахронатом калия:

16



восстановление анионного гуахрона мити:



Чистовик 2.

стр. 3

В образующемся циклопента-1,3,5-триене  $\omega(C) = 0,913 \Rightarrow$  реакция верная.

При растворении вещества в воде происходит гидролиз по катиону:



Данный катион стабилен, поскольку он удовлетворяет критериям ароматичности: он плоский, а количество  $\pi$ -электронов участвующих в сопряжении, соответствует правилу Хюккеля:  $(4n+2)$  при  $n=3$ .

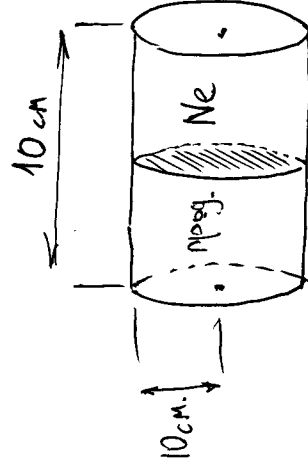
Аналогичный анион — это цикlopentидиен-анион:



Он тоже плоский, число сопр.  $\pi$ -электронов равно:

$$(4n+2) \text{ при } n=1.$$

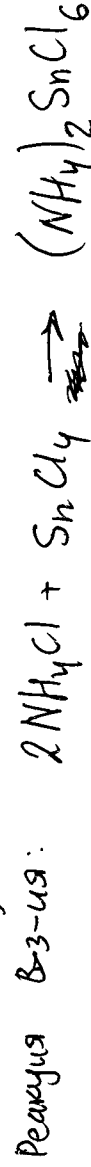
Задача 3.



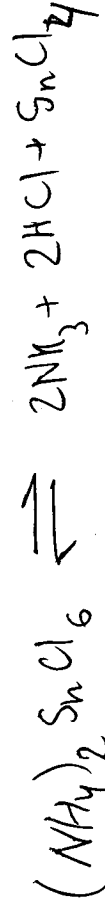
$$n(\text{Ne}) \approx 0,244 \text{ моль} \Rightarrow V(\text{Ne}) = 0,244 \text{ моль}$$

Определим неизвестный продукт: оловянное масло — это  $\text{SnCl}_4$ , т.к.

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{355 \cdot 4}{355 \cdot 4 + 119} = \frac{142}{261} \approx 0,5443.$$



Разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ :

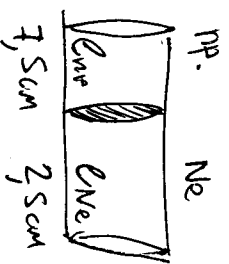


$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{HCl}]^2 \cdot [\text{SnCl}_4]}{[(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6]}$$

Поскольку перегорка не возникает, то  $P_{\text{пр}} = P_{\text{не}}$ , по уравнению состояния:

$$P_{\text{пр}} = \frac{V_{\text{пр}} R T_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} \quad P_{\text{не}} = \frac{V_{\text{не}} R T_{\text{не}}}{V_{\text{не}}} \Rightarrow \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{V_{\text{не}}}{V_{\text{не}}}$$

(4134)



$$\Rightarrow V_{Ne} = \pi r^2 \cdot l_{Ne} = \pi \cdot 10^2 \cdot 2.5 \text{ cm}^3 = 250\pi \text{ cm}^3$$

$$V_{np} = \pi r^2 l_{np} = \pi \cdot 100 \cdot 7.5 \text{ cm}^3 = 750\pi \text{ cm}^3$$

$$\frac{V_{np}}{V_{np}} = \frac{V_{Ne}}{V_{Ne}} \quad V_{np} = 0.244 \cdot \frac{750\pi}{250\pi} = 0.732 \text{ (моль)}$$

$$V_{HCl} \cdot ((NH_4)_2 SnCl_6) = \frac{60}{36 + 119 + 213} \cdot \frac{60}{368} \cdot \text{моль} = 0.163 \text{ моль}$$

$$V_{np} = 2V(NH_3) + V(HCl) + V(SnCl_4)$$

$$V(NH_3) = 2V(SnCl_4) \quad V(HCl) = 2V(SnCl_4)$$

$$\Rightarrow V_{np} = 5V(SnCl_4) \Rightarrow V(SnCl_4) = \frac{V_{np}}{5} = 0.1464 \text{ моль}$$

$$\Rightarrow V(NH_3) = 0.2928 \text{ моль} \quad V(HCl) = 0.2928 \text{ моль}$$

$$V_{\text{реактор}} \cdot ((NH_4)_2 SnCl_6) = \frac{100}{100 + 119 + 213} \cdot \frac{60}{368} \cdot \text{моль} = 0.0856$$

$$= V((NH_4)_2 SnCl_6) - V(SnCl_4) = 0.0166 \text{ моль } V$$

$$V_{np} = 750\pi \text{ см}^3 = 0.75\pi \text{ л} \approx 2.355 \text{ л}$$

$$\Rightarrow C(NH_3) = 0.1243 \text{ M} \quad C(HCl) = 0.1243 \text{ M}$$

$$C(SnCl_4) = 0.062 \text{ M}$$

$$C((NH_4)_2 SnCl_6) = 0.0070 \text{ M}$$

$$\Rightarrow K_c = \frac{0.1243^2 \cdot 0.1243^2 \cdot 0.062}{0.007} = 0.002114$$

$$\ln K = -6.159 \quad -\frac{61066}{T} = -89479$$

$$T \approx 682.46 \text{ K. } \text{МТХ, максимум } \text{го } 682 \text{ K.}$$

ОСТАЕТСЯ 0.0166 моль ТВ. пропустить.

Еще температура равна 682 K - 50 K = 632 K, то:

$$\ln K = -13.3 \Rightarrow K = 0.000001668$$

$$K = \frac{V(NH_3)^2 \cdot V(HCl)^2 \cdot V(SnCl_4)}{V((NH_4)_2 SnCl_6) \cdot V^4} = \frac{16V(SnCl_4)^5}{(0.163 - V(SnCl_4)) \cdot V^4}$$

$$V(SnCl_4) = \frac{V_{\text{реакт}}}{5} = \frac{V \cdot 0.244}{1000\pi - V}$$

$$V^4 K \left( 0,163 - \frac{0,244V}{3140-V} \right) = 16 \cdot \left( \frac{0,244V}{3140-V} \right)^5$$

Решая это ур-ие, находим  $V$ . Из него находим  $\epsilon_{\text{прог.}}$

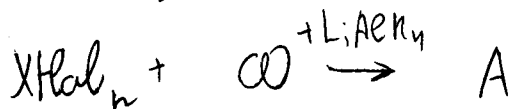
~~$$V^4 K \left( 0,163 - \frac{0,244V}{3140-V} \right) =$$~~

Довести

до  
конца ур-ие  
не  
слож.

Задача 5.

$$M(A) = 43,45 \cdot 29 \approx 390$$

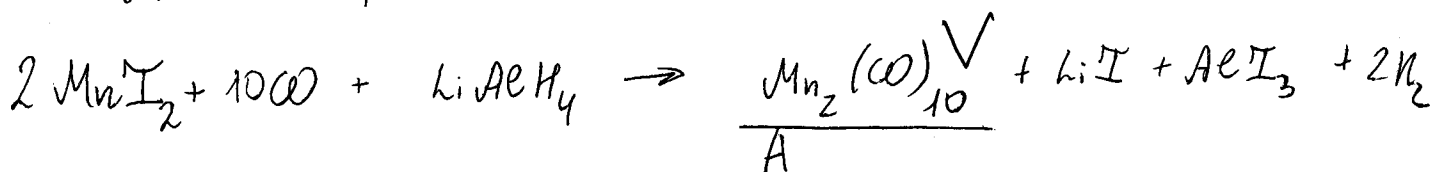


$$\Rightarrow M(X_n) = 110 \text{ при } n=2 \quad X \equiv Mn$$

по  $X$  подходит  $MnI_2$ :

$$\omega(Mn) = \frac{55}{55 + 127 \cdot 2} = 0,178$$

Тогда  $A$ :  $Mn_2(CO)_{10}$ .



$$M(B) \approx 322 \cdot n(Mn) \text{ подходит } \cancel{MnI_2} - \text{подходит } Mn_2(CO)_{10}I_2 \text{ и}$$

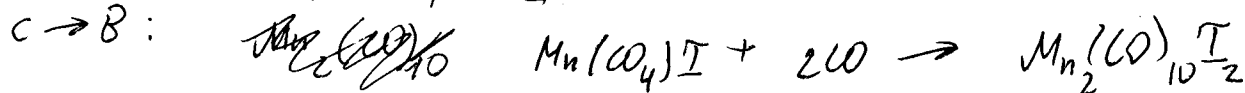
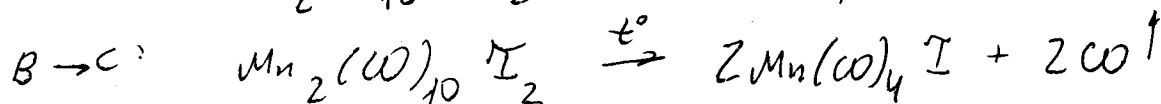
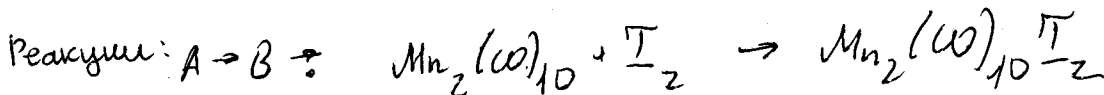
$$M(C) \neq 294 = 294 \cdot n(Mn) - \text{подходит } [Mn(CO)_4I]_2$$

$$M(D) = 483,3 \cdot n(Mn) \text{ это } Mn(CO)_5^+ AlCl_3I^-$$

$$M(F) = 137,2 \cdot n(Mn) \text{ это } Mn_2(PPh_3)_6(CO)_2 \text{ и}$$

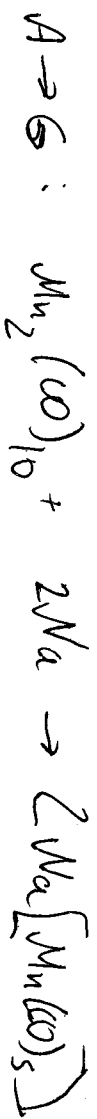
$$M(G) = 218 \cdot n(Mn) \text{ подходит } Na^+ Mn(CO)_5^- \checkmark$$

$$M(I) = 430 \cdot n(Mn) \Rightarrow \text{это } Mn(CO)_n PPh_3$$



15

CPD6

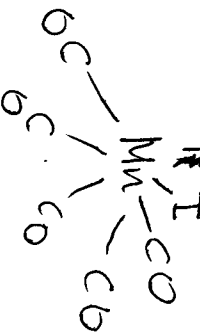


Genere okupierusi:  $A=0$ ,  $B=+1$ ,  $G=-1$ .

CBq 36 X = X BA -gboûnas π.κ. peakyus npuoequmans I<sub>2</sub>

mpoxoxgus no nén, a tachié 370 usogun̄ u3 fē<sup>-</sup> na breunen̄

groove Mr.



Coquearuna MoHA:  $N_2(\omega)8$ .

