

* 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	кюри	берклий	калифорний	зйнштейний	фермий	менделевий	нобелий	лоуренсий

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	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

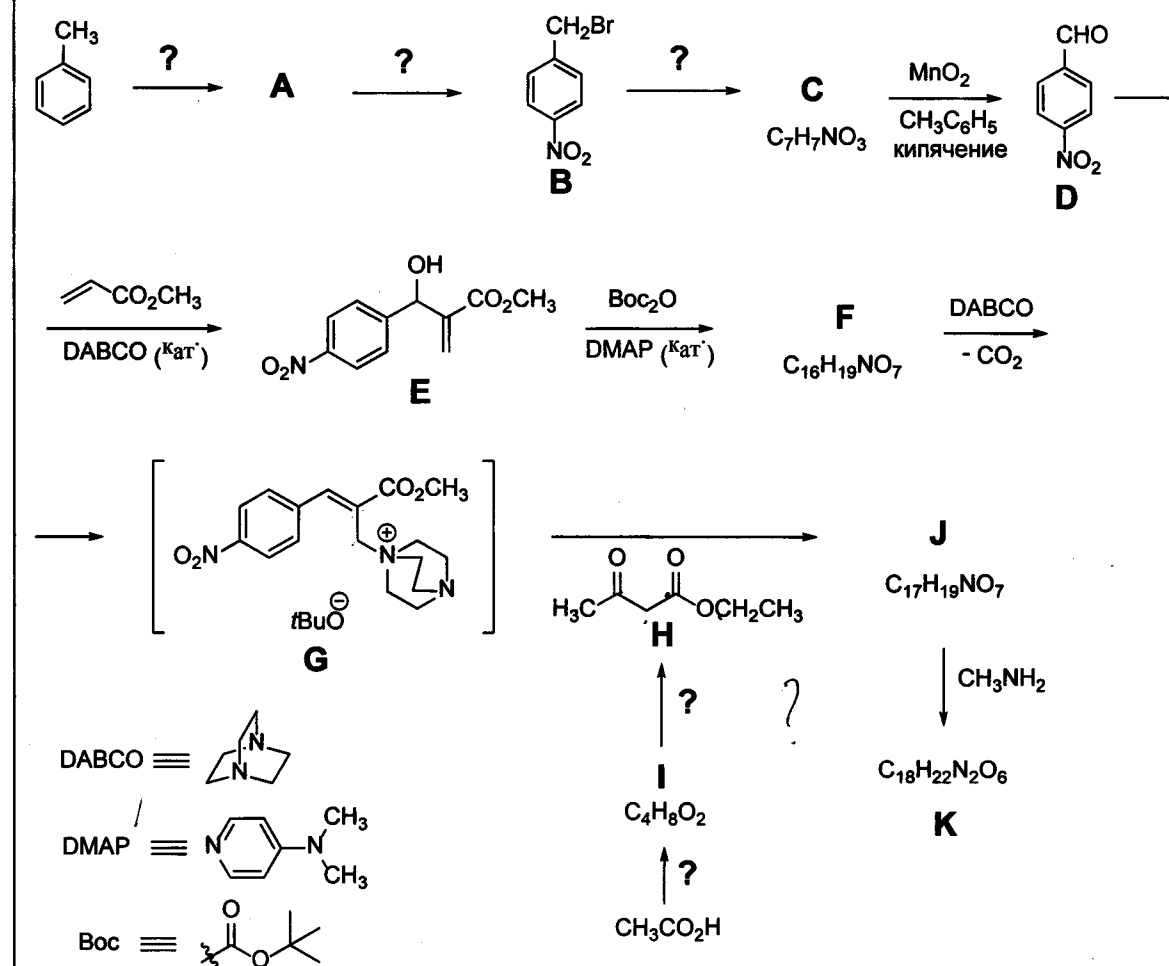
САХАЛЫНКА - РЫБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



8682¹

53

Осуществите цепочку превращений. Предложите двухстадийный способ получения соединения **В** из толуола. Расшифруйте структуру вещества **С** и условия его образования из **В**.



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 **І**.

Расшифруйте структуры **Ј** и **Н**.

Какое гетероциклическое соединение **К** получается при реакции **Ј** 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?

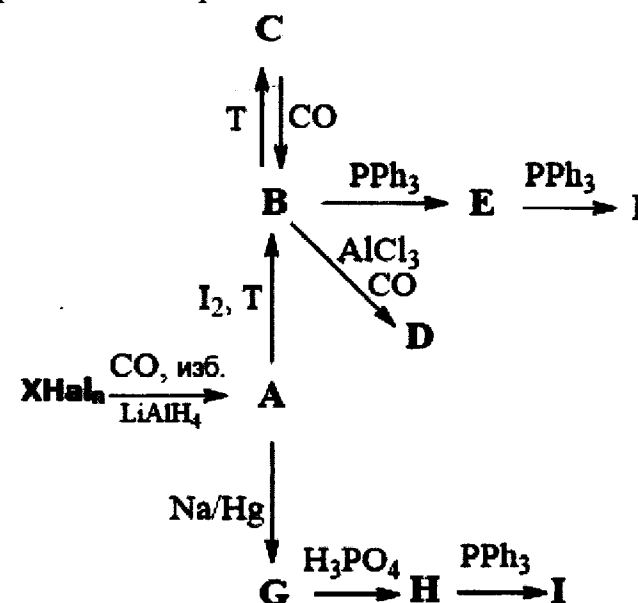
Задача 5. (20 баллов)

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 СО 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.

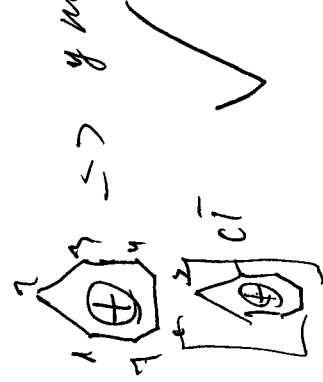


Задача 2.

$AlCl_3 = 98,3\%$, пог это погорми урлвогорм C_4H_8 .
 $\frac{12 \cdot 4}{12 \cdot 4 + 8} = 80,913$
 значим насаиуа $C_4H_4^+$ вогорм в... погорм.
 Проверим.

$$\frac{35,5}{12 \cdot 4 + 4 + 35,5} = 0,2806 \approx 0,281.$$

используем кармон пог соасаа $C_4H_4^+$ погорм:



\Rightarrow у пог в зогорме согорм погорм урлвогорм



синаблен за сина образорм аналорм

апримилем оуемелы, м.к. он погорм пог погорм

$$4n + 2e, \text{ по сина } 4n + 2e = 6. \quad n = 1.$$



погорм 5.

$$M(A) = 29 \cdot 13,45 = 390,1, \text{ м.к.}$$

$$m(M) = 390 \cdot 0,281 = 110,1, \text{ м.к.}$$

$$\Rightarrow X(M) = MnI_2 \quad \left(\frac{55}{55 + 127 \cdot 2} = 0,1481 \right)$$

$$A - Mn_2(CO)_{10} \quad \left(\frac{390 - 110}{28} = 10 \right)$$

$$B - [Mn^+(CO)_5]^+ \quad \left(\frac{390 - 110}{28} = 10 \right)$$

$$C - [Mn_2(CO)_{10}]^+ \quad \left(\frac{390 - 110}{28} = 10 \right)$$

$$D - [Mn(CO)_5][AlCl_3I] \quad \left(\frac{390 - 110}{28} = 10 \right)$$

$$M([Mn(CO)_5]^+ - M([Mn(CO)_5]) = 28$$

используем кармон пог соасаа $C_4H_4^+$ погорм:

$$M - M([Mn(CO)_5]) = 28$$

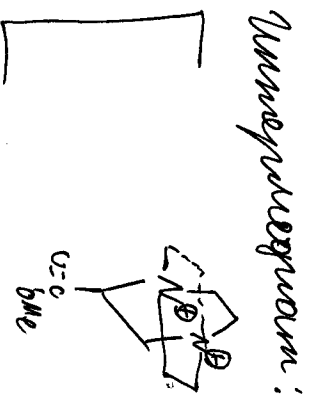
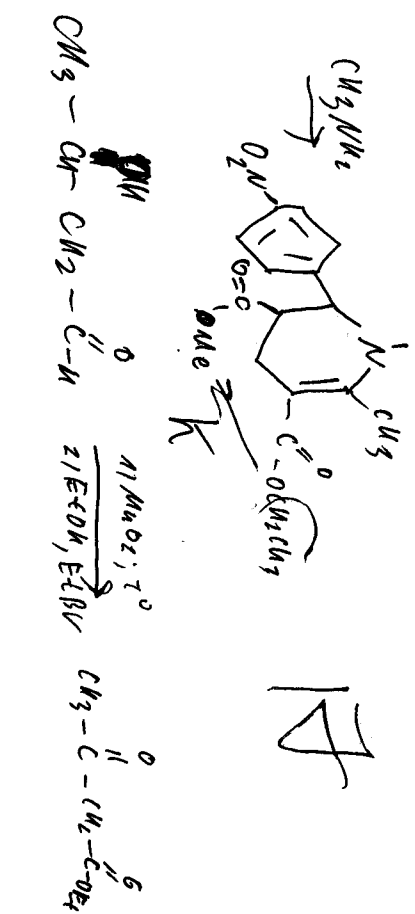
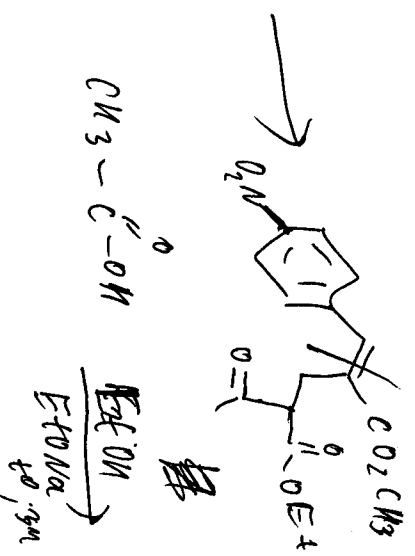
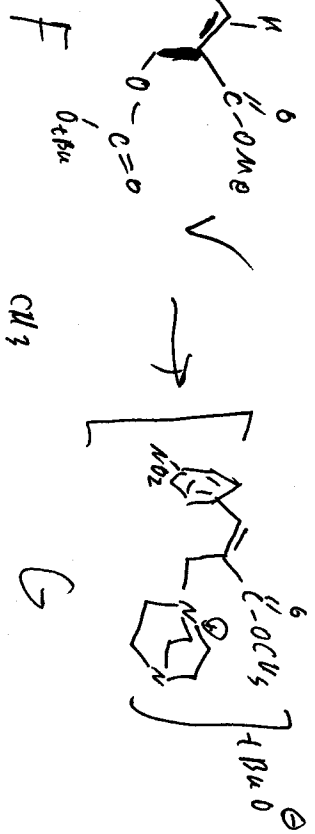
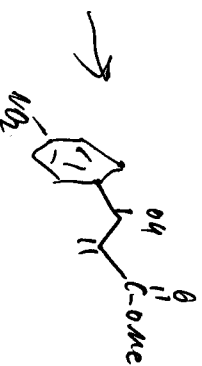
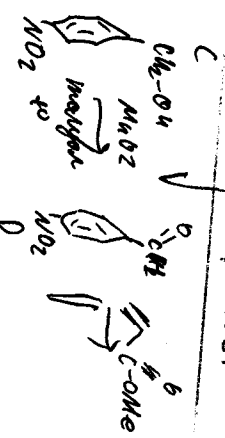
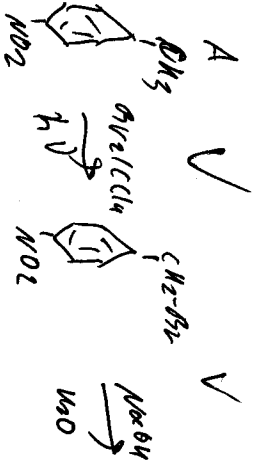
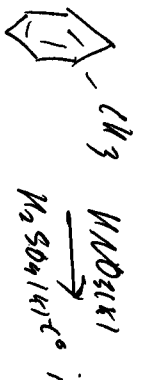
$$I - M([Mn(CO)_5]) = 28$$

$$= \frac{390 - 110}{28} = 10,1138.$$

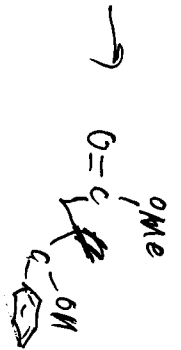
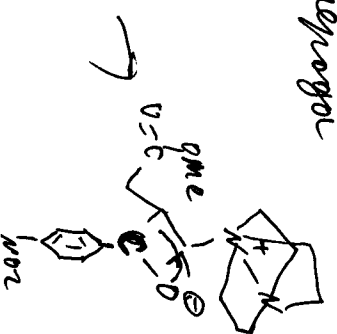
Миссис

Санкт-Петербургский
государственный
университет

Задача 1.

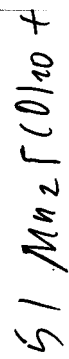
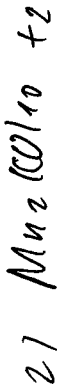
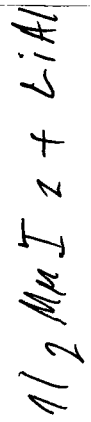


- substituent нитрогруппы из-за сильной
 электроотрицательности. однако, но катион нитрогруппы
 с отрицательными зарядами нитрогруппы



и

профитисе



и краини

CO

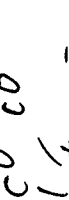
1

CO

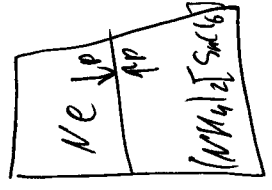
в в. с

в в. с.

здрзго. и проно

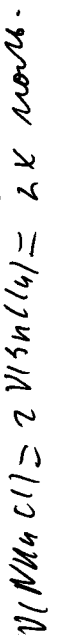
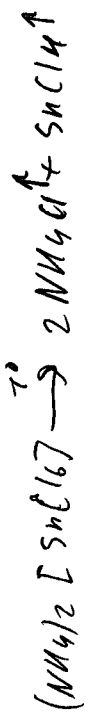


Задана 3.



$V(\text{Ne}) = \frac{988}{20} = 0,244$

$V([\text{MnCl}_2][\text{SnCl}_6]) = \frac{560}{266} = 0,1639 \text{ моль}$



$[\text{MnCl}_4] = \frac{1}{2} K = 4x^2 \cdot x = 4x^3$

$K = e^{\left(\frac{-61066}{800}\right) + 83,32} = 1083$

$x = 6,469$

$0,469 = \frac{2}{V}$

Задана и



и не вперимой аммосере дугем проногити окисление

селенного кадмия го окиса Cd и Se, или SeO2.

Здог

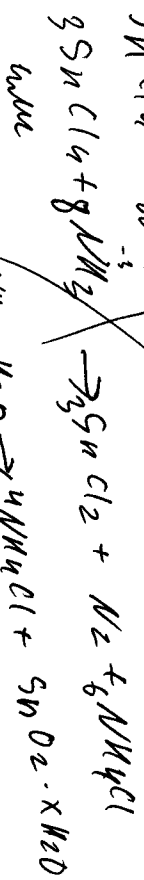


Санкт-Петербургский
государственный
университет

Миниловик.

Задача 3.

SnCl_4 - анионное вещество



$$V(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{1.88}{20} = \frac{0.244 \text{ моль}}{16} = 0.1639 \text{ моль}$$

$$V(\text{NH}_4\text{Cl}_2[\text{SnCl}_6]) = \frac{366}{64} = \frac{-67066}{16} = -4191.625$$

$$\text{no inequality} \cdot \ln K = \frac{-67066}{T} + 83.22$$

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}_2[\text{SnCl}_6]]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]^2}$$

$$K = [\text{NH}_4\text{Cl}]^2$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \sqrt{\frac{-67066}{T} + 83.22}$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 32.9$$

$$V(\text{NH}_4\text{Cl}) = 32.9 \cdot V_{\text{гидр.}} = 32.9$$

$$V(\text{NH}_4\text{Cl}) = 32.9 \cdot V = 32.9 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 \text{ см}^3 = 32.9 \cdot 10^3 \text{ см}^3 = 32.9$$

$$pV = \frac{pRT}{V_1}$$

$$\frac{p}{V_1} = [\text{NH}_4\text{Cl}]$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]RT = \frac{V_{\text{не}} \cdot RT}{V_{\text{гидр.}}} \cdot \frac{V_{\text{не}}}{V_{\text{гидр.}}} = [\text{NH}_4\text{Cl}]$$

$$\frac{44.4 \cdot 0.244}{1000 \cdot 10^{-3} - V_{\text{гидр.}} 44.4} = 32.9$$

$$0.0044 = x - V_{\text{гидр.}}$$

$$V_{\text{гидр.}} = 3.134 \text{ л}$$

$$76.10 \cdot h = 3.134$$

$$h = 9.945 \text{ см}$$