

78



3523

## 2018–2019

23

## ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Дата 06.03.2019

\*\*\*\*\*

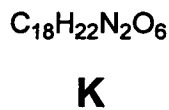
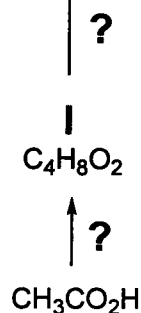
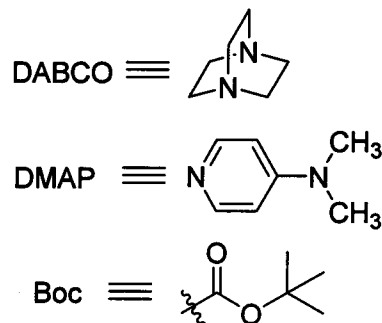
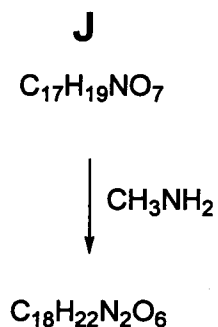
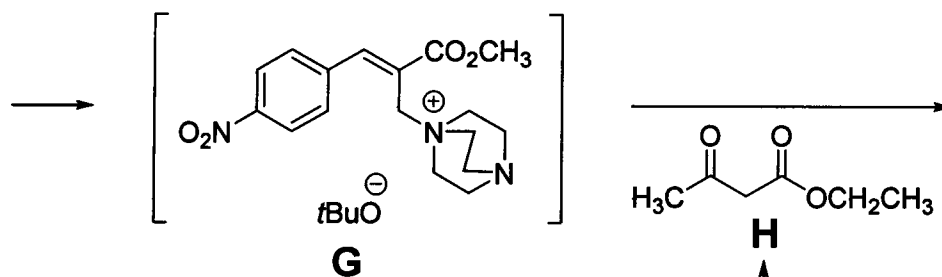
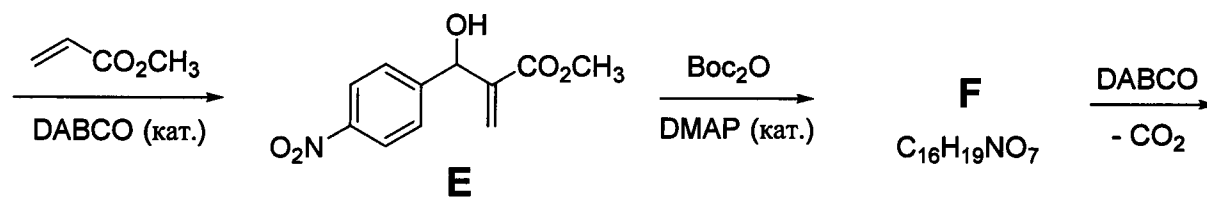
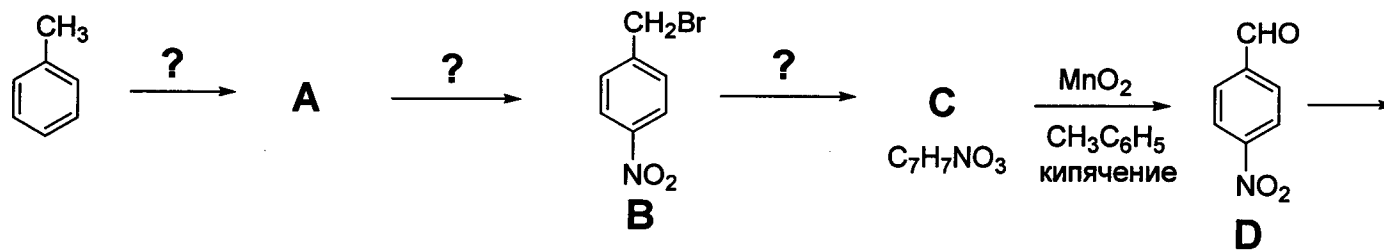
**Задача 1** (20 баллов) *см. 9011 лист.*

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.

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

Какое гетероциклическое соединение **К** получается при реакции **Ж** с метиламином?

см зон мсмы



**Задача 2. «Катион- не близнец » (20 баллов)**

*см. на зон меме*

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)**

*см. на зон меме*

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)**

*см зон мему*

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) *См. зам. лист*

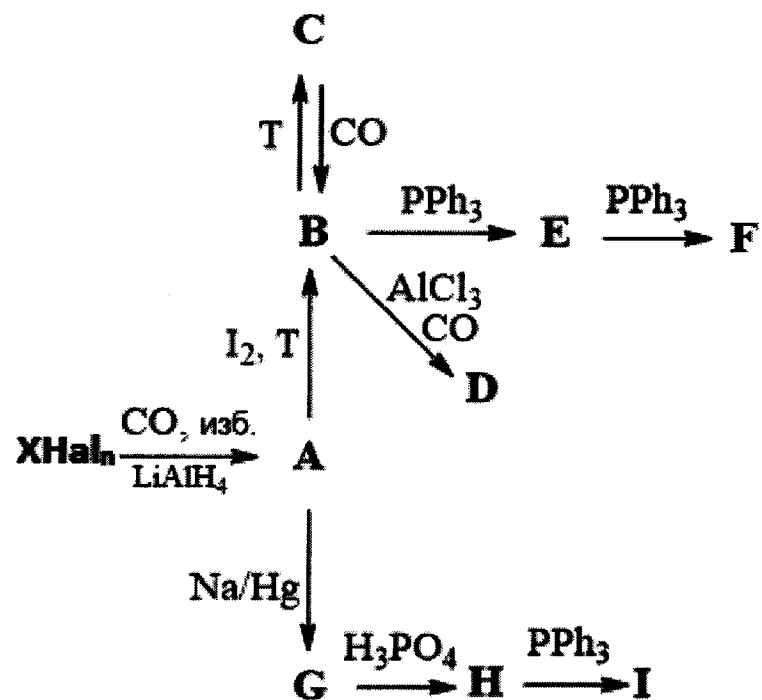
На схеме приведены некоторые реакции соединений металла X в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида X ( $\omega(X) = 17,80\%$ ) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии  $\text{LiAlH}_4$  образуется золотисто-желтое летучее соединение A (температура плавления 154 °C,  $\omega(X) = 28,21\%$ ), 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 В, Е и F. Впервые соединение, аналогичное А, было получено в 1890 г Людвигом Мондом из оксида другого металла. Приведите уравнение этой реакции.



\* 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	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	—	—	—
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

		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] сиборгий	<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	113	<b>Fl</b> 114 [289] флеровий	115	<b>Lv</b> 116 [293] ливерморий	117	118		

Задача 3

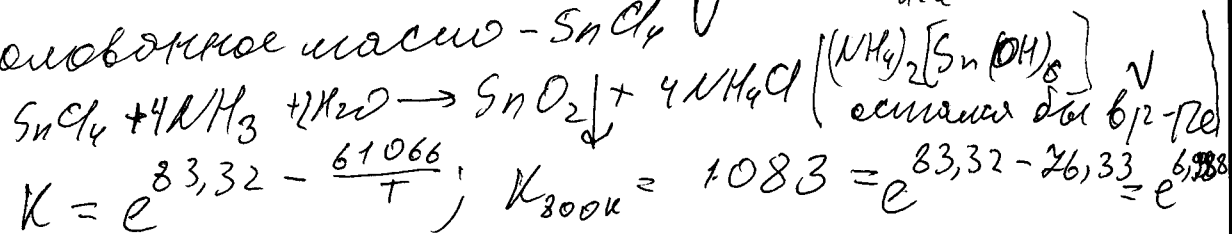
Дано

$$M_e = 4,88(2)$$

$$M_{SnO_2} = 60(2)$$

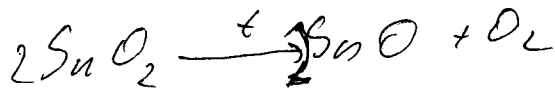
Решение:

исходное масш -  $SnCl_4$  V



$$K = e^{83,32 - \frac{61066}{T}}; \quad K_{300K} = 1083 = e^{83,32 - \frac{61066}{300}} = e^{6,983}$$

$$V_{Ne} = 0,244 \text{ моль};$$



$$V_{SnO_2} = 0,4 \text{ моль}$$

м.ч  $SnO_2$  и  $SnO$  и  $O_2$  - газ, равновесие определяется только давлением  $O_2$

$$C(O_2) = 1083 \text{ моль/л}$$

$C_{Ne} = C_{O_2}$  для равновесия газовой смеси

$$V_{Ne} = \frac{0,244}{1083} = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ л}$$

предполагаем, не хватает  $O_2$  для исходных значений разложения всего  $SnO_2$ , тогда:

$$V_{O_2} = \frac{1}{2} V_{SnO_2} = 0,2 \text{ моль};$$

$$h = 10 \cdot \left( \frac{0,2}{0,2 + 0,244} \right) = 4,5 \text{ см}$$

$$\text{при } t = 750K \quad K = e$$

$$V_{Ne} = \frac{0,244}{6,68} = 0,0365 \text{ л} \quad \& \quad V_{O_2} = \frac{10 \cdot \pi \cdot 1}{2 \pi} = \pi(л) = 3,14$$

Все равно не хватает  $O_2$

поэтому не извернется

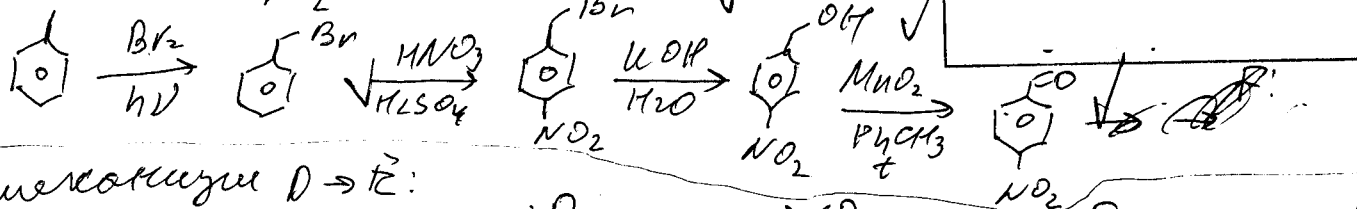
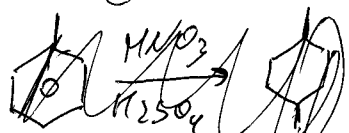


# Задача 1

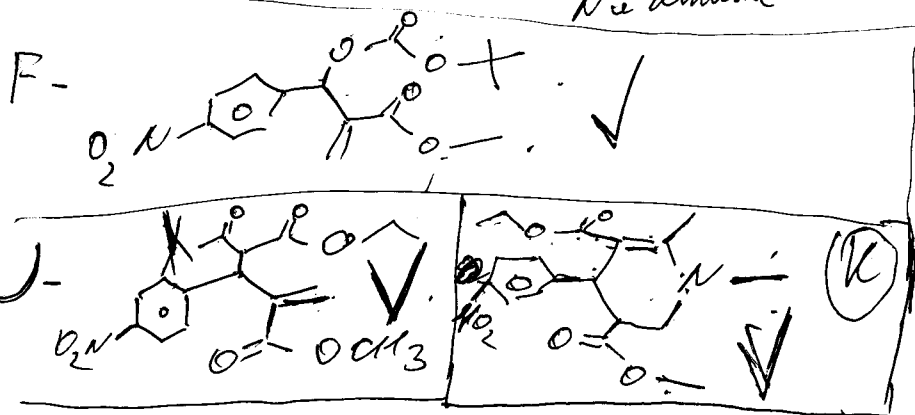
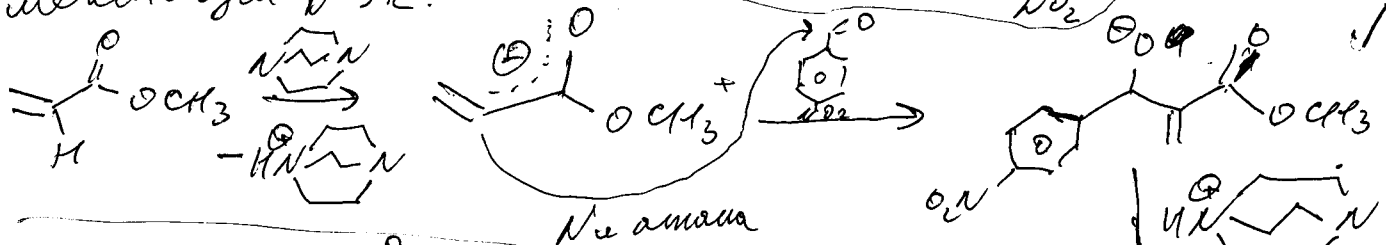
## Условие



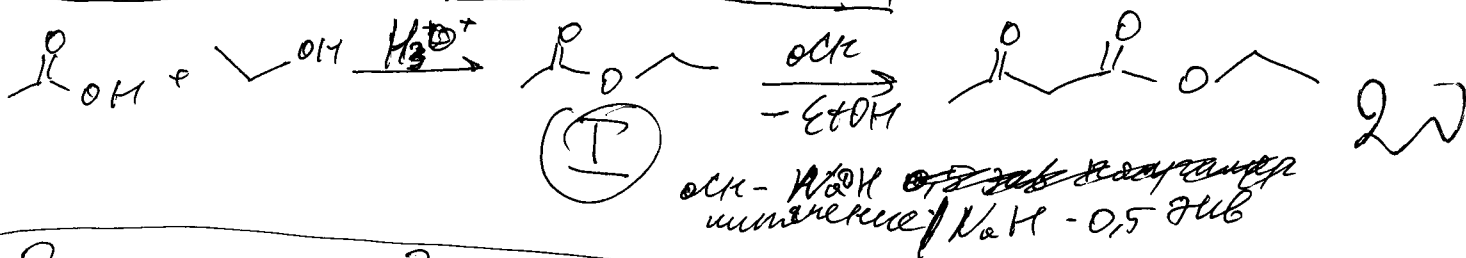
2



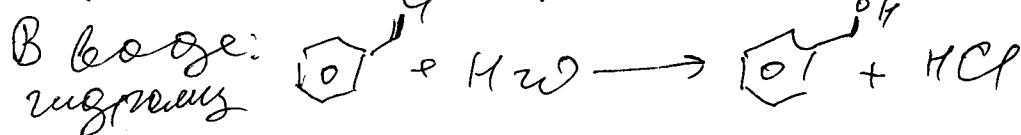
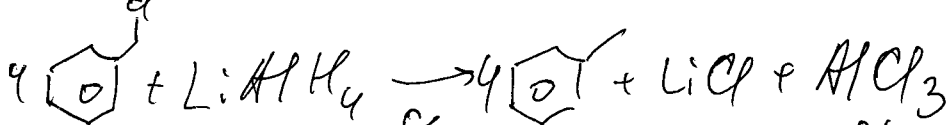
механизм D → E:



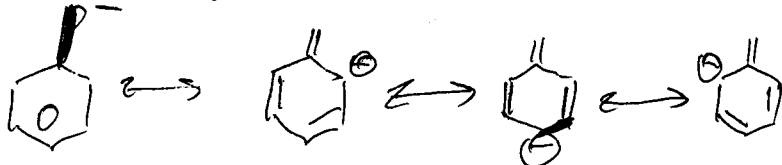
К-целлюлозный амид



# Задача 2

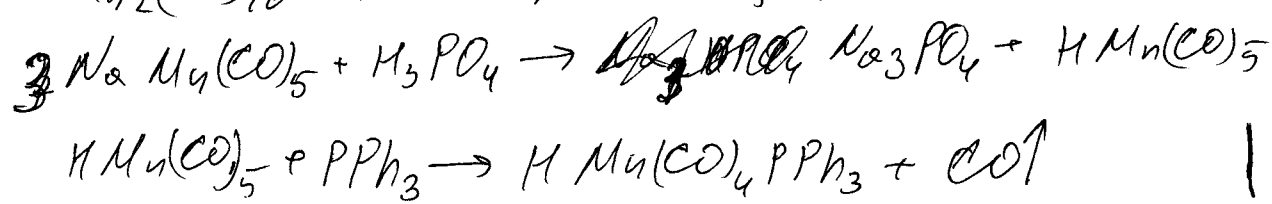
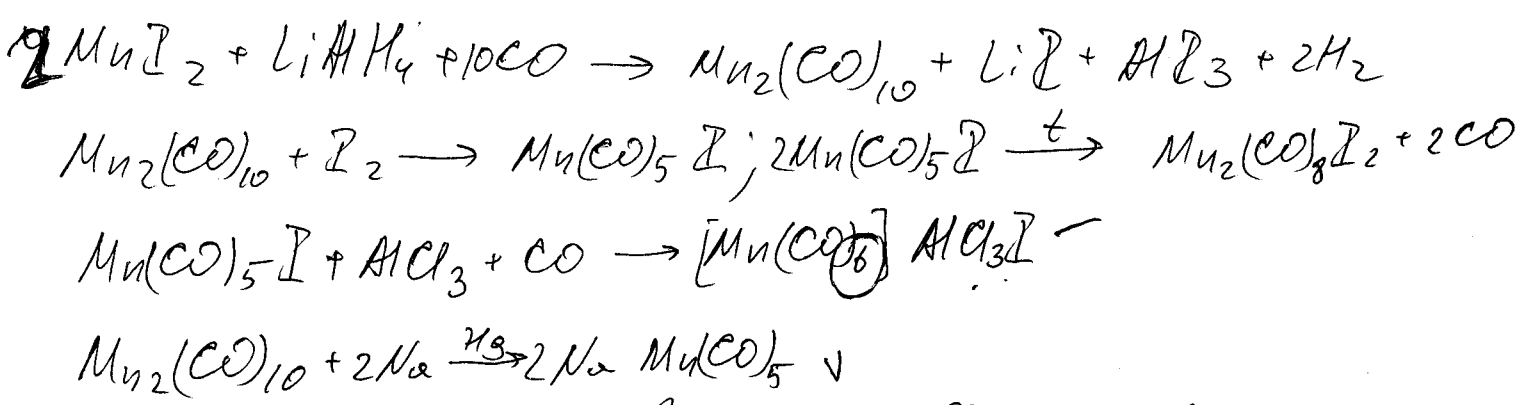


Земонамизация зарядов по атомному весу и децентрации полярности

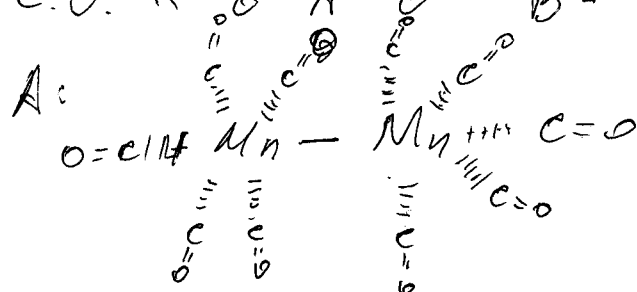


Задача 5 x - Mn ✓

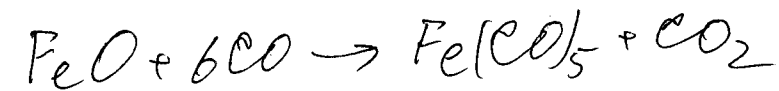
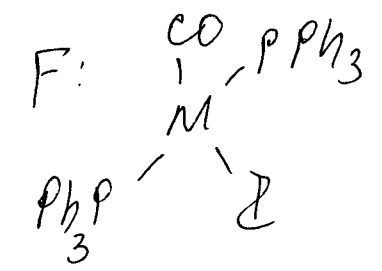
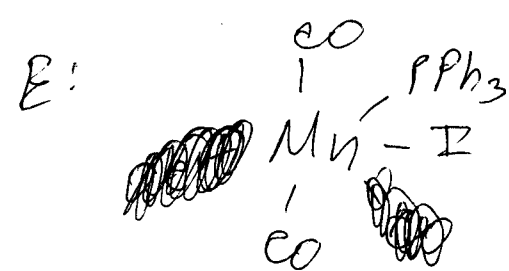
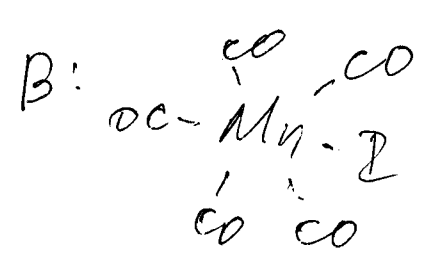
$\times \text{HA}_3: \text{MnI}_2; \text{A} - \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} \quad | \quad \text{B} - \text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$   
 ~~$\text{C} - \text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{I}_2; \text{D} - \text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$~~   
 ~~$\text{E} - \text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$~~   
 $\text{G} - \text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5] \quad | \quad \text{H} - \text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5] \quad | \quad \text{I} - \text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$



C.O. x 6 A-0 B- +1 G- -1

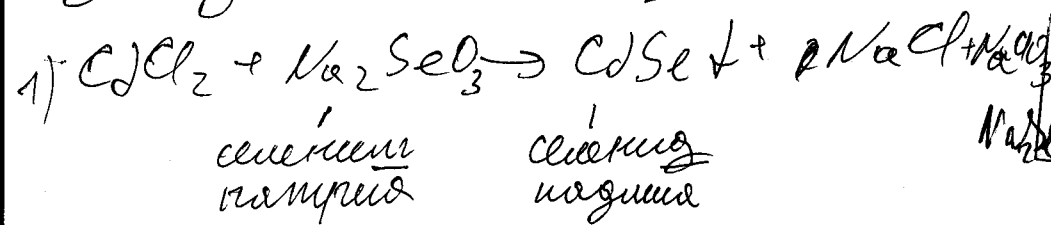


кратность связи - 1  
 м.к от каждого Mn по  
 одну электроны на связь



# Задача 4 Чистовик

Санкт-Петербургский  
государственный  
университет



2) для предотвращения окисления воздуха



3) если рассматривать соотношение  $\frac{\lambda}{T}$  то

причем с  $t = 40^\circ\text{C}$   $\frac{\lambda_{t-10^\circ\text{C}}}{T_{t-10^\circ\text{C}}} + \frac{\lambda_{t+10^\circ\text{C}}}{T_{t+10^\circ\text{C}}} = \frac{\lambda_t}{T_t}$  с достаточной  
 для проверки точностью

$\frac{\lambda_{60}}{T_{60}} = \frac{\frac{433}{2,90} + \frac{448}{3,03}}{2} = 148,6$  ;  $\lambda_{60} = \frac{440}{148,6} = 2,96 \text{ нм}$

4) при нагреве от  $22^\circ\text{C}$  до  $30^\circ\text{C}$  толщина поверхности  
 увеличивается в  $\left(\frac{3,03}{2,90}\right)^3 = 1,2$  раз  
 на одной пластине будет в 1,2 раз больше

то удельно это отношение  $\frac{S_{02}}{V_1} : \frac{S_{02}}{V_2} = \frac{V_1^2}{V_2^3} : \frac{V_2^2}{V_1^3} = \frac{V_1}{V_2} = 0,917$

удельно в 0,917 раз меньше  
 адсорбата по массе, но в 1,2 раз больше  
 адсорбата на одну пластину

5) в форме шнурка скотиния из золота,  
 в котором подгребенные концы будут  
 обращены наружу, а гидрофобное - наружу

18