



3515

57

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

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Москва

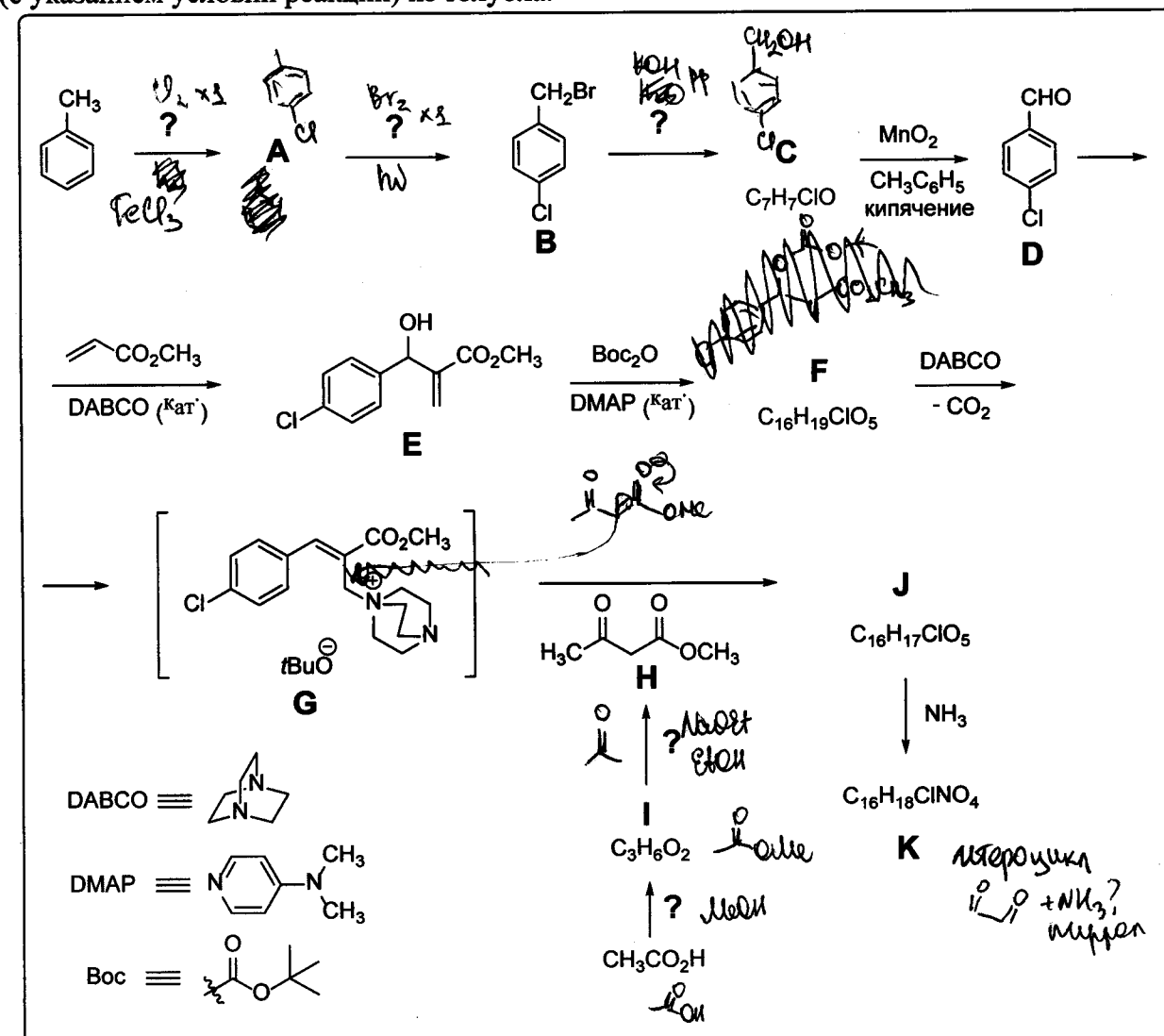
Дата 10.03.2019.

ВАРИАНТ 3

Задача 1

(20 баллов)

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



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	1	Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева						2
II	2	3	4	5	6	7	8	9
III	3	11	12	13	14	15	16	17
IV	4	19	20	21	22	23	24	25
V	6	37	38	39	40	41	42	43
VI	8	55	56	57	58	59	60	61
VII	10	87	88	89	90	91	92	93
	11	111	112	113	114	115	116	117

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

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	курий	берклий	калifornий	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 ⁺	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	-	-	-
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

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 аммиаком?

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 «... иодид». Массовая доля йода в этом соединении составляет 58.2%. 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 136 °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. Шеелом и независимо от него Дж. Пристли, составляет 15.1%. При восстановлении исходного бромидом, алкомогидридом 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 помещен неон, 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 800 К. Определите массу неона, помещенного в левую часть 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 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 теллурида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор теллурида 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	3.09	3.09	3.11	3.25	3.40	?	3.67

- 1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза теллурида 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.

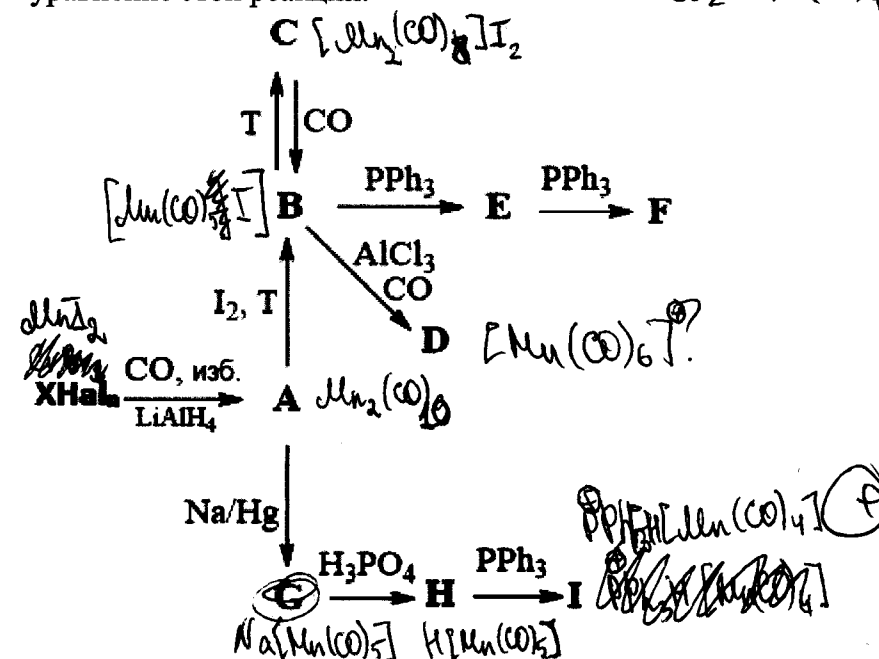
(20 баллов)

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 йода 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.



Определили, что за индикатор получается при вост.
Li-AH₄. Такая ~~то~~ большая массовая доля углерода
характерна для углеводородов,
общая формула C_xH_y

$$\frac{12x}{12x+y} = 0,913$$

$$\begin{aligned} 1,044x &= 0,913y \\ 1,1435x &= 1 \end{aligned}$$

$$1,1435x = y$$

подбором находим, что $x=7, y=8$ - решение.
 $M(C_7H_8) = 92$ г/моль

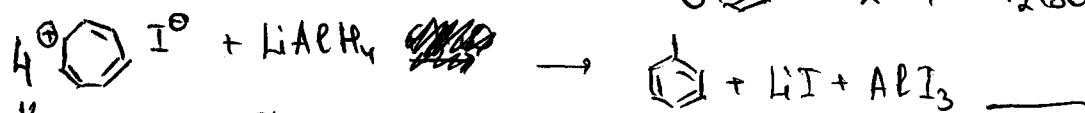
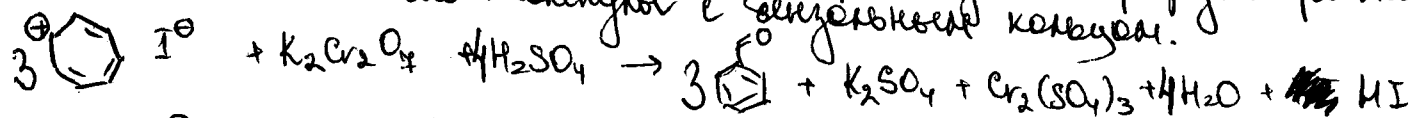
Рассчитаем массу катушки на 10T в чеходном соединении:

$M(I)/\omega(I) - M(I) = 91 \text{ г/моль}$ - масса катиона на 1 моль
меньше молекула \Rightarrow состав катиона - $C_7H_7^+$

меньше молекула \Rightarrow состав катиона $-C_7H_7$

Элемент, открытый Шееле и Пристли - кислород. V
соединение, образовавшееся при окислении имеет $M = 106 \text{ г/моль}$,
учитывая, что окисляется катион C_2H_7^+ и зная соединение,
становится ясно, что образовался бензальдегид.
* Катион с составом C_2H_7^+ может быть


Катион с составом $C_7H_7^+$ может быть бензильным катионом, но исходное вещество тогда не будет самобразным, следовательно, остается вариант с третиум катионом - ионид ионной, при окислении и восстановлении происходят перестройки в более стабильные молекулы с бензильным кольцом.

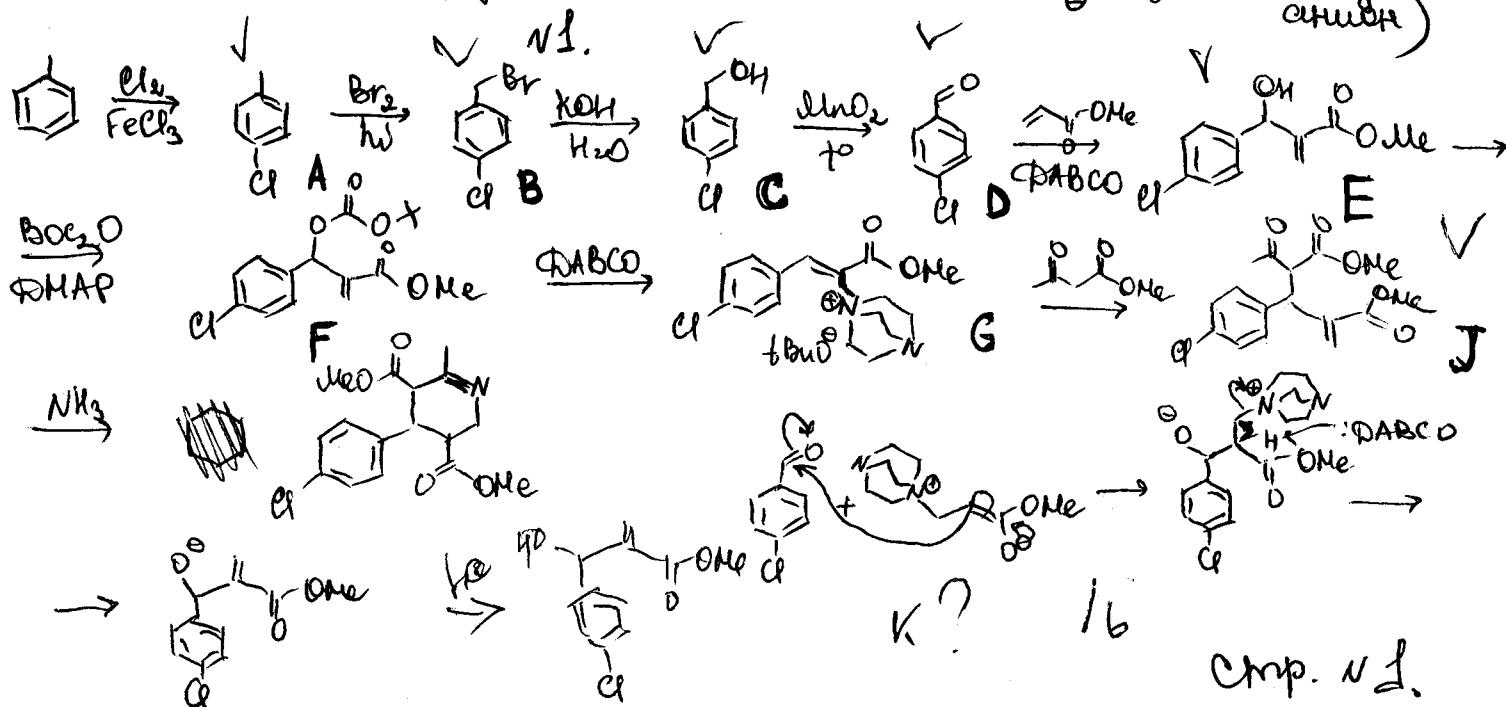


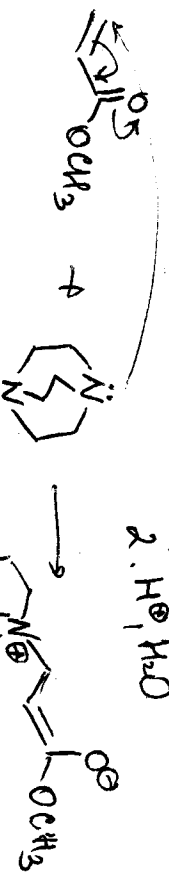
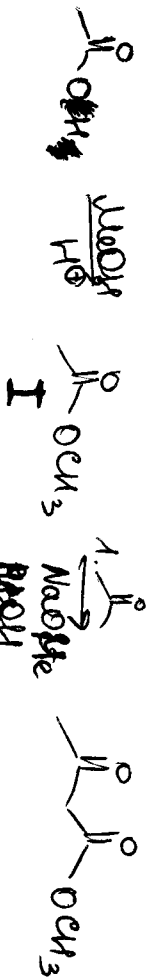
Катион стабилен, т.к. его система ароматична (правило Хюккеля):
1. $(4n+2)$ π -электронов

1. $(4n+2)$ π -электронов
2. Структура катиона плоская

2. Структура катиона плоская

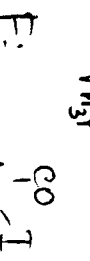
Анион, стабильный из-за своей ароматичности:  (циклопентадиенил-анион)





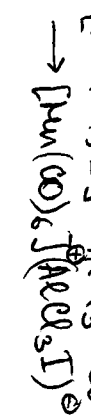
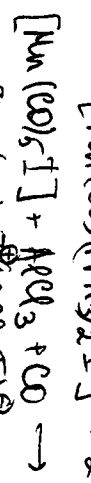
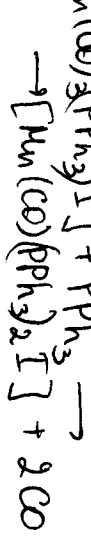
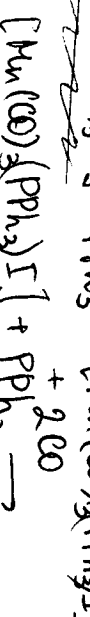
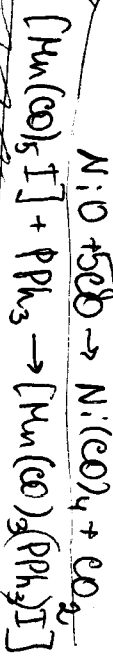
Уравнение

Мn-Mn = 1

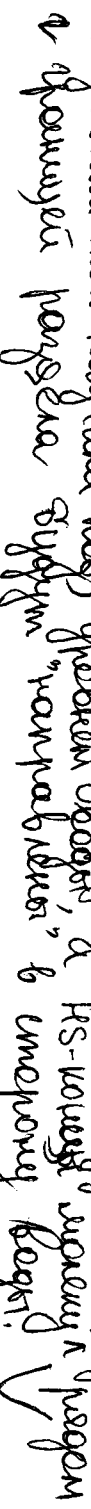
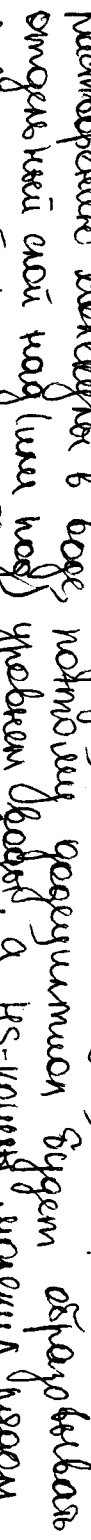
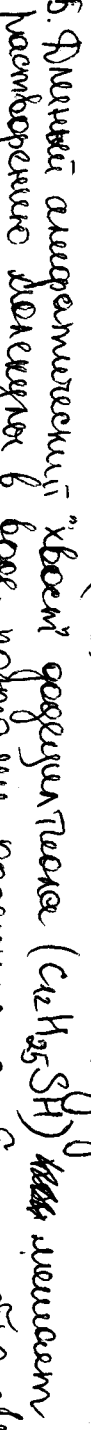
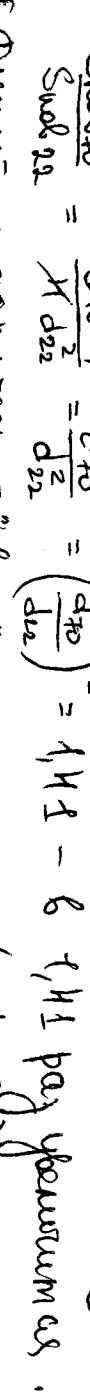
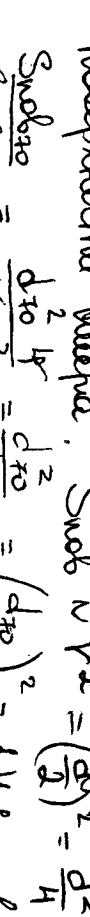
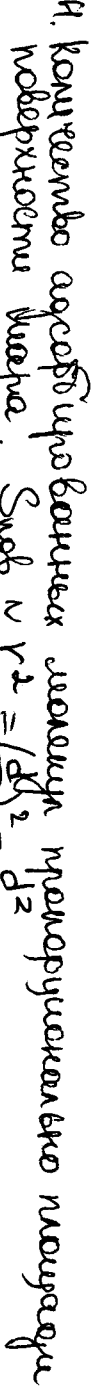
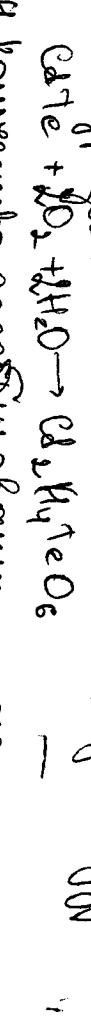
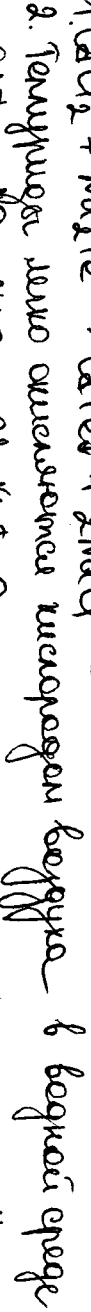
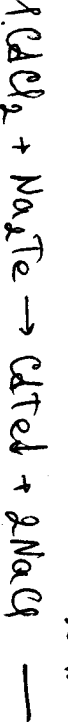


сумма, уравнение

Мn-Mn = 1



Мn

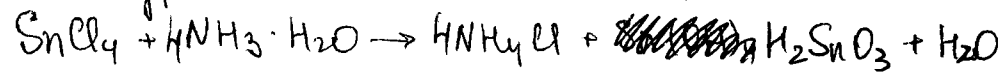


смп. №2

№3.

Чистовик

$$V_{\text{цилиндра}} = 2\pi r \cdot h = 628 \text{ см}^3 = 0,628 \text{ л}$$



Санкт-Петербургский
государственный
университет



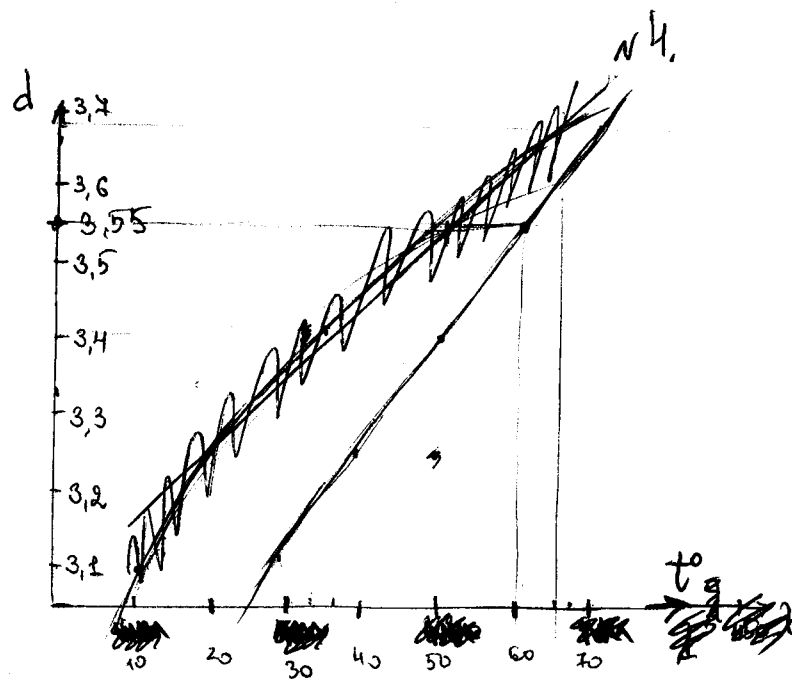
$$V_{\text{неона}} = 0,2355 \text{ л}$$

$$pV = nRT$$

$$n(\text{Ne}) = 3,588 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m(\text{Ne}) = 0,071752$$

$K = [\text{H}_2\text{SnO}_3]$, т.к. в константу ^{не} входят твердые реагенты.
 $[\text{H}_2\text{SnO}_3] = 1083 \text{ бар?}$



$$\Delta (60^\circ\text{C}) = 3,5 \text{ нм} \quad \checkmark$$

12

№3.

При понижении t на 50 К:

1. Неон так и останется в газовой фазе

2. Давление (по ур-ю Менделеева-Клапейрова) уменьшится во всей цилиндрической ф. не влияет на перегородку

$$\ln K = -\frac{610066}{T} + 83,32$$

$T \downarrow \Rightarrow \frac{610066}{T} \uparrow \Rightarrow -\frac{610066}{T} + 83,32 \downarrow \Rightarrow \ln K \downarrow, K \downarrow \Rightarrow$ частицы в газовой фазе становятся меньше, \Rightarrow меньшее сопротивление занимающему пространство неона \Rightarrow перегородка сдвигается слева направо

0

