

	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>						2 <b>He</b> 2 4,002602 гелий
II	2 <b>Li</b> 3 6,9412 литий	4 <b>Be</b> 5 9,01218 бериллий	5 <b>B</b> 6 10,812 бор	6 <b>C</b> 7 12,0108 углерод	7 <b>N</b> 8 14,0067 азот	8 <b>O</b> 9 15,9994 кислород	9 <b>F</b> 10 18,99840 фтор	10 <b>Ne</b> 11 20,179 неон
III	3 <b>Na</b> 11 22,98977 натрий	12 <b>Mg</b> 12 24,305 магний	13 <b>Al</b> 13 26,98154 алюминий	14 <b>Si</b> 14 28,086 кремний	15 <b>P</b> 15 30,97376 фосфор	16 <b>S</b> 16 32,06 сера	17 <b>Cl</b> 17 35,453 хлор	18 <b>Ar</b> 18 39,948 аргон
IV	4 <b>K</b> 19 39,0983 калий	20 <b>Ca</b> 20 40,08 кальций	21 <b>Sc</b> 21 44,9559 скандий	22 <b>Ti</b> 22 47,90 титан	23 <b>V</b> 23 50,9415 ванадий	24 <b>Cr</b> 24 51,996 хром	25 <b>Mn</b> 25 54,9380 марганец	26 <b>Fe</b> 26 55,847 железо
	5 <b>Cu</b> 29 63,546 медь	30 <b>Zn</b> 30 65,38 цинк	31 <b>Ga</b> 31 69,72 галлий	32 <b>Ge</b> 32 72,59 германий	33 <b>As</b> 33 74,9216 мышьяк	34 <b>Se</b> 34 78,96 селен	35 <b>Br</b> 35 79,904 бром	36 <b>Kr</b> 36 83,80 криптон
V	6 <b>Rb</b> 37 85,4678 рубидий	38 <b>Sr</b> 38 87,62 стронций	39 <b>Y</b> 39 88,9059 иттрий	40 <b>Zr</b> 40 91,22 цирконий	41 <b>Nb</b> 41 92,9064 ниобий	42 <b>Mo</b> 42 95,94 молибден	43 <b>Tc</b> 43 98,9062 технеций	44 <b>Ru</b> 44 101,07 рутений
	7 <b>Ag</b> 47 107,868 серебро	48 <b>Cd</b> 48 112,41 кадмий	49 <b>In</b> 49 114,82 индий	50 <b>Sn</b> 50 118,69 олово	51 <b>Sb</b> 51 121,75 сурьма	52 <b>Te</b> 52 127,60 теллур	53 <b>I</b> 53 126,9045 йод	54 <b>Xe</b> 54 131,30 ксенон
VI	8 <b>Cs</b> 55 132,9054 цезий	56 <b>Ba</b> 56 137,33 барий	57 <b>La</b> 57 138,9 лантан *	72 <b>Hf</b> 72 178,49 гафний	73 <b>Ta</b> 73 180,9479 тантал	74 <b>W</b> 74 183,85 вольфрам	75 <b>Re</b> 75 186,207 рений	76 <b>Os</b> 76 190,2 осмий
	9 <b>Au</b> 79 196,9665 золото	80 <b>Hg</b> 80 200,59 ртуть	81 <b>Tl</b> 81 204,37 таллий	82 <b>Pb</b> 82 207,2 свинец	83 <b>Bi</b> 83 208,9 висмут	84 <b>Po</b> 84 [209] полоний	85 <b>At</b> 85 [210] астат	86 <b>Rn</b> 86 [222] радон
VII	10 <b>Fr</b> 87 [223] франций	88 <b>Ra</b> 88 [226] радий	89 <b>Ac</b> 89 [227] актиний **	104 <b>Rf</b> 104 [261] резерфордий	105 <b>Db</b> 105 [262] дубний	106 <b>Sg</b> 106 [266] сигборгий	107 <b>Bh</b> 107 [269] борий	108 <b>Hs</b> 108 [269] хассий
	11 <b>Rg</b> 111 [272] рентгений	112 <b>Cn</b> 112 [285] коперниций	113 [285] нх	114 <b>Fl</b> 114 [289] флеровий	115 [289] м	116 <b>Lv</b> 116 [293] ливорморий	117 [293] м	118 [293] м

* 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	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	P
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	M	P	H	P	P	M	P	P	M	M	H	M	M
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	P	H	H	P	P	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	P	H	H	H	H	P	P
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	H	P	P	M	M	P	P	P
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	P	P	M	P	P	P	P
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	P	P	M	P	P	P	P
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	P	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



2

2 934

55

# ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ

2018–2019

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада Новосибирск

Дата 06.03.19

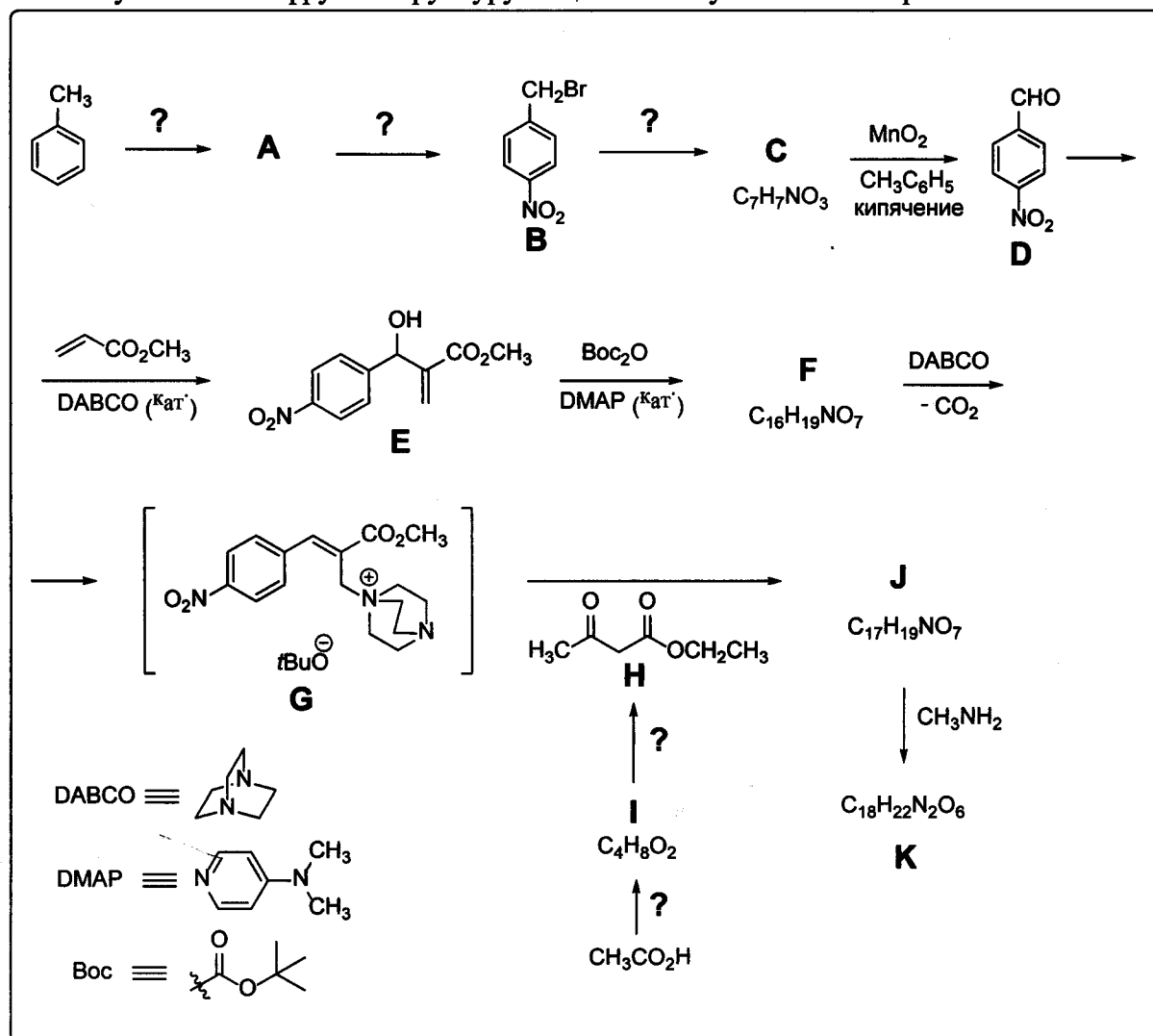
\*\*\*\*\*

## ВАРИАНТ 1

### Задача 1

(20 баллов)

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



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 **И**.

Расшифруйте структуры **Ж** и **З**.

Какое гетероциклическое соединение **К** получается при реакции **Ж** 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.

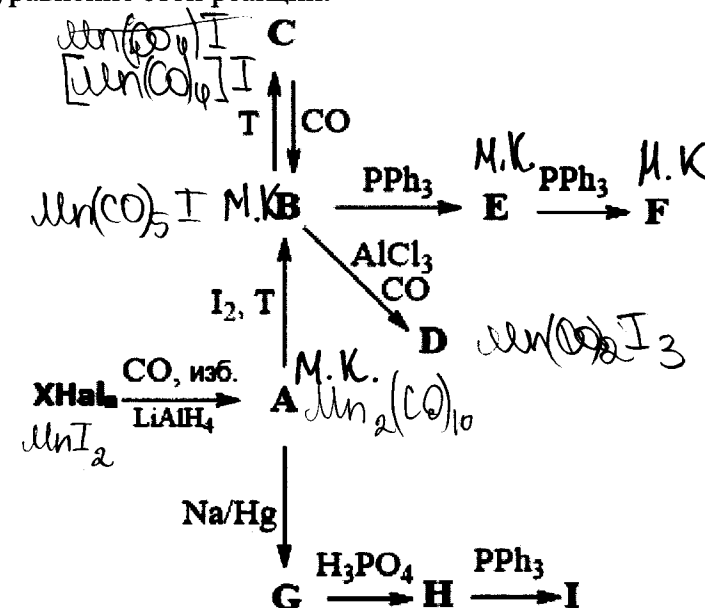
(20 баллов)

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  $\text{LiAlH}_4$  образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 154 °С,  $\omega(X) = 28,21\%$ ), плотность паров которого по воздуху равна 13.45.

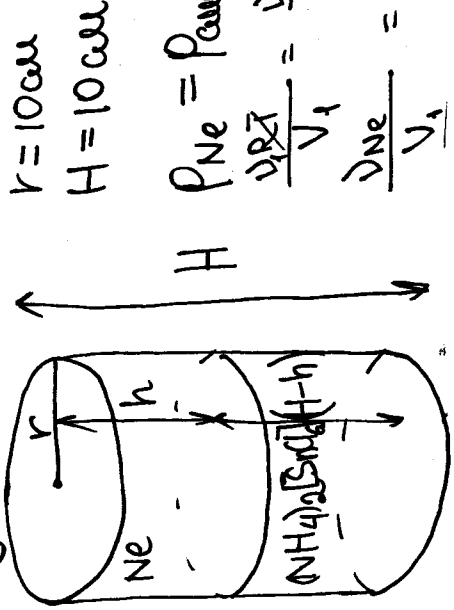
Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ( $\omega(X) = 17,08\%$ ), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ( $\omega(X) = 18,71\%$ ). **C** превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также 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 3



$H$   $P_{Ne} = P_{атмос}$

$$\frac{V_{RZ}}{V_1} = \frac{V_2 RZ}{V_2}$$

$$\frac{V_{Ne}}{V_1} = \frac{V_{атмос}}{V_2}$$

$$\frac{m_{Ne}}{M \cdot h} = \frac{V_{атмос}}{H-h}$$

$$\frac{m_{Ne}}{M \cdot h} = \frac{V_{атмос}}{H-h}$$

исходные массы:  $SnCl_4$ , продукт -  $(NH_4)_2[SnCl_6]$   
 $(NH_4)_2[SnCl_6] \xrightarrow{2NH_3} 2NH_3 + 2HCl + SnCl_4$

~~масса не таяла~~  
~~температура систем равна~~

$$K_p = \frac{[SnCl_4]}{[(NH_4)_2[SnCl_6]]}$$

$$\ln K = -\frac{61066}{800} + 83.22 = 6.88$$

$$\rightarrow K = e^{6.88} = 496$$

$$[NH_4Cl] = 2.8 \text{ моль}$$

$$V_{атмос} = C \cdot V = 25 \cdot (0.1 - h) \cdot 11 \cdot 0.1^2 = 0.875 \text{ моль}$$

$$\rightarrow \frac{4.88}{20 \cdot h} = \frac{0.875(0.1 - h)}{0.1 - h} \rightarrow h =$$



$\ln K = -\frac{61066}{800} + 83.22$ ;  $K = e^{6.88} = 492 \rightarrow$  краевые все б-бо

разомножил;  $n_{(NH_4)_2[SnCl_6]} = 0.163 \text{ моль}$ ;  $n_{атмос} = 0.652 \text{ моль}$

$$\frac{4.88}{20 \times X} = \frac{0.652}{10 - X} \rightarrow X = 2.72 \text{ моль} = h$$

$$H - h = 1.28 \text{ моль}$$

$$K_p = 492 = \frac{SnCl_4}{[(NH_4)_2[SnCl_6]]} = \frac{X}{0.163 - X} \rightarrow X = 0.1628$$

если  $T = 750K$

$$\ln K = 1.8$$

$$K = 6$$

$$K = 6$$

$$6 = \frac{X}{0.163 - X} \rightarrow X = 0.139$$

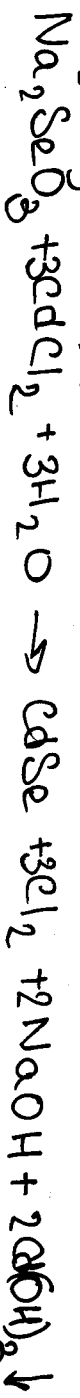
$$n_{атмос} = 0.556$$

$$\frac{4.88}{20 \times X} = \frac{0.556}{10 - X} \rightarrow X = 3.05 \text{ моль}$$

- перегорка атмос, газовой V не

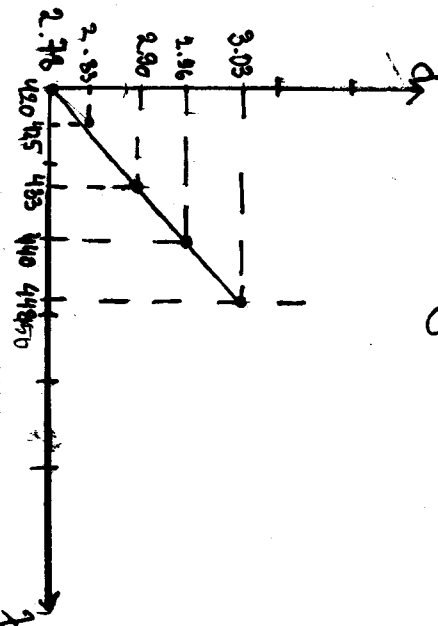
СТР11

Задача 4



3) некоторые формулы исправить:

$\sim 2,96 \text{ мм}$  ✓



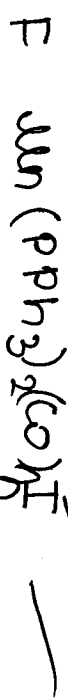
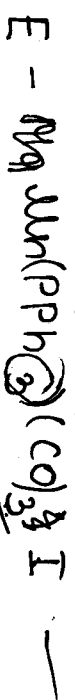
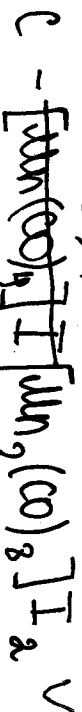
4)  $S_{\text{ноб}} 22 = 4 \left( \frac{9}{7} \right)^2 = \pi d^2 = \pi \cdot 4,7 \text{ мм}^2$

$S_{\text{ноб}} 40 = \pi d^2 = \pi \cdot 9,18 \text{ мм}^2$

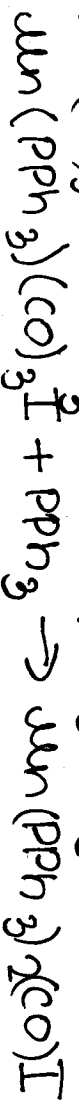
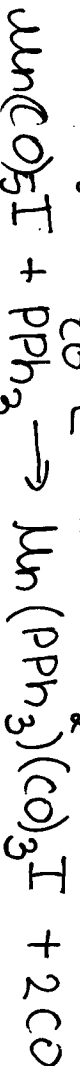
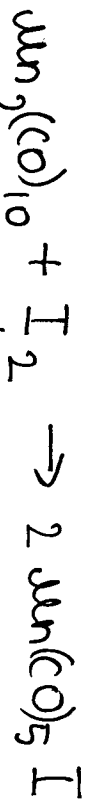
$\rightarrow \frac{S_{40}}{S_{22}} = \frac{9,18}{4,7} = 1,9 \rightarrow$  убавилось в 1,9 раза

2) За стем являх парялор, каемукс селенус, тат-  
каемус являх селенус, каемукс селенус  
и каемукс селенус:  $2\text{CdSe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CdO} + 3\text{SeO}_2$

Задача 5: X - неправильно



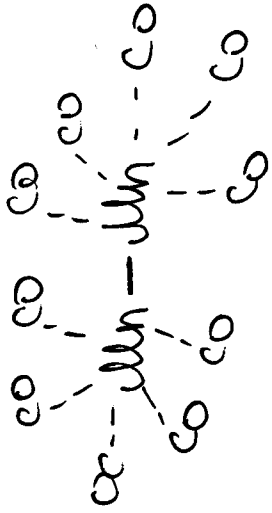
(12)



(нпрогн.)

СПР2

COEA A:

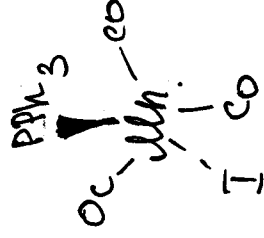
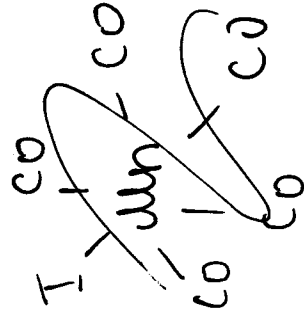


частично брзг I

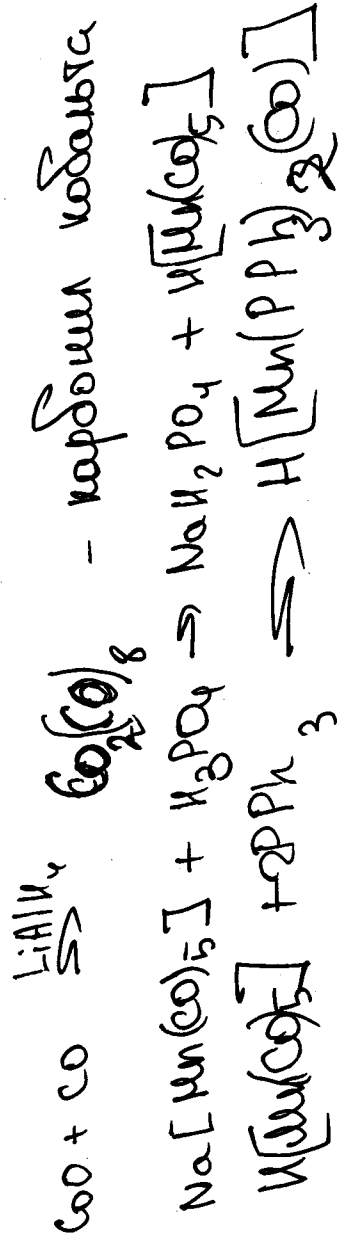
7K Mn: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup>  
сметено окисление 0

COEA B: CO + I

COEA G: -1



(сбавя  
Mn-PPH  
PPH-дигентилитио



Задача 1

