

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|-----|---|--|--|---|--|---|---|---|
| I | 1 H 1 1,00795 водород | Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева | | | | | | 2 He 2 4,002602 гелий |
| II | 2 Li 3 6,9412 литий | 4 Be 5 9,01218 бериллий | 5 B 6 10,812 бор | 6 C 7 12,0108 углерод | 7 N 8 14,0067 азот | 8 O 9 15,9994 кислород | 9 F 10 18,99840 фтор | 10 Ne 11 20,179 неон |
| III | 3 Na 11 22,98977 натрий | 12 Mg 12 24,305 магний | 13 Al 13 26,98154 алюминий | 14 Si 14 28,086 кремний | 15 P 15 30,97376 фосфор | 16 S 16 32,06 сера | 17 Cl 17 35,453 хлор | 18 Ar 18 39,948 аргон |
| IV | 4 K 19 39,0983 калий | 20 Ca 20 40,08 кальций | 21 Sc 21 44,9559 скандий | 22 Ti 22 47,90 титан | 23 V 23 50,9415 ванадий | 24 Cr 24 51,996 хром | 25 Mn 25 54,9380 марганец | 26 Fe 26 55,847 железо |
| | 5 Cu 29 63,546 медь | 30 Zn 30 65,38 цинк | 31 Ga 31 69,72 галлий | 32 Ge 32 72,59 германий | 33 As 33 74,9216 мышьяк | 34 Se 34 78,96 селен | 35 Br 35 79,904 бром | 36 Kr 36 83,80 криптон |
| V | 6 Rb 37 85,4678 рубидий | 38 Sr 38 87,62 стронций | 39 Y 39 88,9059 иттрий | 40 Zr 40 91,22 цирконий | 41 Nb 41 92,9064 ниобий | 42 Mo 42 95,94 молибден | 43 Tc 43 98,9062 технеций | 44 Ru 44 101,07 рутений |
| | 7 Ag 47 107,868 серебро | 48 Cd 48 112,41 кадмий | 49 In 49 114,82 индий | 50 Sn 50 118,69 олово | 51 Sb 51 121,75 сурьма | 52 Te 52 127,60 теллур | 53 I 53 126,9045 йод | 54 Xe 54 131,30 ксенон |
| VI | 8 Cs 55 132,9054 цезий | 56 Ba 56 137,33 барий | 57 La 57 138,9 лантан * | 58 Ce 58 140,1 церий | 59 Pr 59 140,9 празеодим | 60 Nd 60 144,2 неодим | 61 Pm 61 [145] прометий | 62 Sm 62 150,4 самарий |
| | 9 Au 79 196,9665 золото | 80 Hg 80 200,59 ртуть | 81 Tl 81 204,37 таллий | 82 Pb 82 207,2 свинец | 83 Bi 83 208,9 висмут | 84 Po 84 [209] полоний | 85 At 85 [210] астат | 86 Rn 86 [222] радон |
| VII | 10 Fr 87 [223] франций | 88 Ra 88 [226] радий | 89 Ac 89 [227] актиний ** | 90 Th 90 232,0 торий | 91 Pa 91 231,0 протактиний | 92 U 92 238,0 уран | 93 Np 93 [237] нептуний | 94 Pu 94 [244] плутоний |
| | 11 Rg 111 [272] рентгений | 112 Cn 112 [285] коперниций | 113 [289] флеровий | 114 [293] ливорморий | 115 [293] ливорморий | 116 [293] ливорморий | 117 [293] ливорморий | 118 [293] ливорморий |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-----------|--------|----------|---------|---------|-----------|--------|-----------|---------|-------|-------|----------|---------|
| 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 | калфорний | 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



1040

57

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

Заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада МОСКВА

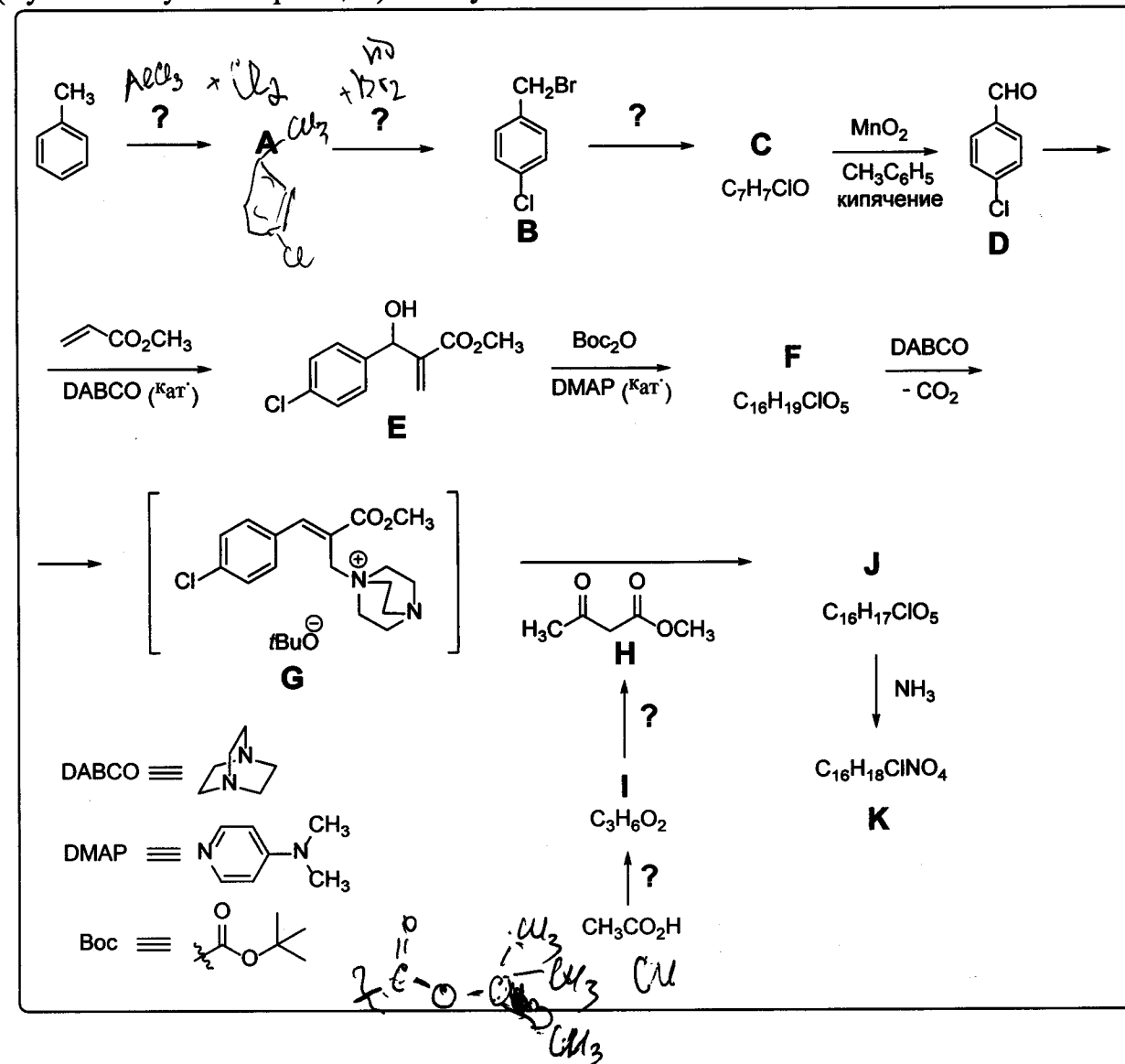
Дата 10.03.2019

ВАРИАНТ 3

Задача 1

(20 баллов)

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



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. Шееле и независимо от него Дж. Пристли, составляет 15.1%. При восстановлении исходного бромидом алюминия 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.

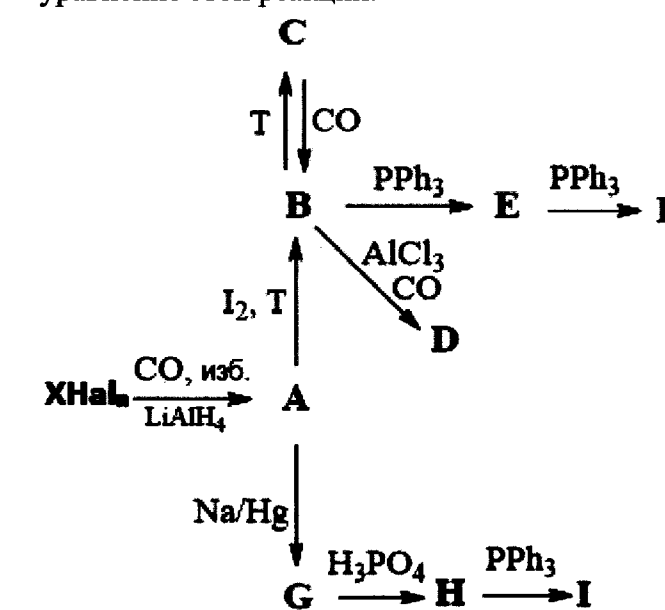
(20 баллов)

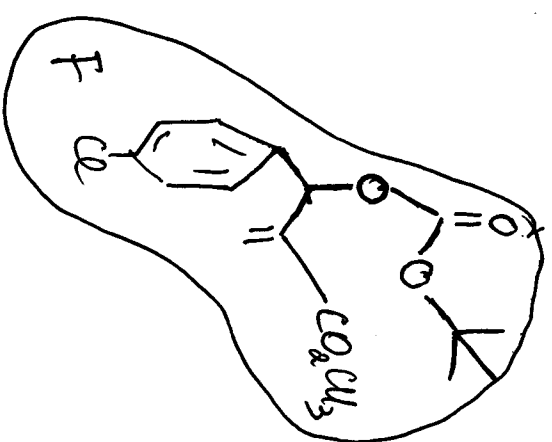
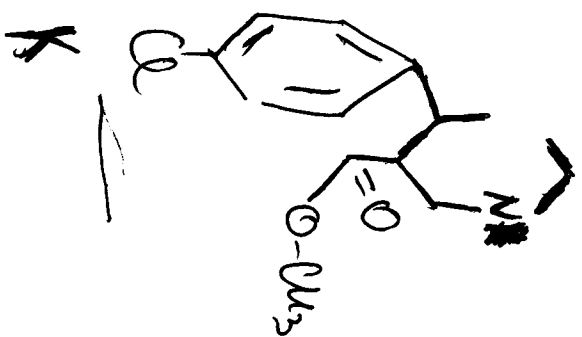
На схеме приведены некоторые реакции соединений металла X в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида X ($\omega(X) = 17,80\%$) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии $LiAlH_4$ образуется золотисто-желтое летучее соединение A (температура плавления 154 °C, $\omega(X) = 28,21\%$), плотность паров которого по воздуху равна 13.45.

Окисление A эквивалентным количеством молекулярного 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.

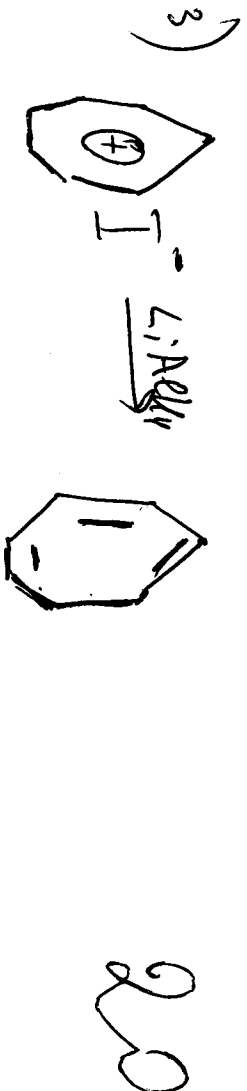
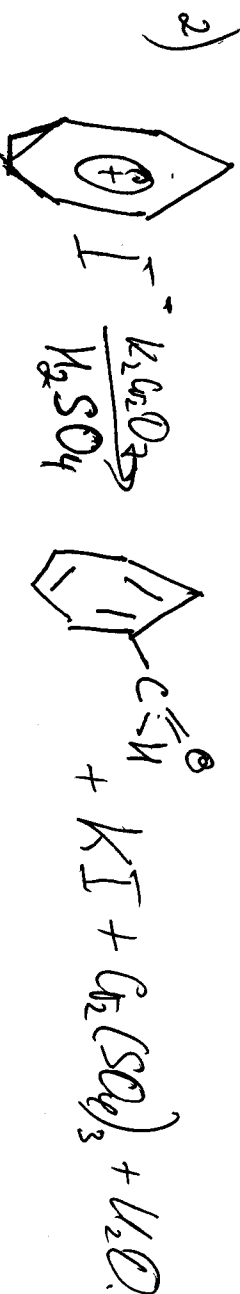
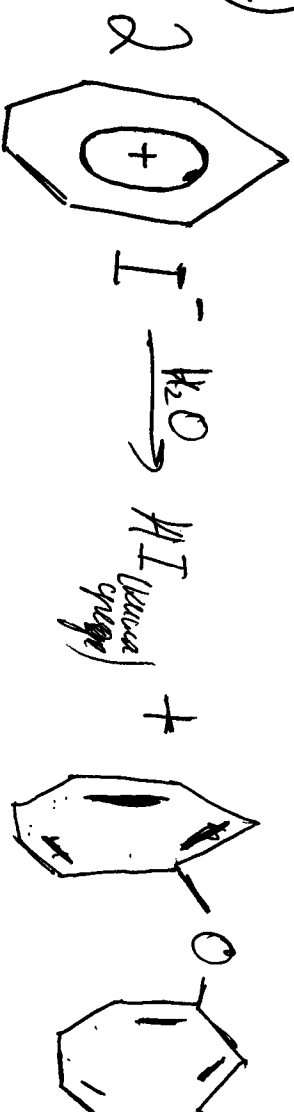
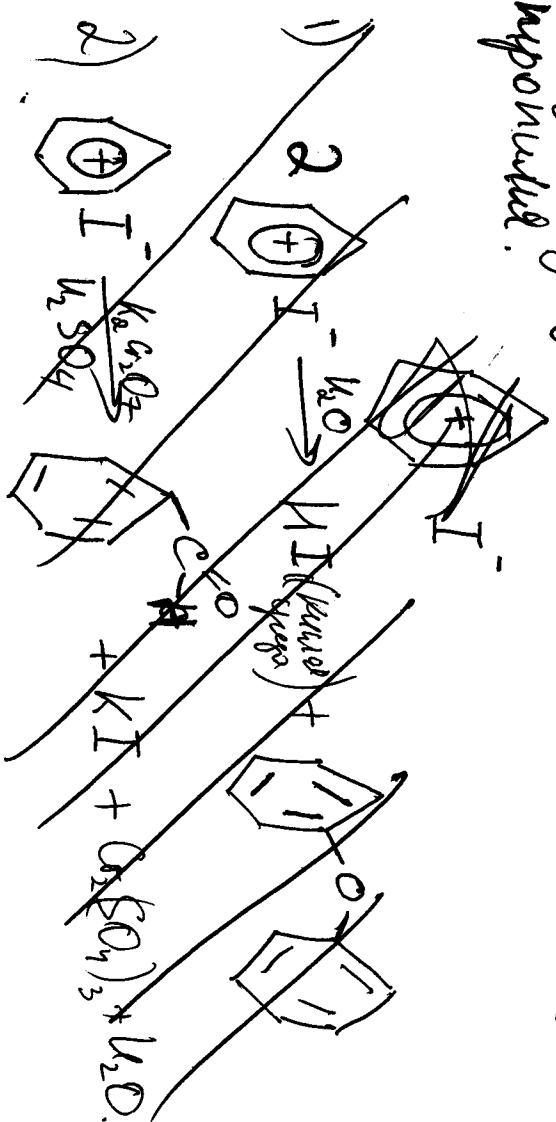
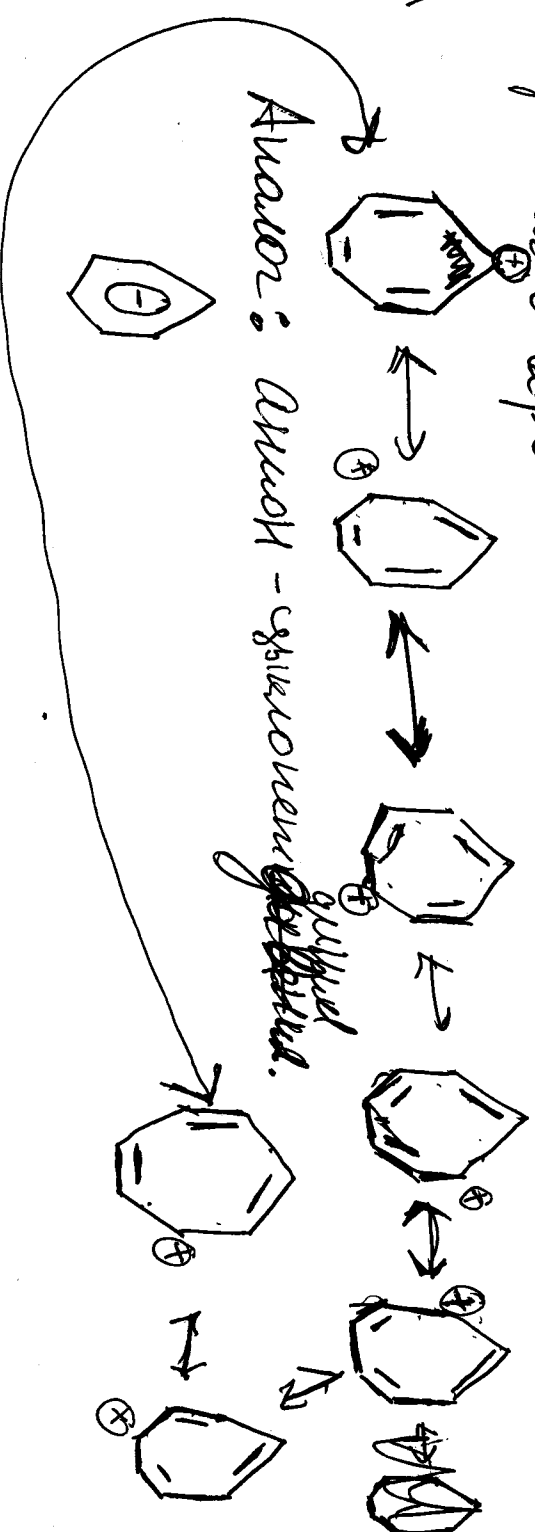
Идентифицируйте соединения A–I, если известно, что вещества A, B, E и F являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления X в соединениях A, B, G? Какова структура соединения A и кратность связи X–X в этом соединении? Ответ аргументируйте. Нарисуйте структуры комплексов B, E и F. Впервые соединение, аналогичное A, было получено в 1890 г Людвигом Мондом из оксида другого металла. Приведите уравнение этой реакции.

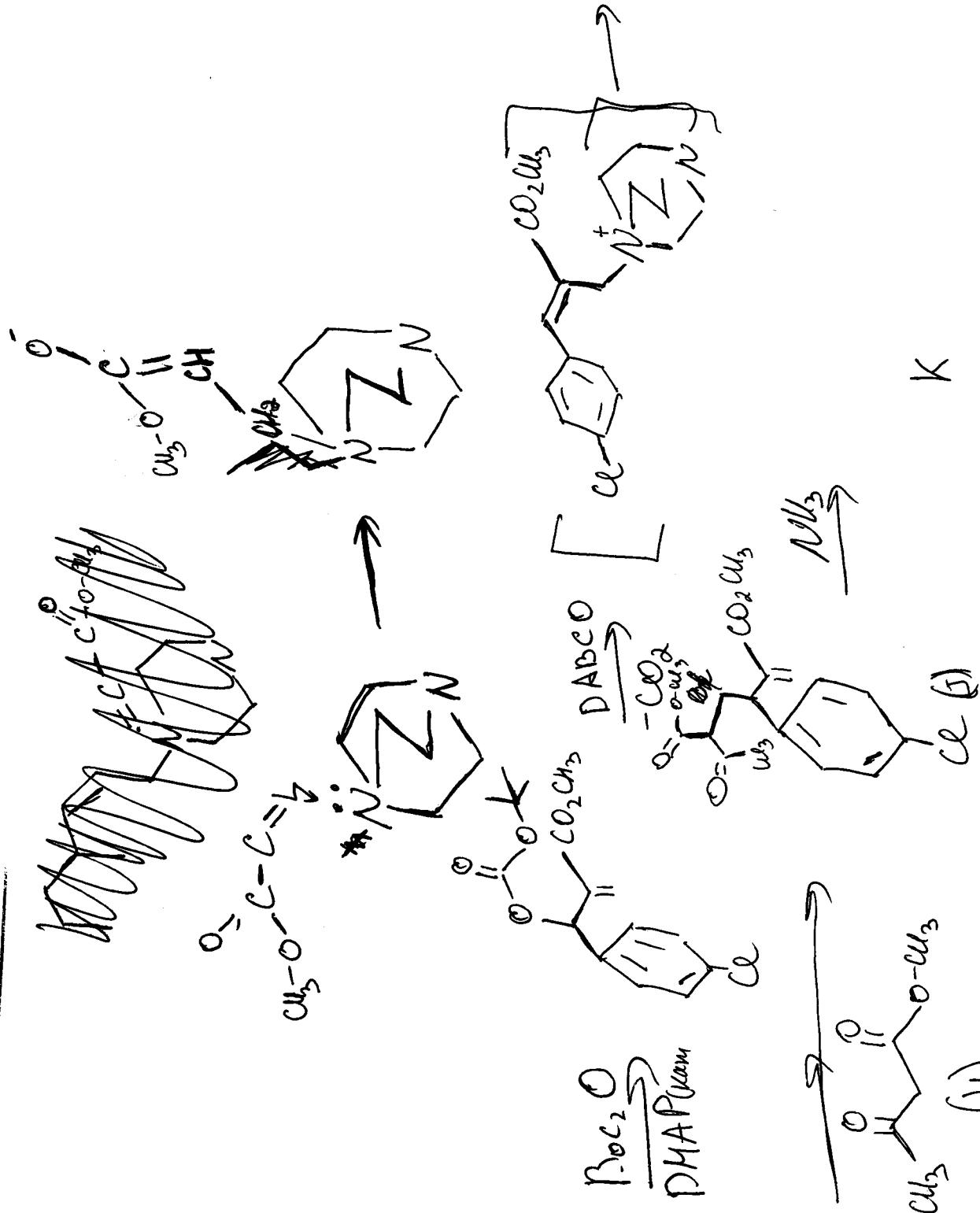




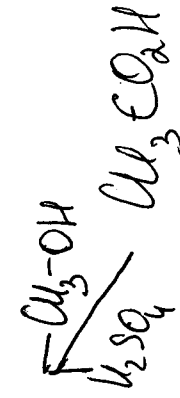
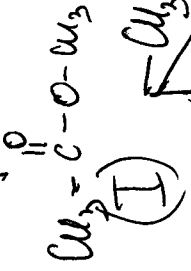
Note: because $w(c) = 91.3\%$, although several populations of H_8 ^{major} ~~to~~ ~~weightage~~ ~~proportion~~ like the majority.

Новое открытие о взаимодействии бенгенов с земными
минералами. Впервые обнаружены их соединения с
HCN-ми в космосе. Впервые получены
бенгеновые $W(O) = \frac{16}{15.1} = 105.1\%$ - соединения. Их состав
бенгенов: $Hf = 2.18\%$ (на основе $W(O)$) по формуле $C_{17}H_{17}I$
бенгеновые - в космосе. Впервые бенгеновые
соединения.

[illegible]

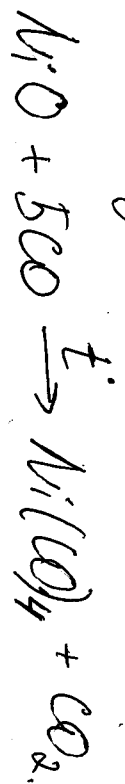


↑ C_2H_5ONa

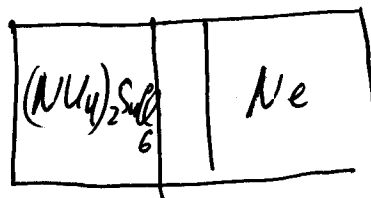
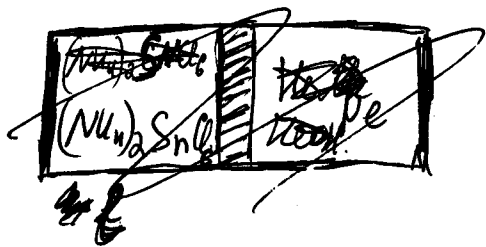


N5

Perb wgem 0 Ni(CO)₄

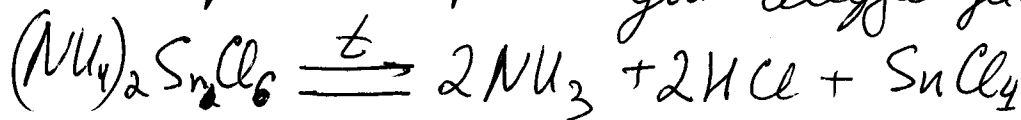


~~Perb~~



При взаимодействии хлорида аммония NH_4Cl и оловянного хлорида SnCl_4 образуется $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$.

При нагревании происходит следующий процесс:



$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{SnCl}_4}$$

$$\ln K_p = -\frac{61066}{T} + 83,32, \text{ где } l - \text{расстояние от левого края}$$

цилиндра до перегородки, тогда в просторе записанного процесса
такие отношения равен $V_e = \pi r^2 l$; Объем, занимаемый
токами: $V_r = \pi R^2 (h-l)$. При равновесии давления на
обеих сторонах перегородки равны: $p_e = p_r \Rightarrow \frac{n_{\text{HCl}} \cdot R \cdot T}{V_e} = \frac{n_r \cdot R \cdot T}{V_r}$,

где n_e здесь n_e , n_r - количество газобразных компонентов слева
справа от перегородки. При 800 K имеем $K_p(800\text{K}) = p(\text{SnCl}_4) \cdot p(\text{NH}_3)^2 \cdot p(\text{HCl})^2$

$$p(\text{HCl})^2 = p(\text{SnCl}_4) \cdot 4 p(\text{SnCl}_4) \\ p(\text{SnCl}_4) (4 p(\text{SnCl}_4)) (2 p(\text{SnCl}_4))^2 = 16 (p(\text{SnCl}_4))^5 \Rightarrow p(\text{SnCl}_4) = \left(\frac{K_p}{16} \right)^{\frac{1}{5}} \Rightarrow n(\text{SnCl}_4) = \frac{p(\text{SnCl}_4) \cdot V_e}{R \cdot T} = \\ = \frac{\left(\frac{K_p}{16} \right)^{\frac{1}{5}} V_e}{R \cdot T}$$

Количество календарной фазы: $n((\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6) - p = 0$ $n((\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6)$
- $n(\text{SnCl}_4)$, количество фазы: $n_r = n(\text{NH}_3) = \frac{V_r \cdot n_e}{V_e} = \frac{V_r}{V_e} \cdot (n(\text{SnCl}_4) + n(\text{NH}_3) + n(\text{HCl}))$

$$= \frac{V_r}{V_e} \cdot 85 n(SnCl_4)$$

$$V_e \text{ 2 mark, } \ln K_p(800K) = \frac{-61066}{800} + 83,32 = 6,9875 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K_p(800K) = e^{6,9875} = 1083,01$$

$$n(SnCl_4) = 8,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_0(SnCl_4)_{2SnCl_6} = \frac{80}{35,5 \cdot 6 + 118,7 + 36} = 0,163 \text{ mol}$$

$$n((VCl_4)_2SnCl_6)_{m8} = 0,163 - 8,23 \cdot 10^{-4} = 0,162 \text{ mol}$$

$$\Delta H^\circ_e = 5 \cdot 823 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{10^{-3} \cdot 5}{7,5} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow m(Ne) = 237 \text{ mol}$$

$$\text{npu } 250K \text{ de } \frac{n_e}{n(Ne)} = \frac{V_e}{V_r} = \frac{e}{h-e}, \quad n_e = 5SnCl_4 = \frac{5 \cdot 823 \cdot 10^{-4}}{R \cdot T} \cdot V_e = \frac{5 \cdot 823 \cdot 10^{-4}}{R \cdot T} \cdot \frac{5 \cdot 823 \cdot 10^{-4}}{7,5} \cdot \frac{1}{e}$$

~~de~~

$$= A \cdot e, \text{ ige } A = \frac{5nR^2}{RT} \cdot \left(\frac{K_p}{16}\right)^{\frac{1}{5}}$$

$$\frac{A \cdot e}{n(Ne)} = \frac{e}{h-e} \Rightarrow n(Ne) \cdot e = A h \cdot e - A e^2 \Rightarrow A e = A h - \Delta H_e \Rightarrow e = \frac{A h - \Delta H_e}{A}$$

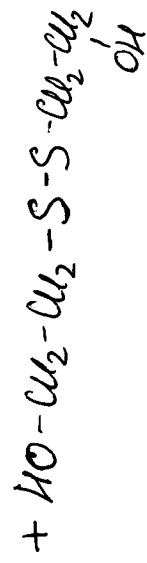
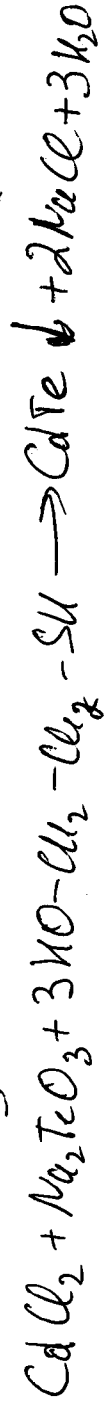
$$\ln K_p = \frac{-61066}{250} + 83,32 = 1,899 \Rightarrow K_p = 6,677$$

$$A = 2,114 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}, \quad e = \frac{2,114 \cdot 10^{-3} \cdot 1 - 1,37 \cdot 10^{-3}}{2,114 \cdot 10^{-3}} = 0,3502 \text{ mol} = 3502 \mu\text{mol}$$

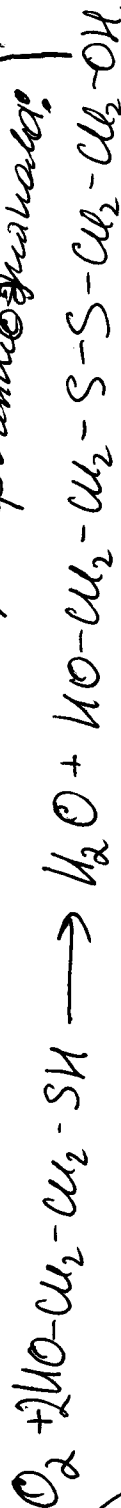
$T = 2$

~~mol~~

8



2) для превращения оксидов. В-первом случае:



3) по формуле $d(60) = 3,53 \text{ нм}$. ✓

4) Очистка от оксидов и поверхностных окислов.

$\frac{S_{70}}{S_{22}} = \left(\frac{d_{70}}{d_{22}} \right)^2 = \left(\frac{3,67}{3,09} \right)^2 = 1,41$, что означает, что количество оксидов уменьшится в $\frac{1,41}{1,69} = 0,83$ раза.

5) По формуле будем определять количество оксидов, которое будет выведено из системы. ✓