



Олимпиада школьников
Санкт-Петербургского университета



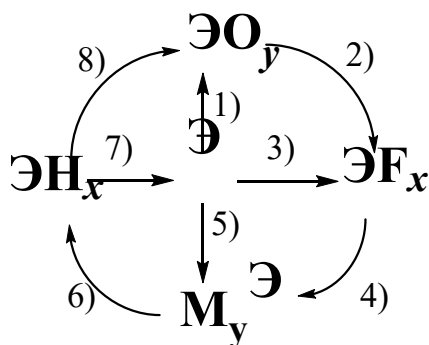
Общеобразовательный предмет «Химия»
Заключительный этап 2024-2025 уч. года

11 класс

Задание № 1. «Определите элемент»

Вариант № 1

На схеме показаны превращения с участием простого вещества элемента Э. Каждой стрелке на схеме отвечает одна реакция (в которой, кроме указанных соединений, могут получаться и другие продукты). Идентифицируйте элемент Э, если его массовая доля в высшем гидриде ЭH_x составляет 94.74%, напишите уравнения протекающих реакций и укажите условия их проведения. Какие элементы могут выступать в качестве М? Ответ поясните. Укажите химический способ получения высокочистого простого вещества элемента Э, напишите уравнение протекающей реакции. Каково наиболее распространенное использование простого вещества элемента Э?



Система оценивания:

№	Критерий	Балл
1	Правильно определенный элемент Э (германий) с проверкой % содержания	1
2	Правильно записанная и уравненная реакция с указанием агрегатного состояния и условий проведения - 2 балла за реакцию (в сумме 16 баллов).	16
3	Неуравненная реакция – минус 0.5 балла, не указаны агрегатные состояния – минус 0.5 балла, не указаны условия – минус 0.5 балла.	-0.5 балла за каждый недочет

4	В качестве М – активные щелочноземельные металлы, образующие силициды (например Mg).	1
5	Указание, что высокочистый германий в промышленности получают термическим разложением германа (с уравнением реакции)	1
6	Наиболее распространенное применение германия – микроэлектроника.	1
	ВСЕГО:	20

Рекомендации по решению: нет

Ответ: Элемент Э – германий. Ему отвечает высшее водородное соединение GeH_4 (герман, массовая доля германия составляет $72.61/(72.61+4*1.008)*100 = 94.74\%$).

№ п/п	Уравнение реакций	Условия их проведения
1	$\text{Ge (тв)} + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{GeO}_2 (\text{тв})$ или $\text{Ge (тв)} + 4 \text{HNO}_3 (\text{конц}) = \text{GeO}_2 (\text{тв}) + 4 \text{NO}_2 (\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	(выше 700 °С)
2	$\text{GeO}_2 (\text{тв}) + 4 \text{HF (конц)} = \text{GeF}_4 (\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$	
3	$\text{Ge (тв)} + 2 \text{F}_2 (\text{г}) = \text{GeF}_4 (\text{г})$	(100 °С, горение во фторе)
4	$\text{GeF}_4 (\text{г}) + 4 \text{Mg (тв, избыток)} = \text{Mg}_2\text{Ge (тв)} + 2 \text{MgF}_2 (\text{тв})$	(500-600 °С)
5	$\text{Ge (тв)} + 2 \text{Mg (тв)} = \text{Mg}_2\text{Ge (тв)}$	(сплавление)
6	$\text{Mg}_2\text{Ge (тв)} + 4 \text{HCl (разб)} = \text{GeH}_4 (\text{г}) + 2 \text{MgCl}_2 (\text{р-р})$	
7	$\text{GeH}_4 (\text{г}) = \text{Ge (тв)} + 2 \text{H}_2 (\text{г})$	(220-350 °С)
8	$\text{GeH}_4 (\text{г}) + 2 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{GeO}_2 (\text{тв}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	(200 °С)

Высокочистый германий получают термическим разложением германа:



Наиболее распространенное применение германия – микроэлектроника.

Использован справочник Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева «Неорганическая химия в реакциях», 2-е изд., перераб. и доп. М.: «Дрофа», 2007. 637 с.

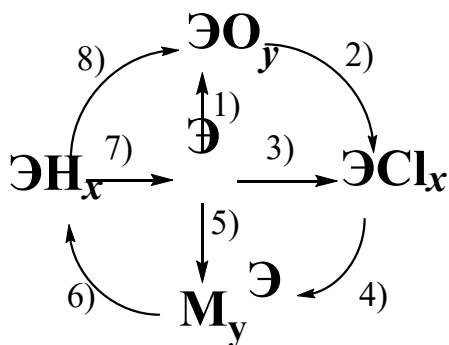
Возможность проверки средствами MOODLE: НЕТ

Проверил: Фамилия И.О.

Задание № 1. «Определите элемент»

Вариант № 2

На схеме показаны превращения с участием простого вещества элемента Э. Каждой стрелке на схеме отвечает одна реакция (в которой, кроме указанных соединений, могут получаться и другие продукты). Идентифицируйте элемент Э, если его массовая доля в высшем оксиде ЭO_y составляет 69.4%, напишите уравнения протекающих реакций и укажите условия их проведения. Какие элементы могут выступать в качестве М? Ответ поясните. Укажите химический способ получения высокочистого простого вещества элемента Э, напишите уравнение протекающей реакции. Каково наиболее распространенное использование простого вещества элемента Э?



Система оценивания:

№	Критерий	Балл
1	Правильно определенный элемент Э (германий) с проверкой % содержания	1
2	Правильно записанная и уравненная реакция с указанием агрегатного состояния и условий проведения - 2 балла за реакцию (в сумме 16 баллов).	16
3	Неуравненная реакция – минус 0.5 балла, не указаны агрегатные состояния – минус 0.5 балла, не указаны условия – минус 0.5 балла.	-0.5 балла за каждый недочет
4	В качестве М – активные щелочноземельные металлы, образующие силициды (например Mg).	1
5	Указание, что высокочистый германий в промышленности получают термическим разложением германа (с уравнением реакции)	1
6	Наиболее распространенное применение германия – микроэлектроника.	1

	ВСЕГО:	20
--	---------------	----

Рекомендации по решению: нет

Ответ: Элемент Э – германий. Ему отвечает высший оксид GeO_2 (массовая доля германия составляет $72.61/(72.61+2 \cdot 15.999) \cdot 100 = 69.4\%$).

Уравнения реакций и условия их проведения:

- 1) $\text{Ge (тв)} + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{GeO}_2 (\text{тв})$ (выше 700°C)
или $\text{Ge (тв)} + 4 \text{HNO}_3 (\text{конц}) = \text{GeO}_2 (\text{тв}) + 4 \text{NO}_2 (\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
- 2) $\text{GeO}_2 (\text{тв}) + 4 \text{HCl} (\text{г}) = \text{GeCl}_4 (\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ ($450\text{--}500^\circ\text{C}$)
- 3) $\text{Ge (тв)} + 2 \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{GeCl}_4 (\text{г})$ ($150\text{--}200^\circ\text{C}$)
- 4) $\text{GeCl}_4 (\text{г}) + 4 \text{Mg (тв, избыток)} = \text{Mg}_2\text{Ge (тв)} + 2 \text{MgCl}_2 (\text{тв})$ ($500\text{--}600^\circ\text{C}$)
- 5) $\text{Ge (тв)} + 2 \text{Mg (тв)} = \text{Mg}_2\text{Ge (тв)}$ (сплавление)
- 6) $\text{Mg}_2\text{Ge (тв)} + 4 \text{HCl (разб)} = \text{GeH}_4 (\text{г}) + 2 \text{MgCl}_2 (\text{р-р})$
- 7) $\text{GeH}_4 (\text{г}) = \text{Ge (тв)} + 2 \text{H}_2 (\text{г})$ ($220\text{--}350^\circ\text{C}$)
- 8) $\text{GeH}_4 (\text{г}) + 2 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{GeO}_2 (\text{тв}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ (200°C)

Высокоочищенный германий получают термическим разложением германа:



Наиболее распространенное применение германия – микроэлектроника.

Использован справочник Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева «Неорганическая химия в реакциях», 2-е изд., перераб. и доп. М.: «Дрофа», 2007. 637 с.

Возможность проверки средствами MOODLE: НЕТ

Проверил: Фамилия И.О.

Задание № 2. «Конвергентный синтез билдинг-блоков»

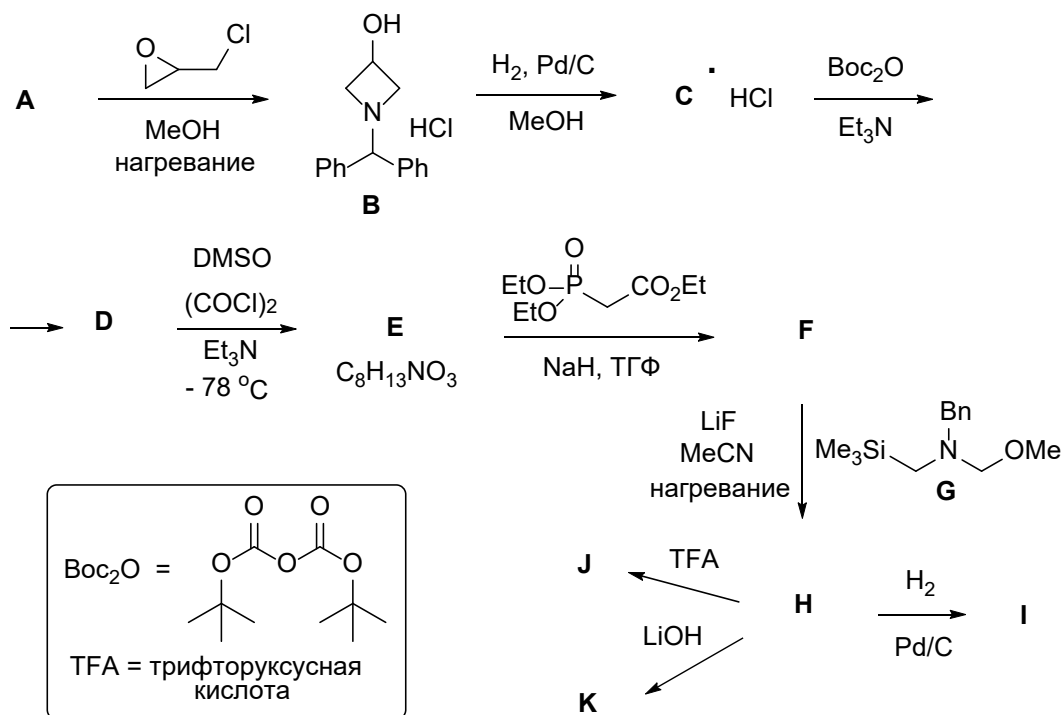
Вариант № 1

Составитель:

Из соединения **Н** можно получить сразу три важных билдинг-блока для дальнейшей независимой модификации молекулярной периферии в трех различных точках. Шестистадийный синтез вещества **Н** начинается с реакции соединения **А** с эпихлоргидрином, приводящей к структуре **В** (в виде гидрохлорида). Известно, что **Е** – циклический кетон; молекулярная масса при переходе от **Е** к **Г** увеличилась на 70 ед.; реагент **Г** в условиях реакции превращается в 1,3-диполь (азометин-илид), легко вступающий в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с кратными связями.

1) Расшифруйте структуры, обозначенные на схеме буквами **А, С-Г, И-К**.

2) Предложите механизм превращения **А**→**В**.



Система оценивания:

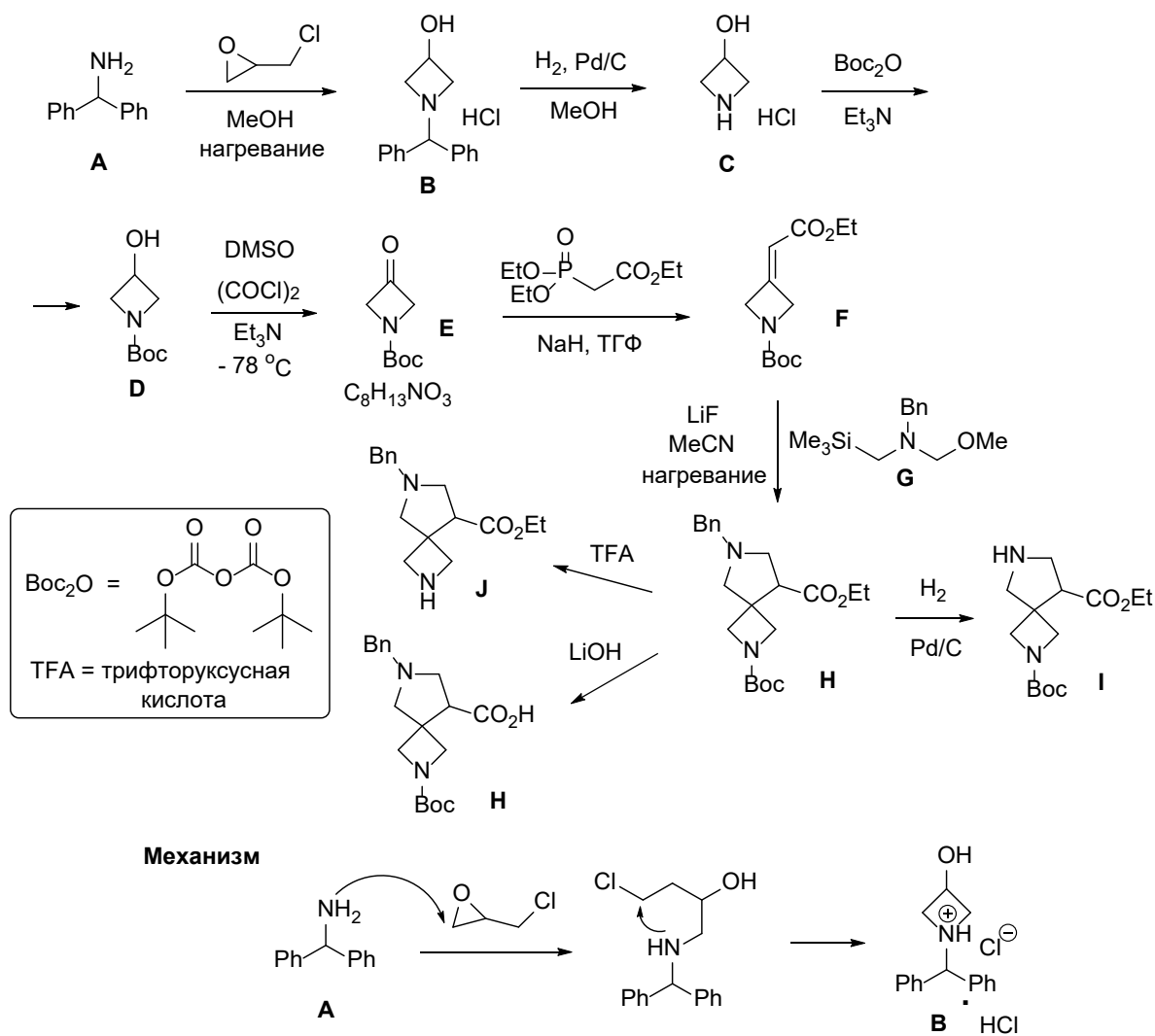
№	Критерий	Балл
1	Структуры А, D	1*
2	Структуры С, Е, F, I, J, К	2*
3	Структура Н	3
4	Механизм превращения А → В	3
ВСЕГО:		20

*За каждую структуру

Рекомендации по решению:

Превращение **D** в **E** – это именная окислительная реакция. Соединение **F** получается с помощью именной реакции олефинирования. На последних стадиях применяется ортогональное удаление защитных групп.

Решение:



Возможность проверки средствами MOODLE: НЕТ

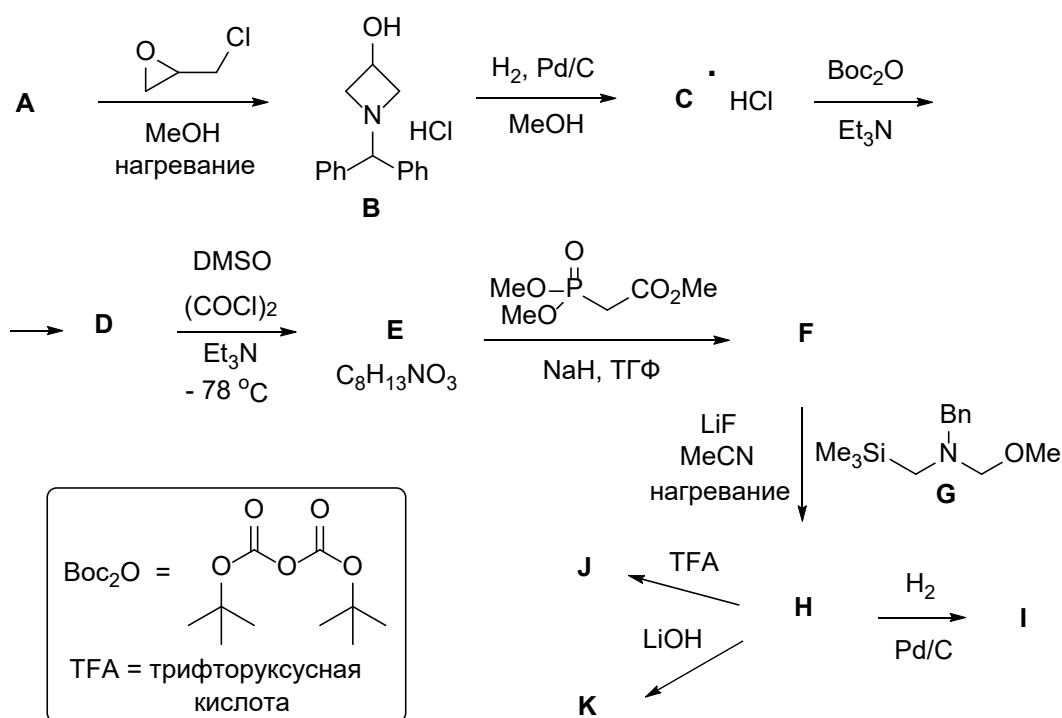
Проверил:

Задание № 2. «Конвергентный синтез билдинг-блоков»

Вариант № 2

Из соединения **Н** можно получить сразу три важных билдинг-блока для дальнейшей независимой модификации молекулярной периферии в трех различных точках. Шестистадийный синтез вещества **Н** начинается с реакции соединения **А** с эпихлоргидрином, приводящей к структуре **В** (в виде гидрохлорида). Известно, что **Е** – циклический кетон; молекулярная масса при переходе от **Е** к **Ф** увеличилась на 56 ед.; реагент **Г** в условиях реакции превращается в 1,3-диполь (азометин-илид), легко вступающий в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с кратными связями.

- 1) Расшифруйте структуры, обозначенные на схеме буквами **А, С-Ф, Н-К**.
- 2) Предложите механизм превращения **А**→**В**.



Система оценивания:

№	Критерий	Балл
1	Структуры А, D	1*
2	Структуры С, Е, F, I, J, К	2*
3	Структура Н	3
4	Механизм превращения А → В	3
ВСЕГО:		20

*За каждую структуру

Рекомендации по решению:

Решение:



Проверил:

Задание № 3. «Природная аминокислота»

Вариант № 1

Составитель:

Водный раствор аминокислоты X не вращает плоскость поляризации света. При обработке этой аминокислоты раствором нитрита натрия и соляной кислотой образуется вещество Y, на нейтрализацию 0.12 г которого расходуется 11,5 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0.1 моль/л.

А) Приведите структурные формулы веществ X и Y и их названия. Какова биологическая роль соединения X?

Б) Предложите способ получения вещества X из любых неорганических веществ.

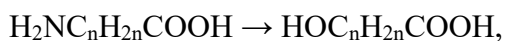
В) Изоэлектрическая точка аминокислоты X pI составляет 7.29, а $pK_a = 4.05$. Определите долю цвиттер-ионов в растворе этой кислоты при физиологическом значении pH крови 7,4

Система оценивания:

№	Критерий	Балл
1	Определение брутто-формулы веществ X и Y	По 2 балла, всего 4 балла
2	Структурные формулы веществ X и Y	По 2 балла, всего 4 балла
3	Названия веществ X и Y	По 1 баллу
4	Биологическая роль вещества X	1 балл
5	Схема синтеза вещества X	7 баллов
6	Определение доли цвиттер-ионов	2 балла
	ВСЕГО:	20 баллов

Рекомендации по решению:

1. Определим брутто-формулу вещества Y. Количество вещества щелочи, израсходованное на титрование, составляет $n = 11,5 \cdot 0,1 / 1000 = 1,15$ ммоль. Тогда молярная масса кислоты $M = 0,12 \cdot 1000 / 1,15 = 104$ г/моль. При взаимодействии аминокислот с подкисленным раствором нитрита натрия могут образовываться гидроксикислоты или нитрозосоединения. Если предположить, что в данном случае происходила трансформация аминогруппы в гидроксигруппу:



То $n = 3$

Поскольку раствор вещества не вращает плоскость поляризации света, оно не является оптически активным (не содержит асимметрического атома углерода).

Y – гамма-гидроксимасляная кислота, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$

X – гамма-аминомасляная кислота, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$, тормозной нейромедиатор ЦНС млекопитающих

Доля цвиттер-иона при $\text{pH} = 7,4$ составляет 98% (принимается и ответ 100%)

Возможность проверки средствами MOODLE: НЕТ

Проверил:

Задание № 4. «Углеводород»

Вариант № 1

Циклический углеводород X содержит 90.9 % углерода по массе и при комнатной температуре существует в виде димера X_2 . Нагревание X_2 при температуре более 170 °C приводит к образованию мономера X, который затем медленно димеризуется. Углеводород X применяется для получения целого класса металлоорганических соединений. Синтез одного такого соединения Y приведен ниже. В атмосфере азота к раствору X в диметиловом эфире был добавлен твердый едкий натр при интенсивном перемешивании, что привело к образованию соединения M. Через 15 минут к полученному раствору добавили раствор хлорида железа(II) в диметилсульфоксиде и оставили перемешиваться ещё на 15 минут. К полученной реакционной смеси, имеющей тёмную окраску, добавили лёд и концентрированную соляную кислоту. Выпавший жёлтый осадок отфильтровали, промыли водой и просушили.

- 1) Напишите структурные формулы X, X_2 , M и Y.
- 2) Через сколько часов 10% свежеполученного углеводорода X димеризуется при температуре 25 °C? Порядок реакции димеризации равен двум, а константа скорости составляет $8 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с) при данной температуре. Интегральное кинетическое уравнение для реакции второго порядка имеет вид $C(t) = \frac{1}{kt + \frac{1}{C_0}}$, где $C(t)$ - концентрация через время t после начала реакции, C_0 - начальная концентрация. Плотность жидкого углеводорода X составляет 0.8 г/мл. Изменением плотности при реакции димеризации на 10% можно пренебречь.
- 3) Приведите структурные формулы продуктов реакции Y с а) хлорангидридом уксусной кислоты (в присутствии хлорида алюминия), б) бромпентаном (в присутствии бромидов алюминия) и в) третбутиллитием

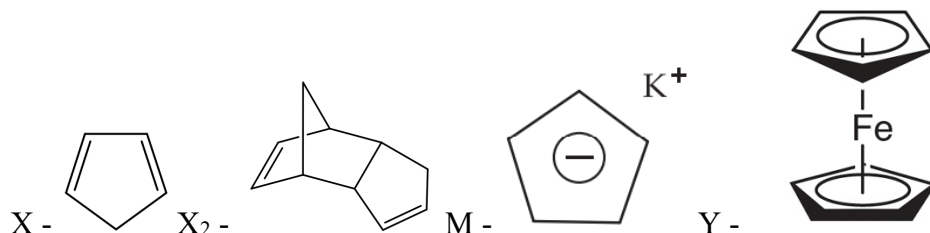
Система оценивания:

№	Критерий	Балл
1	Структурные формулы X, X_2 , M и Y по 2.5 балла за соединение (Если указаны брутто-формулы – по 1 баллу)	10
2	Время протекания реакции димеризации на 10% (Если ответ в секундах правильный, но не переведен в часы – 3 балла)	4
3	Структурные формулы продуктов реакции Y с хлорангидридом уксусной кислоты (в присутствии хлорида алюминия), бромпентаном (в присутствии бромидов алюминия) и третбутиллитием – по 2 балла за структурную формулу	6

	(0 баллов, если не указана структурная формула)	
	ВСЕГО:	20

Рекомендации по решению:

- 1) Углеводород X содержит 90.9 % углерода по массе, что позволяет определить брутто-формулу X C_5H_6 . X- цикlopентадиен



- 2) Найдём концентрацию чистого цикlopентадиена исходя из плотности и молярной массы. Возьмем 1 л цикlopентадиена.

$$m = 0.9 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 900 \text{ г}$$

$$n = 900 \text{ г} / 66 \text{ г/моль} = 13,64 \text{ моль}$$

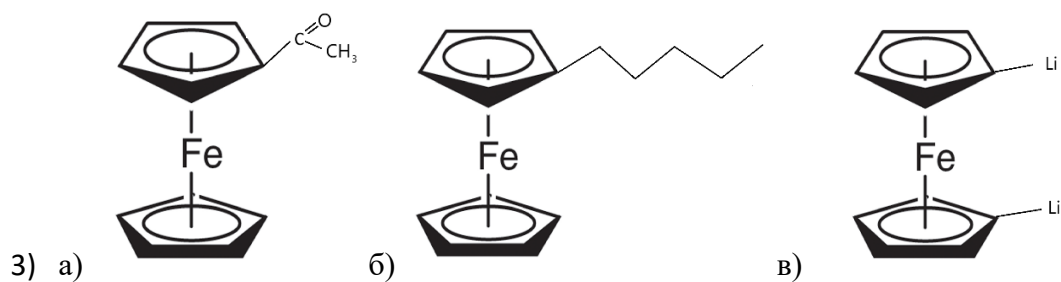
$$C = 13,6 \text{ моль} / 1 \text{ л} = 13,64 \text{ моль/л}$$

$$\text{Таким образом } C_0 = 13,64 \text{ моль/л}$$

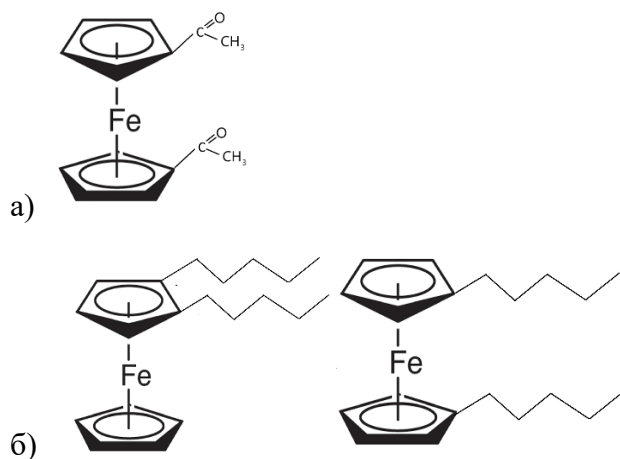
$$90\% \text{ димеризовалось, значит } C(t) = 0,9C_0 = 12,28 \text{ моль/л. } k = 8 \cdot 10^{-7} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$$

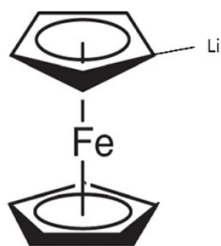
$$\text{Подставив в уравнение } C(t) = \frac{1}{kt + \frac{1}{C_0}} \text{ значения } C(t), C_0 \text{ и } k \text{ найдём время. } t = 10182 \text{ с} =$$

$$2,82 \text{ ч}$$



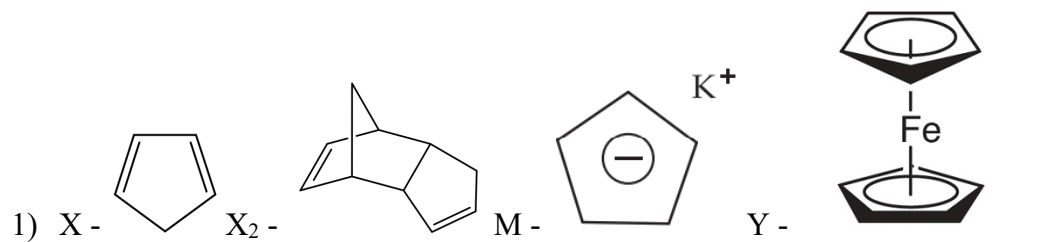
Альтернативные продукты реакции, которые также засчитываются за правильный ответ:



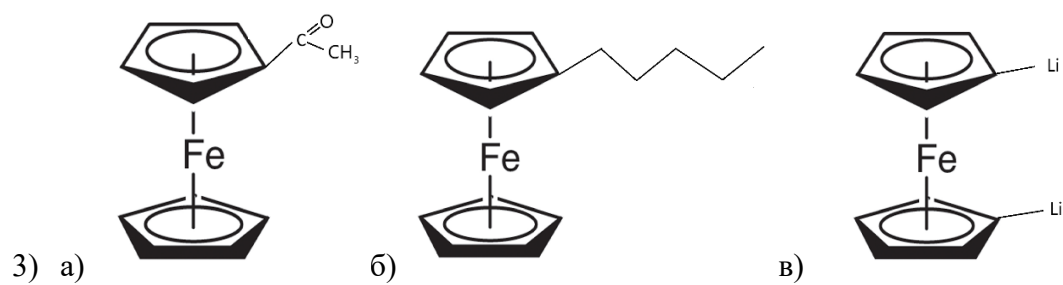


в)

Ответ:



2) 2,82 ч

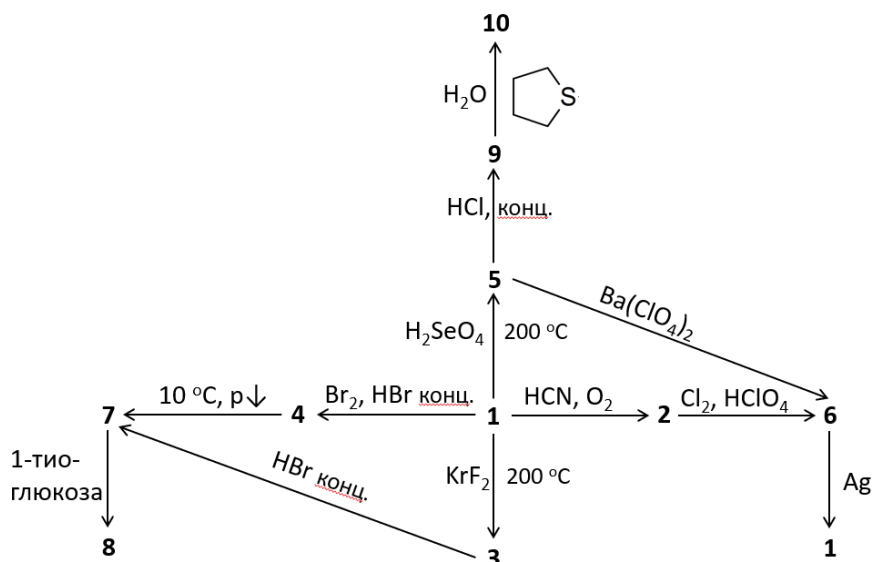


Возможность проверки средствами MOODLE: НЕТ

Проверил: Фамилия И.О.

Задание № 5. «Элемент X»

Вариант № 1



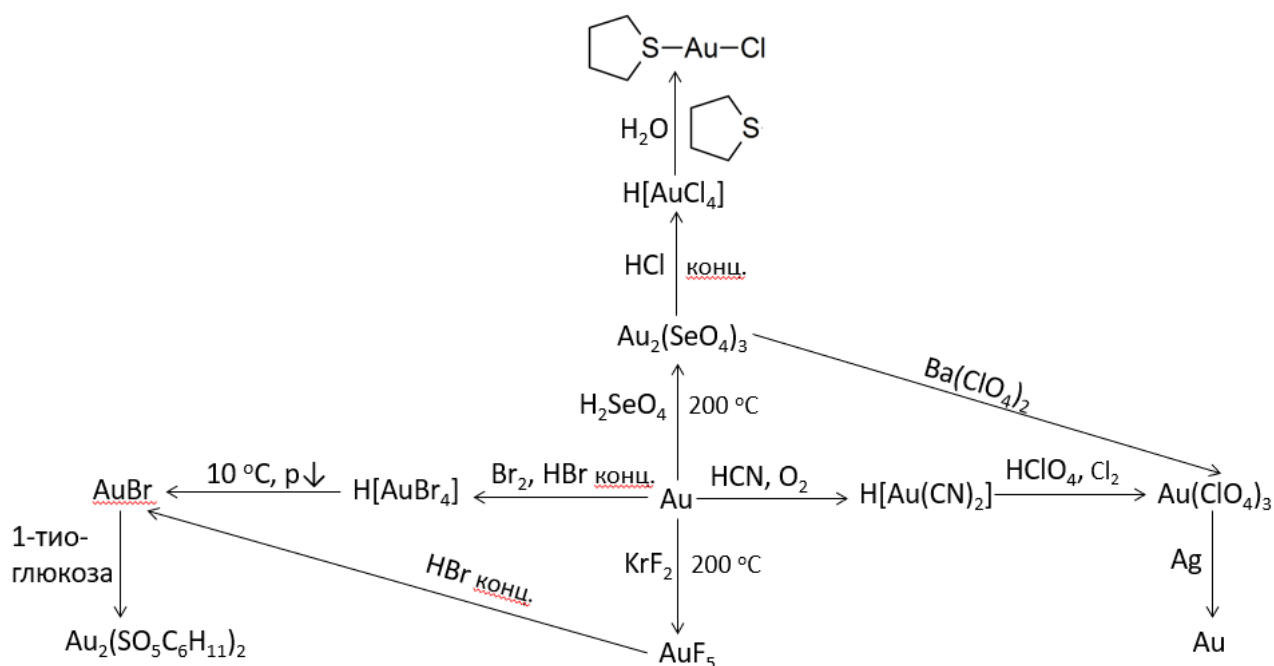
Приведена схема превращений веществ, в состав которых входит один и тот же элемент **X**, способный проявлять пять степеней окисления в соединениях, в том числе и отрицательную (которая встречается крайне редко). В водных растворах сольватированная форма данного элемента не является устойчивой, так как окисляет воду, однако комплексные частицы, содержащие этот элемент могут быть устойчивы в водных растворах. Известно, что вещество **1** является простым, а вещество **8** является комплексным соединением, которое существует в водных растворах в виде координационного полимера и активно применяется в качестве препарата против ревматоидного артрита, а массовая доля элемента **X** в соединении **8** составляет 50,255 %.

- 1) Определите элемент **X**, вещества **1** – **10**. Приведите структурную формулы веществ **8** и **10**.
- 2) Напишите уравнения реакций, отражённых на схеме.

Система оценивания:

№	Критерий	Балл
1	За правильно определенный элемент X с подтвержденными расчетами по массовой доле – 1 балл За правильно определенные вещества 1 – 9 по 1 баллу	11
2	0,5 баллов за каждое уравнение реакции (10 шт), кроме 7-8 и 9-10	5
3	1 балл за реакции 7-8 и 9-10	2
4	За правильно составленные структурные формулы веществ 8 и 10 по 1 баллу за каждую	2
ВСЕГО:		20

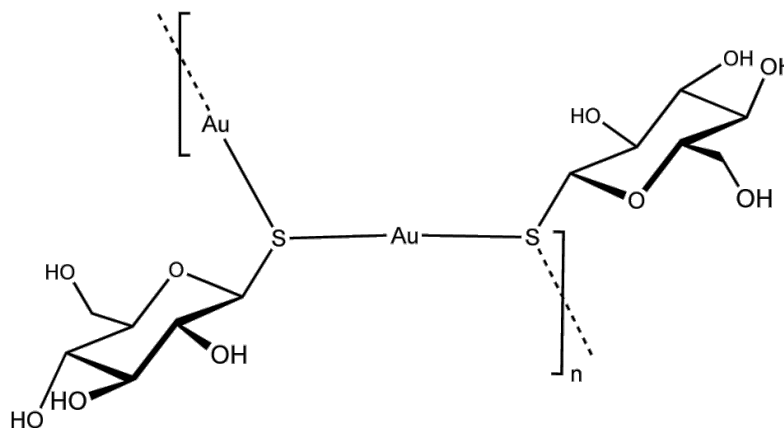
Рекомендации по решению:



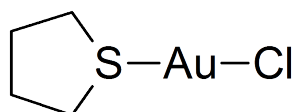
X, 1 – Au, **2** – H[Au(CN)₂], **3** – AuF₅, **4** – H[AuBr₄], **5** – Au₂(SeO₄)₃, **6** – Au(ClO₄)₃, **7** – AuBr, **8** – Au₂(SO₅C₆H₁₁)₂ (засчитывать можно как запись мономера, так и полимера), **9** – H[AuCl₄], **10** – AuCl(C₄H₈S)

Структурные формулы:

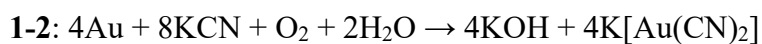
Вещество **8**: (в уравнениях и формуле допустима запись мономера)

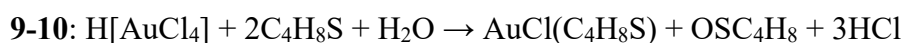
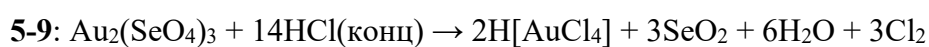
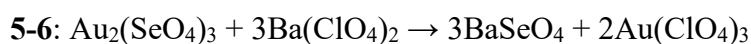
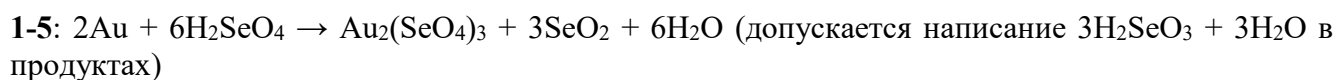
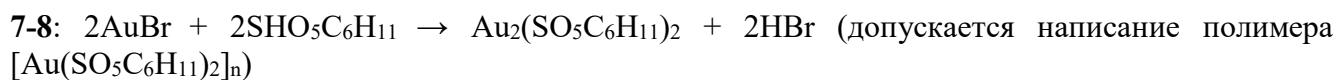
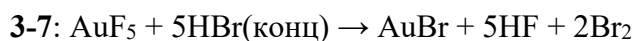
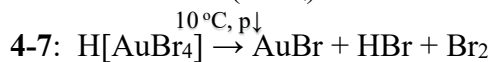
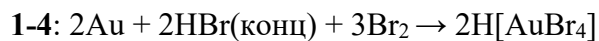
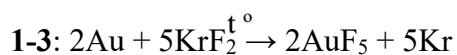
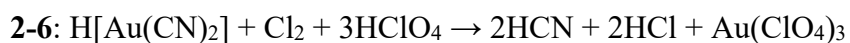


Вещество **10**:



Уравнения:





Возможность проверки средствами MOODLE: НЕТ

Проверил: Фамилия И.О.