

Шифр:

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА  
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ  
2015–2016**

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

**ХИМИЯ (8 КЛАСС)**

Город, в котором проводится Олимпиада \_\_\_\_\_

Дата \_\_\_\_\_

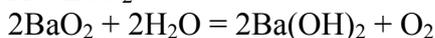
\*\*\*\*\*

**Заключительный этап  
8 класс. Вариант X**

1. Один грамм твердого бинарного вещества А, содержащего 18,93% кислорода по массе, полностью растворили в 100 мл горячей дистиллированной воды. Рассчитайте массу воды в полученном растворе после удаления образовавшегося газа и мольную долю растворенного вещества. В какой цвет окрасится лакмус в полученном растворе?

**(20 баллов)**

А – ВаО<sub>2</sub>.



$m(\text{H}_2\text{O}) = 99,9 \text{ г.}$

$x(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,001$

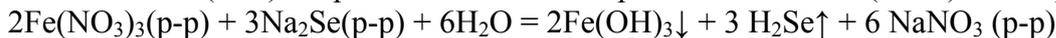
Среда щелочная, лакмус окрасится в синий цвет.

2. Слили водные растворы двух неорганических соединений, при этом выпал осадок и выделился газ. Приведите примеры трех реакций, в которых масса выпавшего осадка была бы меньше массы выделившегося газа. Осадки и газы в реакциях не должны повторяться.

**(20 баллов)**



На один моль (78 г) гидроксида алюминия приходится 3 моль (132 г) газообразного СО<sub>2</sub>.



3. Смесь металла X и оксида металла Y полностью растворяется в серной кислоте. При растворении исходной смеси в избытке воды, смесь растворяется лишь частично, причем часть оксида металла Y переходит в раствор, а часть остается в нерастворимом виде. Предложите возможный качественный состав смеси. Каковы массовые доли компонентов в исходной смеси, если количество металла X в два раза меньше количества оксида металла Y?

**(30 баллов)**

Возможный вариант ответа: X – Na, Y – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\omega(\text{Na})=0,101$ ,  $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)=0,899$

4. Смесь трех газов с плотностью по водороду 18,375 пропустили через воду, в результате объем непоглощенной смеси уменьшился в два раза, а ее плотность по водороду составила 18,5. Оставшуюся смесь пропустили через раствор щелочи, в результате объем еще сократился в двое. Установите качественный и количественный (в % по объему) состав исходной газовой смеси. Известно, что в состав исходной смеси входили два оксида и одно водородное соединение.

**(30 баллов)**

HCl (50%)

CO<sub>2</sub> (25%)

NO (25%)

Шифр:

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА  
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ  
2015–2016**

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

**ХИМИЯ (9 КЛАСС)**

Город, в котором проводится Олимпиада \_\_\_\_\_

Дата \_\_\_\_\_

\*\*\*\*\*

**9 класс. Вариант X.**

1. При прокаливании без доступа воздуха дигидрата нитрата металла X, содержащего 9,97% воды по массе, выделяется смесь газов, при охлаждении которой образуется раствор азотной кислоты и избыточное количество одного из газов. Установите металл X. Предложите формулу соли, чтобы при прокаливании этой соли в смеси с исходным нитратом образовывались газы, при охлаждении которых получался только раствор азотной кислоты.

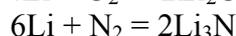
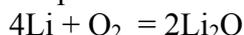
**(20 баллов)**

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Металл X – ртуть. Так как при прокаливании выделяется лишний кислород, то нужно добавить нитрат, образующей избыточное количество  $\text{NO}_2$ . Например,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .

2. В вакуумных системах для удаления остаточных количеств воздуха иногда используются геттеры (вещества, химически реагирующие с остаточными газами с образованием нелетучих продуктов). Предложите вещества, которые могли бы служить геттерами и напишите уравнения реакций, протекающих при их использовании. В чем заключается основной недостаток использования геттер для создания высокого вакуума?

**(25 баллов)**

В продуктах реакции должны присутствовать только твердые вещества. Основные компоненты воздуха – азот, кислород и углекислый газ – должны реагировать с образованием нелетучих продуктов – оксидов и нитридов. Этого можно достичь, используя активные металлы, реагирующие при небольшом нагревании и с кислородом и с азотом – например, литий, магний и барий.



Углекислый газ будет поглощаться оксидом лития



Основным недостатком использования геттер является то, что они не могут удалить благородные газы (наиболее распространенный - аргон, содержание которого в атмосфере около 1% ), что принципиально не позволяет достичь сверхвысокого вакуума.

Недостатками геттер также являются однократность их использования и относительно высокая стоимость.

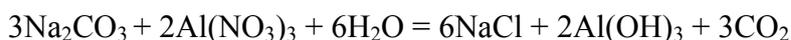
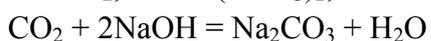
### 3. «Собачья пещера»

В Италии, недалеко от города Неаполь имеется получившая широкую известность пещера под названием «Собачья пещера». Своё название она получила благодаря загадочной особенности: собаки и мелкие звери, забредшие в эту пещеру, через некоторое время умирали, в то время как стоячий или медленно перемещающийся человек мог находиться в ней без всяких последствий. Как выяснилось, причиной смерти животных являлся газ X, который имеет плотность по воздуху 1.5. Если газ X пропустить над щелочью, а полученное твердое вещество добавить в раствор нитрата некоторого металла, выпадает осадок, который при термическом разложении теряет 34,62% массы. Образование газа X в пещере происходит в результате постепенного разложения хорошо растворимой в воде соли Y, с образованием практически нерастворимой в воде соли Z и воды. При действии на Z избытка раствора фтороводородной кислоты выделяется также газ X, а в растворе остается нерастворимый осадок, масса которого на 22% меньше чем масса исходной соли Z.

Определите формулы веществ X, Y, Z, запишите уравнения всех реакций. Почему, по вашему мнению, газ X в пещере не опасен для стоячего человека? Откуда в пещере берется соль Y и что образуется в пещерах из соли Z?

**(25 баллов)**

X - CO<sub>2</sub>, Y - Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Z - CaCO<sub>3</sub>

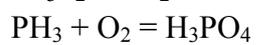
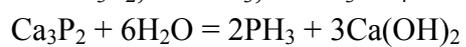
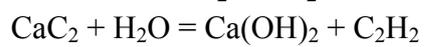
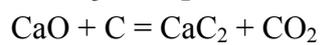


Как было указано в задаче CO<sub>2</sub> в 1.5 раза тяжелее воздуха и следовательно находится внизу пещеры, поэтому стоячий или медленно идущий (чтобы не перемешать газы) человек дышит более легким воздухом, в то время как животные задыхаются в нижнем слое CO<sub>2</sub>. Гидрокарбонат поступает в пещеру в виде раствора с подземной водой, который при разложении до карбоната образует сталактиты и сталагмиты.

### 4. «Технический ацетилен»

Получение ацетилена (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) для сварки раньше часто проводили с использованием карбида кальция, который получали из известняка и угля. Полученный таким образом технический карбид содержал в себе примеси из-за которых получаемый в результате взаимодействия карбида с водой ацетилен приобретал неприятный запах и становился опасным для здоровья. Одна из таких примесей X при взаимодействии с водой дает дурно пахнущий газ Y, который горит на воздухе с образованием гидроксида элемента Z. Определите формулу вещества X, если известно, что 1 моль X реагирует с избытком воды с образованием 67,2 литров газа Y при нормальных условиях, а массовая доля элемента Z в Y составляет 91,18%. Запишите уравнение реакций получения ацетилена и карбида кальция из известняка и угля и уравнения реакций образования Y и гидроксида элемента Z. Какова возможная причина образования примеси X в техническом карбиде кальция?

**(30 баллов)**



Причина образования примесей – грязный карбонат кальция (содержит примеси фосфора).

Шифр:

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА  
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ  
2015–2016**

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

**ХИМИЯ (10 КЛАСС)**

Город, в котором проводится Олимпиада \_\_\_\_\_

Дата \_\_\_\_\_

\*\*\*\*\*

**10 класс. Вариант X**

1. Решите кроссворд

	<sup>1</sup> К		<sup>2</sup> П			<sup>3</sup> О			<sup>4</sup> Г	
<sup>1</sup> Р	А	Ц	Е	М	И	З	А	Ц	И	Я
	Т		Р			О			Д	
<sup>2</sup> Г	А	Л	О	Г	Е	Н			Р	
	Л		К						О	
	<sup>3</sup> И	Н	С	У	<sup>5</sup> Л	И	<sup>6</sup> Н		Ф	
	З		И		Е		И		О	
	А		Д		Й		Т		С	
	Т				Ц		Р		Ф	
<sup>4</sup> Б	О	Р	О	С	И	Л	И	К	А	Т
	Р				Н		Т		Т	

По горизонтали:

1. Процесс превращения одного оптического изомера в смесь, содержащую более одного такого изомера.
2. Элемент, рождающий соль.
3. Гормон пептидной природы, применяющийся при лечении диабета.

4. Стекло, созданное Шоттом в 1987 году, использующееся в химических и медицинских лабораториях. Содержит два элемента, обладающих диагональным сходством.

По вертикали

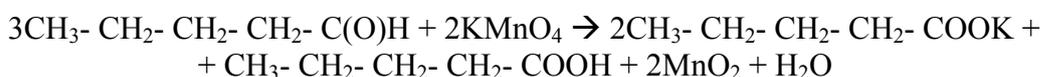
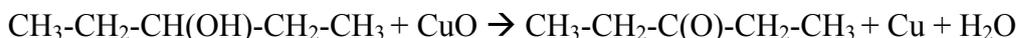
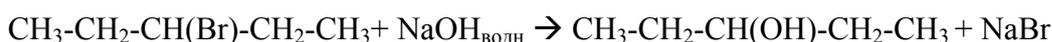
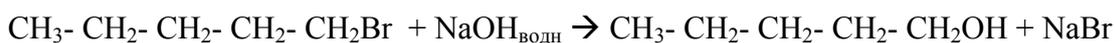
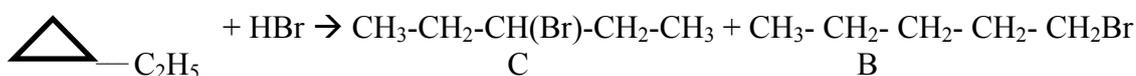
1. Вещество, ускоряющее химическую реакцию.
2. Название бинарных соединений кислорода
3. Аллотропная модификация кислорода
4. Название соли, содержащей фосфор.
5. «Белая» незаменимая аминокислота.
6. Название соли, используемой в кулинарии.

**(20 баллов)**

2. Углеводород А обработали бромоводородом. В результате образовалась смесь двух изомеров В и С (причем одного из изомеров оказалось гораздо больше, чем второго). Если В последовательно обработать водным раствором щелочи, а затем оксидом меди (II) при нагревании, то образуется соединение D, способное обесцветить водный раствор перманганата калия. Изомер С после аналогичных превращений образует вещество Е симметричного строения, содержащее 69,77 % углерода по массе и не обесцвечивающего бромную воду. Установите структурные формулы зашифрованных веществ и напишите уравнения описанных реакций. Какого из изомеров (В или С) оказалось больше? Ответ аргументируйте.

**(30 баллов)**

А - этилциклогексан



Изомера С образуется гораздо больше, потому что реакция присоединения HBr к этилциклопропану идет по правилу Марковникова, т.е. через образование наиболее устойчивого карб-катиона.

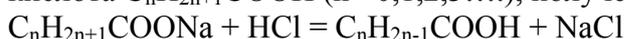
3. 0,255 г натриевой соли неизвестной предельной одноосновной карбоновой кислоты растворили в небольшом количестве одномолярной соляной кислоты, а затем общий объем полученного раствора довели до 200 мл дистиллированной водой. Для титрования раствора взяли шесть аликвот объемом 10 мл. Аликвоты оттитровали 0,1 молярным раствором гидроксида натрия: три аликвоты были оттитрованы с использованием индикатора фенолфталеин, а другие три аликвоты – с использованием индикатора

метилоранж. Результаты титрования (объем 0,1М NaOH, пошедший на титрование, мл) приведены в таблице. Определите формулу соли карбоновой кислоты.

Индикатор	$V_1(\text{NaOH})$	$V_2(\text{NaOH})$	$V_3(\text{NaOH})$
фенолфталеин	5,1	5,1	4,8
метилоранж	3,1	3,2	3,2

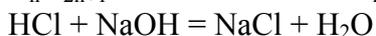
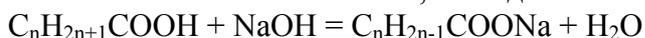
(30 баллов)

Из результатов титрования можно сделать вывод, что титруемый раствор состоит из смеси слабой и сильной кислоты. Слабая кислота – неизвестная одноосновная карбоновая кислота  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  ( $n=0,1,2,3\dots$ ), полученная из соответствующей соли:



Сильная кислота- избыток HCl.

pH перехода индикатора метилоранж составляет 3-5, а фенолфталеина 8-10, поэтому титрование с индикатором метилоранж показывает количество NaOH, пошедшего на титрование только сильной кислоты, а титрование с индикатором фенолфталеин показывает количество NaOH, пошедшего на титрование сильной и слабой кислоты.



Для расчётов титрования используют закон эквивалентов:

$N_1V_1 = N_2V_2$ , где  $N_1$  – нормальная концентрация титруемого раствора,  $V_1$  – объем аликвоты,  $N_2$  – нормальная концентрация титранта,  $V_2$  – объем титранта, пошедший на титрования.

Т.к. все титруемые кислоты – одноосновные, а титрант – однокислотный NaOH, то все нормальные концентрации равны молярным концентрациям:

$$C(\text{кислоты}) = C_{\text{NaOH}} V_{\text{ср. NaOH}} / V_{\text{аликв}}, V_{\text{ср. NaOH}} = (V_{1\text{NaOH}} + V_{2\text{NaOH}} + V_{3\text{NaOH}}) / 3$$

Содержание кислоты в 200-мл колбе равно:

$$n(\text{кислоты}) = 0,2\text{л} * C_{\text{NaOH}} V_{\text{ср. NaOH}} / V_{\text{аликв}}$$

Таким образом, в 200-мл колбе содержится:

$$v(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH} + \text{HCl}) = 0,2\text{л} * 0,1\text{моль/л} * 5\text{мл} / 10\text{мл} = 0,01\text{ моль}$$

$$v(\text{HCl}) = 0,2\text{л} * 0,1\text{моль/л} * 3,17\text{мл} / 10\text{мл} = 0,00634\text{ моль}$$

$$v(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}) = 0,01\text{ моль} - 0,00634\text{ моль} = 0,00366\text{ моль}$$

$$v(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONa}) = v(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}) = 0,00366\text{ моль}$$

$$\mu(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONa}) = m(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONa}) / v(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONa}) = 0,255\text{г} / 0,00366\text{ моль} = 69,6\text{ г/моль}$$

$$\text{Составим уравнение: } 12n + 2n + 1 + 12 + 16 * 2 + 23 = 69,6$$

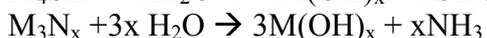
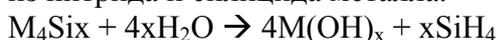
$$n \approx 0$$

Таким образом, неизвестная соль – формиат натрия  $\text{HCOONa}$ .

4. Смесь двух солей одного металла, содержащую 79,31% металла по массе, растворили в горячей воде. В результате выделилась газовая смесь с плотностью по водороду 12,25. Если аналогичную по массе смесь растворить в соляной кислоте, то объем выделившегося газа окажется в 2 раза меньше. Установите качественный и количественный (в % по массе) состав исходной смеси.

(20 баллов)

Один из газов – аммиак, т.к. он не выделяется при обработке смеси соляной кислотой. Зная молярную массу смеси (24,5 г/моль) и то, что газов одинаковое количество (т.к. объем уменьшается в 2 раза), находим второй газ – силан. Следовательно смесь солей состояла из нитрида и силицида металла.



Так как количества газов равны, то равны и количества солей. Зная массовую долю металла в смеси можно установить металл. Это натрий.  
Следовательно  $\omega(\text{Na}_3\text{N}) = 40,89\%$ ,  $\omega(\text{Na}_4\text{Si}) = 59,11\%$

Шифр:

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА  
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ  
2015–2016**

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

**ХИМИЯ (11 КЛАСС)**

Город, в котором проводится Олимпиада \_\_\_\_\_

Дата \_\_\_\_\_

\*\*\*\*\*

**11 класс. Вариант X**

1. Для получения бензилбромида толуол (0.1 моль) кипятили с бромом (0.11 моль) в  $CCl_4$  при облучении мощной лампой накаливания (зачем нужна лампа?). После обработки реакционной смеси и отгонки растворителя было получено 15.5 г остатка, представляющего собой смесь желаемого бромида и вещества **A** в соотношении 4 к 1. По данным масс-спектра мол. масса побочного продукта равна 250. Рассчитайте выход бензилбромида!

Бензилбромид может быть также получен в две стадии из этилового эфира бензойной кислоты. Какова структура промежуточного соединения **B** и какие реакции следует использовать?

Известно, что при гидролизе вещества **A** образуется соединение **C**, которое при взаимодействии с соединением **D** (получающимся в одну стадию из бензилбромида) и последующей обработке кислотой дает стильбен (**E**).

Какие условия и реагенты нужно использовать для получения дибензилмалонового эфира (**F**) из бензилбромида?

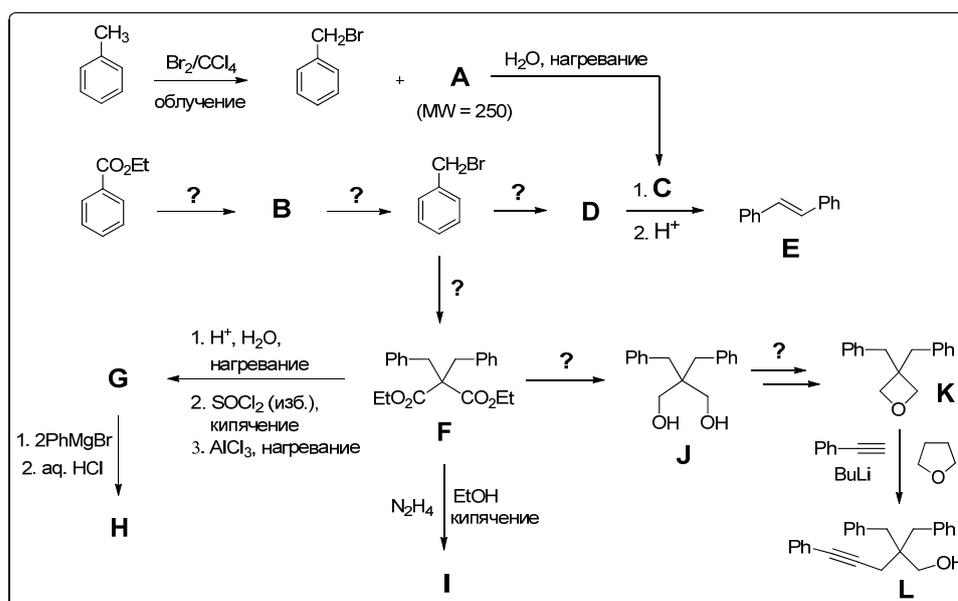
В результате трехстадийного синтеза из **F** получают соединение **G**, которое при обработке двумя эквивалентами фенилмагний бромида и последующем подкислении дает соединение **H**.

Кипячение соединения **F** с гидразином в этаноле приводит к образованию вещества **I**.

1,3-Диол **J**, полученный в одну стадию из **F**, можно превратить в соединение **K**. Какие две последовательные реакции нужно использовать, если известно, что обычный метод получения симметричных простых эфиров (нагревание с кислотой) в этом случае не работает?

При последовательном добавлении к раствору фенилацетилена в тетрагидрофуране (ТГФ) сначала бутиллития, а затем соединения **K** получается продукт **L**. Каким образом происходит это превращение и почему в аналогичную реакцию не вступает ТГФ, который также является циклическим простым эфиром, как и соединение **K**?

Расшифруйте условия реакций и структуры соединений, обозначенных буквами **A**, **B**, **C**, **D**, **G**, **H** и **I**.



(30 баллов)

1. Лампа при получении бензилбромида нужна для инициирования радикальной реакции – гетеролитического разрыва связи Br–Br.
2. Соединение **A** – дибромид, обычный побочный продукт избыточного бромирования при таких синтезах.
3. Зная молярное соотношение продуктов в смеси можно вычислить количество вещества получившегося бензилбромида (молярная масса 171 г/моль):

Масса смеси представляет собой сумму масс двух продуктов реакции, т.е.  $15.5 = M(\text{BnBr}) + M(\text{A})$ ,

$15.5 = a \times 171 + b \times 250$ , где  $a$  – количество вещества BnBr,  $b$  – количество вещества дибромид (A);

известно, что  $b = a/4$ , тогда имеем  $15.5 = a \times 171 + a \times 62.5$ ,  $a = 0.0664$  моль; таким образом выход бензилбромида составил  $(0.0664/0.1) \times 100\% = 66.4\%$

4. Бензилбромид может быть также получен в две стадии из этилового эфира бензойной кислоты. Какова структура промежуточного соединения **B** (бензиловый спирт) и какие реакции следует использовать?

Известно, что при гидролизе вещества **A** образуется соединение **C** (бензальдегид), которое при взаимодействии с соединением **D** (бензилмагнийбромид) (получающимся в одну стадию из бензилбромида) и последующей обработке кислотой дает стильбен (**E**).

Какие условия и реагенты нужно использовать для получения дибензилмалонового эфира (**F**) из бензилбромида? (малоновый эфир и поташ (или другое основание) – двойное алкилирование активной метиленовой группы)

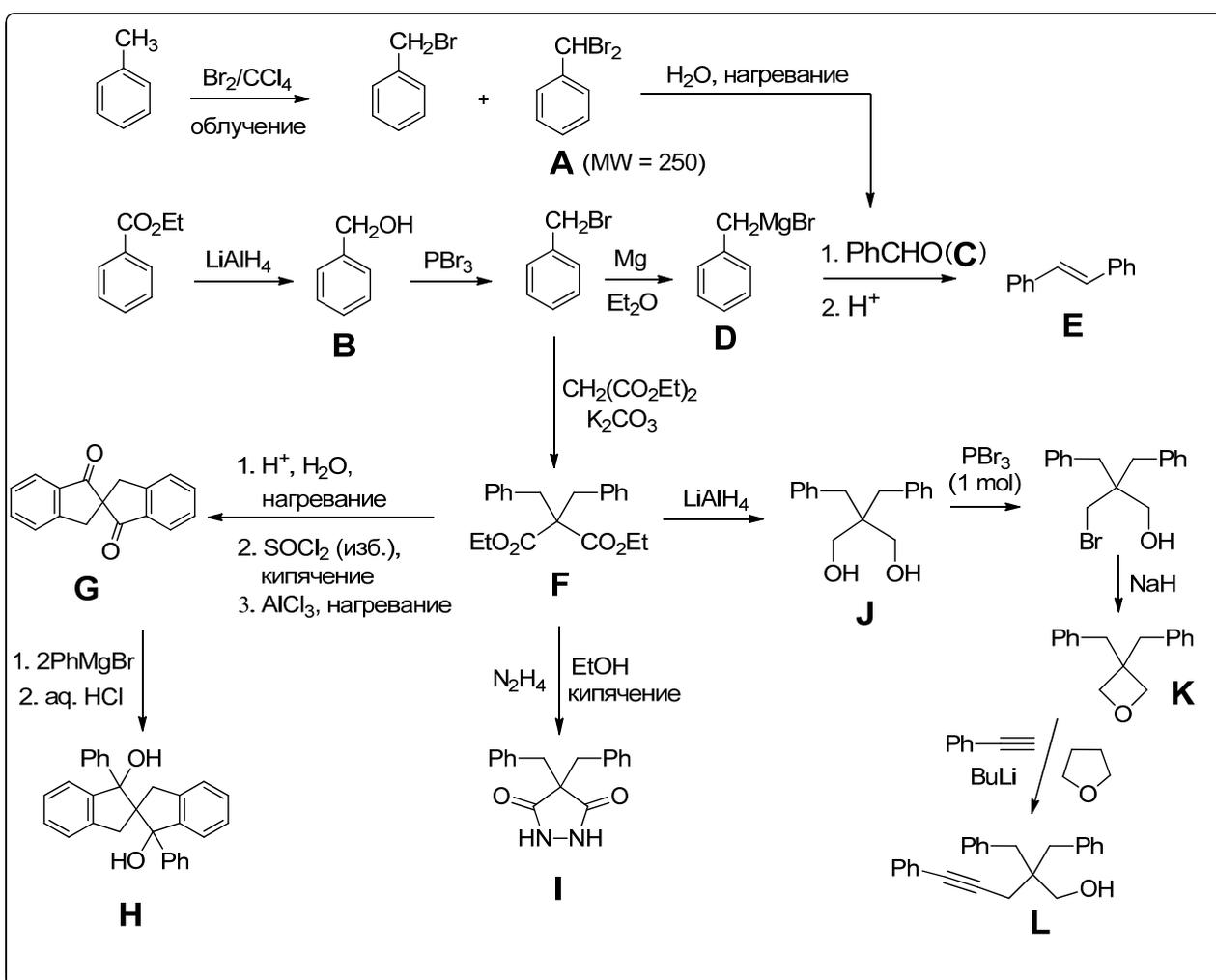
В результате трехстадийного синтеза из **F** получают соединение **G**, которое при обработке двумя эквивалентами фенилмагний бромида и последующем подкислении дает соединение **H**.

Кипячение соединения **F** с гидразином в этаноле приводит к образованию вещества **I**.

1,3-Диол **J**, полученный в одну стадию из **F**, можно превратить в соединение **K**. Какие две последовательные реакции нужно использовать, если известно, что обычный метод

получения симметричных простых эфиров (нагревание с кислотой) в этом случае не работает?

При последовательном добавлении к раствору фенилацетилена в тетрагидрофуране (ТГФ) сначала бутиллития, а затем соединения **K** получается продукт **L**. Каким образом происходит это превращение и почему в аналогичную реакцию не вступает ТГФ, который также является циклическим простым эфиром, как и соединение **K**? (бутиллитий отрывает протон у терминального алкина с образованием его литиевой соли; получившийся ацетиленид атакует атом углерода, связанный с атомом кислорода в четырехчленном цикле – происходит раскрытие цикла в результате нуклеофильного замещения; реакция облегчается напряженностью цикла (как в оксиранах), которой нет в тетрагидрофуране)

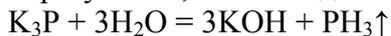


2. Смесь трех непредельных углеводородов массой 10 г сожгли в избытке кислорода. Образовавшийся углекислый газ при смешении с 50,4 л аргона (н.у.) образовал смесь с плотностью по водороду 20,5. Определите массу навески фосфида калия, при растворении которой в воде, образовавшейся при сгорании исходной смеси углеводородов, получился 30% раствор щелочи.

(20 баллов)

Молярная масса смеси 2,25 моль аргона и  $\text{CO}_2$  равна 41 г/моль, следовательно количество  $\text{CO}_2$  0,75 моль. Т.к.  $\text{CO}_2$  получился при сгорании смеси углеводородов, то и количество углерода в этой смеси 0.75 моль.

$m(C) = 0,75 \cdot 12 = 9$  г, следовательно масса Н в смеси 1 г. Значит при сгорании смеси образуется 0,5 моль воды.



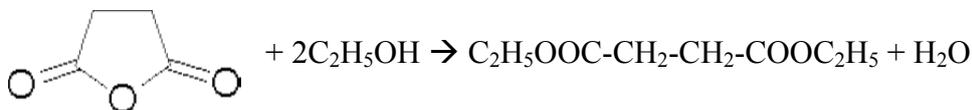
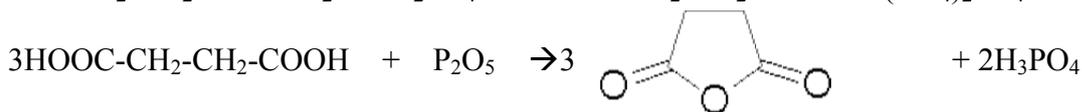
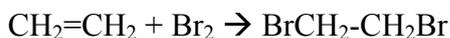
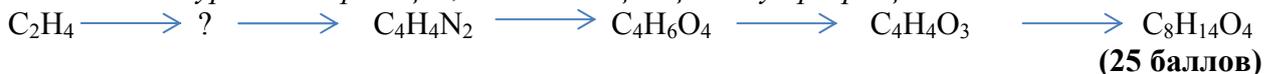
Если  $x$  моль  $K_3P$  реагирует, то в образовавшемся растворе будет  $3x$  моль  $KOH$  (или  $168x$  г  $KOH$ ) и  $(0,5-3x)$  моль воды (или  $9-54x$  г воды). Так как образуется 30% раствор

$$m(p-pa) \cdot 0,3 = m(KOH)$$

$$(168x + 9-54x) \cdot 0,3 = 168x$$

$$x = 0,02 \text{ моль, т.е. } m(K_3P) = 3 \text{ г.}$$

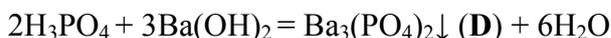
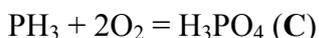
3. Напишите уравнения реакций, описывающих цепочку превращений:

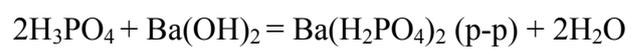


4. Неметалл, у которого максимально возможная сумма четырех квантовых чисел валентного электрона равна 5,5, сплавили со стехиометрическим количеством металла, для которого аналогичная минимально возможная сумма равна 5,5. Полученный продукт растворили в воде. В результате образовался раствор А и выделился газ В. Газ сожгли в избытке кислорода с образованием вещества С. Если вещество С добавить к раствору А, то выпадет осадок D. Однако, если часть раствора А вылить, то при добавлении к остатку вещества С осадок D образовываться не будет. Расшифруйте вещества, напишите уравнения описанных реакций. Какую часть раствора А надо вылить, чтобы осадок D не образовался?

**(25 баллов)**

Неметалл – фосфор, металл – барий





Вылить надо 2/3 раствора