



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**РОССИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

имени Н.И. Пирогова

Министерства здравоохранения Российской Федерации

Пироговская олимпиада для школьников по химии и биологии.

Заключительный этап 2023-2024 г.г.

**Олимпиадные задания по
ХИМИИ
с ответами и критериями оценивания**

10 класс





11 класс

Вариант 1

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗЕЛЕНОГО В БЕЛОЕ

Навеску некоторого минерала зеленого цвета растирали в ступке, а затем в лодочке помещали в трубчатую печь, где прокачивали в токе различных газов. Известно, что минерал не является кристаллогидратом. Газы пропускали последовательно, каждый раз изменяя температуру печи до необходимой для протекания реакции. После пропускания каждого газа лодочку доставали, охлаждали и взвешивали, фиксируя изменения массы в процентах от массы образца, помещаемого в лодочку на каждом этапе. В конце эксперимента в лодочке осталось белое кристаллическое вещество, причем в ходе последнего нагревания металл изменил степень окисления. После первого нагревания в токе азота вышедшие из печи газы собрали и охладили, получив при этом раствор азотной кислоты с массовой долей 77,78%.

В таблице приведены изменения массы вещества в лодочке в зависимости от газа, в атмосфере которого велось прокачивание.

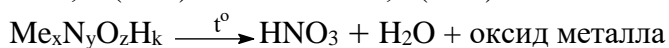
Газ	N ₂	H ₂	O ₂	HCl	HI
Δm	-33,6%	-20,0%	+25,0%	+68,75%	+41,48%

1. Определите химический состав минерала. Можете ли вы вспомнить его название (он назван в честь химика, который первым получил соединение подобное минералу).
2. Напишите уравнение его получения из средней соли и щелочи.
3. Напишите уравнения всех химических реакций, подтверждая расчетами правомерность их написания.

Решение

1 (8 баллов)

В первом эксперименте вещество нагревается в инертной атмосфере и теряет массу, следовательно, разлагается. Поскольку образуется только раствор азотной кислоты, следовательно, газы NO₂ и O₂ получались в соотношении 4:1, и разлагался нитрат двухвалентного металла. Допустим, образовался 1 моль HNO₃, тогда m(раствора) = 63/0,7788 = 81 г, m(H₂O) = 81-63 = 18 г, n(H₂O) = 1 моль.



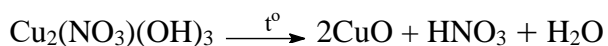
Учитывая количества атомов правой части, получим формулу минерала Me_xN₁O_{x+4}H₃. Масса минерала = 81/0,336 = 241 г, тогда m(Me_xO_x) = 160 г, можно предположить, что это 2CuO. Тогда состав минерала Cu₂(NO₃)(OH)₃.

Минерал **герхардит** назван в честь Чарльза Герхардта, который первым получил искусственное соединение по составу подобное минералу.

2 (2 балла)



3 (10 баллов: по 2 балла за каждую верную реакцию и 2 балла за расчеты)



Выше показали, что масса воды и азотной кислоты составляет 33,6% от исходной массы.





Во втором эксперименте $2\text{CuO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$, потеря массы 32 г, что составляет 20% от 160 г.

В третьем эксперименте $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CuO}$, прибавление в весе 32 г, что составляет 25% от 128 г.

В четвертом эксперименте $2\text{CuO} + 4\text{HCl} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, прибавление в весе 110 г, что составляет 68,75% от 160 г.

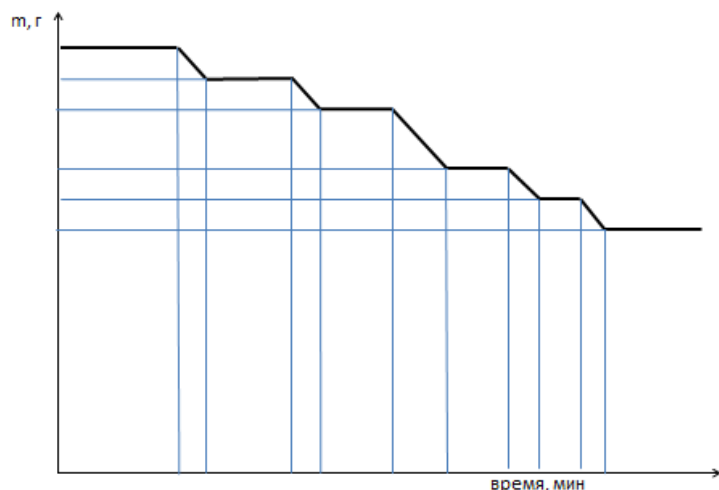
В пятом эксперименте $2\text{CuCl}_2 + 4\text{HI} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CuI} + \text{I}_2 + 4\text{HCl}$, прибавление в весе 112 г, что составляет 41,48% от 270 г.





МЕТАМОРФОЗЫ ЦВЕТА

Участники химического кружка решили провести эксперимент с образцом кристаллогидрата состава $\text{MeCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Образец нагревали (при постоянной скорости нагрева) до окончания всех процессов. При этом наблюдали изменение цвета образца от розового к красному, к темно-красному, к фиолетовому, к сине-фиолетовому и, наконец, к голубому. Массовая доля металла в образце увеличилась с 24,79% до 45,38%. При этом юные химики построили график зависимости массы нагреваемого образца от времени нагревания, который предлагают вашему вниманию, и ждут от вас после его анализа ответов на вопросы.



1. Определите формулы исходного и конечного веществ, подтвердив ответ расчетами.
2. Почему длины горизонтальных участков графика постепенно уменьшаются?
3. Почему угол наклона на всех наклонных участках графика одинаков?
4. Напишите уравнения проходящих при нагревании химических реакций, объясните, почему вы написали именно эти реакции.

Решение

1 (8 баллов)

Так как массовая доля металла не очень резко возрастает, то можно сделать вывод, что при нагревании образца идет только дегидратация. Об этом свидетельствует и одинаковый угол наклона участков графика. После нагревания остается сухая соль MeCl_x , в которой $\omega(\text{Cl}) = 100 - 45,38 = 54,62\%$.

$x=1$, $M(\text{MeCl}_x) = 35,5/0,5462 = 65$ г/моль, такого металла нет.

$x=2$, $M(\text{MeCl}_x) = 71/0,5462 = 130$ г/моль, $M(\text{Me}) = 59$ г/моль, металл кобальт, судя по изменению цвета кристаллогидрата. Конечный образец CoCl_2 .

$M(\text{CoCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}) = 59/0,2479 = 238$ г/моль, следовательно, $y = (238 - 130)/18 = 6$, исходная соль $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2 (1 балл)

Длины горизонтальных участков соответствуют времени нагрева. Они уменьшаются, так как идет один и тот же процесс – дегидратация. Сокращение времени нагрева можно объяснить уменьшением массы образца и уменьшением содержания воды, обладающей большой теплоемкостью.



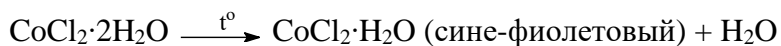
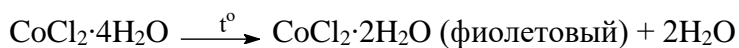
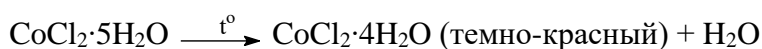
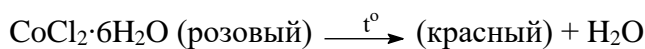


3 (1 балл)

Угол наклона на всех наклонных участках одинаков, так как теплота тратится только на разрыв связей кристаллизационной воды с ионами кристаллической решетки, а энергия связи всех молекул воды с решеткой одинакова.

4 (10 баллов: по 2 балла за каждую верную реакцию)

Анализируя величины отрезков на оси ординат, можно сделать вывод, что в первых двух случаях потеря массы одинакова, в третьем в два раза больше, далее опять такая же, как в первых двух случаях. На основании этого можно написать следующие уравнения реакций: (в первых двух реакциях **обязательно** отщеплять по 1 молекуле воды, далее 2 молекулы, затем опять по одной)





ЗАГАДОЧНОЕ ВЕЩЕСТВО

В лаборатории юный химик обнаружил неподписанный бюкс с твердым органическим веществом **A** и решил его идентифицировать. Для начала он попытался определить температуру плавления, но вещество при нагревании разложилось на жидкость **B** и газ **C**. Повторив эксперимент, химик выделил продукты разложения и проделал с ними следующие реакции.

Вещество **B** химик прилил к смеси цинка и водного раствора щелочи, наблюдая при этом выделение газа **D**, который химик пропустил через склянку с водой.

Через полученный водный раствор химик пропустил газ **C** и после осторожного упаривания выделил белое кристаллическое вещество **E**.

При нагревании кристаллов **E** химик вновь получил газы **D**, **C** и воду.

На сжигание 5,25 г исходного вещества **A** было израсходовано 840 мл (н.у.) кислорода, при этом получилась газовая смесь объемом 2,80 л (н.у.) и 1,35 г воды.

Из литературы юный химик узнал, что вещество **A** иногда используется как топливо, а вещество **B** может использоваться как монотопливо.

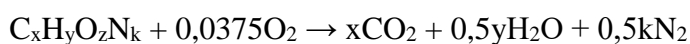
1. Определите формулу исходного вещества **A**, подтвердив ответ расчетами.
2. Напишите уравнения всех химических реакций.
3. Определите и назовите вещества **B**, **C**, **D** и **E**.
4. Какие вещества относят к монотопливу? Напишите уравнение реакции для соединения **B** при его использовании как монотоплива.

Решение

1 (8 баллов)

Анализируя текст задачи (особенно, обратив внимание на реакцию восстановления цинком в растворе щелочи), можно предположить, что при сгорании вещества образовалась газовая смесь, состоящая из углекислого газа и азота. Рассчитаем количества газов и воды.

$$n(\text{O}_2) = 0,840/22,4 = 0,0375 \text{ моль} \quad n(\text{газов}) = 2,80/22,4 = 0,125 \text{ моль} \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 1,35/18 = 0,075 \text{ моль}$$



Составим уравнения: $0,5y = 0,075$

$$x + 0,5k = 0,125$$

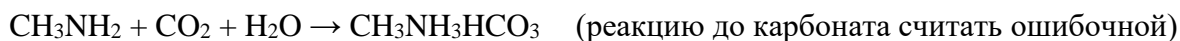
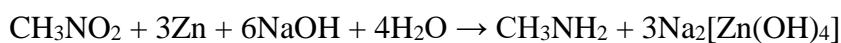
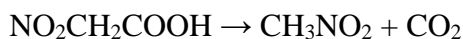
$$z + 0,0375 \cdot 2 = 2x + 0,5y$$

$$12x + y + 16z + 14k = 5,25$$

Решение дает $x = 0,1$ $y = 0,15$ $z = 0,2$ $k = 0,05$ $\text{C}_{0,1}\text{H}_{0,15}\text{O}_{0,2}\text{N}_{0,05}$

Формула соединения **A** - $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}$. Можно предположить, что это нитроуксусная кислота, которая легко подвергается декарбоксилированию – $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

2 (8 баллов: по 2 балла за каждую верную реакцию)





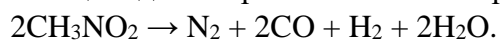
3 (2 балла)

- Вещество В - CH_3NO_2 нитрометан.
Вещество С - CO_2 углекислый газ
Вещество D - CH_3NH_2 метиламин
Вещество D - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HCO}_3$ гидрокарбонат метиламмония

4 (2 балла)

Нитроуксусная кислота используется как топливо в дрег-рейсинге, где автомобили стартуют с места на короткие расстояния.

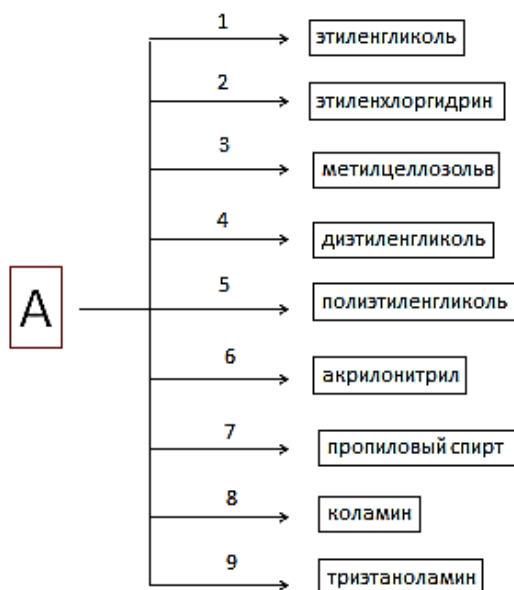
К монотопливу относят вещества, которые способны гореть без присутствия кислорода. Реакцию для нитрометана можно представить следующим образом:





УНИКАЛЬНЫЙ СУБСТРАТ

Среди членов химического кружка проводился конкурс. Его участникам необходимо было выбрать ОДНО органическое соединение А и получить из него максимальное число продуктов, используя неорганические и органические реагенты. Победителем оказался ученик 10 класса, которому удалось за отведенное для конкурса время получить девять соединений, приведенных на схеме. Синтетические возможности вещества А при этом далеко не были исчерпаны. К сожалению, ученик не привел систематические названия продуктов, но, надеемся, это не помешает вам повторить его реакции.



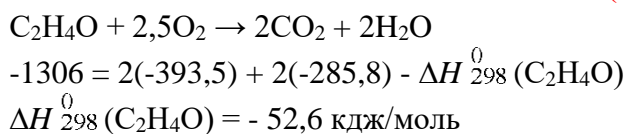
1. Определите, какое вещество использовал юный химик в качестве субстрата А, назовите его.
2. Рассчитайте стандартную энтальпию образования вещества А, если известно, что его стандартная энтальпия сгорания равна (-1306 кДж/моль), а стандартные энтальпии образования CO_2 и H_2O равны (-393,5 кДж/моль) и (-285,8 кДж/моль) соответственно.
3. Предложите один из возможных способов синтеза вещества А.
4. Напишите уравнения девяти реакций, учитывая, что все они проходили без выделения промежуточных соединений.

Решение

1 (2 балла)

Анализируя полученные соединения, можно предположить, что вещество А – это этиленоксид, окись этилена, оксиран, 1,2-эпоксизтан -

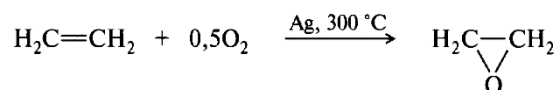
2 (7 баллов)



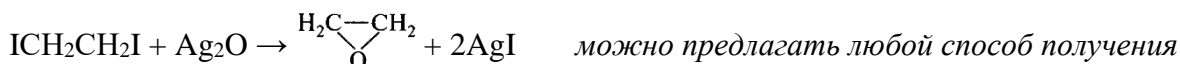
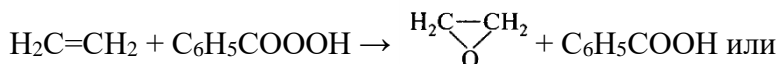
3 (2 балла)

В промышленности этиленоксид получают каталитическим окислением этилена кислородом воздуха.

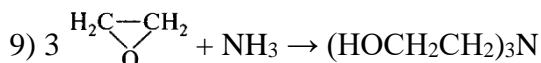
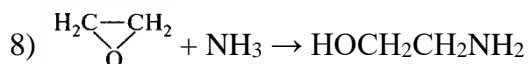
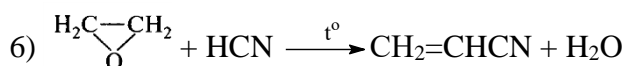
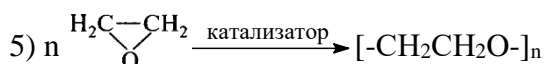
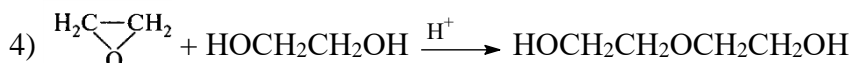
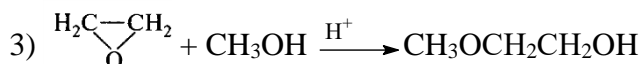
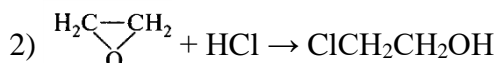
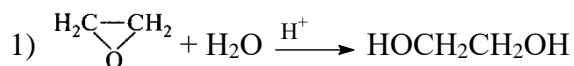




В лабораторных условиях эпоксиды можно получать действием на алкены пероксикислотами (пероксибензойной, пероксисуксусной, пероксимуравьиной).



4 (9 баллов)





ГОРМОНЫ СЧАСТЬЯ И РАДОСТИ

«Человек может научиться активировать гормоны, которые будут делать его счастливым, сможет формировать новые привычки и выяснить, как привычки формируются мозгом. За тем, чувствует ли себя человек счастливым или несчастным, стоят определенные химические реакции, которые происходят в человеческом мозге».

Эндорфин дарит нам чувство легкости, вызывает желание реализовывать мечты, достигать цели, отвечает за удовольствие и эйфорию. Его уровень значительно увеличивается, когда мы обнимаем и целуем близких.

Структурная формула пептида эндорфина состоит из 31 аминокислот:

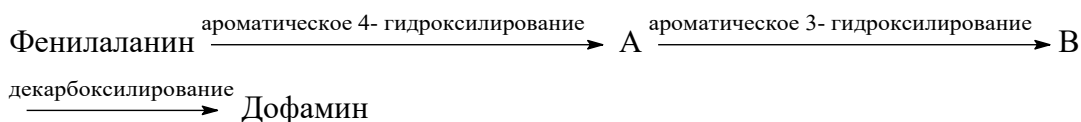
NH₂-Tyr-Gly-Gly-Phe-Met-Thr-Ser-Glu-Lys-Ser-Gln-Thr-Pro-Leu-Val-Thr-Leu-Phe-Lys-Asn-Ala-Phe-Ile-Lys-Asn-Ala-His-Lys-Lys-Gly-Gln-COOH.

- 1) Каким типом связи соединяются аминокислотные фрагменты в пептиде?
- 2) Сколько остатков основных аминокислот в составе этого пептида? Каким аминокислотам они соответствуют? Напишите формулы этих аминокислот.
- 3) Сколько остатков кислых аминокислот в составе этого пептида? Каким аминокислотам они соответствуют? Напишите формулы этих аминокислот.

Окситоцин – гормон нежности и привязанности. Именно он отвечает за любовь, благодаря ему мы испытываем привязанность друг к другу, доверие и ответственность, именно он отвечает за любовь матери к своему ребенку. Окситоцин состоит из 9 аминокислот: Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly.

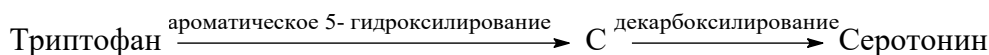
- 4) Между двумя аминокислотными остатками в пептиде существует дополнительная связь. Какая аминокислота может образовать эту связь, напишите ее формулу. Как называется эта связь?

Дофамин – своеобразный двигатель, стимул для поиска возможностей в преодолении препятствий. Именно он лишает нас сна, мешает сосредоточиться, заставляет скучать по любимому человеку. Если вы знакомы с названиями типов реакций, вы без труда расшифруете биосинтез дофамина, представленный на следующей схеме:



- 5) Приведите структурные формулы фенилаланина, соединений А, В и самого дофамина.

Серотонин – гормон счастья, его выброс в кровь дарит нам хорошее настроение, помогает бороться со стрессами, дает нам ощущение значимости и уважения со стороны окружающих, а недостаток его приводит к депрессии. Биосинтез серотонина можно представить следующей схемой:

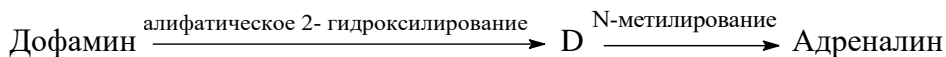


- 6) Если вы знакомы с названиями типов реакций, вы без труда расшифруете эту схему. Приведите структурные формулы триптофана, соединения С и самого серотонина.

Адреналин – гормон стресса, именно от него у нас чаще стучит сердце, ноги бегут быстрее, мы готовы к подвигам и непривычным для нас действиям.

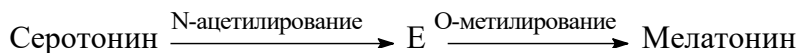
Синтез адреналина можно представить следующей схемой:





7) Если вы знакомы с названиями типов реакций, вы без труда расшифруете эту схему. Приведите структурные формулы дофамина, соединения D и самого адреналина.

Мелатонин – регулятор циркадного ритма всех организмов. Его биосинтез показан на схеме:



8) Если вы знакомы с названиями типов реакций, вы без труда расшифруете эту схему. Приведите структурные формулы серотонина, соединения E и самого мелатонина. Какие реагенты можно взять, чтобы осуществить этот синтез в лаборатории?

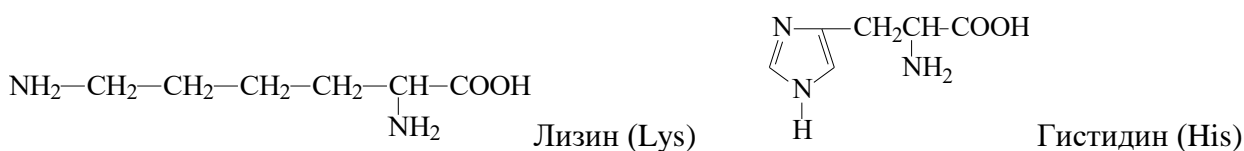
Решение

1 (1 балл)

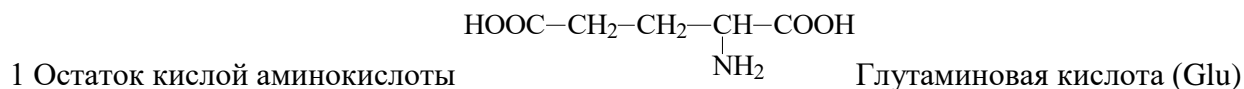
Аминокислотные остатки связываются пептидной (амидной) связью.

2 (2 балла)

6 Остатков основных аминокислот, соответствующих двум аминокислотам

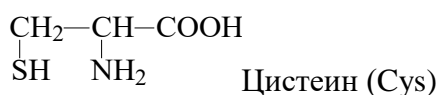


3 (1 балл)

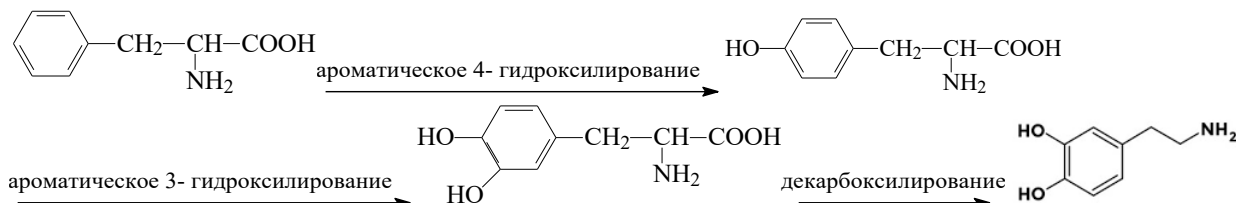


4 (1 балл)

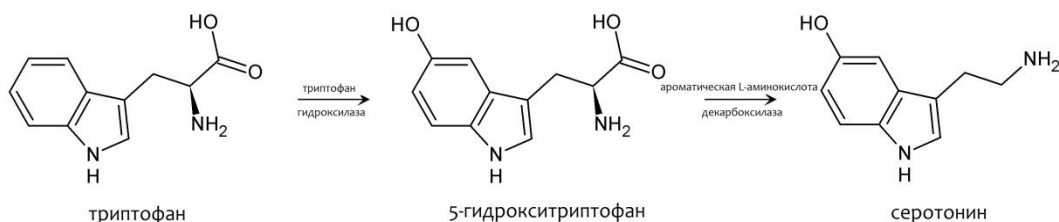
Два остатка аминокислоты цистеина могут образовать между собой дисульфидную связь



5 (4 балла)

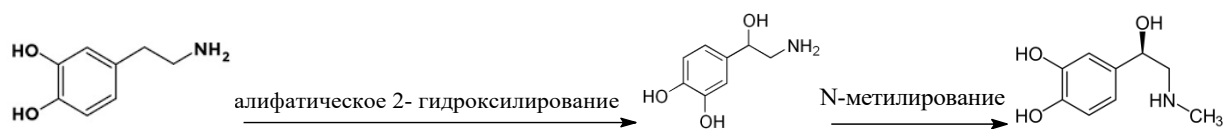


6 (3 балла)

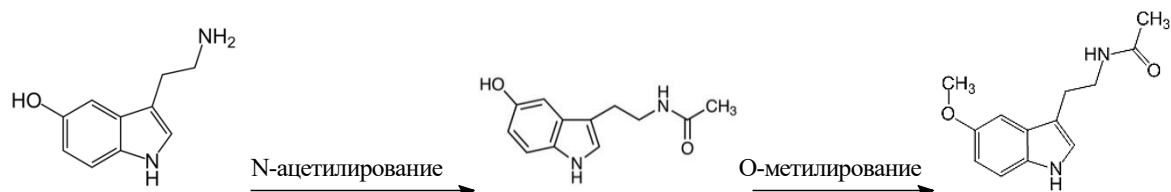




7 (3 балла)



8 (5 баллов)



Первая реакция – ацилирование. Для ацилирования аминогруппы можно использовать ацетилгалогенид или уксусный ангидрид.

Вторая – алкилирование. Можно использовать диметилсульфат, или перевести гидроксильную группу в феноксид щелочного металла и подействовать метилгалогенидом.



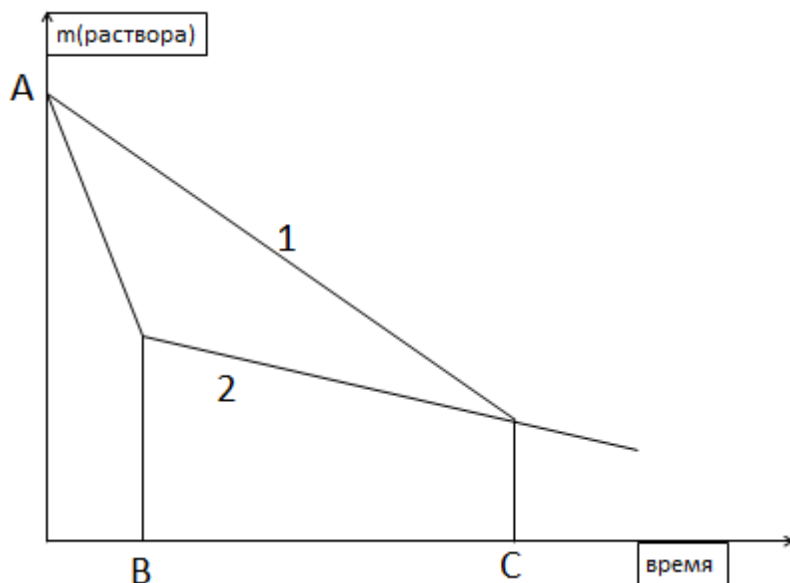


11 класс

Вариант 2

ЭКСПЕРИМЕНТ С ЭЛЕКТРИЧЕСТВОМ

Юный химик соединил последовательно два электролизера и поместил в один из них раствор хлорида калия, а в другой – раствор нитрата ртути(II). В процессе электролиза юный химик отмечал изменения масс растворов в электролизерах, на основании чего он построил график, который предлагает вашему вниманию и просит ответить на несколько вопросов.



1. Что означает точка А на графике?
2. Какому раствору соответствует линия 1? Какому раствору соответствует линия 2?
3. Чему соответствует точка излома В?
4. Чему соответствует точка С?
5. Рассчитайте соотношение масс солей, помещенных в электролизеры, если известно, что объем газов, выделившихся на аноде, в каждом из электролизеров был одинаков.

Решение:

1 (1 балл)

Точка А означает, что массы растворов, помещенных в электролизеры, были одинаковы.

2 (1 балл)

Линия 1 соответствует зависимости от времени массы раствора в электролизере с KCl .

Линия 2 соответствует зависимости от времени массы раствора в электролизере с $Hg(NO_3)_2$.

3 (2 балла)

Точка излома В соответствует времени окончания электролиза $Hg(NO_3)_2$ и начала электролиза воды.

4 (2 балла)

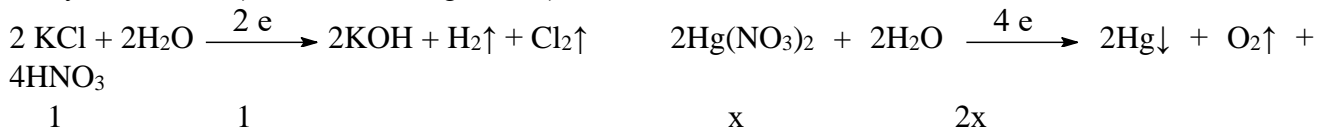
Точка С соответствует времени сравнения масс растворов и окончанию электролиза KCl . С этого момента в обоих электролизерах идет электролиз воды.





5 (14 баллов)

Допустим, $n(\text{KCl}) = 1$ моль, $n(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = x$ моль

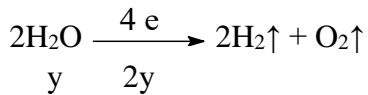


Рассчитаем массы веществ, уходящих из раствора в каждом электролизере, на 1 моль электронов

$$m(\text{в 1-ом}) = (2+71)/2 = 36,5 \text{ г}$$

$$m(\text{во 2-ом}) = (2 \cdot 201 + 32)/4 = 108,5 \text{ г}$$

во втором электролизере после окончания соли шел электролиз воды



$$m(\text{H}_2\text{O}) \text{ на 1 моль электронов} = 36/4 = 9 \text{ г}$$

Количество электронов, прошедших через оба раствора, одинаково, следовательно,

$$1 = 2x + 2y$$

Изменения масс растворов одинаково, следовательно, $36,5 = 108,5 \cdot 2x + 9 \cdot 2y$

Решение системы даст $x = 0,138$

$$m(\text{KCl}) / m(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 74,5 / 325 \cdot 0,138 = \mathbf{1,66 / 1}$$





ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖЕЛТОГО В СМЕСЬ БЕЛОГО С КРАСНО-КОРИЧНЕВЫМ

Навеску некоторой двойной соли А желтого цвета, встречающейся в природе в виде минерала золотисто-желтого цвета, растирали в ступке, а затем в лодочке помещали в трубчатую печь, где прокачивали в токе различных газов. Газы пропускали последовательно, каждый раз изменяя температуру печи до необходимой для полного протекания реакции. После пропускания каждого газа лодочку доставали, охлаждали и взвешивали, фиксируя изменения массы в процентах от массы образца, помещаемого в лодочку на каждом этапе. В конце эксперимента в лодочке осталось смесь веществ белого и красно-коричневого цвета, причем в ходе последнего нагревания оба металла изменили степень окисления.

В таблице приведены изменения массы вещества в лодочке в зависимости от газа, в атмосфере которого велось прокачивание. Известно, что 1 моль газа, образовавшегося после второго нагревания, может окислить 68 г сероводорода.

Газ	Ar	O ₂	NH ₃	Cl ₂	HI
Δm	0	-13,04%	-25,0%	+147,92%	+68,40%

1. Определите соль А, приведите ее название. В составе какого минерала она встречается в природе?
2. Напишите уравнения восьми химических реакций, подтверждая расчетами правомерность их написания.

Решение

1 (4 балла: 3 балла за соль и 1 балл за минерал)

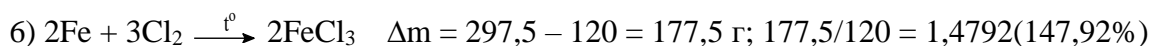
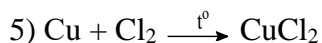
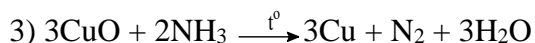
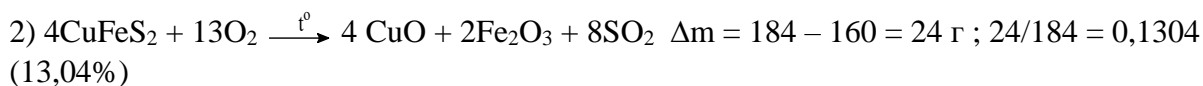
В первом эксперименте вещество при нагревании в инертной атмосфере не изменяет массу. Это говорит о том, что оно термически устойчиво. При нагревании в токе кислорода вещество теряет массу, т. е. сгорает с выделением газа. Следовательно, соль содержала анион, способный окисляться. С учетом того, что сероводород хорошо окисляется в присутствии влаги сернистым газом, делаем вывод, что соль – сульфид. Металлы, входящие в соль двухвалентны, т.к. сульфиды трехвалентных металлов подвергаются гидролизу, а соль по условию входит в состав минерала. С учетом последнего нагревания, когда оба металла изменили степени окисления, а также цвета соединений можно предположить, что это CuFeS₂.

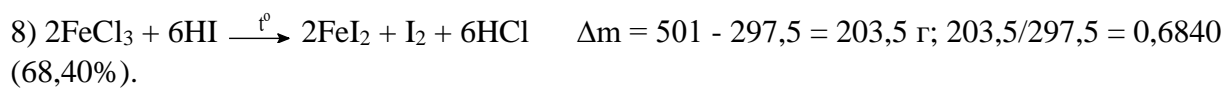
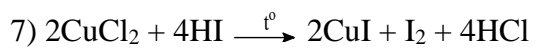
Соль составляет основу халькопирита или медного колчедана.

2 (16 баллов: по 1,5 балла за каждую реакцию и 4 балла за расчеты)

1) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $n(\text{H}_2\text{S}) = 68/34 = 2$ моль, что соответствует условию.

Исходим из 1 моль вещества:



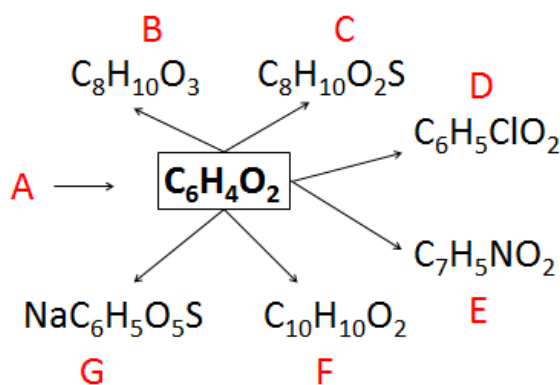




МНОГОЦЕНТРОВАЯ МОЛЕКУЛА

В лаборатории ученик обнаружил бюкс с твердым органическим веществом А нежно-розового цвета и резким запахом. Ученик еще раз прочитал этикетку на бюксе, удивленно посмотрел на кристаллы, но потом вспомнил, что такое возможно.

Из исходного А, используя соль Фреми, он легко получил желтое вещество с формулой $C_6H_4O_2$. Ученик прочитал, что молекула этого вещества является многоцентровой, и с интересом приступил к изучению его химических свойств. Результаты этих опытов он представил на схеме, и предлагает вам ответить на некоторые вопросы и расшифровать схему с помощью структурных формул и уравнений химических реакций.



- 1) Объясните, что первоначально смутило ученика при разглядывании вещества в бюксе.
- 2) Что означает термин «многоцентровая молекула»?
- 3) Определите вещества А – G, а также определите, что скрывается за формулой $C_6H_4O_2$. Назовите это вещество.
- 4) Напишите уравнения семи химических реакций, учитывая замечания, которые дал вам ученик:

- При синтезе соединения $C_6H_4O_2$ из вещества А не обязательно использовать соль Фреми, можно взять более привычные вам реагенты.
- Вещество $C_6H_4O_2$ охотно вступает в реакции с нуклеофильными реагентами с образованием продуктов 1,4-присоединения.
- Вещество $C_6H_4O_2$ выступает в качестве диенофила в реакции Дильса-Альдера.
- Продукты В – G соответствуют всем критериям ароматичности.

Решение

1 (1 балл)

В бюксе находился фенол. Ученика смутил цвет вещества. Фенол – бесцветные игольчатые кристаллы, но при хранении в присутствии воздуха происходит окисление, и кристаллы розовеют. Окисление фенолов сложный многостадийный процесс, идущий через промежуточные стадии образования хинонов.

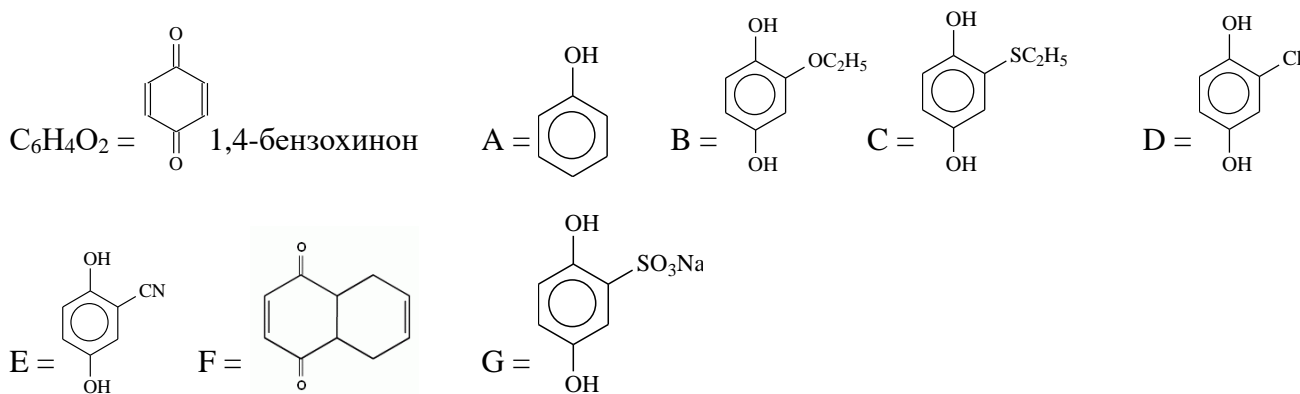




2 (1 балл)

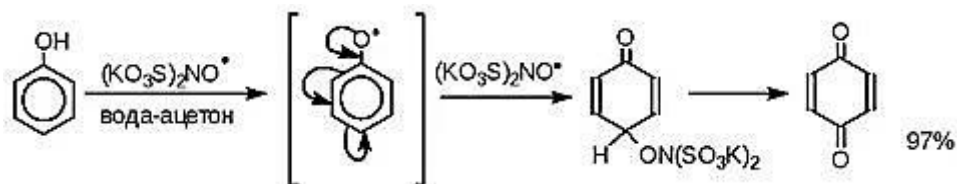
Многоцентровая молекула способна к реакциям по нескольким реакционным центрам. Так 1,4-бензохинон является хорошим дегидрирующим агентом, при этом он восстанавливается до гидрохинона. Как ненасыщенный кетон склонен к реакциям 1,2- и 1,4-присоединения. Как диенофил вступает в реакцию Дильса-Альдера.

3 (4 балла)

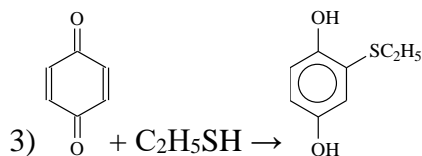
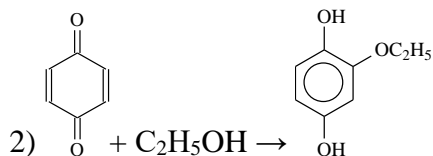
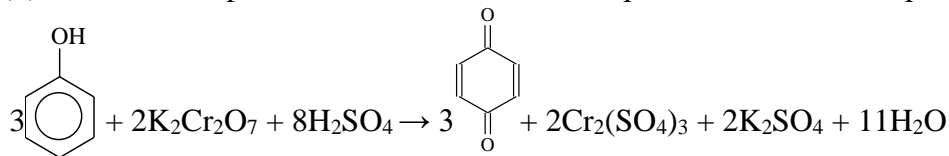


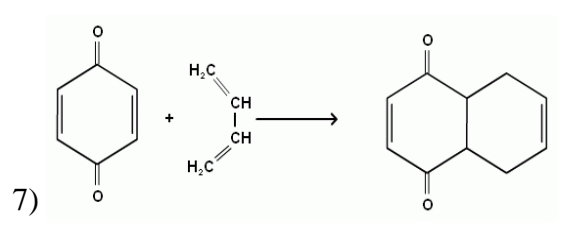
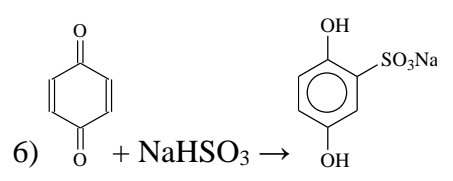
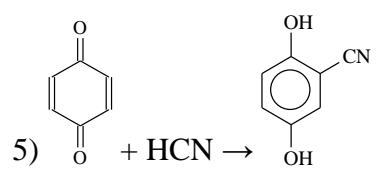
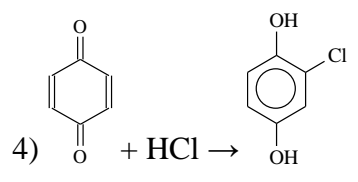
4 (14 баллов: по 2 балла за каждую реакцию)

1) Универсальным одноэлектронным окислителем фенолов является соль Фреми - нитрозодисульфат калия - редкий пример стабильного неорганического нитроксильного свободного радикала, полученного впервые еще в 1845 году. Окисление фенолов солью Фреми идет в очень мягких условиях по радикальному механизму и приводит к пара-хинонам с выходами, близкими к количественному.



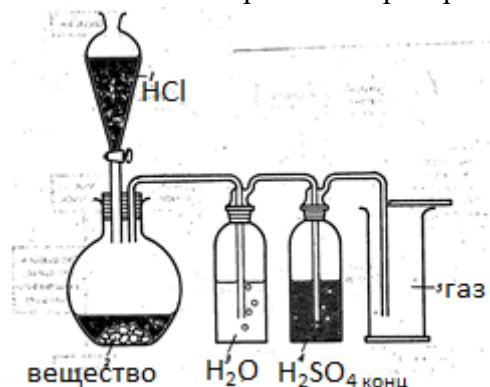
Для окисления фенола можно вместо соли Фреми использовать хромовую смесь:





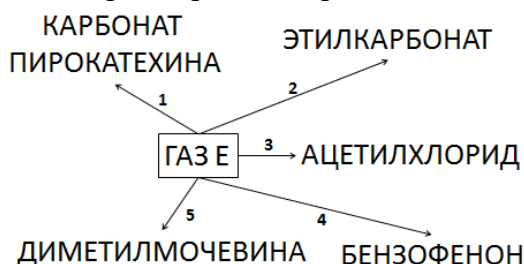
ПЛОДОТВОРНЫЙ СОЮЗ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Юный химик собрал в лаборатории прибор для получения газа и провел два эксперимента.



Из вещества А юный химик получил газ В, из вещества С – газ D. Смесь полученных газов В и D юный химик пропустил через длинную трубчатую печь, заполненную активированным углем и нагретую до необходимой для протекания реакции температуры. На выходе из печи он получил газ E с запахом прелого сена. Юный химик знал, что этот газ получил известность как боевое отравляющее вещество еще в Первую мировую войну, поэтому принял все меры предосторожности.

Несмотря на неорганическую природу, газ E нашел широкое применение как реагент в органической химии. В промышленности этот газ нашел применение в производстве термопластов, используемых в строительстве в качестве светопрозрачных материалов. С полученным газом E юный химик провел ряд экспериментов, которые он представил схемой:



Юный химик предлагает вам повторить его эксперименты, написав уравнения химических реакций и ответив на ряд вопросов.

1. Какие газы можно получить, используя прибор, собранный юным химиком?
2. Для чего газ пропускают через склянку с водой?
3. Для чего газ пропускают через склянку с концентрированной серной кислотой?
4. Определите вещества А – E и напишите уравнения химических реакций, протекающих в каждом случае.
5. Напишите уравнения пяти реакций газа E с органическими субстратами.
6. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе производства термопластов. Как называются эти термопласты?

Решение

1 (1 балл)

С помощью этого прибора можно получить газы, не взаимодействующие с водой и серной кислотой. Кроме того, эти газы должны быть тяжелее воздуха.

2 (1 балл)

Газ пропускают через воду, чтобы очистить от мелких частичек вещества, из которого его получают (если реакция идет очень бурно), а также от следов хлороводорода.

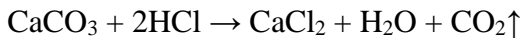


3 (1 балл)

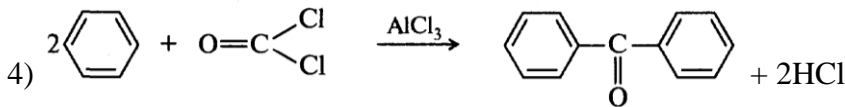
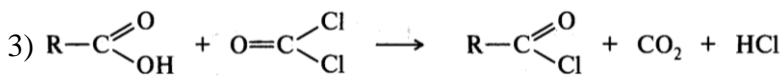
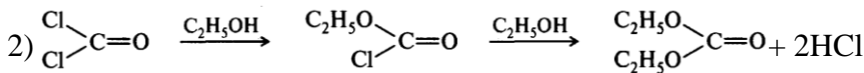
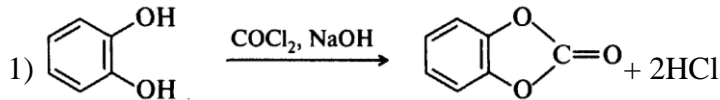
Через склянку с серной кислотой газ пропускают, чтобы убрать следы воды.

4 (4 балла: по 1 баллу за каждую реакцию)

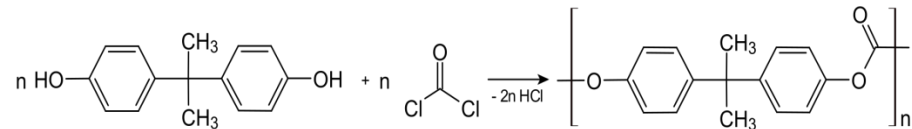
A = CaCO₃ (возможен другой карбонат) B = CO₂ C = MnO₂ D = Cl₂ E = COCl₂



5 (10 баллов: по 2 балла за каждую верную реакцию)



6 (3 балла: 2 балла за реакцию и 1 балл за название полимера)



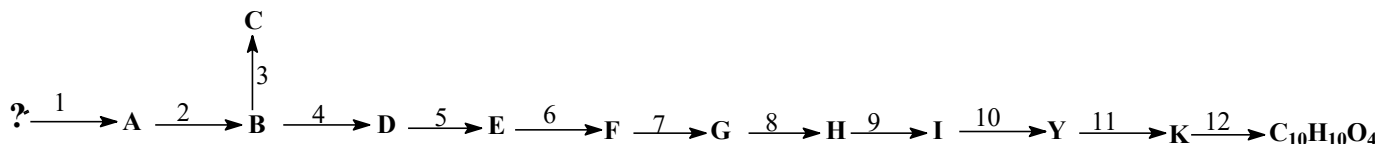
Эта реакция лежит в основе получения поликарбонатов.





ХИМИЯ И НЕМНОГО ИСТОРИИ

Юный химик увлекся историей и составил для вас задачу, в которой нет формул соединений, кроме молекулярной формулы конечного вещества. Подсказками для ее решения будут некоторые исторические факты, имена выдающихся ученых, названия основных типов реакций. Внимательно рассмотрите всю схему, прочитайте комментарии к реакциям и приступайте к ответам на вопросы, которые юный химик для вас приготовил.



Реакция 1) носит имя двух известных химиков и широко использовалась в Германии и Японии во время 2-ой Мировой войны для производства синтетического топлива.

Реакция 2) была разработана А.Ф.Платэ для синтеза сырья в производстве взрывчатого вещества, особенно необходимого в годы Великой Отечественной войны.

Реакция 3) собственно сам синтез взрывчатого вещества.

Реакция 4) была разработана, когда необходимость в большом количестве вещества В отпала.

Реакция 5) известна как реакция Фриделя-Крафтса. По невнимательности юный химик перепутал в этой реакции реагент (очень опасная для химика ошибка!), но к своей радости получил желаемый продукт, который служит основой для производства фенола.

Реакции 6) и 8) вы без труда напишите, если вспомните выражение кота Матроскина из Простоквашино: «Чтобы продать что-то ненужное, нужно сначала купить что-то ненужное».

Реакцию 7) юный химик планировал как алкилирование хлорэтаном, но вовремя вспомнил, что вещество F не будет алкилироваться. Он заменил алкилирование на ацилирование. Это удлинит синтез на одну стадию, но привело в итоге к нужному результату.

Реакция 9) известна как восстановление по Клемменсену.

Реакцию 10) юный химик планировал как реакцию окисления. Он решил, что лучшим реагентом для нее будет кислый раствор перманганата калия. Полученное вещество Y относится к семейству трех кислот, две из которых в названии имеют приставки *изо-* и *тере-*. Впервые это вещество было получено Огюстом Лораном при окислении тетрахлорида нафталина и ошибочно названо им «нафталиновая кислота».

Реакция 11) легко протекает при нагревании субстрата Y. При этом отщепляется низкомолекулярное неорганическое вещество.

Реакция 12) известна как реакция этерификации. Ее юный химик провел с метиловым спиртом. Конечный продукт входит в состав многих репеллентов, а в фармацевтике используется как средство против грибка кожи и ногтей.

1. Расшифруйте предложенную цепочку превращений, написав 12 уравнений химических реакций. (Реакции должны быть написаны со всеми продуктами и уравнены). Если вы не сможете выполнить задание полностью, подключайтесь на любом этапе, это поможет получить вам баллы.

2. Определите, что скрывает знак вопроса, вещества А-К и что прячется под формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Назовите конечный продукт.



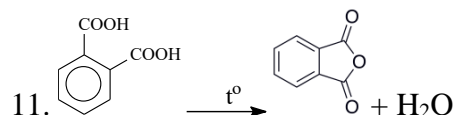
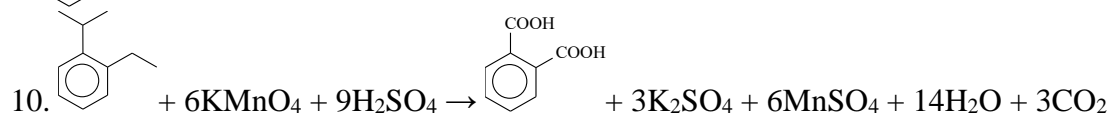
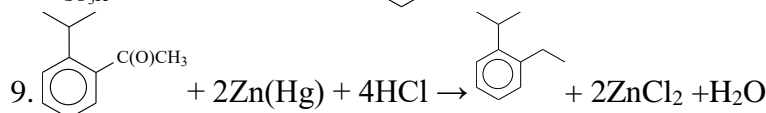
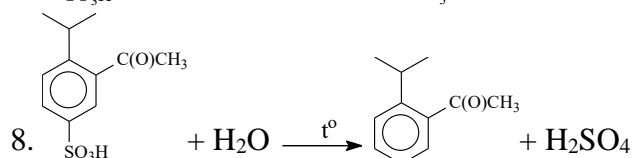
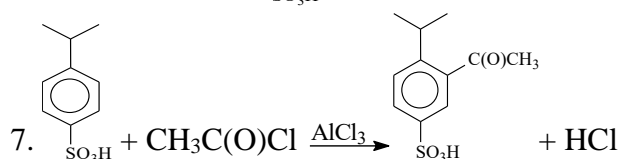
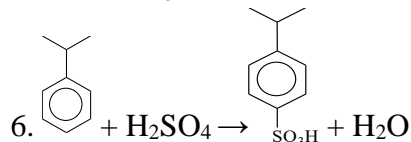
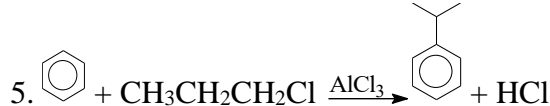
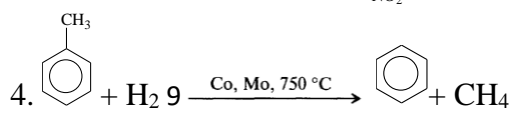
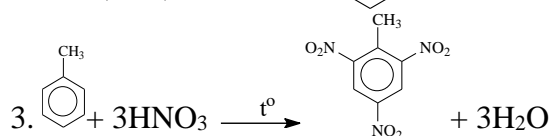
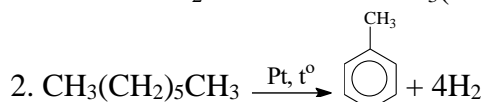
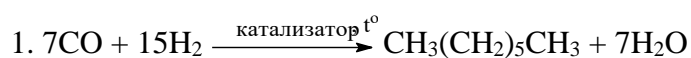


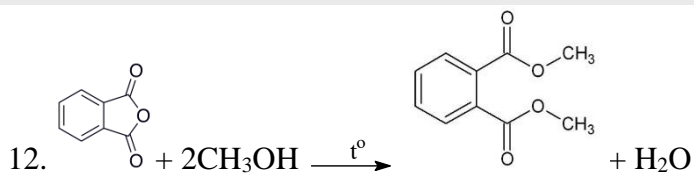
3. Ответьте на следующие вопросы:

- Под каким именем известна в химии реакция 1)?
- Какое название получил процесс, используемый в реакции 2)?
- Какой реагент использовал химик в реакции 5), что планировал взять вначале?
- Как называются реакции 6) и 8)? Для чего они используются в органическом синтезе?
- Почему в реакции 7) алкилирование было заменено ацилированием? Назовите реагент, который использовал юный химик.
- Назовите вещество Y, полученное в реакции 10.
- К какому классу соединений относится вещество K? Будут ли образовываться аналогичные соединения из двух других кислот этого семейства? Поясните ваш ответ.

Решение

1 (12 баллов: по 2 балла за каждую верную реакцию)

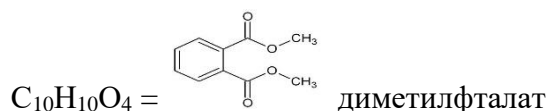
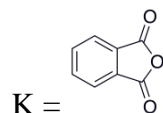
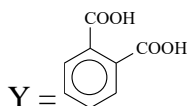
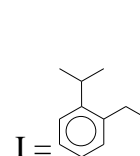
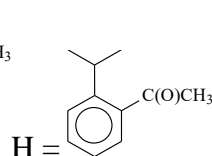
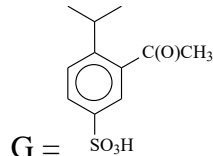
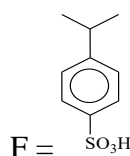
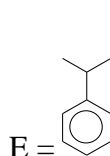
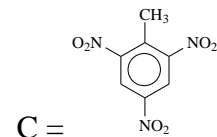
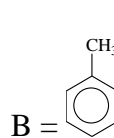




2 (1 балл)

? = Смесь CO и H₂

A = CH₃(CH₂)₅CH₃



3 (7 баллов: по одному баллу за каждый подвопрос)

- Реакция 1) известна как реакция Фишера-Тропша.
- Процесс в реакции 2) ароматизация углеводородов, платформинг, риформинг.
- В реакции 5) планировалось взять изопропилхлорид, однако пропилахлорид дает такой же продукт, т.к. происходит изомеризация катиона.
- Реакции 6) и 8) называются сульфирование-десульфирование. Этот прием часто используется для закрытия одного из положений в бензольном кольце (чаще пара-) с целью получения только одного продукта.
- В реакции 7) алкилирование заменили ацилированием, т.к. арены с электроноакцепторными заместителями практически не алкилируются. Был использован ацетилхлорид, хлорангидрид уксусной кислоты.
- Вещество Y – фталевая кислота.
- Вещество K – фталевый ангидрид. Ни тере-, ни изофталевая кислота не образуют ангидриды в связи с удалением карбоксильных групп.