



Пироговская олимпиада для школьников по химии.

Отборочный этап 2024-2025 г.г.

11 класс

Вопрос 1. Кое-что из истории неожиданных открытий

10 баллов, за каждый пункт 2 балла

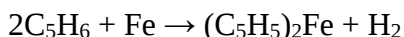
Реакция магнийорганических соединений с хлоридом железа(III) уже давно пришла на смену любимой школьными учебниками реакции Вюрца: более предсказуема, удобна и безопасна. В 1951 году два экспериментатора вовсе не планировали вставать у истоков новой химии, когда взаимодействием реактива Гриньяра C_5H_5MgBr с хлоридом железа(III) собирались получить соединение $C_{10}H_{10}$. Но судьба распорядилась по-иному: неожиданно для экспериментаторов наряду с небольшим количеством $C_{10}H_{10}$ было получено странное желто-оранжевое кристаллическое вещество А, содержащее железо. Немногим позже это вещество было получено пропусканием паров вещества В при $300\text{ }^{\circ}C$ над металлическим железом: $V + Fe \rightarrow A + C$. Спустя некоторое время, было доказано, что вещество А имеет «сэндвичевую» структуру, а за установление его структуры и аналогичных соединений была присуждена Нобелевская премия. Определите вещества А-С и напишите их названия в именительном падеже строчными буквами. Какой заряд имеет ион железа в веществе А, в ответе укажите только величину и знак заряда? Напишите реакцию реактива Гриньяра с хлоридом железа(III), учитывая, что все железо вошло в вещество А.

Ответ:

В 1951 году Т.Кили и П. Посон при попытке получить дициклопентадиенил получили наряду с циклопентадиенилом соединение А - ферроцен, строение которого было доказано позднее.



Это вещество позже было получено из циклопентадиена по реакции



Ферроцен имеет «сэндвичевую» структуру, в которой *ион железа имеет заряд 2+*.

Вещество А ферроцен

Вещество В циклопентадиен

Вещество С водород

Вопрос 2. Немного о самоионизации и концентрации (10 баллов)

Жидкий аммиак, подобно воде, способен к самоионизации. Ионное произведение аммиака при $(-50\text{ }^{\circ}C)$ равно $1,0 \times 10^{-33}$. При данной температуре химик растворил в жидком аммиаке 110 мг амида калия, получив при этом 5 л раствора. Рассчитайте молярную концентрацию иона аммония в полученном растворе.

РЕШЕНИЕ



$$1,0 \times 10^{-33} = [NH_2^-][NH_4^+]$$

$$[NH_2^-] = 110 \cdot 10^{-3} / (5 \cdot 55) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$[NH_4^+] = 1,0 \times 10^{-33} / 4 \cdot 10^{-4} = 2,5 \times 10^{-30}$$



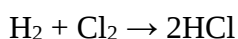


Вопрос 3. Реакции тоже любят порядок
10 баллов, за каждый пункт 5 баллов

Порядок реакции по реагенту и порядок реакции в целом, как правило, определяется экспериментальным путем. Химик решил определить порядок реакции водорода с хлором в несколько необычных условиях. Для этого он заполнил сосуд емкостью 10 л смесью водорода и хлора в соотношении 1:1, погрузил его открытым горлом вниз в кристаллизатор с водой и создал условия, при которых эти два газа реагировали без взрыва.

- 1) Какой порядок реакции установил химик?
- 2) Рассчитайте молярную концентрацию хлора в сосуде (в моль/л при н.у.) после того, как прореагировало 80% исходного вещества. Растворимость хлора в воде пренебречь. Ответ приведите с точностью до десятичных.

Ответ:



При реакции из двух объемов газов образуется 2 объема хлороводорода, который поглощается водой, входящей в сосуд. В результате этого уменьшаются количества реагентов, но на 2 объема уменьшается и объем газов в сосуде, следовательно, концентрации реагентов не изменяются во времени. Скорость реакции остается постоянной, и реакция имеет нулевой порядок. Рассчитать молярную концентрацию хлора в сосуде можно для любого момента времени. Покажем, что она будет постоянной:

В начале процесса: $5/(22,4 \cdot 10) = 0,0223$ моль/л

После того, как прореагировало 80% хлора, объем газов будет составлять 2л, остальной объем займет вода: $1/(22,4 \cdot 2) = 0,0223$ моль/л

Вопрос 4. Химия в картинках
10 баллов, за каждый пункт 1 балл

1. На рисунках представлены три соединения одного элемента. Определите вещества, названия приведите в именительном падеже строчными буквами.



Образование вещества 1 вызывает почернение картин:

- а) приведите его название *сульфид свинца(II)*
- б) назовите соединение, из которого оно образуется на картине *карбонат свинца(II)* или *основный карбонат свинца(II)*, в зависимости от страны и способа приготовления этих красок.





в) приведите название класса соединений, для которого образование вещества 1 является качественной реакцией качественной реакцией на белки, имеющие в своем составе аминокислоту цистеин, является реакция с ацетатом свинца в щелочной среде.

Вещество 2 образуется из вещества 1 действием реагента, который используется при реставрации: $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

а) приведите название реагента

пероксид водорода или перекись водорода

б) назовите соединение 2

сульфат свинца(II)

Вещество 3 должно было помочь вам в установлении элемента.

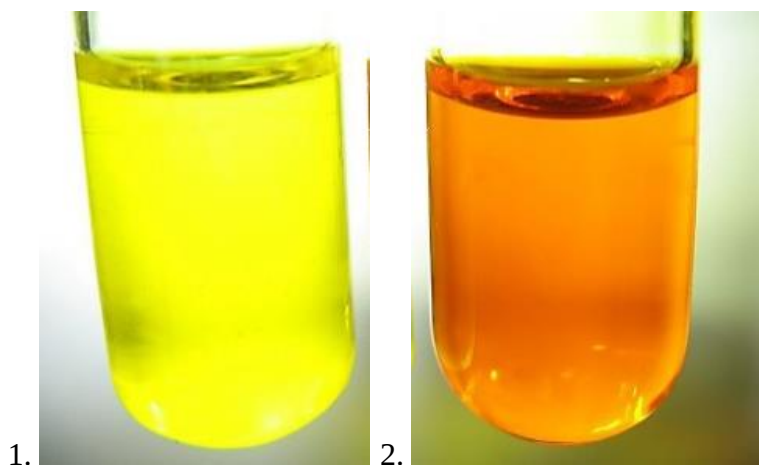
а) приведите его название

иодид свинца(II)

б) как называется реакция его образования у химиков

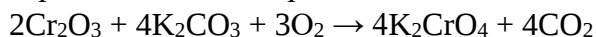
«золотой дождь»

2. На рисунках представлены растворы двух соединений.



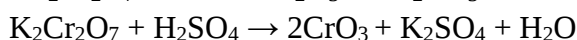
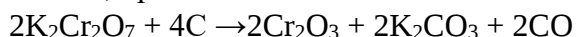
а) вещество 1 может быть получено сплавлением на воздухе бинарного соединения с карбонатом калия, приведите название вещества 1

хромат калия



б) из вещества 2 сплавлением с углеродом или серой можно получить это же бинарное соединение, а при нагревании вещества 2 с концентрированной серной кислотой бинарное соединение тех же элементов, что и в первых двух реакциях, но с другим соотношением атомов, приведите название вещества 2

дихромат калия



в) растворы этих соединений могут служить прекрасным объектом при описании известного химического процесса, приведите название процесса.

Хромат калия при подкислении раствора переходит в дихромат, который, в свою очередь, при подщелачивании раствора вновь переходит в хромат. Переход одного соединения в другое может служить прекрасной иллюстрацией химического равновесия.

Вопрос 5. Немного о гидролизе и гибридизации

10 баллов, за каждый пункт 1 балл

Вещества, вступая в химические реакции, зачастую изменяют не только свой состав, но и гибридизацию атомов в них входящих. Участникам химического кружка было предложено задание, касающееся **кислотного гидролиза** органических соединений, которое мы предлагаем и вам. В каждом случае **обязательно** изменяет свою гибридизацию атом кислорода воды, а для субстрата прописаны условия. Для каждой реакции определите класс



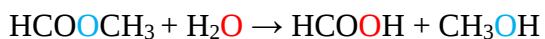


субстрата и его тривиальное название. Класс субстрата указывайте в единственном числе, все названия впишите строчными буквами.

1. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ изменяет гибридизацию один атом субстрата

класс субстрата *сложный эфир*

тривиальное название *метилформиат*

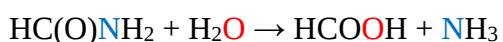


Атом кислорода воды изменил гибридизацию с sp^3 на sp^2 (отмечено красным), атом кислорода субстрата наоборот с sp^2 на sp^3 (отмечено синим).

2. $\text{CH}_3\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ изменяет гибридизацию один атом субстрата

класс субстрата *амид*

тривиальное название *формамид*

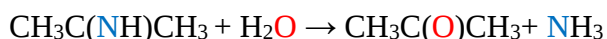


Атом кислорода воды изменил гибридизацию с sp^3 на sp^2 (отмечено красным), атом азота субстрата наоборот с sp^2 на sp^3 (отмечено синим).

3. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ изменяет гибридизацию один атом субстрата, функциональная группа в субстрате у вторичного атома углерода.

класс субстрата *имин или кетимин*

тривиальное название *ацетон имин или ацетонимин*

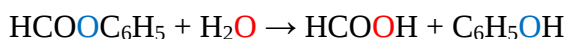


Атом кислорода воды изменил гибридизацию с sp^3 на sp^2 (отмечено красным), атом азота субстрата наоборот с sp^2 на sp^3 (отмечено синим).

4. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ атомы субстрата не изменяют гибридизацию

класс субстрата *сложный эфир*

тривиальное название *фенилформиат*

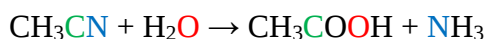


Атом кислорода воды изменил гибридизацию с sp^3 на sp^2 (отмечено красным), атом кислорода субстрата не изменил гибридизацию sp^2 (отмечено синим).

5. $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ изменяют гибридизацию два атома субстрата

класс субстрата *нитрил*

тривиальное название *ацетонитрил*



Атом кислорода воды изменил гибридизацию с sp^3 на sp^2 (отмечено красным), атом азота субстрата наоборот с sp на sp^3 (отмечено синим), атом углерода субстрата с sp на sp^2 (отмечено зеленым).

Вопрос 6. Принцип и классика химической стеклянной посуды

10 баллов, по 1 баллу за первые 3 пункта, 7 баллов за задачу

Известно, что многие реакции, идущие с образованием воды, обратимы. К ним относится и синтез шиффовых оснований (основания Шиффа - .N-алкил- или арилимины). Юный химик получил задание провести синтез основания Шиффа. Он очень хотел получить продукт с количественным выходом и решил почитать химическую литературу. Через некоторое





время проблема выхода была решена. Во-первых, он вспомнил один знаменитый принцип. В строку ответа впишите название этого принципа

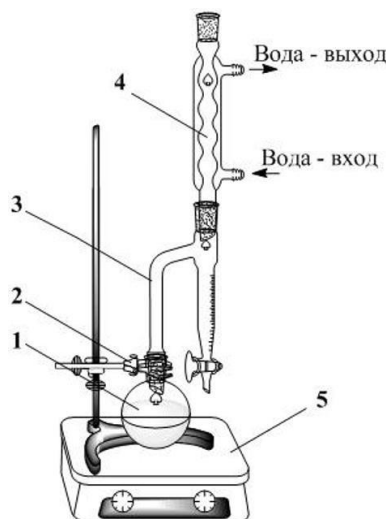
Ле Шателье или Ле-Шателье.

Во-вторых, узнал о существовании удивительных смесей жидкостей, которые кипят совместно, и их состав не меняется. Толуол при кипении образует с водой смесь постоянного состава, содержащую 80% толуола (по массе), поэтому юный экспериментатор решил проводить реакцию в кипящем толуоле. В строку ответа впишите название этих удивительных смесей в виде прилагательного в единственном числе

азеотропная

В-третьих, в прибор юный химик включил фрагмент (на рисунке под номером 3), который оказался основным звеном для достижения высокого выхода продукта. В строку ответа впишите название этого фрагмента прибора

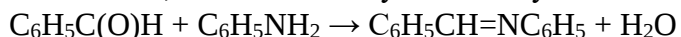
ловушка Дина-Старка или насадка Дина-Старка



Рассчитайте выход полученного юным химиком продукта, если экспериментатор взял в реакцию 167 г эквимольной смеси реагентов, а из фрагмента 3 при открытии крана отобрали 72 г жидкости. Массовые доли гетероатомов в реагентах были практически одинаковые: 15,09% и 15,05%. Ответ приведите в % с точностью до целых 95

Ответ:

Определим формулы исходных соединений. Основания Шиффа получают из карбонильных соединений и первичных аминов. Определим молярную массу карбонильного соединения, содержащего один атом кислорода: $16/0,1509 = 106$ г/моль, что соответствует бензальдегиду. Определим молярную массу амина, содержащего один атом азота: $14/0,1505 = 93$ г/моль, что соответствует анилину.



Определим количества взятых реагентов: $167/(106 + 93) = 0,839$ моль.

Жидкость из ловушки Дина-Старка содержала 20% воды. Определим количество воды:

$72 \cdot 0,2/18 = 0,8$ моль. Выход в реакции составил $0,8/0,839 = 0,95$ (95%).





Вопрос 7. Почти по Конан Дойлю

10 баллов, за каждый пункт 2 балла

Юный химик, воодушевленный рассказами Конан Дойля, составил для своих друзей по химическому кружку зашифрованное послание об одном очень интересном веществе, которое используется в медицине. Присоединяйтесь и вы к его расшифровке. Каждая строчка, это уравнение химической реакции, а каждая черта предусматривает буквенный или цифровой символ. Формулы нужно вводить в формате CN3CN2CN3.

- $\text{CH}__ \text{C}__ _ \text{H} + 4\text{C}__2 = \text{CC}__3\text{C}__ \text{O} + 5\text{H}__1$
- $\text{CC}__3\text{C}__ \text{O} + _2\text{O} = \text{CC}__3\text{C}__ (\text{O}__)2$
- $\text{CC}__3\text{C}__ \text{O} + _ _3 = \text{CC}__3\text{C}__ (\text{O}__) \text{N}__2$
- $\text{CC}__3\text{C}__ \text{O} + 2\text{C}__ \text{C}__ \text{H}_5 = \text{CC}__3\text{C}__ (\text{C}__ \text{H}_4)_2 + _2\text{O}$
- $\text{CC}__3\text{C}__ \text{O} + \text{CH}__ \text{C}__ _ \text{H} = \text{CC}__3\text{C}__ (\text{O}__) _ \text{CH}__ \text{C}__ _3$

Ответ:

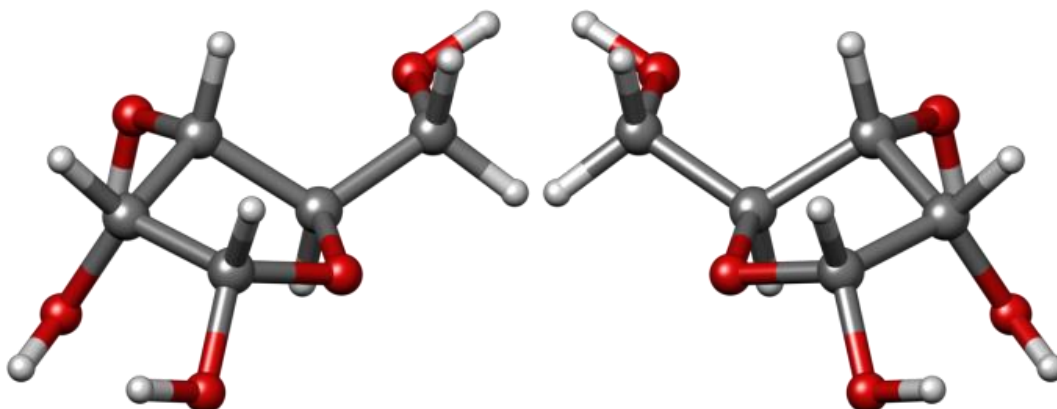
Речь в вопросе идет о синтезе и реакциях хлораля. В ответе специально оставлено представление формул как в задании, лишь для облегчения просмотра внесены интервалы. Приведены формулы основных продуктов реакций.

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{Cl}_2 = \text{CCl}_3\text{CHO} + 5\text{HCl}$
- $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$
- $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{NH}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$
- $\text{CCl}_3\text{CHO} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CH}_3$

Вопрос 8. В зеркало смотрятся не только химики

10 баллов, по одному за первые 4 вопроса, по 3 балла за каждый ответ задачи

Яркая картинка привлекла внимание начинающего химика. Приглядевшись, он обнаружил, что на рисунке изображены две трехмерные формулы одного и того же вещества, которое интересует не только химиков, но и биологов. Через некоторое время он знал об этом веществе многое, а вы?





1. Как называется это вещество? (ответ приведите в именительном падеже строчными буквами) *рибоза*

2. Чем являются эти формы по отношению друг другу (ответ приведите в именительном падеже строчными буквами) *энантиомеры*

3. Сколько асимметрических атомов в одной молекуле? (ответ приведите в виде цифры) 4

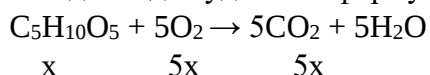
4. Составной частью какого биологически важного соединения является это вещество (ответ приведите в виде аббревиатуры прописными буквами) *РНК*

5. В герметичный сосуд при 0 °С поместили некоторое количество выше упомянутого вещества, сосуд вакуумировали и заполнили под давлением избытком кислорода. Органическое вещество подожгли. После полного сгорания вещества сосуд охладили до 0 °С. Давление в сосуде не изменилось, масса газовой смеси увеличилась на 1,2 г, а относительная плотность, измеренная по гелию, составила 8,75.

Определите объем взятого кислорода (н.у.) (в л с точностью до сотых)

Определите массу сожженного вещества (в г с точностью до целых)

Решение задачи: для удобства формулу рибозы лучше представить в молекулярном виде



Примем количество рибозы за x моль. Давление в сосуде прямо пропорционально количеству газа в нем. Масса газа возросла за счет того, что часть кислорода заменилась на CO_2 . Следовательно, $44 \cdot 5x - 32 \cdot 5x = 1,2$ $x = 0,02$

$M(\text{газовой смеси после реакции}) = 8,75 \cdot 4 = 35$ г/моль. Обозначим количество оставшегося кислорода за y моль и составим уравнение по молярной массе:

$$32y + 44 \cdot 0,1 = 35(y + 0,1) \quad y = 0,3$$

Объем исходного кислорода $22,4(0,1 + 0,3) = 8,96$ л

Масса сгоревшей рибозы $150 \cdot 0,02 = 3$ г

Вопрос 9. Дорога в неизвестность

10 баллов, за каждый пункт 2 балла

Дорога из пункта А в пункт В и обратно не всегда приводит в пункт А. Юный химик доказал это экспериментально. Он взял в качестве субстрата соединение, в котором соотношение атомов, находящихся в одинаковой гибридизации, было 1:1. Чтобы опыт был более интересным, он использовал типы реакций, начинающихся на одну букву. Субстрат Х последовательно вступил в два типа реакций. Полученный продукт затем так же последовательно был подвергнут этим же типам реакций, но с приставкой де-. Молекулярная формула конечного соединения У полностью совпала с молекулярной формулой исходного субстрата, но гибридизация атомов стала одинаковой. Вещества Х и У получили возможность реагировать между собой. Юный химик предлагает вам ответить на несколько вопросов. Все названия вписывать в именительном падеже строчными буквами.

1. назовите субстрат Х по номенклатуре IUPAC *бутин-1 или бутин-2*

Два атома углерода в гибридизации sp^3 , два атома в гибридизации sp .

2. назовите продукт У по номенклатуре IUPAC *бутадиен-1,3 или 1,3-бутадиен.*

Все атомы в гибридизации sp^2 . Молярные массы и молекулярные формулы одинаковы, т.к. вещества являются межклассовыми изомерами.

3. назовите последовательность типов реакций для субстрата *гидратация, гидрирование*

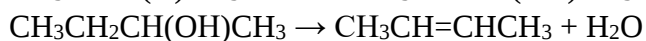
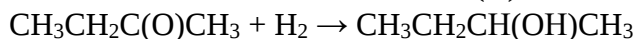
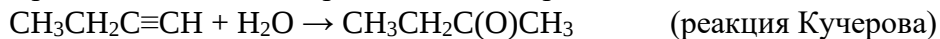




4. назовите последовательность типов реакций для продукта *дегидратация, дегидрирование*

5. в какой тип реакции, широко известной благодаря именам двух великих химиков, могут вступать вещества X и Y *циклоприсоединение, реакция Дильса-Альдера.*

Приведем химические реакции, подтверждающие выше изложенное на примере бутина-1:



Вопрос 10. Удивительные константы

10 баллов, по одному за первые 3 вопроса, 7 баллов за задачу

Участников химического кружка заинтересовал вопрос, почему добавление некоторых веществ к осадкам приводит к их растворению, хотя химической реакции не происходит. Руководитель кружка рассказал им о двух интересных константах: константе произведения растворимости малорастворимых сильных электролитов и константе нестойкости (устойчивости) комплексных соединений. После чего юные химики получили задание провести эксперимент. На рисунке приведена последовательность растворения студенистого осадка при добавлении реагента.



1. приведите название вещества осадка *гидроксид меди(II)*

2. приведите название неорганического реагента, раствор которого добавляют *аммиак*

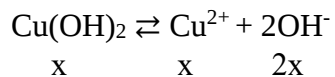
3. как (одним словом) назвать тип реакции, проходящей при этом? *комплексобразование*

4. рассчитайте, во сколько раз концентрация ионов металла в третьей пробирке больше концентрации тех же ионов в первой пробирке при условии, что реагент был добавлен в стехиометрическом количестве, а концентрация полученного вещества в растворе составила 0,01 моль/л. $K_{\text{ПР}} = 5,6 \times 10^{-20}$, $K_{\text{нест}} = 2,14 \times 10^{-13}$. Ответ приведите с точностью до целых.

Ответ:

Гетерогенное равновесие в первой пробирке характеризуется константой произведения растворимости К_{ПР}. Допустим, x моль/л нерастворимого основания перешло в раствор, тогда x – молярная концентрация иона меди в растворе



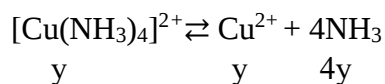
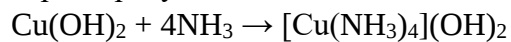


$$5,6 \cdot 10^{-20} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$5,6 \cdot 10^{-20} = 4x^3$$

$$x = 2,41 \cdot 10^{-7}$$

При добавлении аммиака идет комплексообразование, и полученный комплексный ион характеризуется константой нестойкости:



Допустим, y моль/л комплексного иона продиссоциировало, тогда y – молярная концентрация иона меди в растворе в третьей пробирке.

$$2,14 \times 10^{-13} = [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 / [\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$$

$$2,14 \times 10^{-13} = 256y^5 / 0,01 \quad y = 3,84 \cdot 10^{-4}$$

Соотношение концентраций равно $3,84 \cdot 10^{-4} / 2,41 \cdot 10^{-7} = 1,6 \cdot 10^3$.

