

Олимпиада школьников «Ломоносов». 2024/25 учебный год. 11 класс.

Решения заданий заключительного этапа по химии

Вариант 1

1.5. Молекула кислородсодержащего органического соединения **X**, в которое входят только ^{12}C , ^{16}O и ^1H , содержит 40 электронов и 34 нейтрона. Приведите возможную формулу **X**, назовите его и определите число электронов, участвующих в образовании химических связей в молекуле **X**. **(6 баллов)**

Решение. Неизвестное кислородсодержащее органическое соединение состоит из атомов углерода, водорода и кислорода, его формула $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Очевидно, что число атомов водорода равно разности чисел электронов и нейтронов:

$$y = 40 - 34 = 6.$$

Если соединение содержит 6 атомов водорода, то на атомы углерода и кислорода остаётся 34 электрона, и единственное решение $x = 3$, $z = 2$. Формула **X** – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, это пропановая кислота или изомерный ей сложный эфир, например, метилацетат. В молекулах этих соединений 11 химических связей, поскольку каждая связь осуществляется за счет пары электронов, общее число электронов, участвующих в образовании связей в молекуле, равно 22.

Ответ: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, пропановая кислота или ее изомеры, 22 электрона.

2 балла формула вещества и 2 балла название, 2 балла – число электронов, всего 6 баллов

2.4. Термопара – портативное устройство для определения температуры, частью которого является щуп на конце длинного провода. Температура щупа выводится на экран прибора. В неподписанных склянках содержатся концентрированная серная кислота, бензол и вазелиновое масло (температура всех жидкостей – комнатная). Очищенный сухой щуп термопары погружали в склянку, вынимали и выдерживали на воздухе, фиксируя происходящее изменение температуры.

Склянка	Наблюдения
1	После извлечения щупа из склянки температура быстро упала на несколько градусов, затем вернулась к комнатной
2	Температура длительное время практически не менялась
3	После извлечения щупа из жидкости температура начала постепенно подниматься

Определите, какие жидкости находились в пронумерованных склянках. Объясните наблюдаемые изменения температуры щупа термопары на воздухе. **(6 баллов)**

Решение. В склянке 1 находилось легколетучее вещество, которое после извлечения щупа начало быстро испаряться с его поверхности. Поскольку испарение требует затраты энергии, температура щупа понизилась, а когда все вещество испарилось, температура пустого щупа вернулась к комнатной. Таким веществом является бензол.

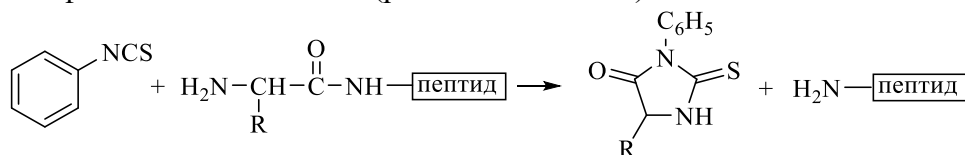
В склянке 2 находилось вазелиновое масло. Это негигроскопичное и нелетучее вещество, с ним ничего не происходит при выдерживании щупа на воздухе. Поэтому температура, регистрируемая термопарой, постоянна.

В склянке 3 находилась концентрированная серная кислота. Это нелетучая, очень гигроскопичная жидкость, она активно гидратируется за счет водяных паров из воздуха. Это экзотермический процесс, термопара регистрирует нагревание.

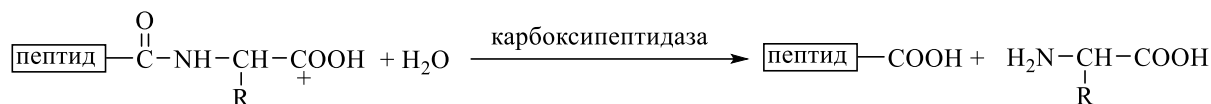
Ответ: 1 – бензол, 2 – вазелиновое масло, 3 – концентрированная серная кислота.

По 2 балла за каждое вещество с объяснением. Всего $2 \cdot 3 = 6$ баллов. За отсутствие объяснения снимается по 1 баллу за каждое вещество (ответ без объяснений – суммарно 3 балла)

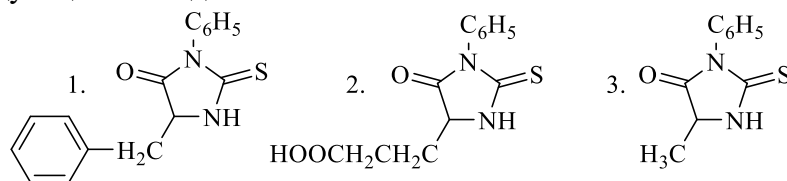
3.2. Для анализа аминокислотной последовательности в пептидах используют метод Эдмана – избирательно отщепляют *N*-концевой аминокислотный остаток в виде тиогидантоина при реакции пептида с фенилизотиоцианатом (реактивом Эдмана):



Под действием фермента карбоксипептидазы расщепление пептида начинается с *C*-концевой аминокислоты:



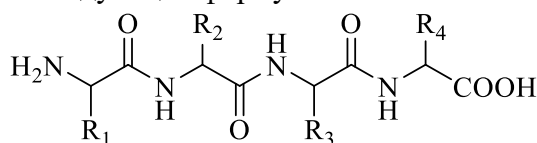
Обработка неизвестного пептида **A** с молярной массой 523 г/моль карбоксипептидазой приводит к образованию серина. В реакции пептида **A** с фенилизотиоцианатом получены последовательно следующие тиогидантоины:



Установите последовательность аминокислот в пептиде. Приведите структуру пептида, имеющего такой же аминокислотный состав, но не реагирующего с фенилизотиоцианатом.

(10 баллов)

Решение. Если неизвестный пептид содержит 4 аминокислотных остатка, то его строение можно представить следующей формулой:



Судя по условию задачи, заместители в аминокислотах имеют следующее строение:



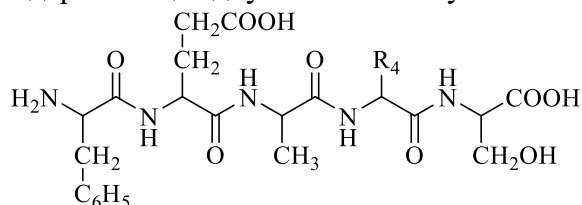
Тогда сумма молярных масс все кислот, входивших в состав пептида, равна

$$M(\text{аминокислот}) = 165 + 147 + 89 + 105 = 506 \text{ г/моль},$$

что не соответствует молярной массе аминокислот, рассчитанной из массы пептида:

$$M(\text{аминокислот}) = 523 + 18 \cdot 3 = 577 \text{ г/моль},$$

следовательно, пептид **A** содержал ещё одну аминокислоту и имел следующий общий вид:



Определить неизвестную аминокислоту, содержащую R_4 , можно двумя способами:

Способ 1:

При гидролизе пентапептида **A** должна получиться смесь аминокислот общей массой

$$M(\text{аминокислот}) = 523 + 18 \cdot 4 = 595 \text{ г/моль}.$$

$$595 = 165 + 147 + 89 + x + 105,$$

где x – молярная масса неизвестной кислоты, откуда $x = 89$ г/моль, что соответствует аминокислоте аланин.

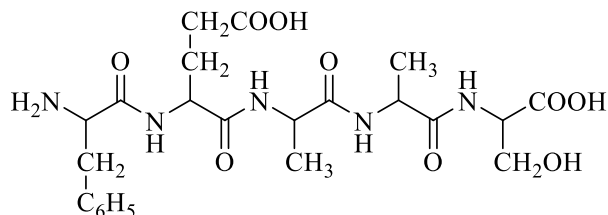
Способ 2:

Молярную массу пентапептида **A** можно выразить следующим образом:

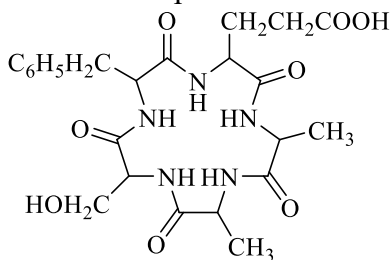
$M(A) = M(\text{скелета пентапептида без заместителей}) + M(R_1) + M(R_2) + M(R_3) + M(R_4) + M(R_5)$,
или

$$M(A) = 523 = 298 + M(R_1) + M(R_2) + M(R_3) + M(R_4) + M(R_5),$$

подставляя в это выражение массу известных заместителей, получаем $M(R_4) = 15$, что соответствует аминокислоте аланин. Тогда пентапептид **A** имеет следующее строение:



Пентапептид, имеющий аналогичный аминокислотный состав, но не реагирующий с фенилизотиоцианатом, имеет циклическое строение:



Ответ: Фенилаланин-Глутаминовая кислота-Аланин-Аланин-Серин; циклический пентапептид.

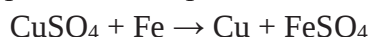
5 баллов – определение неизвестной аминокислоты, 2 балла – структура пентапептида, 3 балла – циклическая структура. Всего 5 + 2 + 3 = 10 баллов

4.5. Железный гвоздь массой 20 г погрузили в 280 г 20%-ного раствора сульфата меди. Через некоторое время гвоздь вынули из раствора. Массовая доля сульфата меди в полученном растворе оказалась равной 6.9 %. Напишите уравнение реакции. Рассчитайте массу гвоздя после того, как его вынули из раствора. **(10 баллов)**

Решение. Количество вещества CuSO_4 в исходном растворе:

$$\nu(\text{CuSO}_4) = 280 \cdot 0.2 / 160 = 0.35 \text{ моль.}$$

Железо вытесняет из раствора медь, которая осаждается на поверхности гвоздя:



Пусть в реакцию вступило x моль железа. Тогда количество оставшегося в растворе CuSO_4 равно $(0.35 - x)$ моль. Масса конечного раствора равна

$$m(\text{р-ра}) = 280 - m(\text{Cu}) + m(\text{Fe}) = 280 - 64 \cdot x + 56 \cdot x = 280 - 8x.$$

Массовая доля CuSO_4 в полученном растворе составляет

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{(0.35 - x) \cdot 160}{280 - 8x} = 0.069,$$

отсюда $x = 0.23$ моль.

Тогда конечная масса гвоздя равна

$$20 - m(\text{Fe}) + m(\text{Cu}) = 20 + 8x = 21.8 \text{ г.}$$

Ответ: 21.8 г.

Уравнение реакции 2 балла, уравнение для массовой доли сульфата меди – 6 баллов, масса гвоздя – 2 балла, всего 10 баллов

5.1. Для создания инертной атмосферы к газу **A** с неприятным запахом добавили газ **B** и получили смесь с плотностью 1.536 г/л (при 1 атм и 30°C). Смесь пропустили через избыток соляной кислоты. Первоначальный объём газов уменьшился на 20%, а плотность составила 1.609 г/л при тех же условиях. Определите газы **A** и **B**. Рассчитайте молярные концентрации

веществ в растворе, полученном при пропускании 1.243 л (1 атм, 30°C) исходной газовой смеси через 250 мл 0.12 М соляной кислоты. **(14 баллов)**

Решение. 1) Рассчитаем молярную массу газовой смеси и инертного газа **Б**. Молярная масса газа связана с его плотностью следующим соотношением, которое можно получить из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$M = \rho RT / p.$$

Средняя молярная масса смеси составляет

$$M_{\text{ср.}} = 1.536 \cdot 8.314 \cdot 303 / 101.3 = 38.2 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{Б}) = 1.609 \cdot 8.314 \cdot 303 / 101.3 = 40.0 \text{ г/моль},$$

что соответствует аргону.

Поскольку после пропускания смеси газов через раствор хлороводорода её объём уменьшился на 20%, объёмные (и молярные) доли **А** и аргона составляли 0.2 и 0.8, соответственно. Выразим среднюю молярную массу смеси газа **А** и аргона:

$$M_{\text{ср.}} = M(\text{А}) \cdot 0.2 + 40 \cdot 0.8 = 38.2,$$

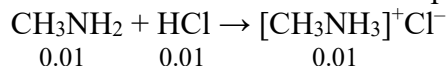
откуда $M(\text{А}) = 31$ г/моль. Газ **А** взаимодействует с хлороводородом и обладает неприятным запахом, можно предположить, что это метиламин CH_3NH_2 .

2) Количество вещества газовой смеси:

$$\nu(\text{газовой смеси}) = pV / RT = 101.3 \cdot 1.243 / (8.314 \cdot 303) = 0.05 \text{ моль}.$$

В смеси содержится 20% или 0.01 моль метиламина.

При взаимодействии метиламина с соляной кислотой образуется соль:



Количество хлороводорода:

$$\nu(\text{HCl}) = c \cdot V = 0.12 \cdot 0.25 = 0.03 \text{ моль}.$$

После окончания реакции в растворе содержится $0.03 - 0.01 = 0.02$ моль хлороводорода, его молярная концентрация

$$c(\text{HCl}) = 0.02 / 0.25 = 0.08 \text{ моль/л}.$$

Также в растворе находится соль метиламина, ее концентрация

$$c(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}) = 0.01 / 0.25 = 0.04 \text{ моль/л}.$$

Ответ: **А** – CH_3NH_2 , **Б** – Ar ; 0.08 моль/л HCl , 0.04 моль/л $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$.

Установление газов А – 6 баллов и Б – 4 балла, расчет концентраций веществ в конечном растворе – 4 балла. Всего 6 + 4 + 4 = 14 баллов.

6.4. Навеску 3.12 г гидросульфита натрия растворили в 1000 мл воды. Напишите уравнения процессов, которые влияют на характер среды в растворе NaHSO_3 , и оцените среду полученного раствора (кислая, щелочная или нейтральная), если $K_{\text{дисс}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.4 \cdot 10^{-2}$, а $K_{\text{дисс}}(\text{HSO}_3^-) = 6.2 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте pH этого раствора (примите, что объём раствора при растворении соли не изменился). **(18 баллов)**

Решение. 1) Обозначим $K_{\text{дисс}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = K_1$, $K_{\text{дисс}}(\text{HSO}_3^-) = K_2$.

Изменение кислотности среды после растворения гидросульфита натрия возможно из-за протекания следующих процессов:

а) Гидролиз по аниону: $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$

$$K_{\text{гидролиза}} = K_w / K_1 = 10^{-14} / 1.4 \cdot 10^{-2} = 7.1 \cdot 10^{-13}$$

б) Диссоциация HSO_3^- : $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$

$$K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

Так как $K_2 \gg K_{\text{гидролиза}}$, изменение кислотности среды происходит из-за диссоциации, среда кислая, $\text{pH} < 7$.

2) Концентрация гидросульфит-аниона, обусловленная растворением соли:

$$\nu(\text{HSO}_3^-) = 3.12 / 104 = 0.03 \text{ моль},$$

$$c(\text{HSO}_3^-) = 0.03 / 1.0 = 0.03 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем pH раствора, принимая во внимание преобладающий процесс (диссоциацию).

$$K_2 = [H^+]^2 / (c(HSO_3^-) - [H^+]) = [H^+]^2 / (0.03 - [H^+]) = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

$$[H^+] = 4.31 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 4.37.$$

Приблизительный расчет (пренебрегаем x в знаменателе) дает такой же ответ:

$$K_2 \approx [H^+]^2 / c(HSO_3^-) = [H^+]^2 / 0.03 = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

$$[H^+] = 4.31 \cdot 10^{-5},$$

$$pH = 4.37.$$

Ответ: среда кислая, pH = 4.37.

Часть 1) – 10 баллов; часть 2) 8 баллов, всего 18 баллов.

7.3. Изомерные монобромпроизводные **A** и **B** подвергли дегидрогалогенированию под действием спиртового раствора гидроксида натрия и получили два изомерных алкена **C** и **D**, для окисления 1.64 г каждого из них требуется 200 мл 0.16 М раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой. Определите строение соединений, если известно, что из продукта окисления алкена **C** можно в две стадии получить продукт окисления **D**. Напишите уравнения всех протекающих реакций. **(18 баллов)**

Решение. При дегидрогалогенировании монобромпроизводных были получены два изомерных алкена, которые затем подвергли жёсткому окислению подкисленным раствором перманганата калия, при этом было израсходовано перманганата калия

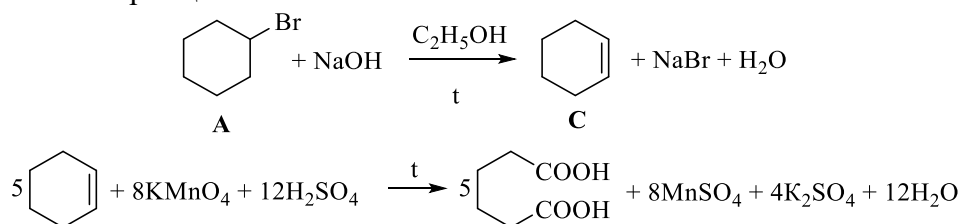
$$v(KMnO_4) = 0.16 \cdot 0.2 = 0.032 \text{ моль.}$$

Очевидно, что искомым алкеном не могут быть этилен и пропилен, т. к. у них нет изомерных алкенов. В зависимости от строения алкена, стехиометрическое соотношение между непредельным углеводородом и перманганатом калия может быть 5:4, 5:6, 5:8 или 5:10. При соотношении 5:4 молярная масса алкена нечетна – 41 г/моль, такого алкена не существует, при соотношениях 5:6 и 5:10 молярная масса принимает нецелые значения, а при соотношении 5:8 молярная масса алкенов **C** и **D** равна 82 г/моль.

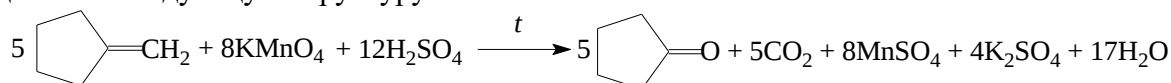
Если алкены отвечают формуле C_nH_{2n} , их молярная масса составляет $14n$. Однако выражение $14n = 82$ не дает целого значения n , следовательно искомые алкены **C** и **D** отвечают формуле C_nH_{2n-2} , что соответствует циклоалкенам. Тогда

$$14n - 2 = 82,$$

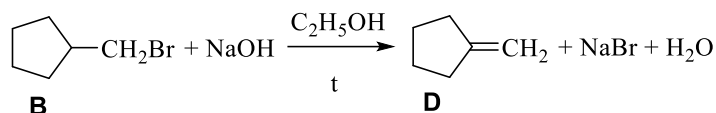
откуда $n = 6$. Один из подходящих непредельных углеводородов – циклогексен, который можно получить из бромциклогексана:



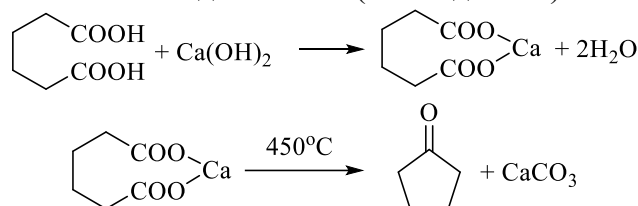
Исходя из того, что одна молекула алкена **D**, изомерного алкену **C**, при окислении отдаёт 8 электронов и из условия, что из продукта окисления алкена **C** в две стадии можно получить продукт окисления алкена **D**, для второго непредельного углеводорода можно предложить следующую структуру:



Получение алкена **D** из монобромпроизводного **B**:



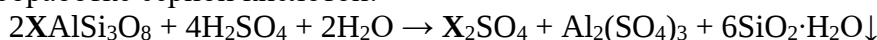
Получение цикlopentanона из адипиновой (гександиовой) кислоты:



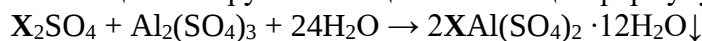
Структуры А, В, С, D – по 1.5 балла, 6 реакций по 2 балла, всего 6 + 12 = 18 баллов

8.5. Элемент **X** входит в состав алюмосиликата XAlSi_3O_8 . Обработка образца минерала горячей серной кислотой дала раствор, при охлаждении которого выпали бесцветные кристаллы соли **A**, содержащей 5.02 масс% элемента **X**. После обработки образца этого же минерала горячей соляной кислотой и добавления к полученному после охлаждения раствору фторида аммония выпал малорастворимый осадок – соль **B**. Отношение массовых долей элемента **X** и алюминия в **B** составило 2.555. Определите элемент **X** и формулы **A** и **B**. Соль **A** растворили в воде, добавили раствор аммиака и после отделения осадка пропустили в аммиачный раствор углекислый газ. Какое вещество, содержащее элемент **X**, при этом было получено? Какой продукт образуется при нагревании этого вещества до 100°C ? Напишите уравнения всех упомянутых реакций. **(18 баллов)**

Решение. Степень окисления элемента **X** в алюмосиликате равна +1. Можно предположить, что **X** – щелочной металл, сульфат которого переходит в раствор вместе с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при обработке серной кислотой:



Тогда **A** – соль, относящаяся к группе квасцов и имеющая формулу $\text{XAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:

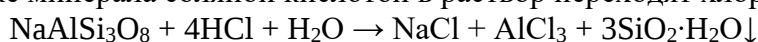


$$\omega(\text{X}) = M(\text{X}) / (M(\text{X}) + 435) = 0.0502,$$

$$M(\text{X}) = 23 \text{ г/моль, элемент X – натрий.}$$

Соль **A** – алюмонатриевые квасцы $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

При обработке минерала соляной кислотой в раствор переходят хлориды:

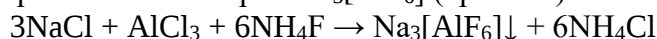


Добавление фторида аммония приводит к образованию осадка малорастворимого фторида – соли **B**. Определим отношение числа атомов натрия (m) и алюминия (n) в соли **B**.

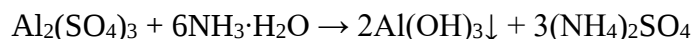
$$mM(\text{Na})/M(\text{соли}) : nM(\text{Al})/M(\text{соли}) = mM(\text{Na})/nM(\text{Al}) = 23m/27n = 2.555,$$

$$m : n = 3 : 1.$$

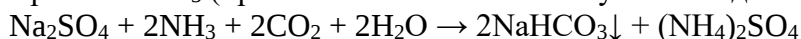
Соль **B** – гексафтороалюминат натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криолит):



При добавлении аммиака к раствору алюмонатриевых квасцов выпадает осадок гидроксида алюминия:



При пропускании CO_2 в полученный аммиачный раствор образуется осадок гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (промышленный способ получения соды по Сольве):



Нагреванием гидрокарбоната натрия получают средний карбонат натрия – кальцинированную соду:



Ответ: **X** – натрий, **A** – $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, **B** – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, NaHCO_3 , Na_2CO_3 .

Элемент X, соли A и B – по 2 балла; 6 реакций по 2 балла. Всего 18 баллов.

Олимпиада школьников «Ломоносов». 2024/25 учебный год. 11 класс.

Решения заданий заключительного этапа по химии

Вариант 2

1.4. Молекула кислородсодержащего органического соединения **X**, в которое входят только ^{12}C , ^{16}O и ^1H , содержит 32 электрона и 28 нейтронов. Приведите возможную формулу **X**, назовите его и определите число электронов, участвующих в образовании химических связей в молекуле **X**. **(6 баллов)**

Решение. Неизвестное кислородсодержащее органическое соединение состоит из атомов углерода, водорода и кислорода, его формула $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Очевидно, что число атомов водорода равно разности чисел электронов и нейтронов:

$$y = 32 - 28 = 4.$$

Если соединение содержит 4 атома водорода, то на атомы углерода и кислорода остаётся 28 электронов, и единственное решение $x = 2, z = 2$. Формула **X** – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, это уксусная кислота или изомерный ей сложный эфир метилформиат. В молекулах этих соединений 8 химических связей, поскольку каждая связь осуществляется за счет пары электронов, общее число электронов, участвующих в образовании связей в молекуле, равно 16.

Ответ: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, уксусная кислота или метилформиат, 16 электронов.

2 балла – формула вещества и 2 балла – название, 2 балла – число электронов, всего 6 баллов

2.4. Термопара – портативное устройство для определения температуры, частью которого является щуп на конце длинного провода. Температура щупа выводится на экран прибора. В неподписанных склянках содержатся олеум, хлороформ и концентрированная (85%) фосфорная кислота (температура всех жидкостей – комнатная). Очищенный сухой щуп термопары погружали в склянку, вынимали и выдерживали на воздухе, фиксируя происходящее изменение температуры.

Склянка	Наблюдения
1	После извлечения щупа из склянки температура быстро упала на несколько градусов, затем вернулась к комнатной
2	Температура длительное время практически не менялась
3	После извлечения щупа из жидкости температура начала постепенно подниматься

Определите, какие жидкости находились в пронумерованных склянках. Объясните наблюдаемые изменения температуры щупа термопары на воздухе. **(6 баллов)**

Решение. В склянке 1 находилось легколетучее вещество, которое после извлечения щупа начало быстро испаряться с его поверхности. Поскольку испарение требует затраты энергии, температура щупа понизилась, а когда все вещество испарилось, температура пустого щупа вернулась к комнатной. Таким веществом является хлороформ.

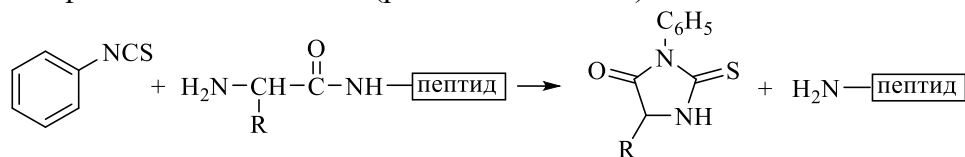
В склянке 2 находилась концентрированная H_3PO_4 . Это нелетучее вещество, гигроскопичность которого компенсирует стремление воды испаряться из раствора. Поэтому температура, регистрируемая термопарой, постоянна.

В склянке 3 находился олеум. Это нелетучая, очень гигроскопичная жидкость. Она активно гидратируется за счет водяных паров из воздуха. Это экзотермический процесс, термопара регистрирует нагревание.

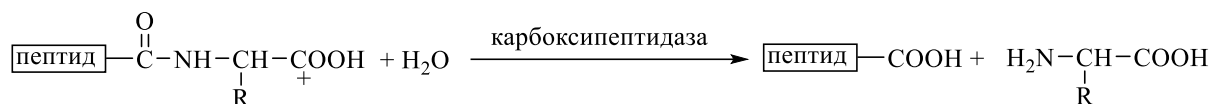
Ответ: 1 – хлороформ, 2 – концентрированная фосфорная кислота, 3 – олеум.

По 2 балла за каждое вещество с объяснением. Всего $2 \cdot 3 = 6$ баллов. За отсутствие объяснения снимается по 1 баллу за каждое вещество (ответ без объяснений – суммарно 3 балла)

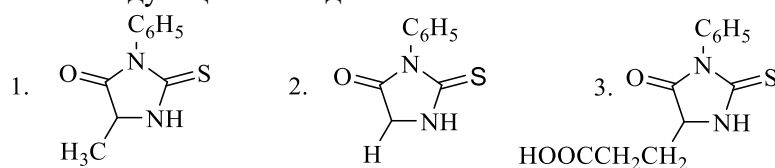
3.3. Для анализа аминокислотной последовательности в пептидах используют метод Эдмана – избирательно отщепляют *N*-концевой аминокислотный остаток в виде тиогидантоина при реакции пептида с фенилизотиоцианатом (реактивом Эдмана):



Под действием фермента карбоксипептидазы деградация пептида начинается с *C*-концевой аминокислоты:

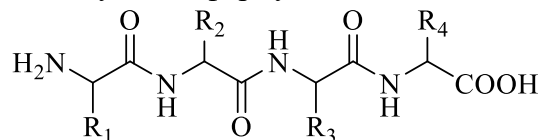


Обработка неизвестного пептида **A** с молярной массой 551 г/моль карбоксипептидазой приводит к образованию фенилаланина. В реакции пептида **A** с фенилизотиоцианатом получены последовательно следующие тиогидантоины:

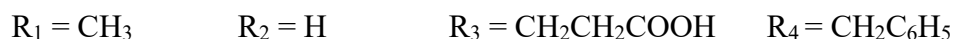


Установите последовательность аминокислот в пептиде. Приведите структуру пептида, имеющего такой же аминокислотный состав, но не реагирующего с фенилизотиоцианатом.

Решение. Если неизвестный пептид содержит 4 аминокислотных остатка, то его строение можно представить следующей формулой:



Судя по условию задачи, заместители в аминокислотах имеют следующее строение:



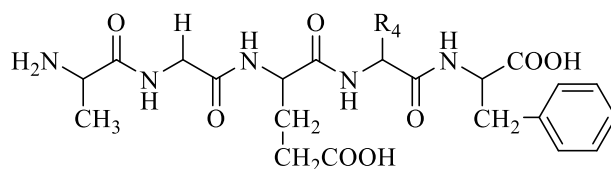
Тогда сумма молярных масс всех кислот, входивших в состав пептида, равна

$$M(\text{аминокислот}) = 89 + 75 + 147 + 165 = 476 \text{ г/моль,}$$

что не соответствует молярной массе аминокислот, рассчитанной из массы пептида:

$$M(\text{аминокислот}) = 551 + 18 \cdot 3 = 605 \text{ г/моль,}$$

следовательно неизвестный пептид **A** содержал ещё одну аминокислоту и имел общий вид:



Найти неизвестную аминокислоту, содержащую R_4 , можно двумя способами.

Способ 1:

При гидролизе пептида **A** должна получиться смесь аминокислот общей массой

$$M(\text{аминокислот}) = 551 + 18 \cdot 4 = 623 \text{ г/моль,}$$

$$623 = 89 + 75 + 147 + x + 165,$$

где x – молярная масса неизвестной кислоты, откуда $x = 147$ г/моль, что соответствует глутаминовой кислоте.

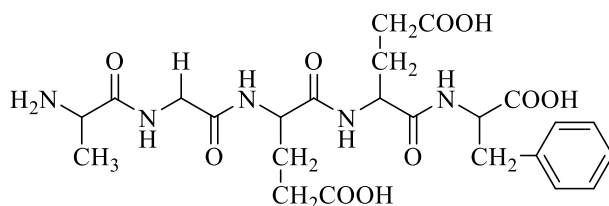
Способ 2

Молярную массу пептида **A** можно выразить следующим образом:

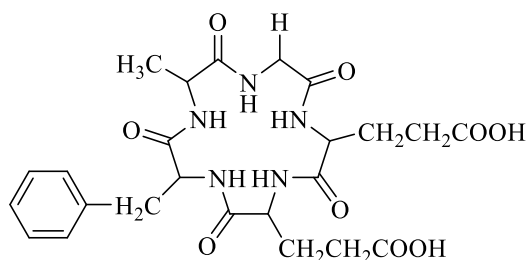
$M(A) = M(\text{скелета пентапептида без заместителей}) + M(R_1) + M(R_2) + M(R_3) + M(R_4) + M(R_5)$
или

$$M(A) = 551 = 298 + M(R_1) + M(R_2) + M(R_3) + M(R_4) + M(R_5),$$

подставляя в это выражение массы известных заместителей, получаем $M(R_4) = 73$, что соответствует глутаминовой кислоте, и тогда пентапептид **A** имеет следующее строение:



Пентапептид, имеющий аналогичный аминокислотный состав, но не реагирующий с фенилизотиоцианатом, имеет циклическое строение:



Ответ: Аланин-Глицин-Глутаминовая кислота-Глутаминовая кислота-фенилаланин; циклический пентапептид.

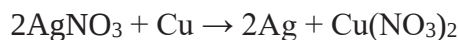
5 баллов – определение неизвестной аминокислоты, 2 балла – структура пентапептида, 3 балла – циклическая структура. Всего 5 + 2 + 3 = 10 баллов.

4.1. Медную проволоку массой 100 г погрузили в 255 г 20%-ного раствора нитрата серебра. Через некоторое время проволоку вынули из раствора. Массовая доля нитрата серебра в полученном растворе оказалась равной 7.1 %. Напишите уравнение реакции. Рассчитайте массу проволоки после того, как её вынули из раствора. **(10 баллов)**

Решение. Количество вещества AgNO_3 в исходном растворе

$$\nu(\text{AgNO}_3) = 255 \cdot 0.2 / 170 = 0.3 \text{ моль.}$$

Медь, как более активный металл, вытесняет из раствора серебро, которое осаждается на проволоке:



Пусть в реакцию вступило x моль меди.

Тогда количество оставшегося в растворе AgNO_3 равно $(0.3 - 2x)$ моль.

Масса конечного раствора составляет

$$m(\text{р-ра}) = 255 - m(\text{Ag}) + m(\text{Cu}) = 255 - 108 \cdot 2x + 64 \cdot x = 255 - 152x$$

Массовая доля AgNO_3 в полученном растворе:

$$\omega(\text{AgNO}_3) = \frac{(0.3 - 2x) \cdot 170}{255 - 152x} = 0.071$$

Отсюда $x = 0.1$ моль.

Тогда конечная масса проволоки равна

$$100 - m(\text{Cu}) + m(\text{Ag}) = 100 + 152x = 115.2 \text{ г.}$$

Ответ: 115.2 г.

Уравнение реакции 2 балла, уравнение для массовой доли нитрата серебра – 6 баллов, масса проволоки – 2 балла, всего 10 баллов

5.3. Для создания инертной атмосферы к газу **А** с неприятным запахом добавили газ **Б** и получили смесь с плотностью 1.656 г/л (при 1 атм и 25°C). Смесь пропустили через избыток соляной кислоты. Первоначальный объём газов уменьшился на 10%, а плотность составила 1.634 г/л при тех же условиях. Определите газы **А** и **Б**. Рассчитайте молярные концентрации веществ в растворе, полученном при пропускании 2.445 л (1 атм, 25°C) исходной газовой смеси через 200 мл 0.15 М соляной кислоты. **(14 баллов)**

Решение. 1) Средняя молярная масса смеси составляет

$$M_{\text{ср.}} = 1.656 \cdot 8.314 \cdot 298 / 101.3 = 40.5 \text{ г/моль,}$$

$$M(\text{Б}) = 1.634 \cdot 8.314 \cdot 298 / 101.3 = 40.0 \text{ г/моль,}$$

что соответствует аргону.

Поскольку после пропускания смеси газов через раствор хлороводорода её объём уменьшился на 10%, объёмные (и молярные) доли **А** и аргона составляли 0.1 и 0.9, соответственно. Выразим среднюю молярную массу смеси газа **А** и аргона:

$$M_{\text{ср.}} = M(\text{А}) \cdot 0.1 + 40 \cdot 0.9 = 40.5 \text{ г/моль,}$$

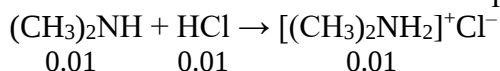
откуда $M(\text{А}) = 45 \text{ г/моль}$. Газ **А** взаимодействует с хлороводородом и обладает неприятным запахом, можно предположить, что это этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ или диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

2) Количество вещества газовой смеси:

$$v(\text{газовой смеси}) = pV / RT = 101.3 \cdot 2.445 / (8.314 \cdot 298) = 0.1 \text{ моль.}$$

В смеси содержится 10% или 0.01 моль диметиламина.

При взаимодействии диметиламина с соляной кислотой образуется соль:



Количество хлороводорода:

$$v(\text{HCl}) = c \cdot V = 0.15 \cdot 0.2 = 0.03 \text{ моль.}$$

После окончания реакции в растворе содержится $0.03 - 0.01 = 0.02$ моль хлороводорода, его молярная концентрация

$$c(\text{HCl}) = 0.02 / 0.2 = 0.1 \text{ моль/л.}$$

Также в растворе находится соль диметиламина, ее концентрация

$$c((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}) = 0.01 / 0.2 = 0.05 \text{ моль/л.}$$

Ответ: **А** – $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, **Б** – Ar; 0.1 моль/л HCl, 0.05 моль/л $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$.

Установление газов А и Б – по 5 баллов, расчет концентраций веществ в конечном растворе – 4 балла.

6.1. Навеску 2.08 г гидросульфита натрия растворили в 800 мл воды. Напишите уравнения процессов, которые влияют на характер среды в растворе NaHSO_3 , и оцените среду полученного раствора (кислая, щелочная или нейтральная), если $K_{\text{дисс}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.4 \cdot 10^{-2}$, $K_{\text{дисс}}(\text{HSO}_3^-) = 6.2 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте pH этого раствора (примите, что объём раствора при растворении соли не изменился). **(18 баллов)**

Решение. 1) Обозначим $K_{\text{дисс}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = K_1$, $K_{\text{дисс}}(\text{HSO}_3^-) = K_2$.

Изменение кислотности среды после растворения гидросульфита натрия возможно из-за протекания следующих процессов:

а) Гидролиз по аниону: $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$

$$K_{\text{гидролиза}} = K_w / K_1 = 10^{-14} / 1.4 \cdot 10^{-2} = 7.1 \cdot 10^{-13}$$

б) Диссоциация HSO_3^- : $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$

$$K_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

Так как $K_2 \gg K_{\text{гидролиза}}$, гидролиз подавлен, изменение кислотности среды происходит из-за диссоциации, среда кислая, $\text{pH} < 7$.

2) Концентрация гидросульфит-аниона, обусловленная растворением соли:

$$v(\text{HSO}_3^-) = 2.08 / 104 = 0.02 \text{ моль,}$$

$$c(\text{HSO}_3^-) = 0.02 / 0.8 = 0.025 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH раствора, принимая во внимание преобладающий процесс (диссоциацию).

$$K_2 = [\text{H}^+]^2 / (c(\text{HSO}_3^-) - [\text{H}^+]) = [\text{H}^+]^2 / (0.025 - [\text{H}^+]) = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = 3.93 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4.4.$$

Приблизительный расчет (пренебрегаем x в знаменателе) дает такой же ответ:

$$K_2 \approx [\text{H}^+]^2 / c(\text{HSO}_3^-) = [\text{H}^+]^2 / 0.025 = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = 3.94 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pH} = 4.4.$$

Ответ: среда кислая, pH = 4.4.

Часть 1) – 10 баллов; часть 2) 8 баллов. Всего 18 баллов.

7.4. Изомерные одноатомные спирты **A** и **B** подвергли дегидратации под действием концентрированной серной кислоты и получили два изомерных алкена **C** и **D**, для окисления 2.46 г каждого из них требуется 400 мл 0.1 М раствора дихромата калия, подкисленного серной кислотой. Определите строение соединений, если известно, что из продукта окисления алкена **C** можно в две стадии получить продукт окисления **D**. Напишите уравнения всех протекающих реакций. **(18 баллов)**

Решение. При дегидратации спиртов были получены два алкена, которые затем подвергли жёсткому окислению подкисленным раствором дихромата калия, при этом было израсходовано

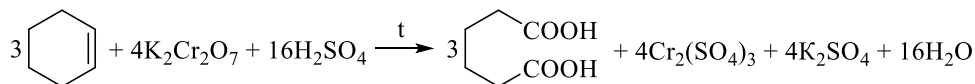
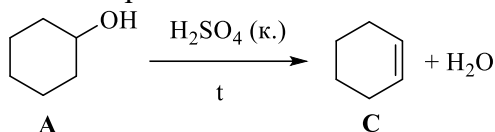
$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \cdot 0.4 = 0.04 \text{ моль.}$$

Очевидно, что искомым алкеном не могут быть этилен и пропилен, т. к. у них нет изомерных алкенов. В зависимости от строения алкена, стехиометрическое соотношение между непредельным углеводородом и дихроматом калия может быть 3:2, 1:1, 3:4 или 3:5. При соотношении 3:2 молярная масса алкена 41 г/моль, такого алкена не существует, при соотношениях 1:1 и 3:5 молярная масса принимает нецелые значения, а при соотношении 3:4 молярная масса алкенов **C** и **D** равна 82 г/моль.

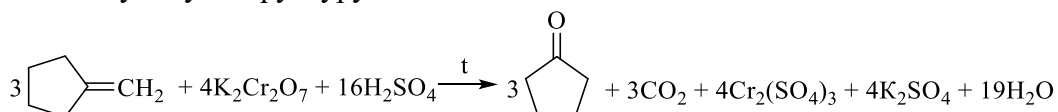
Выражение $14n = 82$ не дает целых значений n , следовательно искомые алкены **C** и **D** отвечают формуле $14n - 2$, что соответствует циклоалкенам:

$$14n - 2 = 82,$$

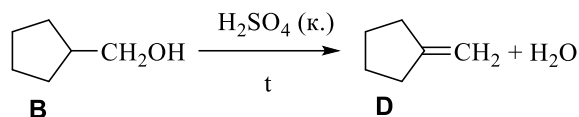
откуда $n = 6$. Одним из вариантов непредельных углеводородов может быть циклогексен, полученный из циклогексилового спирта:



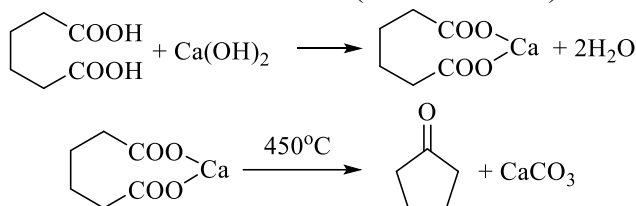
Исходя из того, что одна молекула алкена **D**, изомерного алкену **C**, при окислении отдаёт 8 электронов, и из условия, что из продукта окисления алкена **C** в две стадии можно получить продукт окисления алкена **D**, для второго непредельного углеводорода можно предложить следующую структуру:



Получение алкена **D** из спирта **B**:



Получение цикlopentanона из адипиновой (гександиовой) кислоты:



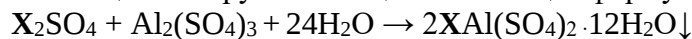
Структуры А, В, С, D – по 1.5 балла, 6 реакций по 2 балла, всего 6 + 12 = 18 баллов

8.2. Элемент **X** входит в состав алюмосиликата $\text{XAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Обработка образца минерала горячей серной кислотой дала раствор, при охлаждении которого выпали бесцветные кристаллы соли **A**, содержащей 8.22 масс% **X**. После обработки образца этого же минерала горячей соляной кислотой и добавления к полученному раствору хлорида магния после охлаждения в осадок выпал двойной хлорид элемента **X** и магния (гексагидрат) – соль **B**. Отношение массовых долей **X** и магния в **B** составило 1.625. Определите элемент **X** и формулы **A** и **B**. К осадку **B** добавили горячую воду в количестве, недостаточном для полного растворения, при этом в осадке остался только хлорид элемента **X**. Расплав его был приведен во взаимодействие с парами натрия. Какое вещество, содержащее **X**, при этом было получено? Что наблюдается при контакте этого вещества с кислородом? Какой продукт образуется при его нагревании с фосфором в инертной атмосфере? Напишите уравнения всех упомянутых реакций. **(18 баллов)**

Решение. Степень окисления элемента **X** в алюмосиликате равна +1. Можно предположить, что **X** – щелочной металл, сульфат которого переходит в раствор вместе с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при обработке серной кислотой:



Тогда **A** – соль, относящаяся к группе квасцов и имеющая формулу $\text{XAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:



$$\omega(\text{X}) = M(\text{X}) / (M(\text{X}) + 435) = 0.0822,$$

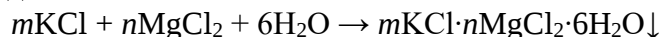
$$M(\text{X}) = 39 \text{ г/моль, элемент X – калий.}$$

Соль **A** – алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

При обработке соляной кислотой в раствор переходят хлориды:



Добавление хлорида магния с последующим охлаждением приводит к образованию осадка двойного хлорида – соли **B**:



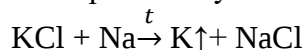
$$mM(\text{K})/M(\text{соли}) : nM(\text{Mg})/M(\text{соли}) = mM(\text{K}) / nM(\text{Mg}) = 39m/24n = 1.625,$$

$$m : n = 1 : 1.$$

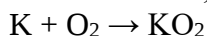
Соль **B** – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит).

При добавлении недостатка горячей воды к карналлиту хлорид магния переходит в раствор, хлорид калия остается в осадке (промышленный способ разделения).

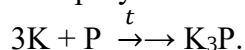
Восстановлением хлорида калия натрием получают металлический калий:



В присутствии кислорода калий воспламеняется, образуя желтый надпероксид KO_2 :



При нагревании калия с фосфором образуется зеленый фосфид:



Ответ: **X** – калий, **A** – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, **B** – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **K**, KO_2 , K_3P .

Элемент **X**, соли **A** и **B** – по 2 балла; 6 реакций по 2 балла. Всего 18 баллов.