

Олимпиада школьников «Ломоносов». 2024/25 учебный год.
Решения заданий заключительного этапа по химии
5-9 классы
Вариант 1

Указание к оформлению решения. Во всех задачах, требующих численного ответа, должны быть приведены расчеты. Все качественные вопросы требуют обоснования. Только ответы, записанные без расчетов и/или обоснований, не оцениваются.

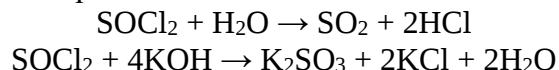
Задача 1 (10 баллов)

Жидкое вещество **X** используется для хлорирования органических и неорганических соединений. Оно состоит из трех элементов, содержание хлора составляет 59.7% по массе и 50% по числу атомов. Установите формулу **X** и запишите уравнения его реакций с водой и избытком раствора гидроксида калия.

Решение. Запишем формулу **X** в виде ACl_n , где **A** содержит n атомов двух элементов. Из выражения для массовой доли хлора:

$$\omega(Cl) = \frac{35.5n}{M(A) + 35.5n} = 0.597$$

следует: $M(A) = 24n$. Минимальное значение n равно 2, тогда на 2 атома в **A** приходится 48 г/моль, это – O и S (16 + 32). Вещество **X** – $SOCl_2$, хлористый тионил, или хлорангидрид сернистой кислоты. Уравнения реакций:

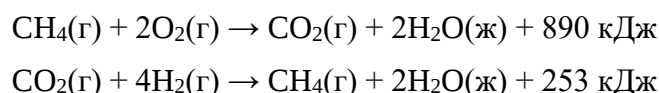


Ответ: **X** – $SOCl_2$.

Система оценивания: Формула **X** с расчетом – 6 баллов (без расчета – 0 баллов)
Уравнения реакций – $2 \times 2 = 4$ балла (второе уравнение – 1 балл за SO_2 вместо K_2SO_3)
Всего – 10 баллов

Задача 2 (14 баллов)

Даны термохимические уравнения реакций полного сгорания метана в кислороде и полного восстановления углекислого газа водородом:



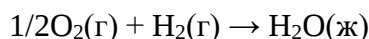
1) Найдите теплоту образования ($Q_{обр}$) жидкой воды из простых веществ (в кДж/моль). (Для экзотермических реакций $Q > 0$).

2) Сколько литров метана (в пересчете на н. у.) потребуется сжечь, чтобы выделившейся теплоты хватило на полное разложение одного литра воды на простые вещества?

Решение. Если сложить два уравнения из условия, то можно найти теплоту образования 4 моль воды:



Теплота реакции



равна $(890 + 253) / 4 = 285.75 \approx 286 \text{ кДж/моль.}$

8 баллов

(4 балла вместо 8, если приведена в 2 раза большая теплота, т. е. на 2 моль воды).

2) $\nu(H_2O) = 1000 / 18 = 55.6$ моль. Для разложения такого количества воды потребуется

$$55.6 \cdot 285.75 = 15888 \text{ кДж}$$

2 балла

$$\nu(CH_4) = 15888 / 890 = 17.85 \text{ моль,}$$

3 балла

$$V(CH_4) = 17.85 \cdot 22.4 = 400 \text{ л.}$$

1 балл

(Если в п.1 теплота найдена неправильно, но в п.2 с этой теплотой проведены правильные расчеты, то за п.2 – полный балл).

Ответ: 286 кДж/моль; 400 л.

Система оценивания – в решении

Всего – 14 баллов

Задача 3 (14 баллов)

Два положительных иона состоят из одних и тех же элементов-неметаллов и имеют одинаковый заряд. Один из двух элементов имеет в этих ионах разные степени окисления, они отличаются на 2. Соли этих катионов, как правило, гигроскопичны и реагируют с водой. Твёрдый нитрат одного из этих катионов представляет собой высший оксид.

1) Установите формулы ионов, определите степени окисления и валентности элементов в них.

2) Запишите уравнения реакций с водой кислотного оксида и перхлората каждого катиона.

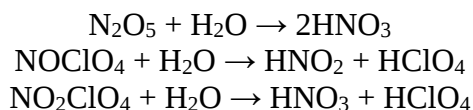
Решение. 1) Нитрат представляет собой кислотный оксид, следовательно, оба катиона образованы азотом и кислородом. Это – NO^+ (катион нитрозония) и NO_2^+ (катион нитрония).

NO^+ : $[\text{N}\equiv\text{O}]^+$, степени окисления: N^{+3} , O^{-2} , валентности: N(III), O(III).

NO_2^+ : $[\text{O}=\text{N}=\text{O}]^+$, степени окисления: N^{+5} , O^{-2} , валентности: N(IV), O(II).

Высший оксид – N_2O_5 , в твёрдом виде представляет собой ионное соединение: $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$.

2) Уравнения реакций:



Ответ: NO^+ , NO_2^+ .

Система оценивания.

Формулы ионов – по 2 балла, всего 4 балла

Валентности и степени окисления азота и кислорода – по 0.5 балла, всего 4 балла

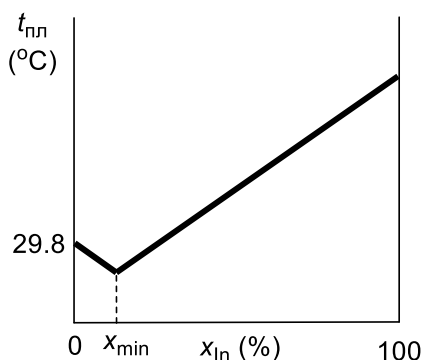
Уравнения реакций – по 2 балла, всего – 6 баллов

Всего – 14 баллов

Задача 4 (12 баллов)

Индий и галлий образуют сплавы, которые могут быть жидкими даже при комнатной температуре. Зависимость температуры плавления таких сплавов $t_{\text{пл}}$ ($^{\circ}\text{C}$) от мольной доли индия x (%) в них приближенно описывается линейной функцией:

$$t_{\text{пл}}(^{\circ}\text{C}) = \begin{cases} 29.8 - x & \text{при } x \leq x_{\text{min}} \\ 1.64x - 8 & \text{при } x \geq x_{\text{min}} \end{cases}$$



- 1) Найдите температуру плавления чистого индия.
- 2) Найдите состав и температуру плавления самого легкоплавкого сплава.
- 3) При какой температуре будет плавиться сплав, содержащий равные массы индия и галлия?

Решение. 1) Подставляем в уравнение $x = 100\%$:

$$t_{\text{пл}}(\text{In}) = 1.64 \cdot 100 - 8 = 156 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

- 2) Найдем состав с минимальной температурой плавления:

$$29.8 - x_{\text{min}} = 1.64x_{\text{min}} - 8$$

$$x_{\text{min}} = 14.3\% \text{ индия по молям}$$

$$t_{\text{пл}} = 29.8 - 14.3 = 15.5 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

- 3) Возьмем 100 г сплава, он содержит по 50 г индия и галлия.

$$\text{Мольная доля индия: } x_{\text{In}}(\%) = \frac{\frac{50}{\frac{114.8}{50} + \frac{50}{69.7}}}{\frac{114.8}{50} + \frac{50}{69.7}} \cdot 100\% = 37.8\%.$$

$$t_{\text{пл}} = 1.64 \cdot 37.8 - 8 = 54 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

На самом деле, сплав с мольной долей индия 37.8% начнет плавиться при температуре эвтектики, т.е. при 15.5 °С, а при температуре 54 °С расплавится весь. Правильным ответом можно считать весь диапазон от 15.5 до 54 °С, но такой ответ не встретился ни в одной работе.

Ответ. 1) 156°С. 2) 14.3 мол.% In; 15.5 °С. 3) 54 °С.

Система оценивания.

1) Температура плавления индия – 2 балла

2) Состав сплава (в любых долях) – 3 балла (без расчета – 0 баллов)

Температура плавления сплава – 2 балла

3) Мольная доля – 3 балла (без расчета – 0 баллов)

Температура плавления сплава – 2 балла

Всего – 12 баллов

Задача 5 (12 баллов)

Для измерения постоянной Авогадро был проведен следующий эксперимент. Раствор сульфата никеля подвергли электролизу с никелевым анодом в течение 2525 с при постоянной силе тока 1.234 А. За время электролиза масса анода уменьшилась на 0.9453 г. Оцените значение постоянной Авогадро с точностью три знака после запятой, используя следующие справочные данные: относительная атомная масса никеля $A_r(\text{Ni}) = 58.69$, заряд электрона $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл. *Подсказка: постоянной Фарадея пользоваться нельзя, так как она связана с постоянной Авогадро.*

Решение. На аноде растворяется никель: $\text{Ni} - 2e \rightarrow \text{Ni}^{2+}$.

$$\text{Число электронов, прошедших через раствор: } N(e) = \frac{q}{e} = \frac{2525 \text{ с} \cdot 1.234 \text{ А}}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}} = 1.945 \cdot 10^{22},$$

$$\text{число атомов никеля, перешедших в раствор: } N(\text{Ni}) = \frac{N(e)}{2} = 9.725 \cdot 10^{21},$$

$$\text{количество вещества никеля: } \nu(\text{Ni}) = \frac{0.9453}{58.69} = 1.611 \cdot 10^{-2} \text{ моль},$$

$$\text{постоянная Авогадро: } N_A = \frac{N}{\nu} = \frac{9.725 \cdot 10^{21}}{1.611 \cdot 10^{-2}} = 6.038 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Ответ: $6.038 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

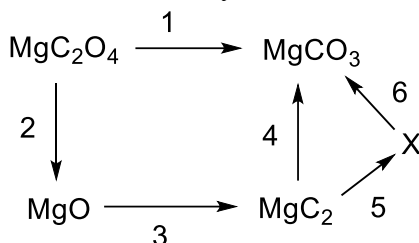
Система оценивания.

По 3 балла за каждый указанный фрагмент расчета. Уравнения процессов на электроде не оцениваются.

Всего – 12 баллов

Задача 6 (18 баллов)

Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме превращений:



Вещество **X** состоит из двух элементов и содержит 8.7% магния по массе.

Решение. **X** – MgI_2 ($\omega(\text{Mg}) = 24.3 / 278.3 = 0.087$).

- 1) $\text{MgC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t} \text{MgCO}_3 + \text{CO}$
- 2) $\text{MgC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{t} \text{MgO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$
- 3) $\text{MgO} + 3\text{C} \xrightarrow{t} \text{MgC}_2 + 2\text{CO}$
- 4) $\text{MgC}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$
- 5) $\text{MgC}_2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{MgI}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$
- 6) $\text{MgI}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3\downarrow + 2\text{NH}_4\text{I}$

Система оценивания.

Каждое уравнение – 3 б (50%, если не уравнено). Принимались любые разумные уравнения.

Всего – 18 баллов

Задача 7 (20 баллов)

«Адский камень» **X** – неорганическая соль белого цвета, которая при попадании на кожу оставляет на ней темные следы. Отлично растворима в воде. При действии щёлочи на водный раствор **X** выпадает темный осадок **Y** (реакция 1), который растворяется в аммиаке (реакция 2) и азотной кислоте (реакция 3) и светлеет при добавлении соляной кислоты (реакция 4).

Вещество **Y** используется в качестве катода в кнопочных батарейках, где анодом служит металлический цинк, а электролитом – раствор щелочи.

1) Определите вещества **X** и **Y**, запишите уравнения реакций (1) – (4).

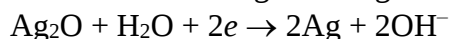
2) Запишите уравнения полуреакций на катоде и аноде и суммарное уравнение реакции, протекающей в батарейке. Щелочи в батарейке не очень много.

Решение. 1) Из описания химических свойств **X** и **Y** понятно, что **X** – AgNO_3 , **Y** – Ag_2O .

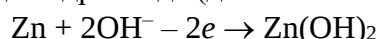
Уравнения реакций:

- 1) $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- 3) $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{AgCl}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

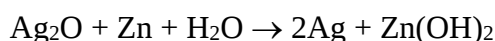
2) На катоде происходит восстановление Ag_2O до Ag в щелочной среде:



На аноде цинк окисляется до гидроксида (для комплексной соли щелочи не хватит):



Суммарное уравнение:



Ответ: **X** – AgNO_3 , **Y** – Ag_2O .

Система оценивания.

Формулы **X** и **Y** – по 2 б, всего – 4 балла

Уравнения реакций (1) – (4) – по 2 балла (50%, если не уравнено), всего – 8 баллов

Уравнения полуреакций – по 3 балла (50%, если не учтены ионы OH^-), всего – 6 баллов

Суммарное уравнение – 2 балла

Всего – 20 баллов.

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

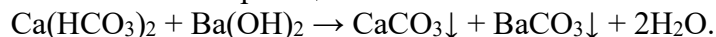
Решения заданий заключительного этапа по химии

10 класс

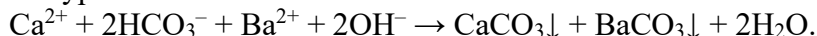
Вариант 1

1. Запишите уравнение реакции обмена, для которой полное ионное и сокращенное ионное уравнения совпадают. Приведите полное ионное уравнение реакции. (6 баллов)

Решение. Уравнение возможной реакции:



Полное ионное уравнение:



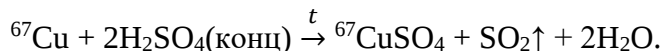
Сокращенное ионное уравнение имеет такой же вид.

По 3 балла за уравнение реакции и полное ионное уравнение, всего 6 баллов

2. Изотоп медь-67 используется в медицине при лечении и диагностике онкологических заболеваний. ^{67}Cu распадается с испусканием β -частиц, период полураспада равен 61.8 часа. 1 г ^{67}Cu прореагировал при нагревании с избытком концентрированной серной кислоты. Каков период полураспада меди в образовавшемся соединении? Свой ответ обоснуйте. Запишите уравнение реакции взаимодействия ^{67}Cu с кислотой, а также уравнение распада. (8 баллов)

Решение. Период полураспада $\tau_{1/2}$ связан с постоянной распада λ следующим соотношением: $\tau_{1/2} = \ln 2 / \lambda$. Постоянная распада λ не зависит ни от температуры, ни от давления, ни от химического окружения, ни от каких-либо других внешних факторов. Следовательно, то же самое справедливо и для $\tau_{1/2}$. Тогда в образовавшемся соединении период полураспада изотопа меди $\tau_{1/2} = 61.8$ ч.

Взаимодействие в кислотой:



Уравнение распада: $^{67}_{29}\text{Cu} \rightarrow ^{67}_{30}\text{Zn} + ^0_{-1}e.$

4 балла за постоянство периода полураспада (с аргументацией), 2 балла за химическую реакцию, 2 балла за уравнение распада. Всего 4 + 2 + 2 = 8 баллов.

3. На чашах весов размещены два одинаковых сосуда с газами. В первом сосуде при атмосферном давлении находится аргон, в другом сосуде – газ А при 144.7 кПа. Весы находятся в равновесии, температура газов одинаковая. Предложите формулу газа А, если известно, что он горит голубым пламенем. (10 баллов)

Решение. Если сосуды одинаковые, у них одинаковая собственная масса и объем. Массы газов тоже совпадают, поскольку весы – в равновесии. Из уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$m = \frac{pVM}{RT}.$$

Запишем условие равенства масс двух газов:

$$\frac{p_1VM_1}{RT} = \frac{p_2VM_2}{RT};$$

$$p_1M_1 = p_2M_2;$$

$$101.3 \cdot 40 = 144.7 \cdot M(\text{A})$$

$$M(\text{A}) = \frac{101.3 \cdot 40}{144.7} = 28 \text{ (г/моль)}.$$

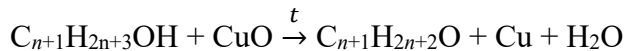
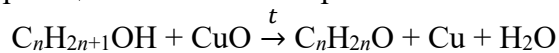
Молярную массу 28 г/моль имеют несколько газов – CO , N_2 , C_2H_4 . Из них голубым пламенем горит угарный газ CO .

Ответ: CO .

7 баллов за расчет массы газа, 3 балла за формулу газа. Всего 10 баллов.

4. Смесь паров предельного одноатомного спирта и его ближайшего гомолога (оба – с неразветвленным углеродным скелетом), пропустили при нагревании над раскалённым оксидом меди(II), при этом образовалось 25.6 г меди. Определите строение исходных спиртов и их массовые доли в исходной смеси, если массовая доля углерода в ней составляла 63.27%. Напишите уравнения протекающих реакций. Атомную массу меди примите равной 64 г/моль. **(16 баллов)**

Решение. Уравнения реакций окисления спиртов:



Пусть более лёгкого спирта было x моль, а более тяжёлого – y моль, тогда общее количество полученной меди составляет

$$\nu(Cu) = 25.6 / 64 = 0.4 \text{ моль,}$$

$$x + y = 0.4.$$

Массовая доля углерода в смеси спиртов:

$$0.6327 = (12nx + (12n + 12)y) / ((14n + 18)x + (14n + 32)y).$$

Упрощая выражение, получаем

$$5nx - 18x = 13y - 5ny$$

или

$$x(5n - 18) = y(13 - 5n).$$

Ясно, что x и y – положительные числа, а n должно быть целым положительным числом. Единственное значение n , удовлетворяющее этим условиям, это 3.

Или, подставляя $y = 0.4 - x$, можно составить неравенство

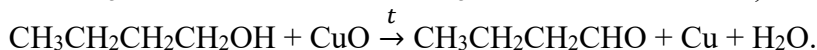
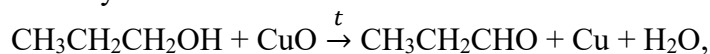
$$x(5n - 18) = (0.4 - x)(13 - 5n),$$

$$0 < x < 0.4,$$

откуда

$$2.6 < n < 3.6,$$

в данном интервале единственное целое значение n равно 3. Следовательно, исходная смесь состояла из пропанола-1 и бутанола-1:



Массовые доли спиртов в исходной смеси можно найти при помощи системы уравнений

$$\begin{cases} x + y = 0.4 \\ 0.6327 = (36x + 48y) / (60x + 74y) \end{cases}$$

откуда $x = 0.15$ и $y = 0.25$. Массовые доли спиртов:

$$\omega(\text{пропанола-1}) = 0.15 \cdot 60 / (0.15 \cdot 60 + 0.25 \cdot 74) = 0.327 \text{ (или 32.7\%)},$$

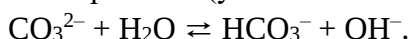
$$\omega(\text{бутанола-1}) = 0.25 \cdot 74 / (0.15 \cdot 60 + 0.25 \cdot 74) = 0.673 \text{ (или 67.3\%)}. \quad \text{или } 67.3\%$$

Ответ: 32.7% пропанола-1, 67.3% бутанола-1.

Уравнения реакции с CuO – 4 балла, определение n и спиртов – 6 баллов, расчет массовых долей спиртов – 6 баллов. Всего 4 + 6 + 6 = 16 баллов.

5. 50.00 г кристаллогидрата карбоната натрия растворили в воде. Объем раствора довели до 1.000 л, значение pH составило 11.82. Определите формулу кристаллогидрата, если константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени $K_{\text{дисс}}(HCO_3^-) = 4.8 \cdot 10^{-11}$. **(16 баллов)**

В растворе происходит гидролиз карбоната (учитываем только первую ступень):



Константа равновесия гидролиза равна:

$$K = \frac{[HCO_3^-] \cdot [OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]},$$

где c – исходная концентрация карбонат-иона. Константу гидролиза найдем через константу диссоциации и ионное произведение воды, а $[OH^-]$ – определим из значения pH:

$$K = \frac{K_w}{K_{\text{дисс}}(\text{HCO}_3^-)} = \frac{10^{-14}}{4.8 \cdot 10^{-11}} = 2.08 \cdot 10^{-4},$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-2.18} = 6.607 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

С помощью этих величин рассчитаем молярную концентрацию карбоната в растворе:

$$c = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K} + [\text{OH}^-] = 0.216 \text{ М}.$$

С учетом того, что объём раствора равен 1.000 л:

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0.216 \text{ моль},$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 50.00 / 0.216 = 232 \text{ г/моль},$$

получаем

$$x = (232 - 106) / 18 = 7.$$

Ответ: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Уравнение гидролиза – 2 балла, расчет константы гидролиза 6 баллов, расчет концентрации карбоната – 4 балла, расчет n – 4 балла. Всего $8 + 4 + 4 = 16$ баллов.

6. Бесцветное кристаллическое вещество **X** массой 12.0 г растворили в воде и получили 100 г раствора, проба которого окрасила лакмус в красный цвет. Раствор разделили на три равные части и разлили их в колбы. В первую колбу добавили эквимольное количество гидрокарбоната натрия, во вторую – избыток цинка, а в третью – избыток раствора хлорида бария. В первой и второй колбах наблюдалось выделение газообразных продуктов реакции, причем объём газа, выделившегося из первой колбы, был в два раза больше объёма газа, выделившегося из второй. В третьей колбе выпал белый осадок массой 7.77 г. Определите **X**, запишите уравнения всех протекающих реакций. Найдите массовую долю растворенного вещества в первой колбе по окончании реакции с гидрокарбонатом после полного выделения газа. **(22 балла)**

Решение. Так как раствор **X** имеет кислую среду (окрашивание лакмуса в красный цвет, выделение углекислого газа при реакции с гидрокарбонатом, выделение водорода при реакции с цинком), а при добавлении хлорида бария к раствору **X** выпадает белый осадок, можно предположить, что это – гидросульфат.

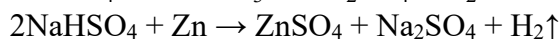
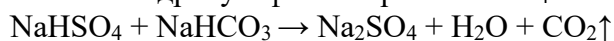
Полагая, что вещество **X** вступает в реакцию с хлоридом бария в эквимольном количестве, получаем:

$$\nu(\text{X}) = \nu(\text{BaSO}_4) = 7.77 / 233 = 0.0333 \text{ моль}.$$

Значит, в исходной навеске содержалось $0.0333 \cdot 3 = 0.1$ моль вещества **X**.

$$M(\text{X}) = 12 / 0.1 = 120 \text{ г/моль},$$

что соответствует молярной массе гидросульфата натрия NaHSO_4 .

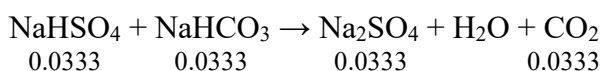


$$V(\text{CO}_2) = 2V(\text{H}_2),$$

что соответствует условию задачи.



В первой колбе по окончании реакции с гидрокарбонатом в растворе находится сульфат натрия:



$$m(\text{р-ра}) = 100 / 3 + 0.0333 \cdot 84 - 0.0333 \cdot 44 = 33.333 + 0.0333 \cdot 40 = 34.67 \text{ г}.$$

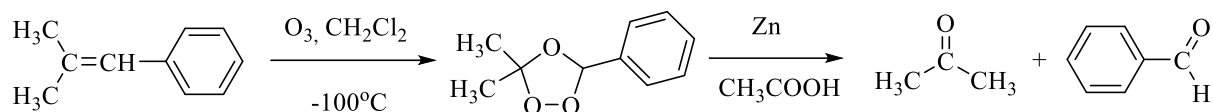
$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.0333 \cdot 142 = 4.73 \text{ г},$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 4.73 / 34.67 = 0.136 \text{ (или 13.6\%)}.$$

Ответ: **X** – NaHSO_4 , 13.6% Na_2SO_4 .

Определение гидросульфата натрия – 6 баллов, 4 реакции по 3 балла – 12 баллов, расчет массовой доли Na_2SO_4 – 4 балла. Всего $6 + 12 + 4 = 22$ балла.

7. Озонолиз – окислительное расщепление алкенов по двойной связи, много десятилетий эта реакция служила основным способом определения строения алкенов, а также применялась в синтезе карбонильных соединений. В ходе реакции образуется нестабильный озонид, содержащий связь кислород–кислород, обработка которого цинком в уксусной кислоте дает смесь карбонильных соединений. Например, при обработке 1-фенил-2-метилпропена-1 озоном с последующим расщеплением озонида образуется смесь ацетона и бензальдегида:



Определите строение непредельного соединения **A**, если известно, что при обработке 14.4 г **A** озоном с последующим расщеплением цинком в уксусной кислоте получено соединение **B**. Для восстановления **B** необходимо 7.34 л водорода (измерено при 25 °С и 1 атм), в то время как обработка такого же количества **B** избытком аммиачного раствора оксида серебра приводит к образованию 32.4 г осадка. Установите строение соединений **A** и **B**, если известно, что **B** вступает в галоформную реакцию. Предложите метод синтеза **A** исходя из бензола и иодметана, напишите уравнения протекающих реакций. (22 балла)

Решение. Судя по условию задачи, непредельное соединение **A** имеет циклическое либо симметричное строение. Соединение **B** может вступать как в реакцию серебряного зеркала, так и в галоформную реакцию, следовательно, оно содержит альдегидный (CHO) и ацетильный (CH₃CO) фрагменты.

Количество вещества водорода для восстановления соединения **B**:

$$\nu(\text{H}_2) = 7.34 \cdot 101.3 / (8.314 \cdot 298) = 0.3 \text{ моль},$$

а количество серебра, полученного в реакции окисления,

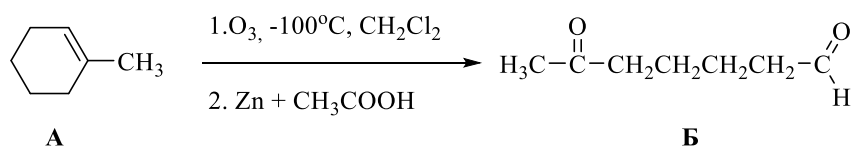
$$\nu(\text{Ag}) = 32.4 / 108 = 0.3 \text{ моль},$$

что говорит о том, что **B** содержит две карбонильные группы, одна из которых является альдегидной. Молярная масса **A** составляет

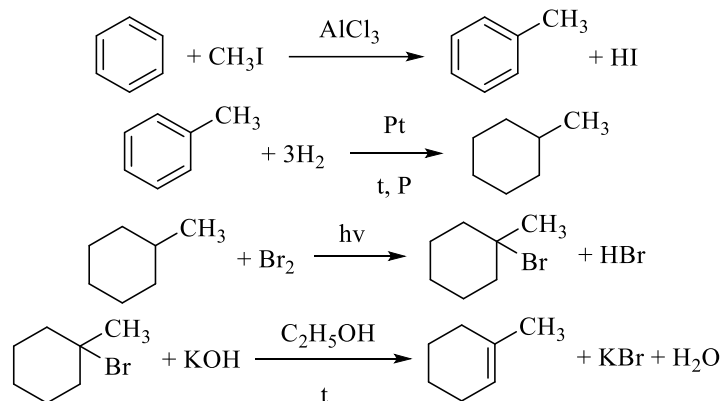
$$M(\text{A}) = 14.4 / 0.15 = 96 \text{ г/моль}.$$

Исходя из того, что **A** – это алкен, получаем $14n = 96$. Данное выражение не дает целочисленных значений n . Можно предположить, что **A** – это циклоалкен, и $14n - 2 = 96$, откуда $n = 7$.

Поскольку **A** можно получить из бензола и иодметана, это 1-метилциклогексен, озонолиз которого с последующим восстановительным расщеплением и приводит к искомому **B**:



Получение **A** из бензола и иодметана:



Установление **A** – 7 баллов, установление **B** – 7 баллов, получение **A** – 8 баллов (по 2 балла за реакцию). Всего 7 + 7 + 8 = 22 балла

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.

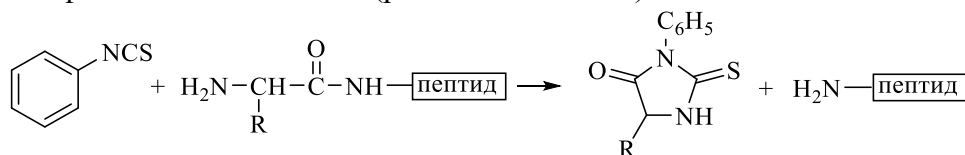
В склянке 2 находилось вазелиновое масло. Это негигроскопичное и нелетучее вещество, с ним ничего не происходит при выдерживании щупа на воздухе. Поэтому температура, регистрируемая термопарой, постоянна.

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.

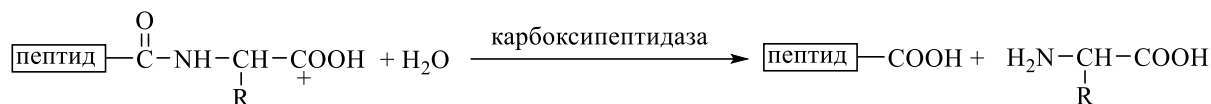
Ответ: 1 – бензол, 2 – вазелиновое масло, 3 – концентрированная серная кислота.

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)

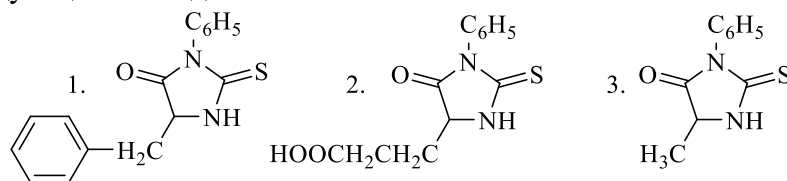
3.2. Для анализа аминокислотной последовательности в пептидах используют метод Эдмана – избирательно отщепляют *N*-концевой аминокислотный остаток в виде тиогидантоина при реакции пептида с фенилизотиоцианатом (реактивом Эдмана):



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



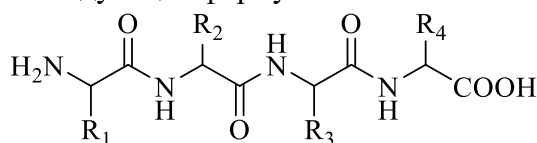
Обработка неизвестного пептида **A** с молярной массой 523 г/моль карбоксипептидазой приводит к образованию серина. В реакции пептида **A** с фенилизотиоцианатом получены последовательно следующие тиогидантоины:



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:



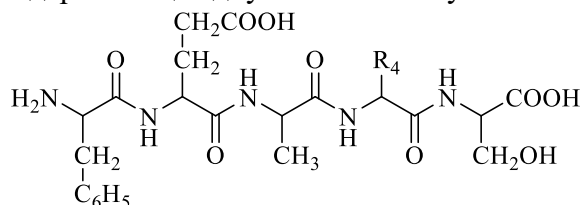
Тогда сумма молярных масс все кислот, входивших в состав пептида, равна

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

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.

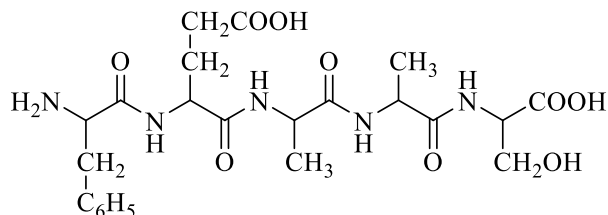
Способ 2:

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

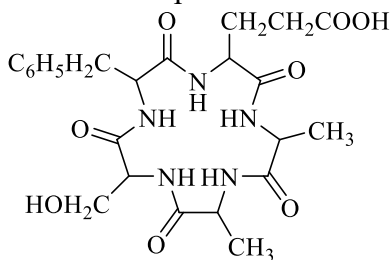
$M(A) = M(\text{скелета пентапептида без заместителей}) + M(R_1) + M(R_2) + M(R_3) + M(R_4) + M(R_5)$,
или

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

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.

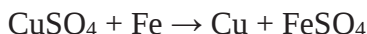
5 баллов – определение неизвестной аминокислоты, 2 балла – структура пентапептида, 3 балла – циклическая структура. Всего 5 + 2 + 3 = 10 баллов

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:

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

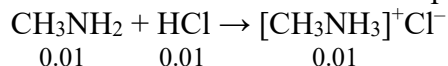
откуда $M(\text{А}) = 31$ г/моль. Газ **А** взаимодействует с хлороводородом и обладает неприятным запахом, можно предположить, что это метиламин CH_3NH_2 .

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).

$$K_2 = [\text{H}^+]^2 / (c(\text{HSO}_3^-) - [\text{H}^+]) = [\text{H}^+]^2 / (0.03 - [\text{H}^+]) = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

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

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

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

$$K_2 \approx [\text{H}^+]^2 / c(\text{HSO}_3^-) = [\text{H}^+]^2 / 0.03 = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

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

$$\text{pH} = 4.37.$$

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

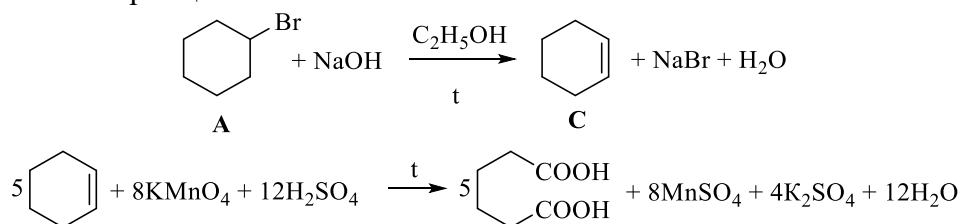
$$v(\text{KMnO}_4) = 0.16 \cdot 0.2 = 0.032 \text{ моль.}$$

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.

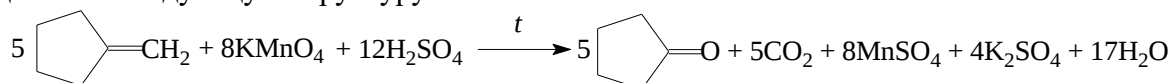
Если алкены отвечают формуле C_nH_{2n} , их молярная масса составляет $14n$. Однако выражение $14n = 82$ не дает целого значения n , следовательно искомые алкены **C** и **D** отвечают формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, что соответствует циклоалкенам. Тогда

$$14n - 2 = 82,$$

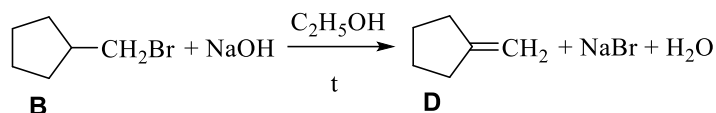
откуда $n = 6$. Один из подходящих непредельных углеводородов – циклогексен, который можно получить из бромциклогексана:



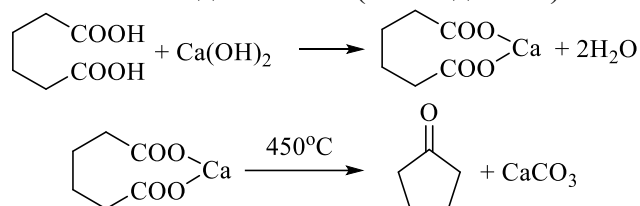
Исходя из того, что одна молекула алкена **D**, изомерного алкену **C**, при окислении отдаёт 8 электронов и из условия, что из продукта окисления алкена **C** в две стадии можно получить продукт окисления алкена **D**, для второго непредельного углеводорода можно предложить следующую структуру:



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



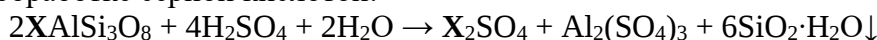
Получение цикlopentanона из адипиновой (гександиовой) кислоты:



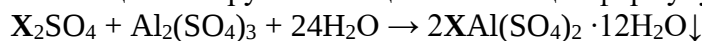
Структуры А, В, С, D – по 1.5 балла, 6 реакций по 2 балла, всего 6 + 12 = 18 баллов

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 $\text{XAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:

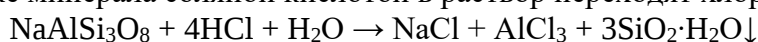


$$\omega(\text{X}) = M(\text{X}) / (M(\text{X}) + 435) = 0.0502,$$

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

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:

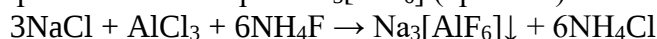


Добавление фторида аммония приводит к образованию осадка малорастворимого фторида – соли **B**. Определим отношение числа атомов натрия (m) и алюминия (n) в соли **B**.

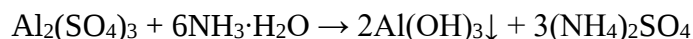
$$mM(\text{Na})/M(\text{соли}) : nM(\text{Al})/M(\text{соли}) = mM(\text{Na})/nM(\text{Al}) = 23m/27n = 2.555,$$

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

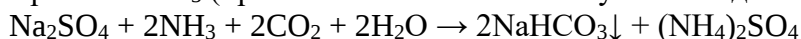
Соль **B** – гексафтороалюминат натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криолит):



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.

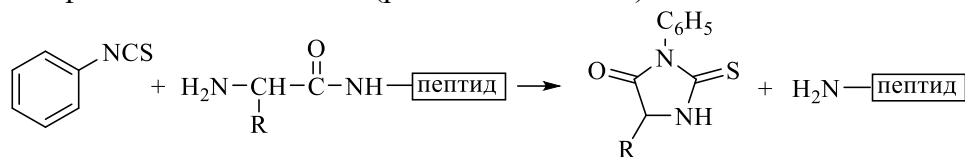
В склянке 2 находилась концентрированная H_3PO_4 . Это нелетучее вещество, гигроскопичность которого компенсирует стремление воды испаряться из раствора. Поэтому температура, регистрируемая термопарой, постоянна.

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.

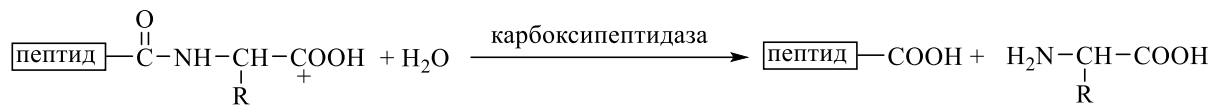
Ответ: 1 – хлороформ, 2 – концентрированная фосфорная кислота, 3 – олеум.

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)

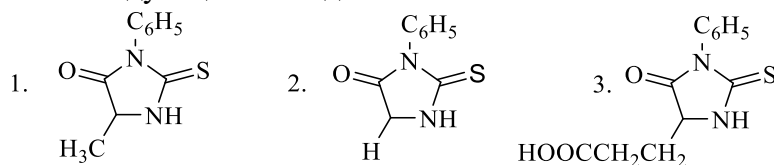
3.3. Для анализа аминокислотной последовательности в пептидах используют метод Эдмана – избирательно отщепляют *N*-концевой аминокислотный остаток в виде тиогидантоина при реакции пептида с фенилизотиоцианатом (реактивом Эдмана):



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

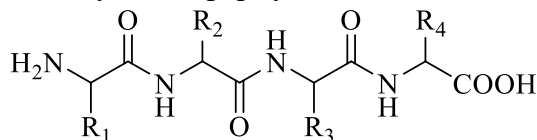


Обработка неизвестного пептида **A** с молярной массой 551 г/моль карбоксипептидазой приводит к образованию фенилаланина. В реакции пептида **A** с фенилизотиоцианатом получены последовательно следующие тиогидантоины:

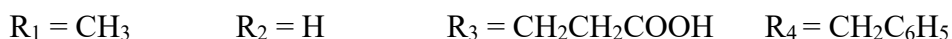


Установите последовательность аминокислот в пептиде. Приведите структуру пептида, имеющего такой же аминокислотный состав, но не реагирующего с фенилизотиоцианатом.

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:



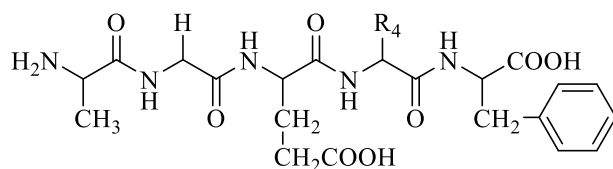
Тогда сумма молярных масс всех кислот, входивших в состав пептида, равна

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

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.

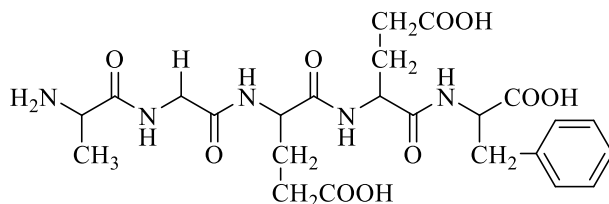
Способ 2

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

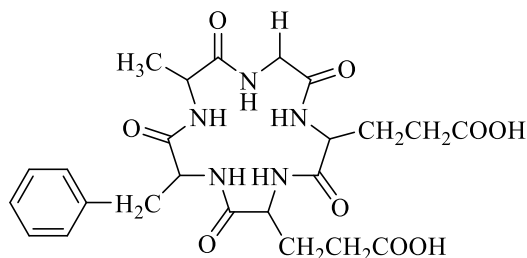
$M(A) = M(\text{скелета пентапептида без заместителей}) + M(R_1) + M(R_2) + M(R_3) + M(R_4) + M(R_5)$
или

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

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.

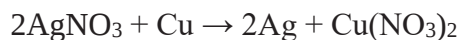
5 баллов – определение неизвестной аминокислоты, 2 балла – структура пентапептида, 3 балла – циклическая структура. Всего 5 + 2 + 3 = 10 баллов.

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:

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

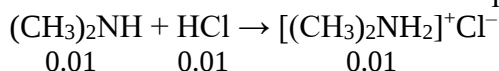
откуда $M(\text{А}) = 45 \text{ г/моль}$. Газ **А** взаимодействует с хлороводородом и обладает неприятным запахом, можно предположить, что это этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ или диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

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

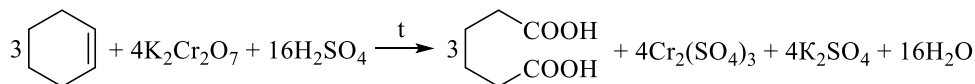
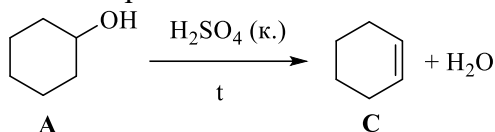
$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1 \cdot 0.4 = 0.04 \text{ моль.}$$

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.

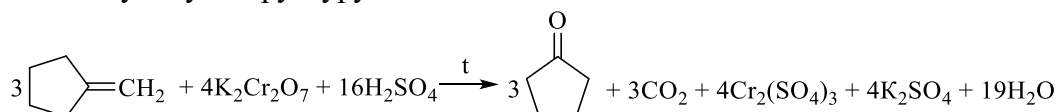
Выражение $14n = 82$ не дает целых значений n , следовательно искомые алкены **C** и **D** отвечают формуле $14n - 2$, что соответствует циклоалкенам:

$$14n - 2 = 82,$$

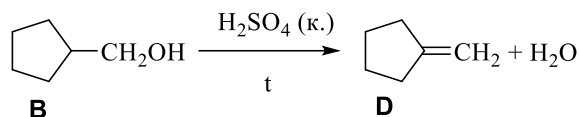
откуда $n = 6$. Одним из вариантов непредельных углеводородов может быть циклогексен, полученный из циклогексилового спирта:



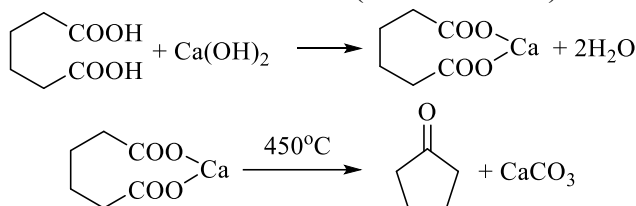
Исходя из того, что одна молекула алкена **D**, изомерного алкену **C**, при окислении отдаёт 8 электронов, и из условия, что из продукта окисления алкена **C** в две стадии можно получить продукт окисления алкена **D**, для второго непредельного углеводорода можно предложить следующую структуру:



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



Получение цикlopentanона из адипиновой (гександиовой) кислоты:



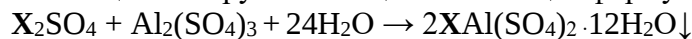
Структуры А, В, С, Д – по 1.5 балла, 6 реакций по 2 балла, всего 6 + 12 = 18 баллов

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 $\text{XAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:



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

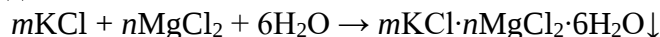
$$M(\text{X}) = 39 \text{ г/моль, элемент X – калий.}$$

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**:



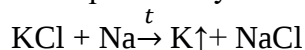
$$mM(\text{K})/M(\text{соли}) : nM(\text{Mg})/M(\text{соли}) = mM(\text{K}) / nM(\text{Mg}) = 39m/24n = 1.625,$$

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

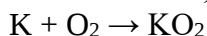
Соль **B** – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (карналлит).

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

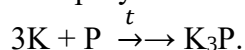
Восстановлением хлорида калия натрием получают металлический калий:



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.