

Олимпиада «ЛОМОНОСОВ»
ХИМИЯ
ВАРИАНТ 1

1.1. Красный цвет крови большинства позвоночных обусловлен гемоглобином. Рассчитайте массовую долю водорода в гемоглобине $C_{2954}H_{4516}N_{780}O_{806}S_{12}Fe_4$. (4 балла)

Решение. Молярная масса гемоглобина

$$M = 2954 \cdot 12 + 4516 \cdot 1 + 780 \cdot 14 + 806 \cdot 16 + 12 \cdot 32 + 4 \cdot 56 = 64388 \text{ г/моль.}$$

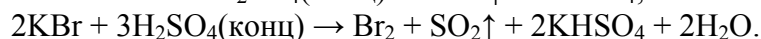
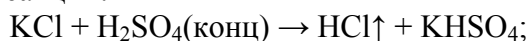
Массовая доля водорода составляет

$$\omega(H) = 4516 / 64388 = 0.0701 \text{ (или 7.01\%).}$$

Ответ: 7.01%.

2.1. Напишите реакции взаимодействия кристаллических хлорида калия и бромида калия с концентрированной серной кислотой. Сравнив эти реакции, определите, какой из галогенид-ионов проявляет более сильные восстановительные свойства. (6 баллов)

Решение. Уравнения реакций:



Реакция хлорида калия с серной кислотой не приводит к изменению степени окисления хлора, а в реакции бромида калия с серной кислотой происходит окисление бромид-иона до Br_2 . Бромид-ион – более сильный восстановитель.

3.4. В 5.6 л (н. у.) газообразного продукта взаимодействия фтора и простого вещества **X** содержится $10.535 \cdot 10^{23}$ атомов и $10.535 \cdot 10^{24}$ электронов. Определите неизвестный газ. (8 баллов)

Решение. Неизвестное вещество имеет формулу XF_n . Количество вещества

$$\nu(XF_n) = 0.25 \text{ моль.}$$

Значит, число молекул в этой порции составляет

$$N(\text{мол}) = 0.25 \cdot N_A,$$

а число атомов в одной молекуле равно

$$N(\text{ат}) = 10.535 \cdot 10^{23} / (0.25 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}) = 7.$$

Тогда число атомов фтора в молекуле равно $n = 7 - 1 = 6$, т.е. формула газа – XF_6 .

Число электронов в одной молекуле $N(e) = 10.535 \cdot 10^{24} / (0.25 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}) = 70$.

$$70 = Z + 6 \cdot 9,$$

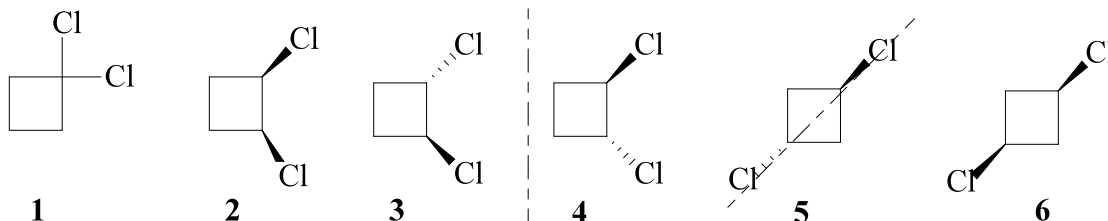
$$Z = 16.$$

Элемент **X** – сера, неизвестный газ – SF_6 .

Ответ: SF_6 .

4.2. Сколько существует изомерных дихлорциклобутанов? Изобразите их структурные формулы. (8 баллов)

Решение.



Соединения **3** и **4** являются оптическими изомерами *транс*-1,2-дихлорциклобутана. Молекула соединения **5** (*транс*-1,3-дихлорциклобутан) обладает элементом симметрии (плоскость симметрии, показана пунктиром), следовательно, она не имеет оптических изомеров.

Ответ: 6 изомерных дихлорциклобутанов.

5.3. К 100 г насыщенного при 20°C раствора хлорида двухвалентного металла **X** добавили 14.6 г безводной соли, после чего в осадок выпало 37.6 г кристаллогидрата состава $XCl_2 \cdot 4H_2O$. Определите неизвестный металл, если растворимость его безводного хлорида при 20°C составляет 68.1 г на 100 г воды. (10 баллов)

Решение. Массовая доля XCl_2 в насыщенном растворе при 20°C составляет

$$\omega(XCl_2) = 68.1 / 168.1 = 0.405,$$

следовательно, в 100 г исходного раствора находилось 40.5 г соли.

После добавления 14.6 г безводной соли к этому раствору выпал осадок кристаллогидрата, над которым находится насыщенный (40.5%-ный) раствор соли:

$$\omega(XCl_2) = m(XCl_2) / m(p-pa) = \frac{40.5 + 14.6 - x}{100 + 14.6 - 37.6} = 0.405,$$

где x – масса соли в осадке кристаллогидрата. Из полученного уравнения

$$(55.1 - x) / 77 = 0.405$$

находим $x = 23.915$ (г). Пусть M – молярная масса металла. Массовую долю безводной соли в кристаллогидрате, равную

$$\omega = 23.915 / 37.6 = 0.636,$$

можно выразить как $\frac{M + 71}{M + 71 + 18 \cdot 4}$. Тогда из уравнения

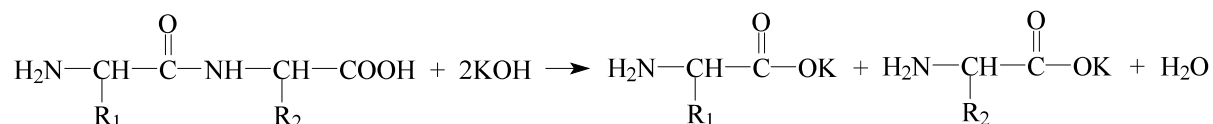
$$\frac{M + 71}{M + 143} = 0.636$$

получаем $M \approx 55$ г/моль (это марганец Mn).

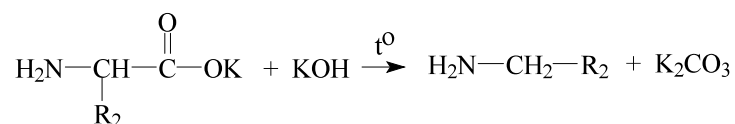
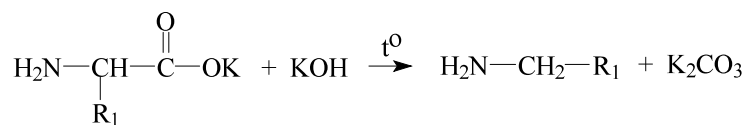
Ответ: марганец.

6.6. Дипептид, образованный природными аминокислотами, подвергли щелочному гидролизу. После сплавления продуктов гидролиза со щёлочью и обработки избытком азотистой кислоты была получена смесь пентандиола-1,5 и пропанола-1. Установите возможное строение дипептида. Напишите уравнения протекающих реакций. (10 баллов)

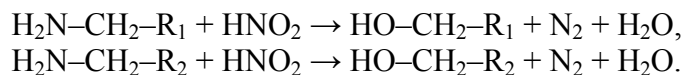
Решение. Основное свойство пептидов – способность к гидролизу. Запишем уравнение щелочного гидролиза дипептида, образованного двумя разными аминокислотами:



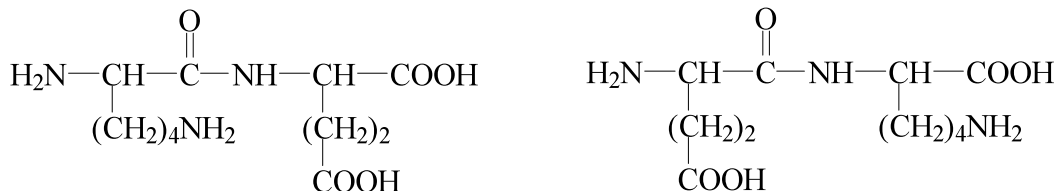
Сплавление продуктов гидролиза со щёлочью (реакция декарбоксилирования) приводит к образованию соответствующих аминов:



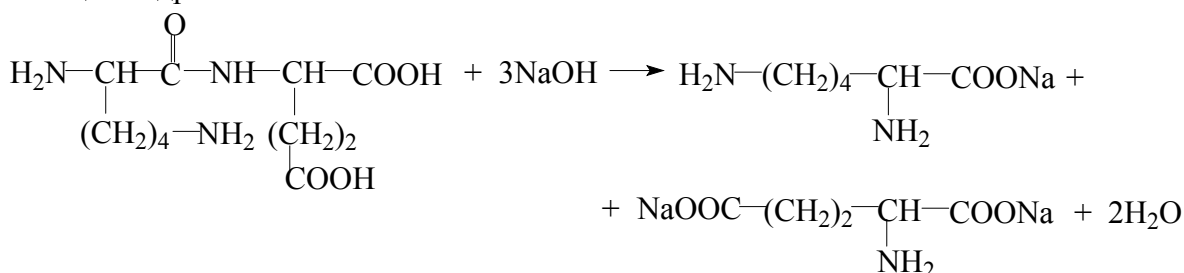
Образовавшиеся первичные амины реагируют с избытком азотистой кислоты, образуя спирты:



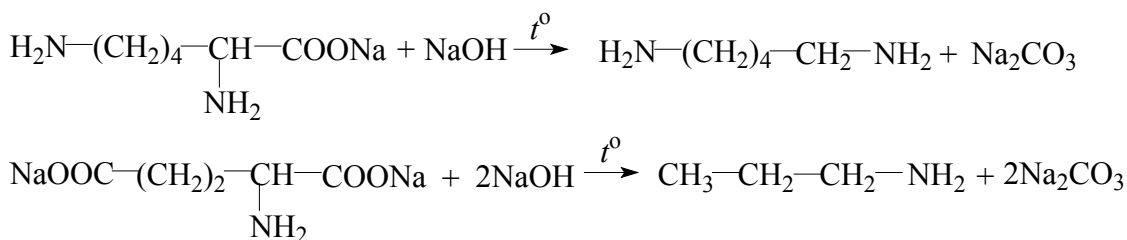
В составе дипептида могут быть и аминокислоты, содержащие дополнительные карбоксильные группы (например, глутаминовая кислота) или аминогруппы (например, лизин). Можно заключить, что один из радикалов принадлежит молекуле лизина, а второй – глутаминовой кислоте. Таким образом, можно предположить две формулы исходного дипептида, отвечающих условию задачи (2 изомера):



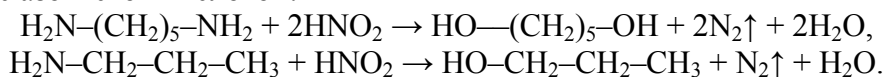
Реакция гидролиза:



Прокаливание:

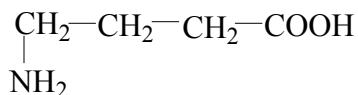


Реакции с азотистой кислотой:



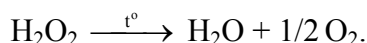
Ответ: дипептид образован лизином и глутаминовой кислотой.

Участники олимпиады предложили еще одно решение. Пропанол-1 может образоваться в ходе химических превращений, описанных в задаче, не из глутаминовой, а из γ -аминоасляной кислоты. Это природная аминокислота, выполняющая важные функции в организме:



Вариант решения с лизином и γ -аминоасляной кислотой при условии правильной записи всех реакций принимался как верный.

7.3. Разложение пероксида водорода в водном растворе протекает как реакция первого порядка:



Раствор, содержащий 72 г H_2O_2 , выдерживали при определенной температуре в течение 30 мин, и за это время образовалось 20.75 л кислорода (измерено при н. у.). Рассчитайте период полупревращения пероксида водорода при этой температуре. (10 баллов)

Решение. Для реакции первого порядка зависимость массы реагента от времени:

$$m(t) = m_0 \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{\tau_{1/2}}}$$

По условию, получено кислорода

$$v(\text{O}_2) = 20.75 / 22.4 = 0.926 \text{ моль,}$$

значит, пероксида разложилось

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.926 \cdot 2 = 1.853 \text{ моль,}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.853 \cdot 34 = 63 \text{ г.}$$

Осталось пероксида $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 72 - 63 = 9 \text{ г.}$ Тогда

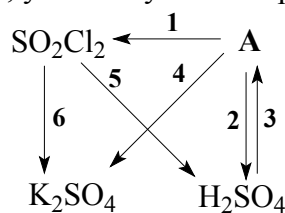
$$9 = 72 \cdot \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{30}{\tau_{1/2}}}$$

$$\left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{30}{\tau_{1/2}}} = \frac{9}{72} = \frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2} \right)^3.$$

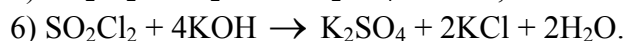
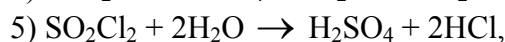
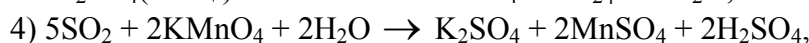
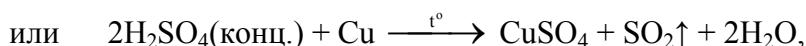
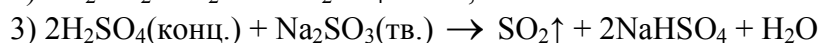
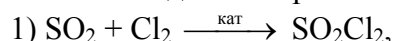
отсюда $\frac{30}{\tau_{1/2}} = 3$, $\tau_{1/2} = 30 / 3 = 10 \text{ мин.}$

Ответ: 10 мин.

8.2. Запишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений. Определите неизвестное вещество **A**, укажите условия протекания реакций. (12 баллов)



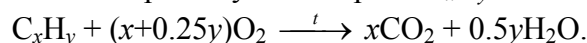
Решение. Один из вариантов решения:



Ответ: **A** – SO_2 .

9.3. При полном сгорании углеводорода образовалась газовая смесь с плотностью по водороду 17.0. Известно, что этот углеводород не обесцвечивает раствор брома в тетрахлорметане, а при хлорировании на свету образуются два монохлорпроизводных. Установите структурную формулу углеводорода и предложите способ его получения из метана (напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания). Вычислите объем кислорода (25°C, 1 атм), необходимый для сжигания 10 г данного углеводорода. (16 баллов)

Решение. Реакция полного сгорания углеводорода C_xH_y :



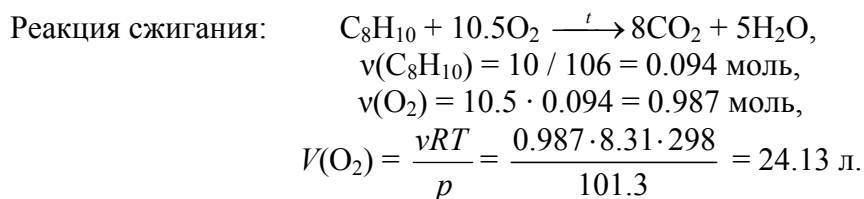
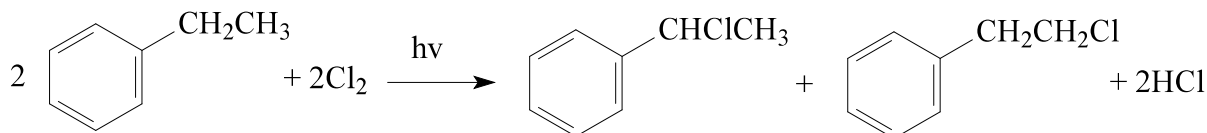
Найдем среднюю молярную массу образовавшейся газовой смеси (CO_2 и H_2O):

$$M_{\text{cp}} = 17 \cdot 2 = 34 \text{ г/моль.}$$

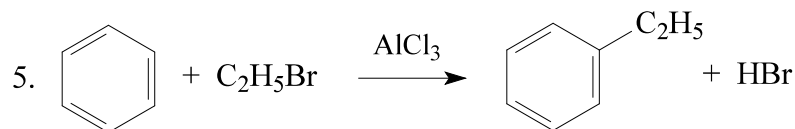
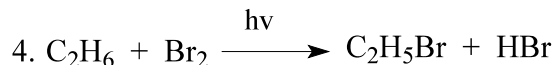
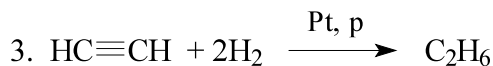
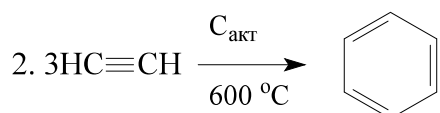
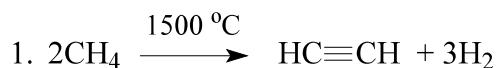
Выразим среднюю молярную массу смеси через молярные массы и количества компонентов смеси:

$$M_{\text{cp}} = \frac{44x + 18 \cdot 0.5y}{x + 0.5y} = 34.$$

Отсюда получаем соотношение $y = 1.25x$. Установим простейшую формулу исходного углеводорода: $x : y = 1 : 1.25 = 4 : 5$, простейшая формула C_4H_5 , ей не соответствует ни один углеводород. Подходит углеводород C_8H_{10} , и, поскольку при хлорировании образуется смесь двух изомеров, то искомым углеводород – это этилбензол:



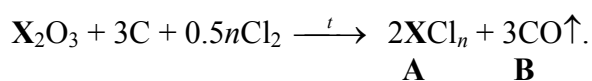
Один из возможных путей синтеза этилбензола из метана:



Ответ: этилбензол, 24.13 л.

10.1. Оксид металла состава X_2O_3 массой 35.7 г обработали хлором в присутствии избытка угля при температуре $1000^\circ C$ и получили вещество **A** и газ **B**. Газ **B** был пропущен через избыток аммиачного раствора оксида серебра, что привело к выпадению 226.8 г осадка. Вещество **A** обработали 574.71 мл 15%-ного раствора гидроксида натрия с плотностью 1.16 г/мл. Определите состав и массу образовавшегося при этом осадка, а также массовые доли веществ в растворе над осадком. Предложите способ получения металла **X** из исходного оксида. Напишите уравнения всех упомянутых реакций. (16 баллов)

Решение. При высокотемпературном хлорировании оксида X_2O_3 в присутствии угля образуется хлорид этого металла (вещество **A**) и оксид углерода(II) (газ **B**):



Оксид углерода(II) при пропускании через аммиачный раствор оксида серебра восстанавливает серебро до металла:



$$\nu(Ag) = 226.8 / 108 = 2.1 \text{ моль,}$$

$$v(\text{CO}) = 0.5v(\text{Ag}) = 1.05 \text{ моль},$$

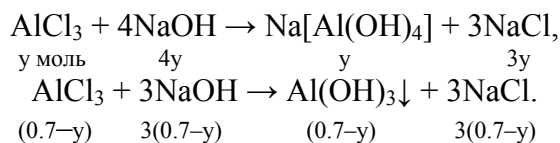
$$v(\text{X}_2\text{O}_3) = 1.05 / 3 = 0.35 \text{ моль}.$$

Значит, $M(\text{X}_2\text{O}_3) = 35.7 / 0.35 = 102 \text{ г/моль}$, отсюда $M(\text{X}) = 27 \text{ г/моль}$. Металл **X** – алюминий, его хлорид (вещество **A**) – AlCl_3 , $v(\text{AlCl}_3) = 2v(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.7 \text{ моль}$.

Для обработки 0.7 моль хлорида алюминия было взято $574.71 \cdot 1.16 = 666.66 \text{ г}$ раствора гидроксида натрия, содержащего

$$v(\text{NaOH}) = 666.66 \cdot 0.15 / 40 = 2.5 \text{ моль}.$$

При взаимодействии хлорида алюминия с раствором гидроксида натрия протекают следующие реакции:



$$v(\text{NaOH}) = 2.5 \text{ моль} = 4\text{у} + 3(0.7 - \text{у}), \text{ тогда } \text{у} = 0.4 \text{ моль}.$$

$$v(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0.7 - 0.4 = 0.3 \text{ моль},$$

$$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78 \cdot 0.3 = 23.4 \text{ г}.$$

В растворе над осадком гидроксида алюминия содержатся соли $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и NaCl :

$$v(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 0.4 \text{ моль},$$

$$v(\text{NaCl}) = 3\text{у} + 3(0.7 - \text{у}) = 2.1 \text{ моль}.$$

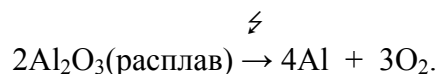
Масса раствора составляет

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{AlCl}_3) + m(\text{NaOH(р-р)}) - m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 133.5 \cdot 0.7 + 666.66 - 23.4 = 736.71 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 118 \cdot 0.4 / 736.71 = 0.064 \text{ (или 6.40\%)},$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 58.5 \cdot 2.1 / 736.71 = 0.1667 \text{ (или 16.67\%)}. \text{}$$

Алюминий получают электролизом расплава оксида алюминия в криолите Na_3AlF_6 :



Ответ: 23.4 г осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$; 6.40% $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 16.67% NaCl .