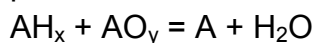
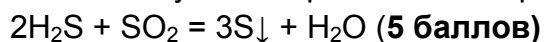


МОСКОВСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА 2014 (11 класс) РЕШЕНИЯ

1. Поскольку при взаимодействии двух газов образуется *только* вода и простое вещество, можно предположить, что реакция происходит между гидридом и оксидом элемента А, образующего простое вещество. Без учета коэффициентов (которых мы пока не знаем) реакцию можно записать так:



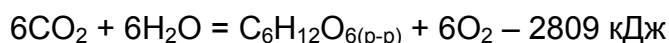
Кол-во моль исходной газовой смеси равно $3,00/22,4 = 0,134$ моль. Исходя из этого, молярная масса А должна быть пропорциональна $4,29/0,134 = 32$ г/моль, что соответствует молярной массе серы. Таким образом, реакция, описанная в задаче:



2. Согласно закону Гесса (или закону сохранения энергии) тепловой эффект реакции равен разнице теплот образования продуктов и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов). При этом теплота образования N_2 и O_2 из простых веществ, разумеется, равна нулю. Таким образом, для первой реакции можно записать:

$$6 \times 394 \text{ кДж} + 6 \times 572 \text{ кДж} = 1271 \text{ кДж} + \text{тепловой эффект реакции}$$

или

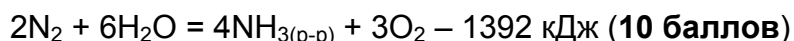


Знак минус у теплового эффекта указывает, что процесс требует затрат внешней энергии. В случае фотосинтеза цианобактерий это энергия Солнца.

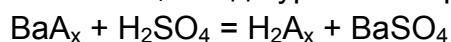
Для второй реакции:

$$6 \times 572 \text{ кДж} = 324 \text{ кДж} + \text{тепловой эффект реакции}$$

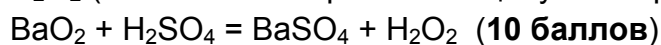
или



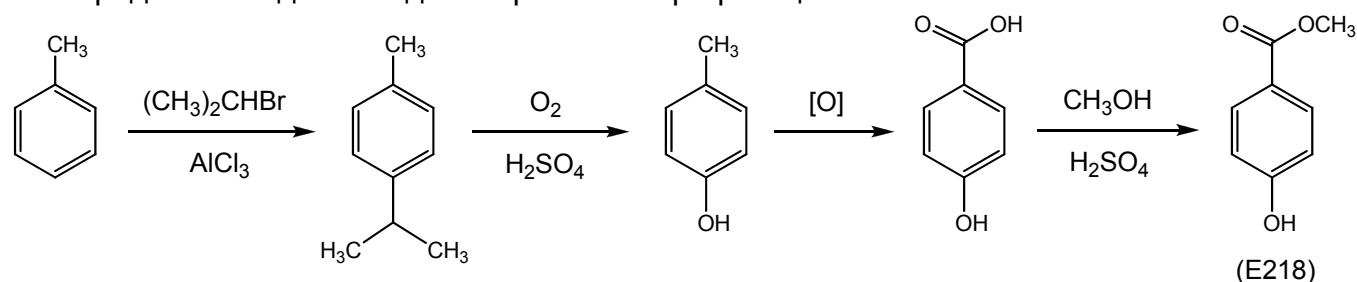
3. Предположим, что осадок, выпадающий при добавлении разбавленной серной кислоты – это BaSO_4 . Тогда уравнение реакции можно записать так:



Количество моль BaSO_4 равно: $2,33/233 = 0,1$ моль. Следовательно молярная масса исходного вещества BaA_x равна $1,69/0,1 = 169$ г/моль, то есть остаток A_x имеет молярную массу $169 - 137 = 32$ г/моль. Это соответствует атому S, однако в таком случае непонятно, почему пролитый раствор H_2S привел выцветанию джинсов экспериментатора. Можно вспомнить, что обесцвечивающими свойствами обладает H_2O_2 («ничто так не красит женщину как перекись водорода»). Таким образом ответ:

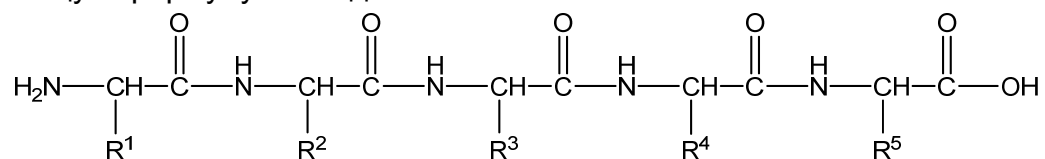


4. По использованию в первой реакции алкилгалогенида и AlCl_3 можно заключить, что это алкилирование ароматического соединения по Фриделю-Крафтсу. Самое простое ароматическое соединение с формулой C_7H_8 – это толуол. Вторая реакция в цепочке выглядит немного необычно, однако легко расшифровывается, если вспомнить «кумольный способ» получения фенола из изопропил-бензола. Дальнейшая реакция окисления должна приводить к кислоте, поскольку конечный продукт содержит три атома кислорода. Последняя стадия – простая этерификация.



На первой стадии алкилирования толуола возможно образование орто- или пара-изомера. Однако только пара-изомер конечного продукта **E***** образует преимущественно одно монобром-производное при бромировании в присутствии FeBr_3 .
(20 баллов)

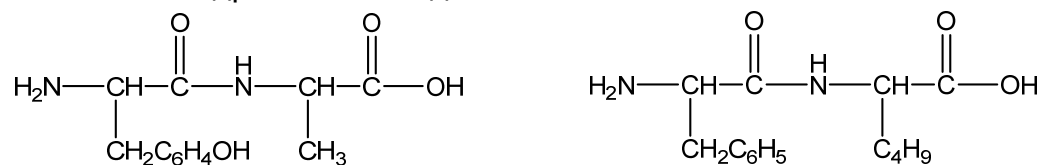
5. Молекулы аминокислот в пептидах связаны между собой амидной связью. Поэтому общую формулу пептида **Z** можно записать так:



При частичном гидролизе пептида амидные связи расщепляются в произвольных местах и образуются пептиды с меньшим числом аминокислот. Пептид **Z** имеет молярную массу в диапазоне 500–600 г/моль и состоит из пяти аминокислот, а продукты его гидролиза имеют молярную массу в диапазоне 200–300 г/моль, и поэтому, вероятно состоят из двух аминокислот. Для того, чтобы определить из каких именно, рассчитаем молярные массы всех пяти аминокислот указанных в задаче и запишем их в таблицу.

R =	H 75	CH ₃ 89	C ₄ H ₉ 131	CH ₂ C ₆ H ₅ 165	CH ₂ C ₆ H ₄ OH 181
H 75	<200	<200	<200	222	238
CH ₃ 89		<200	202	236	252
C ₄ H ₉ 131			244	278	>300
CH ₂ C ₆ H ₅ 165				>300	>300
CH ₂ C ₆ H ₄ OH 181					>300

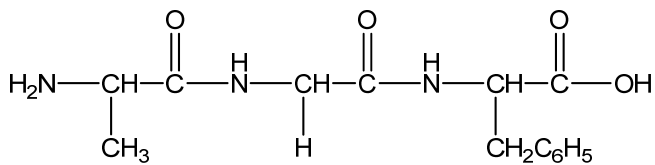
В первой строке даны молярные массы аминокислот, а в остальных графах – их сумма за вычетом 18 г/моль (H_2O), что соответствует молярным массам дипептидов. Часть дипептидов можно сразу исключить из расчетов, поскольку их молярная масса заведомо меньше 200 или больше 300 г/моль. В результате расчетов мы находим два продукта частичного гидролиза пептида **Z**:



$$M = 252 \text{ г/моль}$$

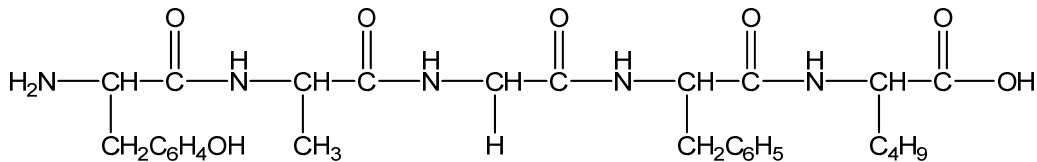
$$M = 278 \text{ г/моль}$$

Продукта с молярной массой 293 г/моль мы среди дипептидов не обнаружили, и, следовательно, он представляет собой трипептид. Можно также отметить, что у этого трипептида очень небольшая молярная масса и, вероятно, в него входят обе аминокислоты с минимальными заместителями $\text{R} = \text{H}$ и CH_3 . Исходя из этого, можно определить молярную массу третьей аминокислоты: $293 + 2 \times 18 - 75 - 89 = 165$ или $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Поскольку аминокислоты с $\text{R} = \text{CH}_3$ и $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ входят также в состав дипептидов, в трипептиде они должны располагаться по краям. Таким образом структура третьего продукта частичного гидролиза пептида **Z**:



$$M = 293 \text{ г/моль}$$

Комбинируя полученные продукты гидролиза получаем структуру пептида **Z**:



пептид **Z**

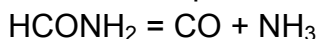
(25 баллов)

6. Для начала рассчитаем число моль в газообразных смесях. Для этого можно воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона или рассчитать число моль для н.у. и сделать поправку на температуру:

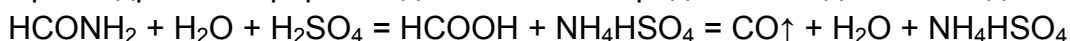
$$\text{для смеси А и В: } (15,5/22,4) \times (273/473) = 0,4 \text{ моль}$$

$$\text{для смеси С и D: } (25,4/22,4) \times (273/773) = 0,4 \text{ моль}$$

Тогда молярная масса исходного соединения **X** должна быть пропорциональна: $9/0,4 = 22,5 \text{ г/моль}$; ближайшее целое кратное – 45 г/моль . Сумма молярных масс газов также должна быть равна 45 г/моль , что фактически ограничивает их состав атомами Н, В, С, N, О, F (менее вероятно Si, P, S, Cl). Таких токсичных газов немного – это CO, HCN, NH₃, NO, HF, H₂S, HCl (B₂H₆, OF₂, PH₃ и SiH₄ маловероятны из-за высокой реакционной способности). Сумму в 45 г/моль из них дают только CO и NH₃. В этом случае исходное соединение имеет состав CH₃NO, что соответствует амиду муравьиной кислоты HCONH₂. Термическое разложение при $200 \text{ }^\circ\text{C}$:

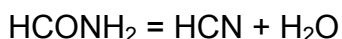


При гидролизе формамида в кислой среде наблюдается выделение CO – газа **A**:



а в щелочной NH₃ – газа **B**: HCONH₂ + NaOH = HCOONa + NH₃↑

При нагревании до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ формамид может претерпевать дегидратацию, образуя токсичный газ **C** – HCN и не токсичное вещество **D** – H₂O:



(30 баллов)