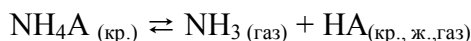


Девятый класс

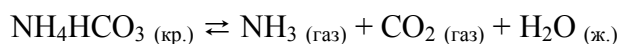
Задача 9-1 (автор Жиров А. И.)

Аммиак традиционно используют в медицине для того, чтобы вывести человека из обморочного состояния.

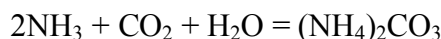
1. Соль, выделяющая аммиак в газовую фазу, может быть аммонийной солью слабой кислоты:



Под эти условия лучше всего подходит карбонат (или гидрокарбонат) аммония (продукты реакции не вызывают поражения слизистых оболочек):



2. Карбонат аммония можно получить при нагревании смеси хлорида аммония (нашатырь) и избытка карбоната кальция (мел, известняк) с конденсацией образующихся газообразных продуктов:



3. В современной медицине и в быту используется водный раствор аммиака («нашатырного спирта»).

4. Смесь сухих солей: хлорида аммония (нашатыря) и карбоната калия (поташа) в мольном соотношении 1 : 1:



Система оценивания:

1. Состав нюхательной соли	3 балла.
Обоснование	2 балла
Уравнение получения аммиака	1 балл.
2. Получение соли	5 баллов
3. Современный аналог	1 балл
Тривиальное название	1 балл.
4. Состав «нюхательной соли» из двух компонентов	4 балла.
Два тривиальных названия	1·2 – 2 балла
Соотношение	1 балл

Итого 20 баллов

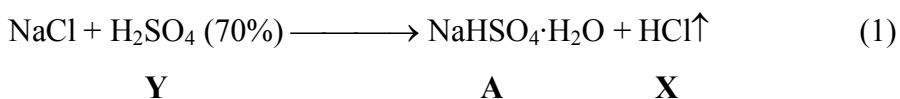
Задача 9-2 (автор Дроздов А. А.)

Фраза о том, что сразу три вещества (**E**, **M**, **L**) реагируют с водой, образуя раствор, дающий белый осадок с хлоридом бария, наводит на мысль, что вещества представляют собой соединения серы, в водном растворе превращающиеся в сульфаты или в серную кислоту. Все это позволяет предположить, что газ **X** – хлороводород, а **Y** – серная кислота. В таком случае, **A** – гидросульфат либо сульфат натрия.

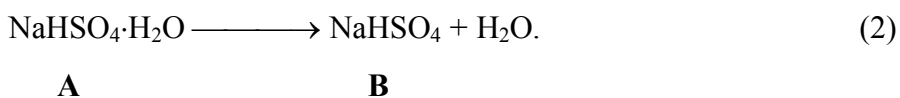
Расчет показывает, что массовая доля кислорода в сульфате составляет 32,4 %, а в гидросульфате 19,2 %, что не соответствует приведенному в условии значению. В неизвестном веществе массовая доля кислорода еще выше, чем в средней соли. Остается проверить, не образуется ли кристаллогидрат.



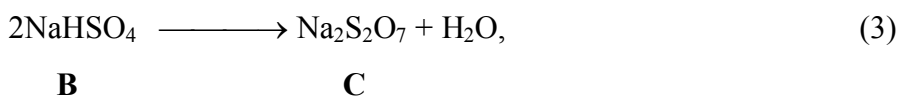
$\omega(\text{O}) = (64 + 16n)/(120 + 18n) = 0,58$. $n = 1$, таким образом, формула соли $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



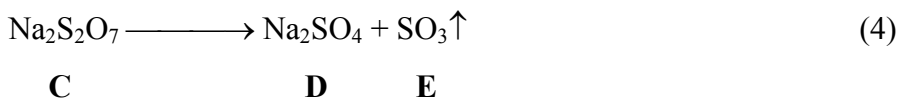
Плавление этого соединения соответствует растворению его в собственной кристаллизационной воде, а кристаллизация при более высокой температуре – образованию безводного гидросульфата натрия NaHSO_4 – вещество **B**.



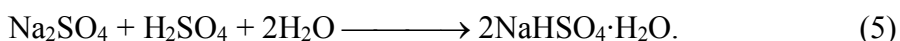
При дальнейшем нагревании **B** отщепляет воду, превращаясь в пиросульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – вещество **C**



которое в дальнейшем разлагается, выделяя пары серного ангидрида SO_3 и давая сульфат натрия Na_2SO_4



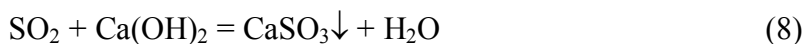
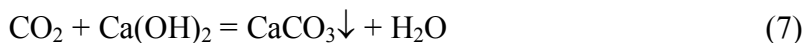
Взаимодействие **D** с **Y**, то есть сульфата натрия с серной кислотой позволяет получить гидрат $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, то есть вещество **A**.



Взаимодействие SO_3 с углем приводит к образованию сернистого и углекислого газов, лишь один из которых (газ **G** – сернистый газ SO_2), обесцвечивает раствор перманганата калия.



Е G



G

Хлор взаимодействует с сернистым газом с образованием хлорида сульфурила SO_2Cl_2 – хлорангидрида серной кислоты (вещество **L**).



G L

Мы знаем, что соединение **M** содержит серу, кислорода и хлор, причем массовая доля кислорода известна. Оба исходные вещества – типичные окислители, содержащие серу в высшей степени окисления. Это позволяет предположить, что в **M** сера также +6, а реакция его образование не сопровождается переносом электронов. В таком случае, попробуем подобрать формулу **M**, исходя из степеней окисления S(+6), O(-2), Cl(-1). В то же время содержание кислорода в **M** должно быть больше, чем в SO_2Cl_2 .

Простейший из вариантов $\text{SO}_2\text{Cl}_2n\text{SO}_3$ имеет формулу $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, которая соответствует взаимодействию реагентов в эквимольном соотношении. Наше предположение подтверждает расчет массовой доли кислорода.

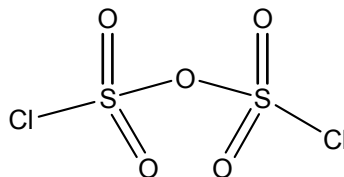
Взаимодействие этого вещества с серным ангидридом приводит к хлорангидриду дисерной кислоты (**M**).



L E M



Вещество **M** – хлорангидрид дисерной (пиросерной) кислоты. Оно имеет строение:



Система оценивания:

1. Формулы соединений **X**, **Y**, **A–M**

1 балл × 11 = 11 баллов;

2. Уравнения реакций (16 реакций)

0,5 балла × 16 = 8 баллов;

3. Структурная формула М

1 балл;

Итого 20 баллов.

Задача 9-3 (автор Емельянов В. А.)

1. В реакциях металлов с кислотами, щелочами и водой выделяется водород. Его количество составило $0,84 / 22,4 = 0,0375$ моль. Один моль металла вытесняет $n/2$ молей водорода, где n – степень окисления этого металла в образующемся соединении: $M + nH_2O = M(OH)_n + n/2 H_2\uparrow$ (это упрощенная схема). Пусть M_r – атомная масса нашего металла, тогда его количество $0,675/M_r$ (моль) и оно должно вытеснить $(0,675/M_r) \cdot n/2$ моль H_2 , что составило $0,0375$ моль. Решая уравнение относительно M_r/n , получаем $M_r/n = 0,675/(0,0375 \cdot 2) = 9$. Перебирая n от 1 до 8, получаем следующие результаты:

При $n = 1$ $M_r = 9$, $M = Be$, но он не проявляет степень окисления + 1;

При $n = 2$ $M_r = 18$, такого металла нет;

При $n = 3$ $M_r = 27$, $M = Al$ и его характерная степень окисления именно + 3;

При $n = 4$ и выше – таких металлов либо нет, либо это не их степень окисления.

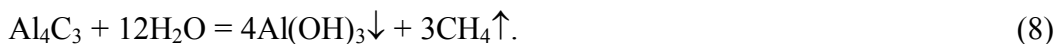
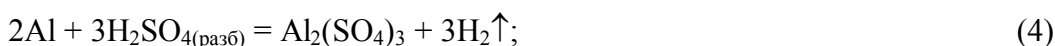
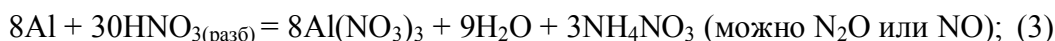
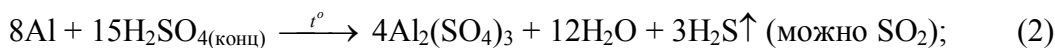
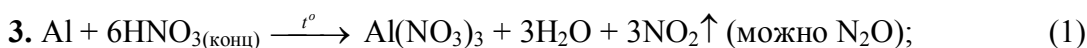
Итак, наш металл – алюминий, который полностью подходит под описание металла А.

2. Эрстед: $Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO\uparrow$; $AlCl_3 + 3K(Hg) = 3KCl + Al + Hg\uparrow$.

Девиль: $NaAlCl_4 + 3Na = 4NaCl + Al$.

Растворение алюминия в щелочи: $Al + NaOH + 3H_2O = Na[Al(OH)_4] + 3/2H_2\uparrow$.

Холл и Эру независимо друг от друга обнаружили, что тугоплавкий оксид алюминия хорошо растворяется в расплаве относительно легкоплавкого ($T_{пл.}$ около $1000^\circ C$) криолита Na_3AlF_6 . Суть метода, до сих пор использующегося для промышленного получения алюминия, – электролиз раствора Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6 . Схема процесса, который на самом деле значительно сложнее, выглядит так: $2Al_2O_3 = 2Al$ (катод) + $3O_2$ (анод).



4. а) среди металлов – первое; б) среди всех элементов – третье (после O и Si). Уравнение радиоактивного распада: ${}_{13}^{26}\text{Al} = {}_1^0\beta^+ + {}_{12}^{26}\text{Mg}$. 2 млн 160 тыс лет – это $2160000/720000 = 3$ периода полураспада. За это время содержание изотопа ${}^{26}\text{Al}$ уменьшится в $2^3 = 8$ раз.

5. Пропускание избытка углекислого газа через образовавшийся раствор приведет к нейтрализации щелочи с образованием гидрокарбоната натрия и вытеснению еще более слабой, чем угольная, и нерастворимой в воде кислоты – гидроксида алюминия: $\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$. Таким образом, в осадке **1** находится гидроксид алюминия, а в растворе после его отделения – гидрокарбонат натрия (вещество **Б**). Концентрация щелочи составляла 1 моль/л, следовательно, и его концентрация вроде должна быть такой же. Правда, это довольно высокая концентрация и не очевидно, все ли наше вещество осталось в растворе при 0°C , т. е. хватает ли его растворимости, или часть его оказалась в осадке **1**. К тому же в условии задачи сказано, что получен насыщенный раствор **Б**. Ответ на поставленный вопрос легко дадут результаты прокаливания осадка. В самом деле, нагревание гидроксида алюминия рано или поздно должно было привести к образованию оксида Al_2O_3 , количество которого составляет половину от растворенного алюминия, т. е. $0,5 \cdot 0,675/27 = 0,0125$ моля, а это всего $0,0125 \cdot 102 = 1,275$ г. А у нас даже после прокаливания при 2000°C осталось 1,833 г. Стало быть, дополнительные $1,833 - 1,275 = 0,558$ г в остатке **4** появились из-за присутствия в осадке **1** гидрокарбоната натрия.

Теперь наши сомнения развеялись, и мы можем точно сказать, что белый осадок **1** – это смесь NaHCO_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Гидрокарбонат неустойчив и выше 150°C разложится: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$. Карбонат натрия с оксидом алюминия дает метаалюминат натрия: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$. Чтобы не решать систему уравнений, посчитаем количество оксида натрия (свободного, или связанного, все равно) в остатке **4**: $0,558/62 = 0,009$ моля или 0,018 моля в расчете на натрий. Получается, что в осадке **1** оказалось 0,018 моля NaHCO_3 . Тогда его концентрация в остаточном растворе составит $(0,1 \cdot 1 - 0,018)/0,1 = 0,82$ моль/л.

Итак, в остатке **4** $0,675/27 = 0,025$ моля атомов алюминия и 0,018 моля атомов натрия, т. е. небольшой избыток Al сверх стехиометрии NaAlO_2 . В таком случае остаток **4** – это смесь NaAlO_2 и Al_2O_3 .

При 600°C карбонат натрия еще устойчив. Его масса составляла $0,009 \cdot 106 = 0,954$ г, остальные $2,229 - 0,954 = 1,275$ г приходятся на соединение алюминия, что точно совпадает с нашим расчетом для его оксида. Таким образом, остаток **3** – это смесь Na_2CO_3 и Al_2O_3 .

С остатком **2** дело обстоит несколько сложнее. Мы уже договорились, что исходный гидрокарбонат при 250 °С превратится в карбонат, масса которого 0,954 г. Тогда $2,454 - 0,954 = 1,5$ г – это соединение алюминия. Его молярная масса в расчете на 1 моль алюминия составит $1,5/0,025 = 60$ г/моль, т. е. $60 - 27 = 33$ г/моль приходится на что-то еще. Это что-то, безусловно, кислород и водород (больше нечему), причем ровно 2 моля атомов кислорода и 1 моль атомов водорода. Действительно, соединение состава $AlO(OH)$ отвечает требованиям валентности, реально существует (диаспор, бёмит) и образуется при нагревании гидроксида алюминия до 200 °С: $Al(OH)_3 = AlO(OH) + H_2O\uparrow$. Дальнейшее нагревание (360–575 °С) приводит к его разложению на оксид алюминия и воду: $AlO(OH) = Al_2O_3 + H_2O\uparrow$. Остаток **2** – это смесь Na_2CO_3 и $AlO(OH)$.

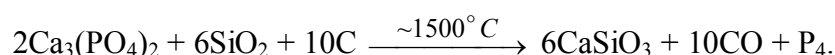
Система оценивания:

1. Определение алюминия 1б, подтверждение расчетом 1б	2 балла;
2. Все реакции (Эрстеда, Девиля и с NaOH) 2б, суть метода 1б	3 балла;
3. Химические свойства (уравнения реакций)	4 балла;
4. Распространенность 1б, распад 1б, содержание 1б	3 балла;
5. Качественный состав $4 \cdot 1 = 4б$, название и концентрация Б 1	8 баллов
Итого 20 баллов	

Задача 9-4 (автор Розова М. Г.)

1. Элемент, содержащийся в большом количестве в рыбе, играющий важнейшую роль в процессах жизнедеятельности всех живых организмов, составляющий существенную часть костной ткани и зубной эмали человека, входящий в состав многих минеральных удобрений – **фосфор** (элемент **X**).

Основным промышленным способом получения фосфора является высокотемпературное прокалывание в электрических печах смеси **фосфорита** (минерал **В** – $Ca_3(PO_4)_2$, или точнее $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – гидроксиапатит), угля и кварцевого песка. Образующиеся при этом пары белого фосфора (P_4) конденсируют под слоем воды:



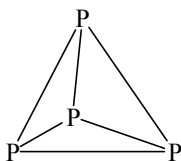
2. Рассчитаем молярную массу соединения **A**:

$M = 4,28 \cdot 29 = 124,12$ г/моль. Такая масса соответствует молекуле **P₄**.

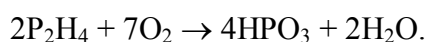
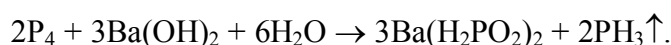
Рассчитаем молярную массу соединения при температуре 900 °С:

$M = 2,14 \cdot 29 = 62,06$ г/моль. Такая масса соответствует молекуле **P₂**.

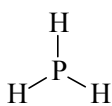
3. Молекула P_4 представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы фосфора.



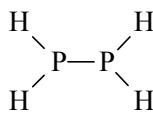
4. При нагревании белого фосфора с концентрированным раствором гидроксида бария образуется гипофосфит бария (соль **C**) и фосфин (соединение **D**), который вспыхивает на воздухе за счет небольшой примеси дифосфина (газа **E**):



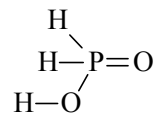
5. Графические формулы молекул фосфина, дифосфина и фосфорноватистой кислоты (**F**), образующейся при подкислении серной кислотой раствора гипофосфита бария:



фосфин
D



дифосфин
E



фосфорноватистая кислота
F

Фосфорноватистая кислота – кислота одноосновная: $H_3PO_2 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_2^-$. Запишем выражение для константы диссоциации этой кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_2^-]}{[H_3PO_2]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 0,1.$$

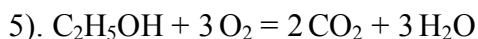
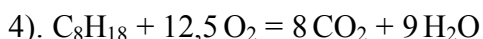
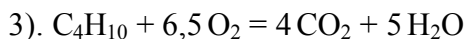
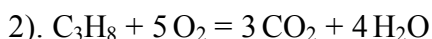
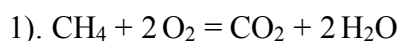
Решая полученное квадратное уравнение, получаем $x = [H^+] \approx 0,06$ М.

Система оценивания:

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Элемент X | 2 балла; |
| Уравнение реакции получения A | 2 балла; |
| 2. Расчет молярной при 400 °С и 900 °С | по 0,5 балла |
| Формулы соединений | по 0,5 балла |
| 3. Структурная формула молекулы A | 2 балла; |
| 4. Уравнения реакций A с $Ba(OH)_2$ и горения E | 2 балла × 2 = 4 балла; |
| 5. Структурные формулы D , E и F | 2 балла × 3 = 6 баллов; |
| 6. Расчет концентрации H^+ | 2 балла; |
| | Итого 20 баллов. |

Задача 9-5 (автор Каргов С. И.)

1. Уравнения сгорания упомянутых в задаче углеводородов и этанола:



2. Значения стандартных тепловых эффектов для этих реакций при 298 К в расчёте на 1 моль и на 1 г моль топлива, а также на 1 моль образующегося CO_2 приведены в таблице.

Вещество	Q_r , кДж/моль	M , г·моль ⁻¹	Q_r , кДж/г	Q_r , кДж/моль CO_2
CH_4	890,29	16	55,64	890,3
C_3H_8	2219,8	44	50,45	739,9
C_4H_{10}	2876,8	58	49,60	719,2
C_8H_{18}	5470,3	114	47,99	683,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1366,7	46	29,71	683,4

Из данных таблицы следует, что по количеству выделяющейся теплоты на единицу массы наиболее эффективным топливом из указанных углеводородов является метан, наименее эффективным – октан.

3. Из данных таблицы следует, что с точки зрения эмиссии CO_2 наименее вреден метан, наиболее вреден – октан.

4. Из данных таблицы следует, что по количеству теплоты, выделяющейся на единицу массы, октан эффективнее этанола в $47,99 / 29,71 = 1,62$ раза.

Как видно из данных таблицы, по количеству теплоты, выделяющейся на моль CO_2 , октан и этанол практически не отличаются друг от друга. Тем не менее, использование в качестве топлива этанола по сравнению с октаном имеет следующие преимущества.

Во-первых, этанол относится к возобновляемым источникам энергии, поскольку его можно получать из возобновляемого растительного сырья. Полученный таким способом этанол называют биоэтанолом.

Во-вторых, этанол относится к так называемым «углерод-нейтральным» источникам энергии, поскольку при его сгорании выделяется столько же углекислого газа, сколько расходуется при его получении из растительного сырья.

Система оценивания

- | | |
|--|----------------|
| 1. За каждое правильное уравнение 1 балл | всего 4 балла |
| 2. За каждый правильный тепловой эффект по 1,5 балла | всего 6 баллов |
| 3. За каждый правильный тепловой эффект по 1,5 балла | всего 6 баллов |
| 4. За правильный расчёт 2 балла, за указание преимуществ 2 балла | всего 4 балла. |

Итого 20 баллов

Десятый класс

Задача 10-1 (автор Куриленко К. А.)

1. На основании того, что соль **A** имеет интенсивно-синюю окраску и образуется из растворов солей железа и цианида калия, можно предположить, что она является цианидным комплексом железа – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (берлинская лазурь). Эта краска в 18 веке широко использовалась в красильном деле и книгопечатании. Исходя из этого предположения, можно определить состав соли **B**, она может содержать ионы калия и анионы: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$$0,4246 = \frac{39,10 \cdot n}{39,10 \cdot n + 212,0};$$

где n – количество атомов калия в **B**,

решая уравнение, находим $n = 4$, откуда **B** – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

A – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ или $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (берлинская лазурь, железная лазурь, парижская лазурь, прусская лазурь, гамбургская синь);

B – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровавая соль, желтое синькалии).

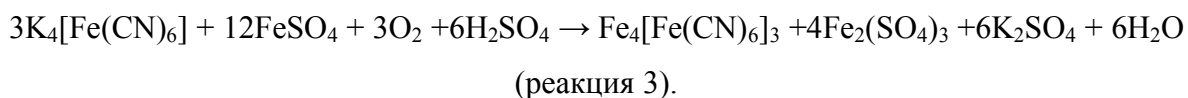
2. При прокаливании железа с серой образуется сульфид железа,



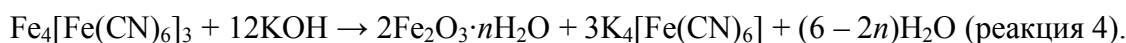
который взаимодействует с цианидом калия, образуя желтую кровавую соль;



если же к полученному после растворения в воде раствору $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавить подкисленный раствор железного купороса на воздухе, то будет выделяться осадок берлинской лазури;

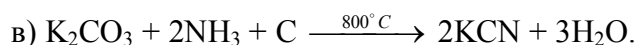


$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ разлагается под действием щелочей с выделением гидратированного оксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;



3. Метод получения берлинской лазури, описанный Д. Вудвордом, включает в себе ряд недостатков, так при прокаливании органических остатков (кожа, шерсть) большое количество азота теряется в виде аммиака, синильной кислоты, летучих органических соединений, и лишь 10 – 15 % переходит в KCN, поэтому сейчас используют другие способы получения цианида калия.





4. При взаимодействии желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с хлором протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой железо изменяет степень окисления с +2 на +3. В результате этого образуется другая комплексная соль калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (соль С).

Исходя из данных, можно посчитать состав соли **D**;

$$v(\text{N}) : v(\text{O}) = \frac{28,57}{14,01} : \frac{5,44}{16,00} = 6 : 1;$$

по этому соотношению можно судить, что в соли **D** содержится один атом кислорода.

Тогда

$$M(\mathbf{D}) = \frac{16,00}{0,0544} = 294,1;$$

Учитывая то, что цианоккомплексы железа довольно устойчивы, можно предположить, что **D** содержит, кроме кислорода и азота, еще атомы железа, углерода и калия. Из вышесказанного следует, что анион соли **D** содержит центральный атом железа, 5 координированных цианид-ионов и, возможно, нитрогруппу NO^+ . Тогда получаем

$$M(\text{катиона}) = 294,1 - 5 \cdot M(\text{CN}) - M(\text{NO}) - M(\text{Fe}) = 294,1 - 5 \cdot 26,02 - 30,01 - 55,85 = 78,14$$

Эта молярная масса соответствует 2 атомам калия, значит соль **D** – $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$.

C – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль, красное синькалия);

D – $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ (нитропруссид калия).

5. При окислении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ хлором образуется красная кровяная соль по уравнению



если же обрабатывать желтую кровяную соль концентрированной азотной кислотой, то образуется $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$



(реакция 6).

Система оценивания:

1. Формулы солей **A** и **B**

2 балла × 2 = 4 балла;

Подтверждение расчетом соли **B**

0,5 балла;

Названия **A** и **B**

1 балл × 2 = 2 балла;

2. Уравнения реакций 1–4

1 балл × 4 = 4 балла;

3. Способ получения KCN

1 балл;

4. Формулы солей **C** и **D**

2 балла × 2 = 4 балла;

Подтверждение расчетом соли D	0,5 балла;
Названия C и D	1 балл × 2 = 2 балла;
5. Уравнения реакций 5–6	1 балл × 2 = 2 балла;
	Итого 20 баллов.

Задача 10-2 (автор Ильин М. А.)

1-2. Анализ условия задачи позволяет предположить, что речь идет о соединениях серы: простым веществом **Ж** желтого цвета может быть сера (S), а отвратительно пахнущим ядовитым газом **И** с молярной массой 34 г/моль (плотность по аммиаку 2,0, $M = 17 \cdot 2 = 34$ г/моль) является сероводород (H_2S).

Установим формулы солей **D** и **E**. Заметим, что сумма содержания натрия и серы для соли **E** составляет 100 % (т. е. вещество **E** – бинарное), а для соли **D** до 100 % не хватает 38,08 %, которые, вероятно, приходятся на кислород. Тогда:

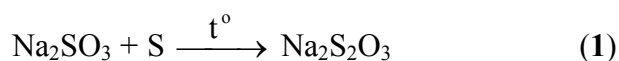
$$\text{для D} - \text{Na} : \text{S} : \text{O} = \frac{36,48}{22,99} : \frac{25,44}{32,07} : \frac{38,08}{16,00} = 1,587 : 0,7933 : 2,380 = 2 : 1 : 3$$

$\Rightarrow Na_2SO_3$ – сульфит натрия;

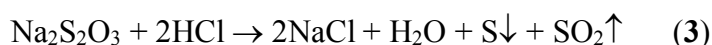
$$\text{для E} - \text{Na} : \text{S} = \frac{58,92}{22,99} : \frac{41,08}{32,07} = 2,563 : 1,281 = 2 : 1$$

$\Rightarrow Na_2S$ – сульфид натрия.

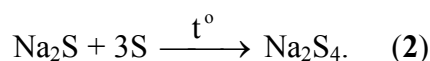
При кипячении раствора сульфита натрия с тонкорастертым порошком серы образуется **A** – тиосульфат натрия (мольное соотношение реагентов 1 : 1):



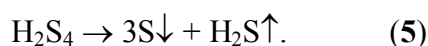
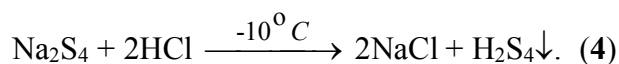
При подкислении водного раствора тиосульфата натрия, вместо тиосерной кислоты (соединение **B**, $H_2S_2O_3$) образуется сера и выделяется сернистый газ (**3**, SO_2):



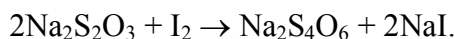
Нагревание раствора сульфида натрия с тонкорастертым порошком серы приводит к образованию полисульфидов Na_2S_n . В зависимости от количества введенной в реакцию с сульфидом серы, удается получить полисульфиды с $n = 2-6$. Поскольку в условии задачи мольное соотношение сульфида натрия (в расчете на безводную соль) к сере составляет $\sim 1 : 3$ (на $\sim 0,1$ моль (~ 8 г) Na_2S берут $\sim 0,3$ моль (~ 10 г) S), соль **B** – тетрасульфид натрия:



При добавлении к водному раствору тетрасульфида натрия избытка соляной кислоты на холоду (~ -10 °C) образуется тетрасульфан (**Г**) в виде маслянистой желто-оранжевой жидкости. Полисульфаны быстро разлагается с образованием серы и сероводорода.



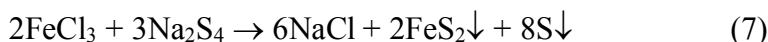
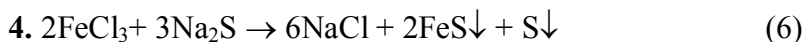
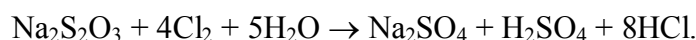
3. Тиосульфат-ион проявляет восстановительные свойства. Слабые окислители, например, иод, окисляют его до тетрагидрат-иона (эту реакцию используют в иодометрическом титровании):



Более сильными окислителями, такими, как хлор, тиосульфат-ион окисляется до сульфат-ионов:



или



Система оценивания

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Названия веществ A – И | 1 балл × 9 = 9 баллов; |
| 2. Уравнения реакций 1–5 | 1 балл × 5 = 5 баллов; |
| 3. Уравнения реакций $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с I_2 и Cl_2 | 1 балл × 2 = 2 балла; |
| 4. Уравнения реакций 6–9 с солями | 1 балла × 4 = 4 балла; |
| | Итого 20 баллов. |

Задача 10-3 (автор Кебец П. А.)

1. Найдем среднюю молярную массу газовых смесей **A** и **B**: $M(\mathbf{A}) = M(\mathbf{B}) = 18 \cdot 2 = 36$ г/моль. Эти смеси содержат в своем составе по два компонента в равных мольных соотношениях, а одним из компонентов смеси **B**, вызывающим помутнение известковой воды и не обесцвечивающим раствор перманганата калия, является углекислый газ (молярная масса $M_1 = 44$ г/моль):



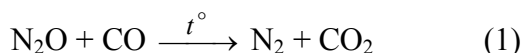
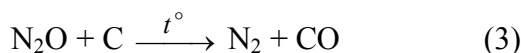
Молярная масса M_{II} второго компонента смеси **B**: $0,5 \cdot 44 + 0,5 \cdot M_{II} = 36 \Rightarrow M_{II} = 28$ г/моль.

Один из компонентов смеси **A** взаимодействует с оксидом иода (V). Эта реакция используется в аналитической химии для количественного определения оксида углерода (II), который окисляется до углекислого газа:

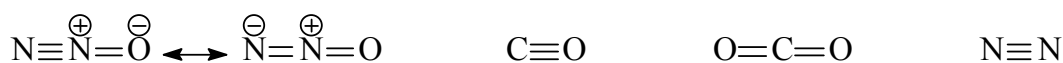


Таким образом, смесь **A** состоит из угарного газа (молярная масса 28 г/моль) и газа с молярной массой 44 г/моль (N_2O , CO_2 , C_3H_8), а смесь **B** – из углекислого газа и газа с молекулярной массой 28 г/моль (N_2 , CO , C_2H_4 , B_2H_6).

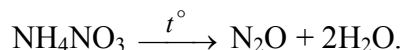
Уменьшение плотности смесей **A** и **B** (до $14 \cdot 2 = 28$ г/моль) при пропускании над раскаленным углем говорит о наличии в их составе газов, проявляющих окислительные свойства в этой реакции. Такими газами могут быть N_2O и CO_2 . Следовательно, смесь **A** – $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$, смесь **B** – $\text{CO}_2 + \text{N}_2$.



2. Структурные формулы молекул оксидов азота (I), углерода (II) и (IV), диазота:



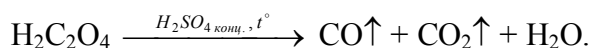
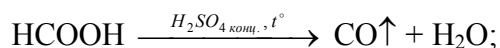
3. Оксид азота (I) в лаборатории получают при термическом разложении нитрата аммония:



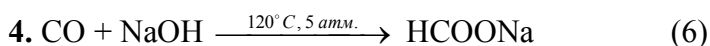
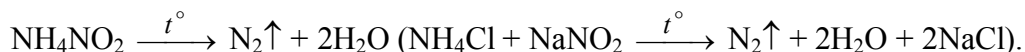
Для получения углекислого газа в лаборатории обычно используют взаимодействие карбонатов с минеральными кислотами, например:

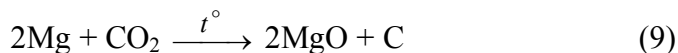


Угарный газ в лаборатории можно получить при взаимодействии муравьиной или щавелевой кислоты с концентрированной серной кислотой (правда, в последнем случае образуется смесь угарного и углекислого газа, поэтому для получения угарного газа в чистом виде образовавшуюся смесь пропускают через раствор щелочи):



Молекулярный азот можно получить при нагревании раствора нитрита аммония:





Система оценивания:

1. Составы смесей A и B	1,5 балла × 2 = 3 балла;
Уравнения реакций 1–5	1 балл × 5 = 5 баллов;
2. Структурные формулы CO, N ₂ O, CO ₂ , N ₂	1 балл × 4 = 4 балла;
3. Способы получения CO, N ₂ O, CO ₂ , N ₂	1 балл × 4 = 4 балла;
4. Уравнения реакций 6, 7	1 балл × 2 = 2 балла;
5. Уравнения реакций 8, 9	1 балл × 2 = 2 балла;
	Итого 20 баллов.

Задача 10-4 (автор Каргов С. И.)

1. Из соотношения $E = \frac{hc}{\lambda}$ следует, что

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{498000} = 2,40 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 240 \text{ нм.}$$

2. Согласно приведённому механизму, озон образуется по реакции 2, и скорость его образования равна $k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]$, то есть пропорциональна концентрациям $[\text{O}]$, $[\text{O}_2]$ и $[\text{M}]$. На очень большой высоте концентрация атомов кислорода O достаточно велика (поскольку велика интенсивность ультрафиолетового излучения), однако концентрации O_2 и M очень малы. Напротив, на очень малой высоте, где концентрации O_2 и M велики, концентрация атомов кислорода O очень мала (ультрафиолетового излучения для их образования недостаточно).

3. Молекула M уносит выделяющуюся в реакции 2 энергию. Если бы молекулы M не было, то образовавшаяся молекула озона сразу бы снова распалась.

4. Как сказано выше, защитные свойства озонового слоя объясняются поглощением ультрафиолетового излучения. Энергия света, поглощённая в реакции 3, выделяется в виде кинетической энергии молекул в реакции 2. В результате многократного повторения реакций 2 и 3 энергия поглощённого света преобразуется в кинетическую энергию молекул, что приводит к повышению температуры.

5. Скорости реакций:

$$r_1 = k_1[\text{O}_2], r_2 = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}], r_3 = k_3[\text{O}_3], r_4 = k_4[\text{O}_3][\text{O}].$$

Молекулы озона образуются в реакции 2, а распадаются в реакциях 3 и 4, поэтому $r_2 = r_3 + r_4$, или

$$k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = k_3[\text{O}_3] + k_4[\text{O}_3][\text{O}].$$

Атомы кислорода образуются в реакциях 1 и 3 и распадаются в реакциях 2 и 4, поэтому $2r_1 + r_3 = r_2 + r_4$, или

$$2k_1[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3] = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + k_4[\text{O}_3][\text{O}].$$

Складывая эти два уравнения, получаем

$$k_1[\text{O}_2] = k_4[\text{O}_3][\text{O}],$$

откуда

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_2]}{k_4[\text{O}_3]}.$$

Вычитая второе уравнение из первого, получаем

$$k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = k_1[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3].$$

Поскольку по условию $k_1/k_3 = 5,5 \cdot 10^{-9}$ и $[\text{O}_3]/[\text{O}_2] \approx 10^{-5}$, то $\frac{k_1[\text{O}_2]}{k_3[\text{O}_3]} \approx 5,5 \cdot 10^{-4}$, и

величиной $k_1[\text{O}_2]$ по сравнению с $k_3[\text{O}_3]$ можно пренебречь. Тогда полученное выражение упрощается:

$$k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = k_3[\text{O}_3].$$

Подставляя $[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_2]}{k_4[\text{O}_3]}$ в это выражение, получаем

$$k_1 k_2 [\text{O}_2]^2 [\text{M}] = k_3 k_4 [\text{O}_3]^2,$$

откуда

$$\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} = \left(\frac{k_1 k_2 [\text{M}]}{k_3 k_4} \right)^{1/2}.$$

6. Подставляя численные значения, получаем

$$\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} = \left(\frac{3,0 \cdot 10^{-12} \cdot 1,2 \cdot 10^{-33} \cdot 1,0 \cdot 10^{18}}{5,5 \cdot 10^{-4} \cdot 6,9 \cdot 10^{-16}} \right)^{1/2} = 9,7 \cdot 10^{-5}.$$

Полученная величина приблизительно в 10 раз больше экспериментально измеренного значения 10 ppb. Такое различие объясняется тем, что в цикле Чепмена учитывается только «самопроизвольный» распад молекул озона по реакциям 3 и 4. В действительности имеют место и другие механизмы распада озона, например, в присутствии NO, радикалов OH и Cl.

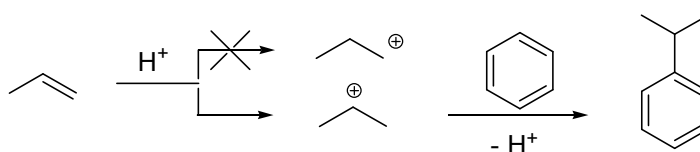
Система оценивания

- | | |
|---|----------|
| 1. За правильный расчёт | 2 балла |
| 2. За правильное объяснение | 2 балла |
| 3. За правильное объяснение | 2 балла |
| 4. За правильное объяснение | 2 балла |
| 5. За выражения для скоростей 4×1 балл, за вывод формулы 4 балла, всего | 8 баллов |
| 6. За расчёт 2 балла, за объяснение различия 2 балла, всего | 4 балла |

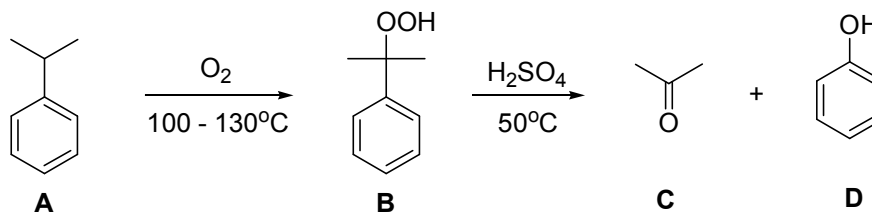
Итого 20 баллов

Задача 10-5 (авторы Сальников О. Г., Ильин М. А.)

1. Реакция бензола с алкенами в кислой среде представляет собой один из вариантов реакции алкилирования по Фриделю–Крафтсу, причем алкилирование протекает через образование наиболее устойчивого карбокатиона и приводит к образованию изопропилбензола (соединение **A**, тривиальное название – кумол).

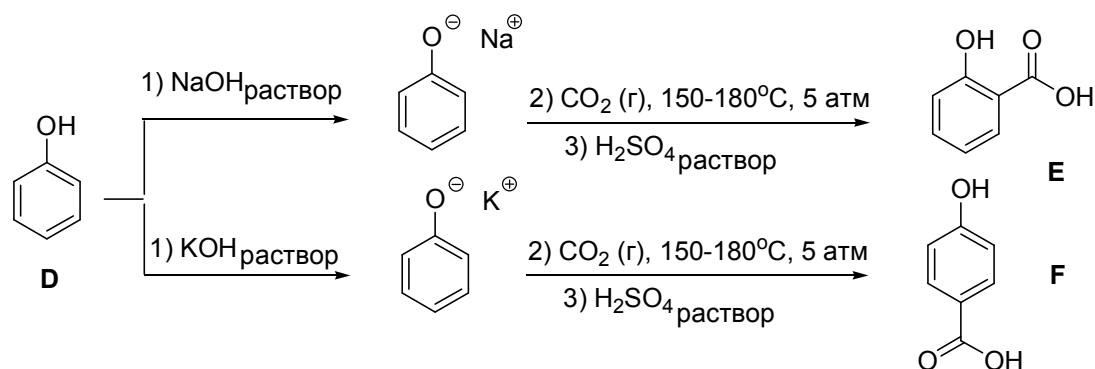


Последующие две стадии приведенных на схеме превращений лежат в основе самого известного промышленного способа получения фенола – «кумольного». В результате окисления изопропилбензола кислородом воздуха образуется неустойчивый гидропероксид кумола (**B**). Полученный гидропероксид далее подвергают разложению в кислой среде, в результате чего образуется ценный растворитель ацетон (**C**) и фенол (**D**).

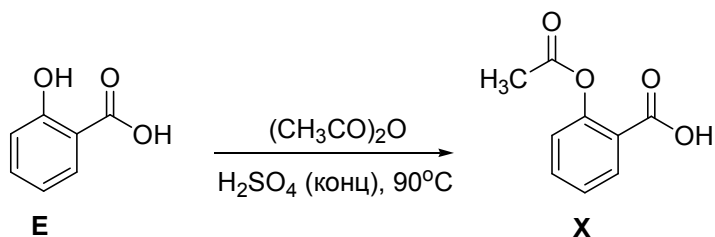


Далее фенол реагирует со щелочью (гидроксидом натрия или калия) с образованием соответствующего фенолята. Полученный фенолят подвергают карбоксилированию действием углекислого газа в жестких условиях и обработке полученных солей раствором серной кислоты. В случае использования гидроксида натрия образуется *орто*-изомер гидроксибензойной кислоты (соединение **E** – салициловая кислота, в молекуле которой присутствуют внутримолекулярные водородные связи), в случае же гидроксида калия

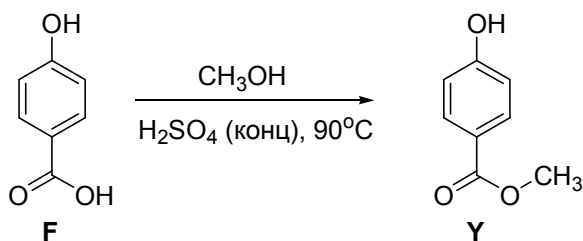
образуется *para*-гидроксибензойная кислота (соединение **F**, в молекуле которой нет внутримолекулярных водородных связей).



При обработке салициловой кислоты уксусным ангидридом в присутствии каталитического количества концентрированной серной кислоты и при небольшом нагревании образуется ацетилсалициловая кислота (соединение **X**) – широко используемое лекарственное средство, более известное под названием «аспирин», обладающее противовоспалительным, жаропонижающим, болеутоляющим, кроверазжижающим действием (ежегодно потребляется более 80 миллиардов таблеток аспирина!).



При взаимодействии *para*-гидроксибензойной кислоты с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании образуется метиловый эфир *para*-гидроксибензойной кислоты (соединение **Y**) – консервант (E 218), широко используемый в парфюмерной и пищевой промышленности, известный под названием «метилпарабен» или «нипагин».



Система оценивания:

1. Структурные формулы соединений **A–F**, **X** и **Y**
2. Тривиальные названия **A**, **D**, **X** и **Y**

2 балла × 8 = 16 баллов;

1 балл × 4 = 4 балла;

Итого 20 баллов.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (автор Колесов В. А.)

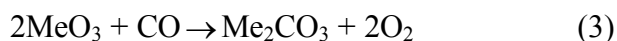
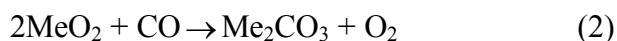
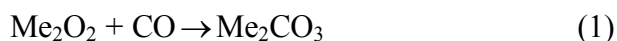
1–2. $M(M) = 29 \cdot 0,9655 = 28$ (г/моль)

Этому условию удовлетворяют CO , B_2H_6 , N_2 , C_2H_4 . Сразу можно исключить азот, т. к. азот взаимодействует напрямую только с магнием и литием, причем в ходе этих реакций газообразные вещества не образуются.

$M(N) = 1,1429 \cdot 28 = 32$ (г/моль)

Этому условию удовлетворяют O_2 , CH_3OH . Однако метанол газом не является. Представить образование кислорода при взаимодействии вещества А с дибораном или этиленом сложно. Значит, газом, вступающим во взаимодействие, является CO .

В реакции, в результате которых образуется кислород при взаимодействии с твердым веществом, вступают пероксиды, надпероксиды и озониды щелочных металлов. Запишем соответствующие реакции:



Уравнение 1 не подходит, потому что не выделяется газ.

По уравнению 2 получаем

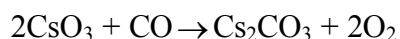
$$\frac{2Me + 12 + 3 \cdot 16}{2(Me + 2 \cdot 16)} = 0,9006$$

Положительного решения найти не удастся.

Из (3) получаем

$$\frac{2Me + 12 + 3 \cdot 16}{2(Me + 3 \cdot 16)} = 0,9006$$

$Me = 133,09$ г/моль. Это Cs.



А М К N



К Т L

По массовой доле X находим остальные соединения:

E = Cs_7O ; F = Cs_4O ; G = Cs_3O ; H = Cs_{11}O_3 .

Это продукты частичного окисления цезия при низких температурах (иногда называются субоксидами).

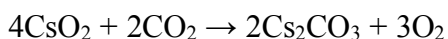
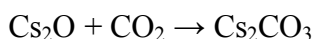
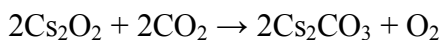
A CsO_3

M CO

L CO_2

B	Cs ₂ O ₂	N	O ₂
C	Cs ₂ O	K	Cs ₂ CO ₃
D	CsO ₂	T	CsClO ₄

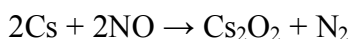
3. Все три соединения будут реагировать с CO₂



4. Получение А:



Получение В:

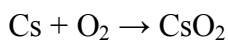


Также соединение В можно получить количественным окислением цезия растворенного в жидком аммиаке кислородом.

Получение соединения С:



Получение соединения D: сжигание цезия на воздухе



5. Цезий был открыт Бунзеном и Кирхгофом в 1860–1861 году по ярко-голубой линии в оптическом спектре (caesius – небесно-голубой).

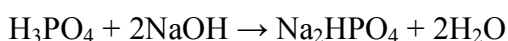
Система оценивания:

1.	Определение Cs	1 балл
	9 соединений – по 1 баллу – 9x1	9 баллов
2.	2 реакции – по 1 баллу – 2x1	2 балла.
3.	3 реакции – по 1 баллу – 3x1	3 балла.
4.	4 реакции – по 1 баллу – 4x1	4 балла.
5.		1 балл.

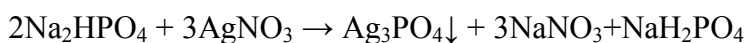
Итого: 20 баллов

Задача 11-2 (автор Антонов А. А.)

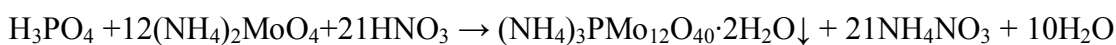
1. А – красный фосфор.



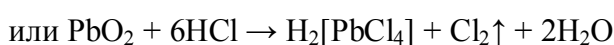
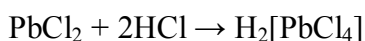
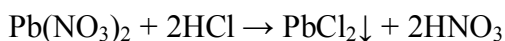
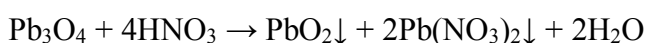
В кислой среде фосфат серебра растворим, поэтому, если не нейтрализовать раствор, то выпадение осадка не будет наблюдаться.



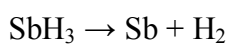
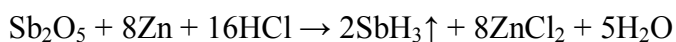
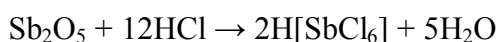
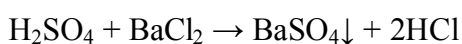
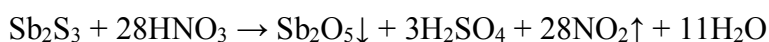
Молибденовая жидкость – раствор молибденовокислого аммония в азотной кислоте.



2. В – свинцовый сурик Pb_3O_4 ($2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$). В данном соединении металл проявляет две степени окисления +2 и +4.

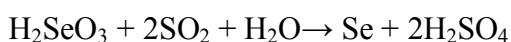


3. С – сульфид сурьмы Sb_2S_3 .

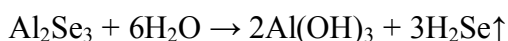
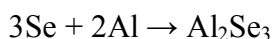


При взаимодействии цинка с соляной кислотой образуется водород в момент выделения, который обладает сильными восстановительными свойствами (более сильными, чем молекулярный водород).

4. Веществом D может быть селен:



У селена существует несколько аллотропных модификаций; в том числе наиболее стабильный серый селен и аморфный киноварно-красный селен. Подтвердить данное предположение можно следующим набором реакций



В результате выделяется газ с характерным неприятным запахом.

Система оценивания

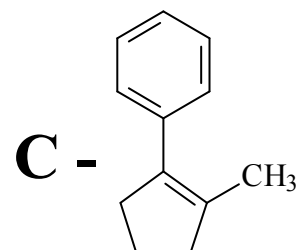
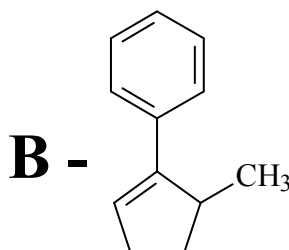
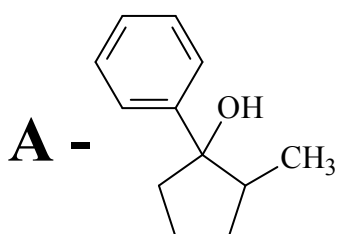
1. За определение вещества А

1 балл

За 3 реакции (растворение фосфора, осаждение фосфата, реакция нейтрализации) – по 0,5 б всего	1,5 балла
За растворимость фосфата серебра в кислой среде	0,5 балла.
За молибденовую жидкость	1 балл.
За реакцию с молибденовой жидкостью	1 балл.
2. За вещество В	1 балл.
За степень окисления	1 балл.
За 4 реакции – по 0,5 б, всего	2 балла.
3. За вещество С	2 балла.
За 5 реакций – по 0,5 б, всего	2,5 балла.
За цинк с соляной кислотой	0,5 балла
4. За определение вещества D	2 балла
5. За подтверждение вещества D	2 балла.
Уравнения реакций	2 балла
Итого – 20 баллов	

Задача 11-3 (автор Ерёмин В. В.)

1.



2. При равновесии скорость прямой элементарной реакции равна скорости обратной реакции:

$$k_1[A] = k_{-1}[B][H_2O]$$

Константа равновесия имеет вид:

$$K_1 = \frac{[B][H_2O]}{[A]}$$

Из условия равенства скоростей находим:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

3. Вещество **B** образуется в первой прямой реакции и расходуется в обратной ей реакции:

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = r_1 - r_{-1} = k_1[A] - k_{-1}[B][H_2O]$$

Аналогичное уравнение имеет место для вещества С:

$$r_C = \frac{d[C]}{dt} = r_2 - r_{-2} = k_2[A] - k_{-2}[C][H_2O]$$

а) В начале реакции можно пренебречь обратными реакциями, и кинетические уравнения упрощаются:

$$\frac{d[B]}{dt} = r_1 = k_1[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = r_2 = k_2[A]$$

Поделив одно уравнение на другое, убеждаемся, что отношение количеств продуктов в начале реакции определяется константами скорости (*кинетический контроль*):

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{d[B]}{d[C]} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

б) При равновесии концентрации реагентов и продуктов связаны выражениями для констант равновесия:

$$K_1 = \frac{[B][H_2O]}{[A]}$$

$$K_2 = \frac{[C][H_2O]}{[A]}$$

Поделив одно уравнение на другое, находим, что отношение количеств продуктов в конце реакции определяется константами равновесия (*термодинамический контроль*):

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{K_1}{K_2}$$

4. Правило Зайцева утверждает, что в реакциях элиминирования преимущественно образуется более замещённый алкен, в данном случае – С. В этой системе правило Зайцева определяется термодинамическим контролем, то есть устойчивостью продуктов реакции.

5. Обозначим энергии активации первой и второй прямых реакций E_1 и E_2 . Из уравнения Аррениуса следует:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \text{const} - \frac{E_1 - E_2}{RT}$$

Запишем это соотношение два раза: при температурах T_1 и T_2 и вычтем первое из второго. Тогда константа сократится, и получим:

$$\ln \frac{(k_1/k_2)_{T_2}}{(k_1/k_2)_{T_1}} = \frac{E_1 - E_2}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

По условию,

$$\text{при } T_1 = 333 \text{ К} \quad k_1 / k_2 = [\text{B}] / [\text{C}] = 55/45$$

$$\text{при } T_2 = 343 \text{ К} \quad k_1 / k_2 = [\text{B}] / [\text{C}] = 50/50$$

Подставляя эти значения в последнюю формулу, находим:

$$E_1 - E_2 = \frac{8,314 \cdot 333 \cdot 343}{343 - 333} \ln \frac{50/50}{55/45} = -19000 \text{ Дж/моль} = -19 \text{ кДж/моль.}$$

$$E_1 = E_2 - 19 = 61 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогичные расчёты, но с термодинамическими величинами, можно провести для равновесных концентраций. Обозначим энтальпии первой и второй прямых реакций ΔH_1 и ΔH_2 . Из зависимости константы равновесия от температуры следует:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \text{const} - \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT}$$

Запишем это соотношение два раза: при температурах T_1 и T_2 и вычтем первое из второго.

Тогда константа сократится, и получим:

$$\ln \frac{(K_1/K_2)_{T_2}}{(K_1/K_2)_{T_1}} = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

По условию,

$$\text{при } T_1 = 333 \text{ К} \quad K_1 / K_2 = [\text{B}] / [\text{C}] = 9/91$$

$$\text{при } T_2 = 343 \text{ К} \quad K_1 / K_2 = [\text{B}] / [\text{C}] = 11/89$$

Подставляя эти значения в последнюю формулу, находим:

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = \frac{8,314 \cdot 333 \cdot 343}{343 - 333} \ln \frac{11/89}{9/91} = 21000 \text{ Дж/моль} = 21 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = 21 \text{ кДж/моль.}$$

Система оценивания.

1. 3 балла (по 1 за каждую структуру)
2. 2 балла
3. 6 баллов (2 за точные кинетические уравнения, по 2 за пункты (а) и (б))
4. 3 балла (1 за правильный ответ, 2 – за объяснение)

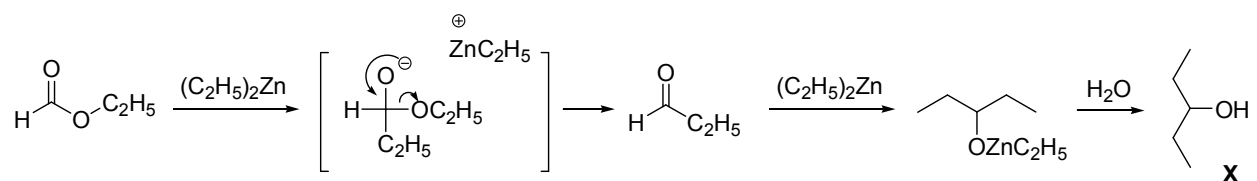
5. 6 баллов (по 3 балла за энергию активации и энтальпию, из них 2 балла за вывод формулы, еще 1 за расчет)

Итого 20 баллов

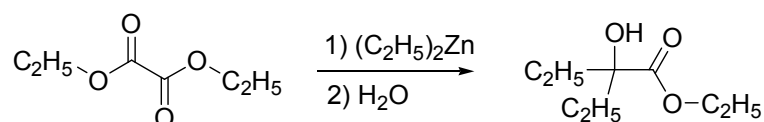
Задача 11-4 (автор Бudyнина Е. М.)

1. Молярная масса этого соединения равна 61,7 г/моль, если оно содержит одну этильную группу и 123,4 г/моль, если таких групп две. Первый ответ невозможен, т. к. молярная масса цинка больше, чем 61,7. Второй ответ соответствует молекуле диэтилцинка, Et_2Zn .

2. Содержание углерода и водорода в **X** вместе составляет 81,8%. Это заставляет предположить, что цинк в молекуле **X** отсутствует, а оставшиеся 18,2% приходятся на кислород. Тогда молекулярная формула **X**: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Это соединение образуется из этилового эфира муравьиной кислоты ($\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) и диэтилцинка, генерируемого *in situ* из цинка и этилиодида. Пять атомов углерода в **X** могут оказаться двумя путями: а) 3 атома углерода из этилформиата и 2 атома из диэтилцинка; б) 1 атом из этилформиата и 4 атома из диэтилцинка. В первом случае молекула **X** должна содержать также два атома кислорода, что не соответствует рассчитанной молекулярной формуле. Второй вариант реализуется, если несущий частичный отрицательный заряд атом углерода из диэтилцинка атакует по несущему частичный положительный заряд карбонильному атому углерода, образовавшийся интермедиат отщепляет алкогольат цинка с образованием пропионового альдегида, который реагирует далее со второй молекулой диэтилцинка.

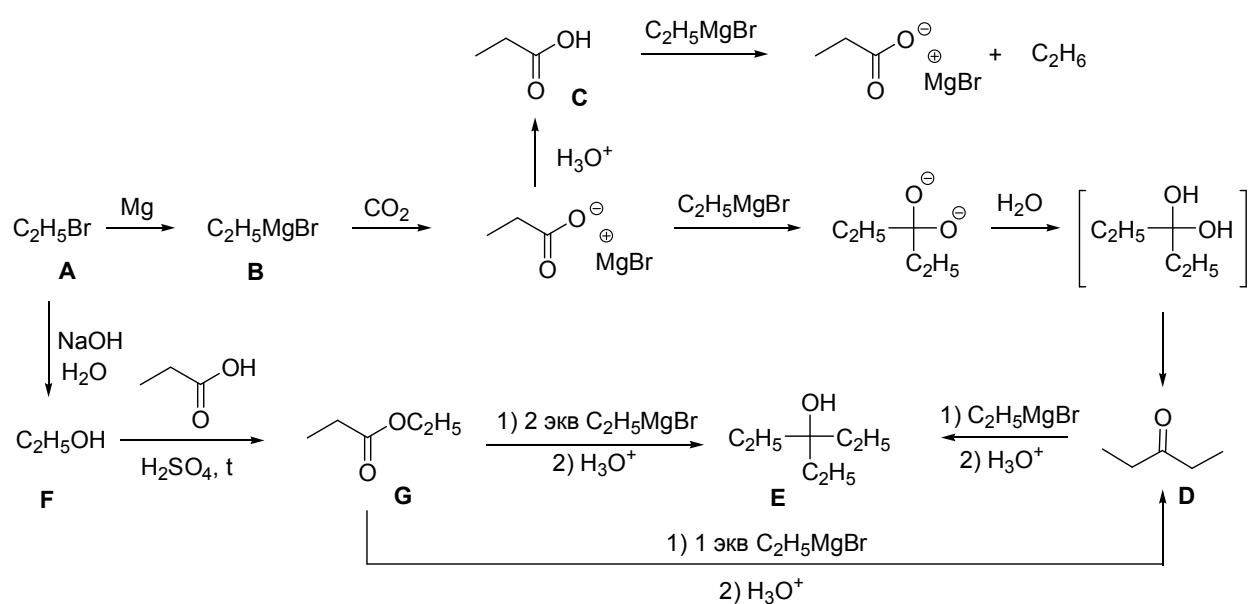


3. Из данных по содержанию в **Y** разных элементов можно определить молекулярную формулу **Y** как $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Учитывая ответ на предыдущий вопрос, можно сделать вывод, что диэтилцинк реагирует только по одной сложноэфирной группе:



4. Молекулярный пик галогеналкана **A** проявляется в виде дублета в соотношении 1 : 1. Это говорит о том, что один из атомов, присутствующих в молекуле, имеет два изотопа, причем их содержание в природе равно примерно 1 : 1. Из четырех галогенов, углерода и водорода такое распределение имеет только бром. Молекулярная формула **A**: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$.

Тогда $12n / (14n + 81) = 0,22$. Отсюда $n = 2$. Вещество **A** – этилбромид. При его реакции с магнием теоретически может образоваться два продукта: диэтилмагний (аналогично реакции с цинком) или этилмагнийбромид. Как известно, реактивы Гриньяра – это алкилмагнийгалогениды. Это можно определить и из данных по содержанию в **B** водорода: значение, данное в условии, согласуется с формулой C_2H_5MgBr , но не с формулой $(C_2H_5)_2Mg$. Когда реактив Гриньяра вылили на сухой лед, прошла реакция C_2H_5MgBr с CO_2 с образованием $C_2H_5CO_2^- MgBr^+$, а после нейтрализации выделили соответствующую кислоту **C**. Если сухой лед добавлять к избытку C_2H_5MgBr , образующаяся соль реагирует далее. После гидролиза выделяется диэтилкетон (**D**). Реакция этилбромиды с водной щелочью дает этанол (**F**), который при нагревании с пропионовой кислотой в присутствии H_2SO_4 превращается в этилпропионат **G**.



Система оценивания:

1. 2 балла.
2. 2 балла
3. 2 балла
4. 7 структур по 2 балла. Всего 14 баллов.

Итого 20 баллов.

Задача 11-5 (автор Белый Т. С.)

Вопрос 1а. Можно отметить несколько основных факторов, которые реализуются при связывании субстрата ферментом и образования так называемого фермент-субстратного комплекса: это факторы сближения реакционных групп, их фиксации и ориентации. Эти

факторы в конечном итоге изменяют путь реакции, так как реакция идет через другие переходные состояния, и понижают энергию активации.

Вопрос 1б. Уравнение протекающей реакции: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$,

отношение скоростей можно рассчитать из отношения констант скоростей:

$$\frac{k(\text{с платиной})}{k(\text{без катализатора})} = \frac{\exp(-12 \cdot 4,184 \cdot 10^3 / RT)}{\exp(-18 \cdot 4,184 \cdot 10^3 / RT)} = 2,36 \cdot 10^4.$$

Поскольку энергия активации находится в показателе степени, следовательно, изменение энергии активации всего на 6 ккал/моль приводит к изменению скорости реакции разложения перекиси более чем на 4 порядка при катализе мелкодисперсной платиной, и еще на

$$\frac{k(\text{с ферментом})}{k(\text{с платиной})} = \frac{\exp(-5,6 \cdot 4,184 \cdot 10^3 / RT)}{\exp(-12 \cdot 4,184 \cdot 10^3 / RT)} = 4,62 \cdot 10^4,$$

т. е. более чем на 4 порядка при действии фермента.

Вопрос 2

Частичный гидролиз будет приводить к разрыву какой-нибудь одной связи в исходном пептиде после аргинина или лизина, таким образом, получатся следующие пептиды:

Ala-Leu-Gly-Lys-Ala-Arg-Gly-Gly-Lys

Arg-Ala-Leu-Gly-Lys

Ala-Arg-Gly-Gly-Lys

Arg-Ala-Leu-Gly-Lys-Ala-Arg

Gly-Gly-Lys

и аминокислота аргинин.

Гидролиз может быть неполным, если его остановить, убрав ферментативную активность.

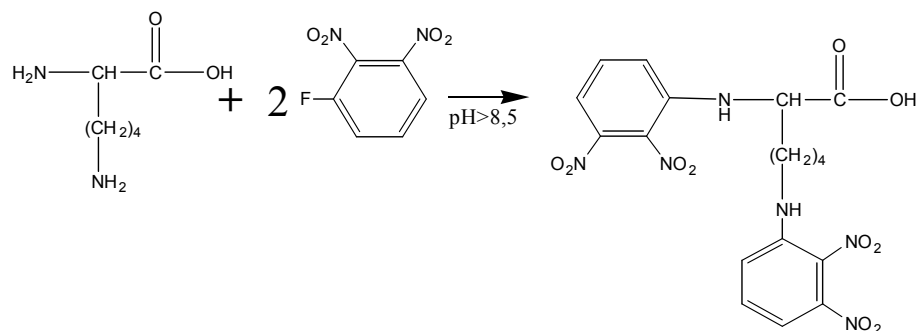
Для этого, например, можно 1) добавить вещество, инактивирующее фермент, или 2) разрушить сам фермент, а) изменив рН добавлением кислоты, либо б) нагреванием.

Вопрос 3.

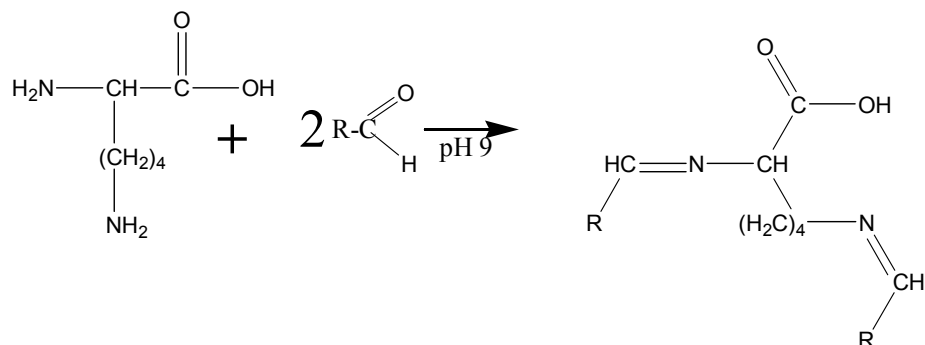
Нет, трипсин не будет гидролизовать связи после модифицированного лизина, поскольку в узнавании субстрата ферментом важны именно боковые группы аминокислот, в том числе их размер и заряд. А при модификации изменяется и то, и другое.

Вопрос 4.

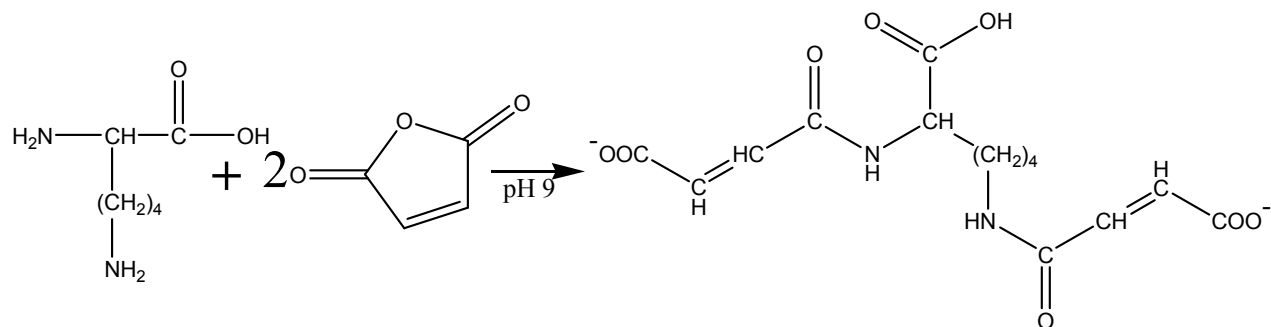
а) реакция лизина с динитрофторбензолом будет протекать как по альфа-, так и по эпсилон-аминогруппе:



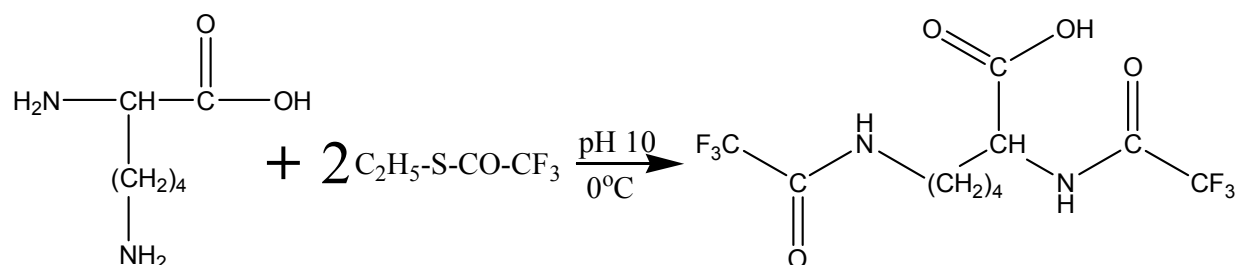
б) реакция лизина с альдегидами приводит к образованию основания Шиффа и тоже протекает по двум аминогруппам:



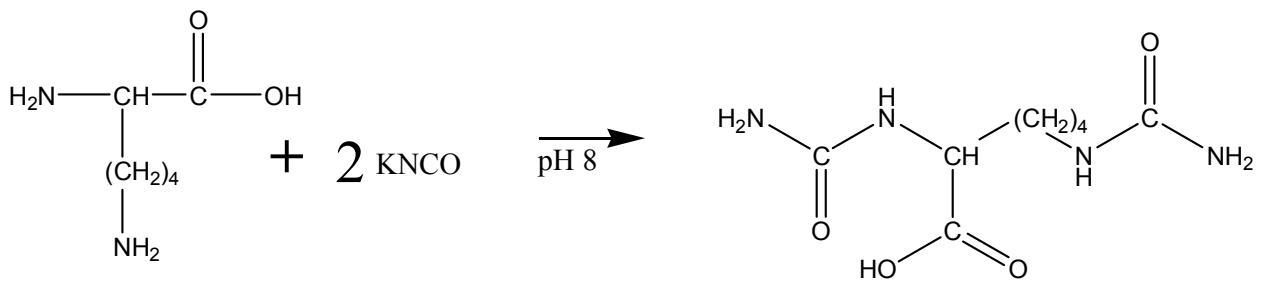
в) реакция с малеиновым ангидридом в слабощелочной среде



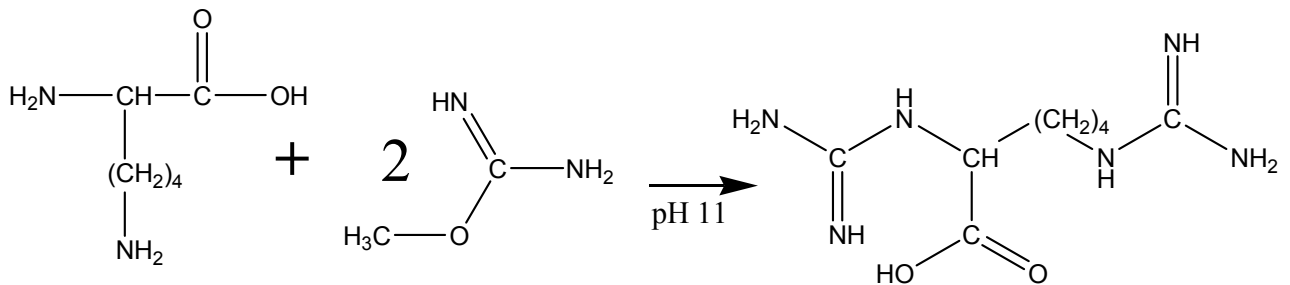
г) реакция с $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-CO-CF}_3$, S-этил-трифторацетатом



д) реакция карбамоилирования



е) реакция гуанидирования



Вопрос 5.

После модификации лизинов фермент перестает их «узнавать», поэтому состав полученных пептидов изменится, и будет выглядеть следующим образом:

Ala-Leu-Gly-Lys-Ala-Arg-Gly-Gly-Lys

Arg-Ala-Leu-Gly-Lys-Ala-Arg

Gly-Gly-Lys

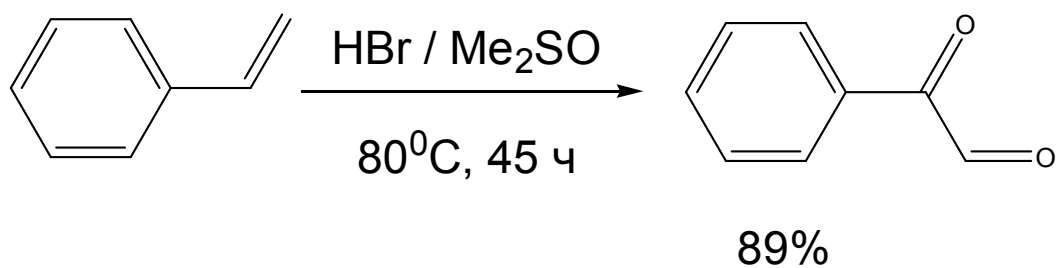
и аминокислота аргинин.

Вопрос 6.

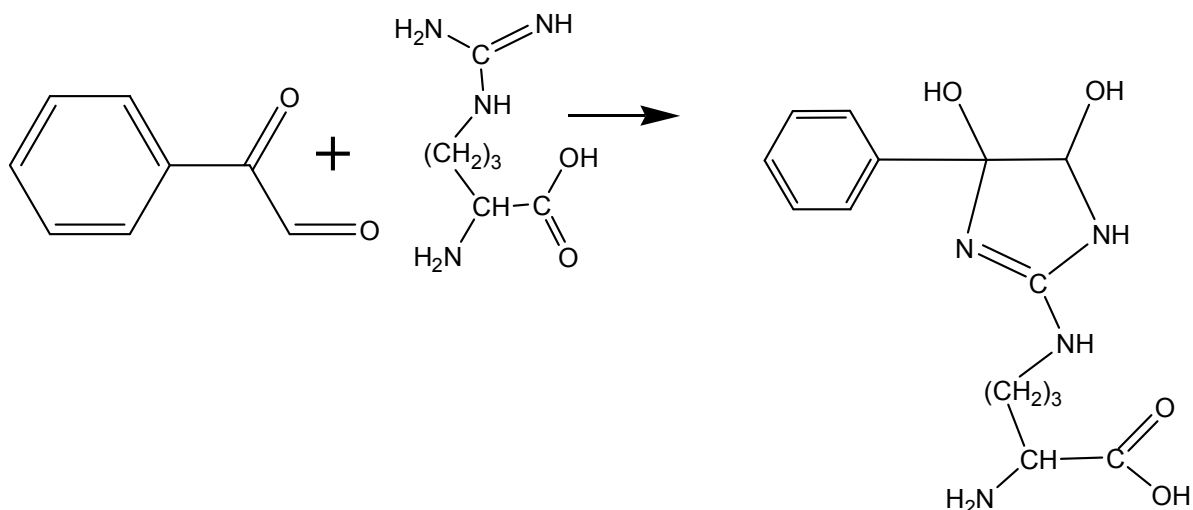
Исходя из того, что трипсин гидролизует связи после аргинина и лизина, в его центр связывания трипсина могут входить аспарагиновая кислота или глутаминовая кислота, отрицательно заряженные боковые группы которых будут образовывать электростатические контакты с положительно заряженными боковыми группами субстрата.

Вопрос 7.

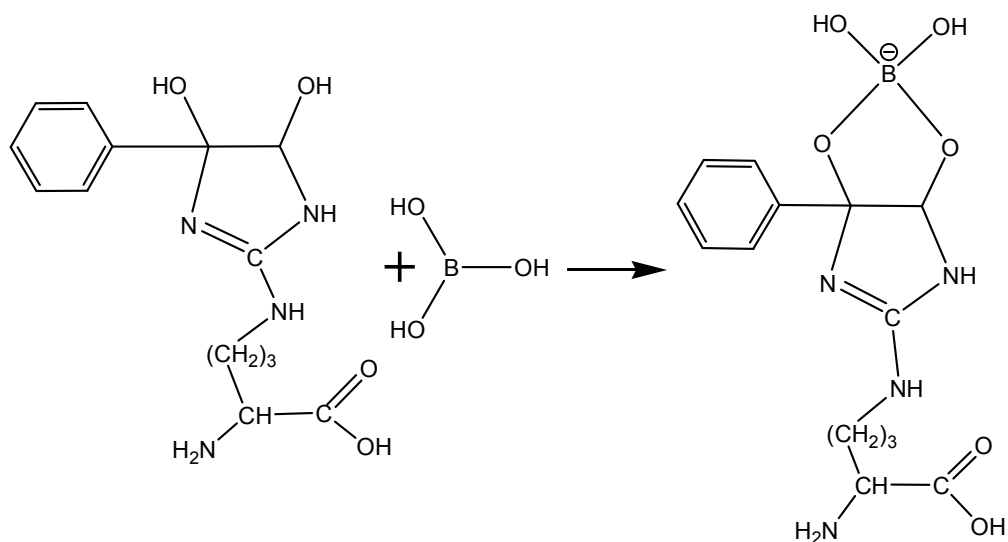
Поскольку вещество А дает реакцию серебряного зеркала, значит это альдегид. С учетом известной доли углерода, и предполагая, что число атомов углерода не изменилось, можно рассчитать, что молекулярная масса вещества А составляет: $MW(A) = 12 \cdot 8 / 0,7164 = 134$. Следовательно, это не просто альдегид, а дикарбонильное соединение, то есть фенилглиоксаль:



При взаимодействии фенилглиоксаля с аргинином, карбонилы реагируют с гуанидо- группой аргинина:



получающееся вещество не очень устойчиво, и его можно стабилизировать добавлением борной кислоты:



Система оценивания:

Вопрос 1а). 1 балл

Вопрос 1б). 2 балла

Вопрос 2а). 2 балла

Вопрос 2б). 1 балл

Вопрос 3. 1 балл

Вопрос 4. 6 баллов, по одному баллу за каждую реакцию

Вопрос 5. 2 балла

Вопрос 6. 2 балла

Вопрос 7. 3 балла

Итого 20 баллов