

# ОЛИМПИАДА ПО ХИМИИ

Республиканский этап, 14 - 17 марта, 2019, XII класс

## Решение и оценка теоретического тура

### Тест (10 баллов)

За каждый правильный ответ дается один балл.

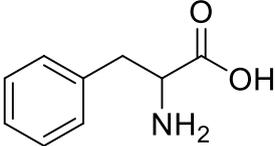
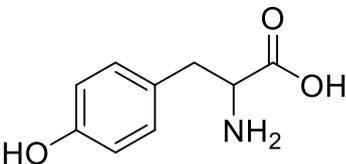
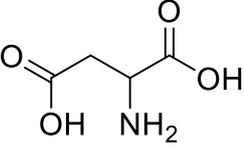
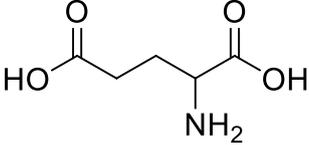
1 – а; 2 – b; 3 – d; 4 – b; 5 – с; 6 – а; 7 – b, d; 8 – с; 9 – b; 10 – а.

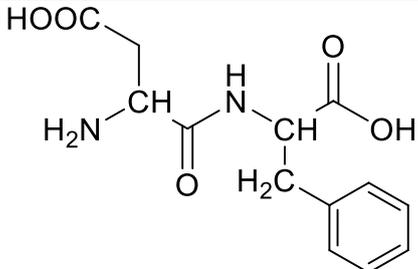
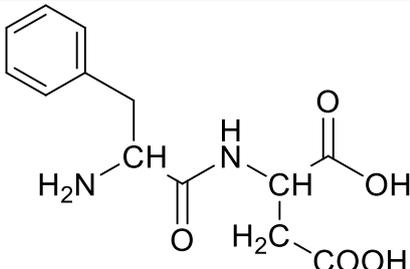
Задача 1 (15 баллов)		Баллы
a	Из пункта <b>b</b> следует, что катион из перхлората происходит от слабого основания, поскольку дана константа основности. Процентное содержание кислорода в образовавшейся газовой смеси соответствует процентному содержанию кислорода в перхлорате, в случае перхлората аммония $w(O)=54,468\%$ . Итак, перхлорат это $NH_4ClO_4$ .	1 б.
a	Перхлорат аммония разлагается по уравнению: $2NH_4ClO_4 \rightarrow 2HCl + N_2 + 5/2O_2 + 3H_2O$ Кислотный газ, который создает $pH = 4,367$ , это $HCl$ . Из $pH$ получается что $[H^+] = 4,295 \cdot 10^{-5} M$ . $[H^+] = C(HCl)_{\text{диссоциированная}}$ . Масса растворенной кислоты в воде рассчитывается с учетом кажущей степени диссоциации: $m(HCl)_{\text{растворенная}} = 4,295 \cdot 10^{-5} M \cdot 36,5 \text{ г/моль} \cdot 4 = 0,00627 \text{ г}$ . Поскольку только 1,16% кислоты в газовой смеси растворяется в воде, общая масса кислоты составляет: $m(HCl)_{\text{общая}} = \frac{0,00627 \cdot 100\%}{1,16\%} = 0,54 \text{ г}$ . Количество кислоты равно количеству перхлората: $n(NH_4ClO_4) = n(HCl) = \frac{0,54 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 0,0148 \text{ моль}$ . Масса разложившегося перхлората составляет: $X = m(NH_4ClO_4) = 0,0148 \text{ моль} \cdot 117,5 \text{ г/моль} = 1,739 \text{ г}$ .	1,5 б.  0,5 б.  2,5 б.  2,5 б.  0,5 б.  0,5 б.
b	Масса воды, в которой был растворен перхлорат, равна: $m(H_2O) = 0,4671 \cdot X = 0,4671 \cdot 1,739 \text{ г} \cdot 1000 = 812,2869 \text{ г}$ , а масса полученного раствора: $m(\text{раствора}) = 1,739 \text{ г} + 812,2869 \text{ г} = 814,026 \text{ г}$ . Объем полученного раствора: $V = \frac{814,026 \text{ г}}{1,1 \text{ г/мл}} = 740,024 \text{ мл}$ . Концентрация растворенного в воде перхлората составляет: $C(NH_4ClO_4) = \frac{1,739 \text{ г}}{117,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,740024 \text{ л}} = 0,02 M$ . Перхлорат аммония гидролизуеться по катиону в соответствии с равновесием: $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+$ . $pH$ в таких растворах можно рассчитать по формуле: $pH = 7 - 0,5pK_b - 0,5lg C(NH_4ClO_4) = 7 - 2,35 + 0,85 = 5,5$ .	1 б.  0,5 б.  0,5 б.  0,5 б.  0,5 б.  3 б.

Задача 2 (20 баллов)		Баллы
1.	I. $Ag^+ + X^- \leftrightarrow AgX \downarrow$ $PP(AgX) = [Ag^+] \cdot [X^-]$ , где $X = Cl^-, Br^-, I^-$	1 б. 1 б.

	$[X^-] = \frac{PP(AgX)}{[Ag^+]}$	1 б.
II.	$AgX + 2 NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + X^-$	1 б.
	$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+] \cdot [X^-]}{[NH_3]^2 \cdot [AgX]}$	2 б.
III.	$Ag(NH_3)_2^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$	1 б.
	$\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]}; \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}$	1 б.
	<p>Обозначается как <b>S</b> растворимость <math>AgX</math> при данных условиях.</p>	
	$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+] \cdot PP(AgX)}{[NH_3]^2 \cdot [Ag^+]}$	1 б.
	$K = \beta_2 \cdot PP(AgX)$	1 б.
	$\beta_2 \cdot PP(AgX) = \frac{[Ag(NH_3)_2^+] \cdot [X^-]}{[NH_3]^2}$	1 б.
	$[Ag(NH_3)_2^+] = [X^-] = S(AgX)$	1 б.
	$[NH_3] = 0,15 - S \approx 0,15 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	1 б.
2.	<p><i>Расчеты:</i>  <b>Для AgCl:</b></p> $1,6 \cdot 10^7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = \frac{S \cdot S}{(0,15)^2};$ $S = \sqrt{1,6 \cdot 10^7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot (0,15)^2} = 8,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ <p><math>M(AgCl) = 143,321 \text{ г/моль}</math>  <math>S = 8,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 143,321 \text{ г/моль} = 1,15 \text{ г/л}</math></p> <p><b>Для AgBr:</b></p> $S = \sqrt{1,6 \cdot 10^7 \cdot 5,3 \cdot 10^{-13} \cdot (0,15)^2} = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ <p><math>M(AgBr) = 187,772 \text{ г/моль}</math>  <math>S = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 187,772 \text{ г/моль} = 0,082 \text{ г/л}</math></p> <p><b>Для AgI:</b></p> $S = \sqrt{1,6 \cdot 10^7 \cdot 8,3 \cdot 10^{-17} \cdot (0,15)^2} = 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ <p><math>M(AgI) = 234,772 \text{ г/моль}</math>  <math>S = 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot 234,772 \text{ г/моль} = 0,00128 \text{ г/л.}</math></p>	2 б.
3.	<p>Из трех солей в растворе аммиака лучше всего растворяется хлорид серебра, бромид серебра частично растворяется, и очень небольшое количество йодида серебра. Для качественного анализа смеси <math>Cl^-</math>, <math>Br^-</math> и <math>I^-</math> результаты, полученные из приведенных выше расчетов, применяются для разделения осадков соответственно. После обработки раствором аммиака в растворе присутствуют <math>Cl^-</math> и <math>Br^-</math>, а <math>AgBr</math> и <math>AgI</math> остаются в осадке.</p>	2 б.

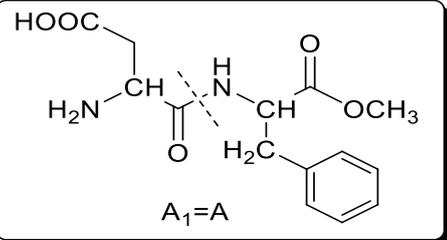
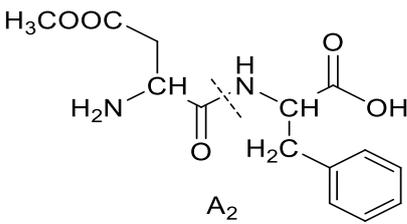
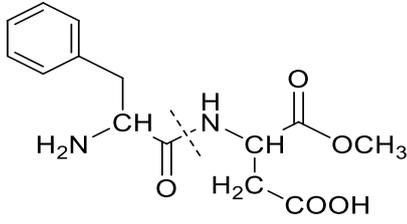
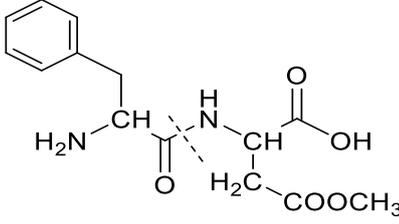
Задача 3 (25 баллов)	Баллы
<p><b>Потребляемая масса NaOH</b></p> $m(NaOH) = 1,2 \text{ мл} \cdot 1,133 \text{ г/мл} \cdot 0,1 = 0,136 \text{ г NaOH}$	0,5 б.
<p><b>Молекулярный вес соединения А</b></p> <p>Соединение А реагирует с NaOH, поэтому оно, скорее всего, содержит группу COOH, зная, что А является производное пептида. <math>A = RCOOH</math></p>	1,0 б.

$\begin{array}{r} x \text{ g} \quad 40 \\ \text{RCOOH} + \text{NaOH} = \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} \\ 1 \text{ g} \quad 0,136 \text{ g} \\ x = \frac{1 \times 40}{0,136} = 294 \text{ g} \end{array}$ <p>Молекулярный вес соединения А  <math>M_{(A)} = 294 \text{ g/mol}</math></p>	
<p><b>Структура соединения Е.</b> Соединение Е кипит ниже <math>100^\circ\text{C}</math> и вступает в реакцию с натрием, поэтому, вероятно, оно является спиртом.</p> $\begin{array}{r} 2y \quad 22,4\text{л} \\ 2\text{ROH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{RONa} + \text{H}_2 \\ 0,16\text{г} \quad 0,056\text{л} \end{array}$ $y = \frac{0,16\text{г} \times 22,4\text{л}}{2 \times 0,056\text{л}} = 32 \text{ г}$ $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 32 \quad 12n + (2n+1) + 17 = 32$ $n = 1 \quad \boxed{\text{CH}_3\text{OH}} \quad \text{Е}$	2,0 б.
<p><b>Молекулярный вес пептида В.</b>  Тот факт, что реакция гидролиза протекает в мягких условиях, таким образом, гидролизуется сложноэфирная группа <math>\text{RCOOCH}_3</math>; другие группы типа <math>\text{NH-CH}_3</math> или эфирные <math>\text{C-O-CH}_3</math> не претерпевают изменений.</p> $\begin{array}{r} 294 \quad 18 \quad z \quad 32 \\ \text{RCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{А} \quad \quad \quad \text{В} \end{array}$ $z = M(\text{В}) = 294 + 18 - 32 = 280 \text{ g/mol}$	2,0 б.
<p><b>Природа аминокислот в пептид В.</b>  Соединения А и В дают ксантропротеиновую реакцию, поэтому они содержат остаток аминокислоты с бензольным кольцом: фенилаланин или тирозин</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>фенилаланин  <math>M = 165</math></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>тирозин  <math>M = 181</math></p> </div> </div> <p>Соединение А содержит сложноэфирную группу <math>\text{COOCH}_3</math>, но также реагирует с <math>\text{NaOH}</math>, поэтому А и В содержат остаток аминокислоты с двумя группами <math>\text{COOH}</math>: аспарагиновой кислотой или глутаминовой кислотой.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>аспарагиновая кислота  <math>M = 133</math></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>глутаминовая кислота  <math>M = 147</math></p> </div> </div> <p>Сравнивая значения молекулярной массы, мы видим, что В представляет собой дипептид, состоящий из комбинации этих 4 аминокислот.</p>	4,0 б.
<p>Простой расчет молекулярной массы показывает, что только дипептид, состоящий из фенилаланина и аспарагиновой кислоты, соответствует определенной молекулярной массе.</p> $\text{Аминокислота 1} + \text{Аминокислота 2} \rightarrow \text{Дипептид} + \text{H}_2\text{O}$ $M(\text{В}) = 165 + 133 - 18 = 180$	1,0 б.
<p><b>Структура изомерных дипептидов, соответствующей соединению В:</b></p>	

 <p>Аспартил-фенилаланин (B)</p>	 <p>B<sub>1</sub></p>	1,0 б.
---	---	--------

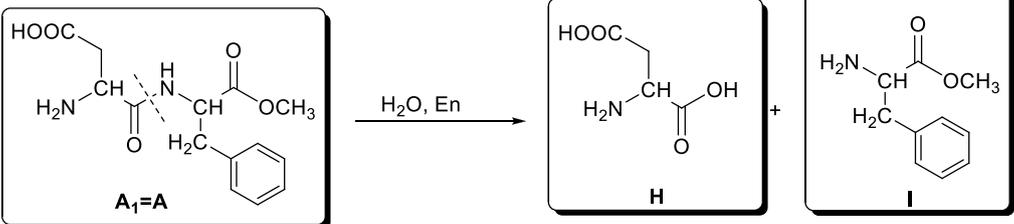
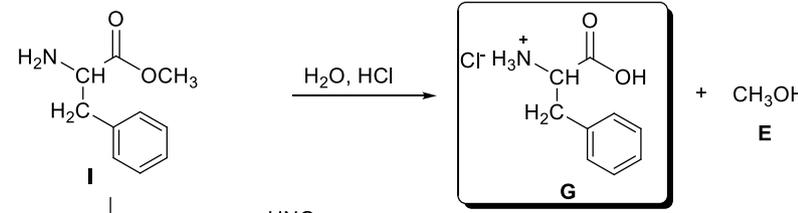
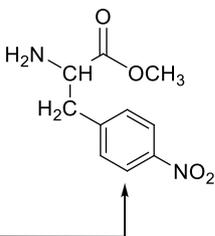
**Пептидные изомеры соединения А.**

Для двух дипептидов B и B<sub>1</sub> возможны 4 модифицированных изомера в форме сложных метиловых эфиров.

 <p>A<sub>1</sub>=A</p>	 <p>A<sub>2</sub></p>	2,0 б.
 <p>A<sub>3</sub></p>	 <p>A<sub>4</sub></p>	

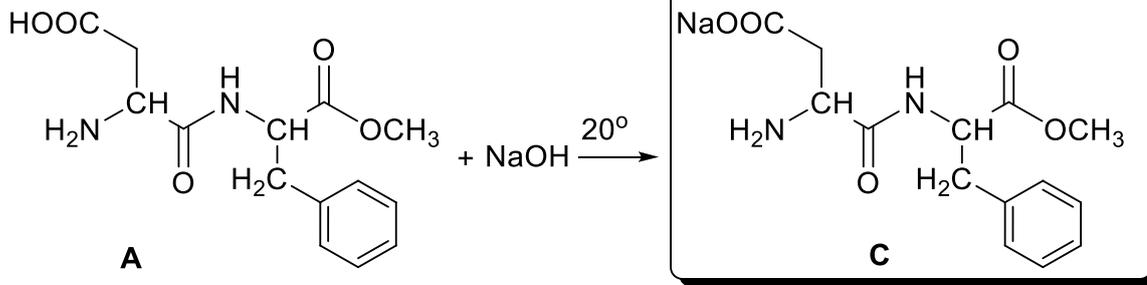
**Структура соединения А.** Соединение А соответствует одной из четырех структур. В присутствии трипсина (протеаза) – фермент, который гидролизует только пептидные группы, но не гидролизует сложноэфирную группу COOCH<sub>3</sub>, получается одна свободная аминокислота, а другая аминокислота в виде сложного эфира. Из 4 изомеров только А<sub>1</sub> при гидролизе А приводит к этерифицированной аминокислоте, способной реагировать с HNO<sub>3</sub> с образованием нитропроизводного. Таким образом, соединение А соответствует структуре А<sub>1</sub>.

**Н** представляет собой аспарагиновую кислоту и **И** - метил фенилаланинат. Таким образом, **А** представляет собой метил аспартил-фенилаланинат - **аспартам**.

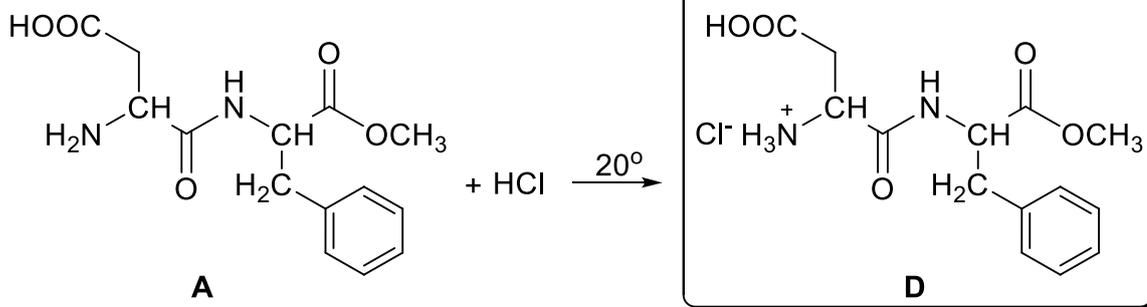
 <p>A<sub>1</sub>=A</p>	4,0 б.
 <p>I</p>	
 <p>HNO<sub>3</sub></p>	

**Структура соединения С**

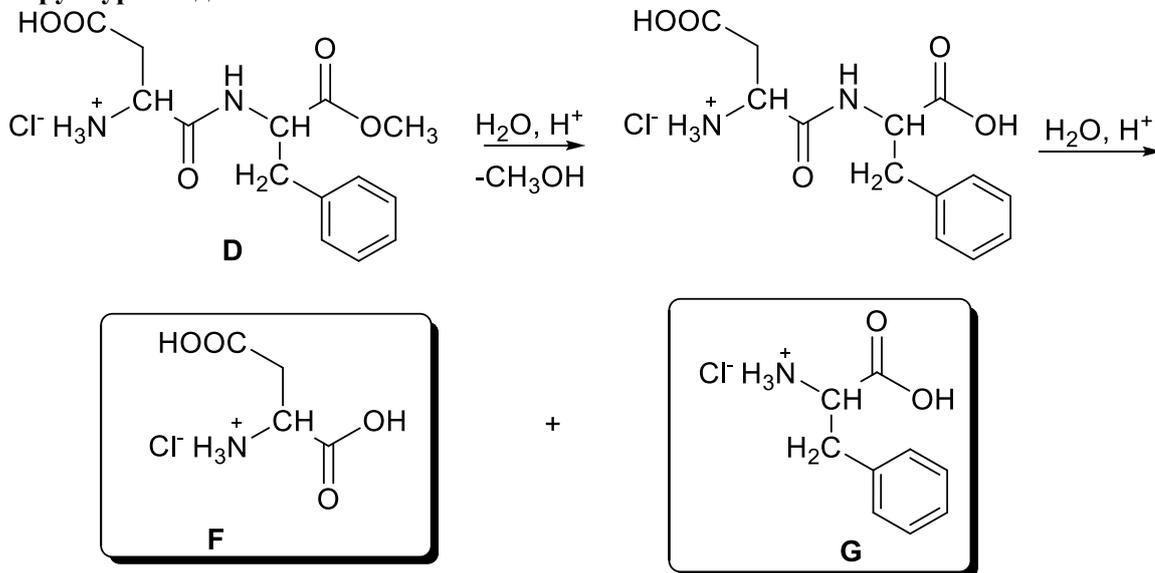
2,0 б.



Структура соединения D



Структура соединений F и G



2,0 б.

3,0 б.