

Задание 1.

Сплав состоит из алюминия, кремния, цинка и меди. При растворении 10,00 г сплава в соляной кислоте выделяется 7,392 л водорода (н.у.). При этом остается нерастворимый остаток массой 2,65 г.

Если же такую же навеску сплава растворить в растворе гидроксида натрия, получается 10,528 л водорода (н.у.), и также остается нерастворимый остаток.

1) Определите массовые доли компонентов сплава. Приведите необходимые расчеты. (При расчетах используйте целочисленные атомные массы элементов)

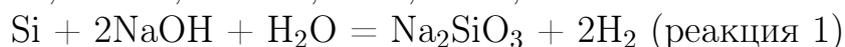
2) Напишите уравнения реакций.

Решение.

При действии соляной кислоты растворятся два компонента сплава — алюминий и цинк, а в растворе щелочи растворяется три компонента — те же алюминий и цинк, но еще и кремний.

Следовательно разность объемов водорода соответствует количеству кремния:

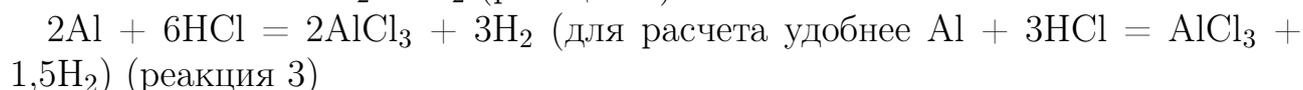
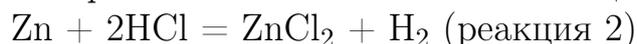
$$10,528 - 7,392 = 3,136 \text{ л, т.е. } 0,14 \text{ моль}$$



По уравнению реакции видно, что количество кремния 0,07 моль (1,96 г)

Так как остаток после растворения в кислоте представляет собой медь и кремний, то теперь можно найти и массу меди: $2,65 - 1,96 = 0,69 \text{ г}$

Теперь остается найти количества цинка и алюминия



Пусть x = количество алюминия в моль, а y = количество цинка в моль

Общая масса цинка и алюминия: $10,00 - 2,65 = 7,35 \text{ г}$

Тогда $27x + 65y = 7,35$, а количество водорода можно записать как

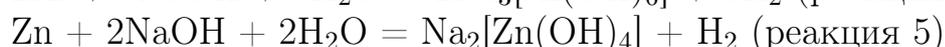
$$1,5x + y = 0,33 \text{ (} 7,392 \text{ л : } 22,4 \text{ л} = 0,33 \text{)}$$

Решая систему уравнений, получаем $x = 0,2$, $y = 0,03$

Таким образом, массы компонентов: Cu — 0,69 г, Si — 1,96 г, Al — 5,4 г, Zn — 1,95 г

Массовые доли (%): Cu — 6,9, Si — 19,6, Al — 54, Zn — 19,5

Реакции 1, 2 и 3 уже написаны, остается



Критерии проверки:

Расчет массы кремния	3 балла	
Расчет массы меди	2 балла	
Расчет масс алюминия и цинка	5 баллов	уравнения 3 балла, решение и ответ 2 балла
Массовые доли (ответ на вопрос задачи)	1 балл	
Реакции	4 балла	реакция (1) = 1 балл, реакции (2) и (3) = 1 балл в сумме, реакции (4) и (5) = по 1 баллу
Всего	15 баллов	

Задание 2.

При нагревании газообразного простого вещества **A** со фтором при 900°C образовалась смесь трех кристаллических продуктов — **B**, **B** и **Г**. Вещество **B** содержит 36,66% фтора по массе, а вещество **Г** — 46,47%. При взаимодействии 1,00 г **B** со ртутью выделяется 108,1 мл газа **A** (н.у.). Продукты **B**, **B** и **Г** медленно взаимодействуют с водой. При гидролизе **B** образуется **A**, кислород и HF (соотношение **A** : HF : O₂ составляет 2 : 4 : 1), а при взаимодействии **Г** с водой получается HF и вещество **Д**, содержащее 26,77% кислорода по массе.

1) Определите вещества **A–Д**, ответ подтвердите расчетом.

2) Напишите уравнения упомянутых реакций и уравнение реакции **B** с водой, если известно, что **B** диспропорционирует в ходе реакции с образованием **B** и **Г**, которые затем подвергаются гидролизу.

Решение.

1) Рассмотрим вещество **B**. По условию оно содержит 36,66% фтора, а так как соединение бинарное, то массовая доля **A** составляет 63,34%. В 1,00 г таким образом содержится 0,6334 г элемента **A**. Можно рассчитывать, что при взаимодействии с ртутью **A** выделяется полностью. При этом его количество = 108,1 мл, т.е. $0,1081 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,004826 \text{ моль}$. Следовательно молекулярная масса **A** составляет $0,6334 : 0,004826 = 131,25$.

Если вспомнить, что **A** = газообразное простое вещество, то очевидно, что это ксенон.

2) Теперь можно определить, сколько атомов фтора содержит каждый из упомянутых фторидов:

$$\mathbf{B}: \text{XeF}_n, 19n / (131,25 + 19n) = 0,3666$$

$$\text{Отсюда: } n = 4, \mathbf{B} = \text{XeF}_4$$

3) Состав вещества **Г** можно рассчитать аналогичным образом, но можно и с достаточной уверенностью предположить, что это XeF₆ и просто проверить, соответствует ли содержание фтора в этом соединении тому, что приведено

в условии. $M = 245,25$. Содержание фтора соответствует условию (с учетом того, что число атомов фтора должно быть целым числом, небольшие неточности можно не принимать во внимание).

Следовательно $\Gamma = \text{XeF}_6$

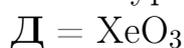
4) Так как при взаимодействии вещества **Б** с водой **А** и фторид водорода получаются в соотношении 1 к 2, то $\mathbf{B} = \text{XeF}_2$

5) Осталось определить вещество **Д**. Так как при гидролизе **Д** фтор выделяется в виде фтороводорода, то **Д** состоит из кислорода и ксенона.

Определим его состав:

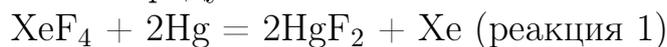
$$\text{XeO}_n, 16n / (131,25 + 16n) = 0,2677$$

Решая уравнение, получаем $n \approx 3$



Реакции:

Реакцию ксенона с фтором можно написать только условно, так как соотношение продуктов нам неизвестно: $\text{Xe} + 6\text{F}_2 = \text{XeF}_2 + \text{XeF}_4 + \text{XeF}_6$



Реакцию гидролиза XeF_4 можно написать, исходя из условия, как сумму двух предыдущих реакций



Критерии проверки:

Определение А (расчет)	3 балла	без обоснования 1 балл
Вещества Б, В, Г	6 баллов (2×3)	без обоснования по 1 баллу
Вещество Д, расчет	2 балла	без обоснования 1 балл
Реакции 1, 2 и 3	3 балла (1×3)	без коэффициентов по 0,5 балла
Реакция 4	2 балла	
Всего	16 баллов	

Задание 3.

Образец некоторого металла массой 1,000 г растворили в двукратном избытке 20%-ной серной кислоты. К прозрачному раствору, полученному после растворения, постепенно добавляли гидроксид калия до слабокислой реакции. При этом из раствора выпал бесцветный осадок **Х**. Осадок отделили, высушили и взвесили, его масса составила 2,793 г. Фильтрат после отделения осадка содержал почти чистый сульфат калия. При нагревании полученного вещества **Х** с избытком раствора гидроксида калия выпал осадок **У**, при отделении, промывании и прокаливании которого получено вещество **З** массой

1,173 г.

Известно также, что при нагревании вещества **X** до 200°C его масса уменьшается на 0,13 г.

1) Определите металл, ответ подтвердите расчетом.

2) Определите формулы веществ **X**, **Y** и **Z**, приведите необходимые расчеты.

3) Напишите уравнения упомянутых реакций.

Решение.

1) Осадок **X** скорее всего представляет собой некоторую соль металла. Тогда ясно, что при действии гидроксида калия осаждается гидроксид этого металла (**Y**), а при прокаливании получается его оксид (**Z**), что позволит определить эквивалент металла.

1,000 г металла дает 1,173 г оксида (так как после отделения осадка остался сульфат калия, то никаких существенных потерь неизвестного металла не произошло).

\mathcal{E} г металла дает $\mathcal{E} + 8$ г оксида.

Составляем пропорцию и решаем ее, $\mathcal{E} = 46,2$. Молекулярная масса металла равна $46,2n$. При $n = 1$ такого металла нет. При $n = 2$ $M = 92,4$. Мог бы подойти ниобий, но он не растворяется в разбавленных кислотах. При $n = 3$ $M = 138,6$, что наиболее близко соответствует лантану.

2) Следовательно **Z** = La₂O₃, а **Y** = La(OH)₃

Теперь нужно определить вещество **X**. При взаимодействии лантана с серной кислотой может получиться сульфат лантана, но он растворим в воде, а осадок выпал после добавления гидроксида калия (фактически сульфата калия, так как КОН сразу же вступал в реакцию с избытком серной кислоты).

Это наводит на мысль о двойной соли типа квасцов. Посчитаем ее массу.

KLa(SO₄)₂, $M = 369,9$. Из одного грамма лантана такой соли получится 2,663 г.

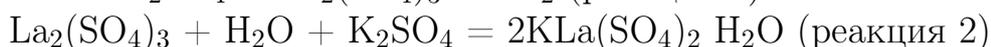
Такую массу и имела соль **X** после нагревания до 200°C ($2,793 - 0,13 = 2,663$).

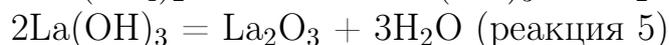
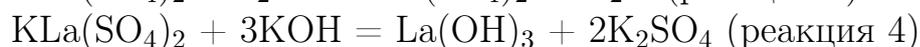
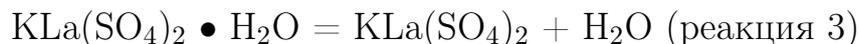
Так как при нагревании скорее всего удалась вода (и двойные соли такого типа всегда образуют кристаллогидраты), остается посчитать количество молекул воды:

Соли получено $2,664 : 369,9 = 0,0072$ моль, значит воды было: $0,13 : 0,0072 = 18$ г или одна молекула в составе кристаллогидрата



3) Реакции





Критерии проверки:

Эквивалент металла	2 балла	
Определение металла La	3 балла (при наличии обоснования)	
Y и Z	4 балла	2 и 2
Формула X	6 баллов (при наличии обоснования и расчета количества воды)	Без обоснования 2 балла
Реакции 1 и 2	2 балла	1 + 1
Реакции 3, 4 и 5	1 балл всего	
Всего	18 баллов	

Задание 4.

Один из методов количественного определения аминокислот (и других первичных аминов) — метод ван Слайка — основан на измерении объема азота, который выделяется при реакции анализируемого вещества с азотистой кислотой.

Еще один метод основан на взаимодействии анализируемой аминокислоты с хлорной кислотой. К пробе добавляют хлорную кислоту, которая протонирует аминогруппу, а избыток HClO_4 титруют раствором ацетата натрия.

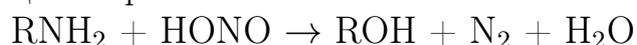
При анализе образца альфа-аминокислоты **A** массой 0,2314 г методом ван Слайка было собрано 58,24 мл N_2 (в пересчете на н.у.).

Для проверки результата анализа к раствору, содержащему то же количество **A** в уксусной кислоте, прибавили 50,0 см³ раствора HClO_4 с концентрацией 0,1 моль/л. По окончании реакции избыток хлорной кислоты оттитровали раствором ацетата натрия с концентрацией 0,15 моль/л.

- 1) Определите аминокислоту **A**, изобразите ее структурную формулу.
- 2) Определите объем раствора ацетата натрия, который потребовался для титрования избытка HClO_4 во втором опыте. Приведите необходимые расчеты.

Решение.

1) Взаимодействие аминогруппы с азотистой кислотой происходит следующим образом:

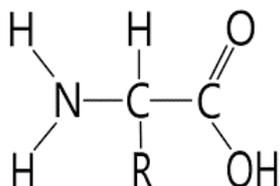


Видно, что из одного моля амина (в данном случае аминокислоты) выделяется один моль азота.

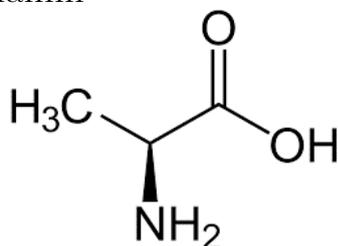
В данном случае выделилось 0,0026 моль азота. Следовательно, было взято

столько же моль аминокислоты. Таким образом, молярная масса аминокислоты $0,2314 : 0,026 = 89$.

Общая формула альфа-аминокислот



Масса R составляет $89 - 13 - 45 - 16 = 15$, и это метил, аминокислота — аланин



На протонирование 0,0026 моль аланина требуется столько же моль хлорной кислоты.

В 50 мл 0,1 М раствора хлорной кислоты содержится 0,005 моль. Значит избыток хлорной кислоты составил 0,0024 моль.

На титрование такого количества хлорной кислоты требуется столько же моль ацетата натрия, $V_{\text{NaOAc}} = (0,0024 \times 1000) : 0,15 = 16$ мл

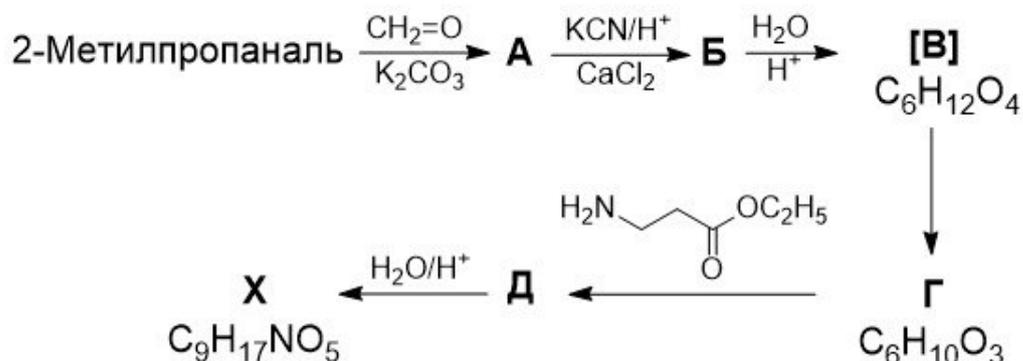
Критерии проверки:

Молекулярная масса аминокислоты	3 балла	
Структурная формула аминокислоты	2 балла	без обоснования 1 балл
Избыток хлорной кислоты (моль или мл)	2 балла	
Объем раствора на титрование	3 балла	
Всего	10 баллов	

Задание 5.

Вещество **X** — витамин, важный для человеческого организма. Он входит в состав коэнзима **A**, участвующего в цикле Кребса, и таким образом является частью многих путей метаболизма белков, жиров, углеводов, а также энергетических процессов.

Химический синтез **X** был разработан в 1940 году, вещество получают исходя из 2-метилпропаналя по следующей схеме:



Вещество **В** неустойчиво и превращается в **Г** самопроизвольно.

- 1) Определите вещество **Х**, изобразите его структурную формулу
- 2) Определите промежуточные вещества **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**, изобразите их структурные формулы.

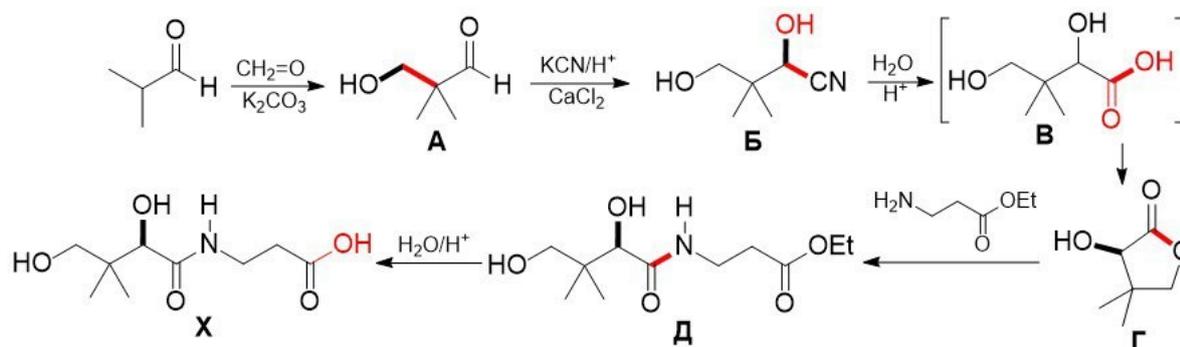
На схеме представлено получение рацемического продукта, разделение оптических изомеров учитывать не нужно.

Решение.

Первая реакция представляет собой альдольную конденсацию. Альдольная конденсация в смеси двух разных карбонильных соединений может давать несколько продуктов: продукты реакции молекул каждого альдегида между собой и два продукта перекрестной конденсации. Но в данном случае один из участников реакции — формальдегид, который всегда выступает как карбонильная компонента, потому что метиленовой группы в его молекуле нет. К тому же в качестве карбонильной компоненты он более активен, чем все прочие карбонильные соединения, и препятствует их конденсации между собой. Поэтому продукт реакции **А** можно однозначно предсказать.

К сожалению, у многих участников олимпиады продукт изображен неверно, но никаких пояснений не написано. А между тем пояснения помогли бы оценить такой ответ хотя бы частью баллов за верный ход мысли.

При действии цианида калия в кислой среде происходит присоединение синильной кислоты к карбонильной группе с образованием циангидрина **Б**, который легко гидролизуются, давая альфа-гидроксикарбоновую кислоту **В**. Самопроизвольная циклизация **В** дает лактон (что можно угадать на основании брутто-формул **В** и **Г**, которые различаются на молекулу воды). Лактон раскрывается под действием аминогруппы реагента — этилового эфира бета-аланина. В полученном амидоэфире эфирная группа гидролизуеться с образованием пантотеновой кислоты, представляющей собой витамин В5.



Критерии проверки:

Каждое вещество А, Б, В, Г, Д и Х по 3 балла (если прослеживается путь получения)	$3 \times 6 = 18$	Правильный ход реакции с неправильным и веществами 1 балл
Всего	18 баллов	