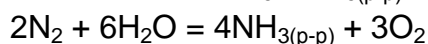
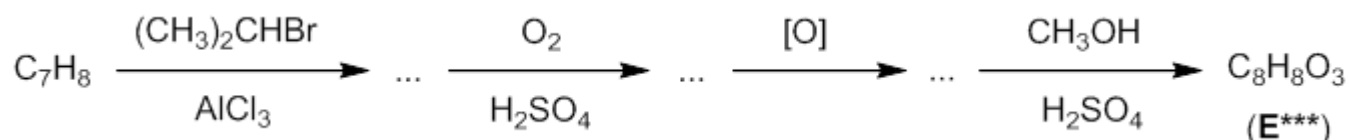


1. Два резко пахнущих бесцветных газа при нагревании в присутствии влаги реагируют между собой, образуя воду и простое твердое вещество (других продуктов реакции нет). С помощью расчетов и рассуждений определите, о какой реакции идет речь, если известно, что из смеси газов объемом 3,00 л (н.у.) образуется 4,29 г простого вещества.
2. Цианобактерии играют важную роль в поддержании жизни на Земле благодаря своей способности выделять кислород и связывать азот. Эти две важнейшие реакции можно сильно упрощенно представить следующими уравнениями:



С помощью расчетов оцените, сколько энергии требует каждый из этих процессов, если известна теплота реакций образования каждого реагента и продукта из простых веществ: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 394 \text{ кДж}$; $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 572 \text{ кДж}$; $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2 = 4\text{NH}_{3(\text{p-p})} + 324 \text{ кДж}$; $6\text{C} + 6\text{H}_2 + 3\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{p-p})} + 1271 \text{ кДж}$.

3. К суспензии 1,69 г белого вещества в воде аккуратно добавили стехиометрическое количество разбавленной серной кислоты. После перемешивания сформировавшийся белый осадок отфильтровали, высушили, и взвесили – его масса его составила 2,33 г. Оставшийся прозрачный раствор (фильтрат) экспериментатор случайно пролил себе на джинсы, из-за чего они заметно выцвели. С помощью расчетов и рассуждений определите, о каких веществах идет речь в задаче.
4. В СМИ часто ошибочно утверждается, что консервант **E***** токсичен, вызывает гормональные сбои или даже рак. На самом деле **E***** в применяемых дозах совершенно безвреден для человека, что было подтверждено многократными исследованиями и более чем столетней практикой консервирования пищи. Консервант **E***** можно получить по следующей схеме:



Расшифруйте схему синтеза и определите строение вещества **E*****, если известно, что оно не вступает в реакцию серебряного зеркала, а при бромировании в присутствии FeBr_3 образует преимущественно одно монобромпроизводное.

5. Пептид **Z** используется в косметологии для разглаживания морщин. Он имеет молярную массу 569 г/моль и состоит из пяти различных аминокислот с общей формулой $\text{H}_2\text{NCHRCOOH}$ и заместителями $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$. Среди продуктов частичного гидролиза пептида **Z** были обнаружены вещества с молярными массами 252, 278 и 293 г/моль. Расшифруйте их строение и структуру пептида **Z**.
6. Полное разложение 9,00 г соединения **X** при 200 °С дает газообразную смесь двух веществ **A** и **B** с общим объемом 15,5 л (при 1 атм и 200 °С). Аналогичное полное разложение 9,00 г **X** при 500 °С дает газообразную смесь двух других веществ **C** и **D** с общим объемом 25,4 л (при 1 атм и 500 °С). Газы **A**, **B** и **C** весьма токсичны. При гидролизе (необходимо нагревание) исходного соединения **X** в кислой среде наблюдается выделение газа **A**, а в щелочной – газа **B**. С помощью расчетов и рассуждений определите вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **X** и напишите уравнения всех реакций упомянутых в задаче.

РАЗБАЛЛОВКА

1. Ответ: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

За правильный ответ без расчета: 2 балла

За правильный ответ с расчетом: 5 баллов

Максимум по задаче: 5 баллов

2. Ответ: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2809 \text{ кДж} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$; $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 1392 \text{ кДж} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$

За правильный расчет теплового эффекта каждой реакции – по 5 баллов

За правильную схему расчета для каждой реакции при неправильном числовом ответе – по 2 балла

Максимум по задаче: 10 баллов

3. Ответ: $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

За указание, что белый осадок это BaSO_4 – 2 балла

За расчет молярной массы исходного вещества (169 г/моль) – 3 балла

За правильный ответ с расчетом – 10 баллов

За правильный ответ без расчета – 3 балла

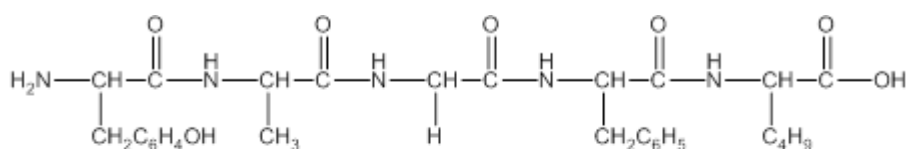
Максимум по задаче: 10 баллов

4. Ответ: толуол > п-изопропилтолуол > п-гидрокситолуол > п-гидроксibenзойная кислота > метиловый эфир п-гидроксibenзойной кислоты (метилпарабен, E218)

За каждое вещество в цепочке – 4 балла

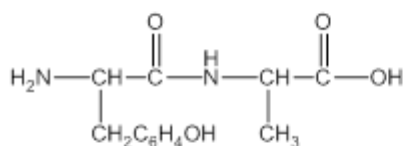
За каждый орто-изомер вместо пара-изомера – 2 балла

Максимум по задаче: 20 баллов

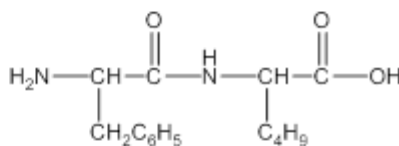


пептид Z

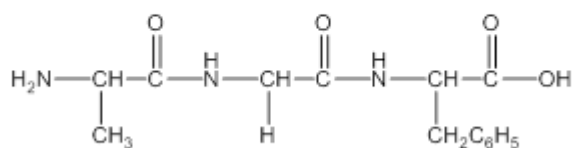
продукты гидролиза



M = 252 г/моль



M = 278 г/моль



M = 293 г/моль

5. Ответ:

За строение пептидной связи (амид) – 2 балла

За расчет молярной всех аминокислот – 2 балла

За каждую верную структуру каждого из трех продуктов гидролиза

– 5 баллов

За верную структуру пептида **Z** – 6 баллов

За ответ без промежуточных рассуждений и расчетов

– 0 баллов

Максимум по задаче:

25 баллов

6. Ответ: **X** = HCONH₂, **A** = NH₃, **B** = CO, **C** = HCN, **D** = H₂O

За расчет кол-во моль в обеих газовых смесях (0,4 моль) – 3 балла

За расчет минимальной молярной массы **X** (22,5 г/моль) – 2 балла

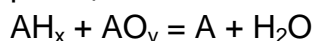
За каждое вещество **A**, **B**, **C**, **D**, **X** – 5 балла

За ответ без расчетов и уравнений – 0 баллов

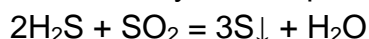
Максимум по задаче: 30 баллов

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:



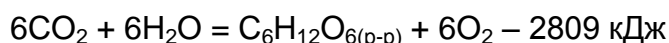
Кол-во моль исходной газовой смеси равно $3,00/22,4 = 0,134$ моль. Исходя из этого, молярная масса А должна быть пропорциональна $4,29/0,134 = 32$ г/моль, что соответствует молярной массе серы. Таким образом, реакция, описанная в задаче:



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

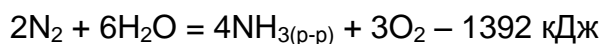


Знак минус у теплового эффекта указывает, что процесс требует затрат внешней энергии. В случае фотосинтеза цианобактерий это энергия Солнца.

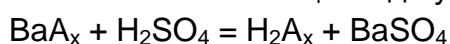
Для второй реакции:

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

или



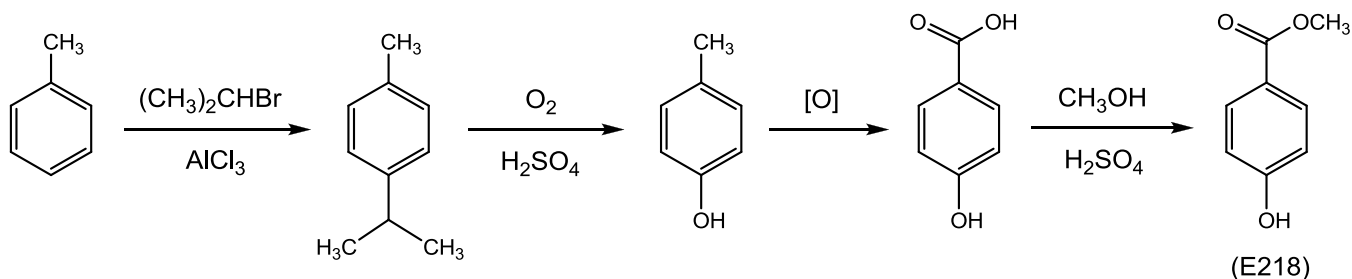
3. Предположим, что осадок, выпадающий при добавлении разбавленной серной кислоты – это $BaSO_4$. Тогда уравнение реакции можно записать так:



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»).

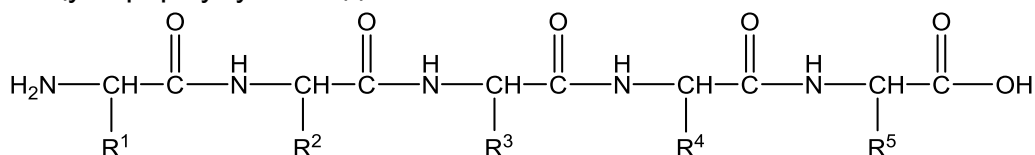
Таким образом, ответ: $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$

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 изопропилбензола. 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 монобромпроизводное при бромировании в присутствии FeBr_3 .

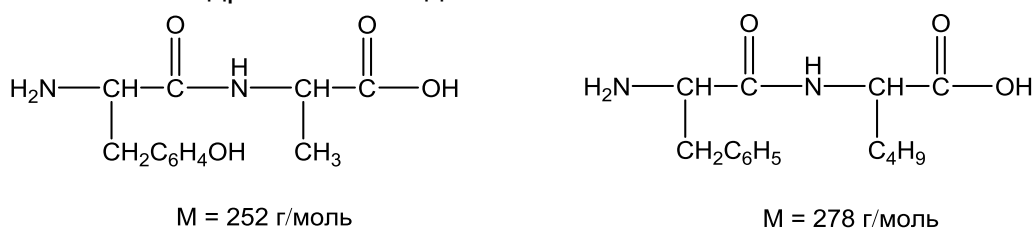
5. Молекулы аминокислот в пептидах связаны между собой амидной связью. Поэтому общую формулу пептида **Z** можно записать так:



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.

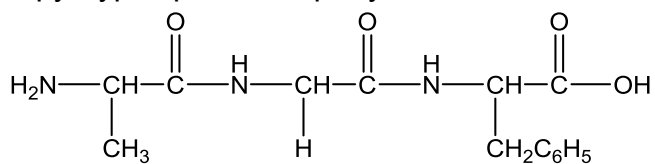
R =	H 75	CH ₃ 89	C ₄ H ₉ 131	CH ₂ C ₆ H ₅ 165	CH ₂ C ₆ H ₄ OH 181
H 75	<200	<200	<200	222	238
CH ₃ 89		<200	202	236	252
C ₄ H ₉ 131			244	278	>300
CH ₂ C ₆ H ₅ 165				>300	>300
CH ₂ C ₆ H ₄ OH 181					>300

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**:



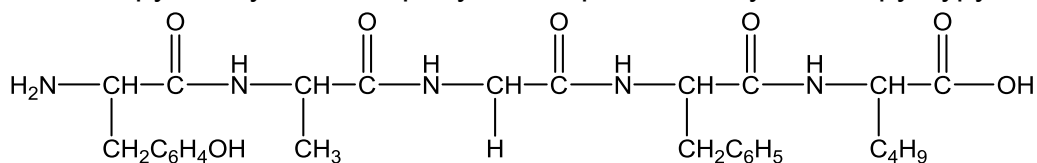
Продукта с молярной массой 293 г/моль мы среди дипептидов не обнаружили, и, следовательно, он представляет собой трипептид. Можно также отметить, что у этого

трипептида очень небольшая молярная масса и, вероятно, в него входят обе аминокислоты с минимальными заместителями $R = H$ и CH_3 . Исходя из этого, можно определить молярную массу третьей аминокислоты: $293 + 2 \times 18 - 75 - 89 = 165$ или $R = CH_2C_6H_5$. Поскольку аминокислоты с $R = CH_3$ и $R = CH_2C_6H_5$ 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**:



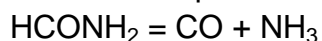
пептид **Z**

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:

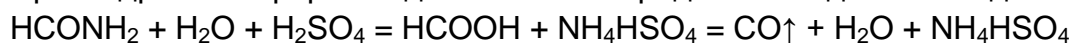
$$\text{для смеси } \mathbf{A} \text{ и } \mathbf{B}: (15,5/22,4) \times (273/473) = 0,4 \text{ моль}$$

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

Тогда молярная масса исходного соединения **X** должна быть пропорциональна: $9/0,4 = 22,5$ 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 H, B, C, N, O, 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 °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 °C формамид может претерпевать дегидратацию, образуя токсичный газ **C** – HCN и не токсичное вещество **D** – H₂O:

