

Олимпиада школьников СПбГУ по химии

2012/13 учебный год, 10-11 класс

Санкт-Петербург

1. В избытке хлора сожгли 0.66 моль галлия. Полученный продукт **A** разделили на две равные части и провели следующие эксперименты.

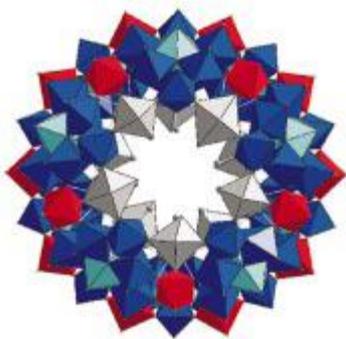
Первую часть продукта **A** растворили в дистиллированной воде. Какую реакцию среды (кислую, нейтральную, щелочную) имеет полученный раствор? После добавления к полученному раствору избытка нитрата серебра выпало 143.5 г осадка. Установите простейшую формулу продукта **A**.

Над второй частью продукта **A** при нормальных условиях пропустили 7.39 л газообразного аммиака, который полностью поглотился, при этом образовалось кристаллическое вещество **B** белого цвета. Напишите структурную формулу образовавшегося соединения **B**, покажите, каким образом образуются химические связи в этом соединении. При нагревании до 700 °С вещество **B** разлагается с выделением 1 моль газа **B** и твердого вещества **Г**. Газ **B** полностью реагирует с 17 г газообразного аммиака с образованием белого кристаллического вещества **Д**.

Напишите уравнения всех протекающих реакций.

(20 баллов)

2. Бакиболы - полиядерные шароподобные частицы. Одной из них является

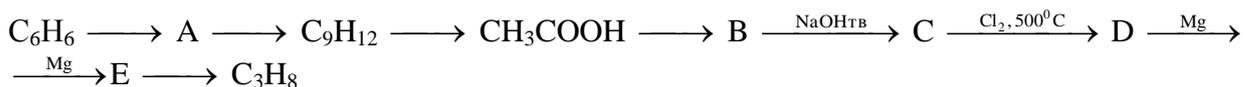


гетерометаллический гетеровалентный (содержащий металл в разных степенях окисления) комплекс состава  $\text{H}_{412}\text{K}_{22}\text{Mo}_{80}\text{Na}_6\text{O}_{536}\text{S}_{12}\text{V}_{22}$  (**III**). Для получения такого гигантского комплекса требуются чрезвычайно простые вещества и условия проведения процесса: молибдат натрия  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и сульфат ванадила  $\text{VO}_2\text{SO}_4$  растворяют в разбавленной серной кислоте. К раствору прибавляют дитионит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в качестве восстановителя. Происходит процесс самосборки. Комплекс **III** образуется при добавлении хлорида калия к полученному раствору. Определите количество электронов, которое может отдать 1

моль **III** при окислении его в водном растворе, если известно, что весь ванадий находится в степени окисления +4. Напишите общее уравнение реакции образования **III** из приведенных выше реактивов, если в результате, кроме комплекса **III**, образуются сульфат и хлорид натрия.

(30 баллов)

3. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания:



(30 баллов)

4. Впервые пептиды были выделены из ферментативных гидролизатов белков. Термин "пептиды" предложен Э. Фишером, который к 1905 разработал первый общий метод синтеза пептидов и синтезировал ряд олигопептидов различного строения. Химический синтез пептидов заключается в создании пептидной связи между группой -COOH одной аминокислоты и  $\text{NH}_2$ -группой другой аминокислоты или пептида. Очень важной частью препаративной химии белков является анализ состава неизвестного пептида.

Для частичного гидролиза 3 моль полипептида потребовалось 4 моль воды, при этом образовалась следующая смесь продуктов: Trp-Pro-Gly, Pro-Gly и Trp. Предложите формулу полипептида с минимальной длиной цепи. Дополните условия задачи так, чтобы Ваше решение было единственным. Определите молярное соотношение дипептида и трипептида в полученной смеси.

(20 баллов)

### Решение

1.



0.66 моль      0.66 моль

При растворении в воде вещества А из-за гидролиза по катиону среда в растворе кислая.



0.33 моль                                      0.33 моль



0.33 моль      0.33 моль      0.33 моль

В веществе **Б** есть донорно-акцепторная связь между атомом азота (донор неподеленной 2s пары) и атомом галлия (акцептор за счет вакантной 4p-орбитали).



0.33 моль                                      1 моль



1 моль      1 моль

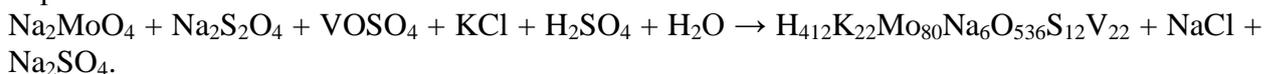
Уравнения реакции подтверждаются количественными расчетами.

2.

В комплексе  $\text{H}_{412}\text{K}_{22}\text{Mo}_{80}\text{Na}_6\text{O}_{536}\text{S}_{12}\text{V}_{22}$  формальная степень окисления молибдена +5.9; степени окисления остальных элементов известны, в т.ч. ванадия (+4) и серы (+6). Это означает, что в комплексе **III** есть молибден в разных степенях окисления (что так же следует из условия задачи). Моно считать, что из 80 атомов Мо 8 находятся в степени окисления +5, а 72 атома в степени окисления +6.

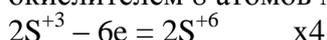
Таким образом, при окислении комплекса **III** в водном растворе, повысить свою степень окисления может ванадий (до +5, т.к. находится в 5В группе Периодической системы) и тот молибден, который находится в степени окисления +5 (до +6, т.к. находится в VIВ группе). Всего может быть отдано 22 электрона 22мя атомами ванадием и 8 электронов 8ю атомами молибдена. Суммарно 30 электронов.

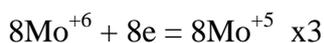
Суммарный процесс образования комплекса может быть представлен следующим образом:



Для уравнивания реакции необходимо составить электронный баланс (или воспользоваться методом полуреакций).

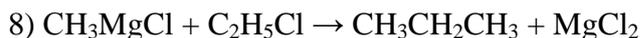
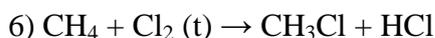
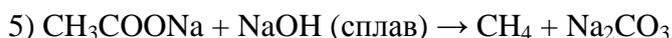
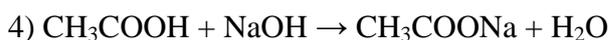
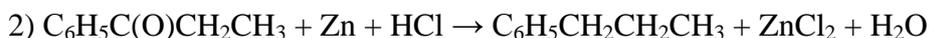
Восстановителем является  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  за счет серы в формальной степени окисления +3, окислителем 8 атомов молибдена (из 80) в  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .





Таким образом, перед  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  будет коэффициент 240 (т.к. только 8 атомов из 80 меняет степень окисления, а остальные степень окисления не меняют), перед комплексом III – 3, а перед  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  будет коэффициент 4. Остальные коэффициенты расставляются стандартным образом.

3.



Для уравнивания 3й реакции требуется электронный баланс (или метод полуреакций).

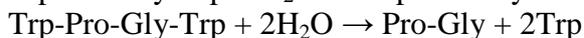
4.

Т.к. продуктами гидролиза полипептида являются трипептид, дипептид и аминокислота, наименьшее количество остатков аминокислот, которые могут входить в состав полипептида, равняется 4.

Возможны два варианта такого тетрапептида:

Trp-Pro-Gly-Trp или Trp-Trp-Pro-Gly. Дополнением условия может служить, например, указание, что на концах пептида находятся одинаковые аминокислоты.

Схематично уравнение гидролиза полипептида можно записать следующими двумя реакциями:



Так как для гидролиза 3 моль пептида потребовалось 4 моль воды, в первый процесс вступило в 2 раза больше пептида, чем во второй. Таким образом, соотношение трипептида к дипептиду в полученной смеси будет составлять 2 к 1.