

## Задачи V Балтийской олимпиады по химии

15–17 мая 1997 г., Вильнюс

1. При 20 °С стандартная ЭДС элемента  $\text{Pt, H}_2|\text{HCl, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$  равна 0.2692 В, при 30 °С она равна 0.2660 В. При этом каломельный электрод является положительным полюсом.

а) Написать суммарную реакцию элемента.

б) Определить  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и константу равновесия реакции при 25 °С.

2. Одним из методов получения ртути является прокаливание сульфида ртути(II) — киновари с оксидом кальция при 600–700 °С.

500.00 г киновари, содержащей сульфид железа(II), нагревали с 170.00 г оксида кальция. Отдистиллировалось 393.16 г ртути, при этом восстановитель окислился максимально. Серый остаток экстрагировали в аппарате Сокслета в течение длительного времени. От первоначального серого остатка осталось 43.98 г черного порошка **A**. Раствор, содержащийся в дистилляционной колбе, вместе с образовавшимся там осадком насыщали при кипячении двуокисью углерода. Образовавшийся осадок отфильтровали и высушили; в результате масса осадка была 443.68 г. К осадку прибавили хлористоводородной кислоты в избытке. После реакции остался осадок **B**, масса которого после прокаливания при 400 °С была 58.88 г.

а) Написать уравнения всех протекающих реакций .

б) Какая масса  $\text{CaO}$  нужна для полной реакции с данной рудой?

с) Написать уравнения реакций, если реакционную смесь нагревали с оксидом кальция в токе воздуха.

д) Сколько %  $\text{FeS}$  и  $\text{HgS}$  было в руде?

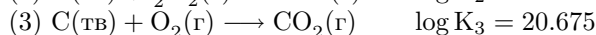
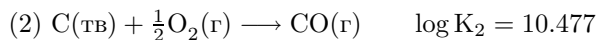
е) Почему раствор кипятили при насыщении его двуокисью углерода?

3. Образовавшийся при горении твердого топлива углекислый газ принимает участие в равновесной реакции (1)  $\text{C(тв)} + \text{CO}_2(\text{г}) \longrightarrow 2\text{CO}(\text{г})$

а) Рассчитать константу равновесия реакции (1) при 1000 К и давлении 1 атм.

б) Найти содержание газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ) в объемных %, если температура в топке равна 1000 К. Топливо сгорает в воздухе, состав которого принять 80%  $\text{N}_2$  и 20%  $\text{O}_2$ .

Даны логарифмы констант равновесия при 1000 К следующих реакций:



4. Раствор  $\text{CuSO}_4$  подвергали электролизу в течение 30.0 часов при очень интенсивном помешивании. В течение электролиза плотность тока была 1.00 А, и вся находившаяся в растворе медь осадилась. Масса осадившейся меди была равна 31.75 грамма.

- а) Какое новое образовавшееся соединение осталось в растворе?
- б) Какое количество (в молях) этого вещества образовалось?
- в) Какой объем газа (н.у.) выделяется на аноде и катоде?
- д) Написать уравнения реакций всех процессов.

5. Соединение **A** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ ) может реагировать с иодом в щелочном водном растворе. В результате реакции образуются два соединения: осаждается желтое вещество **B**, содержащее 96.70% иода, и образуется кислота **C** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ).

Соединение **C** гидролизуеться в кислой среде, причем после подщелачивания образуются продукты **D** и **E**. Эмпирическая формула **E**:  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ .

Первоначальное соединение **A** также может гидролизоватьься в присутствии кислоты. После гидролиза можно выделить соединения **D** и **F**. При реакции вещества **F** с иодом и гидроксидом натрия после подкисления реакционной смеси хлористоводородной кислотой образуются соединения **E** и **B**.

Соединение **E** разлагается, если его нагреть с  $\text{NaOH}$ . В этом случае можно выделить основное соединение **G** ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ). Это соединение реагирует с водным раствором брома, образуя осадок. Соединение **D** ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ ) не обесцвечивает раствор перманганата калия. Оно не реагирует с металлическим натрием, а также и с водным аммиачным раствором оксида серебра. При очень сильном нагревании оно окисляется в соединение  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ .

- а) Нарисовать структуры соединений **A** — **G**.
- б) Написать уравнения реакций.
- в) Написать схему реакций, как получить из соединения **G** соединение **A**.

6. Многие морские моллюски содержат токсичное вещество галатурию, имеющее структуру: **R-O-TS**, в которой **R** — остаток полициклического алкоголя и **TS** представляет собой тетрасахарид, состоящий из четырех различных моносахаридов **A**, **B**, **C** и **D**.

После полного кислого гидролиза два моносахарида легко определяемы с помощью бумажной хроматографии. Этими моносахаридами являются глюкоза (**A**) и ксилоза (**B**). При точном определении получили молекулярную массу сахара **C** — 164 и моносахарида **D** — 194. По ПМР спектру как у моносахарида **C**, так и у моносахарида **D** имеется одна метиловая группа. Оба моносахарида можно получить из глюкозы: моносахарид **C** получают селективным восстановлением; моносахарид **D** получают метилированием в третьем положении.

При частичном энзимном гидролизе тетрасахарида можно выделить олигосахариды **DA-OH**, **CD-OH** и **DAB-OH** (**OH** представляет собой свободную восстанавливающую группу олигосахаридов).

a) Нарисовать структуры **C** и **D**.

b) Нарисовать структуры тетрасахарида, предположив, что все моносахариды находятся в пиранозной форме и все моносахариды соединяются гликозидной связью  $\beta(1 \rightarrow 4)$ .

Структуры глюкозы и ксилозы имеют следующий вид:

