

Задачи VII Балтийской олимпиады по химии

5–7 мая 1999 г., Каунас

1. Соединение **A** ($C_8H_{15}Cl$) представляет собой рацемат. Оно не обесцвечивает ни бром в растворе тетрахлорида углерода, ни раствор перманганата калия. Если **A** обработать цинком и уксусной кислотой и полученную смесь разделить при помощи хроматографии, получатся две фракции **B** и **C**, с одинаковыми молекулярными формулами. Фракция **B** — рацемат. В реакции **A** с метоксидом натрия (CH_3ONa) в этаноле образуется соединение **D**. Гидрогенизация **D** на платиновом катализаторе дает продукт **C**. При озонлизе **D** с последующим добавлением цинка и воды образуется дион **E**. Из соединения **E** образуется йодоформ в реакции с йодом в растворе $NaOH$. После выделения йодоформа и подкисления получается адипиновая кислота (1,4-бутандикарбоновая кислота).

- Написать структурные формулы **A**, **B**, **C**, **D** и **E**.
- Показать стереоизомерию соединений.
- Написать уравнения реакций.
- Написать механизм реакции получения из **A** соединения **D**.

2. В кварцевой трубке при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ нагревали 2.000 г оксида неизвестного металла, содержание кислорода в котором 31.58%. Через трубку пропускали газообразный CCl_4 . Выходящие из трубки газы пропускали через известковую воду. Выпало в осадок 1.974 г белого вещества, которое растворяется в растворе соляной кислоты. Трубке остался красно-фиолетовый порошок. При пониженной температуре через трубку пропустили хлор. При пониженной температуре твердое вещество превратилось в газ, который в реакции с твердым CO_2 превратился в коричневое твердое вещество, содержание хлора в котором 73.1%. В реакции этого соединения с водой получили кислый раствор и смесь газов, которая при прохождении через раствор KI меняет его цвет на коричневый.

- Написать все уравнения реакций и подтвердить их расчетами.
- Какие процессы протекают в реакции коричневого вещества с водой?

3. Смешали 25 мл 0.0160 М раствора $Zn(NO_3)_2$ и 75 мл 0.133 М раствора гидразина. $K_L[Zn(OH)_2] = 1.20 \cdot 10^{-17}$, $K_{осн.}(N_2H_4) = 1.3 \cdot 10^{-6}$ (присоединение протона).

- Написать все уравнения реакций и привести выражения для констант равновесия.
- Рассчитать для каждого компонента раствора равновесную концентрацию.
- Рассчитать pH раствора.

4. При 500 °С из соли **A** в парах воды образуется 8.000 г вещества **B** и 2.469 дм³ газообразного вещества **C** (20 °С и 740 мм Hg). Газ **C** полностью реагирует с первоначальным количеством вещества **A** в водном растворе, образуя 16.800 г вещества **D**. При кипячении полученного раствора и последующем осушении выделяется первоначальное количество вещества **A**.

Назвать **A**, **B**, **C** и **D** (все они растворимы в воде) и написать и доказать реакцию **A** с водяным паром.

5. Гидролиз крахмала в разбавленном водном растворе кислоты дает лишь “сладкие” продукты — сахараиды: глюкозу, мальтозу и др. Гидролиз 30–40%-ой суспензии крахмала разбавленным раствором HCl при температуре 130–140 °С дает горько-сладкий сахараид **X**. Вещество **X** отделили и очистили для анализа. Для его идентификации провели серию экспериментов.

1) *Гидролиз крахмала в кислом растворе.* Один из продуктов глюкоза.

2) *Восстанавливающие свойства.* 25 мг вещества **X** разбавили в 25.0 мл 0.0100 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, добавили 5 мл 0.1 М раствора KOH и нагревали смесь при 100 °С в течении 15 минут. Концентрацию $K_3[Fe(CN)_6]$ определили при помощи метода иодометрии. Добавили KI и CH_3COOH ; для титрования I_2 потребовалось 10.5 мл 0.0100 М раствора $Na_2S_2O_3$.

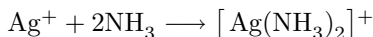
3) *Метилирование и окисление.* Вещество **X** метилировали избытком CH_3I в присутствии Ag_2O . Продукт нагревали в 30%-ном растворе азотной кислоты. В реакционной смеси обнаружили кислоты: 2,3,4-триметокси-5-гидроксиадипиновую и 2,3,4,6-тетраметокси-5-гидроксикапроновую.

а) Нарисовать структуру вещества **X**.

б) Написать уравнения реакций идентификации вещества **X**.

6. В растворе $AgNO_3$ с концентрацией 0.0100 моль/дм³ определили потенциал E_1 серебряного электрода. После чего в 10.0 см³ раствора добавили 0.0170 г NH_3 . В полученном растворе потенциал Ag-электрода отличался от E_1 на 0.285 В. Температура раствора была 25 °С.

NH_3 образует комплекс в растворе $AgNO_3$ согласно реакции:



Рассчитать константу равновесия приведенной реакции.

7. К раствору $Mn(NO_3)_2$ добавили раствор KSCN и получили кристаллической вещество с молярной массой 445.8 г/моль. Экспериментально определили магнитный момент этого соединения, который оказался равным $\mu = 6.1$ Магнетон Бора $\mu = \sqrt{n(n+2)}$.

Написать формулу полученного вещества, нарисовать его структуру и объяснить, какую информацию дает нам значение магнитного момента.