

Задачи II тура олимпиады по химии 2001/2002 г.г.
12 класс

1. Если на твердый перманганат калия накапать глицерина, смесь через несколько минут начинает дымить и может даже загореться. Продуктами реакции являются карбонат калия, оксид марганца(III), углекислый газ и вода.

- a) Нарисовать строение молекулы глицерина в проекции на плоскость. (1)
b) Определить степени окисления в глицерине i) углерода в брутто-формуле и ii) каждого атома углерода в отдельности. (2)
c) Написать для данной реакции i) уравнения перехода электронов ; ii) коэффициенты окислительно-восстановительной реакции. (3)
d) Сколько кубических сантиметров глицерина ($1,26 \text{ г/см}^3$; $92,0 \text{ г/моль}$) реагирует с $1,00$ граммом перманганата калия (158 г/моль)? (1,5)
e) Рассчитать объем выделившегося CO_2 при 20°C (по данным из пункта d) (1,5) **96**

2. В комплексном соединении центральным атомом является Fe^{3+} с координационным числом 6. В случае фторидного комплекса (бесцветного) лигандами являются только фторид-ионы. В тиоцианатном комплексе лигандами наравне с тиоцианат-ионами могут быть и нейтральные молекулы воды. С ионами серебра тиоцианат-ионы могут образовать как осадок, так и растворимое комплексное бесцветное соединение. В последнем координационное число центрального атома равно 2. Раствор **A** получают сливанием растворов нитрата железа(III) и тиоцианата калия.

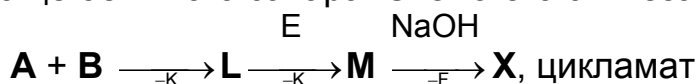
- a) i) Какого цвета раствор **A**? ii) Написать формулы содержащихся в растворе **A** шести окрашенных частиц (укажите заряд частиц). iii) Написать одно из возможных уравнений реакций. (5)
b) К раствору **A** прибавляют i) воду ; ii) раствор фторида калия; iii) раствор нитрата серебра; iv) раствор хлорида железа(III). Для каждого случая написать, усилится или ослабнет интенсивность окраски раствора **A** (обосновать). Написать уравнения реакций между ионами [для пункта iii) 2 уравнения]. (5) **10 6**

3. Спортсмен выпил перед тренировкой по нырянию 5 пачек прохладительного напитка (по 200 мл; $1,017 \text{ г/см}^3$), в котором содержание тростникового сахара равно $3,05\%$. Предположим, что сначала происходит гидролиз сахара (342 г/моль), затем аэробный гликолиз с образованием двух молекул соединения **A**, которое имеет нехиральный углерод, и затем полное «сгорание» соединения **A**. При нырянии усвоение кислорода нарушено и включается анаэробный гликолиз (ацитоз). В молекуле моносахарида атомы перегруппировываются, образуя две молекулы вещества **B** с хиральным атомом углерода. При умеренном окислении вещества **B** образуется соединение **A**. Как соединение **A**, так и **B** способны отдавать протон.

- a) i) Написать уравнение реакции гидролиза тростникового сахара (брутто-формулами) и дать названия веществ. ii) Какая функциональная группа принадлежит какому моносахариду? (2)
b) Написать i) аэробные и ii) анаэробные реакции гликолиза для глюкозы и дать названия продуктов (органические продукты дать упрощенными структурными формулами). (2)
c) i) Брутто-формулами написать суммарное уравнение реакции полного «сгорания» тростникового сахара. ii) Рассчитать объем газа при 20°C , который образовался в результате обмена веществ спортсмена при «сгорании» употребленного сахара. (3)
d) С точки зрения химии организм человека - очень гетерогенная и сложная система. Сделать упрощенный расчет для значения pH, обусловленного полным

анаэробным гликолизом, если объем раствора 7,50 л и $K_a(\text{B}) = 1,38 \cdot 10^{-4}$. (4) 11 б

4. Цикламат **X** является синтетическим заменителем сахара, который в 30(!) раз слаще обычного сахара. Схема его синтеза следующая:



Газ **A** имеет резкий запах и хорошо растворяется в воде. Его получают нагреванием сильного основания и соли **D**. В молекуле органического соединения **B** один атом хлора (29,9%); между атомами углерода (60,8%) только σ -связи. Соединение **E** - хлорсульфоновая кислота, плотность паров которой относительно SO_3 (80,07 г/моль) равна 1,455. В соединении **E** содержание хлора, серы и кислорода равно соответственно 30,43%; 27,52% и 41,19%. Соединение **E** получают при пропускании кислоты **K** сквозь олеум. Кислота **K** является вторым продуктом реакции при получении как соединения **L**, так и **M**. Соединение **F** является вторым продуктом реакции при получении цикламата (**X**) из соединения **M**. С помощью соединения **F** можно получить из олеума серную кислоту. Сульфирования цикла не происходит.

- а) Рассчитать по приведенным данным (содержание по массе и др.) формулы соединений **i) B** и **ii) E** и дать их графическую структуру. (5)
- б) Написать уравнения реакций: **i) $\rightarrow \text{A}$** ; **ii) $\rightarrow \text{E}$** ; **iii) $\rightarrow \text{L}$** ; **iv) $\text{L} + \text{E} \rightarrow$** ; **v) $\text{M} \rightarrow \text{X}$** ; **vi) $\text{K} + \text{A} \rightarrow \text{D}$** ; **vii) $\text{SO}_3 + \text{F} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$** . (5)
- в) Дать формулы и названия соединений **A, D, K** и **F**. (2) 12 б

5. Рассчитать, сколько граммов 10,0% олеума и раствора 60,0% серной кислоты нужно смешать, чтобы получить 480 граммов 90,0% раствора серной кислоты. 6 б

6. Молярные массы аренов **B** и **C** больше молярной массы арена **A** соответственно на 14 и 16 граммов. Рассматриваемые арены образуют арилмоносульфоновые кислоты. Для получения последних аренов **A** нужно обработать олеумом; сульфирование аренов **B** и **C** происходит с серной кислотой, причем реакция с ареном **C** протекает быстрее. При нитровании арена **A** смесью азотной и концентрированной серной кислот получают максимально динитросоединение. При реакции той же нитрующей смеси с ареном **B** при низкой температуре получают мононитросоединение, при высокой температуре - ди- и тринитросоединение. Последнее известно как тротил. При нагревании аренов **C** дает даже с разбавленной азотной кислотой тринитросоединение - пикриновую кислоту. При прибавлении к сульфорирующей смеси вещества **D** уменьшается концентрация олеума и уничтожается халат химика.

- а) Написать активную **i) сульфорирующую** частицу; **ii) нитрующую** частицу и **iii) укажите, которая активней**. (1,5)
- б) Написать графические формулы и названия аренов **i) A**; **ii) B** и **iii) C**. (1,5)
- в) Написать (графически) **i) реакцию моносульфирования арена A** и формулы моносульфоновой кислоты аренов **ii) B** и **iii) C**. (3)
- д) Написать графические формулы **i) динитросоединения арена A** и **ii) тринитросоединения арена B**. (2)
- е) **i) Показать, где у аренов ortho-, meta-, para-положения**. Написать, какое(ие) положение(ия) преобладают **ii) при сульфировании арена B** и **iii) при получении динитросоединения арена A**. (3,5)
- ф) Идентифицировать вещество **D**. (0,5) 12 б