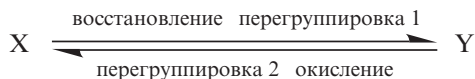


Задачи III Балтийской олимпиады по химии

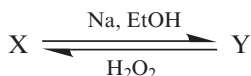
8–10 мая 1995 г., Тарту

1. Для полного сжигания 1 моля **X** требуется в 1.4 раза меньше кислорода, чем для полного сжигания 1 моля **Y**. Внутримолекулярная перегруппировка 1 проходит в присутствии HBF_4 . Внутримолекулярная перегруппировка 2 проходит при нагревании калийной соли в атмосфере углекислого газа вещества, полученного при окислении **Y**. После обработки D_2O спектр ЯМР вещества **X** представляет собой синглет при $\delta = 8.1$ (ДМСО).



Напишите уравнения всех реакций. Напишите механизм перегруппировок, и объясните причину их появления.

2. Измерили абсорбцию раствора **Y**.



Стандартные растворы:

	m_{X} , г	V (мерной колбы), мл	$A(346.04 \text{ нм})$	$A(330.2 \text{ нм})$
1.	1.1532	500.00	0.1815	0.291
2.	1.1736	499.95	0.1847	0.296
3.	1.1968	500.14	0.1883	0.302

В каждую колбу добавили 2.50 мл конц. H_2SO_4 и наполнили водой до отметки. Анализируемые растворы:

А 1.0360 г **Y** обработали перекисью водорода, от избытка которой избавились, прокипятив раствор. Полученный раствор количественно перенесли в мерную колбу с объемом 500.34 мл, добавили 2.50 мл конц. H_2SO_4 и наполнили водой до отметки. $A(346.04 \text{ нм}) = 0.1844$.

В 50.0 мл раствора А с помощью пипетки перенесли в мерную колбу объемом на 100 мл, и, после добавления 2.50 мл конц. H_2SO_4 , наполнили водой до отметки. $A(330.2 \text{ нм}) = 0.294$.

Раствор для сравнения: 2.50 мл конц. H_2SO_4 в мерной колбе на 500 мл разбавили до отметки.

Определите формулу **Y** и нарисуйте диаграмму орбиталей этого соединения, если известно, что **X** и **Y** содержат элемент Re, причем в **X** содержание рения равно 68.16%.

3. Если концентрации растворов при 25 °С составляют 1 моль/дм³, то ЭДС цинк–серебрянного гальванического элемента составляет 1.562 В. Объёмы электролитов равны 1,00 дм³. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(p-p) || \text{AgNO}_3(p-p) | \text{Ag}$

- a) Напишите суммарное уравнение реакций, проходящих в гальваническом элементе, а также уравнение реакций, проходящих на каждом электроде.
- b) Найдите ЭДС равновесия элемента, если в течение 20 дней получали ток силой 0.050 А.

4. При 500 °С арсин AsH₃ быстро и полностью разлагается, при этом на стенках нагреваемой стеклянной трубочки образуется металлическая модификация мышьяка. Образование тёмно-серого зеркала указывает на наличие мышьяка в исследуемом образце. Кинетику разложения AsH₃ исследовали в запаянной стеклянной трубке, измеряя общее давление при пониженной температуре. В начале эксперимента в трубке был чистый газообразный арсин, давление которого было 86.1 кПа. Через 2 часа давление в трубке было 112.6 кПа.

- a) Напишите уравнение реакции разложения арсина и соответствующее уравнение скорости реакции.
- b) Какое давление в трубке после окончания реакции?
- c) Найдите константу скорости реакции и полупериод разложения арсина.
- d) За какое время разложится 99.9% арсина?

5. 5.5541 г кристаллогидрата какой-то соли нагревали при температуре 100 °С. Масса образца уменьшилась до 4.1128 г. Остаток нагрели при 150 °С, получили 2.0818 г газа, который при 150 °С и 752 мм Hg занимал 0.7044 л. Полученный при этом остаток (2.0310 г) обработали перегретым водяным паром. Осталось 1.5910 г оксида, который содержал 20.11% кислорода. Во всех случаях образцы нагревали до постоянного веса.

- a) Найти формулу кристаллогидрата.
- b) Написать уравнения всех реакций.

6. Главный источник энергии для человека — окисление глюкозы. Но при голодании, когда запасы глюкозы иссякают, таковым становится окисление двух монокарбоновых кислот **A** и **B**. В результате ферментативной окислительно–восстановительной реакции **A** и **B** легко превращаются одна в другую. Данные элементного анализа: кислота **A**: С — 47.06%, Н — 5.88%; кислота **B**: С — 46.15%, Н — 7.70%. В крови кислота **A** сама по себе, без участия ферментов, постепенно разлагается, образуя летучее соединение **C**, запах которого чувствуется в дыхании голодающего человека. Плотность паров **C** по воздуху равна 2.00; в его спектре ЯМР присутствует только один сигнал.

Напишите формулы веществ **A** и **C**, а также уравнения всех реакций.

7. Соединение **A** ($C_{16}H_{15}NO_2$) растворяется только в конц. серной кислоте. При реакции **A** с гидразином образуется осадок. **A** гидролизовали водным раствором щелочи, при этом образовалось соединение **B**, которое экстрагировали эфиром. Подкислив оставшийся раствор получили твёрдое вещество **C** с молярной массой 164 г/моль. При реакции веществ **A** и **C** со щелочным раствором йода образуется осадок **D**. В этой реакции из **C** после подкисления образуется кислота **E**, 83 г которой реагируют с 1 моль NaOH. При нагревании **E** образуется вещество **F**, которое не реагирует с $NaHCO_3$. При длительном кипячении водного раствора **F** можно получить **E**.

Соединение **B** имеет неприятный запах, растворимо в 5% HCl. **B** реагирует с подкисленным раствором нитрита натрия, при этом выделяется газ и образуется вещество **G**, нерастворимое в воде, но реагирующее с Na. При окислении **G** с помощью смеси дихромата и серной кислоты образуется **H**. Сплавления **H** с NaOH можно получить бензол.

Напишите формулы соединений **A** — **H** и уравнения всех реакций.

8. Чему должно равняться значение pH раствора, чтобы началось осаждение FeS, если начальная концентрация катиона и общая концентрация всех форм сульфид-иона равны 0.0100 моль/л? K_1 и K_2 сероводорода соответственно равны $1.0 \cdot 10^{-7}$ и $1.0 \cdot 10^{-13}$. Произведение растворимости FeS $K_{sp} = 5.0 \cdot 10^{-18}$. Чему должно равняться значение pH раствора, чтобы произошло полное осаждение FeS, т.е. чтобы осадилось 99.9% от начального количества катиона?