

## Задачи VI Балтийской олимпиады по химии

12–14 мая 1998 г., Тарту

1. Лаборатория получила для анализа пробу белого кристаллического вещества. Химик-аналитик разделил ее на две навески.

Первую навеску массой 1.084 г растворил в воде. При растворении выделилось 26.17 мл (н.у.) газа массой 37.39 мг (растворимость газа не учитывать) и образовался сильноокислый раствор. При добавлении к полученному раствору соляной кислоты выпал осадок. После добавления 47.5 мл раствора HCl с концентрацией 0.0983 М, осадок больше не образовывался. Химик-аналитик отделил осадок фильтрованием, прокалил его и взвесил, масса твердого вещества была 0.6693 г.

Вторую навеску массой 1.120 г нагревал при температуре 300 °С. Выделилось 324.6 мл (н.у.) газа массой 599.0 мг. В результате нагревания получилось 0.521 г белого металла. Выделившейся газ химик-аналитик пропустили через 100 мл воды, при этом осталось не растворенным 54.10 мл (н.у.) газа массой 77.2 мг. pH полученного раствора было 1.015.

а) Доказать, какое вещество было в пробе. Результат подтвердить расчетами.

б) Написать уравнения всех реакций.

2. Известное количество вещества нагрели до 600 °С, при этом выделилось 21.48 л газа (600 °С) и образовалось 4.51 г твердого вещества. Последнее содержит 21.25% кислорода. После того, как газ остудили, его объем был 2.69 л и плотность 1.61 г/л. После того, как газ пропустили через щелочной раствор, осталось 1.34 л горючего газа с плотностью 1.25 г/л. Найти формулу исходного вещества и написать уравнения всех реакций.

3. Из R(+)-глюцероальдегид можно получить яблочную кислоту (2-гидроксипропановая кислота) согласно описанному далее методу. R(+)-глюцероальдегид обрабатывают циановодородом, в результате чего образуются два изомера **A** и **B**. Эти соединения разделяют при помощи фракционной кристаллизацией. Для последующих превращений используется только изомер **B**. Из этого соединения гидролизом получают вещество **C** (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>), окислением которого концентрированной азотной кислотой получают вещество **D** (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>). Вещество **D** обрабатывают трибромидом фосфора, в результате образуется вещество **E** (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>5</sub>). Из этого вещества **E** и получают (–)-яблочную кислоту в реакции с цинком в кислой среде.

а) Написать уравнения всех реакций, используя проекции Фишера.

б) Объяснить, почему из вещества **D** образуется лишь один изомер **E** (обратить внимание на механизм реакции). Сколько изомеров может образовывать **E**, если в синтезе использовать изомер **A**?

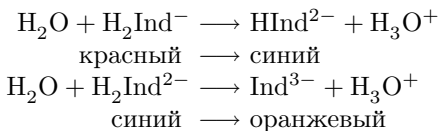
4. Горчичный газ (2,2-дихлордиэтилсульфид) химическое оружие. В реакции с водой образуется хлороводород. Для сравнения, 1,5-дихлорпентан гидролизуеться значительно медленнее.

- Написать механизмы реакций двух указанных веществ, объяснить разницу в скорости.
- Какое хорошо известное вещество можно использовать для нейтрализации горчичного газа. Написать уравнение реакции.
- Написать схему синтеза горчичного газа.

5. Азотметан разлагается по уравнению:  $\text{H}_3\text{CN}=\text{NCH}_3(\text{тв}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г})$ . Измеряли давление смеси образующейся при разложении азотметана при  $298.0^\circ\text{C}$ :

$t$ (мин)	10.0	21.0	35.0	$\infty$
$p$ (Торр)	491.9	548.0	609.7	861.6

- Показать, что порядок реакции равен 1.
  - Рассчитать константу скорости реакции при температуре  $298.0^\circ\text{C}$ .
  - Время полураспада азотметана при температуре  $320.6^\circ\text{C}$  сравню с 9.5 мин. Найти энергию активации реакции.  $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт.ст.}$
6. Эриохром черный Т ( $\text{H}_3\text{Ind}$ ) один из наиболее используемых индикаторов в комплексонометрическом титровании вместе с EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ). В его молекулу входит одна сульфурильная группа, которая полностью диссоциирует в водной среде, и две фенольные гидроксильные группы, которые диссоциируют лишь частично ( $K_{a1} = 5.0 \cdot 10^{-7}$  и  $K_{a2} = 2.8 \cdot 10^{-12}$ ).



- Комплексы эриохрома черного Т с катионами металлов обычно синие. Рассчитайте минимальное значение pH, при котором эриохром черный Т может быть использован в комплексонометрии. Считать, что раствор определенного цвета, если в нем одной формы в десять раз больше, чем другой.
- Рассчитайте границы перехода для эриохрома черного Т при титровании ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в среде  $\text{pH} = 10.0$  если известно, что константы комплексообразования равны  $1.0 \cdot 10^7$  для  $\text{MgInd}^-$  и  $2,58 \cdot 10^5$  для  $\text{CaInd}^-$ .
- 50.00 мл 0.00500 М раствора  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  титровали 0.0100 М раствором EDTA при  $\text{pH} = 10.0$ . На титрование израсходовали 25.00 мл раствора EDTA. Константы комплексообразования в данных условиях (вместо равновесной концентрации  $\text{Y}^{4-}$  считается концентрация суммарная концентрация всех различных форм EDTA) равны  $1.72 \cdot 10^8$  для  $\text{MgY}^{2-}$  и  $1.75 \cdot 10^{10}$  для  $\text{CaY}^{2-}$ . Рассчитать концентрации металлов в точке эквивалентности.