

Решения задач I Балтийской олимпиады по химии

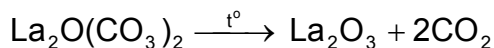
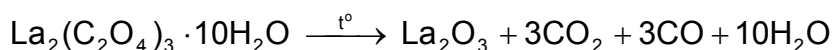
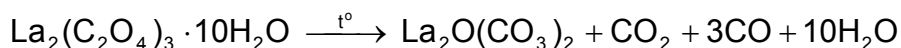
4 мая 1993, Рига

1. Молярную массу элемента **A** в оксиде состава A_yO_x можно найти по формуле:

$$M(A) = \frac{x}{y} \cdot \frac{\%A}{\%O} \cdot 16 = \frac{x}{y} \cdot \frac{85,27}{14,73} \cdot 16$$

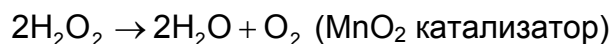
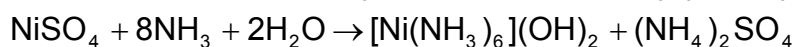
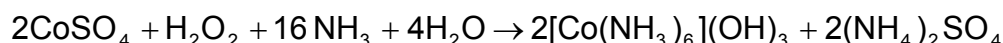
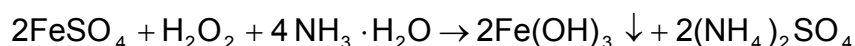
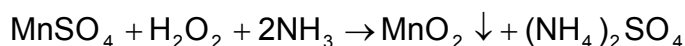
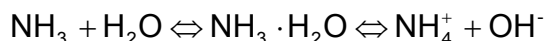
При $x = 3$ и $y = 2$ молярная масса **A** равна 138,9 г/моль, что соответствует молярной массе La (лантана). Оксид лантана – La_2O_3 .

Эмпирические формулы кристаллогидрата и промежуточного продукта можно найти по процентному содержанию элементов: $(LaC_3O_{11}H_{10})_m$ и $(La_2C_2O_7)_n$. Возможно, что кристаллогидрат – это соль некоторой органической кислоты, а промежуточный продукт – карбонат. Подходящая органическая кислота – щавелевая кислота, соответствующая формула соли La^{3+} – $La_2(C_2O_4) \cdot 10H_2O$. Формула промежуточного продукта – $La_2O(CO_3)_2$. При нагревании кристаллогидрата сначала выделяются вода и оксид углерода, затем, при дальнейшем нагревании при $800^\circ C$, образуется оксид лантана.

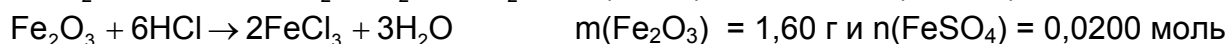
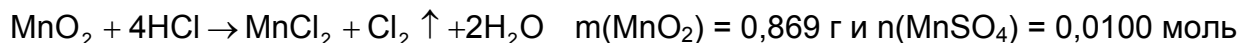


2. Устойчивые сульфаты образуют стоящие в одном ряду периодической системы элементы: Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn. Как минимум два элемента из этого ряда под действием H_2O_2 согласно условию задачи должны образовывать соединения способные проявлять окислительные свойства по отношению к HCl. Это Mn и Co. Сульфаты металлов: $MnSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$ и $NiSO_4$.

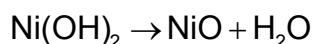
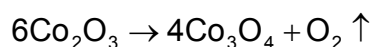
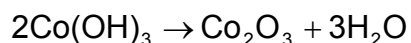
При добавлении H_2O_2 и NH_3 происходят реакции:



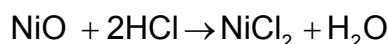
При прокаливании осадка **A** образуются оксиды Mn(IV) и Fe(III), растворимые в HCl.



При кипячении фильтрата выделяется NH_3 и распадаются комплексы Co^{2+} и Ni^{2+} . В состав осадка **B** входят гидроксиды этих металлов, распадающиеся при нагревании:



Оксиды реагируют с HCl:



$$m(Co_3O_4) = 1,61 \text{ г и } n(CoSO_4) = 0,0200 \text{ моль}$$

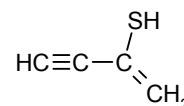
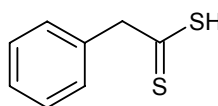
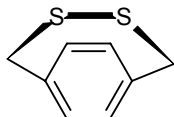
$$m(NiO) = 0,75 \text{ г и } n(NiSO_4) = 0,0100 \text{ моль}$$

3. Предположим, что жидкость **A** – это органическое соединение. Тогда очевидно, что при горении **A** образуется вода и газ CO_2 , который в реакции с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и образует осадок BaCO_3 . При действии HCl на BaCO_3 получается 0,2973 моль CO_2 . Однако, если считать, что осадок состоит только из BaCO_3 , должно получаться 0,3032 моль. Следовательно CO_2 и H_2O не единственные продукты горения. Жидкость **A** должна содержать еще какой-нибудь элемент, способный образовывать летучий кислый оксид. Этот элемент – сера.

$$\begin{cases} n(\text{CO}_2) + n(\text{SO}_2) = 0,2973 \text{ моль} \\ n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{BaCO}_3) + n(\text{SO}_2) \cdot M(\text{BaSO}_3) = 59,74 \text{ г} \end{cases}$$

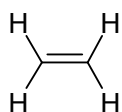
$$\begin{aligned} n(\text{CO}_2) &= 0,2387 \text{ моль} \Rightarrow m(\text{CO}_2) = 10,50 \text{ г} \\ n(\text{SO}_2) &= 0,0586 \text{ моль} \Rightarrow m(\text{SO}_2) = 3,75 \text{ г} \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= 16,41 \text{ г} - m(\text{CO}_2) - m(\text{SO}_2) = 2,16 \text{ г} \end{aligned}$$

Масса воды равна 2,16 и количество моль $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,120$ моль. Эмпирическая формула вещества **A** – $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_n$.

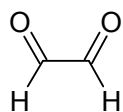


Вещество **A** – тиофен; все прочие соединения состава $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_n$ нестабильны. Тиофен ароматическое соединение. Он легко вступает в реакции замещения, например, при нитровании образует 2-нитротиофен. В реакции тиофена с Cl_2 происходит замещение H , но не разрыв двойных связей. Тиофен димеризуется и вступает в реакции с металлорганическими соединениями, образуя металлпроизводные, например, 2-литийтиофен.

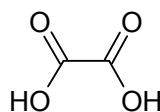
4. Условиям задачи удовлетворяют лишь пять соединений. Ангидриды муравьиной и щавелевой кислот нестабильны. Гексагидроксибензол и циклобутadien также нестабильны, лишь некоторые металлокомплексы последнего устойчивы.



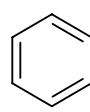
этен



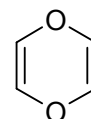
этанediол



этанediовая кислота

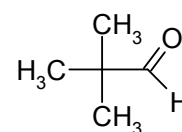


бензол

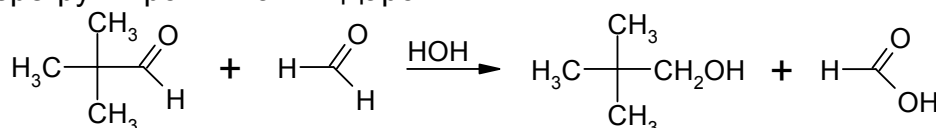


1,4-диоксиadiен

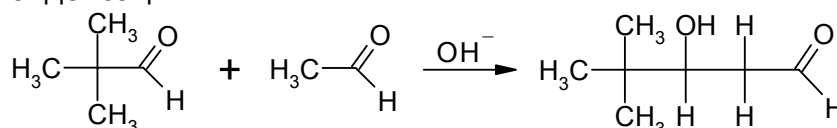
5. Эмпирическая формула вещества **A** – $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_n$. Поскольку молярная масса молекулярного иона равна 86 г/моль, $n = 1$. Сигналу в масс-спектре $m/z = 57$ соответствует фрагмент молекулы с $M_1 = 57$ г/моль, очевидно должен существовать второй фрагмент молекулы с $M_2 = 29$ г/моль. Это может быть только CHO , поскольку значение $1720\text{-}1740 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре свидетельствует о наличие карбонильной группы (CO). ^1H NMR указывает на наличие 9 эквивалентных атомов водорода. Единственное вещество соответствующее всем перечисленным данным – 2,2-диметилпропаналь.



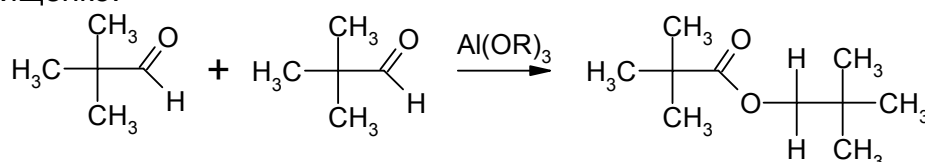
1) Аналог перегруппировки Канниццаро.



2) Альдольная конденсация.

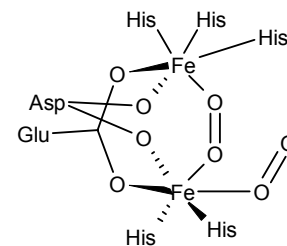


3) Реакция Тищенко.

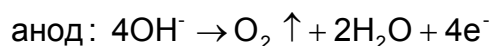
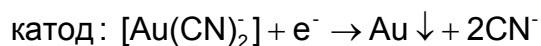


6. Аминокислота содержащая пятичленный цикл – гистедин (His). Аминокислоты способные образовывать координационные Fe-O связи – остаток аспаргиновой кислоты (Asp) и остаток глутаминовой кислоты (Glu).

Пространственная структура связывающего кислород центра показана на рисунке. Координационное число атомов Fe в соединении, показанном на рисунке, равно 6, а степень окисления – 3.



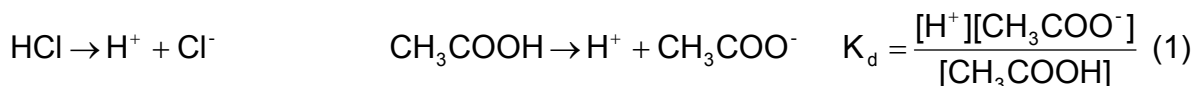
7. При электролизе на катоде происходит восстановление, при котором распадается цианокомплекс золота (анион!). В щелочной среде на аноде происходит окисление OH^- .



Степень окисления золота равна 1.

$$z = \frac{0,01306 \text{ дм}^3}{22,40 \text{ дм}^3/\text{ммоль}} \cdot \frac{4}{1} \cdot \frac{197 \text{ г/моль}}{0,460 \text{ г}} = 1$$

8. До прибавления NaOH в 1 дм³ раствора содержатся 0,0100 моль HCl и 0,100 моль уксусной кислоты. HCl как сильная кислота диссоциирует полностью, уксусная кислота лишь частично:



$$C_{\text{HA}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,100 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{H}^+]^2 + (K_d - [\text{Cl}^-]) \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot (C_{\text{HA}} + [\text{Cl}^-]) = 0$$

$$[\text{H}^+] = 1,021 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \text{ pH} = 1,991.$$

После добавления NaOH (будем считать, что объем не изменился) образуется раствор, в котором $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0400 \text{ M}$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,0600 \text{ моль}$. При подстановке значений в формулу (1), получим $[\text{H}^+] = 2,625 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и $\text{pH} = 4,581$.