

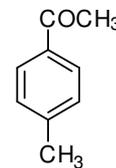
Задачи USU Chemical Contest 2017

1. «Синеродистая ртуть образует бѣлые, безводные кристаллы; она растворяется въ водѣ и нѣсколько въ спиртѣ. Отъ дѣйствія жара разлагается на синеродъ и на ртуть (1); но если соль была сырая, то разлагается на ртуть, синеродисто-водородную кислоту, аммиакъ и углекислоту (2). Сродство синерода къ ртути такъ велико, что ртутная окись вытѣсняетъ даже калий изъ соединенія съ синеродомъ, такъ что растворъ дѣлается щелочнымъ (3); хлористо, йодисто, и сѣрнисто-водородныя кислоты разлагаютъ ее (4-6), но въ прочихъ кислотахъ она растворяется безъ разложенія, или разлагается только отчасти.»

Приведите уравнения описываемых Г. И. Гессом в «Основаниях чистой химии» реакций (1)-(6).

2. В одной из лабораторий студентам было дано задание получить метил-*n*-толилкетон. При обсуждении они предложили четыре варианта синтеза этого вещества:

- а) взаимодействие ацетофенона с хлористым метилом;
- б) взаимодействие толуола с ацетилхлоридом;
- в) окисление 1-(*n*-толил)этанола подкисленным раствором перманганата калия;
- г) действие порошка цинка на смесь йодистого метила и хлорангидрида *n*-толуиловой кислоты.



Какой из путей действительно приведет к требуемому продукту? Уточните условия, необходимые для реализации этого процесса. Напишите схемы реакций, преимущественно протекающих в остальных случаях.

3. Не проводя расчетов, определите, как будет изменяться энтропия (возрастать или уменьшаться) при протекании указанных ниже процессов. Аргументируйте свой ответ в каждом случае.

- а) добавление 10 мл метана к смеси 1 л гелия и 1 л водорода при 20 °С и постоянном давлении;
- б) окисление аммиака до оксида азота (II) кислородом при 800 °С;
- в) действие семикратного мольного избытка воды на сульфат железа (II) при 20 °С;
- г) взаимодействие силана и воды при 150 °С;
- д) взаимодействие изопрена и малеинового ангидрида.

4. «К аликвоте, содержащей не более 45 мг ионов ... и до 150 мг ионов аммония добавляют 130 мл формалина. Закрывают смесь пробкой, аккуратно перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем вносят примерно 6 г гранулированного NaOH; это дает приблизительно 1 N его раствор. После полного растворения NaOH полученный раствор нагревают до кипения. Убирают нагрев, затем медленно и при перемешивании добавляют из пипетки 50 мл 1% р-ра $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Охлаждают до комнатной температуры, несколько раз перемешивая. После этого образовавшийся осадок отфильтровывают на взвешенном фильтре и хорошо промывают приготовленным заранее насыщенным раствором соли, находящейся в осадке, в дистиллированной воде. Сушат при 110 °С в течение часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Фактор пересчета 0,10894.»

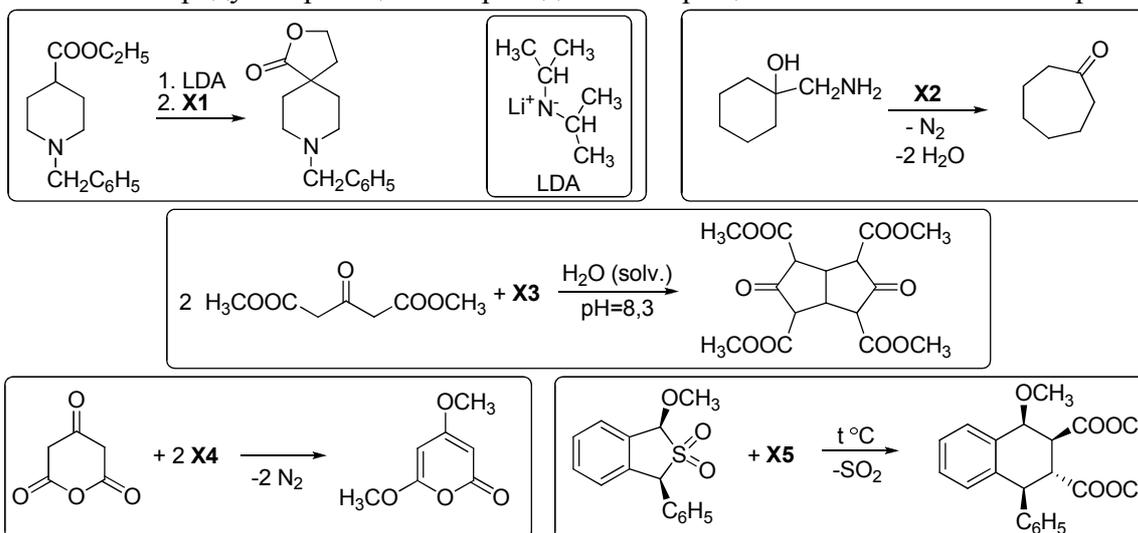
1. Какой металл определяют по этой методике? Приведите уравнение реакции, используемой для определения (в ионном виде).
2. Как в данном случае устраняют ионы аммония, мешающие определению (уравнения реакций)?
3. Какие из металлов, находящихся в той же подгруппе Периодической системы Д. И. Менделеева, что и определяемый, будут мешать определению? Почему?
4. Какие другие способы количественного определения этого металла Вы знаете?

5. «Он, конечно, чрезвычайно токсичен, но это наименьшая из проблем. Он воспламеняет все известные виды топлива при соприкосновении, и так быстро, что задержку воспламенения не удастся измерить. Он одинаково хорошо воспламеняет ткань, дерево и инженеров-испытателей, не говоря уже об асбесте, песке и воде, с которой он реагирует со взрывом. Его можно хранить, например, в стальных, медных или алюминиевых емкостях — из-за образования тонкого слоя ..., который защищает основной металл, как невидимая пленка оксида сохраняет алюминий от окисления на воздухе. Если, однако, этот слой, например, расплавится, оператор столкнется с проблемой, для решения которой я всегда рекомендую хорошую пару кроссовок.»

Дж. Кларк

Бинарное вещество X, о котором писал Дж. Кларк, реагирует со многими металлами: серебро образует с избытком X соединение с масс. долей металла 73,97%; с ураном в этих условиях получается некий промышленно важный продукт. Кроме содержащих металл веществ в этих реакциях образуется газ Y, причем его выделяется 589 мг на каждый грамм вошедшего в реакцию X. Газ Y реагирует с водородом с образованием эквимольной смеси двух газов с $D_{\text{H}_2} = 14^{1/8}$. Пропусканием 44,8 л (н.у.) этой смеси через избыток р-ра $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может быть получено 39 г белого осадка. Назовите вещества X и Y, подтвердите ответ расчетами. Приведите уравнения реакций X с упомянутыми металлами и реакции Y с водородом.

6. Установите, какие реагенты **X1-X5** были использованы в приведенных ниже реакциях. Учтите, что некоторые побочные продукты реакций не приведены. Сокращением «*solv.*» обозначен растворитель.



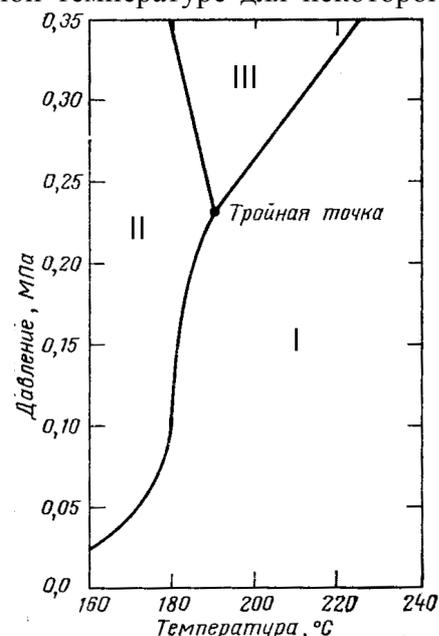
7. При добавлении 20 мл 10^{-3} M раствора хелатообразующего реагента НХ в органическом растворителе к 100 мл водного раствора металла M^{2+} (имеет нейтральную реакцию среды) из него экстрагируется 7% металла в виде MX_2 . Такое же количество металла M^{2+} внесли в раствор, приготовленный смешением 86 мл 0,2 M Na_2HPO_4 и 14 мл 0,2 M NaH_2PO_4 (осадок не выпадал). Какая доля металла перейдет в органическую фазу в этом случае, если экстрагировать его также 20 мл 10^{-3} M раствора НХ? Считайте, что НХ и MX_2 нерастворимы в воде. Ортофосфорная кислота имеет $pK_{a1}=2,15$, $pK_{a2}=7,21$ и $pK_{a3}=12,30$.

8. Значения относительной плотности паров ($p = 1$ атм) при различной температуре для некоторого вещества приведены в следующей таблице:

Температура, °C	410	450	520	610	760	940	1150
Плотность паров по воздуху	9,2	8,8	7,2	5,4	4,8	4,6	4,6

Физические свойства: дымящие и расплывающиеся на влажном воздухе бесцветные или белые кристаллы. Растворяется в воде и в CCl_4 .

1. На рисунке справа приведена фазовая диаграмма искомого вещества. Каким агрегатным состояниям соответствуют области диаграммы, обозначенные цифрами I-III?
2. Как называется процесс, происходящий при нагревании этого вещества при атмосферном давлении до температур больших, чем температура фазового перехода?
3. Исходя из имеющихся данных, определите, о каком веществе идет речь. В каком виде оно может существовать в газовой фазе?
4. Рассчитайте константу равновесия для 610 °C.



9. Поливиниловый спирт обработали масляным альдегидом в присутствии кислоты. Образовавшийся ацеталь промыли водой и высушили. Для определения количества непрореагировавших гидроксильных групп точную навеску (1,7808 г) продукта растворили в этаноле, затем прилили избыток раствора солянокислого гидроксилamina. Получившуюся смесь кипятили с обратным холодильником в течение длительного времени. Содержимое колбы охладили и оттитровали 0,500 M р-ром NaOH.

Приведите схемы реакций получения продукта и его реакции с гидроксилaminом. Определите количество (в %) непрореагировавших гидроксильных групп, если на титрование ушло 22,78 мл р-ра NaOH.

10. **Опыт с бесцветным раствором.** Пояснения к опыту: для приготовления использовались металлическая проволочка (лежит на дне колбы) и два вещества, одно из которых — аммиак. Раствор в колбе долгое время стоял герметично закрытым. Стакан, в который перелили раствор, а также палочка, чистые и ничем не смазаны. Пробку считать химически инертной.

Напишите уравнение наблюдаемой реакции. Какое еще вещество могло использоваться для подготовки к опыту? Объясните отсутствие и последующее возникновение окраски с точки зрения теории кристаллического поля, считая аммиак лигандом сильного поля (приведите необходимые схемы).