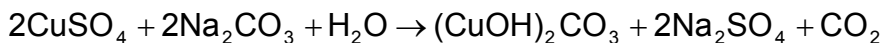


# Решения задач II Балтийской олимпиады по химии

2 - 4 мая 1994 г., Вильнюс

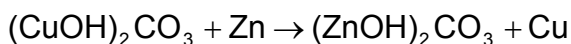
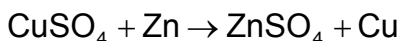
1. Примем объем раствора равным  $1 \text{ дм}^3$ , тогда 1% равен 10 г, соответствующим 0,04 моль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для приготовления раствора взято  $0,04 \cdot 1,5 \cdot 10^6 = 6,36 \text{ г Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует  $6,36/286 = 0,022$  моль.

Протекает реакция:



Поскольку  $\text{CuSO}_4$  находится в избытке, раствор имеет кислую среду, и поэтому  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  частично растворяется.

Протекают реакции замещения:



Вторая реакция протекает очень медленно, так как  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  малорастворим.

$$\omega[(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3] = 0,011 \text{ моль} \cdot 225 \text{ г/моль} \cdot 100\% / 1000 \text{ г} = 0,25\%$$

$$\omega(\text{ZnSO}_4) = 0,018 \text{ моль} \cdot 161 \text{ г/моль} \cdot 100\% / 1000 \text{ г} = 0,29\%$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,022 \text{ моль} \cdot 142 \text{ г/моль} \cdot 100\% / 1000 \text{ г} = 0,31\%$$

2. 
$$n(\text{HNO}_3) = \frac{189 \text{ см}^3 \cdot 1,25 \text{ г/см}^3 \cdot 0,400}{63,0 \text{ г/моль}} = 1,50 \text{ моль}$$

$$n(\text{газов}) = \frac{6,72 \text{ дм}^3}{22,4 \text{ дм}^3 / \text{моль}} = 0,300 \text{ моль}$$

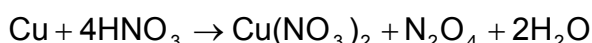
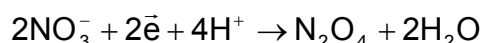
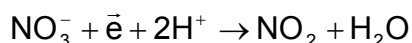
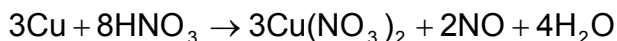
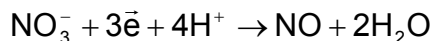
$$M(\text{газов}) = 29 \text{ г/моль} \cdot 1,93 = 56,0 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{газов}) = 0,300 \text{ моль} \cdot 56,0 \text{ г/моль} = 16,8 \text{ г}$$

Поскольку молярная масса смеси газов больше молярной массы  $\text{NO}_2$ , можно предположить, что образуется  $\text{N}_2\text{O}_4$ . И поскольку в результате реакции концентрация  $\text{HNO}_3$  уменьшается, то вероятно образуется и  $\text{NO}$ .

$$n(\text{Cu}) = \frac{19,1 \text{ г}}{63,5 \text{ г/моль}} = 0,300 \text{ моль}$$

$$n(\bar{e}) = 2 \cdot n(\text{Cu}) = 0,600 \text{ моль}$$



$$3 \cdot n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) + 2 \cdot n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,600 \text{ моль (по количеству электронов)}$$

$$n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,300 \text{ моль (по количеству газов)}$$

$$30 \cdot n(\text{NO}) + 46 \cdot n(\text{NO}_2) + 92 \cdot n(\text{N}_2\text{O}_4) = 16,8 \text{ г (по массе)}$$

---

$$n(\text{NO}) = n(\text{NO}_2) = n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,100 \text{ моль}$$

В реакцию с медью вступило 1,00 моль  $\text{HNO}_3$  ( $2 \cdot n(\text{Cu}) + n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2) + 2 \cdot n(\text{N}_2\text{O}_4)$ )

Непрореагировавшим осталось 0,50 моль  $\text{HNO}_3$ .

3. а) Энтальпии гидратаций:

1)  $\Delta H = -24,6 - (-10,5) = -14,1$  кДж/моль

2)  $\Delta H = -24,6 - 66,6 = -91,2$  кДж/моль

3)  $\Delta H = -10,5 - 66,6 = -77,2$  кДж/моль

$$x = \frac{10,0 \text{ г} / (286 \text{ г/моль})}{\left( \frac{10,0 \text{ г}}{286 \text{ г/моль}} + \frac{10,0 \text{ г} \cdot 10}{286 \text{ г/моль}} + \frac{10,0 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} \right)} = 0,0372$$

б) 
$$\text{pH} = -\log \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a2}}{C_s}} = -\log \sqrt{\frac{10^{-14} \text{ М}^2 \cdot 4,96 \cdot 10^{-11} \text{ М}}{\frac{10,0 \text{ г}}{286 \text{ г/моль}} \cdot \frac{1200 \text{ г/дм}^3}{20,0 \text{ г}}}} = 12,31$$

с)

4. Константы распада вещества **A** при температурах 30°C и 24,7°C соответственно равны:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{318 \text{ с}} = 0,00218 \text{ с}^{-1} \text{ и } k_2 = \frac{\ln 2}{460 \text{ с}} = 0,00151 \text{ с}^{-1}$$

Энергия активации самопроизвольного распада равна:

$$E_a = R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \ln \frac{0,00218}{0,00151} \cdot \left( \frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{303 \text{ К}} \right)^{-1}$$

$$E_a = 52,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Константа скорости распада вещества **A** при 35°C равна:

$$\ln k_3 = \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) + \ln k_1 = \frac{52290 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{303 \text{ К}} - \frac{1}{308 \text{ К}} \right) - 6,128 = -5,791$$

$$k_3 = e^{-5,791} = 0,00305 \text{ с}^{-1}$$

Время за которое вещество **A** распадается при температуре 35°C на 99% равно:

$$t = \frac{1}{k_3} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{0,00305 \text{ с}^{-1}} \cdot \ln \frac{1}{(1-0,99)} = 1,5 \cdot 10^3 \text{ с}$$

5. а) (-)  $\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+$

(+)  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$

б) ЭДС =  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^\circ(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$ ,  $E^\circ(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2) = 0,000$

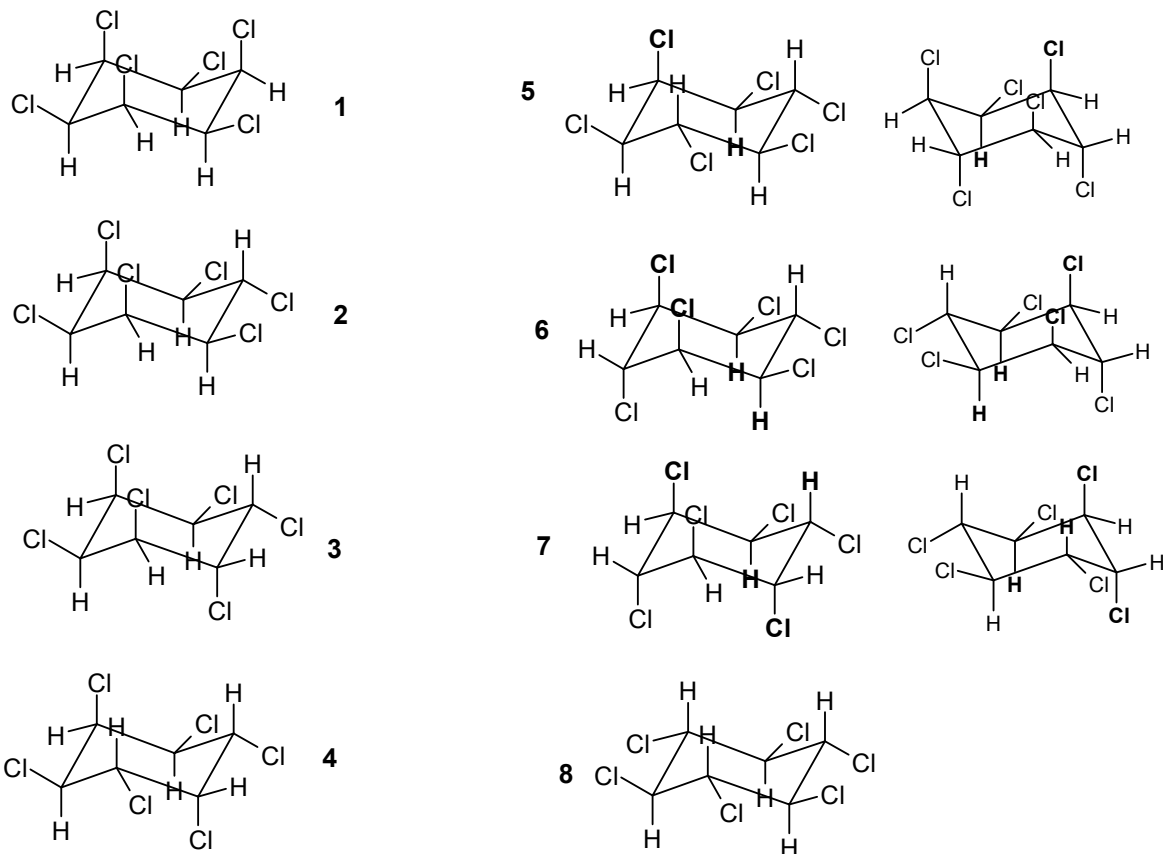
так как  $[\text{Pb}^{2+}] = K_{\text{sp}} \cdot [\text{OH}^-]^2$  и  $[\text{H}^+] = K_w \cdot [\text{OH}^-]^{-1}$ , ЭДС не зависит от концентрации раствора:

$$\text{ЭДС} = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^2} \cdot \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_w^2} \right) = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{\text{sp}}}{K_w^2}$$

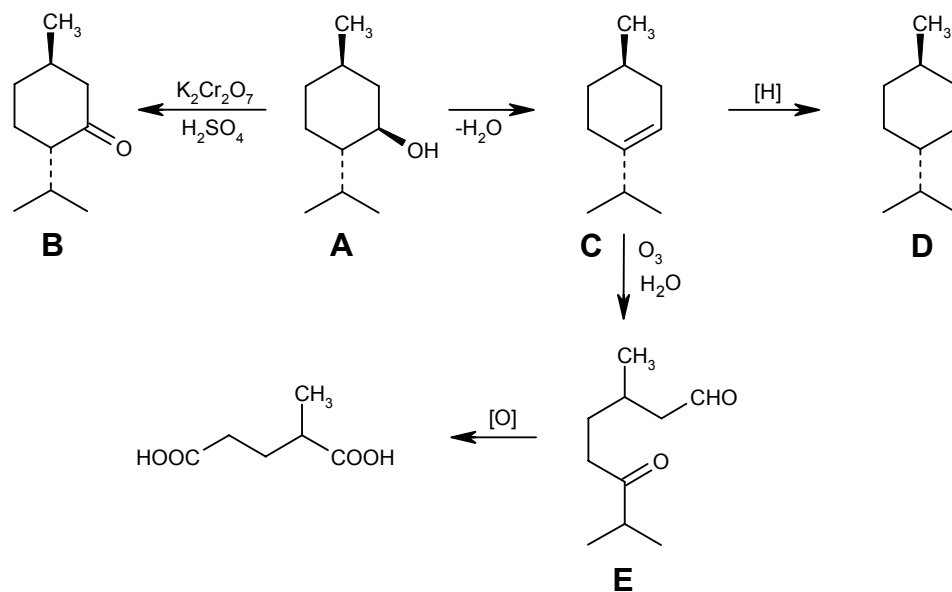
с)  $-0,126 \text{ В} + \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}}{2 \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot \ln \frac{K_{\text{sp}}}{(10^{-14})^2} = 0,261 \text{ В}$

$$\ln K_{\text{sp}} = 30,14 - 64,47 = -34,33 \Rightarrow K_{\text{sp}} = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ М}^3$$

6. Брутто-формулы соединений **A – C**  $C_6H_6Cl_6$  ( $\omega = 73,20\%$ ).



7. Уравнения реакций и структуры **A – E**:



- с) **A** – ментол содержится в мятном масле.  
**B** – ментон содержится в мятном, гераниевом маслах.  
**C** – ментен содержится в мятном масле.

8. При сжигании углеводорода образуются вода и  $CO_2$ . В реакции  $CO_2$  с  $Ba(OH)_2$  выпадает осадок  $BaCO_3$ , который растворяется при избытке углекислого газа. Количество  $CO_2$  равно:

$$n(CO_2) = (0,300 \text{ см}^3 \cdot 0,020 \text{ М} - \frac{0,85 \text{ г}}{197 \text{ г/моль}}) \cdot 2 + \frac{0,85 \text{ г}}{197 \text{ г/моль}} = 0,0077 \text{ моль}$$

Молярная масса углеводорода равна:

$$M = \frac{0,10 \text{ г}}{0,0077 \text{ моль}} = 13 \text{ г/моль}$$

Брутто-формула углеводорода  $C_nH_n$ . Учитывая, что ПМР спектр углеводорода состоит из одного квартета, можно заключить, что возможны лишь три углеводорода с формулой  $C_nH_n$  отвечающих этому условию:  $C_4H_4$  (тетраэдран),  $C_8H_8$  (кубан),  $C_{20}H_{20}$  (додекаэдран).

Кубан и додекаэдран устойчивы при комнатной температуре, тетраэдран пока еще не был получен.