

Решения задач III Балтийской олимпиады по химии

1995 г., Тарту

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

$$M(A) = \frac{x}{y} \cdot \frac{\%A}{\%O} \cdot 16 = \frac{x}{y} \cdot \frac{79,89}{20,11} \cdot 16$$

При $x = 1$ и $y = 1$ молярная масса **A** равна 63,56 г/моль, что соответствует молярной массе Cu (меди). Оксид меди – CuO.

Молярная масса остатка равна:

$$M(\text{остатка}) = \frac{m(\text{остатка})}{n(\text{CuO})} = 2,0310 \text{ г} \cdot \frac{79,55 \text{ г/моль}}{1,5910 \text{ г}} = 101,55 \text{ г/моль}$$

Остаток – CuF₂ ($M(\text{CuF}_2) = 101,55 \text{ г/моль}$).

Молярная масса газа равна:

$$M(\text{газа}) = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = \frac{2,0818 \text{ г} \cdot 8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 423 \text{ К}}{101,325 \text{ кПа} \cdot (752/760) \cdot 0,7044} \approx 104 \text{ г/моль}$$

Газ – SiF₄ ($M(\text{SiF}_4) = 104,1 \text{ г/моль}$).

Молярная масса образца после нагревания равна:

$$M(\text{образца}) = \frac{m(\text{образца})}{n(\text{CuO})} = 4,1128 \text{ г} \cdot \frac{79,55 \text{ г/моль}}{1,5910 \text{ г}} = 205,6 \text{ г/моль}$$

Этой молярной массе соответствует Cu[SiF₆].

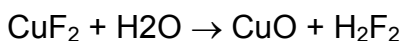
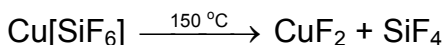
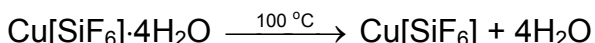
Молярная масса кристаллогидрата равна:

$$M(\text{кр.}) = \frac{m(\text{кр.})}{n(\text{CuO})} = 5,5541 \text{ г} \cdot \frac{79,55 \text{ г/моль}}{1,5910 \text{ г}} = 277,7 \text{ г/моль}$$

Разница в 72 г/моль соответствует четырем молекулам воды.

Формула кристаллогидрата: **Cu[SiF₆]·4H₂O**.

Уравнения реакций:



2. Соединение **X** – NaReO₄.

По закону Ламберта-Бера $A = k \cdot l \cdot c$

	$c_{\text{Re,Na}}$ μмоль/л	$k(364,04 \text{ нм})$, л/μмоль	$k(330,2 \text{ нм})$, л/μмоль
1.	8,4422	$2,1499 \cdot 10^{-2}$	$3,447 \cdot 10^{-2}$
2.	8,5924	$2,1496 \cdot 10^{-2}$	$3,443 \cdot 10^{-2}$
3.	8,7589	$2,1498 \cdot 10^{-2}$	$3,447 \cdot 10^{-2}$
	среднее значение:	$2,1498 \cdot 10^{-2}$	$3,446 \cdot 10^{-2}$

Концентрация рения в растворе **A** равно $c_{\text{Re}} = 0,1844 / (2,1498 \cdot 10^{-2}) = 8,5775 \text{ μмоль/л}$.

$$\text{Молярная масса } Y \text{ равна } M(Y) = n \cdot \frac{1,0360 \text{ г}}{0,0085775 \text{ моль/л} \cdot 0,50034 \text{ л}} = n \cdot 241,4 \text{ г/моль},$$

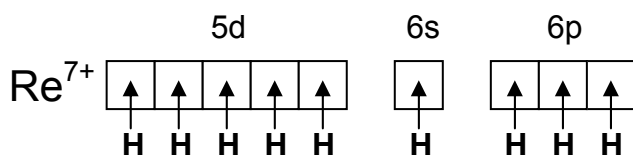
где n – число атомов рения в молекуле Y .

$$\text{Концентрация натрия в растворе } B \text{ равно } c_{\text{Na}} = 0,294 / (3,446 \cdot 10^{-2}) = 8,5316 \text{ } \mu\text{моль/л}.$$

$$\text{Молярная масса } Y \text{ равна } M(Y) = m \cdot \frac{1,0360 \text{ г}}{\frac{500,34}{50} \cdot 0,0085316 \text{ моль/л} \cdot 0,100 \text{ л}} = m \cdot 121,3 \text{ г/моль}$$

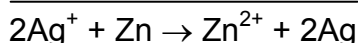
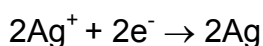
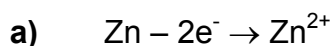
где m – число атомов натрия в молекуле Y .

$\text{Re} : \text{Na} = n : m = 1 : 2$, формулу Y можно записать как $(\text{Na}_2\text{Re})_n\text{A}_k$, где A – это анион и k – число анионов A в молекуле Y . Молярная масса A равна $(n/k) \cdot (241,4 - 186,2 - 2 \cdot 23,0) \approx (n/k) \cdot 9$ г/моль. Принимая во внимание состав реагирующих веществ, можно заключить, что формула Y – Na_2ReH_9 .



Атом рения d^5s^3 гибридизован.

3. реакции в серебрянно-цинковом элементе.



b) Количество электричества: $Q = 20 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ с} \cdot 0,050 \text{ А} = 86400 \text{ Кл}$

Изменения концентрации растворов у электродов:

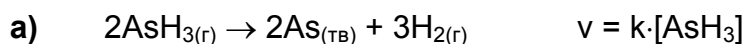
$$\Delta c(\text{Ag}^+) = 86400 / 96485 = 0,90 \text{ М}$$

$$\Delta c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot (86400 / 96485) = 0,45 \text{ М}$$

ЭДС равна:

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 1,562 \text{ В} - \frac{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}}{2 \cdot 96485 \text{ Кл}} \cdot \ln \frac{(1 + 0,45)}{(1 - 0,90)^2} = \mathbf{1,498 \text{ В}}$$

4. Разложение арсина:



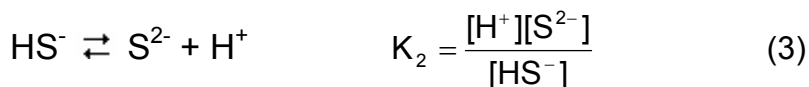
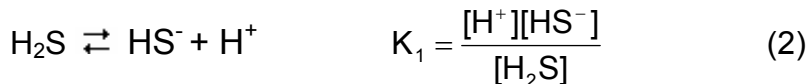
b) Конечное давление равно $p = 3/2 \cdot 86,1 \text{ кПа} = \mathbf{129,2 \text{ кПа}}$

c) $k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{p_0}{p_0 - x}, \quad k = \frac{1}{120} \cdot \ln \frac{86,1}{86,1 - 53} = \mathbf{0,00800 \text{ мин}^{-1}},$

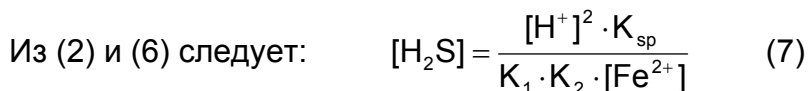
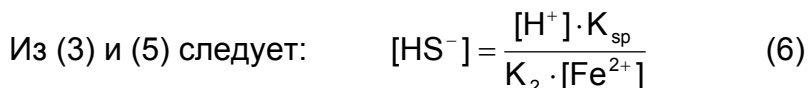
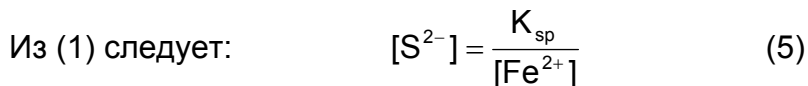
давление в трубке при $t = 0$ равно p_0 . Если $t = 120$ мин, то $p = p(\text{AsH}_3) + p(\text{H}_2)$. Обозначим через x парциальное давление AsH_3 , разложившегося в течение 2 часов. $p(\text{AsH}_3) = p_0 - x$. $p(\text{H}_2) = 1,5 \cdot x$. Таким образом $p = p_0 + 0,5 \cdot x$ и $x = 2 \cdot (p - p_0) = 53,0 \text{ кПа}$.

$$T_{1/2} = \frac{1}{k} = \frac{\ln 2}{0,00800 \text{ мин}^{-1}} = \mathbf{87,0 \text{ мин}}$$

d) $t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{0,00800 \text{ мин}^{-1}} \cdot \ln \frac{100}{100 - 99,9} = \mathbf{863 \text{ мин}}$



Концентрация всех форм сульфида в растворе равна:



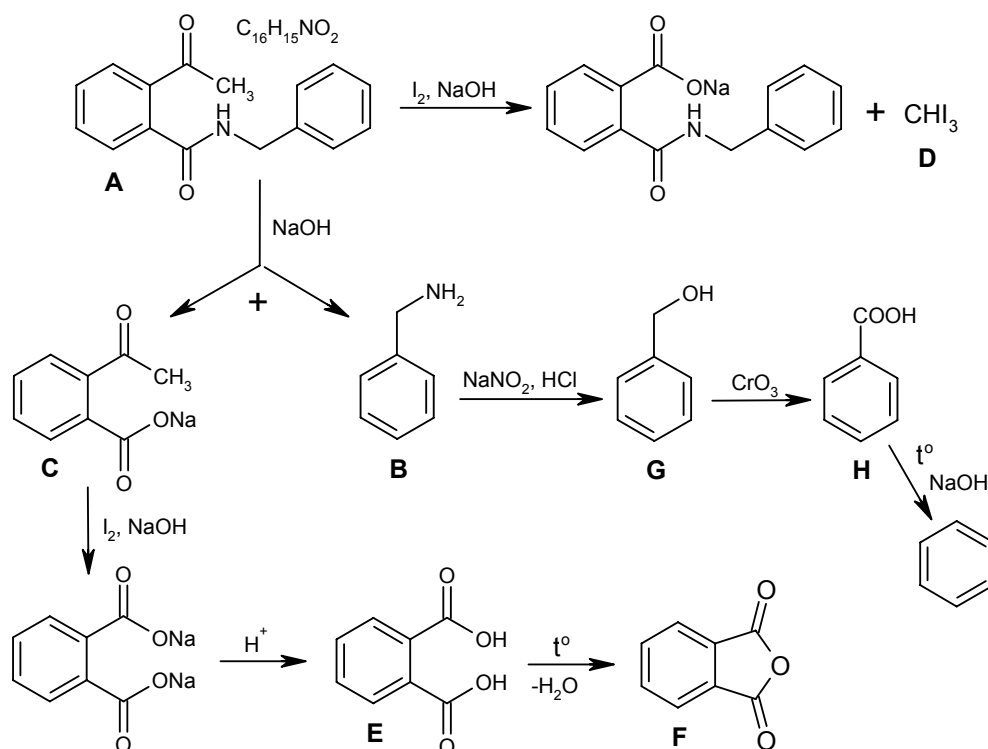
При подстановке (5), (6) и (7) в (4) при условии, что $c_{\text{H}_2\text{S}} - [\text{S}^{2-}] \approx c_{\text{H}_2\text{S}}$, получаем:

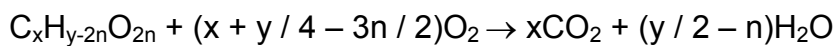
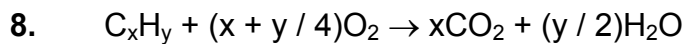
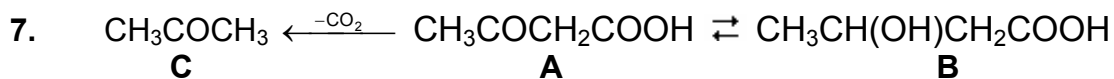
$$\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot K_{\text{sp}}}{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]} + \frac{[\text{H}^+] \cdot K_{\text{sp}}}{K_2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]} - c_{\text{H}_2\text{S}} = 0$$

Подставляя значения $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,0100 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0100 \text{ M}$ для начала осаждения получаем $[\text{H}^+] = 4,5 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH} = 3,35$.

Подставляя значения $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,0000100 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0000100 \text{ M}$ для полного осаждения получаем $[\text{H}^+] = 4,0 \cdot 10^{-7}$, $\text{pH} = 6,40$.

6. Уравнения реакций и формулы соединений А – Н:





$$\frac{x + y/4}{x + y/4 - 3n/2} = 1,4 \Rightarrow 4x + y = 21n$$

$$n = 2 \quad x = 5 \quad y = 22$$

$$x = 6 \quad y = 18$$

$$x = 7 \quad y = 14$$

$$x = 8 \quad y = 10$$

$$x = 9 \quad y = 6$$

$$x = 10 \quad y = 2$$

При условии, что y и n – четные числа, подходит только фталевая кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

