

# Решения задач VI Балтийской олимпиады по химии

12 - 14 мая 1998 г., Тарту

1. вещество – нитрат серебра (II),  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ .

a) Количество добавленного  $\text{HCl}$  равнялось 0,00467 моль ( $0,0474 \cdot 0,0983$ ) или 0,166 г. Масса ионов металла выпавших в осадок равнялась  $0,6693 - 0,166 = 0,504$  г. Тогда молярная масса металла равна  $0,504 / 0,00467 = 107,9$  г/моль, и можно заключить, что металл – серебро. Рассчитанная молярная масса выделившегося газа равна 32,00 г/моль ( $0,03739 \cdot 22400 / 26,17$ ) и следовательно газ – кислород,  $\text{O}_2$ .

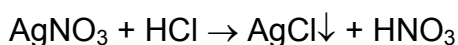
Значение pH раствора указывает на то, что при растворении газа образуется сильная кислота. Рассчитанная по значению pH концентрация ионов водорода равна 0,0966 М. Количество ионов серебра равно 0,00483 моль и отношение  $n(\text{H}^+)/n(\text{Ag}^+)$  равно 2,00. Молярная масса нерастворившегося газа равна 32,0 г/моль ( $0,0772 \cdot 22400 / 54,10$ ), следовательно этот газ – кислород,  $\text{O}_2$ .

Существует немного растворимых в воде солей серебра. При нагревании разлагаются нитраты и нитриты. В случае нитрата образуя металлическое серебро, кислород и  $\text{NO}_2$ . Так как  $n(\text{H}^+)/n(\text{Ag}^+) = 2$ , вещество – нитрат серебра (II),  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ .

b) Первая навеска содержала 0,004674 моль  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,084 / 231,0$ ). При растворении первой навески выделилось 0,001168 моль кислорода ( $26,17 / 24400$ ). Отношение  $n(\text{Ag}(\text{NO}_3)_2)/n(\text{O}_2) = 4$ , согласно уравнению реакции:



Количество образовавшегося  $\text{AgCl}$  равно 0,00467 моль ( $0,6693 / 143,4$ ); значение согласуется с количеством добавленного  $\text{HCl}$ :



Вторая навеска содержала 0,00483 моль  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,120 / 231,9$ ). При нагревании второй навески выделилось 0,00483 моль кислорода, половина из которого (0,002415 моль) взаимодействовали при растворении в воде с  $\text{NO}_2$ :



2. Масса кислорода в твердом веществе образовавшемся после нагревания равна 0,959 г ( $4,51 \cdot 0,2125$ ). Очевидно, что вещество оксид. Масса неизвестного нам элемента в оксиде равна  $4,41 - 0,959 = 3,55$  г. Эквивалентная молярная масса элемента равна 29,61 г/моль для с.о. I; 59,23 г/моль для с.о. II; 88,84 г/моль для с.о. III; 118,46 г/моль для с.о. IV и т.д. Единственный подходящий элемент – иттрий ( $M = 88,9$  г/моль).

$$n(\text{Y}_2\text{O}_3) = 4,51 / 225,8 = 0,020 \text{ моль.}$$

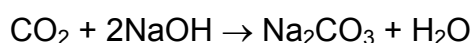
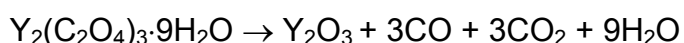
Молярная масса горючего газа равна  $1,25 \cdot 22,4 = 28,0$  г/моль, следовательно газ –  $\text{CO}$ .

$$n(\text{CO}) = 1,34 / 22,4 = 0,060 \text{ моль.}$$

Масса смеси газов до пропускания через щелочной раствор равна  $2,69 \cdot 1,61 = 4,33$  г или  $2,69 / 22,4 = 0,120$  моль. Смесь на половину состоит из  $\text{CO}$ . Масса второго газа равна  $4,33 - 1,34 \cdot 1,25 = 2,66$  г и молярная масса –  $2,66 / 0,060 = 44$  г/моль, следовательно газ –  $\text{CO}_2$ .

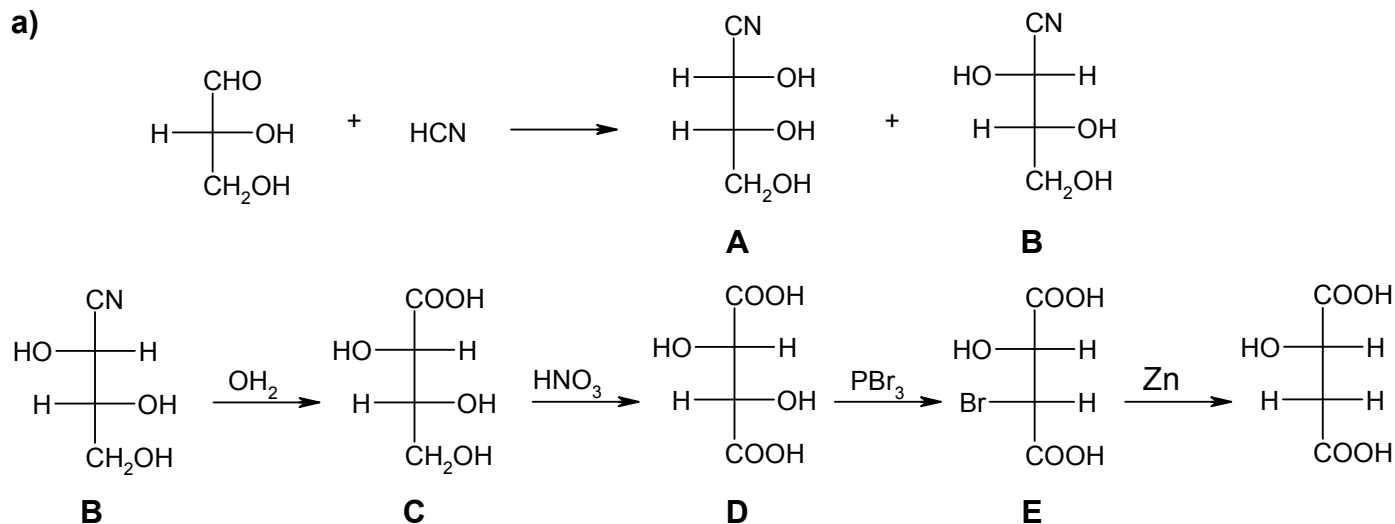
Количество газов при  $600^\circ\text{C}$  равно 0,300 моль ( $101,3 \cdot 21,48 / (8,314 \cdot 873)$ ). Третий газ в смеси вероятно вода.  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,300 - 0,120 = 0,180$  моль.

$$n(\text{Y}_2\text{O}_3) : n(\text{CO}) : n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0,020 : 0,060 : 0,060 : 0,180 = 1 : 3 : 3 : 9 \Rightarrow \text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$



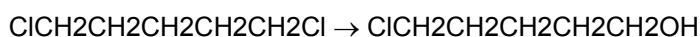
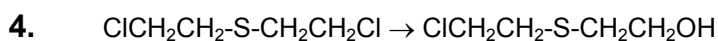
### 3. Вещества А – Е:

a)

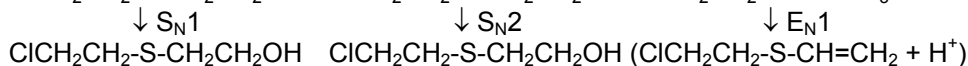
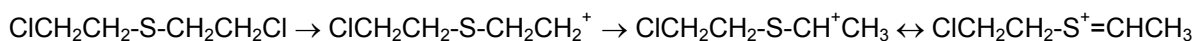
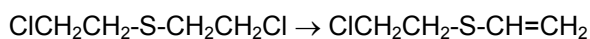


Реакция **D** → **E** протекает по S<sub>N</sub>2 механизму сопровождающемуся орбращением конфигурации. Реакция **E** с цинком дает (-)-яблочную кислоту.

b) Если использовать изомер **A**, то образуется два изомера **E**, поскольку мезоформа **D** обладает двумя стереоцентрами с различными конфигурациями. Реакция **D** → **E** протекающая по S<sub>N</sub>2 механизму приведет к образованию пары энантиомеров **E**.

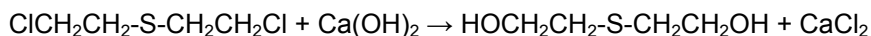


a) Гидролиз горчичного газа и 1,5-дихлорпентана протекает по механизму нуклеофильного замещения. Кроме того, реакция горчичного газа с водой сопровождается элиминированием, в котором карбокатион стабилизирован атомом серы.

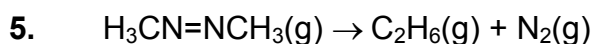


В случае 1,5-дихлорпентана аналогичная стабилизация не возможна и следовательно 1,5-дихлорпентан гидролизуеться значительно медленнее, чем горчичный газ.

b) Реакция с любой щелочью, например, Ca(OH)<sub>2</sub> может быть использована для нейтрализации горчичного газа, так как OH<sup>-</sup> более сильный нуклеофил в сравнении с H<sub>2</sub>O и HCl.



c) Возможная схема синтеза горчичного газа:



a) Схема реакции:

	A	→	B	+	C
t = 0	p <sub>0</sub>		0		0
t = T	p <sub>T</sub>		p <sub>0</sub> -p <sub>T</sub>		p <sub>0</sub> -p <sub>T</sub>
t = ∞	0		p <sub>0</sub>		p <sub>0</sub>

Общее давление равно:  $p = p_T + 2(p_0 - p_T) = 2p_0 - p_T$ , тогда  $p_T = 2p_0 - p$ ;  $2p_0 = 861,6$  Торр.

Если порядок реакции действительно равен 1, то  $\Delta \ln(p_T)/\Delta t = \text{const}$ .

t (с)	0	600	1260	2100
p <sub>T</sub>	430,8	369,7	313,6	251,9
ln(p <sub>T</sub> )	6,066	5,913	5,748	5,529
Δln(p <sub>T</sub> )		0,153	0,318	0,537
Δln(p <sub>T</sub> )/Δt		2,55·10 <sup>-4</sup>	2,52·10 <sup>-4</sup>	2,56·10 <sup>-4</sup>

Тот факт, что  $\Delta \ln(p_T)/\Delta t$  действительно постоянная величина показывает, что порядок реакции равен 1.

b) Константа скорости реакции равна  $k = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{p_0}{p_T} = \frac{\Delta \ln(p_T)}{\Delta t}$ .

Значения k полученные по данным эксперимента были приведены в таблице выше. Среднее значение k равно  $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

c)  $k_2 = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,6931}{9,5 \cdot 60 \text{ с}} = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

$$E_a = R \ln \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \ln \frac{1,22 \cdot 10^{-3}}{2,54 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{571,1 \text{ К} \cdot 593,7 \text{ К}}{593,7 \text{ К} - 571,1 \text{ К}} = 196 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

6.

a) Так как одной формы должно быть больше другой в десять раз, то  $[\text{HInd}^{2-}]/[\text{H}_2\text{Ind}^-] = 10$ . Тогда  $[\text{H}^+] = K_1 \cdot [\text{H}_2\text{Ind}^-]/[\text{HInd}^{2-}] = K_1/10 = 5,0 \cdot 10^{-8}$  и pH = 7,3. Это минимальное значение pH, при котором *эриохром черный Т* может быть использован в комплексометрии.

b) Синий цвет наблюдается при условии  $0,10 \leq [\text{MeInd}^-]/[\text{HInd}^{2-}] \leq 10$ . Концентрацию ионов металла можно выразить через  $K_2$  и  $K_f$ :

$$K_2 \cdot K_f = \frac{[\text{MeInd}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HInd}^{2-}] \cdot [\text{Me}^{2+}]} \Rightarrow [\text{Me}^{2+}] = \frac{[\text{MeInd}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HInd}^{2-}] \cdot K_2 \cdot K_f}$$

При условии, что pH = 10,0;  $K_2 = 2,8 \cdot 10^{-12}$ ,  $K_f = 1,0 \cdot 10^7$  для  $\text{Mg}^{2+}$  и  $2,58 \cdot 10^5$  для  $\text{Ca}^{2+}$ , границы перехода для *эриохрома черного Т* при титровании ионов магния равны  $3,6 \cdot 10^{-5} - 3,6 \cdot 10^{-7}$  и при титровании ионов кальция –  $1,9 \cdot 10^{-3} - 1,9 \cdot 10^{-5}$ .

c) В точке эквивалентности концентрация комплекса  $C_Y = 25,00 \text{ мл} / (50,00 \text{ мл} + 25,00 \text{ мл}) \cdot 0,0100 \text{ М} = 0,00333 \text{ М}$ . Концентрация ионов металла равна концентрации свободного EDTA ( $C_T$ ). Следовательно,  $[\text{Me}^{2+}] = C_T$ ,  $[\text{MeY}^{2-}] = C_Y - C_T = 0,00333 \text{ М} - [\text{Me}^{2+}]$ .

$$K_{\text{MgY}^{2-}} = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}] \cdot C_T} = \frac{C_Y - [\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}]^2} \Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] \approx \sqrt{\frac{C_Y}{K_{\text{MgY}^{2-}}}} = \sqrt{\frac{0,00333 \text{ М}}{1,72 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1}}} = 4,40 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

$$K_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot C_T} = \frac{C_Y - [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]^2} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] \approx \sqrt{\frac{C_Y}{K_{\text{CaY}^{2-}}}} = \sqrt{\frac{0,00333 \text{ М}}{1,75 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1}}} = 4,36 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

В случае обоих металлов, реакция будет считаться завершенной (пункт b)) еще до достижения точки эквивалентности (пункт c)).