

# Решения задач X Балтийской олимпиады по химии

**20-22 апреля 2002 г., Паланга**

$$1. \quad M(\mathbf{A})_{\mathbf{B}} = \frac{y}{x} \cdot \frac{0,300 \text{ г}}{1,06 - 0,300 \text{ г}} \cdot 35,5 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{A})_{\mathbf{B}} = \frac{5}{1} \cdot \frac{0,300}{1,06 - 0,300} \cdot 35,5 = 70,0 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{A})_{\mathbf{F}} = \frac{w}{z} \cdot \frac{0,300 \text{ г}}{0,403 - 0,300 \text{ г}} \cdot 16,0 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{A})_{\mathbf{F}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{0,300}{0,403 - 0,300} \cdot 16,0 = 69,9 \text{ г/моль}$$

соединение **B** – хлорид,  $\mathbf{A}_x\mathbf{Cl}_y$

соединение **F** – оксид,  $\mathbf{A}_z\mathbf{O}_w$

элемент **A** – галлий, Ga.

a) **A** – Ga, галлий;

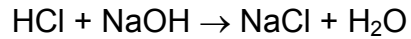
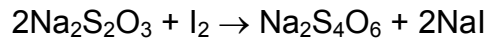
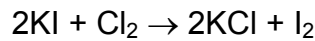
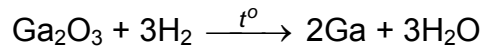
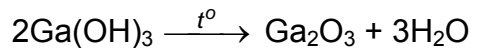
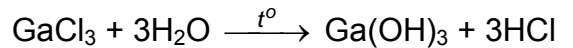
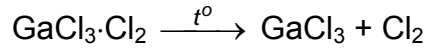
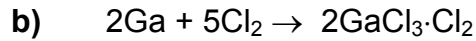
**B** –  $\text{GaCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$  – хлорид галлия (V);

**C** –  $\text{GaCl}_3$ , хлорид галлия;

**D** –  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , гидроксид галлия;

**E** – водный раствор HCl;

**F** –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , оксид галлия.



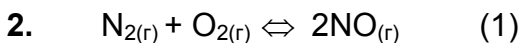
c)  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{2}{1} \cdot \frac{0,300 \text{ г}}{69,7 \text{ г/моль}} \cdot \frac{1}{0,120 \text{ М}} = 0,717 \text{ дм}^3 = \mathbf{71,7 \text{ мл}}$

для титрования понадобится 71,7 мл раствора тиофульфата натрия.

d)  $V(\text{NaOH}) = \frac{3}{1} \cdot \frac{0,300 \text{ г}}{69,7 \text{ г/моль}} \cdot \frac{1}{0,100 \text{ М}} \cdot \frac{20 \text{ мл}}{150 \text{ мл}} = 0,0172 \text{ дм}^3 = \mathbf{17,2 \text{ мл}}$

для титрования 20 мл раствора **E** понадобится 17,2 мл гидроксида натрия.

e) Азот играет роль инертного переносчика – в токе азота хлор попадает в раствор иодида натрия. Вместо азота можно использовать любой другой инертный газ.



a)  $\Delta H_{\text{r},298}^0 = 2 \Delta H_{\text{f},298}^0 = \mathbf{182,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}} \quad \Delta G_{\text{r},298}^0 = 2 \Delta G_{\text{f},298}^0 = \mathbf{175,16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$

$$\Delta S_{\text{r},298}^0 = (\Delta H_{\text{r},298}^0 - \Delta G_{\text{r},298}^0) \cdot \frac{1}{T} = \mathbf{24,62 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$$

Реакция невозможна потому что  $\Delta G_{\text{r},298}^0$  имеет положительное значение.

b)  $\Delta G_{\text{r}}^0 = \Delta H_{\text{r}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{r}}^0 \Rightarrow \Delta G_{\text{r}}^0 = 182500 - 24,62 \cdot T$

c)  $K = \frac{p^2(\text{NO})}{p(\text{O}_2) \cdot p(\text{N}_2)} = \frac{(10^{-3})^2}{0,78 \cdot 0,21} = 6,1 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \Delta G_{\text{r}}^0 = -8,314 \cdot T \cdot \ln(6,1 \cdot 10^{-6}) = 99,82 \cdot T$

$$\Delta G_{\text{r}}^0 = 182500 - 24,62 \cdot T = 99,82 \cdot T \Rightarrow T = \mathbf{1468 \text{ К}}$$

d)  $v = \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{NOBr}]; \quad \frac{v_1}{v_{-1}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{NOBr}]}{[\text{NOBr}]}$

$$v = k_2 \cdot \frac{v_1}{v_{-1}} \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{NOBr}] = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}] = k' \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}]$$

3.

a) Так как в первом и втором экспериментах скорость реакции почти не изменилась с изменением концентрации, можно заключить, что была достигнута максимальная скорость реакции. Следовательно  $V_{\max} = 75 \text{ } \mu\text{M/моль}$ . Тогда константу  $K_m$  можно рассчитать по данным экспериментов 1 и 3 (разница скоростей экспериментов слишком мала для расчета):

$$v_0 = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \Rightarrow 60 = \frac{75 \cdot 10^{-4}}{K_m + 10^{-4}} \Rightarrow K_m = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

b) 
$$v_0 = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} = \frac{75 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-5} + 2,5 \cdot 10^{-5}} = 37,5 \cdot \mu\text{M} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$$v_0 = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} = \frac{75 \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-5}} = 50 \cdot \mu\text{M} \cdot \text{мин}^{-1}$$

c) 
$$v_0 = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} = \frac{75 \cdot 0,02}{2,5 \cdot 10^{-5} + 0,02} \approx V_{\max} = 75 \cdot \mu\text{M} \cdot \text{мин}^{-1}$$

так как  $[S] \gg K_m$ ,  $v_0 = V_{\max} = 75 \text{ } \mu\text{M/моль}$

d)  $V_{\max} = k_{\text{кат}} \cdot [E]_0$ . С увеличением концентрации энзима в два раза,  $V_{\max}$  увеличится в два раза. Скорость увеличится в два раза.  $v_{0(\text{новая})} = 2 \cdot v_0 = 120 \text{ } \mu\text{M/моль}$ .

e) так как  $[S] \gg K_m$ , порядок реакции равен 0.

$$V = [P] / t \Rightarrow [P] = V_{\max} \cdot t = 75 \text{ } \mu\text{M/моль} \cdot 3 \text{ мин} = 225 \text{ } \mu\text{M} = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

4.

a) Изменение окраски раствора тиоционата калия при добавлении раствора **X** обнаруживает наличие ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Появление коричневого кольца указывает на наличие нитрат ионов в образце **X**. Коричневое кольцо содержит комплексный катион – пентаакванитро железа (II) – который образуется, когда нитрат восстанавливается до оксида азота (II):  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ .

b) i) реакций стандартизации **A**:  $2\text{Ce}^{4+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{CO}_2$

В 1935 году Карл Фишер работал над созданием метода определения содержания воды в исследуемых образцах. Он открыл реагент, представляющий собой эквимольную смесь  $\text{I}_2$  и  $\text{SO}_2$  реагирующую с водой согласно реакции:  $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HI} + \text{SO}_3$ .

ii) реакций стандартизации **B**:  $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HI} + \text{SO}_3$

c) i) До титрования с использованием титранта А, катионы железа (2+) были восстановлены  $\text{TiCl}_3$ :  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ . Затем раствор содержащий ионы железа (3+) был оттитрован раствором сульфата церия (IV):  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ . При этом окраска раствора в присутствии ферроинового индикатора изменилась с голубой на красную. ii) см. **b)**

d) 
$$c(\text{Ce}^{4+}) = \frac{2}{1} \cdot \frac{0,189 \text{ г}}{126 \text{ г/моль}} \cdot \frac{1}{0,0280 \text{ дм}^3} = 0,107 \text{ M}$$

$$n(\text{Fe})_{\text{на } 1 \text{ г X}} = 0,0230 \text{ дм}^3 \cdot 0,107 \text{ M} : 1,00 \text{ г} = 2,46 \text{ ммоль}$$

$$c(\text{I}_2/\text{SO}_2) = \frac{4}{1} \cdot \frac{0,100 \text{ г}}{294,1 \text{ г/моль}} \cdot \frac{1}{0,00340 \text{ дм}^3} = 0,400 \text{ M}$$

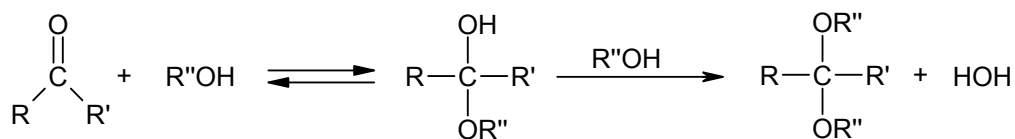
$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{на } 1 \text{ г X}} = 0,00850 \text{ дм}^3 \cdot 0,400 \text{ M} : 0,150 \text{ г} = 22,67 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{Fe}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2,46 : 24,67 \approx 1 : 9; \quad M(\text{X}) = 1,00 \text{ г} / (2,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) = 406 \text{ г/моль}$$

На основании имеющихся данных можно заключить, что формула **X** –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

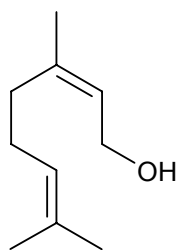
e) i) Титрование Фишера в основном применяется для прямого и обратного титрометрического определения воды в химических соединениях, нефти, лаках, красках, пищевых продуктах, лекарственных средствах и др. В широко распространенном кулонометрическом варианте титрование осуществляется электрогенерированным иодом в растворе иодид-ионов, SO<sub>2</sub>, пиридина и метанола.

ii) Нет, потому что карбонильная группа C=O альдегидов и кетонов реагирует с метанолом образуя ацетали или кетали, и при этом образуется вода.

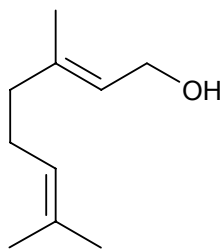


5. (Z)-3,7-диметилокта-2,6-диен-1-ол (E)-3,7-диметилокта-2,6-диен-1-ол

a)



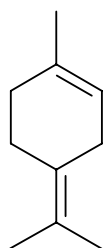
нерол



гераниол

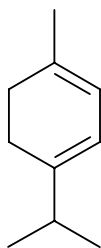
Нерол имеет Z-конфигурацию у двойной связи в позиции 2, поэтому атомы вступающие в реакцию находятся ближе и реакция протекает быстрее.

b)



терпинолен

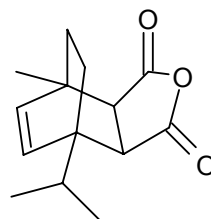
c)



α-терпинен

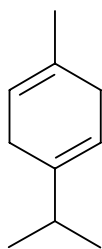
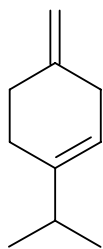
1-метил-4-(1-метилэтил)циклогекса-1,3-диен

d)

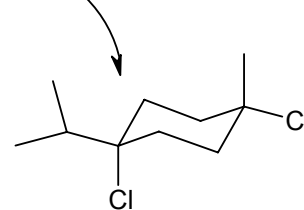
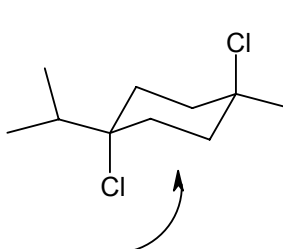


цис-1,4-дихлор-1-метил-4-(1-метилэтил)циклогексан

e)



f)



цис-1,4-дихлор-1-метил-4-(1-метилэтил)циклогексан

6. Число диастереомеров в этой молекуле равно  $2^8 = 256$ .

a) b)

