

Решения задач VIII Балтийской олимпиады по химии

3 - 5 мая 2000 г., Рига

1. Вещество **X** – тиокарбонат хрома ($\text{Cr}_2(\text{CS}_3)_3$).

a) Газ с плотностью по воздуху – это CO_2 . Растворившийся в хлороводородной кислоте осадок – CaCO_3 . Его масса равна 1,488 г ($7,551 \cdot 0,1970$), $n(\text{CaCO}_3) = 0,01486$ моль = $n(\text{C})$. Масса углерода равна 0,1785 г ($0,01486 \cdot 12,01$).

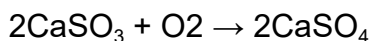
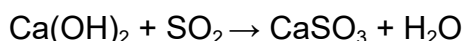
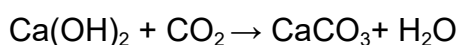
Увеличение массы осадка можно объяснить образованием сульфата кальция. Разница масс 0,713 г ($7,551 - 6,838$) равна массе прореагировавшего кислорода. Количество кислорода равно $n(\text{O}_2) = 0,04456$ моль = $n(\text{S})$. Масса серы равна 1,428 г ($0,04456 \cdot 32,06$).

Зеленое твердое соединение с очень высокой температурой плавления по всей видимости оксид хрома. Масса хрома в оксиде равна 0,514 г ($2,12 - 1,428 - 0,1785$), масса кислорода равна разности $0,752 - 0,514 = 0,238$ г. Оксид хрома – Cr_2O_3 . $n(\text{Cr}) = 0,00988$ моль.

$$n(\text{Cr}) : n(\text{C}) : n(\text{S}) = 0,00988 : 0,01486 : 0,04456 = 2 : 3 : 9$$

Вещество **X** – тиокарбонат хрома ($\text{Cr}_2(\text{CS}_3)_3$).

b) $2\text{Cr}_2(\text{CS}_3)_3 + 27\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 + 18\text{SO}_2$



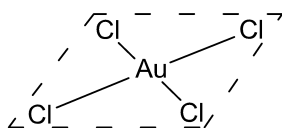
c) Соединение **X** зеленого цвета.

2. Сильная кислота **B** содержит металл **A**. Так как она была получена в реакции **A** с хлором, очевидно, что **B** – комплексная кислота, в которой хлорид ионы являются единственными лигандами. Молярную массу металла **A** можно вычислить исходя из молярной массы кислоты **B**, учитывая, что молекула **B** состоит из атомов хлора, водорода, металла **A** и, возможно, содержит молекулы воды.

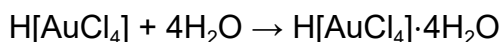
Кислота **B** – $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; **A** – Au; все необходимые вычисления приведены в таблице.

Формула кислоты	$n(\text{B})$ моль	$M(\text{B})$ г/моль	$N(\text{A})$	$n(\text{A})$ моль	$M(\text{A})$ г/моль	A	Молекулярная формула B	Примечание
HX	$5,076 \cdot 10^{-5}$	412,4	1	$5,076 \cdot 10^{-5}$	197,0	Au	$\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Формула B удовлетворяет условию
HX	$5,076 \cdot 10^{-5}$	412,4	2	$1,015 \cdot 10^{-4}$	98,50	Tc	$\text{H}[\text{Tc}_2\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Такой кислоты не существует
HX	$5,076 \cdot 10^{-5}$	412,4	3	$1,523 \cdot 10^{-4}$	65,67	Zn	$\text{H}[\text{Zn}_3\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Такой кислоты не существует
HX	$5,076 \cdot 10^{-5}$	412,4	4	$2,030 \cdot 10^{-5}$	49,25	-	-	Такого металла не существует
H_2X	$2,538 \cdot 10^{-5}$	824,8	-	-	-	-	-	Такого комплекса не существует

a) Ион $[\text{AuCl}_4]^-$ имеет форму плоского квадрата. Этот факт объясняется тем, что Au^{3+} обладает очень большим ионным радиусом и, благодаря этому, хлорид ионы могут образовывать связи с Au^{3+} под прямыми углами.



b) $2\text{Au} + 5\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}[\text{AuCl}_4] + 2\text{HClO}$



Для восстановления кислоты **В** подходит лучше всего такой восстановитель, который в результате реакции не образует электролитов. Электролиты разрушают образующуюся соль **В** – именно поэтому прибавление любой соли вызывает постепенное изменение цвета.



с) В присутствии хлорид ионов значительная часть ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ гидролизуется.

$$K = \frac{[\text{AuCl}_3(\text{OH})^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AuCl}_4^-]}$$

$$[\text{AuCl}_3(\text{OH})^-] = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{AuCl}_3(\text{OH})^-] + c(\text{NaCl}) = 10^{-\text{pH}} + c(\text{NaCl})$$

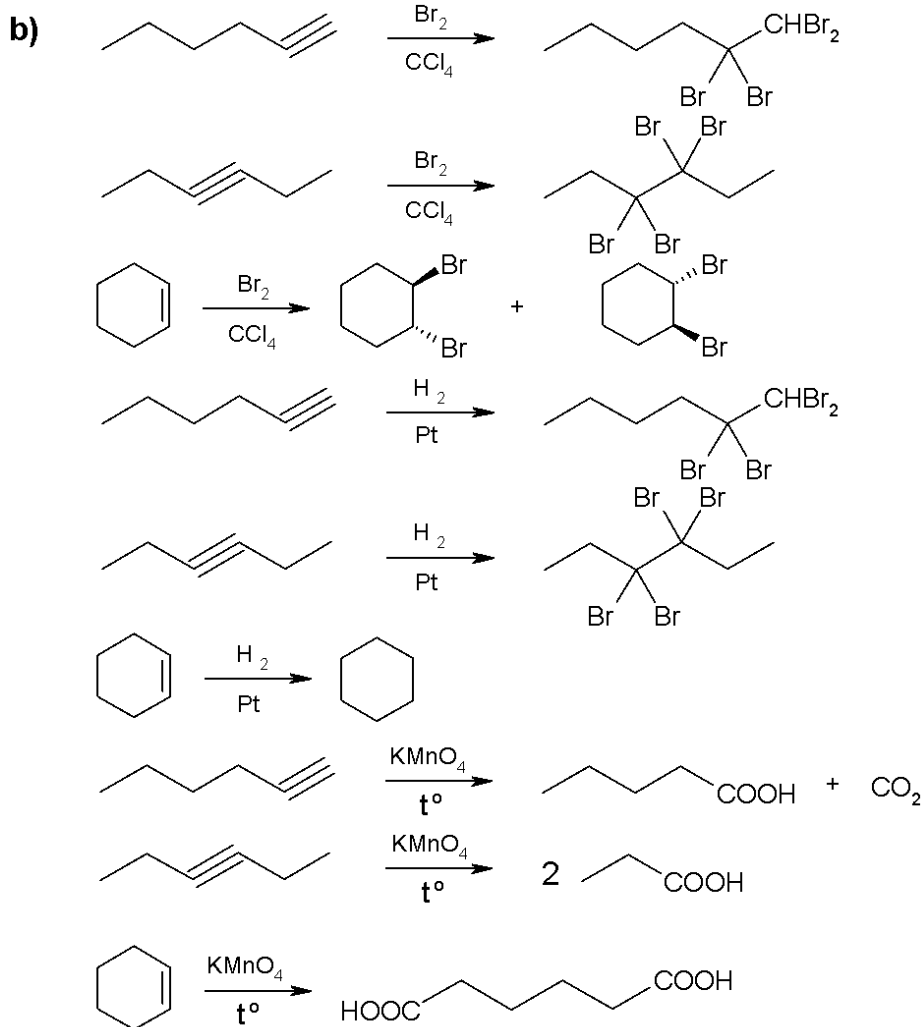
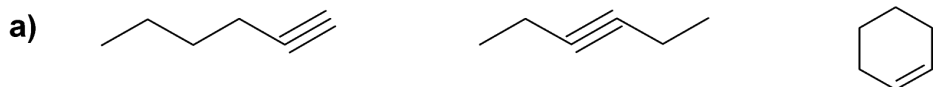
$$[\text{AuCl}_4^-] = c(\text{B}) - [\text{AuCl}_3(\text{OH})^-] = c(\text{B}) - 10^{-\text{pH}}$$

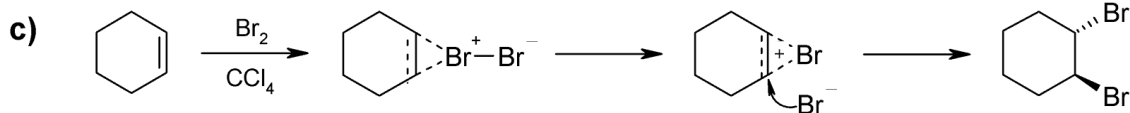
$$K = \frac{(10^{-\text{pH}})^2 \cdot (10^{-\text{pH}} + c(\text{NaCl}))}{(c(\text{B}) - 10^{-\text{pH}})} = \frac{(10^{-3,57})^2 \cdot (10^{-3,57} + 10,0 \cdot 10^{-3})}{(1,00 \cdot 10^{-3} - 10^{-3,57})} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$$

3. **A** – 1-гексин

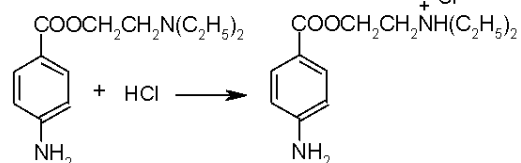
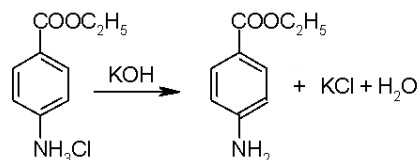
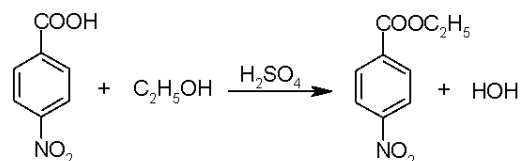
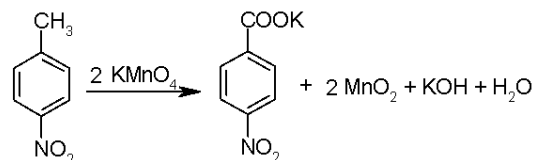
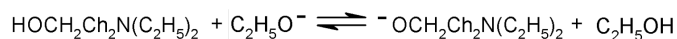
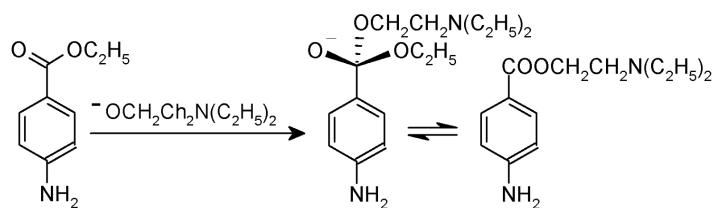
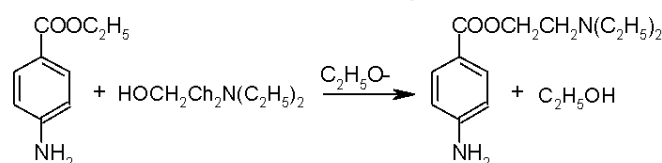
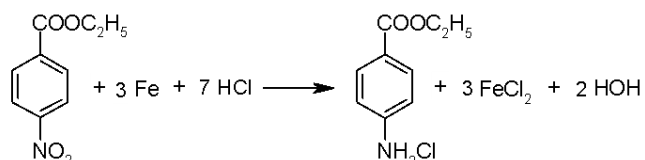
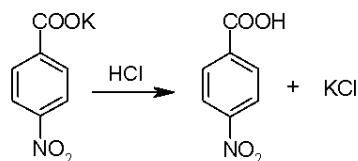
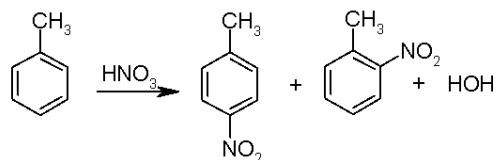
B – 3-гексин

C – циклогексен

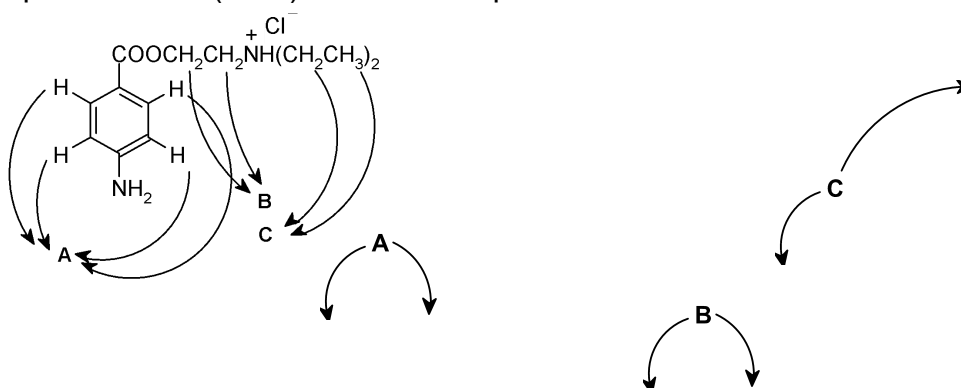


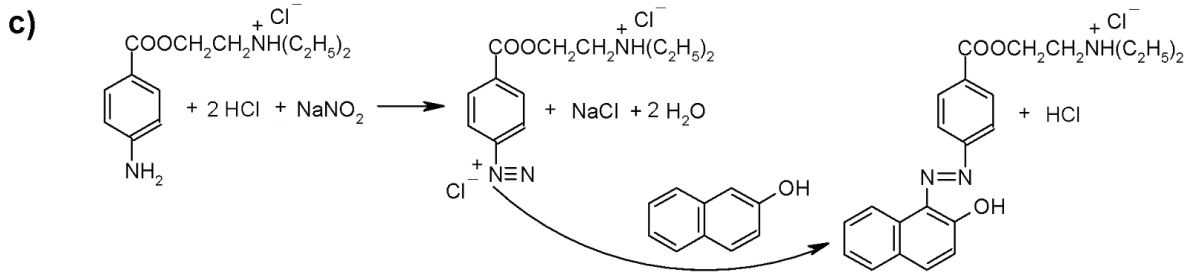


4. уравнения реакций:



b) В ИК-спектре новокаина основными линии находятся в регионе 3200-3400 cm^{-1} (N-H) и примерно при 1700 cm^{-1} (C=O). ЯМР-спектр новокаина:





5.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{pH_2}}$$

a) $0,10 \text{ M HCl} \Rightarrow [H^+] = 0,10 \text{ M}$
 $E_1 = 0,0252 \cdot \ln(0,10) = -0,058 \text{ B}$

$0,10 \text{ M CH}_3\text{COOH} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $E_2 = 0,0252 \cdot \ln(1,32 \cdot 10^{-3}) = -0,167 \text{ B}$
ЭДС = -0,058 B + 0,167 B = 0,109 B

b) $0,025 \text{ M HCl} \Rightarrow [H^+] = 0,025 \text{ M}$
 $E_1 = 0,0252 \cdot \ln(0,025) = -0,093 \text{ B}$

$0,025 \text{ M CH}_3\text{COOH}$
 $0,0375 \text{ M CH}_3\text{COONa} \Rightarrow [H^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{кис}}}{c_{\text{соль}}} = 1,17 \cdot 10^{-5}$
 $E_2 = 0,0252 \cdot \ln(1,17 \cdot 10^{-5}) = -0,286 \text{ B}$
ЭДС = -0,093 B + 0,286 B = 0,193 B

c) $0,010 \text{ M HCl} \Rightarrow [H^+] = 0,010 \text{ M}$
 $E_1 = 0,0252 \cdot \ln(0,010) = -0,116 \text{ B}$

$0,010 \text{ M CH}_3\text{COOH} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = 4,18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 $E_2 = 0,0252 \cdot \ln(4,18 \cdot 10^{-4}) = -0,196 \text{ B}$
ЭДС = -0,116 B + 0,196 B = 0,080 B

d) $E_2 = -0,150 \text{ B} - 0,058 \text{ B} = -0,208 \text{ B} = 0,0252 \cdot \ln[H^+] \Rightarrow [H^+] = 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{кис}}}{c_{\text{соль}}} = 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \frac{c_{\text{кис}}}{c_{\text{соль}}} = 14,8$$

при условии, что $n_{\text{соль}} + n_{\text{кис.}} = 0,010 \text{ моль}$, $n_{\text{соль}} = 0,010 \text{ моль} / (14,8) = 6,30 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$.

Ответ: нужно добавить **6,30 см³** раствора NaOH.

6. дефекты масс:

a) $\Delta m(1) = 89,907152 + 5,4857 \cdot 10^{-4} - 89,907738 = -3,743 \cdot 10^{-5} \text{ а.е.м.} = 6,216 \cdot 10^{-32} \text{ кг}$
 $\Delta m(2) = 89,904703 + 5,4857 \cdot 10^{-4} - 89,907152 = -1,900 \cdot 10^{-3} \text{ а.е.м.} = 3,156 \cdot 10^{-30} \text{ кг}$
 Суммарный дефект массы равен $3,218 \cdot 10^{-30} \text{ кг}$

Период полураспада $^{90}_{38}\text{Sr}$ равен 28,1 г.:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \ln 2 \cdot \frac{N}{v} = 0,6931 \cdot \frac{2,64 \cdot 10^{10}}{1238 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365} = 28,1 \text{ г}$$

Поскольку период полураспада $^{90}_{38}\text{Sr}$ намного больше периода полураспада $^{90}_{39}\text{Y}$, поэтому можно считать, что при распаде $^{90}_{38}\text{Sr}$ сразу образуется стабильный изотоп Zr. Поэтому в течении одного года при радиоактивном распаде $^{90}_{38}\text{Sr}$ выделится $4,25 \cdot 10^6 \text{ кДж}$.

$$Q = N \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \cdot \Delta m \cdot c^2 = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot (1 - e^{-0,0246}) \cdot 3,218 \cdot 10^{-30} \cdot (3,00 \cdot 10^8)^2$$

$$Q = 4,25 \cdot 10 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

b) $m(^{90}_{38}\text{Sr}) = (1 - e^{-0,0246}) \cdot 89,9 \text{ г/моль} = 2,18 \text{ г}$

$$m(\text{C}) = 4,25 \cdot 10^6 \text{ кДж} / (23000 \text{ кДж/кг}) = 185 \text{ кг} = 1,85 \cdot 10^5 \text{ г}$$

$$m(\text{C}) / m(^{90}_{38}\text{Sr}) = 1,85 \cdot 10^5 \text{ г} / (2,18 \text{ г}) = 8,5 \cdot 10^4$$