

Для Вашего удобства здесь
оставлены только

решения

4.1.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

По понижению температуры замерзания определяем молярную массу A :

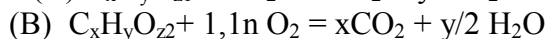
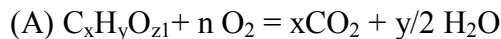
$$\Delta t_{\text{замерзания}} = 1,86 \times C_m$$

$$C_m = \frac{2}{M \cdot 0,098}$$

$$M(A) = \frac{2}{0,098} \cdot \frac{1,86}{\Delta t} = 150 \text{ г / моль}$$

Молекулы **A** и **B** содержат одинаковые количества углерода и водорода, так как образуются равные количества CO_2 и равные количества воды при их сгорании. Пусть их молекулярные формулы: **A** – $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{z_1}$, **B** – $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_{z_2}$, где x, y, z_1, z_2 – целые положительные числа.

Уравнения сгорания веществ **A** и **B**:



Число атомов кислорода в левой и правой части для каждого уравнения равны:

$$z_1 + 2n = 2x + y/2$$

$$z_2 + 2,2n = 2x + y/2.$$

Отсюда $z_1 - z_2 = 0,2n$ тоже целое число, т.е. n кратно 5.

Пусть $n=5$, тогда $z_1 - z_2 = 1$, соединение **B** содержит на 1 атом кислорода меньше. Молярная масса соединения **B** должна быть $150 - 16 = 134$ г/моль.

Из условий представленных выше:

$$z_1 = 2x + y/2 - 10$$

$$M(A) = 12x + y + 16z_1 = 44x + 9y - 160.$$

$$44x + 9y - 160 = 150, \text{ где } x \text{ и } y \text{ – целые положительные.}$$

$$y = (310 - 44x)/9 \geq 1$$

$$x \leq 6,8.$$

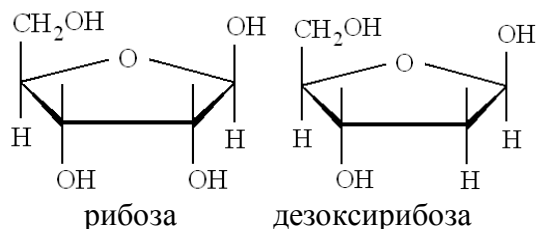
Подбором получаем единственное решение $x=5, y=10$.

Тогда $z_1 = 2x + y/2 - 10 = 5$. Формула **A** – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$

Формула **B** – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$

Предполагая $n=10$, получаем $z_1 = 2x + y/2 - 20$ и уравнение $44x + 9y - 320 = 150$, которое не имеет решения при условии, что x и y целые положительные.

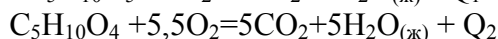
A и **B** – моносахариды. Наибольшее биологическое значение имеют D-рибоза и D-дезоксирибоза. Циклические формы β -D-рибозы и β -D-дезоксирибозы (фрагменты) входят в состав нуклеиновых кислот.



Понижение температуры замерзания для 3%-ного водного раствора дезоксирибозы

$$\Delta t = 1,86 \cdot \frac{3}{M \cdot 0,097} = 1,86 \cdot \frac{3}{134 \cdot 0,097} = 0,429, \text{ температура замерзания } -0,429^\circ\text{C}.$$

Уравнения реакций сгорания



$$Q_1 = 47 \text{ кДж} \cdot \frac{150 \text{ г / моль}}{3 \text{ г}} = 2350 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_2 = 50,6 \text{ кДж} \cdot \frac{134 \text{ г / моль}}{2,68 \text{ г}} = 2530 \text{ кДж / моль}$$

По закону Гесса:

$$Q_1 = 5 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 5 \cdot Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)$$

$$Q_2 = 5 \cdot Q_{обр}(CO_2) + 5 \cdot Q_{обр}(H_2O) - Q_{обр}(C_5H_{10}O_4)$$

где $Q_{обр}$ – теплота образования соединений, т.е. тепловой эффект, сопровождающий образование 1 моль соединения из простых веществ. Отсюда:

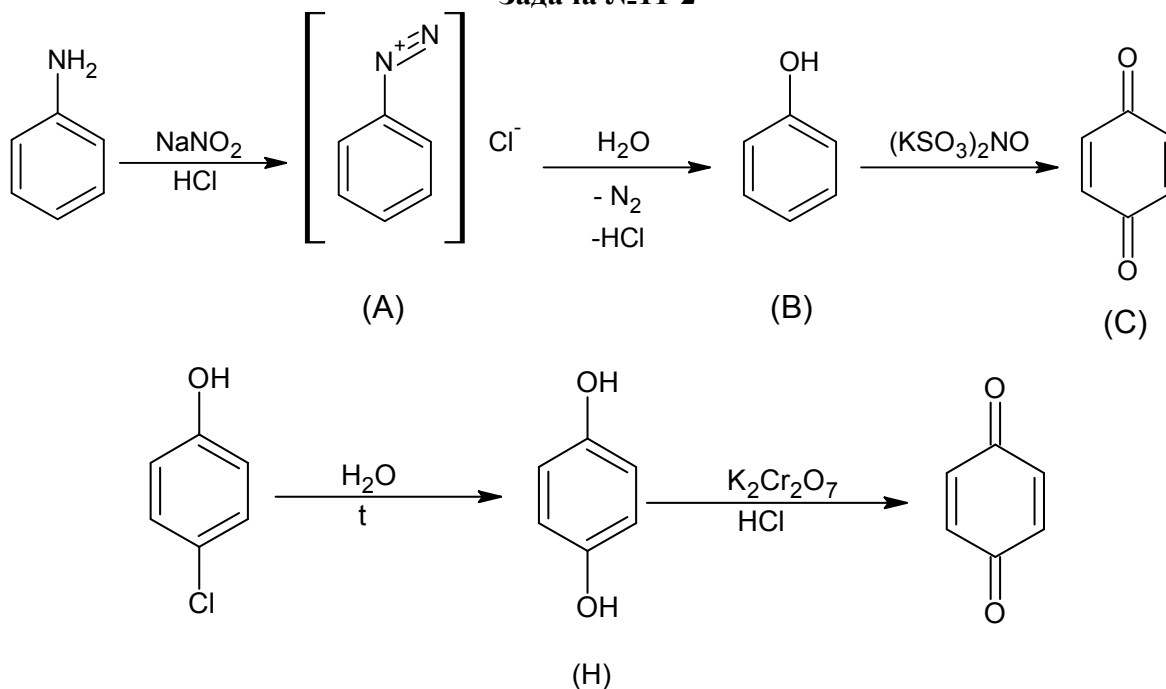
$$Q_{обр}(C_5H_{10}O_5) = 5 \cdot Q_{обр}(CO_2) + 5 \cdot Q_{обр}(H_2O) - Q_1 = 5 \cdot 393,5 + 5 \cdot 285,8 - 2350 = 1046,5 \text{ кДж/ моль}$$

$$Q_{обр}(C_5H_{10}O_4) = 5 \cdot Q_{обр}(CO_2) + 5 \cdot Q_{обр}(H_2O) - Q_2 = 5 \cdot 393,5 + 5 \cdot 285,8 - 2530 = 866,5 \text{ кДж/ моль}$$

Разбалловка

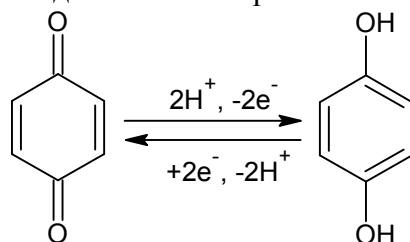
Расчет молекулярной массы А	3 б.
Определение брутто-формул А и В	2x1 б. = 2 б.
Написание структурных формул А и В	2x0,5 б. = 1 б.
Расчет температуры замерзания 3% раствора дезоксирибозы	1 б.
Расчет теплоты реакций сгорания изомеров А и В	2x0,5 б. = 1 б.
Расчет теплоты образования А и В из простых веществ	2x1 б. = 2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-2

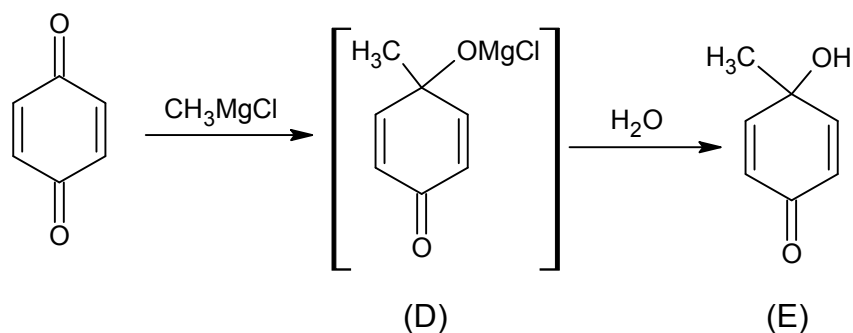


Соединение С – пара-бензохинон.

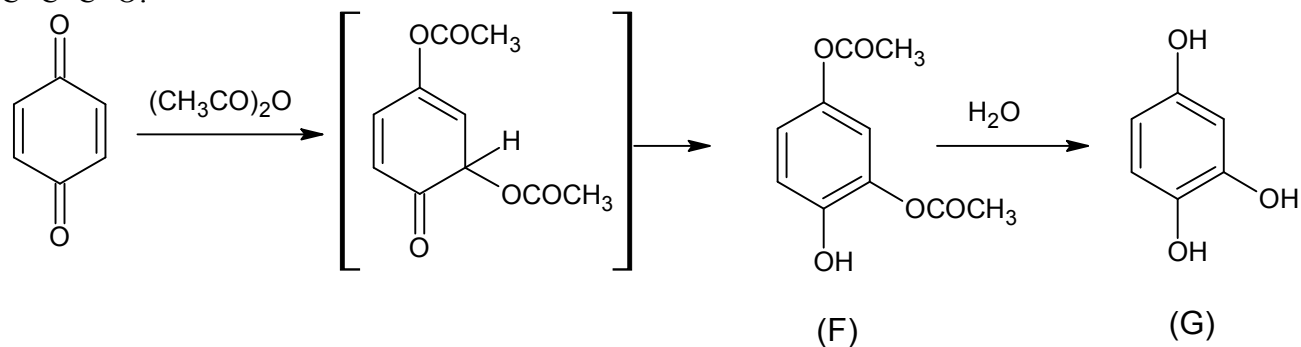
Обратимый окислительно-восстановительный процесс связывает пара-гидрохинон и п-бензохинон, а веществом Х очевидно является протон:



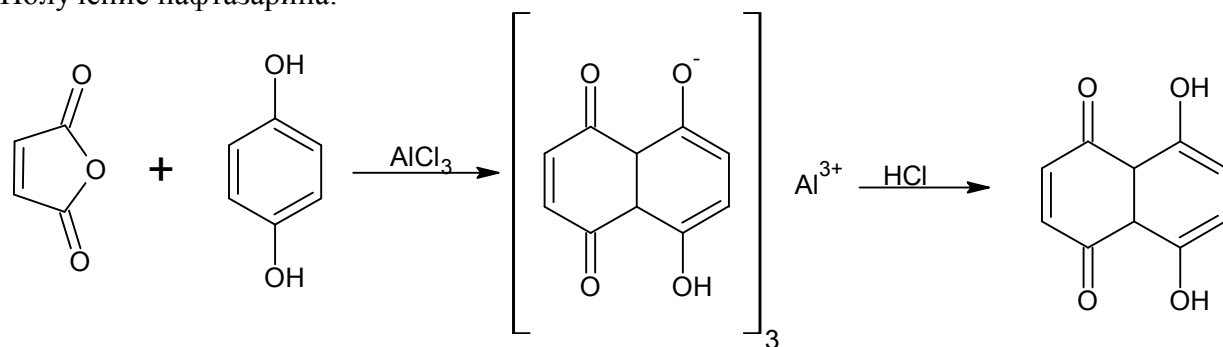
В реакциях нуклеофильного замещения п-бензохинон проявляет себя как типичное карбонильное соединение:



В реакции с уксусным ангидридом происходит присоединение по сопряженной системе C=C-C=O:



Получение нафтазарина:



Разбалловка

Определение структуры вещества С	2 б.
Написание уравнений реакций получения соединений А, В, С (2 уравнения), Н	5x0,5 б.=2,5 б.
Написание схемы окислительно-восстановительного процесса	1 б.
Определение X	0,5 б.
Написание уравнений получения D, E, F, G	4x0,5 б. = 2 б.
Уравнения реакций получения нафтазарина	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-3

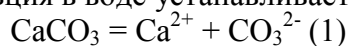
$IP(Ag_2SO_4) = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}] = (2x)^2 \cdot x = 4x^3 = 1,6 \cdot 10^{-5}$,
где x – концентрация Ag_2SO_4 в растворе (моль/л)

$$x^3 = 0,4 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$C(Ag_2SO_4) = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 312 = 4,99 \text{ г/л}$$

При растворении карбоната кальция в воде устанавливается равновесие:



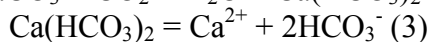
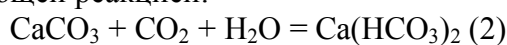
$$PP = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = [Ca^{2+}]^2$$

$$[Ca^{2+}] = C_{ЭДТА} \cdot V_{ЭДТА} \cdot 10^{-2}$$

Рассчитываем, $[Ca^{2+}] = 0,00498 \cdot 1,4 \cdot 0,01 = 6,97 \cdot 10^{-5}$ моль/л

$$PP = (6,97 \cdot 10^{-5})^2 = 4,86 \cdot 10^{-9}$$

Наличие в воде углекислого газа приведет к увеличению растворимости карбоната кальция в связи с протекающей реакцией:



$$[Ca^{2+}] = C_{Ca}(CaCO_3) + C_{Ca}(Ca(HCO_3)_2) = C_{ЭДТА} \cdot V_{ЭДТА} \cdot 10^{-2}$$

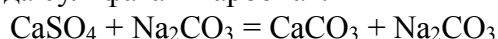
Из уравнения реакции (2) видим, что

$$[CO_2] = C_{Ca}(Ca(HCO_3)_2) = [Ca^{2+}] - C_{Ca}(CaCO_3)$$

$C_{Ca}(CaCO_3)$ мы знаем из первого пункта, поэтому можем найти концентрацию растворенного углекислого газа:

$$[CO_2] = 0,00498 \cdot 2,6 \cdot 0,01 - 6,97 \cdot 10^{-5} = 5,98 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Запишем уравнение перевода сульфата в карбонат:



Запишем выражение для PP сульфата кальция:

$$PP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 9,1 \cdot 10^{-6}$$

Очевидно, что осаждение карбоната кальция будет происходить при следующем условии:

$$PP_{CaCO_3} < [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$[Ca^{2+}] > PP_{CaCO_3} / [CO_3^{2-}]$$

Концентрация катионов кальция определяется растворимостью сульфата:

$$[Ca^{2+}] = PP_{CaSO_4} / [SO_4^{2-}]$$

В соответствии с последним условием получим:

$$PP_{CaSO_4} / [SO_4^{2-}] > PP_{CaCO_3} / [CO_3^{2-}]$$

$$[CO_3^{2-}] / [SO_4^{2-}] > PP_{CaCO_3} / PP_{CaSO_4} > 5,3 \cdot 10^{-4}$$

$$[CO_3^{2-}] > 5,3 \cdot 10^{-4} [SO_4^{2-}]$$

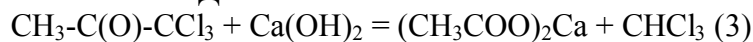
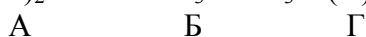
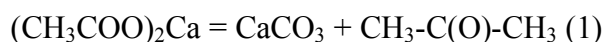
Реакция перевода сульфата кальция в карбонат протекает очень легко, даже при избытке сульфат-ионов более чем в 1000 раз равновесие смещено в сторону образования карбоната кальция.

Образование карстовых пещер связано с растворением известняков (карбонат кальция) и гипса (сульфат кальция) действием природной воды, содержащей растворенный CO_2 .

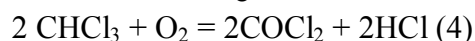
Разбалловка

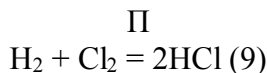
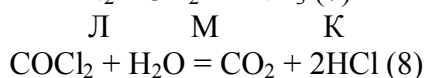
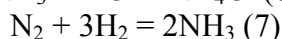
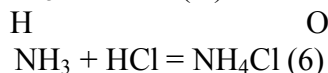
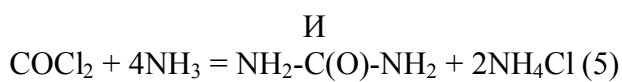
Определение растворимости Ag_2SO_4 в воде	2 б.
Определение произведения растворимости $CaCO_3$	2 б.
Написание уравнений отвечающих равновесию карбоната кальция и углекислого газа	1 б.
Расчет концентрации растворенного углекислого газа в воде	2 б.
Доказательство возможности превращения $CaSO_4$ в $CaCO_3$	2 б.
Определение связи между пещерами и растворением минералов	1 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>10 б.</i>

Задача №11-4



З





А – ацетат кальция

Г – ацетон (пропанон)

Е – хлороводород

К – аммиак

Н – мочеви́на

Б – карбонат кальция

Д – хлор

З – хлороформ

Л – азот

О – хлорид аммония

В – угольная кислота

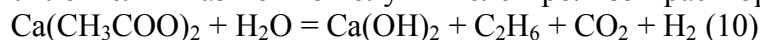
Ж – 1,1,1-трихлорпропанон

И – фосген

М – водород

П – углекислый газ

Углекислый газ можно получить электролизом раствора ацетата кальция:



Разбалловка

Определение веществ А – П	15x0,25 б. = 3,75 б.
Название веществ А – П	15x0,25 б. = 3,75 б.
Написание уравнений реакций (1) – (10)	10x0,25 б. = 2,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-5

Равновесие в сосуде устанавливается через 15 минут. Рассчитаем равновесные концентрации веществ в сосуде:

$$[\text{COCl}_2] = 0,20/2 = 0,10 \text{ моль/л}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = (0,56 - 0,2)/2 = 0,18 \text{ моль/л}$$

Запишем выражение константы равновесия данной реакции:

$$K_p = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0,1}{0,18^2} = 3,08$$

Вычислим константу скорости реакции при 500°C:

$$k = \frac{1}{t} \frac{n(\text{COCl}_2)_t}{n(\text{CO})_0(n(\text{CO})_0 - n(\text{COCl}_2)_t)}$$

$n(\text{CO})_0$ – начальное количество монооксида углерода, моль;

$n(\text{COCl}_2)_t$ – количество образовавшегося фосгена в момент времени t , моль

t , мин	k , мин ⁻¹ моль ⁻¹
5	0,066
10	0,066
15	0,066
среднее	0,066

Постоянство константы скорости реакции свидетельствует о том, что это реакция второго порядка.

Используя уравнение Вант-Гоффа определим константу реакции при 520 °C:

$$k_2 = k_1 * 3^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 0,066 * 3^{\frac{793 - 773}{10}} = 0,594$$

После удаления фосгена реакционная смесь имеет

состав:

$$[\text{CO}] = 0,18 \text{ моль/л}, n(\text{CO}) = 0,36 \text{ моль}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,18 \text{ моль/л}, n(\text{Cl}_2) = 0,36 \text{ моль}$$

Запишем выражение для константы скорости реакции:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{n(\text{COCl}_2)_t}{n(\text{CO})_o (n(\text{CO})_o - n(\text{COCl}_2)_t)} = 0,594$$

$$n(\text{COCl}_2)_t = \frac{k_2 t n(\text{CO})_o^2}{1 + k_2 t n(\text{CO})_o}$$

Через 10 минут: $n(\text{COCl}_2) = 0,245$ моль, $[\text{COCl}_2] = 0,123$ моль/л
 $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,18 - 0,123 = 0,057$ моль/л

Вычисляем константу равновесия реакции при 520°C:

$$K_p = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0,123}{0,057^2} = 37,86$$

Константа скорости реакции увеличивается с ростом температуры, так как наблюдается увеличение скорости реакции. В первом приближении это можно объяснить увеличением скорости движения частиц и большей вероятностью их соударения.

Константа равновесия реакции увеличивается, это свидетельствует о том, что с ростом температуры равновесие смещается вправо. Чем больше значение константы равновесия, тем больше равновесная концентрация продуктов. Следовательно, равновесие смещено вправо (в сторону продуктов). Уменьшение константы равновесия свидетельствует об увеличении концентрации исходных веществ, по сравнению с продуктами, то есть смещению равновесия влево.

Подобное поведение константы равновесия характерно для эндотермических реакций.

Разбалловка

Вычисление константы равновесия при 500°C	2 б.
Расчет константы скорости реакции при 500°C*	1 б.
Заключение, что это реакция второго порядка	0,5 б.
Расчет константы скорости реакции при 520°C*	1 б.
Вычисление константы равновесия при 520°C	3 б.
Объяснение причины роста константы скорости реакции	1 б.
Объяснение причины увеличения константы равновесия	1 б.
Вывод, что реакция эндотермическая	0,5 б.
ИТОГО	10 б.

*Допускается расчет константы скорости реакции через концентрации веществ, в этом случае единица измерения k [мин⁻¹моль⁻¹л]