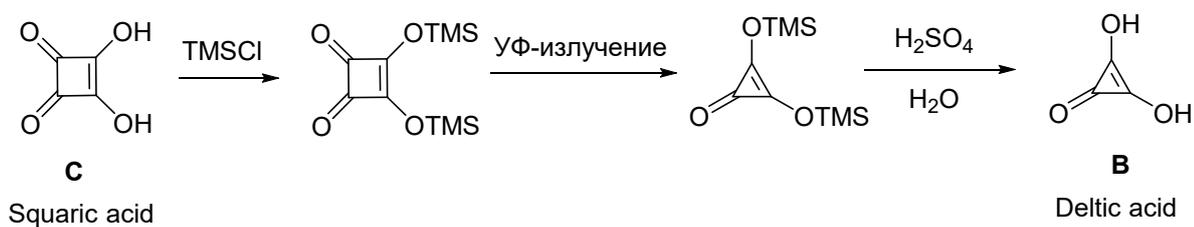
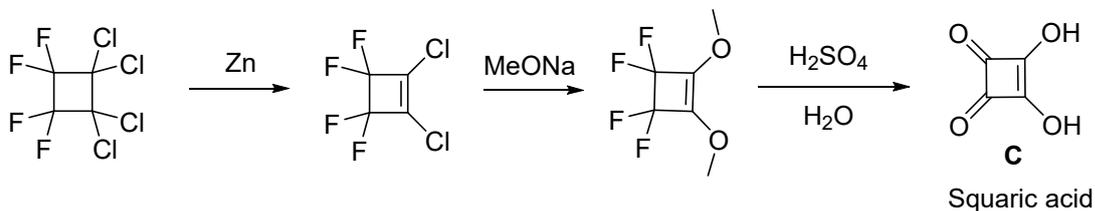


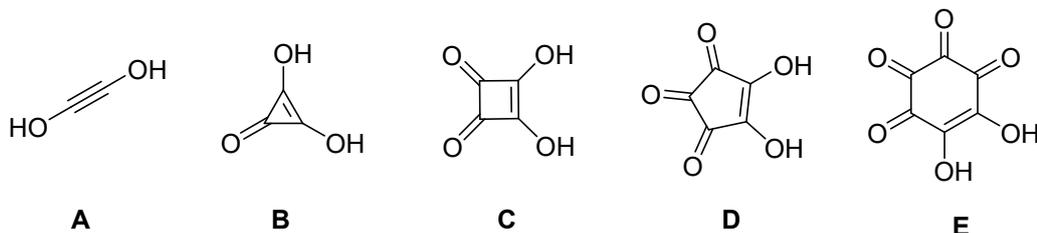
2.2.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

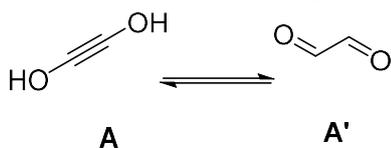
Решение:



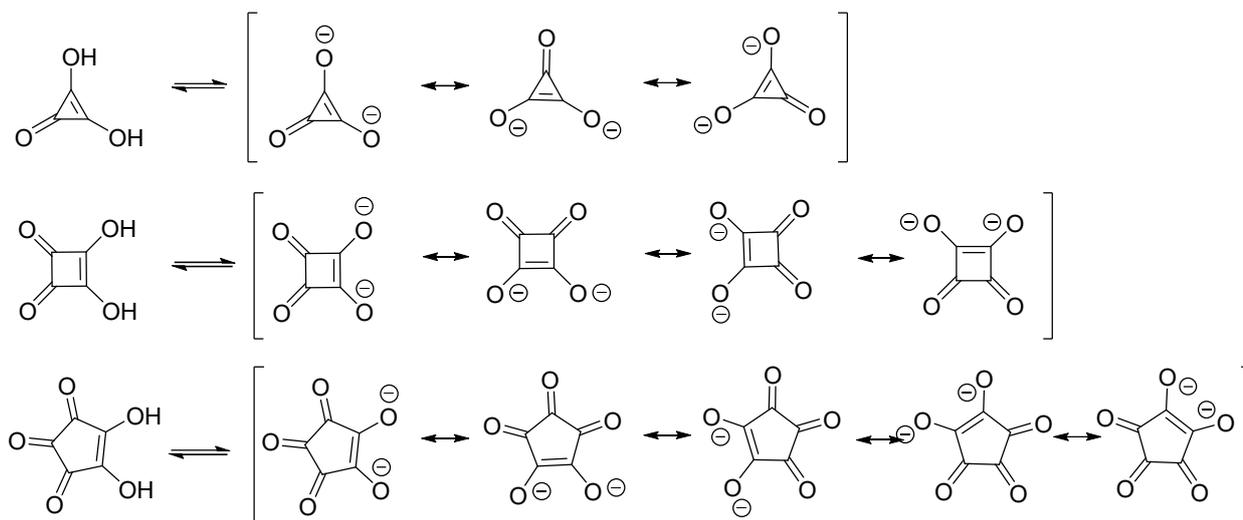
По известным массам молекулярных ионов и схожести строения можно предположить, что кислоты А-Е выглядят следующим образом:



Из-за явления таутомерии кислота А в жидкой фазе существует в виде глиоксаля.



Сильные кислотные свойства кислот В-Е обусловлены большой устойчивостью образующихся анионов, которая достигается большим количеством резонансных структур, анионы являются ароматическими.

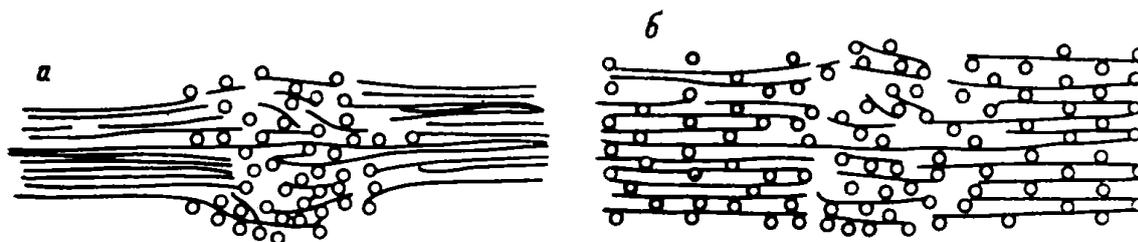


Разбалловка

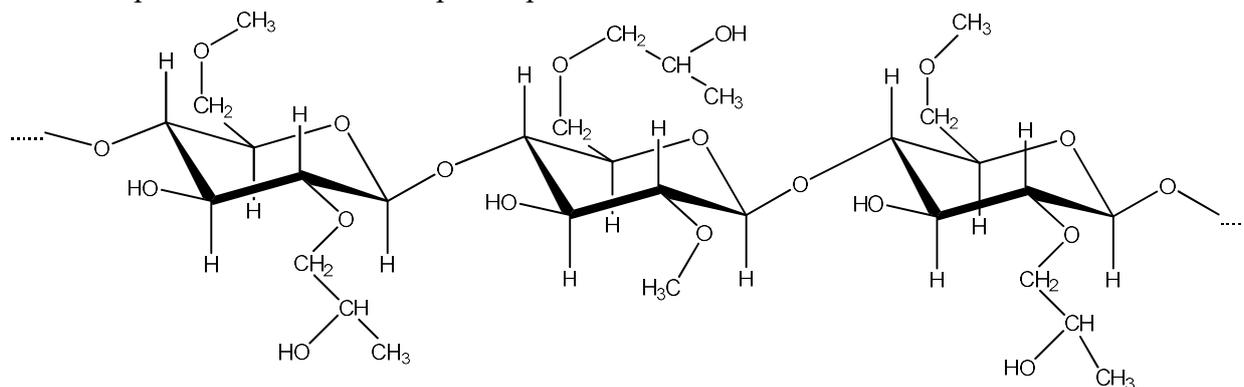
Написание уравнений реакций получения соединения С	3×0,5 б. = 1,5 б.
Написание уравнений реакций получения соединения В	3×0,5 б. = 1,5 б.
Изображение формул соединений А-Е, А'	6×1 б. = 6 б.
Объяснение сильных кислотных свойств	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-2

1. Полимерные цепи целлюлозы связаны между собой прочными водородными связями, благодаря которым целлюлоза устойчивые волокнистые ассоциаты, не растворимые в воде. Феномен растворимости частично замещенных производных целлюлозы, связан с разрушением водородных связей. Так при частичном замещении гидроксильных групп на гидрофобные метильные или этильные радикалы, происходит разрушение ассоциатов, в результате чего полученные эфиры целлюлозы могут растворяться в воде. На приведенном ниже рисунке схематично показано метилирование целлюлозы: а) начальная стадия; б) конечная стадия.



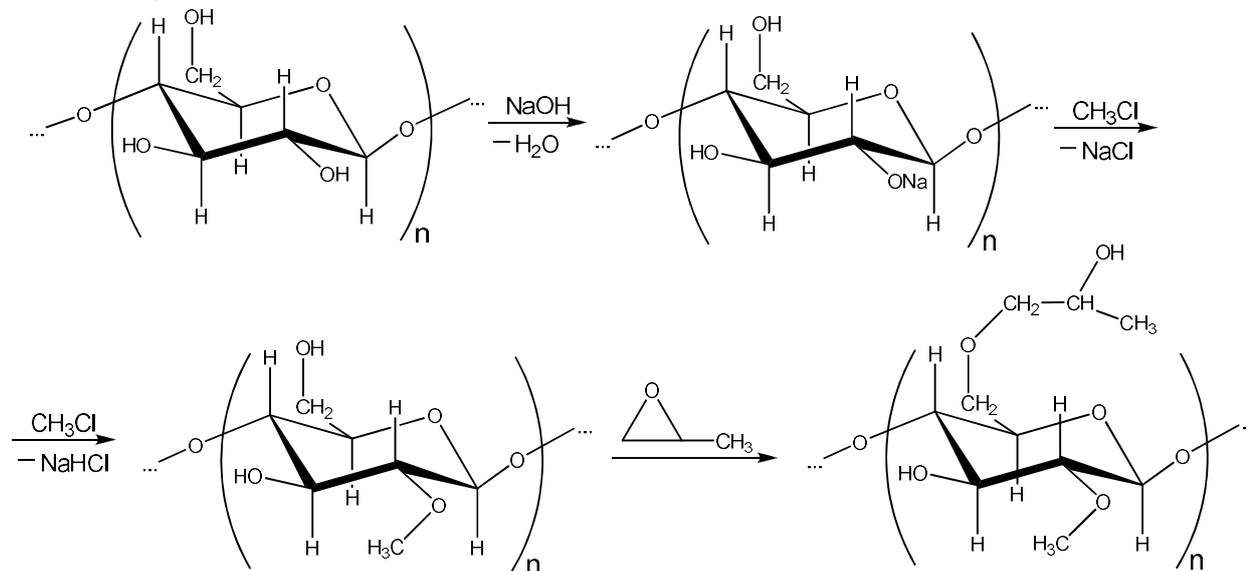
Однако стоит отметить, что полностью замещенный эфир целлюлозы с метильными или этильными радикалами в воде не растворяется.



2.

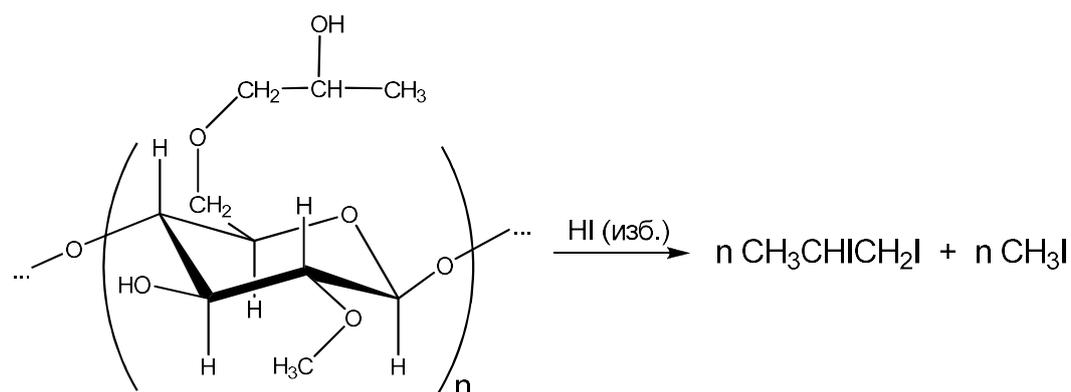
Правильным засчитывается любой вариант написания формулы с изображением глюкопиранозного звена, например, в виде формулы Хеуорса, с верной стереохимией и наличием соответствующих заместителей.

Схема получения ГПМЦ:



Возможны варианты с иным расположением заместителей.

3.



Из схемы реакции видно, что количество образовавшегося иодметана равно количеству метильных радикалов, а количество 1,2-дидиодпропана равно количеству гидроксипропильных радикалов. Следовательно, можно рассчитать массу метильных и гидроксипропильных фрагментов:

$$m(\text{CH}_3) = \frac{m(\text{CH}_3\text{I})}{M(\text{CH}_3\text{I})} \times M(\text{CH}_3) = \frac{6.42}{142} \times 15 = 0,675 \text{ г}, \omega = 6,75\%$$

$$m(\text{CH}_2\text{CHONCH}_3) = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_5\text{I}_2)}{M(\text{C}_3\text{H}_5\text{I}_2)} \times M(\text{CH}_2\text{CHONCH}_3) = \frac{8.5}{296} \times 59 = 1,69 \text{ г}, \omega = 16,9\%$$

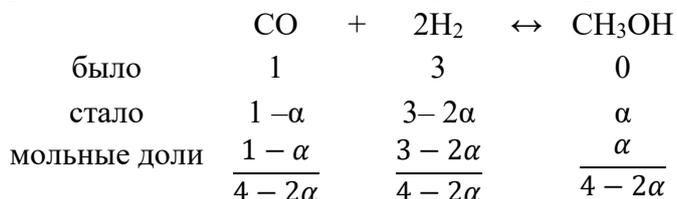
Разбалловка

Аргументированный ответ на 1 вопрос	2 б.
Написание структурного фрагмента ГПМЦ	1 б.
Написание уравнений реакции получения ГЭМЦ	4×0,5 б. = 2 б.
Определение весового содержания метильных и гидроксипропильных групп	3 б.

Уравнение реакции или схема реакции для определения метильных и гидроксипропильных групп	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-3

1. Исходя из реакций, в которые вступает вещество А, видно, что это алкин с концевой Для удобства расчётов возьмём смесь, состоящую из 1 моль СО и 3 моль Н₂. Пусть прореагировало α моль СО (α в таком случае будет равняться выходу метанола), тогда



Выражение для константы равновесия реакции записывается в виде:

$$K_p = \frac{P_{\text{СН}_3\text{ОН}}}{P_{\text{СО}} \cdot P_{\text{Н}_2}^2} = \frac{P_{\text{общ.}} \cdot \chi_{\text{СН}_3\text{ОН}}}{P_{\text{общ.}} \cdot \chi_{\text{СО}} \cdot P_{\text{общ.}}^2 \cdot \chi_{\text{Н}_2}^2} = \frac{\chi_{\text{СН}_3\text{ОН}}}{\chi_{\text{СО}} \cdot P_{\text{общ.}}^2 \cdot \chi_{\text{Н}_2}^2}$$

Итоговое уравнение будет иметь вид:

$$P_{\text{общ.}}^2 = \frac{\chi_{\text{СН}_3\text{ОН}}}{\chi_{\text{СО}} \cdot \chi_{\text{Н}_2}^2 \cdot K_p} = \frac{\alpha \cdot (4 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)(3 - 2\alpha)^2 \cdot K_p} = \frac{0,9 \cdot (4 - 2 \cdot 0,9)^2}{(1 - 0,9) \cdot (3 - 2 \cdot 0,9)^2 \cdot 6,09 \cdot 10^{-3}} = 4967,16, P_{\text{общ.}} = \sqrt{4967,16} = 70,5 \text{ атм.}$$

2. По закону Гесса:

$2\text{СО}_{(\text{газ})} + \text{О}_{2(\text{газ})} = 2\text{СО}_{2(\text{газ})}$	$\frac{1}{2}\Delta\text{H}^0_1$
$\text{НСНО}_{(\text{газ})} + \text{О}_{2(\text{газ})} = \text{СО}_{2(\text{газ})} + \text{Н}_2\text{О}_{(\text{газ})}$;	$-\Delta\text{H}^0_2$
$2\text{Н}_2_{(\text{газ})} + \text{О}_{2(\text{газ})} = 2\text{Н}_2\text{О}_{(\text{газ})}$	$\frac{1}{2}\Delta\text{H}^0_3$
$\text{НСНО}_{(\text{газ})} + \text{Н}_2_{(\text{газ})} = \text{СН}_3\text{ОН}_{(\text{газ})}$	ΔH^0_4
$\text{СО}_{(\text{газ})} + 2\text{Н}_2_{(\text{газ})} = \text{СН}_3\text{ОН}_{(\text{газ})}$	$\Delta\text{H}^0 = \frac{1}{2}\Delta\text{H}^0_1 - \Delta\text{H}^0_2 + \frac{1}{2}\Delta\text{H}^0_3 + \Delta\text{H}^0_4 = -90,13 \text{ кДж}$

3. а) По принципу Ле-Шателье – Брауна, при повышении давления равновесие в системе сдвигается в направлении, в котором уменьшается суммарное количество моль газов, значит, выход метанола при таком изменении *увеличится*.
 б) При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры — в направлении экзотермической реакции. Расчёт в предыдущем пункте показывает, что реакция *экзотермическая*, значит, повышение температуры приведёт к *уменьшению* выхода продукта.
4. Вычислим атомную массу одного из металлов:

$$M_I = \frac{m}{\nu} = \frac{m \cdot N_A}{N} = \frac{1,488 \text{ г} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{1,37 \cdot 10^{22}} = 65,4 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует цинку Zn, значит, один из оксидов – ZnO (оксидов иного состава цинк не образует).

Из уравнения для массовой доли выведем формулу для нахождения атомной массы второго металла.

$$\omega_{II} = \frac{2 \cdot M_{II}}{2 \cdot M_{II} + 3 \cdot M_O + 8 \cdot M_{ZnO}} \xrightarrow{\text{подст.}}$$

$$0,13 = \frac{2 \cdot M_{II}}{2 \cdot M_{II} + 16 \cdot 3 + 8 \cdot 81} \xrightarrow{\text{решение}} M_{II} = 52 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует хрому Cr и оксиду Cr₂O₃. Состав катализатора можно условно выразить формулой Cr₂O₃ · 8ZnO.

Используя уравнение Аррениуса, мы можем оценить эффективность катализатора по изменению константы скорости реакции:

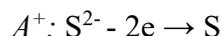
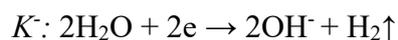
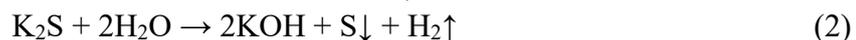
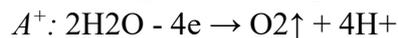
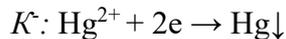
$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a1}-E_{a2}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} = e^{\frac{15000}{8,314 \cdot 500}} = 37$$

Следовательно, скорость реакции со внесением катализатора возрастет в 37 раз.

Разбалловка

Расчёт давления в реакторе*	4 б.
Расчёт энтальпии реакции	2 б.
Объяснение изменения выхода метанола	2×0,5 б. = 2 б.
Установление состава катализатора (по 1 баллу за каждый металл)	2×1 б. = 2 б.
Расчёт изменения константы скорости	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-4



Уменьшение массы раствора $2x$ моль Hg(NO₃)₂ связано с выделением $2x$ моль Hg и x моль O₂, тогда:

$$\Delta m = 2x \cdot M(\text{Hg}) + x \cdot M(\text{O}_2)$$

$$x = (10,850) / (2 \cdot 201 + 32) = 0,025 \text{ моль}$$

Значит электролизу подверглось $0,05$ моль Hg(NO₃)₂.



HgS – осадок черного цвета, при перетирании становится красным

$$n(\text{HgS}) = 11,650 / (201 + 32) = 0,05 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ост}}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,05 \text{ моль (согласно уравнению (3))}$$

Т.к. $pH > 7$ и о других осадках в условии задачи не сказано, то в растворе больше нет Hg(NO₃)₂.

Значит в первоначальном растворе было $0,05 + 0,05 = 0,1$ моль Hg(NO₃)₂.



$$n(\text{HNO}_3) = 4x = 4 \cdot 0,025 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{HNO}_3) = n(\text{KOH})$$

Нетрудно видеть, что в растворе еще есть OH^- (KOH) т.к. $\text{pH}=13,4$:

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-13,4} = 0,25 \text{ моль/л}$$

$$n_{\text{осн}}(\text{KOH}) = 0,25 \cdot (1+1) = 0,5 \text{ моль}$$

Суммарно при электролизе K_2S образовалось $0,5+0,1=0,6$ моль KOH. Таким образом электролизу подверглось $0,6/2=0,3$ моль K_2S .



$$n(\text{K}_2\text{S}) = n(\text{CuCl}_2) = 20,25 / (64 + 35,5 \cdot 2) = 0,15 \text{ моль}$$

Учитывая, что изначально при сливании растворов выпал HgS , после электролиза осталось $0,15+0,05=0,2$ моль K_2S . Тогда в первоначальном растворе было $0,2+0,3=0,5$ моль K_2S .

Найдем содержание солей (г/л) в исходных растворах:

$$T(\text{K}_2\text{S}) = (0,5 \cdot (39 \cdot 2 + 32)) / 1 = 55 \text{ г/л}$$

$$T(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = (0,1 \cdot (201 + 62 \cdot 2)) / 1 = 32,5 \text{ г/л}$$

В условиях данной задачи можно пренебречь гидролизом K_2S :



т.к. $\text{pH}=13,4$ (щелочная среда), то по принципу Ле-Шателье равновесие смещено влево.

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (5)	$5 \times 0,5 \text{ б.} = 2,5 \text{ б.}$
Написание процессов, происходящие на катоде и аноде.	$4 \times 0,5 \text{ б.} = 2 \text{ б.}$
Определение количеств солей, подвергшиеся электролизу.	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Определение количеств солей, оставшиеся после электролиза	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Определение первоначальных количеств солей в растворах	$2 \times 0,75 \text{ б.} = 1,5 \text{ б.}$
Нахождение концентрации солей в растворах	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Ответ на вопрос о пренебрежении гидролиза сульфида калия	1 б.
ИТОГО	10 б.

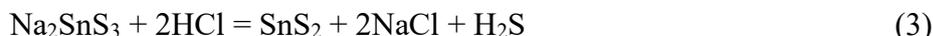
Задача №11-5

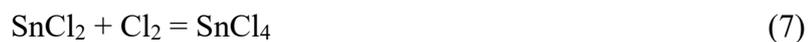
$$\rho = \frac{1,66 \cdot M \cdot z}{V}, \text{ где } \rho - \text{плотность кристаллического вещества, г/см}^3; M -$$

молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки, \AA^3 . $Z = 2$, Кратчайшее расстояние соответствует половине телесной диагонали куба, $V = 35,51 \text{ \AA}^3$, $M = 119$, $X = \text{Sn}$.

Определение формулы хлорида. Центральный атом Sn связан с 7 атомами хлора, 4 из которых образуют по 4 связи Cl-Sn , а 3 – по 3 таких связи (рис.), тогда на 1 атом Sn приходится $4 \cdot 1/4 + 3 \cdot 1/3 = 2$ атома хлора. SnCl_2

Уравнения реакций:





Разбалловка

Определен элемент <i>X</i> (без расчета – 0,5 б.)	2 б.
Определена формула хлорида <i>A</i> (без расчета – 0,5 б.)	2 б.
Написание уравнений (1), (4), (7), (8)	4×0,5 б. = 2 б.
Написание уравнений (2), (3), (5), (6)	4×1 б. = 4 б.
ИТОГО	10 б.