

2.2.2. Задания 10 класса

Задача №10-1

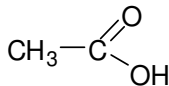
1. При реакции карбоновых кислот с NaHCO_3 выделяется углекислый газ, для одноосновных кислот $n(\text{кислоты}) = n(\text{CO}_2)$. Рассчитаем $n(\text{CO}_2)$ по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$n(\text{CO}_2) = PV/(RT) = 98.658 \times 3.83 / (8.314 \times 303) = 0.15 \text{ моль}$$

Таким образом, $n(\text{X}) = 0.15$ моль и $M(\text{X}) = 9 / 0.15 = 60$ г/моль – данная молярная масса соответствует уксусной кислоте:

Брутто-формула X: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Структурная формула X:



Реакция 1: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

2. Реакция 2: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

$$K_1 = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

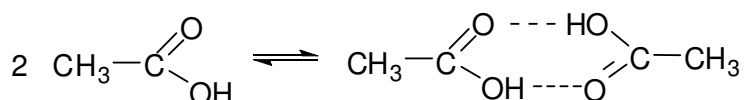
При $C \gg K$ получим $K_1 = [H^+]^2 / C$,

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \times C} = \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \times 0.1} = 1.323 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg[H^+] = \mathbf{2.88}$$

3. При 120°C средняя молярная пара X равна $4.034 \times 29 = 117$ г/моль, что почти вдвое больше молярной массы уксусной кислоты. Это наталкивает на мысль о димеризации X.

Действительно, в парах уксусная кислота образует димеры за счет прочных водородных связей (реакция 3):



Обозначим за x мольную долю димера и рассчитаем состав равновесной смеси.

При 120°C: $120x + 60(1-x) = 117$, $x = 0.95$, то есть смесь содержит **95% димера и 5% мономера**.

При 230°C: $120x + 60(1-x) = 2.897 \times 29 = 84$, $x = 0.4$, то есть смесь содержит **40% димера и 60% мономера**.

Если обозначить димер как X_2 , то константа равновесия данной процесса: $K = \chi(X_2) / \chi(X)^2$

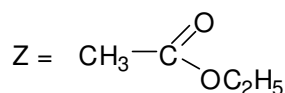
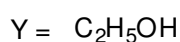
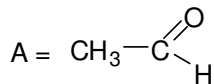
$$\text{При } 120^\circ\text{C: } K_2 = 0.95 / (0.05)^2 = \mathbf{380}$$

$$\text{При } 230^\circ\text{C: } K_3 = 0.4 / (0.6)^2 = \mathbf{1.111}$$

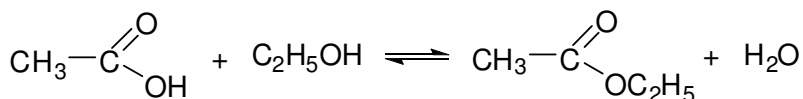
Если известны константы равновесия для двух температур, изменение энтальпии процесса можно найти по формуле:

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(K_3/K_2)}{T_2 - T_1} = \frac{8.314 \cdot 393 \cdot 503 \cdot \ln(1.111/380)}{110} = -87179 \text{ Дж} = \mathbf{-87.179 \text{ кДж}}$$

4. Структурные формулы:



5. Реакция 4:



Значения $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ рассчитаем по следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H = -285.8 + (-469.5) - (-484.9) - (-277.6) = \mathbf{7.2 \text{ кДж}}$$

$$\Delta_r S = 70 + 259 - 160.7 - 159.8 = \mathbf{8.5 \text{ Дж/К}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S = 7200 - 298 \times 8.5 = \mathbf{4667 \text{ Дж} = 4.67 \text{ кДж}}$$

Константа равновесия:

$$\ln K = -\Delta_r G / (RT) = -4667 / (8.314 \times 298) = -1.884, \quad \mathbf{K_4 = 0.152}$$

6. Исходная смесь содержит:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 100 \times 0.8 \times 0.96 / 46 = 1.67 \text{ моль}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 200 \times 1.07 \times 0.8 / 60 = 2.85 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (100 \times 0.8 \times 0.04 + 200 \times 1.07 \times 0.2) / 18 = 2.56 \text{ моль}$$

Пусть, в состоянии равновесия образуется по x моль $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и H_2O

Состав равновесной смеси:

$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1.67 - x$
 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2.85 - x$
 $n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = x$
 $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.56 + x$
 $K_4 = x(2.56 + x) / (2.85 - x)(1.67 - x)$, откуда $x = 0.21$ моль
 $m(\text{Z}) = m(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0.21 \times 88 = \mathbf{18.48 \text{ г}}$

Разбалловка

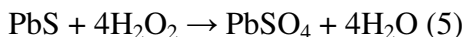
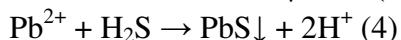
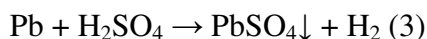
Брутто-формула X	0.5 б
Структурная формула X	0.5 б
Уравнение <i>реакции 1</i> .	0.5 б
Уравнение <i>реакции 2</i>	0.5 б
Выражение константы K_1	0.5 б
pH 0.1 М водного раствора X	0.5 б
Уравнение <i>реакции 3</i>	0.5 б
Объяснение про водородные связи	0.5 б
Состав равновесных смесей (мол.%) при 120 и 230°C	0.5 б
Значения K_2 и K_3	0.5 б
Изменение энтальпии ($\Delta_r H$) для реакции 3.	0.5 б
Структурные формулы веществ A , Y , Z .	0.5×3 = 1.5 б
Уравнение <i>реакции 4</i>	0.5 б
Значения $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r G$	0.5×3 = 1.5 б
Значение K_4 .	0.5 б
Масса Z	0.5 б
ИТОГО	10 баллов

Задача №10-2

1) Определим металлы в растворе

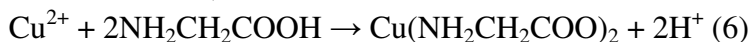
Раствор 1:

Очевидно, что по описанию это свинец

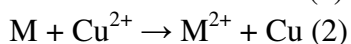
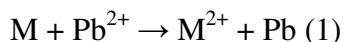


Раствор 2:

Из описания можно сделать вывод, что это медь



2)

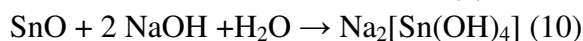
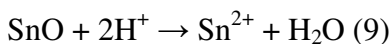
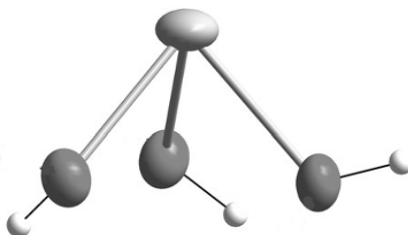


$$\frac{207n - \text{M}(\text{M})n}{X} = \frac{8.8}{100}$$

$$\frac{\text{M}(\text{M})n - 64n}{X} = \frac{5.5}{100}$$

Откуда $\text{M}(\text{M}) = 119$ г/моль, что соответствует Sn

3)

Ион $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ 

Геометрия – тетраэдр, пространственная форма треугольной пирамиды

Разбалловка

Написаны уравнения (1)-(8).	8×0,25б.=2б.
Написаны уравнения (9)-(10).	2×1б.=2б.
Определен металл пластинки.	4б.
Определена геометрия иона.	2б.
ИТОГО	10б.

Задача №10-3

При хранении сульфид натрия окисляется кислородом воздуха до сульфата, тиосульфата и сульфита натрия. Таким образом, навеска может представлять собой смесь воды, сульфида натрия, сульфата натрия, сульфита натрия и тиосульфата натрия, о чем свидетельствуют проведенные реакции.

- $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{NaCl}$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{не идет}$
- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_3 \downarrow + \text{BaS} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$

Из реакций 1-4 становится ясно, что желтый осадок – сера, образующаяся из тиосульфата натрия.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{S}) = m(\text{S})/M(\text{S}) = 1.114/32 = 0.03481 \text{ моль}$$

В подкисленном растворе, оставшемся после фильтрования возможно осадить только сульфат-ионы.

$$n(\text{NaSO}_4) = n(\text{BaSO}_4) = m(\text{BaSO}_4)/M(\text{BaSO}_4) = 4.101/233 = 0.0176 \text{ моль}$$

А осадок, образующийся из смеси газов после пропускания их через гидроксид бария – BaSO_3 . Таким образом:

$$n(\text{SO}_2) = n(\text{BaSO}_3) = m(\text{BaSO}_3)/M = 13.910/217 = 0.0641 \text{ моль}$$

SO_2 мог образоваться только из тиосульфат- или сульфит-ионов, содержащихся в смеси.

Видим, что $n(\text{SO}_2) \neq n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, а значит сульфит-ионы в растворе присутствуют.

$$n(\text{SO}_3^{2-}) = n(\text{SO}_2) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0641 - 0,03481 = 0.02929 \text{ моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M = 0.03481 \cdot 158 = 5.5004 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = n(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot M = 0.02929 \cdot 126 = 3,6905 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot M = 0.0176 \cdot 142 = 2,4993 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{навески}) \cdot \omega(\text{H}_2\text{O}) = 20 \cdot 0.0754 / 0.4558 = 3,3085 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{S}) = 20 - 3,3085 - 5.5004 - 2.4993 - 3,6905 = 5.0013 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 5.5004 / 20 = 27,5\%$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 3,6905 / 20 = 18,45\%$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{S}) = 5,0013 / 20 = 25\%$$

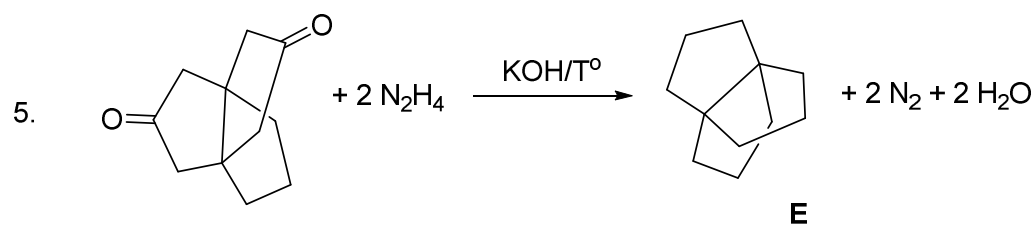
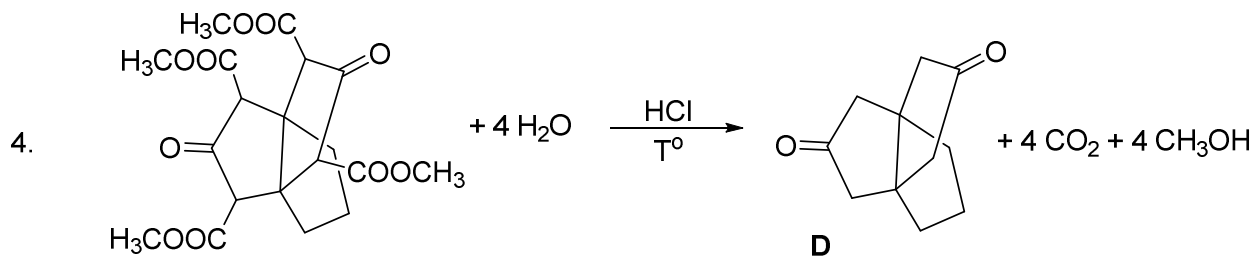
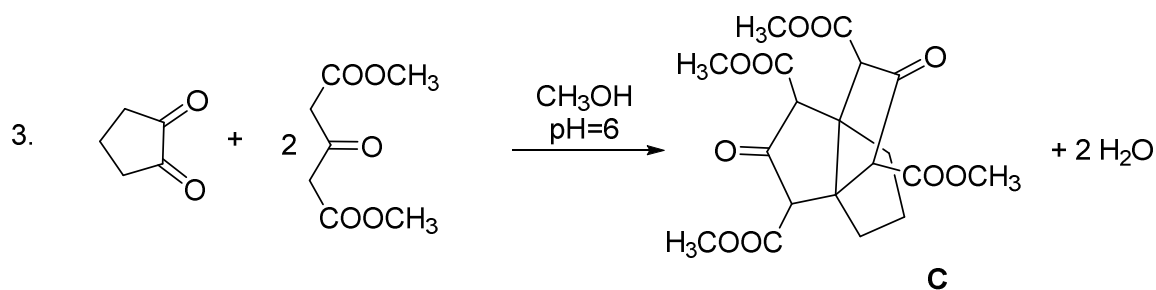
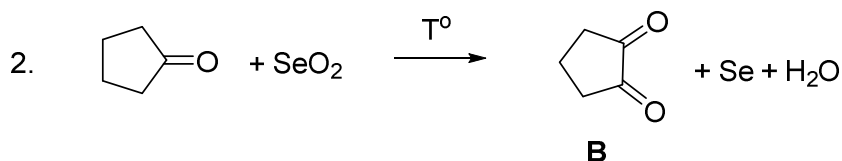
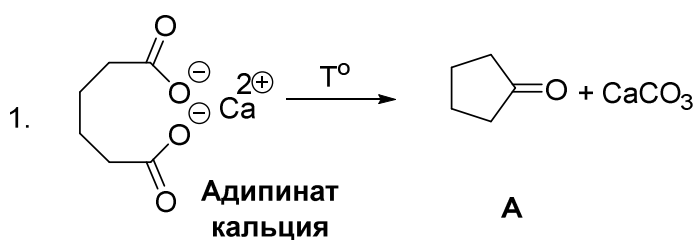
$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2,4993 / 20 = 12,5\%$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 16,55\%$$

Разбалловка

Написание реакций 1-3,5,6	5x16. =56.
За предположение о наличии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-}	3x0,56. =1,56.
Определение массовых долей веществ, составляющих смесь	5x0,76. =3,56.
ИТОГО	106.

Задача №10-4



Разбалловка

Написание уравнений (1) – (5)	5x26. =106.
ИТОГО	106.

Задача №10-5

1) Определим формулу простого вещества

$$p = x \cdot p^*$$

$$\begin{cases} x = \frac{n(\text{CHCl}_3)}{n(\text{CHCl}_3) + n(\text{вещество})} \\ x = \frac{\square}{\square^*} \end{cases}$$

$$n(\text{CHCl}_3) = 100/119,5 = 0,8368 \text{ моль}$$

$$\frac{0,8368}{0,8368 + n(\text{вещество})} = \frac{0,8368}{196,80}$$

$$n(\text{вещество}) = 0,0106 \text{ моль}$$

$$M(\text{вещество}) = 27/0,0106 = 254,7 \text{ г/моль}$$

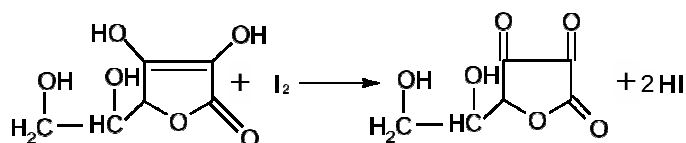
$$254,7/2 = 127,35 - \text{это } \text{I}_2$$

$$254,7/4 = 63,68 - \text{Cu}_4 \text{ не существует}$$

$$254,7/8 = 31,84 - \text{S}_8 \text{ не подходит условию}$$

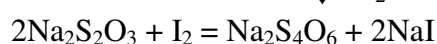
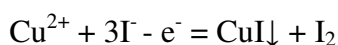
Значит простое вещество – йод I_2

2)



Очевидно, что бинарное вещество KI

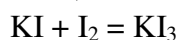
$$19+53=72$$



3) Возгонка – переход вещества из твердого состояния в газообразное.

Сорбенты: активированный уголь, пористый оксид алюминия, силикагель и др. (Балл ставится при упоминании хотя бы одного сорбента)

4)



Йод в воде коричневый

Йод в хлороформе фиолетовый

Разбалловка

Найдено количество вещества хлороформа;	16.
Найдено количество неизвестного вещества;	16.
Определена молекулярная масса простого вещества;	16.
Определено вещества X.	26.
Написаны уравнения реакций (1)-(2).	2x16.=26.
Написаны уравнения реакций (3)-(4).	2x0,56.=16.
Верно интерпретировано понятие возгонки;	0,56.
Приведен хотя бы 1 разумный сорбент.	0,56.
Верно написаны цвета растворов X в воде и хлороформе.	16.
ИТОГО	106.