

11 класс

Вариант 1

Задача 1

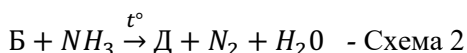
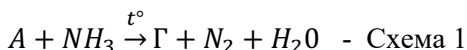
Вещества А и Б – оксиды с одинаковыми молярными массами. Массовая доля кислорода в А составляет 60%, в Б – 20%

Известно, что А и Б могут взаимодействовать между собой с образованием белого кристаллического вещества В.

При высокой температуре оба оксида взаимодействуют с аммиаком, образуя азот и воду, при этом оксид А превращается в газ с резким запахом Г, а оксид Б – в простое вещество Д.

Плотность газовой смеси азота с газом Г по гелию равна 13,75.

Реакции проходят в соответствии со схемами:



В уравнениях, отвечающих схемам 1 и 2, все коэффициенты одинаковые.

Если взять образец любого из оксидов массой 24 г, то на взаимодействие с ним потребуется 4,48 л (н.у.) аммиака.

Задание:

- 1) Определить формулы веществ А, Б, В, Г, Д
- 2) Написать уравнения реакций, соответствующие схемам 1 и 2, а также уравнение получения вещества В
- 3) Каким станет цвет раствора, если вещество В растворить в воде? Почему?
- 4) Напишите уравнение взаимодействия вещества В с избытком аммиака в водном растворе. Каким станет цвет раствора в результате этого взаимодействия?

Решение:

Ориентируясь на схему 2 видим, что весь кислород из Б перейдет в воду, значит:

$$m(O)_{\text{в Б}} = 24 \cdot 0,2 = 4,8 \text{ г - это } 0,3 \text{ моль}$$

$$\nu(H_2O) = \nu(O) = 0,3 \text{ моль}$$

Атомы элемента, образующего оксид Б, полностью перешли в простое вещество Д.

$$m(D) = m(B) - m(O) = 24 - 4,8 = 19,2 \text{ г}$$

Количество азота всегда меньше количества аммиака в 2 раза.

$$\nu(NH_3) = \frac{4,48 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,2 \text{ моль}$$

$$\nu(N_2) = \frac{1}{2} \nu(NH_3) = 0,1 \text{ моль}$$

Тогда, в обеих реакциях

$$\nu(N_2) : \nu(H_2O) = 1 : 3$$

$$m(\Gamma) = m(D) = 19,2 \text{ г}$$

Для установления формул Г и Д нужно рассчитать их количество. Для этого нам дана относительная плотность газовой смеси по гелию.

$$\bar{M}(N_2 \text{ и } \Gamma) = D_{He} \cdot M(He) = 13,75 \cdot 4 = 55 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$\bar{M}(N_2 \text{ и } \Gamma) = \frac{m(N_2) + m(\Gamma)}{\nu(N_2) + \nu(\Gamma)}$$

Пусть $\nu(\Gamma) = x$ моль, тогда

$$55 = \frac{0,1 \cdot 28 + 19,2}{0,1 + x} ; x = 3$$

Тогда, $M(D) = \frac{19,2}{0,3} = 64 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow$ значит, Д – это **Сu**, а Б – это **СuO**

$$M(\Gamma) = M(D) = 64 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Здесь уже можно догадаться, что Γ – это SO_2

Но лучше подтвердить расчетами:

$$m(O)_{\text{в } A} = 24 \cdot 0,6 = 14,4 \text{ г}$$

В воде содержится 4,8 г кислорода, значит оставшееся количество (9,6 г или 0,6 моль) – в Γ .

Значит, газ с резким запахом – это оксид.

$$m(\text{неизв. элемента})_{\text{в } \Gamma} = 19,2 - 9,6 = 9,6 \text{ г}$$

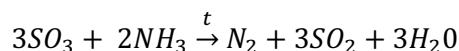
Предположим, что $\nu(\text{неизв. элемента})_{\text{в } \Gamma} = \nu(\Gamma) = 0,3$ моль

Тогда,

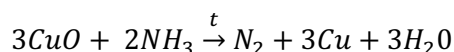
$$M(\text{неизв. элемента}) = \frac{9,6}{0,3} = 32 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow \text{это сера}$$

Значит, Γ – это **SO_2** , а А – это **SO_3**

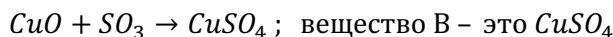
Уравнение, соответствующее схеме 1:



Уравнение, соответствующее схеме 2:

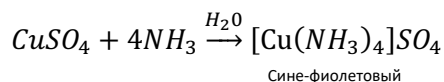


Получение вещества В:



Безводный сульфат меди – белый. При растворении его в воде, катионы Cu^{2+} гидратируются, а гидратированные ионы меди окрашивают раствор в ярко-голубой цвет.

Взаимодействие вещества В с аммиаком в водном растворе:



Итак: А – SO_3 , Б – CuO , В – $CuSO_4$, Г – SO_2 , Д – Cu

Система оценивания		
1	За определение формул веществ А, Б, В, Г, Д по 1 баллу	5 баллов
2	За уравнения реакций, соответствующие схемам 1, 2 и получения вещества В по 1 баллу	3 балла
3	За полный ответ на вопрос – 1 балл, если нет ответа на вопрос ПОЧЕМУ? – 0,5 балла	1 балл
4	За уравнение взаимодействия CuSO_4 с аммиаком 1 балл, если не указан цвет образующегося раствора 0,5 балла	1 балл
Итого:		10 баллов

Задача 2

В результате необратимого гидролиза 5.80 г бинарного соединения **А** образуется осадок **Б**, растворяющийся в избытке щёлочи, и 2.24 л (при н.у.) крайне токсичного газа **В**, воспламеняющегося на воздухе в присутствии примеси бинарного соединения **Г**, имеющего тот же качественный состав, что и **В**. Газ **В** образуется также при кипячении простого вещества **Х** с раствором щёлочи.

При сжигании выделившегося газа **В** с последующим растворением продуктов сжигания в 10 л воды получается раствор вещества **Д**.

Задание:

- 1) Напишите уравнения всех перечисленных в условии реакций;
- 2) Определите и назовите вещества А – Д и элемент Х. Выводы подтвердите расчетами.
- 3) Определите какие вещества и в каком количестве образуются, если к 150 мл раствора Д прилить 50 мл 0,04М раствора гидроксида натрия. Какие свойства проявляет приготовленный раствор?

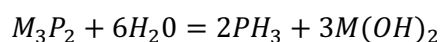
Решение:

На воздухе могут воспламеняться силан, диборан и фосфин. Однако силан и диборан воспламеняются сами по себе, кроме того, силан и боран не образуются при кипячении бора и кремния с раствором щёлочи. Таким образом, газ В – фосфин PH_3 , воспламеняющийся в присутствии дифосфина P_2H_4 (Г), а элемент Х – фосфор.

Следовательно, бинарное соединение – фосфид амфотерного металла (так как продукт гидролиза растворим в избытке щёлочи).

Возможны два варианта: M_3P_2 и MP .

В первом случае реакция гидролиза имеет вид:



Из M_r г фосфида выделяется 2 · 22,4 л фосфина

Из 5,8 г – 2,24 л

Отсюда находим молярную массу фосфида:

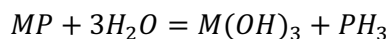
$$M_r = 5,8 \cdot 2 \cdot \frac{22,4}{2,24} = 116 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Тогда атомная масса металла равна:

$$A_r(\text{M}) = 116 - 62 = 54$$

Такого металла нет.

Рассмотрим второй вариант:



Из M_r г фосфида выделяется 22,4 л фосфина

Из 5,8 г – 2.24 л

Отсюда находим молярную массу фосфида:

$$M_r = 5,8 \cdot \frac{22,4}{2,24} = 58 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

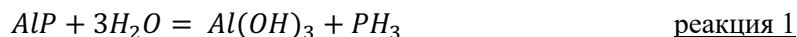
Тогда атомная масса металла равна:

$$A_r(\text{M}) = 58 - 31 = 27$$

Неизвестный металл – алюминий.

Таким образом, гидролизу подвергается фосфид алюминия:

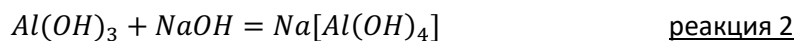
А – это AlP



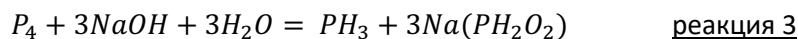
Б – $Al(OH)_3$

В – PH_3

Гидроксид алюминия растворяется в избытке щёлочи:



Реакция белого фосфора со щёлочью:



Простое вещество Х – это белый фосфор P_4

(модификацию красного фосфора так же принимать)

Сжигание фосфина:



Фосфин самовоспламеняется в присутствии дифосфина: **Г – это P_2H_4**

Растворение продукта сгорания в избытке воды:

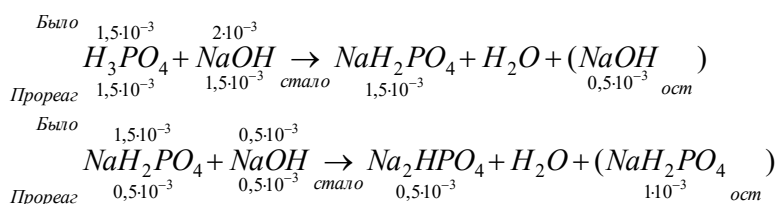


Вещество Д – ортофосфорная кислота

Определение состава раствора:

$$\nu(H_3PO_4) = C_M \cdot V = 0,01 \cdot 0,15 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\nu(NaOH) = C_M \cdot V = 0,04 \cdot 0,05 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$



Таким образом, в растворе после реакции содержится $5 \cdot 10^{-4}$ моль Na_2HPO_4 и 10^{-3} моль NaH_2PO_4 .

Смесь кислых солей ортофосфорной кислоты определяет буферные свойства раствора.

Фосфор открыт немецким алхимиком Хеннигом Брандом в 1669 г.

Аллотропные модификации фосфора: белый фосфор, красный фосфор, чёрный фосфор, металлический фосфор.

Система оценивания		
1	определение бинарного соединения А (с расчётами)	2 балла
2	определение веществ Б, В, Г, Д, Х (формулы и названия) по 0,5 балла	2,5 балла
3	за уравнения пяти перечисленных реакций по 0,5 балла	2,5 балла
4	Определение состава буферного раствора	3 балла
Итого:		10 баллов

Задача 3

Цетановое число – характеристика воспламеняемости дизельного топлива, определяющая период задержки горения рабочей смеси (то есть свежего заряда) (промежуток времени от впрыска топлива в цилиндр до начала его горения). Чем выше цетановое число, тем меньше задержка и тем более спокойно и плавно горит топливная смесь. Цетановое число численно равно объёмной доле цетана ($C_{16}H_{34}$, гексадекана) в смеси с α -метилнафталином. Цетановое число цетана принято за 100, а α -метилнафталина – за 0.

Задание:

- 1) Определите цетановое число керосина, если известно, что при образовании 1 моль цетана, α -метилнафталина, углекислого газа и воды выделяется 456,0, 45,0, 393,5 и 285,8 кДж/моль соответственно.
- 2) Плотность цетана – 0,773 г/см³, α -метилнафталина – 1,020 г/см³. При сгорании 100 мл керосина выделяется 3927,8 кДж тепла.
- 3) Какой объём водорода (н.у.) необходим, чтобы заменить в качестве топлива 1 тонну керосина, если при сгорании 1 моль водорода выделяется 285,8 кДж теплоты?
- 4) Целесообразно ли заменить авиационный керосин на водород, если масса 40-литрового баллона с водородом (рабочее давление 19,6 МПа, $T = 298$ К) составляет 76,5 кг?

Решение:

при решении задачи может быть использовано как понятие энтальпии, так и теплового эффекта!

Обозначим количество цетана и метилнафталина в смеси за x и y соответственно.

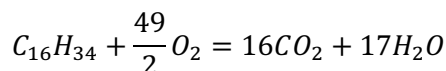
Тогда,

$$V(\text{керосина}) = 100 \text{ мл} = \frac{m_{\text{цет}}}{\rho_{\text{цет}}} + \frac{m_{\text{метилнафт}}}{\rho_{\text{метилнафт}}} = \frac{n_{\text{цет}} M_{\text{цет}}}{\rho_{\text{цет}}} + \frac{n_{\text{метилнафт}} M_{\text{метилнафт}}}{\rho_{\text{метилнафт}}} = x \cdot \frac{226}{0,773} + y \cdot \frac{142}{1,02} =$$
$$= 292,37 \cdot x + 139,22 \cdot y$$

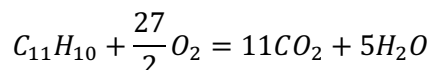
Таким образом,

$$292,37 \cdot x + 139,22 \cdot y = 100 \quad \text{уравнение 1}$$

Найдём теплоты сгорания цетана и метилнафталина.



$$Q_1 = 16Q_{\text{обр}}(CO_2) + 17Q_{\text{обр}}(H_2O) - Q_{\text{обр}}(\text{цет.}) = 16 \cdot 393,5 + 17 \cdot 285,8 - 456 = 10698,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$



$$Q_2 = 11Q_{\text{обр}}(CO_2) + 5Q_{\text{обр}}(H_2O) - Q_{\text{обр}}(\text{метилнафт.}) = 11 \cdot 393,5 + 5 \cdot 285,8 - 45 = 5712,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Теплота сгорания смеси равна

$$Q = x \cdot Q_1 + y \cdot Q_2 = x \cdot 10698,6 + y \cdot 5712,5 = 3927,8 \text{ кДж}$$

Отсюда получаем:

$$2,7238 \cdot x + 1,4544 \cdot y = 1 \quad \text{уравнение 2}$$

Решая систему двух уравнений, получаем:

$$x = 0,135 \text{ моль}$$

$$y = 0,435 \text{ моль}$$

Объём цетана в смеси:

$$V_{\text{цет}} = \frac{n \cdot M}{\rho} = \frac{0,135 \cdot 226}{0,773} = 39,5 \text{ см}^3$$

Таким образом, цетановое число равно:

$$N = \frac{V_{\text{цет}}}{V_{\text{керосин}}} = \frac{39,5}{100} = 39,5\%$$

Рассчитаем теплоту сгорания 1 тонны данного керосина.

Масса 100 мл керосина:

$$m = 0,135 \cdot 226 + 0,435 \cdot 142 = 92,28 \text{ г}$$

Теплота сгорания 92,28 г керосина равна 3927,8 кДж

Теплота сгорания 10^6 г – x

$$x = 42,6 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

Количество водорода, необходимое для получения такого количества теплоты:

$$n(H_2) = \frac{Q}{Q_{\text{сгор}}(H_2)} = \frac{42,6 \cdot 10^6}{285,8} = 149055 \text{ моль}$$

Объём водорода:

$$V(H_2) = V_m \cdot n = 22,4 \cdot 149055 = 3339 \text{ м}^3$$

Количество водорода в 1 баллоне:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{19,6 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot 0,04 \text{ м}^3}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 316,6 \text{ моль}$$

Количество баллонов, необходимое для замены 1 тонны керосина:

$$N_{\text{балл}} = \frac{149055}{316,6} = 471 \text{ баллон}$$

Масса баллонов:

$$m_{\text{балл}} = 471 \cdot 76,5 \text{ кг} = 36031,5 \text{ кг} = 36,03 \text{ тонн}$$

Таким образом, масса баллонов с водородом в 36 раз превышает массу 1 тонны керосина. Следовательно, замена керосина на водород нецелесообразна.

Система оценивания:		
1	Расчёт цетанового числа	4 балла
2	Расчёт объёма водорода	3 балла
3	Расчёт целесообразности	3 балла
Итого:		10 баллов

Задача 4

Органическое соединение А, обладающее запахом груши, используется в качестве пищевого ароматизатора.

При сжигании 13 г вещества А выделилось 15,68 л (н.у.) углекислого газа и 12,6 мл воды. При кислотном гидролизе того же количества А образовалось 6 г кислоты Б и спирт В.

На титрование образовавшейся кислоты Б потребовалось 100 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,0 моль/л.

При дегидратации спирта В при 600 °С в присутствии оксида алюминия выделяется углеводород Г, при окислении которого перманганатом калия в кислотной среде образуется только одна кислота Д, содержащая вторичный атом углерода. Массовая доля кислорода в кислоте Д составляет 36,36%.

Задание:

- 5) Определите вещества А-Д, приведите их структурные формулы и названия.
- 6) Запишите уравнения все упомянутых реакций.
- 7) Предложите схему синтеза вещества Д из неорганических веществ, в которой не используется реакция Вюрца.

Решение:

Определим брутто-формулу А.

$$n(C) = n(CO_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{15,68}{22,4} = 0,7$$

$$m(C) = 0,7 \cdot 12 = 8,4 \text{ г}$$

$$m(H_2O) = V(H_2O) \cdot \rho = \frac{12,6}{1} = 12,6 \text{ г}$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = \frac{2m}{M} = 2 \cdot \frac{12,6}{18} = 1,4$$

$$m(H) = 1,4 \cdot 1 = 1,4 \text{ г}$$

Так как $m(C) + m(H) = 8,4 + 1,4 = 9,8 < 13$, то соединение А содержит ещё и кислород.

$$m(O) = 13 - 9,8 = 3,2$$

$$n(O) = \frac{3,2}{16} = 0,2$$

$$C : H : O = n(C) : n(H) : n(O) = 0,7 : 1,4 : 0,2 = 7 : 14 : 2$$

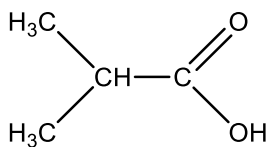
(так как количество атомов водорода должно быть чётным).

Таким образом, формула А – $C_7H_{14}O_2$. Так как при гидролизе А образуются кислота и спирт, то А – сложный эфир.

Определим брутто-формулу кислоты Д.

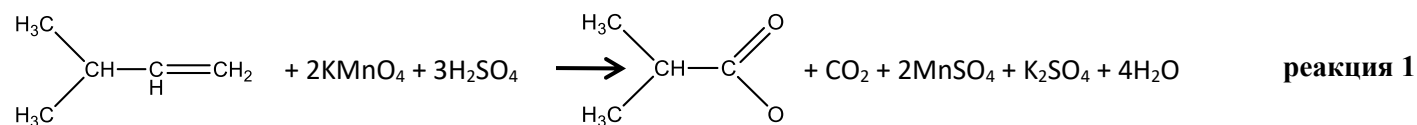
$$w(O) = \frac{m(O)}{[m(O) + m(C_xH_yCH)]} = \frac{16 \cdot 2}{(16 \cdot 2 + x)} = \frac{32}{(32 + x)} = 0,3636$$

Отсюда $x = 56$. Данная молярная масса отвечает радикалу C_3H_7 + атомы С и Н карбоксильной группы. Так как кислота содержит вторичный атом углерода, то радикал C_3H_7 – изопропил, а кислота – 2-метилпропановая (изомасляная):



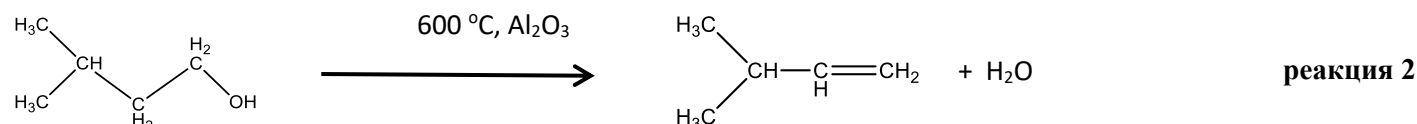
Д – изомасляная кислота

Изомасляная кислота образуется при окислении перманганатом изопентена-1:



Г - 3-метилпент-1-ен допускается 3-метилпентен-1

3-метилпент-1-ен образуется при дегидратации изоамилового спирта:



В – 3-метилбутанол-1

Допускается написание уравнение гидратации спирта в присутствии концентрированной серной кислоты.

Определим молярную массу кислоты Б.

На взаимодействие с ней затрачено

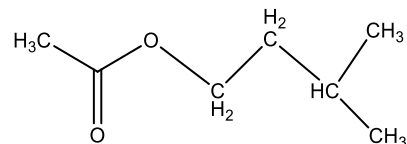
$$n(\text{NaOH}) = CV = 1 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ моль}$$

гидроксида натрия. Следовательно, количество кислоты также равно 0.1 моль.

$$M(A) = \frac{m}{n} = \frac{6}{0,1} = 60 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$$

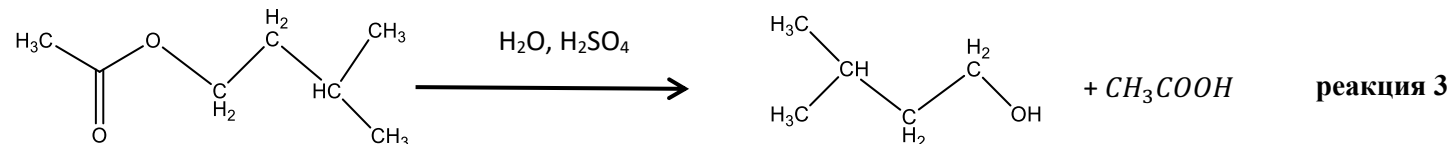
Данную молярную массу имеет уксусная кислота.

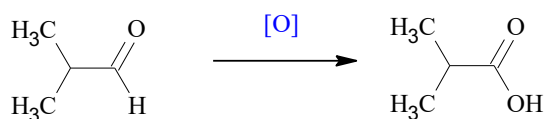
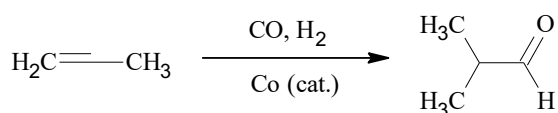
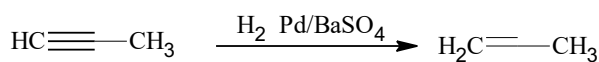
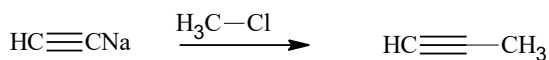
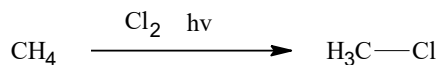
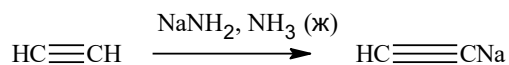
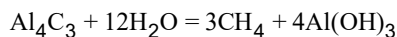
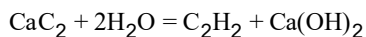
Таким образом, соединение Б – уксусная кислота CH_3COOH , а соединение А – изоамилацетат:



А – изоамилацетат

Реакция гидролиза А:



Возможная схема синтеза Д:

Система оценивания:		
1	Определение А-Д (формула + название)	2,5 балла (5*0,5)
2	Определение брутто-формулы А	0,5 балла
3	Определение брутто-формулы Д	0,5 балла
4	Расчёт молярной массы Б	0,5 балла
5	Уравнения реакций	1,5 балла (3*0,5)
6	Схема синтеза	4 балла
Итого:		10 баллов

Задача 5

Для того, чтобы произошла химическая реакция, частицы реагирующих веществ должны не просто столкнуться в данный момент времени в данной точке пространства, а столкнуться с достаточной для образования продукта энергией (эффективное столкновение). Иначе просто произойдет упругий удар и частицы разлетятся в разные стороны (неэффективное столкновение).

Разность между средней энергией частиц при данной температуре и той энергией, которой они должны обладать, чтобы вступить в химическую реакцию, называется энергией активации.

Константа скорости реакции связана с энергией активации реакции при данной температуре соотношением, которое называется уравнение Аррениуса:

где k — константа скорости реакции;

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A — предэкспоненциальный множитель, отражающий общее число соударений в системе (фактор частоты), который практически не зависит от температуры;

E_a — энергия активации, [кДж/моль];

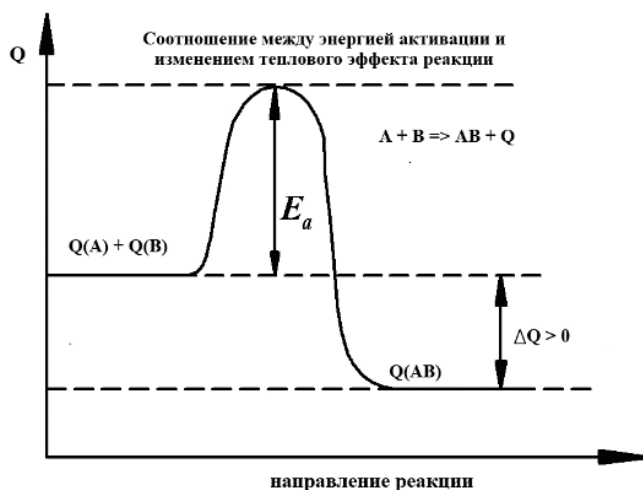
R — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К);

T — температура, К;

$$e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

— доля активных соударений в системе.

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции наглядно иллюстрируется схемой, которая называется энергетической диаграммой реакции:



Превращение вещества А в вещество Д происходит по схеме: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightleftharpoons[k_2]{k_3} D$.

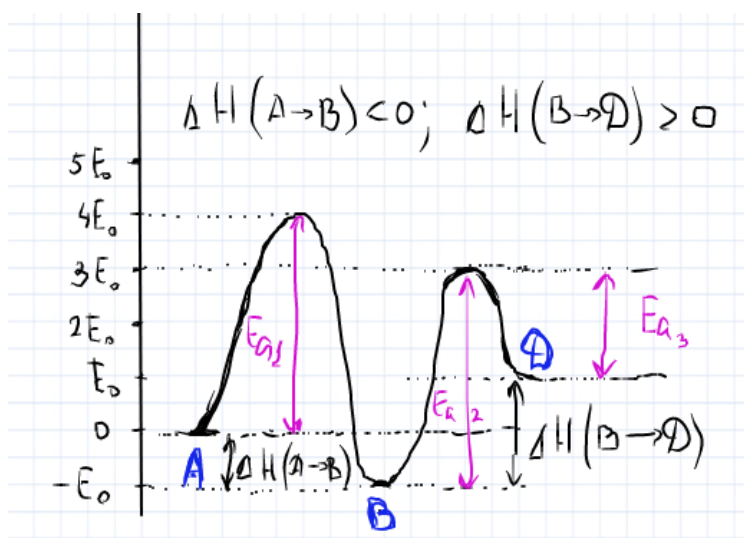
Известно, что $k_1 = k_2$. При этом в процессе $B \rightarrow D$ поглощается в два раза больше теплоты, чем выделяется в $A \rightarrow B$. Тепловой эффект превращения $A \rightarrow B$ составляет 25% от энергии активации данного процесса.

Задание:

- 1) Изобразите энергетическую диаграмму процесса превращения $A \rightarrow D$
- 2) Определите, каким будет общий тепловой эффект этого превращения – экзо- или -эндотермическим?
Ответ подтвердите расчетами.
- 3) Определите соотношение энергий активаций процессов $B \rightarrow D$ и $B \leftarrow D$ и соотношение констант k_2 и k_3

Решение

1)



2) $\Delta H(A \rightarrow B) = -E_0 \Rightarrow \Delta H(B \rightarrow D) = E_0 \Rightarrow \Delta H(A \rightarrow D) = E_0$ - общий тепловой эффект эндотермический

$$E_{a1} = 4\Delta H(A \rightarrow B) = 4E_0$$

$$k_1 = k_2 \Rightarrow E_{a1} = E_{a2} \Rightarrow E_{a2} = 4E_0 (\text{до } 3E_0)$$

$$E_{a3} = (3E_0 - E_0) = 2E_0$$

$$3) \frac{E_{a2}}{E_{a3}} = 2 \Rightarrow \frac{k_3}{k_2} = 2$$

Система оценивания:		
Задача может быть решена любым иным способом, вместо понятия «энтальпия» возможно использование понятия «тепловой эффект».		
1	За составление энергетической диаграммы	7 баллов
2	Определение соотношения энергий активации и констант k_3 и k_2 по 1 баллу	2 балла
3	Определение общего теплового эффекта процесса	1 балл
	Если составление диаграммы не подтверждено расчетами	6 баллов
	Если верна только одна часть диаграммы (например, переход А -> В изображен как эндотермический или переход В -> Д как экзотермический)	3 балла
Итого:		10 баллов

Задача 6

Раствор массой 670,5 г содержащий 68 г нитрата серебра (I), 66,2 г нитрата свинца (II) и 36,6 г нитрата никеля (II) подвергли электролизу в течение 5 часов и 22 минут с силой тока 3А.

После отключения внешнего источника питания из оставшегося после электролиза раствора отобрали порцию массой 10 г, перенесли её в мерную колбу на 100 мл и довели общий объем раствора до метки.

Задание:

- 1) Напишите уравнения электролиза водного раствора каждой из солей. Определите последовательность протекания электролиза солей и обоснуйте свой ответ.
- 2) Определите качественный (что содержится?) и количественный (сколько содержится в моль?) состав раствора после электролиза.
- 3) На какое время (в минутах) следовало бы увеличить время протекания электролиза, чтобы в оставшемся растворе содержалось только одно вещество?
- 4) Определите pH раствора, приготовленного из отобранной порции.

Постоянную Фарадея принять за $96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$

Решение:

В первую очередь на катоде восстанавливаются катионы металлов, обладающих большим окислительным потенциалом (стоящие в РН правее).

Следовательно, первой будет подвергаться электролизу соль серебра, потом свинца, потом никеля.

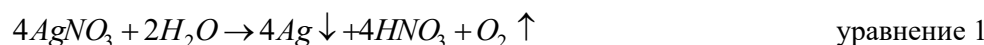
Количества солей в растворе:

$$\nu(\text{AgNO}_3) = 0,4 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,2 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,2 \text{ моль}$$

Запишем уравнения электролиза данных солей:



Определим время, необходимое для электролиза каждой из солей:

$$\nu(\text{в} - \text{ва}) = \frac{I \cdot \tau}{F \cdot n}, \text{ тогда } \tau = \frac{\nu \cdot F \cdot n}{I}$$

$$\tau(Ag^+) = \frac{0,4 \cdot 96500 \cdot 1}{3} = 12866, (6)с \quad \text{или } 214, (4) \text{ мин, или } 3,574 \text{ ч}$$

$$\tau(Pb^{2+}) = \frac{0,2 \cdot 96500 \cdot 2}{3} = 12866, (6)с \quad \text{или } 214, (4) \text{ мин, или } 3,574 \text{ ч}$$

$$\tau(Ni^{2+}) = \frac{0,2 \cdot 96500 \cdot 2}{3} = 12866, (6)с \quad \text{или } 214, (4) \text{ мин, или } 3,574 \text{ ч}$$

Для полного электролиза всех солей понадобилось бы время:

$$\tau_{полн} = 3,574 \cdot 3 = 10,7(2)ч$$

Ответ на вопрос 3: если бы электролиз прошел полностью, то в растворе осталось бы только одно вещество – азотная кислота. Для этого время следовало бы увеличить на:

$$\Delta \tau = 10,7(2) - 5 \frac{22}{60} \approx 5,35ч \quad \text{или примерно на } 320 \text{ мин.}$$

А в заданных условиях полностью подвергся электролизу $AgNO_3$ и частично $Pb(NO_3)_2$.

Время, оставшееся на электролиз нитрата свинца:

$$\tau_{факт}(Pb^{2+}) = 5 \frac{22}{60} - 3,574 = 1,793ч \quad \text{или } 6453,6 \text{ с}$$

$$\nu_{прор}(Pb^{2+}) = \frac{3 \cdot 6453,6}{2 \cdot 96500} = 0,1 \text{ моль}$$

Таким образом, из 0,2 моль $Pb(NO_3)_2$ электролизу подверглось 0,1 моль, а еще 0,1 моль этой соли осталось в растворе. Нитрат никеля (II) электролизу уже не подвергался.

Таким образом, в растворе после электролиза осталось 0,1 моль $Pb(NO_3)_2$, 0,2 моль $Ni(NO_3)_2$ и азотная кислота в количестве:

$$\nu_{общ}(HNO_3) = \nu(AgNO_3) + 2\nu_{прор}(Pb(NO_3)_2) = 0,4 + 0,2 = 0,6 \text{ моль}$$

Для расчета pH разбавленного из отобранной порции раствора сначала нужно найти количество кислоты в отобранной порции.

$$\begin{aligned} m(p - \text{ра после электрл}) &= m(\text{исх. } p - \text{ра}) - m(Ag) - m(Pb) - m(O_2) - m(H_2) = \\ &= 670,5 - 0,4 \cdot 108 - 0,1 \cdot 207 - (0,1 + 0,1) \cdot 32 + 0,1 \cdot 2 = 600г \end{aligned}$$

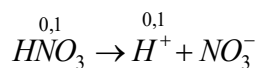
В 600 г раствора содержится 0,6 моль HNO_3 .

Тогда в порции 10 г содержится 0,01 моль HNO_3 .

Порцию поместили в мерную колбу и объем раствора довели до 100 мл. Таким образом, в полученном при разбавлении растворе концентрация кислоты стала:

$$C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{0,01}{0,1} = 10^{-1} \text{ моль / л}$$

Кислотность раствора pH определяет сильная азотная кислота, которая диссоциирует в разбавленном растворе нацело:



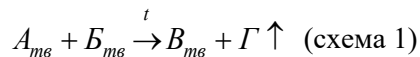
$$pH = -\lg a_{H^+} = 1$$

Система оценивания:		
1	За каждое из уравнений электролиза по 0,5 балла	1,5 балла
2	За определение последовательности протекания электролиза солей	1 балл
3	За определение количества проэлектролизовавшихся солей (нитрат серебра – полностью, а никеля – наполовину)	2 балла
4	За ответ на вопрос 3	1 балл
5	За определение состава раствора после электролиза	1 балл
6	За определение массы раствора после электролиза	1 балл
7	За определение количества кислоты в отобранной порции	0,5 балла
8	За определение концентрации кислоты в колбе на 100 мл	1 балл
9	За расчет pH	1 балл
Итого:		10 баллов

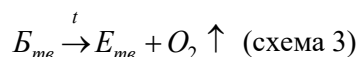
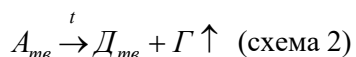
Задача 1

Вещества А и Б имеют одинаковую молярную массу и одинаковую массовую долю кислорода, равную 48%.

Оба при обычных условиях – твердые вещества. Реагируют друг с другом при сплавлении с образованием кристаллического вещества В ярко-желтого цвета и выделением газа Г:

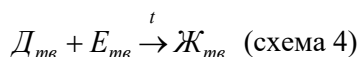


Оба вещества при высокой температуре разлагаются в соответствии со схемами:



При термическом разложении порции каждого из веществ массой 40 г, по схеме 2 выделяется 8,96 л (н.у.) газа Г, по схеме 3 – 6,72 л (н.у.) кислорода.

Образованные твердые продукты Д и Е также реагируют друг с другом при сплавлении с образованием твердого вещества Ж массой 52,8 г.

**Задание:**

- 1) Определите формулы всех веществ А, Б, В, Г, Д, Е, Ж. Выводы подтвердите расчетами.
- 2) Напишите уравнения реакций, соответствующих схемам 1, 2, 3 и 4.

Решение:

Масса выделившихся газов:

$$m(G \text{ и } O_2) = m(A) + m(B) - m(Ж) = 40 + 40 - 52,8 = 27,2 \text{ г}$$

Количество каждого из газов:

$$\nu(G) = \frac{8,96 \text{ л}}{22,4 \text{ л / моль}} = 0,4 \text{ моль}$$

$$\nu(O_2) = \frac{6,72 \text{ л}}{22,4 \text{ л / моль}} = 0,3 \text{ моль}$$

$$m(G) = m(\text{газов}) - m(O_2) = 27,2 - 0,3 \cdot 32 = 17,6 \text{ г}$$

$$M(G) = \frac{17,6 \text{ г / моль}}{0,4 \text{ моль}} = 44 \text{ г / моль} \Rightarrow \text{Г – это } CO_2$$

Значит, вещество А – это карбонат (именно карбонат, а не гидрокарбонат, т.к. при разложении нет воды), а Д – это оксид, причем элемент, образующий и карбонат, и оксид, имеет валентность не больше 2 (не бывает карбонатов у металлов с валентностью 3 и выше).

Найдем, что это за элемент:

$$m(D) = m(A) - m(CO_2) = 40 - 0,4 \cdot 44 = 22,4 \text{ г}$$

$$m(O) \text{ в } A = 40 \cdot 0,48 = 19,2 \text{ г}$$

$$m(O) \text{ в } CO_2 = 0,4 \cdot 16 \cdot 2 = 12,8 \text{ г}$$

$$m(O) \text{ в } D = 19,2 - 12,8 = 6,4 \text{ г или } 0,4 \text{ моль}$$

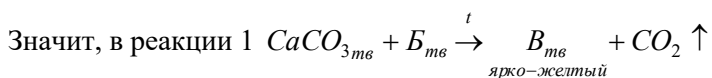
$$m(\text{эл} - \text{та}) \text{ в } D = 22,4 - 6,4 = 16 \text{ г}$$

Пусть валентность элемента в оксиде равна 1, тогда $\nu(\text{эл} - \text{та}) = 2\nu(\text{O}) = 0,8 \text{ моль}$, а

$$M(\text{эл} - \text{та}) = \frac{16}{0,8} = 20 \text{ г / моль} \Rightarrow \text{такого металла не существует}$$

Пусть валентность элемента в оксиде равна 2, тогда $M(\text{элемента}) = 40 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, значит, это кальций

Тогда А – CaCO_3 , а Д – CaO



Вытеснить CO_2 из карбоната при сплавлении может только нелетучий кислотный или амфотерный оксид.

Значит, Б – это нелетучий кислотный или амфотерный оксид.

Судя по тому, что В имеет ярко-желтый цвет, значит, в его состав входит d-элемент. Который так же входит в состав Б.

Соединение Ж – это соль, которая образуется в реакции соединения, соответствующей схеме 4. Если CaO – основной оксид, значит, Е – кислотный или амфотерный оксид.

Е получается при разложении Б, значит, Б – кислотный оксид d-элемента. Судя по окраске соединения В, этот элемент – хром. **Тогда, Б – это CrO_3 , а Е – Cr_2O_3**

Проверяем, $\omega(\text{O})$ в $\text{CrO}_3 = \frac{16 \cdot 3}{100} = 0,48$, что соответствует условию задачи.

$M(\text{CrO}_3) = M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г / моль}$, что так же соответствует условию задачи.



Ж – это $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$

Система оценивания:		
1)	За вывод формулы вещества Г с расчетом	2 балла
2)	За вывод формул остальных веществ А, Б, В, Д, Е, Ж по 1 баллу	6 баллов
3)	За каждое уравнение реакции по 0,5 балла	2 балла
За угадывание формулы Г без расчетов балл уменьшить наполовину.		
Итого:		10 баллов

Задача 2

При термическом разложении соли А образуются вещества Х ($\rho = 1,251 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$) и Y. Взаимодействуя друг с другом, они образуют бинарное соединение Б. В соединениях А и Б число атомов одинаковое.

При нагревании без доступа воздуха Б разлагается на исходные вещества Х и Y.

Смесь А и Б массой 50 г подвергли термическому разложению, образовавшееся вещество Y растворили в воде, при этом выделилось 44,848 л водорода (при температуре 20 °С и давлении 740 мм.рт.ст.). Проба полученного раствора, внесенная в пламя горелки, окрашивает его в карминово-красный цвет.

Задание:

- 1) Установите химические формулы веществ А, Б, Х, Y.
- 2) Рассчитайте массовые доли соединений А и Б в смеси.
- 3) Запишите уравнения всех процессов, протекающих при растворении А и Б в воде и укажите рН получаемых при этом растворов (больше, меньше или равно 7).

Решение:

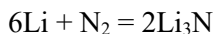
Определим молярную массу вещества X. Так как плотность мала, очевидно, что это газ. Молярная масса газа связана с плотностью соотношением

$$M = \rho \cdot V_m = 1,251 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 22,4 = 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Таким образом, газ X – азот.

X – N₂

Так как раствор окрашивает пламя в карминово-красный цвет, очевидно, что это соединение лития. Таким образом, соль А содержит литий и азот. При их непосредственном взаимодействии образуется нитрид лития – в-во Б:



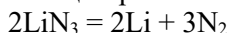
реакция 1

Б – Li₃N

А – LiN₃

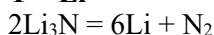
Следовательно, соединение А, также состоящее из атомов лития и азота – это азид лития LiN₃.

Реакции разложения А и Б:



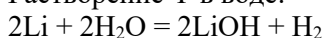
реакция 2

Y – Li



реакция 3

Растворение Y в воде:



реакция 4

Для расчёта массовых долей азиды и нитрида в смеси найдём количество водорода по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{\left(\frac{740 \cdot 44,848 \cdot 10^5}{1000 \cdot 760}\right)}{(8,31 \cdot 293)} = 1,793 \text{ моль}$$

Пусть x – количество молей LiN₃, y – количество молей Li₃N в смеси.

Тогда

$$x \cdot M_r(\text{LiN}_3) + y \cdot M_r(\text{Li}_3\text{N}) = 50 \\ 49x + 35y = 50$$

уравнение 1

С другой стороны, по уравнениям 2,3 суммарно образовалось x + 3y моль лития, и по реакции 4 выделилось

$\frac{(x+3y)}{2}$ моль водорода, то есть

$$x + 3y = 2 \cdot 1,793 = 3,586$$

уравнение 2

Решая систему двух уравнений, получаем

$$x = 0,219 \text{ моль}$$

$$y = 1,122 \text{ моль}$$

Масса азиды лития равна:

$$m = n \cdot M = 0,219 \cdot 49 = 10,73 \text{ г}$$

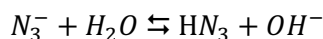
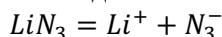
Его массовая доля:

$$w(\text{LiN}_3) = \frac{10,73}{50} \cdot 100 = 21,5\%$$

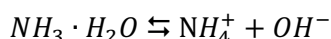
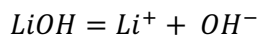
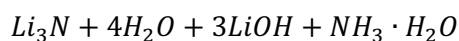
Массовая доля нитрида:

$$w(\text{Li}_3\text{N}) = 100 - 21,5 = 78,5\%$$

Процессы, происходящие при растворении А и Б в воде:



$$\text{pH} > 7$$



$$\text{pH} > 7$$

Азот впервые получили Генри Кавендиш и Даниэль Резерфорд (1772 г).

Система оценивания:		
1)	Расчёт молярной массы азота	1 балл
2)	Вещества А, Б, Х, Y – (4 по 0,5 баллов)	2 балла
3)	Уравнения реакций – (4 по 0,5)	2 балла
4)	Расчёт массовых долей	3 балла
5)	Процессы при растворении в воде, pH	2 балла
Итого:		10 баллов

Задача 3

Октановое число — показатель, который характеризует детонационную стойкость топлива, применяемого в двигателях внутреннего сгорания с внешним смесеобразованием (обычно бензина). Бензин с более высоким октановым числом может выдержать более высокую степень сжатия в цилиндрах двигателя без досрочного самовоспламенения («детонации») и потому может применяться в двигателях с большей удельной мощностью и коэффициентом полезного действия. Октановое число численно равно объёмной доле изооктана (октановое число которого принимается за 100), в модельной смеси с н-гептаном (октановое число которого, в свою очередь, равно 0).

Задание:

- 1) Определите октановое число бензина, если известно, что при образовании 1 моль изооктана, гептана, углекислого газа и воды выделяется 208,0, 224, 393,5 и 285,8 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ соответственно. Плотность изооктана – 0,690 $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, гептана – 0,684 $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. При сгорании 100 мл бензина выделяется 3333,8 кДж теплоты.
- 2) Какой объём водорода (н.у.) необходим, чтобы заменить в качестве топлива 40 л бензина, если при сгорании 1 моль водорода выделяется 285,8 кДж теплоты?
- 3) Целесообразно ли заменить бензин на водород, если масса 40-литрового баллона с водородом (рабочее давление 19,6 МПа, T = 298 К) составляет 76,5 кг?

Решение:

при решении задачи может быть использовано как понятие энтальпии, так и теплового эффекта!

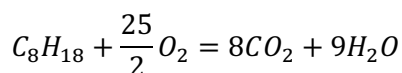
Обозначим количество изооктана и гептана в смеси за x и y соответственно. Тогда:

$$V(\text{бензина}) = 100 \text{ мл} = \frac{m_{\text{изо}}}{\rho_{\text{изо}}} + \frac{m_{\text{гепт}}}{\rho_{\text{гепт}}} = \frac{n_{\text{изо}} M_{\text{изо}}}{\rho_{\text{изо}}} + \frac{n_{\text{гепт}} M_{\text{гепт}}}{\rho_{\text{гепт}}} = x \cdot \frac{114}{0,690} + y \cdot \frac{100}{0,684} = 165,217x + 146,199y$$

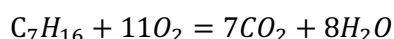
Таким образом,

$$165,217x + 146,199y = 100 \quad \text{уравнение 1}$$

Найдём теплоты сгорания изооктана и гептана.



$$Q_1 = 8Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 9Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{изо}) = 8 \cdot 393,5 + 9 \cdot 285,8 - 208 = 5512,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$



$$Q_2 = 7Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 8Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{гепт.}) = 7 \cdot 393,5 + 8 \cdot 285,8 - 224 = 4816,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Теплота сгорания смеси равна

$$Q = x \cdot Q_1 + y \cdot Q_2 = x \cdot 5512,2 + y \cdot 4816,9 = 3333,8$$

Отсюда получаем:

$$1,653x + 1,445y = 1$$

уравнение 2

Решая систему двух уравнений, получаем:

$$x = 0,570 \text{ моль}$$

$$y = 0,040 \text{ моль.}$$

Объём изооктана в смеси:

$$V_{\text{изо}} = n \cdot \frac{M}{\rho} = 0,570 \cdot \frac{114}{0,69} = 94 \text{ см}^3$$

Таким образом, октановое число равно:

$$N = \frac{V_{\text{цет}}}{V_{\text{керосин}}} = \frac{94}{100} \cdot 100 = 94$$

Рассчитаем массу и теплоту сгорания 40 литров бензина.

Масса 100 мл бензина:

$$m = 0,570 \cdot 114 + 0,04 \cdot 100 = 69,0 \text{ г}$$

Масса 40 л бензина:

$$m = 69 \cdot \frac{40000}{100} = 27600 \text{ г} = 27,6 \text{ кг}$$

Теплота сгорания 100 мл бензина равна 3333,8 кДж

Теплота сгорания 40 · 10³ мл – x

$$x = 1,33 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

Количество водорода, необходимое для получения такого количества теплоты:

$$n(H_2) = \frac{Q}{Q_{\text{сгор}}(H_2)} = 1,33 \cdot \frac{10^6}{285,8} = 4653,6 \text{ моль}$$

Объём водорода:

$$V(H_2) = V_m \cdot n = 22,4 \cdot \frac{4653,6}{1000} = 104,2 \text{ м}^3$$

Количество водорода в 1 баллоне:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{19,6 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot 0,04 \text{ м}^3}{(8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К})} = 316,6 \text{ моль}$$

Количество баллонов, необходимое для замены 40л бензина:

$$N_{\text{балл}} = \frac{4653,6}{316,6} = 15 \text{ баллонов}$$

Масса баллонов:

$$m_{\text{балл}} = 15 \cdot 76,5 \text{ кг} = 1147,5 \text{ кг}$$

Таким образом, масса баллонов с водородом в $\frac{1147,5}{27,6} = 44$ раза превышает массу 40 л бензина.

Следовательно, замена бензина на водород нецелесообразна.

Система оценивания:		
1)	Расчёт цетанового числа	4 балла
2)	Расчёт объёма водорода	3 балла
3)	Расчёт целесообразности	3 балла
Итого:		10 баллов

Задача 4

Органическое соединение А, обладающее запахом малины, используется в качестве пищевого ароматизатора.

При сжигании 10,2 г А выделилось 11,2 л (н.у.) углекислого газа и 9,0 мл воды.

При кислотном гидролизе того же количества А образовалось 4,6 г кислоты Б и спирт В.

На титрование образовавшейся кислоты Б потребовалось 50 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,0 моль/л.

Дегидратацией спирта В при 300 °С в присутствии оксида алюминия получают углеводород Г, который при взаимодействии с кислым раствором перманганата калия образует только один кетон Д. Массовая доля кислорода в кетоне Д составляет 27,59%.

Задание:

- 1) Определите вещества А-Д, приведите их структурные формулы и названия
- 2) Запишите уравнения все упомянутых реакций.
- 3) Предложите схему синтеза А из метана и любых неорганических соединений.

Решение:

Определим брутто-формулу А.

$$\begin{aligned}n(C) &= n(CO_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \\m(C) &= 0,5 \cdot 12 = 6,0 \text{ г} \\m(H_2O) &= V(H_2O) \cdot \rho = \frac{9}{1} = 9,0 \text{ г} \\n(H) &= 2n(H_2O) = \frac{2m}{M} = 2 \cdot \frac{9,0}{18} = 1,0 \\m(H) &= 1,0 \cdot 1 = 1,0 \text{ г}\end{aligned}$$

Так как $m(C) + m(H) = 6,0 + 1,0 = 7,0 < 10,2$, то соединение А содержит ещё и кислород.

$$\begin{aligned}m(O) &= 10,2 - 7,0 = 3,2 \\n(O) &= \frac{3,2}{16} = 0,2\end{aligned}$$

$$C:H:O = n(C):n(H):n(O) = 0,5:1:0,2 = \mathbf{5:10:2}$$

(так как количество атомов водорода должно быть чётным).

Таким образом, **формула А – $C_5H_{10}O_2$** . Так как при гидролизе А образуются кислота и спирт, то А – сложный эфир.

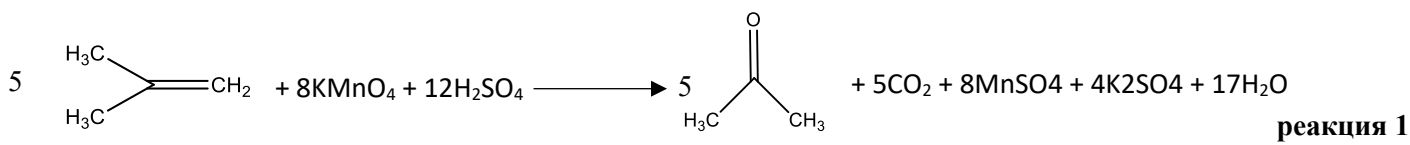
Определим брутто-формулу кетона Д:

$$w(O) = \frac{m(O)}{[m(O) + m(C_xH_y + C)]} = \frac{16}{16 + x} = 0,2759$$

Отсюда $x = 42$. Данная молярная масса отвечает двум радикалам $CH_3 + C$.

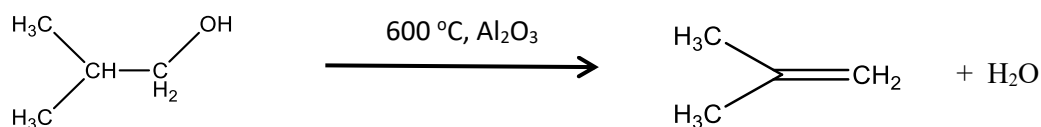
Следовательно, **кетон Д – ацетон $CH_3-C(O)-CH_3$** .

Ацетон образуется при окислении перманганатом изобутена-1:



Д - 2-метилпропен

2-метилпропен образуется при дегидратации изобутилового спирта:



реакция 2

В - 2-метилпропанол-1

Определим молярную массу кислоты Б:

На взаимодействие с ней затрачено

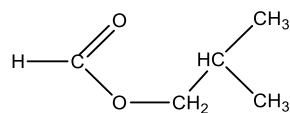
$$n(\text{NaOH}) = CV = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ моль}$$

гидроксида натрия. Следовательно, количество кислоты также равно 0.1 моль.

$$M(A) = \frac{m}{n} = \frac{4,6}{0,1} = 46 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

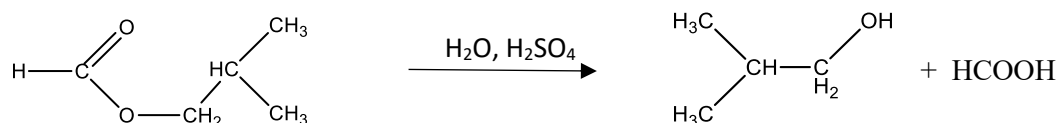
Данную молярную массу имеет муравьиная кислота HCOOH .

Таким образом, **соединение Б – муравьиная кислота HCOOH** , а соединение **А – изобутилформиат**:



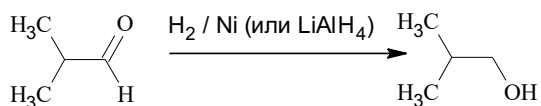
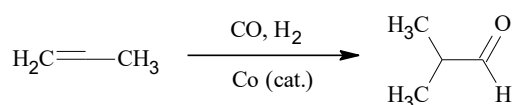
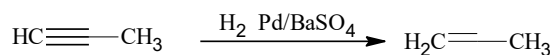
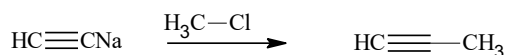
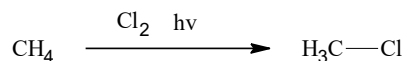
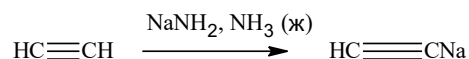
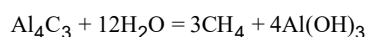
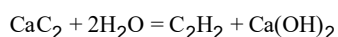
А – изобутилформиат

Реакция гидролиза А:



реакция 3

Возможная схема синтеза А:



Система оценивания:		
1)	Определение А-Д (формула + название)	2,5 балла (5*0,5)
2)	Определение брутто-формулы А	0,5 балла
3)	Определение брутто-формулы Д	1 балл
4)	Расчёт молярной массы Б	0,5 балла
5)	Уравнения реакций	1,5 балла (3*0,5)
6)	Схема синтеза	4 балла
Итого:		10 баллов

Задача 5

Для того, чтобы произошла химическая реакция, частицы реагирующих веществ должны не просто столкнуться в данный момент времени в данной точке пространства, а столкнуться с достаточной для образования продукта энергией (эффективное столкновение). Иначе просто произойдет упругий удар и частицы разлетятся в разные стороны (неэффективное столкновение).

Разность между средней энергией частиц при данной температуре и той энергией, которой они должны обладать, чтобы вступить в химическую реакцию, называется энергией активации.

Константа скорости реакции связана с энергией активации реакции при данной температуре соотношением, которое называется уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

где k — константа скорости реакции;

A — предэкспоненциальный множитель, отражающий общее число соударений в системе (фактор частоты), который практически не зависит от температуры;

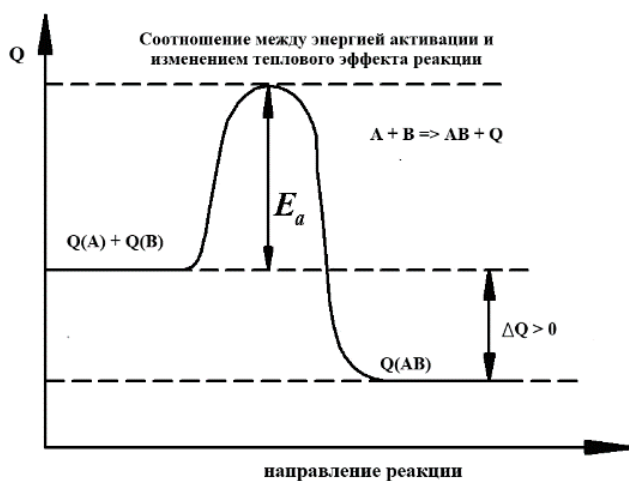
E_a — энергия активации, $[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}]$;

R — универсальная газовая постоянная ($8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$);

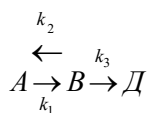
T — температура, К;

$e^{\frac{-E_a}{RT}}$ — доля активных соударений в системе.

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции наглядно иллюстрируется схемой, которая называется энергетической диаграммой реакции:



Превращение вещества А в вещество Д происходит по схеме:



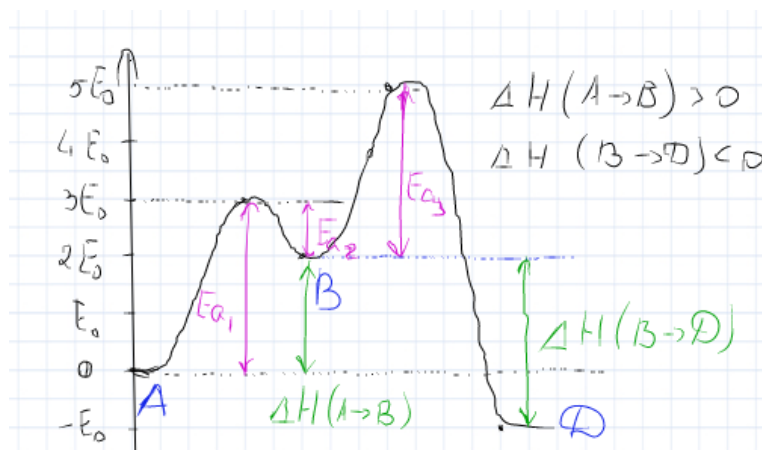
Известно, что $k_1 = k_3$. При этом в процессе $B \rightarrow D$ выделяется в полтора раза больше теплоты, чем поглощается в $A \rightarrow B$. Тепловой эффект превращения $A \rightarrow B$ составляет $2/3$ от энергии активации данного процесса.

Задание:

- 1) Изобразите энергетическую диаграмму процесса превращения $A \rightarrow D$
- 2) Определите, каким будет общий тепловой эффект этого превращения – экзо- или -эндотермическим? Ответ подтвердите расчетами.
- 3) Определите соотношение энергий активаций процессов $A \rightarrow B$ и $A \leftarrow B$ и соотношение констант k_2 и k_1

Решение

1)



3)

$$k_1 = k_3 \Rightarrow E_{a1} = E_{a3}$$

$$\text{Пусть } E_{a1} = 3E_0$$

Тогда

$$\Delta H(A \rightarrow B) = \frac{2}{3} E_{a1} = 2E_0$$

$$E_{a2} = E_{a1} - \Delta H(A \rightarrow B) = 3E_0 - 2E_0 = E_0$$

Значит, соотношение

$$\frac{E_{a1}}{E_{a2}} = 3 \quad \text{и} \quad \frac{k_2}{k_1} = 3$$

$$E_{a3} = 3E_0 - E_0 + 3E_0 = 5E_0 \quad (\text{от } 2E_0 \text{ до } 5E_0)$$

$$-\Delta H(B \rightarrow D) = 1,5 \Delta H(A \rightarrow B) = 1,5 \cdot \frac{2}{3} E_{a1} = E_{a1} = 3E_0$$

$$\Delta H_{\text{общ}} = 0 + 2E_0 - 3E_0 = -E_0$$

следовательно, общий тепловой эффект процесса экзотермический.

Система оценивания:		
Задача может быть решена любым иным способом, вместо понятия «энтальпия» возможно использование понятия «тепловой эффект»		
1)	За составление энергетической диаграммы	7 баллов
2)	Определение соотношения энергий активации и констант k_2 и k_1 по 1 баллу	2 балла
3)	Определение общего теплового эффекта процесса	1 балл
Если составление диаграммы не подтверждено расчетами		6 баллов
Если верна только одна часть диаграммы (например, переход $A \rightarrow B$ изображен как эндотермический или переход $B \rightarrow D$ как экзотермический)		3 балла
Итого:		10 баллов

Задача 6

Раствор массой 1250,6 г, содержащий 60,8 г сульфата железа (II), 64 г сульфата меди (II) и 62 г сульфата кобальта (II), подвергли электролизу в течение 10 часов и 43 минут с силой тока 3А.

После отключения внешнего источника питания из оставшегося после электролиза раствора отобрали порцию массой 20 г, перенесли её в мерную колбу на 200 мл и довели общий объем раствора до метки.

Задание:

- 1) Напишите уравнения электролиза водного раствора каждой из солей. Определите последовательность протекания электролиза солей и обоснуйте свой ответ.
- 2) Определите качественный (что содержится?) и количественный (сколько содержится в моль?) состав раствора после электролиза.
- 3) На какое время (в минутах) следовало бы увеличить время протекания электролиза, чтобы в оставшемся растворе содержалось только одно вещество?
- 4) Определите pH раствора, приготовленного из отобранной порции.

Постоянную Фарадея принять за $96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$.

Молярные массы металлов брать целочисленными.

Решение

В первую очередь на катоде восстанавливаются катионы металлов, обладающих большим окислительным потенциалом (стоящие в РН правее).

Следовательно, первой будет подвергаться электролизу соль меди, потом кобальта, потом железа.

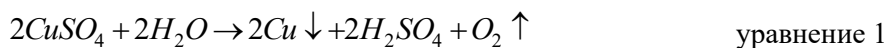
Количества солей в растворе:

$$\nu(\text{CuSO}_4) = 0,4 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CoSO}_4) = 0,4 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{FeSO}_4) = 0,4 \text{ моль}$$

Запишем уравнения электролиза данных солей:



Определим время, необходимое для электролиза каждой из солей:

$$\nu(\text{в} - \text{ва}) = \frac{I \cdot \tau}{F \cdot n} \quad \text{тогда} \quad \tau = \frac{\nu \cdot F \cdot n}{I}$$

$$\tau(\text{Cu}^{2+}) = \frac{0,4 \cdot 96500 \cdot 2}{3} = 25733,3 \text{ с} \quad \text{или } 428,8 \text{ мин, или } 7,148 \text{ ч}$$

$$\tau(\text{Co}^{2+}) = \nu \tau(\text{Fe}^{2+}) = \tau(\text{Cu}^{2+}) = 25733,3 \text{ с} \quad \text{или } 428,8 \text{ мин, или } 7,148 \text{ ч}$$

Для полного электролиза всех солей понадобилось бы время:

$$\tau_{\text{полн}} = 7,148 \cdot 3 = 21,4(4) \text{ ч}$$

Ответ на вопрос 3: если бы электролиз прошел полностью, то в растворе осталось бы только одно вещество – серная кислота. Для этого время следовало бы увеличить на:

$$\Delta \tau = 21,4(4) - 10 \frac{43}{60} \approx 10,722 \text{ ч} \quad \text{или примерно на } 643,7 \text{ мин.}$$

А в заданных условиях полностью подвергся электролизу CuSO_4 и частично CoSO_4 .

Время, оставшееся на электролиз сульфата кобальта:

$$\tau_{\text{факт}}(\text{Co}^{2+}) = 10 \frac{43}{60} - 7,148 = 3,574 \text{ ч} \quad \text{или } 12847,2 \text{ с}$$

$$\nu_{\text{прор}}(\text{Co}^{2+}) = \frac{3 \cdot 12847,2}{2 \cdot 96500} = 0,2 \text{ моль}$$

Таким образом, из 0,4 моль CoSO_4 электролизу подверглось 0,2 моль, а еще 0,2 моль этой соли осталось в растворе. Сульфат железа (II) электролизу уже не подвергался.

Таким образом, в растворе после электролиза осталось 0,2 моль CoSO_4 , 0,4 моль FeSO_4 и серная кислота в количестве:

$$\nu_{\text{общ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{CuSO}_4) + \nu_{\text{прор}}(\text{CoSO}_4) = 0,4 + 0,2 = 0,6 \text{ моль}$$

Для расчета pH разбавленного из отобранной порции раствора сначала нужно найти количество кислоты в отобранной порции.

$$m(p - \text{ра после электрл}) = m(\text{исх. } p - \text{ра}) - m(\text{Cu}) - m(\text{Co}) - m(\text{O}_2) - m(\text{H}_2) = \\ = 1250,6 - 0,4 \cdot 64 - 0,2 \cdot 59 - (0,2 + 0,2) \cdot 32 + 0,2 \cdot 2 = 1200,2$$

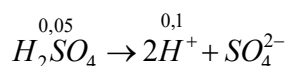
В 1200 г раствора содержится 0,6 моль H_2SO_4 .

Тогда в порции 20 г содержится 0,01 моль H_2SO_4 .

Порцию поместили в мерную колбу и объем раствора довели до 200 мл. Таким образом, в полученном при разбавлении растворе концентрация кислоты стала:

$$C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{0,01}{0,2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л}$$

Кислотность раствора pH определяет сильная серная кислота, которая диссоциирует в разбавленном растворе нацело:



$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = 1$$

Система оценивания:		
1)	За каждое из уравнений электролиза по 0,5 балла	1,5 балла
2)	За определение последовательности протекания электролиза солей	1 балл
3)	За определение количества проэлектролизовавшихся солей (сульфат меди – полностью, а кобальта – наполовину)	2 балла
4)	За ответ на вопрос 3	1 балл
5)	За определение состава раствора после электролиза	1 балл
6)	За определение массы раствора после электролиза	1 балл
7)	За определение количества кислоты в отобранной порции	0,5 балла
8)	За определение концентрации кислоты в колбе на 200 мл	1 балл
9)	За расчет pH	1 балл
Итого:		10 баллов