

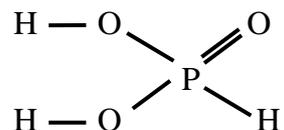
Решения заданий 11 класса

Задача №11-1

1. При гидролизе галогенида фосфора (III) образуется галогенводородная кислота НЭ и фосфористая кислота H_3PO_3 (соединение Б):



Фосфор образует множество кислот в различных степенях окисления, но, несмотря на это, во многих из них он проявляет валентность, равную пяти. Не является исключением и фосфористая кислота – степень окисления фосфора (+3) и валентность не совпадают. Структурная формула кислоты изображена ниже:



В молекуле фосфористой кислоты один из атомов водорода прочно связан с фосфором (как в молекуле аммиака, например). Два других атома водорода связаны с фосфором через кислород. Эти два атома (точнее - их ядра) связаны слабо, т.к. электронная плотность смещается к кислороду, поэтому они способны к замещению (точнее – к диссоциации). Именно поэтому нельзя получить трехзамещенную соль фосфористой кислоты – эта кислота является двухосновной. Более правильно формулу фосфористой кислоты записать в виде $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$.

Таким образом, реакция взаимодействия с гидроксидом натрия протекает следующим образом:



Вещество В – Na_2HPO_3 , и правильное название его – фосфит натрия.

2. Определим формулу галогенида. Для этого, обозначим количество моль галогенида фосфора (III) за x , тогда по реакции 1 образуется x моль H_3PO_3 и $3x$ моль НЭ. На нейтрализацию фосфористой кислоты израсходуется $2x$ моль NaOH (уравнение 2).

Реакцию галогеноводородной кислоты с гидроксидом натрия можно записать следующим образом:



На нейтрализацию галогеноводородной кислоты израсходуется $3x$ моль NaOH (уравнение 3).

Таким образом, на полную нейтрализацию раствора израсходуется $5x$ моль щелочи.

Из условия задачи легко определить количество щелочи и вычислить x :

$$n(\text{NaOH}) = 0,18 \text{ л} \cdot 1 \text{ моль/л} = 0,18 \text{ моль.}$$

$$5x = 0,18,$$
$$x = 0,036 \text{ моль.}$$

Можно найти молярную массу галогенида фосфора. Из условия задачи известна его масса, а количество – вычислено.

$$M(\text{PЭ}_3) = 4,95 \text{ г} / 0,036 \text{ моль} = 137,5 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{PЭ}_3) = 31 + A(\text{Э}) \cdot 3 = 137,5 \text{ г/моль,}$$

отсюда $A(\text{Э}) = 35,5$ – это хлор.

Формула галогенида – PCl_3

3. Масса раствора $4,95 + 95,05 = 100$ г, следовательно массы растворенных веществ будут численно равны массовым долям в %.

$$m(\text{H}_3\text{PO}_3) = 0,036 \text{ моль} \cdot 82 \text{ г/моль} = 2,95 \text{ г, } \omega(\text{H}_3\text{PO}_3) = 2,95 \text{ \%}.$$

$$m(\text{HCl}) = 0,036 \cdot 3 \text{ моль} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 3,94 \text{ г, } \omega(\text{H}_3\text{PO}_3) = 3,94 \text{ \%}.$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 2,95 - 3,94 = 93,11\%.$$

4. Уравнения реакций



Разбалловка

1. Ответ на первый вопрос (названия кислоты и соли по 0,5б; структурная формула кислоты, степень окисления фосфора в ней, объяснение основности кислоты по 1 баллу)	4 б.
2. Установление формулы галогенида (Просто верная формула без подтверждения – 0,5 б)	2 б.
3. Расчет массовых долей в первом растворе	1 б.
4. За уравнения реакций (по 1 баллу за реакцию 1 или 1а, 2, 3 или 3а)	3 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>10 б.</i>

Задача № 11-2

Напишем уравнения взаимодействия компонентов исходной смеси с царской водкой:



Рассчитаем массы хлорида серебра, образующиеся из единицы массы металлического серебра и сульфида серебра исходя из уравнений реакций (1) и (2):

$$M(\text{AgCl})/M(\text{Ag}) = 143,5/108 = 1,3287$$

$$2M(\text{AgCl})/M(\text{Ag}_2\text{S}) = 287/248 = 1,1573$$

Составим и решим систему уравнений:

$$\begin{cases} m(\text{Ag}) + m(\text{Ag}_2\text{S}) = 23, \\ 1,3287m(\text{Ag}) + 1,1573m(\text{Ag}_2\text{S}) = 28,33; \end{cases}$$
$$1,3287m(\text{Ag}) + 1,1573(23 - m(\text{Ag})) = 28,33,$$
$$m(\text{Ag})(1,3287 - 1,1573) + 26,618 = 28,33,$$
$$0,1714m(\text{Ag}) = 1,712,$$
$$m(\text{Ag}) = 1,712/0,1714 = 9,988 \text{ г},$$
$$m(\text{Ag}_2\text{S}) = 13,012 \text{ г}$$

тогда $\omega(\text{Ag}) = 43,426 \%$; $\omega(\text{Ag}_2\text{S}) = 56,574 \%$

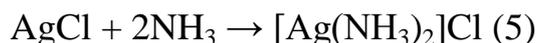
Образование осадка при введении раствора хлорида бария в оставшийся после реакции раствор объясняется образованием сульфата бария:



Потемнение хлорида серебра связано с фотохимической реакцией образования серебра по уравнению



Растворение хлорида серебра в водном растворе аммиака вызвано образованием хорошо растворимого в воде комплекса:



Разбалловка

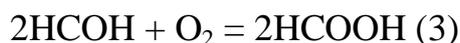
Написание уравнений (1) – (5)	5x1б. = 5 б.
Составление системы уравнений для расчета массы Ag_2S	2 б.
Расчет массы Ag_2S	2 б.
Расчет массовой доли серебра и сульфида серебра	2x0,5б. = 1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача № 11-3

Вещество А – метанол (CH_3OH), древесный спирт



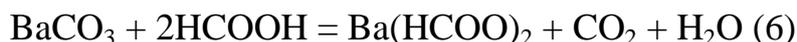
При частичном окислении метанола в присутствии катализатора образуется смесь формальдегида, муравьиной кислоты и метанола, не вступившего в реакцию:



С аммиачным раствором оксида серебра может взаимодействовать как формальдегид, так и муравьиная кислота с образованием металлического серебра:



С карбонатом бария реагирует только муравьиная кислота:



Исходя из уравнений реакции (4) – (6) определим состав смеси, образовавшейся при окислении метанола. Используя уравнение (6) найдем массу муравьиной кислоты:

$$n(\text{HCOOH}) = 2n(\text{CO}_2) = 2 \cdot 1,12 / 22,4 = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCOOH}) = 0,1 \cdot 46 = 4,6 \text{ г}$$

Вычислим количество выделившегося серебра в реакциях (4) и (5):

$$n(\text{Ag}) = 43,2 / 108 = 0,4 \text{ моль}$$

Из уравнений реакций (4) и (5) следует:

$$4n(\text{HCOH}) + 2n(\text{HCOOH}) = 0,4$$

$$4n(\text{HCOH}) = 2 \cdot 0,1 = 0,4$$

$$n(\text{HCOH}) = (0,4 - 0,2) / 4 = 0,05 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCOH}) = 0,05 \cdot 30 = 1,5 \text{ г}$$

Вычислим массу метанола в смеси и его массовую долю:

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 12,5 - 4,6 - 1,5 = 6,4 \text{ г}$$

$$w(\text{CH}_3\text{OH}) = 6,4 / 12,5 \cdot 100 = 51,2\%$$

Разбалловка

Формула и тривиальное название вещества А	1 б.
Уравнения реакций (1) – (6)	6x0,5 б. = 3 б.
Определение массы формальдегида и муравьиной кислоты	2x2 б. = 4 б.
Определение массы метанола и его массовой доли	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача № 11-4

Реакция омыления – это реакция щелочного гидролиза:



Рассчитаем температурный коэффициент, используя правило Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma$$

$$\lg \frac{3,204}{2,370} = \frac{14,4 - 9,4}{10} \lg \gamma$$

$$\lg \gamma = 10^{0,26} = 1,82$$

Рассчитаем энергию активации, используя уравнение Аррениуса:

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

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

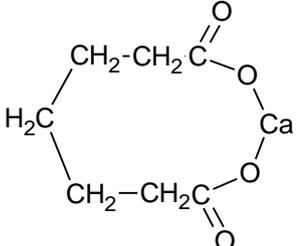
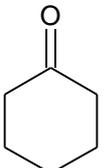
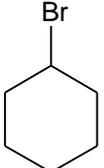
$$E_a = \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \cdot R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

$$E_a = \ln \frac{3,204}{2,370} \cdot 8,314 \cdot \frac{282,4 \cdot 287,4}{287,4 - 282,4} = 40404,4 \text{ Дж/моль} = 40,4 \text{ кДж/моль}$$

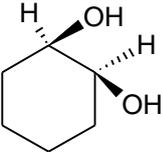
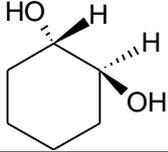
Разбалловка

Написание уравнения реакции (1)	2 б.
Расчет температурного коэффициента реакции	3 б.
Вывод формулы для определения энергии активации	3 б.
Расчет энергии активации	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача № 11-5

A		Кальциевая соль гептандиовой кислоты
B		Циклогексанон
C		Циклогексан
D		1-бромциклогексан

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии 2017/18 уч.г.
Решение заданий теоретического тура

E		Циклогексен
F ₁		Цис-1,2-дигидроксициклогексан
F ₂		Транс-1,2-дигидроксициклогексан

Разбалловка

Написание структурных формул и названий веществ А – Е	5x1 б. = 5 б.
Написание структурных формул и названий F ₁ и F ₂	2x2 б. = 4 б.
Указание, что F ₁ и F ₂ – геометрические изомеры	1 б.
ИТОГО	10 б.