

11 класс.
Решение. Вариант 1.

Решение задачи 11.1.

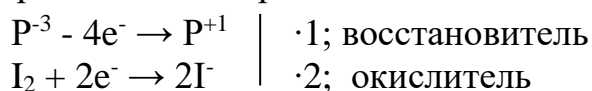
Основной неорганический компонент костной ткани - это гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (или фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Основные элементы, входящие его состав это кальций, фосфор, кислород. Кальций, кислород и водород есть в схеме и они не зашифрованы. Также исходя из схемы следует, что А – это соединение кальция с X, но соединения кальция с кислородом (оксид, пероксид) при реакции с кислотой (1) не дают газообразного продукта (которым является соединение В). Следовательно, кальций и кислород не подходят, элемент X - фосфор.

Исходя из реакций 1 и 2 видно, что в состав соединения В помимо элемента X должен входить водород. Соединение фтора с водородом – фосфин PH_3 – по свойствам соответствует описанию соединения В. Следовательно, в состав вещества А должны входить кальций и фосфор – это фосфид кальция Ca_3P_2 .

Составляем уравнения реакций:

- 1) $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3$
- 2) $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3$
- 3) $\text{PH}_3 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_2$
- 4) $\text{PH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{PH}_4\text{I}$
- 5) $\text{PH}_4\text{I} + \text{KOH} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$

Уравнения электронного баланса для реакции 3:



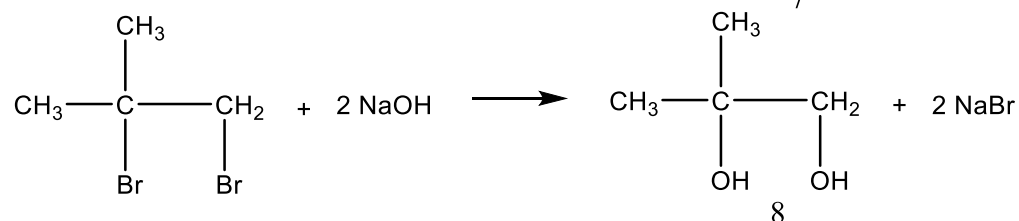
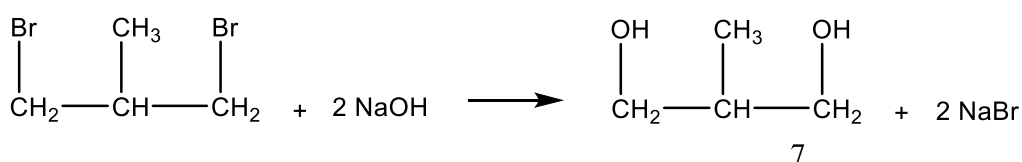
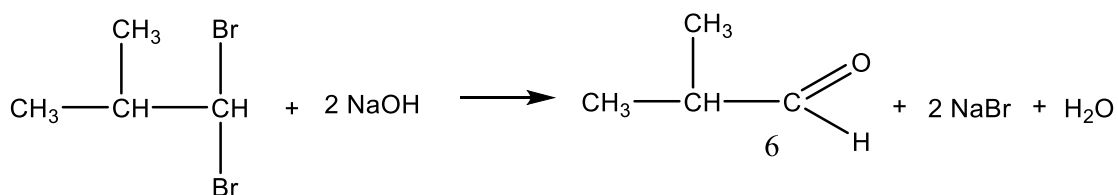
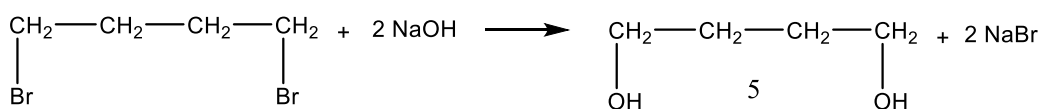
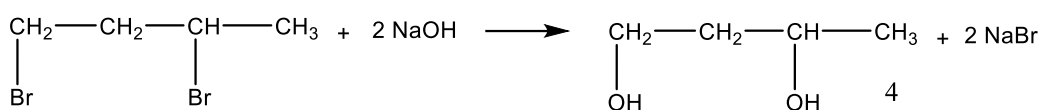
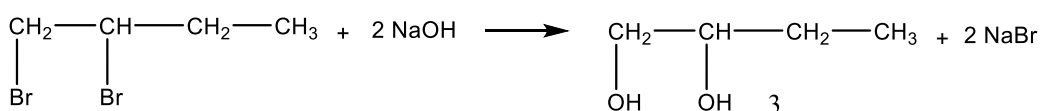
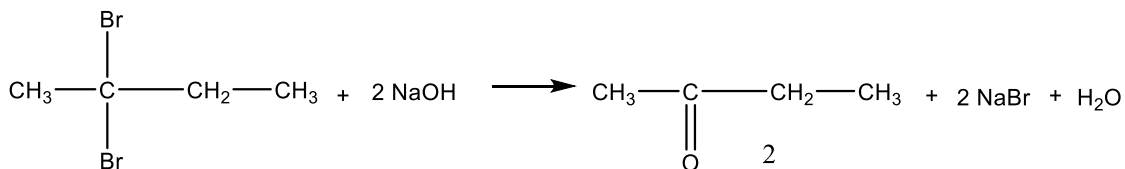
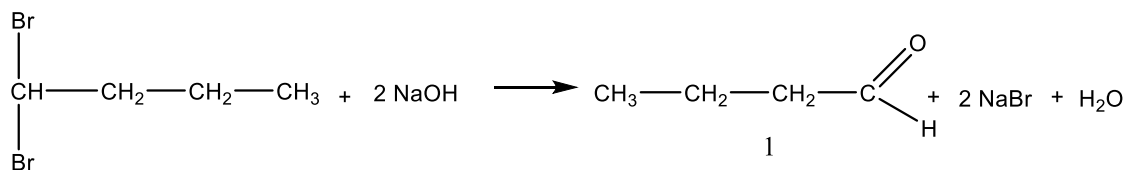
Расшифровка и названия веществ:

A	B	C	D
Ca_3P_2	PH_3	H_3PO_2	PH_4I
фосфид кальция	фосфин	фосфорноватистая кислота	иодид фосфония

Оценивание:

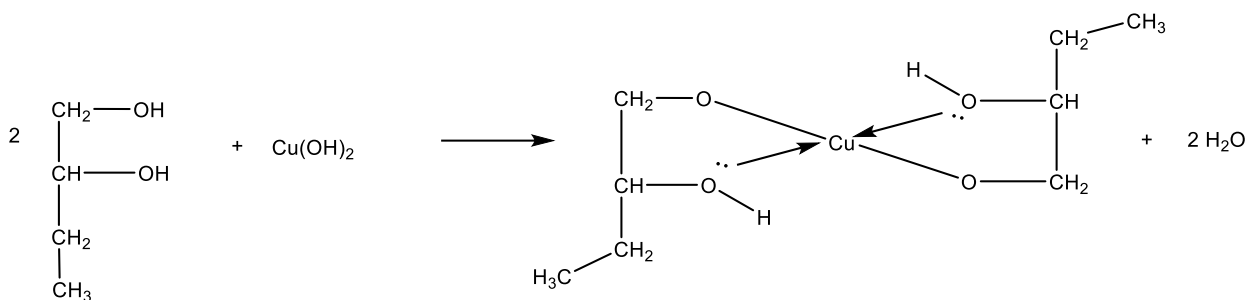
Химические формулы веществ А-Д (по 1 баллу)	4 балла
Названия веществ А-Д (по 1 баллу)	4 балла
Уравнения реакций (по 2 балла)	10 баллов
Уравнение электронного баланса для реакции 3	2 балла
Итого	20 баллов

Решение 11.2.



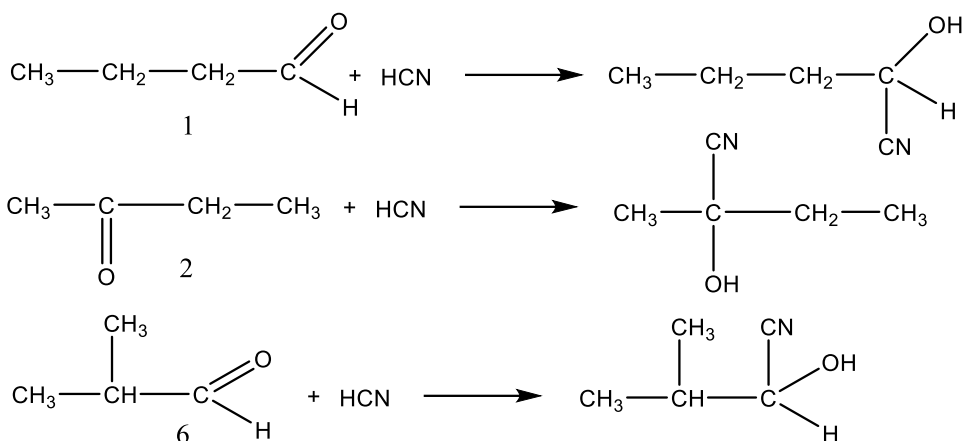
1,2-Диолы способны давать хелатные комплексы с гидроксидом меди(II). Поэтому со свежесоздавшимся гидроксидом меди могут взаимодействовать соединения 3 и 8.

Пример одной из реакций:

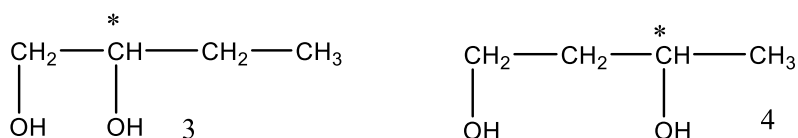


С синильной кислотой взаимодействуют 1,2,6

Взаимодействие с синильной кислотой может быть приведено для любого из этих соединений:



Оптической активностью обладают 3 и 4, т.к. содержат асимметрический (хиральный) атом углерода (обозначен звездочкой):

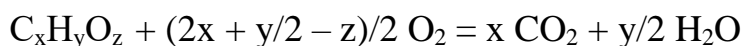


Оценивание:

За каждое уравнение гидролиза по 1 баллу	8 баллов
Указание веществ, которые могут взаимодействовать со свежесозажденным гидроксидом меди (II).	2 балла
Уравнение реакции взаимодействия с гидроксидом меди (II).	3 балла
Указание веществ, которые могут взаимодействовать с синильной кислотой	3 балла
Уравнение реакции взаимодействия с синильной кислотой	2 балла
Указание веществ, обладающих оптической активностью	1 балл
Указание асимметрического атома углерода в веществах, обладающих оптической активностью	1 балл
Итого	20 баллов

Решение 11.3.

Т.к. вещество X образуется при гидратации углеводорода, его молекулы состоят из углерода, водорода и кислорода ($C_xH_yO_z$), при его сжигании образуется углекислый газ и пары воды общим объемом 1,3 л.

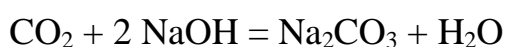


После охлаждения смеси пары воды конденсируются, значит

$$V(H_2O) = 1300 - 700 = 600 \text{ мл}$$

$$n(H_2O) = 600 : 22,4 = 26,785 \text{ моль}$$

После пропускания через раствор щелочи поглощается углекислый газ:



$$V(CO_2) = 600 \text{ мл}$$

$$n(CO_2) = 600 : 22,4 = 26,785 \text{ моль}$$

Оставшийся газ – кислород. Значит на реакцию израсходовано $900 - 100 = 800$ мл кислорода.

$$n(O_2) = 800 : 22,4 = 35,7 \text{ моль}$$

$$n(C_xH_yO_z) = 200 : 22,4 = 8,93 \text{ моль}$$

$$n(C_xH_yO_z) : n(O_2) : n(CO_2) : n(H_2O) = 8,93 : 35,7 : 26,785 : 26,785 = 1 : 4 : 3 : 3$$

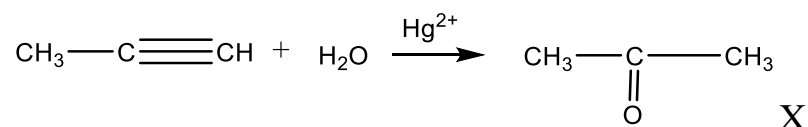
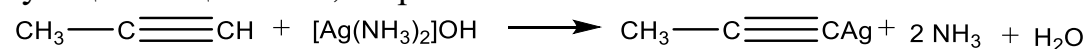
$$x = 3$$

$$y = 6$$

$$z = 1$$

Молекулярная формула вещества X C_3H_6O

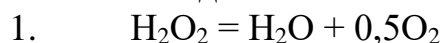
Углеводород, реагирующий с гидроксидом диамминсеребра и образующий вещество X, – пропин:



Оценивание:

Расчеты для установления формулы соединения X, его молекулярная формула	10 баллов
Структурная формула вещества X	3 балла
Структурная формула углеводорода	3 балла
Уравнение реакции с гидроксидом диамминсеребра	2 балла
Уравнение гидратации углеводорода	2 балла
Итого	20 баллов

Решение задачи 11.4.



Скорость реакции можно рассчитать как изменение концентрации реагента за определенный промежуток времени. Вместо концентрации можно использовать в данном случае изменение объема. Скорость первой реакции $5,6/180 = 0,0311$ (мл/мин); второй – $5,6/1,5 = 3,73$ (мл/мин). Найдем их отношение. Оно равно 120. (Возможно сразу найти $\frac{V_2}{V_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{180}{1,5} = 120$).

Бихромат калия является *катализатором*.

2. Бихромат калия является *катализатором*. Он увеличивает скорость реакции за счет изменения ее механизма и тем самым *понижения энергии активации*.

3. Скорость данной реакции можно изменить, изменяя *концентрацию перекиси водорода или температуру*. Увеличение температуры приводит к возрастанию скорости реакции за счет увеличения числа *активных соударений* между реагирующими частицами, т. к. увеличивается кинетическая энергия молекул. Увеличение концентрации приводит к возрастанию скорости реакции за счет увеличения числа *активных соударений* между реагирующими частицами на фоне увеличения общего числа соударений

4. Запишем уравнение Аррениуса для двух реакций, разделим первое уравнение на второе, получим выражение:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{(E_2 - E_1)}{R \cdot T}\right), \text{ где } E_2 \text{ и } E_1 - \text{энергии активации реакций с участием}$$

бихромата калия и без него, соответственно.

Отношение констант скоростей реакций можем заменить отношением их скоростей при постоянных исходных концентрациях реагентов, а т. к. изменение объема в обеих реакциях одинаково, следовательно, отношение скоростей можно заменить на обратное отношение времен (можно рассчитать скорости и подставлять их значения).

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \exp\left(\frac{(E_2 - E_1)}{R \cdot T}\right), \text{ логарифмируем уравнение и выражаем } E_2$$

$$RT \cdot \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} = E_2 - E_1$$

$$E_2 = E_1 + RT \cdot \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} = 72000 + 8,314 \cdot 303 \cdot \ln(1,5/180) = 72000 - 12060,37 =$$

59939,63 (Дж\моль) или 60 кДж\моль.

Математический расчет можно вести так, как удобно и доступно участнику. (Принимается *правильный ответ, полученный любым способом расчета. Например: из первого уравнения найти k_0 , затем из второго E_a , используя полученную величину.*)

$$k_0 = k \cdot e^{E_a/RT} = 0,0311 \cdot \exp(72000/(8,314 \cdot 303)) = 8,04 \cdot 10^{10} \text{ (мл/мин);}$$

$$E_a = RT \cdot \ln \frac{k_0}{k} = 8,314 \cdot 303 \cdot \ln(8,04 \cdot 10^{10}/3,73) = 59940,98 \text{ (Дж/моль) или}$$

60 кДж/моль.

Оценивание:

Уравнение реакции.	2 балла
Определение отношения скоростей с пояснением (без пояснения)	4 балла 2 балла
Объяснение роли бихромата калия (без упоминания энергии активации)	3 балла 2 балла
Указание на концентрацию и температуру (без пояснения)	4 балла 2 балла
Определение энергии активации При неправильном численном значении, но верных предпосылках и оценке	7 баллов 4 балла
Итого	20 баллов

Решение 11.5

Кислоты в порядке уменьшения концентрации ионов водорода в растворе кислоты можно расположить следующим образом.

1	2	3	4	5	6
H ₂ SO ₄ ,	HCl	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ OH
Кислота сильная двухосновная, концентрация ионов водорода в два раза больше концентрации и кислоты	Кислота сильная одноосновная, концентрация ионов водорода равна концентрации кислоты	Карбоновые кислоты являются более слабыми кислотами, чем соляная или серная, но более сильными, чем фенол. Отщепление иона водорода в них происходит от карбоксильной группы. При этом кислотность карбоксильной группы значительно выше, чем гидроксильной группы в спиртах или фенолах. Это связано с тем, что в карбоксильной группе с ОН связана карбонильная, на атоме углерода которой возникает частичный положительный заряд, способствующий большей поляризации связи О-Н. Чем больше положительный заряд на карбонильной группе, тем сильнее кислота. С увеличением углеродной цепи происходит уменьшение кислотности, что связано с положительным индуктивным эффектом алкильных групп, который уменьшает частичный положительный заряд на углероде (т.е. алкильные группы являются донорами, понижающими кислотные свойства). Т.о. кислотность уменьшается в ряду:			

		$\text{H}-\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix} > \text{H}_3\text{C}\rightarrow\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix} > \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}\rightarrow\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix}$			
1	2	3	4	5	6

Расчет концентрации ионов водорода в растворе муравьиной кислоты:

Диссоциация кислоты протекает согласно уравнению:



Концентрации ионов водорода и формиат-ионов равны, следовательно, из выражения для константы диссоциации:

$$[\text{Н}^+] = (K_a \cdot c)^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1)^{1/2} = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Оценивание:

Элемент решения	баллы
Правильный ряд кислот (2 балла за каждую позицию)	12
Правильное обоснование каждой позиции (1 балл за каждую позицию)	6
Расчет концентрации ионов водорода	2
Всего	20