

Одиннадцатый класс

В задание теоретического тура входит 6 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются, то есть за теоретический тур можно получить максимум 100 баллов.

Задача 11-1 (автор: Курашкин Б.К.)

1. В реакцию 12 вступило 3.000 г кристаллогидрата хлорида магния и 10.539 г X. Поскольку массовая доля воды в кристаллогидрате известна и равна 53.15%, то масса хлорида магния, полученная в реакции 12, равна $m(\text{MgCl}_2) = (1 - 0.5315) \cdot 3.000 = 1.4055$ г. По закону сохранения массы, масса газовой смеси в сумме с массой хлорида магния будет равна сумме масс реагентов до реакции. Значит, масса газовой смеси равна $m = 3.000 + 10.539 - 1.4055 = 12.1335$ г.

Зная массу смеси и объем смеси, осталось рассчитать плотность:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{12.1335}{5.953} = 2.038 \text{ г/л}$$

2. Определим среднюю молярную массу смеси: $M = \rho V_m = 2.038 \cdot 22.4 = 45.66$ г/моль.

Если смесь состоит из **B** и HCl в соотношении 1:2, то мольная доля **B** равна 0.333, а HCl – 0.667. Тогда можно выразить среднюю молярную массу смеси через молярные массы **B** и HCl.

$$45.66 = M(\mathbf{B}) \cdot 0.333 + 36.45 \cdot 0.667$$

Решением этого уравнения является $M(\mathbf{B}) = 64.1$ г/моль. Поскольку в задаче сказано, что **B** – оксид, то **B** – это **SO₂**.

3. Сначала определим формулу кристаллогидрата хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в котором массовая доля воды равна 53.15%:

$$\frac{18n}{18n + 24.3 + 2 \cdot 35.45} = 0.5315$$

Решением этого уравнения является $n = 6$. Значит, формула кристаллогидрата: **MgCl₂·6H₂O**.

Далее найдем количество SO₂, образовавшегося в реакции 12:

$$n = 0.333 \cdot 5.953 : 22.4 = 0.0885 \text{ моль}$$

Это количество равно количеству оксохлорида **X** (если в молекуле **X** 1 атом серы). Тогда молярная масса **X** равна:

$$M(\mathbf{X}) = 10.539 : 0.0885 = 119.1 \text{ г/моль}$$

Значит, **X** – это **SOCl₂** ($M = 32 + 16 + 2 \cdot 35.5 = 119$ г/моль).

Определим состав хлорида **Г** исходя из масс осадков с нитратом серебра. Поскольку первоначально полученный осадок имеет белую окраску, а осадок жёлтого цвета, выпавший при добавлении щелочи – это хлорид и фосфат серебра, соответственно. Значит, **Г** – один из хлоридов фосфора. Определим соотношение количества хлора и фосфора по массам хлорида и фосфата серебра:

$$n(\text{Cl}):n(\text{P}) = n(\text{AgCl}):n(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \frac{3.442}{143.3} : \frac{2.010}{418.6} = 5:1$$

Тогда **Г** – это **PCl₅**.

При каталитическом окислении SO₂ (**В**) кислородом получается **А** (**р-ция 4**). Значит, **А** – это **SO₃**.

Б – хлорид серы, содержащий 31.14% серы. Определим его формулу:

$$n(\text{Cl}):n(\text{S}) = \frac{100 - 31.14}{35.45} : \frac{31.14}{32.07} = 2:1$$

Как видим, формула **Б** – **SCl₂**.

Про вещество **Д** известно, что это оксохлорид, получающийся наряду с SOCl₂ при реакции SO₂ с PCl₅ (реакция 2). Значит, **Д** – это POCl₃. Кроме того, он получается при реакции PCl₅ с **Е** – высшим оксидом фосфора (**р-ция 3**). Тогда **Е** – это P₂O₅ (или P₄O₁₀).

ИТАК:

Буква	Х	А	Б	В	Г	Д	Е
Формула	SOCl ₂	SO ₃	SCl ₂	SO ₂	PCl ₅	POCl ₃	P ₂ O ₅ (или P ₄ O ₁₀)

4. Уравнения описанных в задаче реакций:

- 1) SCl₂ + SO₃ → SO₂ + SOCl₂
- 2) PCl₅ + SO₂ → SOCl₂ + POCl₃
- 3) P₂O₅ + 3PCl₅ → 5POCl₃
- 4) 2SO₂ + O₂ → 2SO₃
- 5) PCl₅ + 4H₂O → H₃PO₄ + 5HCl
- 6) HCl + AgNO₃ → AgCl↓ + HNO₃
- 7) AgCl + 2NH₃ → [Ag(NH₃)₂]Cl
- 8) AgCl + HCl → H[AgCl₂]

После осаждения хлорида серебра в растворе присутствует азотная кислота, поэтому часть щелочи будет израсходована на её нейтрализацию:

- 9) HNO₃ + NaOH → NaNO₃ + H₂O
- 10) H₃PO₄ + 3AgNO₃ + 3NaOH → Ag₃PO₄↓ + 3NaNO₃ + 3H₂O
- 11) Ag₃PO₄ + 3HNO₃ → H₃PO₄ + 3AgNO₃
- 12) MgCl₂·6H₂O + 6SOCl₂ → MgCl₂ + 6SO₂↑ + 12HCl↑

Система оценивания:

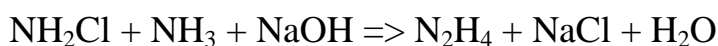
- | | |
|---|------------------|
| 1. Расчет плотности смеси | 2 балла |
| Значение молярной массы В – 1 балл, состав В – 1 балл | 2 балла |
| 2. Расчет состава кристаллогидрата, Б, Г по 1 баллу | 2 балла |
| Формулы веществ А, Б, Г, Д, Е, Х, гидрата по 1 баллу | 7 баллов |
| 3. 12 уравнений реакций по 0.5 балла. | 6 баллов |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Задача 11-2 (автор: Швед А.М.)

1. Прийти к правильному решению данной задачи можно несколькими способами: основываясь на свойствах зашифрованных веществ, данных об их применении или условиях их получения. Например, известно, что

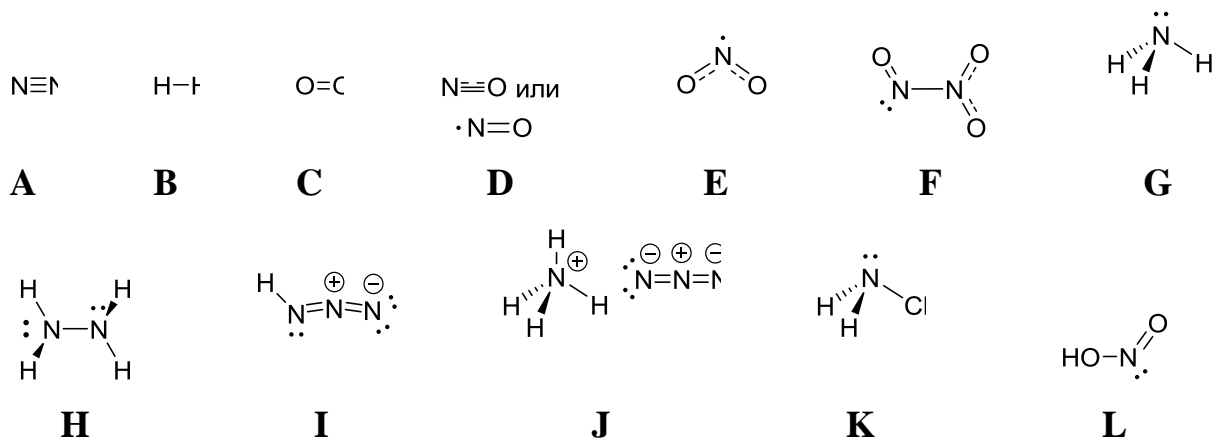
при н.у. простыми веществами-газами без цвета и запаха являются H_2 , O_2 , N_2 и все благородные газы. Последние, очевидно, не удовлетворяют условиям задачи, так как являются по большей части инертными, поэтому можно утверждать, что речь в задаче идёт о соединениях водорода, кислорода и азота. Между собой они напрямую могут образовать H_2O , NH_3 и NO . При повышенной температуре и давлении на железном катализаторе получают аммиак, являющийся бесцветным газом с резким запахом (его производство в мире составляет более 150 млн тонн в год), а с помощью электрического разряда можно получить оксид азота (II), который на воздухе достаточно быстро окисляется до оксида азота (IV), который имеет бурую окраску. Охлаждение смеси NO и NO_2 приводит к получению другого оксида азота – N_2O_3 – жидкости синего цвета, растворяющейся в воде с образованием азотистой кислоты, что и обеспечивает окрашивание индикаторной бумаги в красный цвет. Таким образом, **X** – это азот (N), **Y** – водород (H), **Z** – кислород (O), а **A**, **B** и **C** – N_2 , H_2 и O_2 соответственно, **D** – оксид азота (II) (NO), **E** – оксид азота (IV) (NO_2), **F** – оксид азота (III) (N_2O_3), **L** – азотистая кислота (HNO_2), а **G** – аммиак (NH_3).

При окислении аммиака водным раствором гипохлорита натрия на первой стадии образуется хлорамин NH_2Cl – соединение **K**, состав которого можно получить, написав реакцию между аммиаком и гипохлоритом натрия в соотношении 1:1. Далее хлорамин в щелочной среде реагирует с избытком аммиака при этом образуется гидразин N_2H_4 (**H**), который является компонентом ракетного топлива:

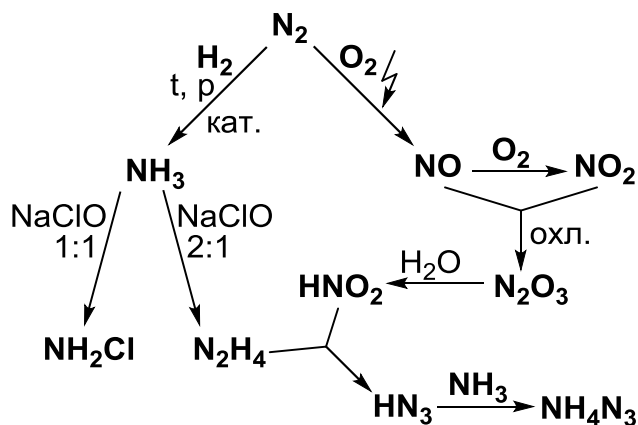


Взаимодействие N_2H_4 и HNO_2 – один из способов получения азотистоводородной кислоты, HN_3 (**I**), которая при реакции с аммиаком даёт азид аммония, NH_4N_3 (**J**).

Структурные формулы зашифрованных веществ приведены в таблице:



2. Решённая схема выглядит следующим образом:



Уравнения реакций, приведённых на схеме:

- 1) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ (электрический разряд)
- 2) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- 3) $\text{NO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{охл.}} \text{N}_2\text{O}_3$
- 4) $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{охл.}} 2\text{HNO}_2$
- 5) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{p, t, \text{кат.}} 2\text{NH}_3$
- 6) $\text{NH}_3 + \text{NaClO} \xrightarrow{\text{охл.}} \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$
- 7) $2\text{NH}_3 + \text{NaClO} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{HNO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{HN}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{HN}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{N}_3$

3. Значения валентных углов можно оценить, используя, например, представление о гибридизации. Так, в катионе **J** (NH_4^+) атом азота имеет sp^3 -гибридизацию и, соответственно, валентный угол – 109.5° .

В анионе **Ж** (N_3^-) центральный атом азота является sp -гибридизованным, то есть валентный угол здесь равен 180° .

4. Длины связей в **NO** (**Д**) и **NO₂** (**Е**) можно сравнить исходя из кратности связей в данных соединениях: для **NO** она равняется 2.5 (по правилу октета для кислорода, кратность равна 2), а для **NO₂** – 1.5, то есть длина связи в **NO** должна быть короче, чем в **NO₂**. Экспериментальные данные подтверждают данное утверждение: 115 пм для **NO** против 120 пм для **NO₂**.

5. В условиях протекания реакции между кислородом и азотом молекула **NO₂** существовать не может, разлагается.

При реакции 2 моль **NO** с 1 моль **O₂** образуется 2 моль **NO₂**, то есть наибольший вклад в значение энергии Гиббса при высоких температурах вносит изменение энтропии, которое в данном случае является отрицательным. Таким образом, при повышении температуры энергия Гиббса увеличивается и, соответственно, равновесие смещается в сторону исходных продуктов.

6. **NO** (**Д**) и **NO₂** (**Е**) представляют собой радикальные частицы, которые могут димеризоваться при охлаждении с образованием **N₂O₂** и **N₂O₄** соответственно:



Система оценивания:

1. Структурные формулы веществ А – Л по 0.5 балла	6 баллов
2. Уравнения реакций по 1 баллу	9 баллов
3. Валентные углы в катионе и анионе Ж с обоснованием	1 балл
4. Различие в кратности связи в NO и NO₂ – 0.5 балла Верный вывод о соотношении длин связей – 0.5 балла	1 балл
5. Указание, что молекула NO₂ в условиях реакции кислорода с азотом неустойчива	1 балл
6. Указание на то, что NO и NO₂ радикалы по 0.5 балла Уравнения реакций димеризации по 0.5 балла	1 балл 1 балл
ИТОГО: 20 баллов	

Задача 11-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Вначале рассчитаем молярную массу газа **X**. В расчёте на один атом углерода молярная масса равна: $M_r(\mathbf{X}) = 12/0.4615 = 26$ г/моль. Поскольку вещество **X** бинарное, оставшиеся $26 - 12 = 14$ г/моль соответствуют либо одному атому азота, либо двум атомам лития, либо семи атомам дейтерия. Последнее невозможно; карбид лития состава Li_2C газом не является. Значит, остаётся азот. Поскольку вещество CN не может существовать в виде электронейтральной частицы, это $(\text{CN})_2$, дициан; структурная формула $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. Известно, что при кислотном гидролизе нитрилов образуются карбоновые кислоты; в данном же случае образуется щавелевая кислота **I** ($\text{HO}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$). Действительно, если содержание углерода в **X** равно 46,15%, а в **I** на 19,48% меньше, то есть 26,67%, но число атомов углерода такое же, то молекулярная масса **I** равна 90 г/моль. Это масса щавелевой кислоты. Дополнительной подсказкой является указание, что **I** содержится в щавеле.

Несолеобразующий оксид **A**, также содержащий углерод – это явно оксид углерода(II), структурная формула $\text{C}\equiv\text{O}$ (одна из связей образована по донорно-акцепторному механизму). Получение **B** – известная реакция получения формиата натрия, $\text{HC}(\text{O})\text{ONa}$. Поскольку следующая стадия представляет собой дегидрирование, а **C** не содержит водорода, логично предположить, что **C** – оксалат натрия, $\text{NaO}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{ONa}$. При подкислении **C** получаем щавелевую кислоту.

Приступим ко второй цепочке превращений. Сначала получим **II** из уксусной кислоты. При обработке уксусной кислоты бромом в присутствии красного фосфора образуется бромуксусная кислота **F** по реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского. Также возможно образование бромангидрида данной кислоты, однако указание на то, что в молекуле содержится лишь один атом брома, отменяет данное предположение. При обработке щёлочью соединение **F** превращается в калиевую соль, а последующее действие цианидом калия позволяет заместить атом брома на нитрильную группу с образованием калиевой соли цианоуксусной кислоты **G**. Как уже упоминалось в решении, при

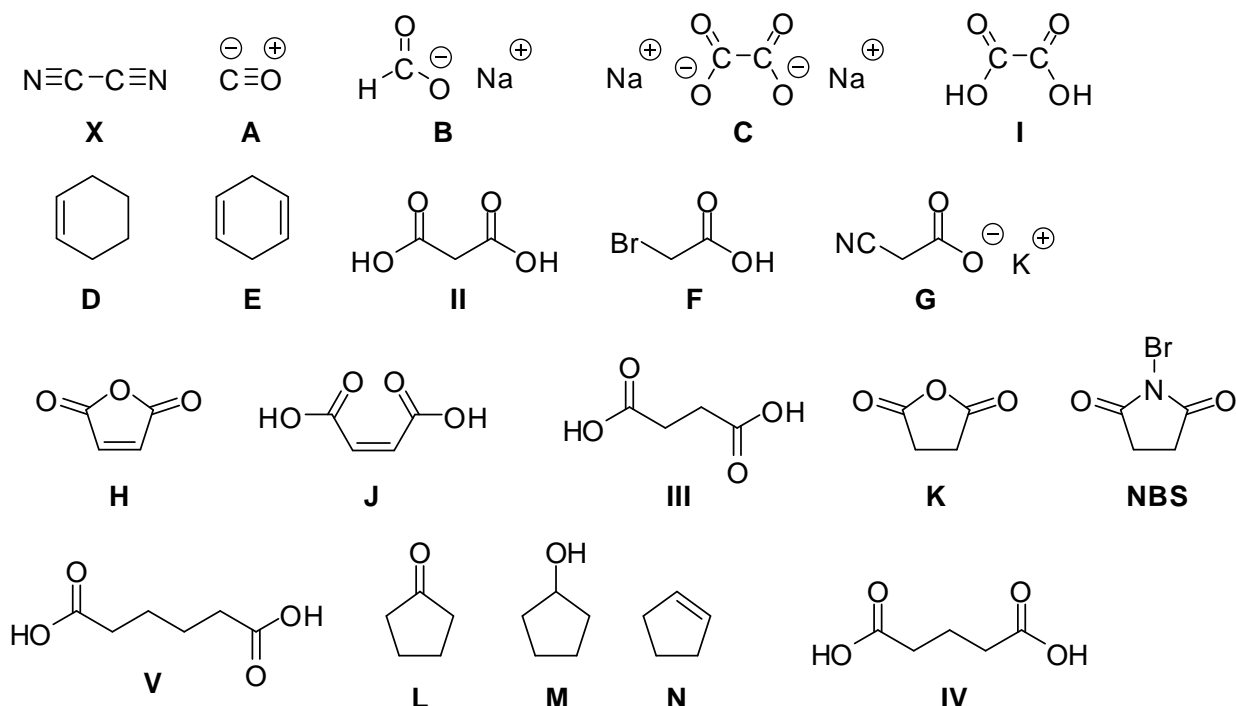
гидролизе нитрильных групп образуются карбоновые кислоты; на следующей стадии происходит именно этот процесс с образованием малоновой кислоты **II**. Определить строение вещества **E** позволяет тот факт, что при его окислении образуется единственное органическое вещество **II**. Тогда его молекулы должны содержать $3n$ атомов углерода. Поскольку **E** получают из бензола, логично предположить, что и **E** содержит шесть атомов углерода. Единственное такое циклическое вещество – гексадиен-1,4, который и является соединением **E**.

Примечание. На данном этапе можно заметить, что и **I**, и **II** представляют собой дикарбоновые кислоты. Продолжив данную тенденцию, можно предположить, что последующие соединения **III–V** являются их гомологами.

При каталитическом окислении бензола кислородом в присутствии оксида ванадия(V) образуется малеиновый ангидрид **H**, который при обработке водой превращается в малеиновую кислоту **J**. Гидрирование молекулы **J** на катализаторе Pd/C проходит только по связи C=C (карбоксильная группа гидрируется только в жёстких условиях) с образованием **III** – янтарной кислоты. При обработке **III** оксидом фосфора(V) происходит внутримолекулярная дегидратация и образуется янтарный ангидрид **K**, из которого далее сначала получают сукцинимид при действии аммиака, на что указывает наличие цикла в молекуле **NBS**, а затем – сам **NBS**, *N*-бромсукцинимид.

Моноциклическое вещество C_6H_{10} при дегидрировании образует бензол. Логично предположить, что цикл, содержащийся в **D**, является шестичленным. Тогда с уверенностью можно утверждать, что **D** представляет собой циклогексен. Также, поскольку **V** является единственным продуктом окисления **D** и содержит то же число атомов углерода, то **V** – адипиновая кислота. При получении **L** сначала образуется адипинат кальция, который при нагревании превращается в циклопентанон **L** с отщеплением $CaCO_3$. При обработке боргидридом натрия происходит восстановление **L** до циклопентанола **M**. При кипячении **M** в концентрированной кислоте происходит его дегидратация с

образованием циклопентена **N**. Наконец, при окислении **N** перманганатом калия образуется глутаровая кислота **IV**.



2. **I** – щавелевая кислота; **II** – малоновая кислота; **III** – янтарная кислота; **IV** – глутаровая кислота; **V** – адипиновая кислота.

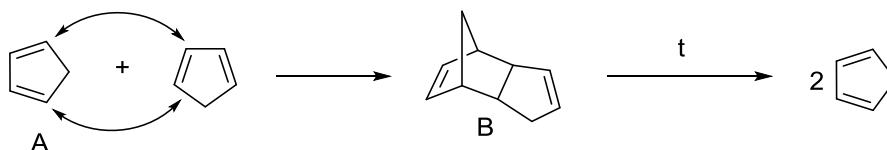
Система оценивания:

- | | | |
|---------------|--|------------------|
| 1 | 20 Структурных формул, по 0.75 балла за каждую | 15 баллов |
| 2 | Пять тривиальных названий – по 1 баллу за каждое | 5 баллов |
| ИТОГО: | | 20 баллов |

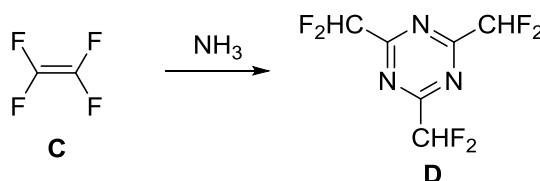
Задача 11-4 (автор: Плодухин А.Ю.)

1. Поскольку углеводород **A** содержит 9.1% водорода по массе, то можно установить его брутто-формулу: $\frac{9.1}{1} : \frac{90.9}{12} = 9.1 : 7.575 = 1.20 : 1 = 6 : 5$, откуда следует, что брутто-формула вещества **A** – C_5H_6 . Бициклическое соединение **B** – димер **A** и содержит в своей структуре шестичленный цикл. Следовательно, **A** – циклическое соединение с кратными связями. Это позволяет определить, что **A** – пятичленный цикл с двумя двойными связями – циклопентадиен, а **B** образуется по реакции [4+2] циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера).

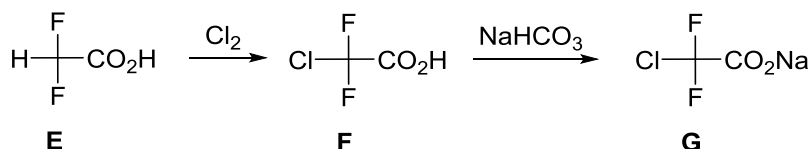
Тогда,



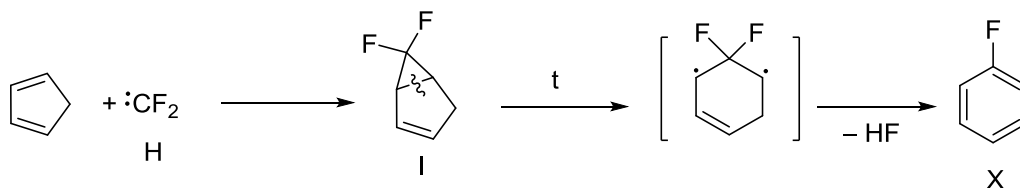
Перейдем к расшифровке схемы синтеза **X**. Молярная масса газа **C** $M(C) = 3.45 \times 29 = 100$ г/моль. Соединение **D** содержит какой-то галоген; поскольку реагенты не содержат атомов галогена, можно сделать вывод, что он присутствует в **C**. Указанной молекулярной массе удовлетворяет только тетрафторэтилен, $F_2C=CF_2$. Тогда из приведенного соотношения элементов брутто-формула **D** – $(C_2HNF_2)_n$. Поскольку в образовании **D** участвуют три молекулы **C**, молекулярная формула **D** – $C_6H_3F_6N_3$. Такая формула и высокая симметрия **D** (два типа атомов углерода, один тип атомов водорода, азота и фтора) позволяют предположить, что **D** содержит шестичленный цикл, в котором чередуются атомы азота и углерода. Структурная формула **D**:



Гидролиз **D** с последующим подкислением приводит к дифторуксусной кислоте, что однозначно следует из значения молекулярной массы **E**. Действительно, при гидролизе связь C–C разорваться не может, то есть **E** содержит как минимум два атома углерода, один из которых связан с двумя атомами фтора. Оставшиеся 34 а.е.м. могут соответствовать только двум атомам кислорода и двум атомам водорода. Нужно отметить, что вывод формулы **E**, вообще говоря, не требует определения структуры **D**. Хлорирование дифторуксусной кислоты возможно только по свободному α -положению, следовательно **F** – дифторхлоруксусная кислота. Её взаимодействие с бикарбонатом натрия даёт натриевую соль **G**.



Вероятно, соединение **Н** содержит два атома фтора, как и его предшественник **Г**. Тогда $M(\mathbf{H}) = 38/0.76 = 50$ г/моль, что соответствует CF_2 . Аналогично $M(\mathbf{I}) = 38/0.327 = 116$ г/моль, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2$ – продукту присоединения дифторкарбена к двойной связи циклопентадиена с образованием трёхчленного цикла. Дальнейшее нагревание **И** приводит к отщеплению HF с образованием фторбензола **Х**, что можно подтвердить по массовому содержанию фтора.



Система оценивания:

- 1-2** По 2 балла за каждое верно определенное вещество **20 баллов**
(в виде структурных формул) 10 в-в \times 2 балла

ИТОГО: 20 баллов

Задача 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)

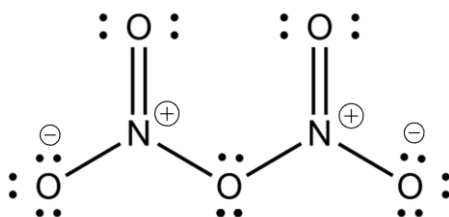
1. Формулу можно вывести методом эквивалентов или используя общую формулу $\text{Э}_2\text{O}_n$.

$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{2M(\text{Э}) + 16n} = 0.7407,$$

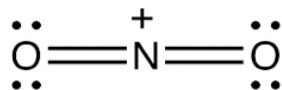
откуда $M(\text{Э}) = 2.8n$. При $n = 5$, $M(\text{Э}) = 14$, формула **Х** – N_2O_5 .

Большее, чем в N_2O_5 , содержание кислорода по массе имеют следующие бинарные вещества: H_2O_2 (94.12 % O), H_2O (88.89 % O).

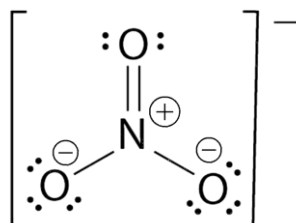
2. Для молекулярного N_2O_5 принимается любая резонансная структура с четырехвалентными азотами, например:



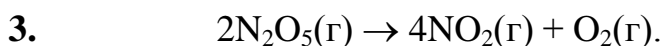
В твердом состоянии N_2O_5 состоит из ионов NO_2^+ и NO_3^- . Структурные формулы:



(линейная форма),



(плоская форма, правильный треугольник). Для нитрат-иона принимается любая резонансная структура или единая усреднённая структура. Указывать неспаренные электроны в задании не требуется.



4. Если 5 % распадается за 1 минуту, то это вовсе не значит, что 50 % распадется за 10 минут, так как проценты каждый раз берутся от все меньшего количества вещества.

Подставив в уравнение 1-го порядка $n(t) = 0.95n_0$, $t = 1$ мин, находим:

$$k_{318} = \frac{\ln(1/0.95)}{1 \text{ мин}} = 0.0513 \text{ мин}^{-1},$$

период полураспада:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0513 \text{ мин}^{-1}} = \mathbf{13.5 \text{ мин}}.$$

При температуре 328 К:

$$k_{328} = \frac{\ln(1/0.85)}{1 \text{ мин}} = 0.163 \text{ мин}^{-1}.$$

Подставив обе константы скорости в уравнение Аррениуса, находим:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{328}}{k_{318}} = \frac{8.314 \cdot 318 \cdot 328}{10} \ln \frac{0.163}{0.0513} = 100000 \text{ Дж/моль} = \mathbf{100 \text{ кДж/моль}}.$$

5. В хлороформе энергия активации – такая же, как и в газовой фазе, 100 кДж/моль.

Чтобы период полураспада увеличился в 2 раза, константа скорости должна уменьшиться в 2 раза: $k_T / k_{318} = 0.5$.

Из уравнения Аррениуса следует:

$$\ln \frac{k_T}{k_{318}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{318} - \frac{1}{T} \right).$$

Подставляя отношение констант и $E_a = 10^5$ Дж/моль, находим $T = 312$ К.

Система оценивания.

- | | |
|--|----------|
| 1. Формула X с выводом – 2 балла
(без расчета – 0 баллов).
Вода или перекись водорода – 2 балла
(без расчетов – 0 баллов). | 4 балла |
| 2. Структура каждой частицы – по 1 баллу,
геометрия – по 1 баллу. | 5 баллов |
| 3. Уравнение разложения – 2 балла. | 2 балла |
| 4. Период полураспада – 3 балла,
энергия активации – 3 балла. | 6 баллов |
| 5. Правильная температура – 3 балла. | 3 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Задача 11-6 (автор: Курамиин Б.К.)

1. а) В 1 л воды содержится вода массой 1000 г, или $1000/18 = 55.56$ моль воды. Значит, концентрация молекул воды в чистой воде равна 55.56 моль/л.

б) Масса 1 л 20%-ного раствора NaCl составляет

$$m = V\rho = 1000 \cdot 1.148 = 1148 \text{ г}$$

Масса воды составляет 80% от массы раствора, значит,

$$m(H_2O) = 1148 \cdot 0.8 = 918.4 \text{ г}$$

Тогда концентрация воды в растворе равна

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m(H_2O)}{V \cdot M(H_2O)} = \frac{918.4}{1 \cdot 18} = 51.02 \text{ моль/л}$$

2. Константа автопротолиза воды с ростом температуры увеличивается, то есть с ростом температуры равновесие сдвигается вправо. Согласно принципу

Ле-Шателье, это возможно только для эндотермических реакций. Значит, $\Delta H > 0$.

3. Запишем выражение для K_w при двух температурах:

$$-\ln(K) = \frac{\Delta H}{RT} - \text{const} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (1)$$
$$\Delta H = \frac{\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) RT_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

Подставив значения $K_1 = 1.00 \cdot 10^{-14}$, $T_1 = 298$ К, $K_2 = 1.26 \cdot 10^{-13}$, $T_2 = 333$ К, получим значение $\Delta H = 59.7$ кДж/моль.

4. В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, то есть $[\text{H}^+]^2 = K_w$. Значит, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = 3.55 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Водородный показатель раствора равен

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+]) = 6.45$$

Однако среда в растворе остается **нейтральной** (несмотря на то, что $\text{pH} < 7$), поскольку главное условие, определяющее среду раствора – это соотношение концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$, которые в данном случае равны.

5. Как было сказано в п. 4, в чистой воде $[\text{H}^+]^2 = K_w$. Значит, если pH чистой воды составляет 6.30, то константа автопротолиза воды будет равна

$$K_3 = (10^{-6.30})^2 = 2.51 \cdot 10^{-13}$$

Используем соотношение (1) для неизвестной температуры T_3 и температуры $T_1 = 298$ К, для которой известно значение $K_1 = 1.00 \cdot 10^{-14}$.

$$\ln\left(\frac{K_3}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right) \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} = \frac{R}{\Delta H} \ln\left(\frac{K_3}{K_1}\right)$$
$$T_3 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H} \ln\left(\frac{K_3}{K_1}\right)\right)^{-1} = 344 \text{ К}$$

6. а) при реакции гидроксида бария с серной кислотой идут два параллельных процесса: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ и реакция нейтрализации $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Тепловой эффект реакции нейтрализации здесь и далее можно считать известным, так как он противоположен тепловому эффекту диссоциации воды. Но тепловой эффект реакции образования осадка сульфата бария из данных задачи неизвестен, а потому количество теплоты, которое

выделится при реакции 100 г 10 % раствора гидроксида бария с 100 г 10 % раствором серной кислоты определить **невозможно**.

б) в этом случае идет только один процесс ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Выделившуюся теплоту в этой реакции определить **можно**. Тепловой эффект этой реакции равен $Q_r = 59.7$ кДж/моль.

Рассчитаем количества гидроксида калия и соляной кислоты:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{OH}^-) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{w(\text{KOH})m}{M(\text{KOH})} = 0.125 \text{ моль}$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{H}^+) = c(\text{HCl})V = 0.140 \text{ моль}$$

Как видим, гидроксид-ионы в этой реакции в недостатке. Значит, количество выделившейся теплоты необходимо рассчитывать по гидроксид-ионам.

$$Q = n(\text{OH}^-) \cdot Q_r = 7.46 \text{ кДж}$$

Система оценивания

- | | | |
|----|--|----------|
| 1. | а) 1 балл, б) 1 балл | 2 балла |
| 2. | Знак энтальпии диссоциации – 1 балл
Объяснение – 1 балл | 2 балла |
| 3. | Значение энтальпии диссоциации – 3 балла
Если произведен неверный расчет,
но выведена верная формула – 1.5 балла | 3 балла |
| 4. | Значение рН воды – 1 балл
Среда в растворе – 1 балл | 2 балла |
| 5. | Расчет K_w при искомой температуре – 1 балл
Значение температуры – 2 балла | 3 балла |
| 6. | а) невозможность расчета с объяснением – 4 балла (без
объяснения – 0 баллов)
б) расчет теплоты – 4 балла | 8 баллов |

ИТОГО: **20 баллов**