

## Решение теоретического тура РХО-2006 для 10 класса

### №10-1-2006респ.

Пусть простейшая формула углеводорода –  $C_xH_y$ . Рассмотрим два случая

*Первый случай* –  $y$  четное число. В этом случае нужно найти условие, при котором формула  $C_{mx}H_{my}$  соответствует реальному углеводороду только при каком-то одном значении  $m$ , т.е. условие, при котором формула  $(C_{mx}H_{my})_n$  отвечает реальному углеводороду, если  $n=1$ , и не отвечает, если  $n \neq 1$  ( $m=1,2,3,\dots$ ;  $n=1/m, 2/m, 3/m, \dots$ ). Чтобы формула  $(C_{mx}H_{my})_n$  соответствовала некоторому углеводороду при  $n=1$ , должно выполняться условие

$$2mx + 2 \geq my, \text{ или } y \leq 2x + 2/m \quad (1)$$

При  $n \neq 1$  формула  $(C_{mx}H_{my})_n$  не соответствует никакому веществу, если

$$2mnx + 2 < mny, \text{ или } y > 2x + 2/mn, n \neq 1 \quad (2)$$

Исследуем систему неравенств (1) и (2).

1)  $m=1, n=2,3,4,\dots$

Из системы неравенств (1) и (2) вытекает, что  $2x + 2/n < y \leq 2x + 2$ . При  $n=2$  эта система имеет единственное целочисленное решение:  $y=2x + 2$ . При  $n>2$  система имеет два целочисленных решения: а)  $y=2x + 1$ ; б)  $y=2x + 2$ . Однако решение а) противоречит условию, согласно которому  $y$  – четное число.

2)  $m=2; n=1/2, 3/2, 4/2, 5/2, \dots$

из системы неравенств (1) и (2) следует, что  $2x + 1/n < y \leq 2x + 1$ . При  $n=1/2$  эта система не имеет решений. При  $n>1/2$  она имеет единственное целочисленное решение:  $y=2x + 1$ . Однако это решение противоречит условию о четности  $y$ .

3) При  $m>2$  у системы неравенств (1) и (2) нет целочисленных решений. Таким образом, система неравенств (1) и (2) имеет четное целочисленное решение лишь при  $m=1$ . В этом случае  $y=2x + 2$ , и молекулярная формула углеводорода  $C_xH_{2x+2}$ . Она соответствует общей формуле алканов и совпадает с простейшей формулой.

*Второй случай:*  $y$  – нечетное число. В этом случае, поскольку молекула углеводорода содержит четное число атомов водорода, нужно найти условие, при котором формула  $C_{2my}H_{2my}$  соответствует реальному углеводороду только при каком-то одном значении  $m$ , т.е. условие, при котором формула  $(C_{2my}H_{2my})_n$  отвечает реальному углеводороду, если  $n=1$ , и не отвечает, если  $n \neq 1$  ( $m=1,2,3,\dots$ ;  $n=1/m, 2/m, 3/m, \dots$ ).

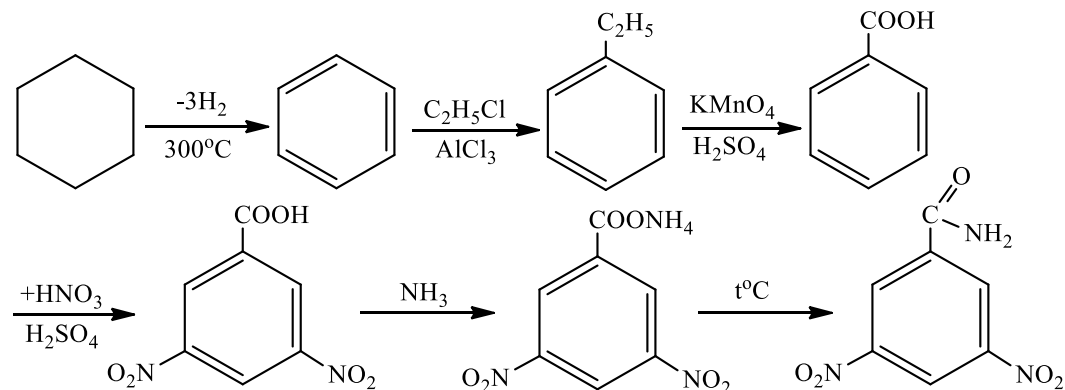
Чтобы формула  $(C_{2my}H_{2my})_n$  соответствовала некоторому углеводороду при  $n=1$ , должно выполняться условие

$$2 \cdot 2mnx + 2 < 2mny, \text{ или } y > 2x + 1/mn, n \neq 1 \quad (4)$$

Система неравенств (3) и (4) при  $m=1$  имеет единственное целочисленное решение:  $y=2x + 1$ . При  $m>1$  у этой системы нет целочисленных решений. Таким образом молекулярная формула углеводорода –  $C_{2x}H_{4x+2}$ . Она соответствует общей формуле алканов и совпадает с удвоенной простейшей формулой.

Итак, молекулярная формула углеводорода можно однозначно определить по его простейшей формуле только в случае алканов.

№10-2-2006респ.



№10-3-2006респ.

- 1) Определим молярную массу эквивалента вещества А и Б:

$$q = I \cdot t = 0,1 \text{ А} \cdot 8 \text{ мин} \cdot 60 \text{ с/мин} = 48 \text{ Кл},$$

$$M\left(\frac{1}{n}A\right) = \frac{m(A) \cdot F}{q} = \frac{0,0537 \text{ г} \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{48 \text{ Кл}} = 108 \text{ г/моль}$$

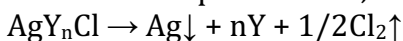
$$M\left(\frac{1}{n}B\right) = \frac{m(B) \cdot F}{q} = \frac{0,01765 \text{ г} \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{48 \text{ Кл}} = 35,5 \text{ г/моль}$$

Очевидно, А - серебро, а Б - хлор. Рассчитаем молярные массы эквивалентов реагентов:

$$M\left(\frac{1}{n}X\right) = \frac{m(X) \cdot F}{q} = \frac{(0,1775 \text{ г} - 0,0892) \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{48 \text{ Кл}} = 177,5 \text{ г/моль}$$

$$M\left(\frac{1}{n}Y\right) = \frac{m(Y) \cdot F}{q} = \frac{(0,867 \text{ г} - 0,850 \text{ г}) \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{48 \text{ Кл}} = 34,2 \text{ г/моль}$$

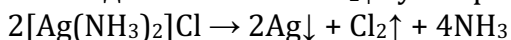
Хлорид серебра не растворим в воде. Значит, вещество Y представляет собой комплексообразователь, переводящий его в раствор.



В частице  $\text{AgY}_n\text{Cl}$  на n молекул Y приходится  $177,5 \text{ г/моль} - 143,5 \text{ г/моль} = 34 \text{ г/моль}$ . При n=1 такой молекулы подобрать не удастся, при n=2 подходит аммиак. Тогда вещество Y -  $\text{NH}_3$ , X -  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

- 2) На катоде протекает реакция:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_3$

На аноде:  $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$  суммарно:



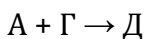
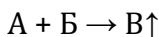
- 3) Считая плотность раствора равной 1,0 г/моль (что является разумным допущением - раствор довольно разбавленный), получим:

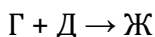
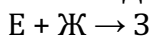
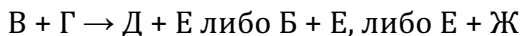
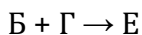
$$c(X) = \frac{0,1775 \text{ г}}{177,5 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$c(Y) = \frac{0,85 \text{ г}}{17 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

№10-4-2006респ.

- 1) Состав схему превращений:





Из условия задачи видно, что А, Б и Г не могут быть металлами, так как В (продукт реакции А и Б) и Г – газообразные вещества. Поскольку В – соединение двух неметаллов – реагирует с Г, давая те же продукты, что и А и Б по отдельности, то элемент Г – это, скорее всего неметалл высокой электроотрицательности, способный окислять как А, так и Б. поскольку Г распространен в природе, это может быть только кислород. Тогда Е – оксид элемента А, а Д и Ж – оксиды элемента Б, причем, как видно из последнего уравнения, в Ж степень окисления элемента Б выше. Если два оксида неметаллов реагирует друг с другом, давая продукт большой промышленной важности, то один из оксидов – наверняка вода (это не может быть Ж, так как элемент Б образует несколько оксидов, значит, это Е), а З – какая-либо кислота. Условиям задачи соответствует серная, азотная либо фосфорная кислота, тогда Б – сера, азот или фосфор. Азот не реагирует с кислородом ниже 1000°C, а фосфор не может образоваться при реакции с кислородом, поэтому оба эти элемента отпадают и остается только сера.

Итак:

А – сера

Б – водород

В – сероводород

Г – кислород

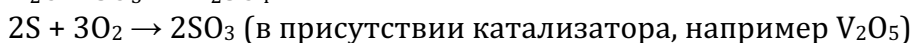
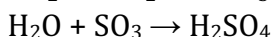
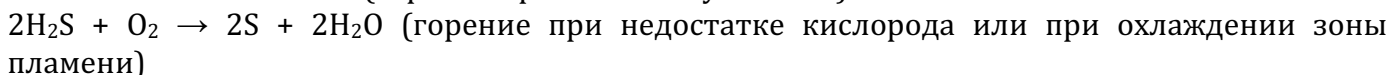
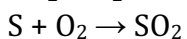
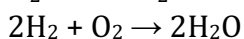
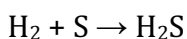
Д – SO<sub>2</sub>

Е – H<sub>2</sub>O

Ж – SO<sub>3</sub>

З – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Уравнение реакций:



- 2) Получит SO<sub>2</sub> из серной кислоты можно, например, при взаимодействии концентрированной кислоты с медью:  $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O$
- 3) Водород не встречается на Земле в свободном виде потому, что он не мог сохраниться в кислородсодержащей атмосфере.

### №10-5-2006респ.

- 1) Исходя из осмотического давления можно рассчитать концентрацию глюкозы в растворе.

$$\pi = CRT$$

$$C = \frac{\pi}{RT} = \frac{156}{101,325 \cdot 0,082 \cdot 300} = 0,0626 \text{ M}$$

$$\Delta T = K_K \cdot m = 1,86 \cdot 0,0626 = 0,12^\circ\text{C}$$

Температура кристаллизации равна  $-0,12^\circ\text{C}$

$$2) \Delta T = K_K \cdot m = 1,86 \cdot m = 1,24 \quad m = 0,666 \text{ моль/кг}$$

$$n(\text{вещества}) = 0,666 \cdot 0,01 = 0,00666 \text{ моль}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0,4}{0,00666} = 60 \text{ г/моль}$$

$$3) \Delta T = K_3 \cdot m = 0,51 \cdot m = 0,312 \quad m = 0,612 \text{ моль/кг}$$

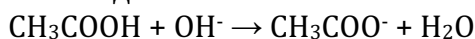
$$\Delta T = K_K \cdot m = 1,86 \cdot 0,612 = 1,14^\circ\text{C}$$

### №10-6-2006респ.

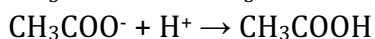
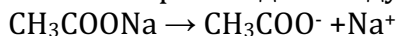
А) Буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется при добавлении небольших количеств кислот или щелочей, а так же при разбавлении.

В) Ацетатная буферная система состоит из уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )

При добавлении к ацетатной буферной системе основания на первый взгляд в системе должен повыситься рН однако резкого скачка не происходит из за следующего взаимодействия:



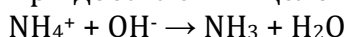
То есть щелочь нейтрализуется и не происходит резкого скачка рН. При добавлении кислоты происходит следующее взаимодействие:



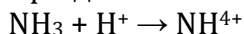
И благодаря последнему взаимодействию резкого скачка рН не происходит.

Аммиачная буферная система состоит из аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

При добавлении щелочи:



При добавлении кислоты:



С) Уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \lg \left( \frac{0,2}{0,1} \right)$$

$$D) [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

В чистой воде концентрация водорода равна концентрации гидроксид - иона  $[H^+] = [OH^-]$ .

Тогда можно записать следующее уравнение:

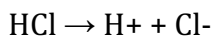
$$[H^+]^2 = 10^{-14} \quad [H^+] = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[10^{-7}] = 7$$

при добавлении кислоты в 1 л воды ее новая концентрация будет равна:

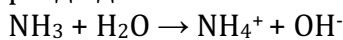
$$c(\text{HCl}) = \frac{1 \cdot 0,001}{1 + 0,001} = 0,001 = 10^{-3} \text{ M}$$

Так как HCl является сильной кислотой то она полностью диссоциирует



$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[10^{-3}] = 3$$

Е) рН до добавления кислоты равен



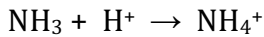
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[0,1][\text{OH}^-]}{[0,1]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad pOH = 4,75$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,75 = 9,25$$

рН раствора после добавления кислоты

$$c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ M}$$



0,1-0,001      0,1+0,001

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[0,101][\text{OH}^-]}{[0,999]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad \text{pOH}=4,75$$

$$\text{pH}=14-\text{pOH}=14-4,75=9,25$$

то есть pH раствора не изменяется

- F) Буферная емкость определяется количеством эквивалентов сильной кислоты или основания, которые необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу.

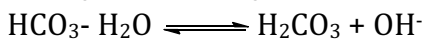
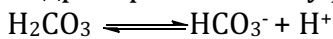
$$\pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{dpH} = -\frac{dc_{\text{кис}}}{dpH}$$

$$\pi = 2,303 \frac{c_{\text{HA}}c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}}$$

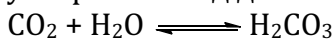
- G) Смещение кислотно-основного равновесия крови в сторону уменьшения pH называется ацидозом, в сторону увеличения pH – алкалозом. Отклонение pH крови от нормального значения 7,36 всего на несколько сотых приводит к неприятным последствиям. При отклонениях порядка 0,3 может наступить коматозное состояние, а отклонение на 0,4 приводит к летальному исходу.

Регуляторные механизмы, поддерживающие постоянный уровень pH, включает несколько буферных систем, главнейшие из которых следующие.

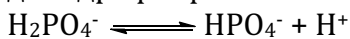
1. Гидрокарбонатная буферная система, характеризующаяся равновесием:



Угольная кислота образуется в организме при гидратации углекислого газа. Этот процесс ускоряется под действием цинксодержащего фермента карбоангидразы:

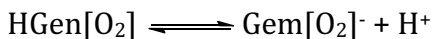
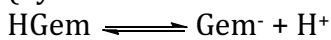


2. Фосфатная буферная система, характеризующаяся равновесием между гидрофосфат- и дигидрофосфат- ионами:

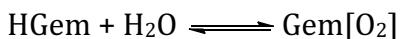


Органические фосфаты, например глюкоза-6-фосфат и АТФ, также обладают аналогичным действием.

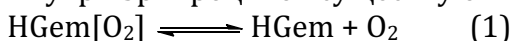
3. Гемоглобин – оксигемоглобиновая буферная система (75% всей буферной емкости крови), характеризующаяся равновесиями между гемоглобином HGem (очень слабая кислота  $K_a=6 \cdot 10^{-9}$ ) и ионами гемоглобина Gem<sup>-</sup> и между оксигемоглобином HGem[O<sub>2</sub>] (чуть более сильная кислота) а также ионами оксигемоглобина Gem[O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>:



Эти равновесия связаны друг с другом через процесс превращения гемоглобина в оксигемоглобин:

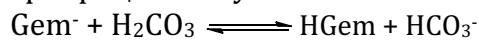


- H) Внутри эритроцитов существуют взаимосвязанные равновесия:

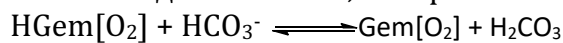


Константа равновесия (1) больше константы равновесия (3), т.е. недиссоциированные молекулы оксигемоглобина HGem[O<sub>2</sub>] отдают кислород легче, чем ионы Gem[O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Из – за накопления в крови угольной кислоты H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> увеличивается концентрация ионов H<sup>+</sup>, что приводит к сдвигу равновесия (2) влево, в сторону образования недиссоциированных молекул оксигемоглобина. В соответствии с принципом Ле Шаталье – Брауна равновесие (1) при этом смещается вправо, в сторону выделения кислорода. Имеющиеся ионы Gem<sup>-</sup>

реагируют с угольной кислотой с образованием свободдиссоциированных молекул гемоглобина и гидрокарбонат – ионов, которые диффундируют через оболочку эритроцитов и уносятся током крови:



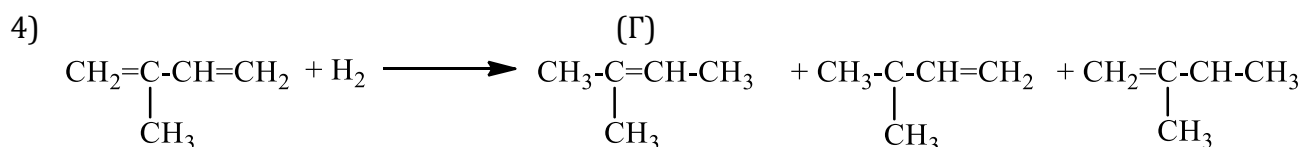
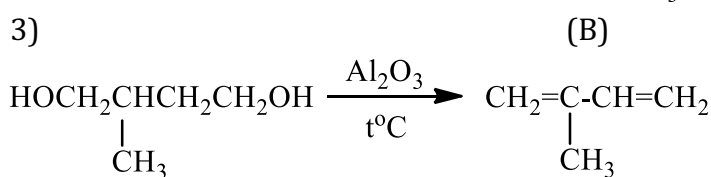
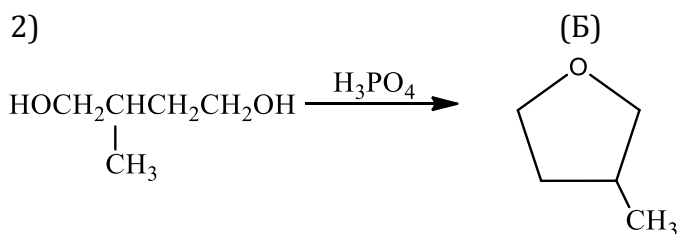
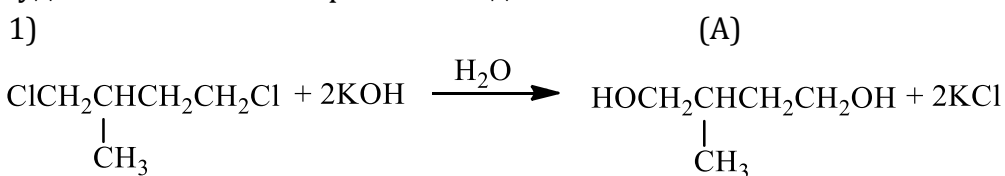
Когда обогатившаяся гемоглибином венозная кровь возвращается в легкие, гемоглобин взаимодействует с кислородом и превращается в оксигемоглобин (равновесие (1) смещается влево). Поскольку оксигемоглобин более кислотен, чем гемоглобин, он легче высвобождает ионы  $\text{H}^+$ , которые связываются с гидрокарбонат – ионами:



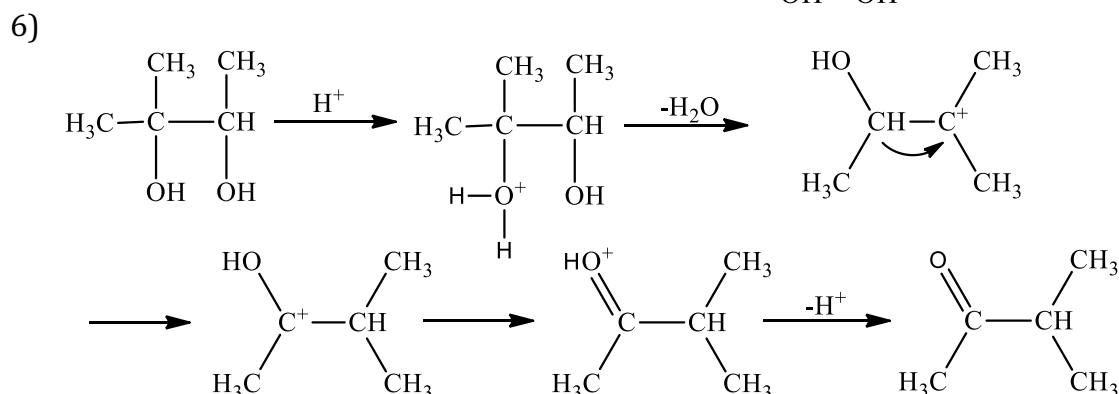
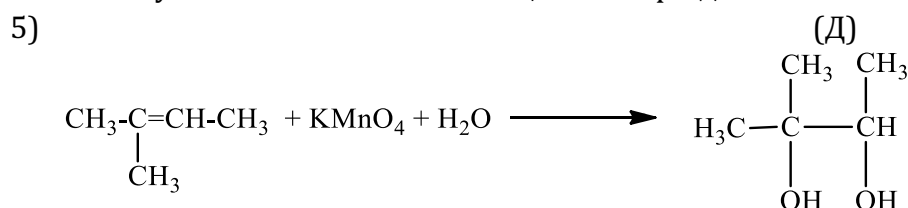
Большая часть угольной кислоты распадается с образованием углекислого газа, который удаляется в атмосферу за счет легочной вентиляции.

### №10-7-2006респ.

Будем отвечать на вопросы последовательно



Наиболее устойчив наиболее замещенный при двойной связи изомер





$$\Delta G^{\circ}_{298} = -57320 + 176,6T = -57320 + 176,6 \cdot 298 = -57320 + 52627 = -4693 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_p = -4693$$

$$K_p = 6,637 \text{ атм}^{-1}$$

При 0°C

$$\Delta G^{\circ}_{273} = -57320 + 176,6T = -57320 + 176,6 \cdot 273 = -57320 + 48212 = -9108 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G^{\circ}_{273} = -8,314 \cdot 273 \cdot \ln K_p = -9108$$

$$K_p = 55,14 \text{ атм}^{-1}$$

При 100°C

$$\Delta G^{\circ}_{373} = -57320 + 176,6T = -57320 + 176,6 \cdot 373 = -57320 + 65872 = 8552 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G^{\circ}_{273} = -8,314 \cdot 373 \cdot \ln K_p = 8552$$

$$K_p = 6,354 \cdot 10^{-2} \text{ атм}^{-1}$$

5) Этому условию отвечает  $\Delta G^{\circ} = 0$ . Поэтому

$$\Delta G^{\circ}_{273} = -57320 + 176,6T = 0, \text{ откуда}$$

$$T_{\Delta G^{\circ}=0} = \frac{57320}{176,6} = 324,6 \text{ K (51}^{\circ}\text{C)}$$

6) Принцип Бертоло – Томсена гласит, что все самопроизвольные процессы протекают в направлении наибольшего теплообразования

При температуре ниже 51°C реакция протекает в сторону уменьшения энтальпии и подчиняется принципу Бертоло – Томсена.

7)

$t^{\circ}\text{C}$	$T, \text{K}$	$\Delta H^{\circ}$ Дж/моль	$\Delta S^{\circ}$ Дж/(моль·K)	$T\Delta S^{\circ}$ Дж/моль	$\Delta G^{\circ}$ Дж/моль	$K_p$ атм <sup>-1</sup>
0	273	-57320	-176,6	-48212	-9108	55,14
25	298	-57320	-176,6	52627	-4693	6,637
51	324	-57320	-176,6	-57320	0	1
100	373	-57320	-176,6	-65872	8552	0,06354

В системе NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при температурах ниже 324,6 К самопроизвольным является процесс димеризации; при температурах выше 324,6 К самопроизвольно протекает противоположный процесс распада димера.

Из этого примера можно сделать вывод: при низких температурах вероятны реакции с выделением теплоты или уменьшением энтальпии, при высоких температурах вероятны реакции, в которых энтропия возрастает (степень беспорядка возрастает).