

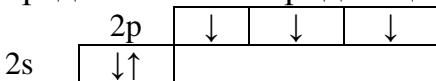
11 класс

11.1 Объясните, почему одинаковые по составу молекулы NH_3 и BF_3 образуют разные комплексные ионы: аммиак – ион NH_4^+ , а фторид бора BF_4^- .

Решение:

Азот имеет электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^3$.

Определим тип гибридизации азота в молекуле аммиака:



В образовании связи участвуют три единичных электрона, находящиеся на p-орбитали, но гибридизоваться p-орбитали без s не могут, поэтому тип гибридизации sp^3 .

Покажем механизм образования молекулы аммиака:

Три гибридные орбитали взаимодействуют с s-орбиталями водорода, а четвертую занимает неподеленная электронная пара азота.

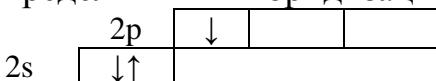
Покажем механизм образования иона NH_4^+ :

При образовании иона NH_4^+ взаимодействует молекула NH_3 и ион H^+ . Азот в молекуле аммиака имеет неподеленную электронную пару, поэтому может выполнять функцию донора электронов. Ион H^+ имеет свободную орбиталь, может выполнять функцию акцептора.

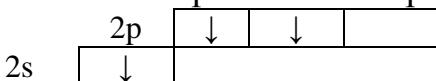
При взаимодействии иона H^+ и молекулы NH_3 за счет донорно-акцепторной связи образуют ион NH_4^+ .

Электронная конфигурация атома бора: $1s^2 2s^2 2p^1$

Определим тип гибридизации бора в молекуле фторида бора:



При небольших возбуждениях спаренные электроны распариваются, образуются 3 неспаренных электрона:



Три неспаренных электрона участвуют в образовании связи, пустая орбиталь не гибридизуется, тип гибридизации sp^2 .

Покажем механизм образования молекулы фторида бора:

Три гибридных орбитали взаимодействуют с p-орбиталями фтора, образуя одинарные связи. Негибридизованная орбиталь в образовании связи не участвует.

Покажем механизм образования иона BF_4^- :

Три орбитали бора образуют связи с орбиталями фтора. Четвертая орбиталь бора остается свободной, поэтому молекула фторида бора может выполнять функцию акцептора электронов.

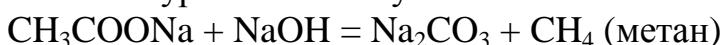
Ион F^- имеет неподеленную электронную пару, может выполнять функцию донора электронов.

При взаимодействии иона F^- и молекулы BF_3 за счет донорно-акцепторной связи образуют ион BF_4^- .

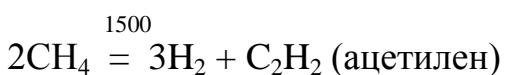
11.2 Получите этиловый эфир бензойной кислоты на основе натриевой соли уксусной кислоты, не используя других органических соединений. Дайте название промежуточно образующимся органическим веществам, укажите условия проведения реакций.

Решение:

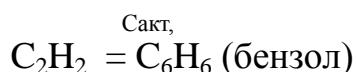
Запишем уравнение получения метана:



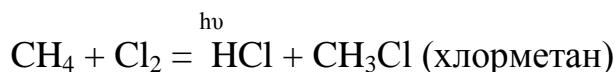
Запишем уравнение получения ацетилена из метана:



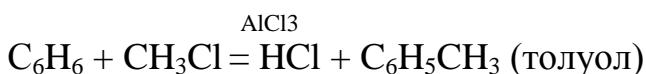
Запишем уравнение получения бензола из ацетилена:



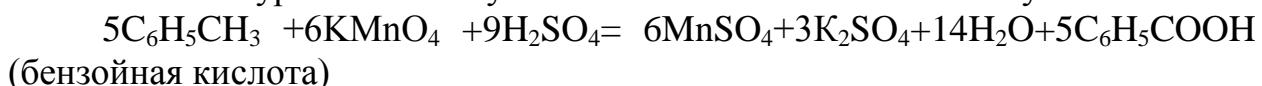
Запишем уравнение хлорирования бензола:



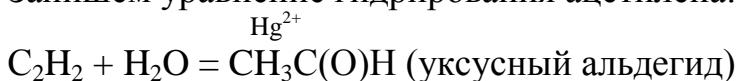
Запишем уравнение получения толуола из бензола:



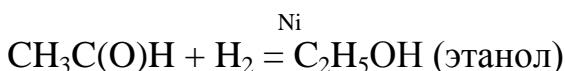
Запишем уравнение получения бензойной кислоты из толуола:



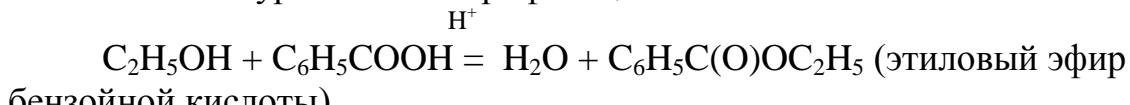
Запишем уравнение гидрирования ацетилена:



Запишем уравнение получения этилового спирта из уксусного альдегида:



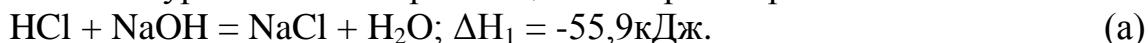
Запишем уравнение этирификации:



11.3 Энталпия нейтрализации 1моль соляной кислоты раствором гидроксида натрия равна -55,9кДж, энталпия нейтрализации 1мольmonoхлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH тем же раствором гидроксида натрия равна -59,75кДж. Чему равна энталпия диссоциации monoхлоруксусной кислоты? Какая часть соли разлагается при добавлении 1моль HCl к 1М раствору $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$, если при этом поглощается 1,904кДж?

Решение:

Запишем уравнение нейтрализации HCl раствором NaOH :



Запишем уравнение нейтрализации monoхлоруксусной кислоты раствором NaOH :



Запишем уравнение диссоциации monoхлоруксусной кислоты.

Вычитая из уравнения (б) уравнение (а), получаем уравнение диссоциации CH_2ClCOOH :



Определим энталпию диссоциации monoхлоруксусной кислоты:

$$\Delta H_{(\text{дис})} = \Delta H_2 - \Delta H_1;$$

$$\Delta H_{(\text{дис})} = -59,75 - (-55,9) = -3,85 \text{ кДж.}$$

Запишем уравнение взаимодействия продукта нейтрализации monoхлоруксусной кислоты и HCl :



Выразим тепловой эффект разложения соли monoхлоруксусной кислоты с учетом доли разложения соли:

Уравнение (в) = (а) - (б), с учетом α доли разложения соли:

$$\Delta H_{(\text{разл})} = \alpha(\Delta H_1 - \Delta H_2) = \alpha(-55,9 + 59,75) = \alpha 3,85 \text{ кДж.}$$

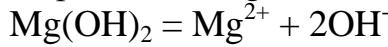
Определим долю разложившейся соли:

$$\alpha = 1,904 / 3,85 = 0,49.$$

11.4 Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из окислительно-восстановительного электрода ($\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$) и магниевого электрода (Mg^{2+}/Mg), содержащего насыщенный раствор $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ПР $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 5,5 \cdot 10^{-12}$). В ОВ-электроде $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, а $\text{pH}=2$. Составьте схему гальванического элемента.

Решение:

Определим $[\text{Mg}^{2+}]$:



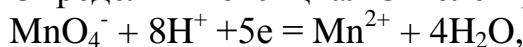
$$\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3. x = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,1 \cdot 10^{-4}.$$

Найдем значение потенциала магниевого электрода:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [M\text{e}^{n+}],$$

$$\varphi = -2,36 + \frac{0,059}{2} \lg (1,1 \cdot 10^{-4}) = -2,36 - 0,118 = -2,48 \text{ В}.$$

Определим потенциал ОВ электрода:



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}, [\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}], \varphi^0 = 1,51 \text{ В},$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg [\text{H}^+]^8 = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg (10^{-2})^8 = 1,51 + \frac{0,059 \cdot \lg (10^{-16})}{5} = 1,51 - 0,19 = 1,32 \text{ В}.$$

Определим ЭДС:

$$E = \varphi \text{ (катода)} - \varphi \text{ (анода)}, \varphi \text{ (катода)} > \varphi \text{ (анода)}$$

$$E = 1,32 - (-2,48) = 3,8 \text{ В}$$

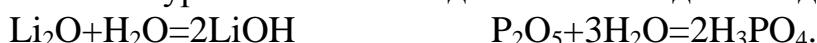
Составим схему гальванического элемента:



11.5 В стакан с 95 г воды добавили 2,5 г оксида лития и 5 г оксида фосфора. Определите массовые доли растворенных веществ.

Решение:

Запишем уравнения взаимодействия оксидов с водой:



Рассчитаем количество образовавшихся продуктов взаимодействия оксидов с водой:

$$m(\text{LiOH}) = 2,5 \cdot 24 \cdot 2 / 30 = 4 \text{ г} \quad m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5 \cdot 2 \cdot 98 / 140 = 6,9 \text{ г.}$$

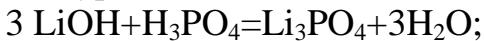
Найдем соотношение числа молей образовавшихся основания и кислоты:

$$v(\text{LiOH}) = 4 / 24 = 0,167 \text{ моль} \quad v(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,9 / 98 = 0,07 \text{ моль}$$

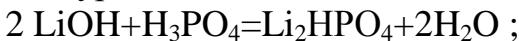
$$v(\text{LiOH}) : v(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,167 : 0,07 \text{ моль} = 2,4 : 1$$

Определим, какие образуются продукты взаимодействия кислоты и основания:

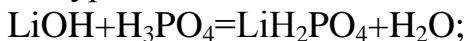
1) при образовании фосфата лития $v(\text{LiOH})$: $v(\text{H}_3\text{PO}_4)=3:1$, т. к. протекает уравнение:



2) при образовании гидрофосфата лития $v(\text{LiOH})$: $v(\text{H}_3\text{PO}_4)=2:1$, т. к. протекает уравнение:



3) при образовании дигидрофосфата лития $v(\text{LiOH})$: $v(\text{H}_3\text{PO}_4)=1:1$, т. к. протекает уравнение:



В нашем случае $2:1 < v(\text{LiOH})$: $v(\text{H}_3\text{PO}_4) < 3:1$, значит образуется смесь солей Li_3PO_4 и Li_2HPO_4 .

Рассчитаем количества вещества образовавшихся солей

Пусть Li_3PO_4 образовалось **a** моль, тогда на образование этой массы соли потратилось **a** моль H_3PO_4 и **3a** моль LiOH

Пусть Li_2HPO_4 образовалось **b** моль, тогда на образование этой массы соли потратилось **b** моль H_3PO_4 и **2b** моль LiOH

Зная общее число молей основания и кислоты получаем систему уравнений:

$$3a + 2b = 0,167 \text{ моль}$$

$$a + b = 0,07 \text{ моль}$$

Решая систему, получаем: $b = 0,043$ моль Li_2HPO_4

$$a = 0,07 - 0,043 = 0,027 \text{ моль } \text{Li}_3\text{PO}_4$$

Найдем массы образовавшихся солей:

$$m(\text{Li}_3\text{PO}_4) = 0,027 \cdot 116 = 3,132 \text{ г}$$

$$m(\text{Li}_2\text{HPO}_4) = 0,043 \cdot 110 = 4,73 \text{ г.}$$

Определим массовые доли солей в растворе:

$$m(\text{p-pa}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{LiOH}) + m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 95 + 2,5 + 5 = 102,5 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Li}_3\text{PO}_4) = 3,132 \cdot 100 / 102,5 = 3,06\%$$

$$\omega(\text{Li}_2\text{HPO}_4) = 4,73 \cdot 100 / 102,5 = 4,61\%$$