

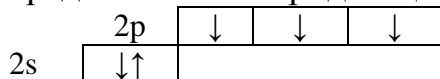
## 11 класс

**11.1** Объясните, почему одинаковые по составу молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{BF}_3$  образуют разные комплексные ионы: аммиак – ион  $\text{NH}_4^+$ , а фторид бора  $\text{BF}_4^-$ .

**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 р-орбиталях, но гибридизоваться р-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.

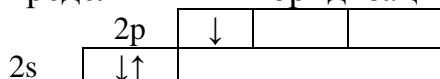
Покажем механизм образования иона  $\text{NH}_4^+$ :

При образовании иона  $\text{NH}_4^+$  взаимодействует молекула  $\text{NH}_3$  и ион  $\text{H}^+$ . Азот в молекуле аммиака имеет неподеленную электронную пару, поэтому может выполнять функцию донора электронов. Ион  $\text{H}^+$  имеет свободную орбиталь, может выполнять функцию акцептора.

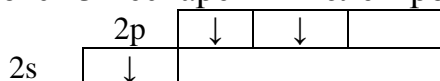
При взаимодействии иона  $\text{H}^+$  и молекулы  $\text{NH}_3$  за счет донорно-акцепторной связи образуют ион  $\text{NH}_4^+$ .

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 и р орбиталями фтора, образуя одинарные связи. Негибридизованная орбиталь в образовании связи не участвует.

Покажем механизм образования иона  $\text{BF}_4^-$ :

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

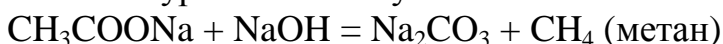
Ион  $\text{F}^-$  имеет неподеленную электронную пару, может выполнять функцию донора электронов.

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

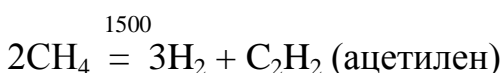
**11.2** Получите этиловый эфир бензойной кислоты на основе натриевой соли уксусной кислоты, не используя других органических соединений. Дайте название промежуточно образующимся органическим веществам, укажите условия проведения реакций.

**Решение:**

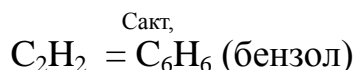
Запишем уравнение получения метана:



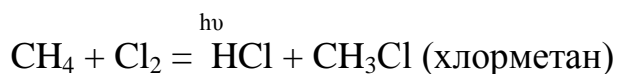
Запишем уравнение получения ацетилена из метана:



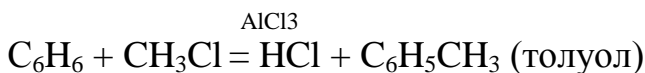
Запишем уравнение получения бензола из ацетилена:



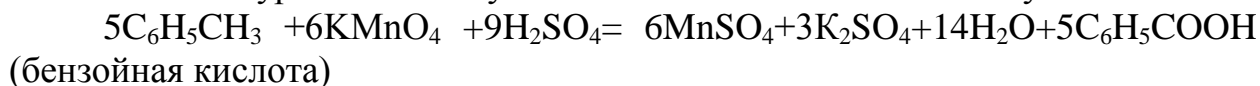
Запишем уравнение хлорирования бензола:



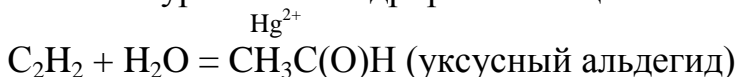
Запишем уравнение получения толуола из бензола:



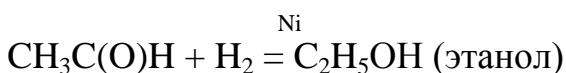
Запишем уравнение получения бензойной кислоты из толуола:



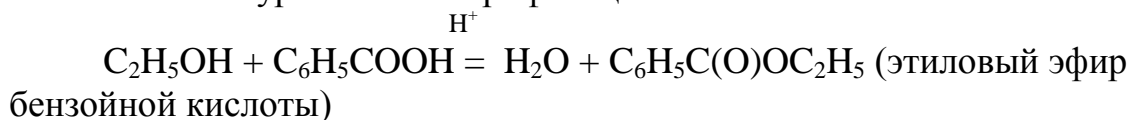
Запишем уравнение гидрирования ацетилена:



Запишем уравнение получения этилового спирта из уксусного альдегида:



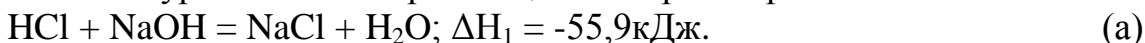
Запишем уравнение этирификации:



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

**Решение:**

Запишем уравнение нейтрализации  $\text{HCl}$  раствором  $\text{NaOH}$ :



Запишем уравнение нейтрализации монохлоруксусной кислот раствором  $\text{NaOH}$ :



Запишем уравнение диссоциации монохлоруксусной кислоты.

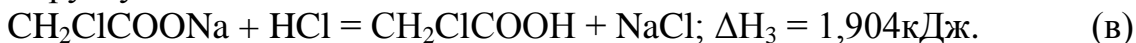
Вычитая из уравнения (б) уравнение (а), получаем уравнение диссоциации  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ :



Определим энтальпию диссоциации монохлоруксусной кислоты:

$$\begin{aligned} \Delta H_{(\text{дис})} &= \Delta H_2 - \Delta H_1; \\ \Delta H_{(\text{дис})} &= -59,75 - (-55,9) = -3,85 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Запишем уравнение взаимодействия продукта нейтрализации монохлоруксусной кислоты и  $\text{HCl}$ :



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

$$\begin{aligned} \text{Уравнение (в)} &= (\text{а}) - (\text{б}), \text{ с учетом } \alpha \text{ доли разложения соли:} \\ \Delta H_{(\text{разл})} &= \alpha(\Delta H_1 - \Delta H_2) = \alpha(-55,9 + 59,75) = \alpha 3,85 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

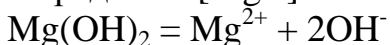
Определим долю разложившейся соли:

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

**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 ( $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ ), 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  $[Mg^{2+}]$ :



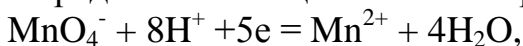
$$IP = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3. \quad x = \sqrt[3]{\frac{IP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,1 \cdot 10^{-4}.$$

Найдем значение потенциала магниевое электрода:

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

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

Определим потенциал ОВ электрода:



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}, \quad [MnO_4^-] = [Mn^{2+}], \quad \varphi^0 = 1,51 \text{ В},$$

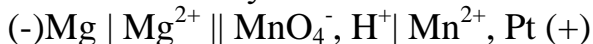
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg [H^+]^8 = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg(10^{-2})^8 = 1,51 + \frac{0,059 \cdot \lg(10^{-16})}{5} = 1,51 - 0,19 = 1,32 \text{ В}.$$

Определим ЭДС:

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

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

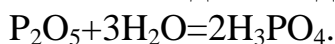
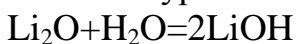
Составим схему гальванического элемента:



**11.5** В стакан с 95г 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:

$$m(LiOH) = 2,5 \cdot 24 \cdot 2 / 30 = 4 \text{ г}$$

$$m(H_3PO_4) = 5 \cdot 2 \cdot 98 / 140 = 6,9 \text{ г}.$$

Найдем соотношение числа молей образовавшихся основания и кислоты:

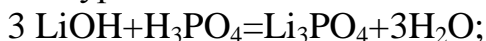
$$\nu(LiOH) = 4 / 24 = 0,167 \text{ моль}$$

$$\nu(H_3PO_4) = 6,9 / 98 = 0,07 \text{ моль}$$

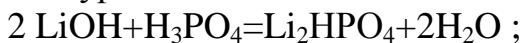
$$\nu(LiOH) : \nu(H_3PO_4) = 0,167 : 0,07 \text{ моль} = 2,4 : 1$$

Определим, какие образуются продукты взаимодействия кислоты и основания:

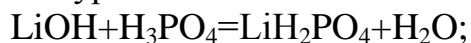
1) при образовании фосфата лития  $\nu(\text{LiOH}): \nu(\text{H}_3\text{PO}_4)=3:1$ , т. к. протекает уравнение:



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



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



В нашем случае  $2:1 < \nu(\text{LiOH}): \nu(\text{H}_3\text{PO}_4) < 3:1$ , значит образуется смесь солей  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ .

Рассчитаем количества вещества образовавшихся солей

Пусть  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  образовалось **a** моль, тогда на образование этой массы соли потратилось **a** моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и **3a** моль  $\text{LiOH}$

Пусть  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$  образовалось **b** моль, тогда на образование этой массы соли потратилось **b** моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и **2b** моль  $\text{LiOH}$

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  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$

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

Найдем массы образовавшихся солей:

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

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

Определим массовые доли солей в растворе:

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

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

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