

# Теоретический тур 1

## Задача 1

Природная газированная вода (ГВ) известна с давних времен. Работа по получению искусственной ГВ с использованием бикарбонатов или растворения  $\text{CO}_2$  под давлением увенчалась успехом в 1740–1760 гг. Ввиду широкой востребованности в 1783 г. было поставлено промышленное производство. Растворение  $\text{CO}_2$  в воде описывается законом Генри, согласно которому молярная концентрация газа в жидкости прямо пропорциональна парциальному давлению этого газа над раствором:  $C = k_{\text{Г}} \cdot P$ , где  $k_{\text{Г}}$  – константа Генри, зависящая от температуры по закону Аррениуса:

$$k_{\text{Г}}(T) = k_{\text{Г}}(298 \text{ K}) \exp \left[ -\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{раств}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right],$$

где  $\Delta H^{\circ}_{\text{раств}}$  – энтальпия растворения, равная для  $\text{CO}_2$  в воде  $-19.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $k_{\text{Г}}(298 \text{ K}) = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ М}\cdot\text{атм}^{-1}$ .

Искусственная ГВ содержит значительно больше газа, чем природная, и делится на слабо-, средне- и сильногазированную по массовому содержанию  $\text{CO}_2$  в диапазонах 0.2–0.3, 0.3–0.4 и  $>0.4\%$ , соответственно.

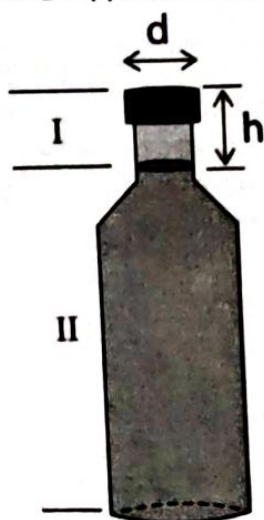


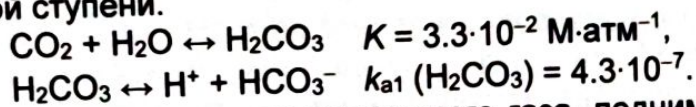
Рисунок 1

1. Определите, к какой категории относится ГВ, объемом 500 мл, которую насыщают углекислым газом под давлением 2 атм и температуре  $5^{\circ}\text{C}$ .

2. Получите выражение для давления  $\text{CO}_2$  в закрытой бутылке, изображенной на рис. 1. Область I имеет объем  $V_{\text{Г}}$  и заполнена идеальным газом, область II – газированная вода объемом  $V_{\text{ж}}$  и концентрацией углекислого газа, определяемой законом Генри. Общее количество (моль)  $\text{CO}_2$  определяется вкладом газовой и водной фаз:  
 $n_{\Sigma} = n_{\text{Г}} + n_{\text{ж}}$ .

3. Используя полученное в пункте 2 выражение, рассчитайте давление углекислого газа в закрытой бутылке (рис. 1), содержащей 500 мл ГВ при  $25^{\circ}\text{C}$ . Диаметр горлышка бутылки  $d = 28 \text{ мм}$ ,  $h = 4 \text{ см}$ ,  $n_{\Sigma}(\text{CO}_2)$  примите равным 45 ммоль.

4. Рассчитайте pH чистой воды при  $25^{\circ}\text{C}$ , находящейся в контакте с воздухом. Парциальное давление  $\text{CO}_2$  в воздухе  $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$ . Примите, что  $[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$ , и не учитывайте вклад в величину pH диссоциацию угольной кислоты по второй ступени.

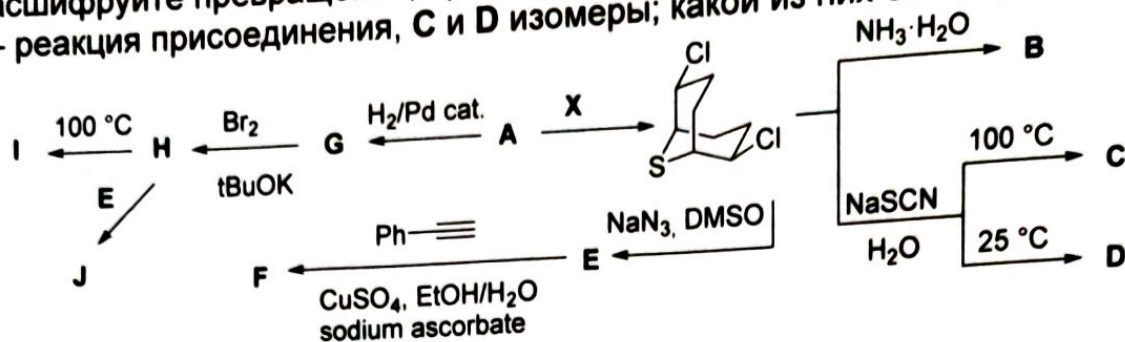


5. Как увеличится радиус пузырька углекислого газа, поднимающийся со дна природного источника, глубиной 30 м? Гидростатическое давление с глубиной возрастает линейно:  $P = P_{\text{атм}} + \rho_{\text{воды}}gh$ . Начальный радиус пузырька 0.4 мм. Примите, что температуры на дне и поверхности источника одинаковы.  
 Физические константы:  $R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $g = 9.8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ .

## Задача 2

Одним из популярных направлений органической химии, отмеченных Нобелевской премией 2022 г., является клик-химия.

1. Расшифруйте превращения, приведенные на схеме если взаимодействие А и Х – реакция присоединения, С и D изомеры; какой из них более устойчив?



## Задача 3

Двухмерные частицы характеризуются толщиной, а также длиной и шириной (размерами в плоскости частицы). Другими важными характеристиками частиц являются удельная площадь поверхности (отношение площади поверхности частицы к её массе) и дисперсность (отношение площади поверхности частицы к её объёму).

1. Для плоской квадратной (длина равна ширине) частицы запишите выражения, связывающие её удельную площадь поверхности  $S_{уд}$  и дисперсность  $D$  с толщиной  $d$ , стороной квадрата  $a$  и плотностью частицы  $\rho$ .

2. При каких соотношениях  $a/d$  дисперсность плоской квадратной частицы не зависит от её длины и ширины (разность дисперсностей, рассчитанных с учётом и без учёта  $a$ , не превышает 1%)?

При изучении адсорбции на плоских частицах графита оказалось, что максимальное количество адсорбата в расчёте на 1 г графита равно  $10^{-3}$  моль. Длина C–C связи в слое графита равна 0.142 нм, плотность графита  $2.15 \text{ г·см}^{-3}$ . Площадь поперечного сечения молекулы адсорбата равна  $0.025 \text{ нм}^2$ .

3. Рассчитайте удельную площадь поверхности графена (одного слоя графита), доступной для адсорбции.

4. Рассчитайте максимальное количество адсорбата, которое может связать 1 г графена. Если Вы не получили числовой ответ на вопрос 3, обозначьте соответствующую величину за  $x$ .

5. Запишите уравнение, связывающее максимальное количество адсорбата, которое может связать 1 г многослойного графита, и количество слоёв в наночастице  $n$ . Если вы не получили числовой ответ на вопрос 4, обозначьте соответствующую величину за  $y$ . Рассчитайте число слоёв в описанных наночастицах графита. Адсорбцией на боковых поверхностях и проникновением адсорбата между слоями графита пренебрегите.

6. Определите толщину описанных наночастиц графита. Если Вы не получили числовой ответ на вопрос 5, обозначьте соответствующую величину за  $z$ .

## Задача 4

Элементы X и Y расположены в одном периоде Периодической таблицы Менделеева. И простое вещество X, и одна из аллотропных модификаций Y обладают характерными цветами красно-оранжевой гаммы. Гидролиз бинарного соединения Al с Y приводит к выделению ядовитого газа Y1 с резким

неприятным запахом. Y1 проявляет восстановительные свойства. Так, при пропускании Y1 в раствор соли, полученной при нагревании X в концентрированной серной кислоте, среди продуктов реакции образуется окрашенный осадок X1. Сгорание Y1 в избытке кислорода приводит к получению белого кристаллического вещества (при н.у.) Y2, которое хорошо растворимо в воде с образованием раствора Y3. Концентрированный раствор перекиси водорода окисляет раствор Y3 до Y4. Y2 может быть получен и при окислении вещества Y газом G ( $D_{H_2} = 11.5$ ) при нагревании. Сплавление равных количеств Y2 с оксидом элемента X, в котором массовая доля кислорода в 4 раза меньше массовой доли X, приводит к образованию вещества X2, встречающегося в природе в виде минерала. X2 взаимодействует с газообразным аммиаком при нагревании, в результате чего формируется X3 – бинарное соединение между X и Y.

1. Определите неизвестные вещества X, X1 – X3, Y, Y1 – Y4, G, а также запишите уравнения химических реакций. Известно, что качественный состав X1 и X3 совпадает.

Постепенная дегидратация Y4 с помощью  $P_2O_5$  сначала приводит к получению кислоты Y5 ( $\omega(O) = 0.4117$ ,  $\omega(Y) = 0.5809$ ), а на конечном этапе образуется Y6. Y6 имеет молекулярное строение, молярная масса его структурной единицы лежит в диапазоне 400-520 г/моль.

2. Установите состав Y5 и Y6, а также изобразите их строение.

### Задача 5

Навеску гашеной извести, хранившейся некоторое время на воздухе, высушили при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы и получили образец массой 34.85 г, который полностью растворили в  $85.00\text{ см}^3$  раствора азотной кислоты (плотность  $1138\text{ г/дм}^3$ ). Полученный раствор упарили в два раза по массе и охладили до  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом образовался осадок вещества А массой 24.98 г. Полученный фильтрат массой 40.02 г еще раз упарили на четверть, и после охлаждения до  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , получили дополнительно 26.64 г А. Полученные порции А соединили и выдержали длительное время при  $220\text{ }^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу, в результате чего масса уменьшилась на 30.50 % и образовалось вещество В. Половину полученного вещества В поместили в кварцевую ампулу и нагрели со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$  до  $580\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержали при этой температуре до прекращения изменения массы. При этом было получено  $26.52\text{ дм}^3$  газа (объем измерен при  $580\text{ }^\circ\text{C}$  и  $102.3\text{ кПа}$ ). Со второй половиной В провели такой же эксперимент, но конечная температура составила  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом выделилось  $22.99\text{ дм}^3$  газа (объем измерен при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и  $103.5\text{ кПа}$ ). В каждом из экспериментов масса конечного твердого остатка С составила 34.2 % от исходной.

1. Приведите уравнения реакций, протекающей при растворении образца извести в азотной кислоте.

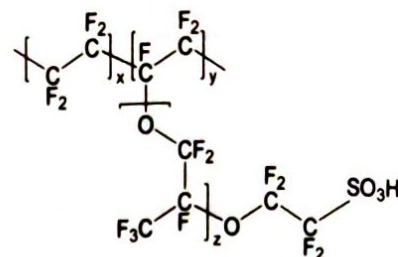
2. Установите состав веществ А, В и С.

3. Рассчитайте массовую долю примесей в образце сухой извести.

4. Составьте уравнения реакций, протекающих при нагревании В до  $580\text{ }^\circ\text{C}$  и  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Приведите ваши расчеты.

## Задача 6

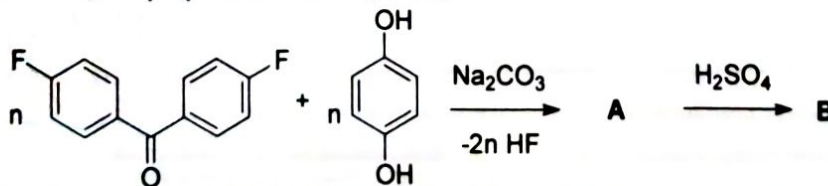
Нафион – полимер для изготовления полупроницаемых мембран, сочетающий ионообменные свойства и химическую стойкость. Эти мембраны пропускают молекулы низкомолекулярных соединений, но задерживают полимеры.



Важная характеристика Нафиона, зависящая от содержания ( $y$ ) и длины ( $z$ ) боковых заместителей – эквивалентный вес (масса материала, приходящаяся на 1 моль ионогенных групп).

1. Рассчитайте эквивалентный вес Нафиона при  $x = 100$ ,  $y = 50$ ,  $z = 3$ .
2. Для изготовления мембран оптимален Нафион с эквивалентным весом 1100 г/моль и  $z = 1$ . Рассчитайте среднюю степень полимеризации основной цепи таких макромолекул, если каждая из них содержит 55 ионогенных групп. Набухшая в воде мембрана из полимера, описанного в п. 2, содержит 30%  $H_2O$  по массе. Плотность набухшей мембраны 1.45 г/см<sup>3</sup>. Мембрану получают поливом из 15% раствора полимера в спирте (плотность 1.1 г/см<sup>3</sup>).
3. Рассчитайте объем раствора, необходимый для получения набухшей мембраны формата А4 (210×297 мм) толщиной 120 мкм. Полученную мембрану использовали для очистки раствора лизоцима (глобулярный белок,  $M$  14300 г/моль) от соли методом диализа. Для этого 100 мл исходного раствора лизоцима (концентрация белка 1 ммоль/л, хлорида натрия 4 моль/л) отделили от 1 л дистиллированной воды (примите концентрацию соли в ней, равной 0) мембраной Нафион диаметром 10 см.
4. Рассчитайте, какая доля хлорида натрия от содержащейся в исходной смеси с белком была удалена после 5 мин диализа (поток хлорида натрия через мембрану считайте постоянным и равным  $10^{-6}$  моль/(см<sup>2</sup>·с).
5. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в высушенной смеси с белком после трех циклов диализа (каждый раз процесс доводили до равновесия и заменяли полученный раствор хлорида натрия на 1 л дистиллированной воды). Переносом воды через мембрану при диализе и содержанием соли в ней пренебрегите.

Серьезный недостаток Нафиона – его высокая стоимость. Если не требуется исключительной химической стойкости мембраны, то его допустимо заменить на более дешевый, хотя и менее стойкий аналог. Ниже показан способ синтеза такого альтернативного материала В. Полимер А получен поликонденсацией 4,4'-дифторбензофенона с гидрохиноном в присутствии  $Na_2CO_3$ , а полимер В – обработкой А концентрированной  $H_2SO_4$ .



6. Изобразите структуру повторяющегося звена А.
7. Рассчитайте эквивалентный вес В, если массовая доля серы в нем равна 2.13%. Концевыми группами при расчете пренебрегите.

### Задача 7

Для определения количества анилинов и фенолов используют броматометрическое титрование, основанное на бромировании этих соединений в ароматическое кольцо. Например, при бромировании анилина образуется 2,4,6-триброманилин.

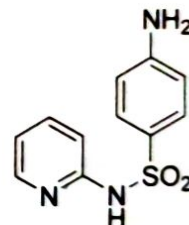
1. Запишите уравнение этой реакции, укажите количество брома, расходуемого на моль анилина.

2. При бромировании дизамещенных производных результат зависит от взаимного расположения заместителей. Так, водные растворы 1,3- и 1,4-диоксибензолов (резорцина и гидрохинона), содержащие бромид калия и кислоту, оттитровали раствором бромата калия до появления исчезающей окраски брома, после чего ввели избыток KI и оттитровали выделившийся иод тиосульфатом. Нашли, что один из изомеров поглотил 3 моль брома на моль аналита (случай а), а в случае другого изомера расход брома был существенно ниже (случай б). Какой из случаев относится к резорцину, а какой – к гидрохинону? Запишите структуру продукта бромирования (случай а).

3. Предскажите продукты титрования бромид-броматной смесью 2,4-диметиланилина и 2,5-диметиланилина. Укажите количество расходуемого брома на моль аналита для этих соединений.

4. Пара-замещенные амины и фенолы более сложно реагируют с бромом, но найдены условия их количественного определения (контроль температуры, кислотности и времени взаимодействия). Так, 4-аминобензолсульфокислота (сульфаниловая кислота) при 0°C взаимодействует с 2 моль брома, а при 20–25°C – с 3 моль, в последнем случае сульфогруппа замещается на бром. Приведите структуры продуктов бромирования для 0°C и 20–25°C.

5. Броматометрию используют в анализе фармпрепаратов. Для определения сульфапиридина (рис.), одного из первых сульфаниламидных антибиотиков, к раствору аналита, помещенного в колбу вместимостью 50.0 мл, добавили избыток бромида калия, 5.0 мл 1.00 М раствора бромата калия, кислоту, закрыли колбу пробкой, через 5 мин отобрали аликвоту 5.0 мл, к которой добавили избыток KI и оттитровали 0.100 М раствором тиосульфата. Определите исходную массу сульфапиридина, если было затрачено 12.0 мл титранта. Известно, что сульфапиридин бромруется аналогично сульфаниловой кислоте, а реакция протекает со строгим соблюдением стехиометрии. Запишите структуру продукта бромирования сульфапиридина.



### Задача 8

Среди автомобильных аккумуляторов наиболее распространены свинцово-кислотные. Действие таких аккумуляторов основано на электрохимических превращениях металлического свинца, помещенного в катодные пластины, и порошкового диоксида свинца, помещенного в анодные пластины, в присутствии электролита – водного раствора серной кислоты.

1. Запишите в виде полуреакций основные процессы, протекающие на катоде и аноде. Запишите общую реакцию при разрядке аккумулятора.

2. В конце зарядки аккумулятора, когда доступных соединений свинца становится недостаточно, а ток продолжают пропускать через аккумуляторную батарею, может наблюдаться так называемое «кипение» аккумулятора,

опасное возможным дальнейшим взрывом. Какие процессы соответствуют «кипению» и возможному взрыву? Запишите реакции.

3. Одной из проблем эксплуатации таких аккумуляторов является сульфатация – накопление в ходе неоптимальных циклов зарядки-разрядки нерастворимого осадка, мешающего протеканию электрохимических процессов. Что это за осадок?

4. При обслуживании аккумуляторов проводят десульфатацию для избавления от осадка. Например, для этого можно слить из аккумулятора электролит, промыть его водой и залить раствором, для приготовления 1 л которого разводят водой 45 мл 25% (масс.) аммиака и 20 г Трилона Б (ЭДТА,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ). На какой химической реакции основан данный способ? Запишите основные равновесия, существующие в такой системе.

5. Рассчитайте растворимость вызывающую сульфатацию осадка в указанном десульфатирующем растворе.

6. Какую массу осадка можно удалить с пластин аккумулятора за однократное применение такого средства?

Для справки: Произведение растворимости сульфата свинца:  $K_s^0 = 2.2 \cdot 10^{-8}$ .  $K_b(\text{NH}_3) = 1.76 \cdot 10^{-5}$ . Плотность 25% м/м раствора аммиака: 0.9070 г/мл. Константа комплексообразования:  $\beta = [\text{PbY}^{2-}]/([\text{Pb}^{2+}][\text{Y}^{4-}]) = 1 \cdot 10^{18}$ . Молярная масса ЭДТА ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ): 336 г/моль. Молярные доли формы ЭДТА  $\text{Y}^{4-}$ :

pH	$\alpha(\text{Y}^{4-})$	pH	$\alpha(\text{Y}^{4-})$	pH	$\alpha(\text{Y}^{4-})$
10.00	0.36	10.75	0.76	11.50	0.95
10.25	0.49	11.00	0.85	11.75	0.97
10.50	0.64	11.25	0.91	12.00	0.98