

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 9-1

Задача на премию Петербургской Академии наук на 1753 г. (М. В. Ломоносов, ПСС, т. 3, стр. 11, М.–Л. 1953) (перевод с латинского Я. Н. Боровского)

«Полагаю, что премии, которая будет предложена на ближайшей конференции, должен быть удостоен тот, кто лучше других объяснит на основании физических и химических законов отделение золота и серебра, производимое с помощью царской водки, и укажет наиболее удобный способ отделения друг от друга этих металлов с наименьшим трудом и затратами.»

1. Для большинства процессов очистки характерны следующие стадии: 1) растворение, 2) разделение, 3) выделение чистых компонентов. Напишите уравнения реакций, соответствующих растворению золота и серебра в «царской водке» (одно уравнение для растворения золота, а другое – для серебра, считая, что единственным газообразным продуктом реакции является оксид азота (II)). Какие параметры определяют оптимальный состав «царской водки», используемой для растворения компонента смеси?
2. Напишите уравнение реакции для второй стадии процесса очистки – разделения компонентов (желательно, чтобы этот процесс был доступен во времена жизни Ломоносова).
3. Напишите уравнения реакций выделения металлов (серебра и золота) после разделения.
4. Напишите уравнение реакции растворения в «царской водке» губчатой платины, учитывая, что образуется соединение платины (IV) с координационным числом 6.
5. В «царской водке» способны растворяться и простые вещества неметаллы. Напишите уравнения реакций растворения теллура (продукт – теллур (IV) с координационным числом 6) и иода (продукт – иод (III) с координационным числом 4).
6. Для каких металлов оптимально использовать «царскую водку» состава, приготовленного для растворения а) теллура, б) иода? Укажите причины этого сходства.

### Задача 9-2

Винни-Пух стоял у дерева и пристально смотрел вверх. «Наверное, в том дупле хранятся большие запасы меда. Но как выгнать оттуда пчел? Эх, если б мишки были пчелами, они точно нипочем не решились бы на вышках строить собственный свой дом!».

– Пух! – сказал Пятачок, нарушив повисшую тишину, – а давай привяжем к тебе воздушный шарик, и он быстренько поднимет тебя к дуплу.

– Давай! – выпалил Пух, – а чем ты надувал этот шарик?

– Собою! То есть воздухом, – ответил Пятачок.

– М-да, такие шарики только в мультике взлетают! – озадаченно буркнул Пух, почесывая опилки, – Ты физику в школе учил? Подъемная сила такого шарика равна нулю.

– Вспомнил! У меня есть жидкий азот, – радостно закричал Пятачок, – азот немного легче воздуха, мы наполним шарик, и он поднимет тебя.

– Боюсь, одного шарика тогда не хватит, чтобы поднять меня целиком, – озабоченно пробормотал Пух.

– Это поправимо, – заметил Пятачок, – вспомни, как ты худел, когда застрял в норе у Кролика? Я и сейчас могу подождать с шариком. До пятницы я совершенно свободен!

– Ну уж нет, я не собираюсь до пятницы околачивать груши у этого дупла! – воскликнул Пух, – я требую меда! Придумайте же хоть что-нибудь!

В этот момент к дереву в задумчивости подошёл ослик Иа-Иа.

– Если у вас есть азот, – сказал он, – то я могу вам помочь. У меня припрятано немного серебристо-белого твердого вещества **A**. Если его нагреть в атмосфере азота, то полученный продукт будет на 10,65% тяжелее исходного вещества **A**, зато при обработке водой даст вам много-много легкого газа **B** для наполнения шарика.

– Тоже не годится, – оборвал Пух, – уж больно этот газ **B** резко пахнет. Мед будет тоже пахнуть, и пчелы его не смогут есть, и мы тоже. Тогда мед пропадет. Нехорошо!

– Да что вы изобретаете велосипед? – воскликнула пролетающая мимо Сова, – возьмите вещество **A** и просто киньте его в воду. Тогда выделится газ **B**, он легче **B** и не пахнет.

– Сова, ты химию в школе учила? – удивленно буркнул Пух, – Эта реакция начинается совсем не сразу, а выделение газа **B** происходит неравномерно. Так что я успею похудеть за то время, пока ты будешь получать расчетный объем газа **B**.

В этот момент из-за поворота показался Кролик.

– Да, непростая задача, – сказал он, – но я вам тоже могу помочь. У меня в норе есть волшебный белый порошок **Г**, который имеет молярную массу всего на 2,3% больше, чем **A**, а газа **B** при обработке водой выделяет в два раза больше.

### Вопросы:

- 1) Установите вещества **A–Г** и напишите уравнения всех упоминавшихся в задаче реакций.
- 2) Сколько шариков при н. у. можно заполнить газом, полученным из 44 г **A** (по способу Иа-Иа и по способу Совы), из 44 г **Г** (по способу Кролика). Примите

радиус шарика равным 8 см. Примечание: объем шарика принять равным равен  $\frac{4}{3}\pi r^3$ .

- 3) Поясните, какие сложности и почему могут возникнуть у Совы при проведении реакции А с водой.
- 4) Какова геометрическая форма молекулы газа Б?
- 5) Каким образом Иа-Иа следует хранить вещество А?

### Задача 9-3

*«Затем приступает к выделению самого метала – радия. До сих пор всякий раз, когда она добывала «чистый» радий, дело ограничивалось солями радия (хлористыми или бромистыми), представляющими собой его единственную стойкую форму. Андре Дебьерну и Мари удается выделить самый металл, не изменяющийся от воздействия воздуха. Это одна из самых тонких операций, которая никогда больше не повторялась.»*

*(Е. Кюри «Мария Кюри» М., Атомиздат, 1967, с. 250)*

Для получения металлического радия была приготовлена амальгама радия путем электролиза раствора, содержащего 0,1 г чистого  $\text{RaCl}_2$  при помощи ртутного катода. Эта жидкая амальгама изменяется на воздухе и разлагает воду. Амальгама была высушена, перенесена в лодочку из чистого железа и перегнана в атмосфере очень чистого водорода, полученного диффузией через раскаленную платину. Амальгама затвердевает при 400 °С. Металл, отделенный от ртути, плавится при 700 ° и начинает улетучиваться. Радий – белый блестящий металл, быстро изменяющийся на воздухе и энергично разлагающий воду.

(M<sup>me</sup> P. Curie et M. A. Debierne, Comptes Rendus (Académie des sciences) **1910**, v. 151, s. 523–525.)

1. Рассчитайте молярную концентрацию и мольную долю радия в полученной амальгаме, если для электролиза было взято 0,5 см<sup>3</sup> ртути, ее плотность составляет 13,546 г/см<sup>3</sup>.
2. «Эта жидкая амальгама изменяется на воздухе и разлагает воду.» Напишите уравнения реакций, которые могут происходить с амальгамой в контакте с воздухом, при разложении воды.
3. «Амальгама затвердевает при 400 °С.» Укажите причины затвердевания.

4. Всю полученную таким путем амальгаму поместили в 250 мл теплой воды. Какое значение рН может быть в таком растворе?

#### Задача 9-4

##### Опыты с неизвестным веществом

В школьной химической лаборатории была обнаружена закупоренная склянка без этикетки. В склянке находились палочки вещества **X** серебристо-белого цвета. Ударами молотка палочки раскалывались на несколько частей. Неизвестное вещество **X** при комнатной температуре не реагирует с водой, но растворяется в разбавленной серной кислоте и в растворе гидроксида натрия. Если порошок **X** внести в бромную воду, она постепенно обесцвечивается. При сгорании на воздухе **X** превращается в желтый порошок, который при охлаждении до комнатной температуры становится белым. При действии на раствор, полученный растворением **X** в разбавленной серной кислоте, раствора карбоната аммония, выпадает белый осадок **Y**, содержащий 38,4 % кислорода. При обратном способе сливания реагентов также образуется белый осадок, но другого состава (вещество **Z**), который также содержит 38,4 % кислорода. Вещество **Y** не меняет своей массы при хранении в эксикаторе над фосфорным ангидридом, а масса вещества **Z** при хранении в эксикаторе уменьшается. Оба вещества **Y** и **Z** при нагревании разлагаются, причем при прокаливании **Z** на воздухе потеря массы составляет 30,5 %.

##### Вопросы

- 1) Определите неизвестное вещество **X**, находящееся в склянке, а также вещества **Y** и **Z**. Запишите уравнения всех реакций, описанных в условии задачи (8 уравнений).
- 2) Что произойдет, если продукт прокаливании **Z** на воздухе смочить раствором нитрата кобальта и нагреть? Запишите уравнение реакции (9).
- 3) Как изменится скорость растворения **X** в кислотах, если вещество **X** очень тщательно очистить от следовых количеств меди?

#### Задача 9-5

##### Воздух, которым дышал Ломоносов

Говорят, что в каждом нашем вдохе содержатся молекулы воздуха, которые побывали в лёгких у Ломоносова. Докажите справедливость этого утверждения с помощью расчёта.

1. Используя значение нормального атмосферного давления, оцените общее число молекул воздуха в атмосфере Земли.
2. Полагая, что средний объём одного вдоха равен 0,5 л, рассчитайте число молекул, попадающих в лёгкие с одним вдохом при температуре тела (37 °С).
3. Полагая, что человек в среднем делает 15 вдохов в минуту, рассчитайте число молекул, выдохнутых Ломоносовым в течение всей жизни.
4. Сколько молекул, побывавших в лёгких у Ломоносова, может содержаться в каждом нашем вдохе?
5. Перечислите допущения, сделанные вами при расчёте.

Справочные данные:

Годы жизни М. В. Ломоносова – 1711–1765.

Средний радиус Земли – 6371 км.

Площадь поверхности шара –  $4\pi r^2$ .

Нормальное атмосферное давление – 101.3 кПа.

Средняя молярная масса воздуха – 29 г/моль

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1

*«У Мари есть программа новых исследований. И она проводит ее с успехом, несмотря на какое-то недомогание. Она выделяет несколько дециграммов хлористого радия и вторично определяет атомный вес этого вещества»*

*(Е. Кюри «Мария Кюри», М., Атомиздат, 1967, с. 250.)*

Первое экспериментальное определение атомной массы радия Мария Кюри выполнила в 1902 г в рамках исследований по своей докторской диссертации и получила значение  $225 \pm 1$  а. е. м., используя навеску 0,09 г безводного хлорида радия. Методика эксперимента заключалась в следующем: во взвешенный платиновый тигель отбирали навеску хлорида радия (стадия 1). Проводили дегидратацию хлорида радия при нагревании тигля в сушильном шкафу до  $200^\circ\text{C}$  (стадия 2). Обезвоженный продукт взвешивали вместе с тиглем для определения веса безводного хлорида радия (стадия 3). Полученную пробу растворяли в дистиллированной воде и добавляли избыток раствора нитрата серебра для осаждения хлорид ионов. Полученный осадок хлорида серебра фильтровали на бумажном фильтре, промывали дистиллированной водой для удаления ионов радия и серебра из осадка (стадия 4). Полученный осадок сушили, прокаливали в тигле до полного сгорания фильтра: остаток взвешивали (5). Фильтрат, полученный на стадии 4, для регенерации хлорида радия обрабатывался избытком раствора соляной кислоты для удаления ионов серебра из раствора, полученный осадок хлорида фильтровали и фильтр промывали водой для полноты извлечения ионов радия (стадия 6). Фильтрат (6) упаривали досуха, обрабатывали соляной кислотой сухой остаток для перевода в хлорид радия (стадия 7). Этот остаток использовали для последующего эксперимента 2. Полученные данные по трем последовательным экспериментам представлены в таблице.

№	Навеска $\text{RaCl}_2$ , г	Масса $\text{AgCl}$ , г
1	0,4052	0,39054
2	0,4020	0,38784
3	0,39335	0,37944

#### Вопросы:

1. Напишите уравнения реакций, используемых в анализе М. Кюри (3 реакции).
2. Рассчитайте атомную массу радия по экспериментальным данным М. Кюри.
3. Рассчитайте потери хлорида радия (%) для двух первых экспериментов анализа.

4. Рассчитайте среднеарифметическое значение  $A_r$  и сравните с табличным значением. Оцените относительную погрешность ( $\eta$ ) определения атомной массы в каждом эксперименте.
5. Рассчитайте, какие минимальные объемы воды использовались для промывки на стадии (4) (для экспериментов №1–3), полагая, что при промывке образуется насыщенный раствор  $AgCl$ . Произведение растворимости  $AgCl$  при  $18^\circ C$  составляет  $8,7 \cdot 10^{-11}$ ,  $PP = [Ag^+][Cl^-]$ , где  $[Ag^+]$  и  $[Cl^-]$  – концентрации ионов в насыщенном растворе.
6. Напишите уравнение ядерных превращений урана в радий.

### Задача 10-2

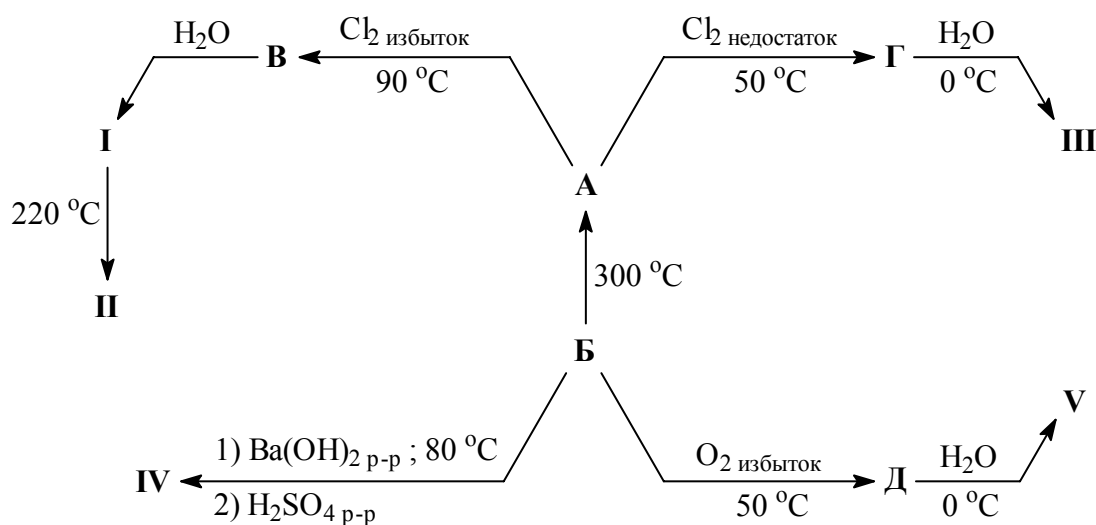
#### Магнитные нанопорошки

Для получения нанопорошка **Y** в домашних условиях юный химик взял тонкую металлическую проволоку, разрезал её на мелкие части, смешал с веществом **B**, налил к смеси воду и нагревал на электроплитке до полного растворения. При упаривании раствора и его охлаждении выделились красно-коричневые кристаллы вещества **D**, которые юный химик отфильтровал, высушил и поместил в сухую пробирку. При нагревании на горелке вещество **D** постепенно превратилось в чёрный порошок **Y**, притягиваемый магнитом, а на стенках пробирки образовались капельки жидкости, вызывающей изменение окраски безводного хлорида кобальта (II). В запаянной ампуле порошок **Y** устойчив, однако при вскрытии ампулы и высыпании на воздухе он воспламеняется.

- 1) Назовите все вещества, обозначенные буквами, если известно, что вещество **B** содержит 37,5 % C, 58,3% O, 4,2% H, а вещество **D** – 25,53% углерода (по массе). Запишите уравнения реакций растворения **B**, нагревания **D** и воспламенения **Y** (3 реакции).
- 2) Чем вызвано изменение окраски безводного хлорида кобальта с синей на розовую? Напишите уравнение реакции.
- 3) Какими веществами можно заменить вещество **B**? Приведите не менее двух исходных соединений, которые могут быть использованы вместо **B** для синтеза нанопорошка **Y**. Напишите уравнения реакций образования веществ и их разложения.
- 4) Магнитный нанопорошок **Z** также воспламеняется на воздухе, но в отличие от **Y** утрачивает способность притягиваться магнитом при нагревании в пламени горелки. Что это за порошок? Как его можно получить?

### Задача 10-3

Элемент **X** – один из рекорсменов среди других элементов по числу образуемых им кислородсодержащих кислот. Эти кислоты и их соли имеют огромное промышленное значение: производство минеральных удобрений, синтетических моющих и водоумягчительных средств, получение медикаментов, зубных цементов, хлебопекарных порошков и даже изготовление плавящихся сырков – всё это далеко не полный список областей, которые просто не могут обойтись без них! Ниже представлены схемы получения пяти из этих кислот (кислоты **I–V**).



Дополнительно известно:

- соединения **A–D** тоже содержат элемент **X**;
- соединение **A** красного цвета, а **B** имеет желтоватый цвет;
- соединения **B** и **Г** состоят из двух элементов (бинарные);
- массовое содержание **X** в соединении **B** в 1,516 раз меньше, чем в **Г**;
- в молекуле кислоты **II** два атома **X**;
- в молекуле кислоты **V** четыре атома **X**, входящих в состав восьмичленного цикла.

#### Вопросы:

1. Назовите элемент **X** (ответ подтвердите расчётом). Приведите формулы соединений **B–D** и кислот **I–V**. Назовите соединения **A–D** и кислоты **I–V**.

2. Напишите уравнения реакций, представленных на схеме (уравнение реакции **B → A** можно не приводить).

3. Изобразите структурную формулу кислоты **V**.

4. Для кислоты **III** можно предположить существование двух изомеров, быстро переходящих друг в друга в растворе (таутомерные формы). Прямых доказательств существования в растворе обеих таутомерных форм нет, однако выделены и



охарактеризованы соответствующие производные. Так, например, при взаимодействии избытка гидроксида натрия с кислотой **III** образуется соль, содержащая остаток одной из этих таутомерных форм. Производное, соответствующее другой таутомерной форме кислоты **III**, образуется при взаимодействии избытка этилата натрия с соединением **Г**. Приведите структурные формулы обеих таутомерных форм кислоты **III**, а также уравнения описанных реакций.

Большинство синтетических моющих средств содержат добавку натриевой соли кислоты **VI** (соль **Е**), которая используется для снижения жесткости водопроводной воды. Соль **Е** получают при нагревании однородной смеси, состоящей из двух кислых натриевых солей кислоты **I**. Известно, что в молекуле кислоты **VI** содержится три атома **X**, в составе соли **Е** нет атомов водорода, а при ее получении описанным способом воды по молям образуется в два раза больше, чем соли.

5. Приведите формулы кислых натриевых солей кислоты **I**. Установите формулу и назовите соль **Е**. Напишите описанное уравнение реакции её получения. Изобразите структурную формулу кислоты **VI**.

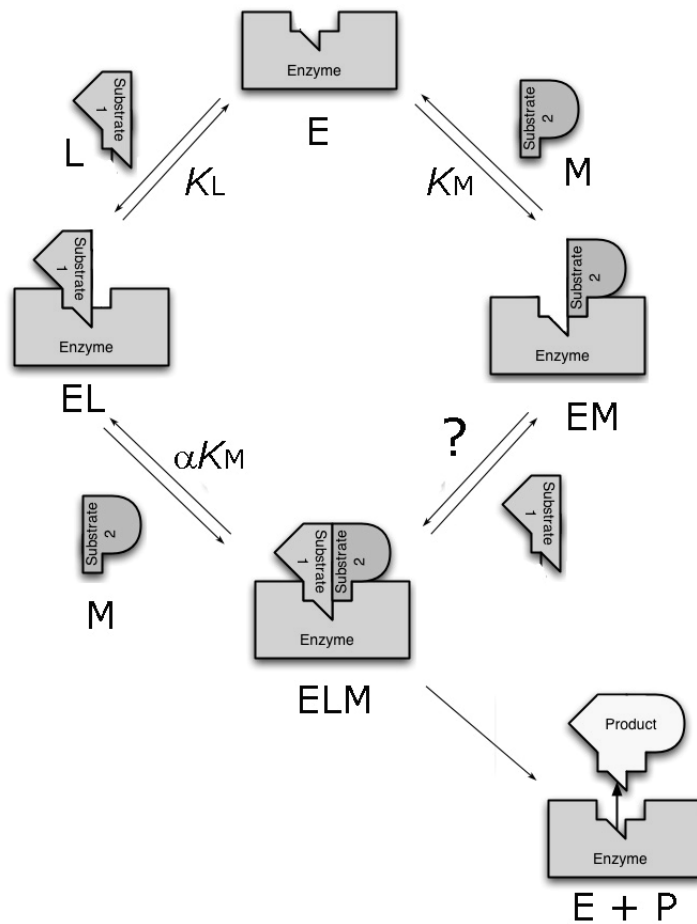
#### Задача 10-4

##### Кооперативный эффект

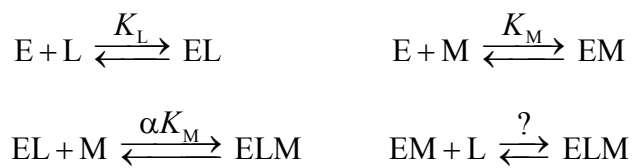
Ферменты – это биомолекулы, выполняющие функции катализаторов. Для этого они связываются со вступающими в реакцию молекулами (субстратами), чтобы облегчить их дальнейшие превращения. Существуют ферменты, которые могут связывать не одну, а несколько молекул. Рассмотрим реакцию между двумя субстратами **L** и **M**



которая протекает в присутствии фермента **E**. Для того, чтобы образовывался продукт, необходимо, чтобы фермент связал оба субстрата, неважно в каком порядке:



Связывание каждого субстрата – обратимая реакция, характеризующаяся своей константой равновесия (константой связывания), причем последняя зависит от того, свободен ли фермент или уже занят одним субстратом. Это явление называют кооперативным эффектом. Таким образом, в данной системе существуют следующие равновесия:



1. Напишите выражение для константы равновесия  $K_L$ .
2. Даны  $K_L$ ,  $K_M$ ,  $\alpha$ . Найдите неизвестную константу равновесия, обозначенную вопросительным знаком.
3. Параметр  $\alpha$  описывает кооперативный эффект, то есть влияние связанного субстрата на константу связывания фермента с другим субстратом. При каких значениях  $\alpha$ :
  - а) активные центры фермента не зависят друг от друга;
  - б) кооперативный эффект отрицателен, то есть первый субстрат затрудняет связывание второго;

в) кооперативный эффект положителен?

Кратко объясните.

4. Скорость катализируемой реакции зависит от доли полностью связанного фермента,  $x = [ELM] / [E]_0$ , где  $[E]_0$  – начальная концентрация фермента. Предположим, что концентрации субстратов  $[L]$  и  $[M]$  поддерживаются постоянными. Постройте (качественно) график зависимости доли связанного фермента  $x$  от параметра  $\alpha$  в диапазоне  $\alpha$  от 0 до  $\infty$ .

5. Выведите формулу, выражающую долю полностью связанного фермента  $x$  через константы равновесия и текущие концентрации субстратов  $[L]$  и  $[M]$ .

### Задача 10-5

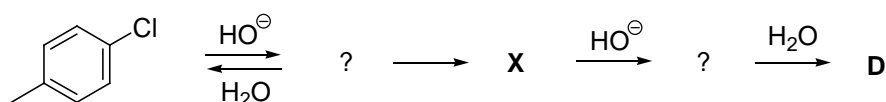
С 1872 г. для получения фенола используют реакцию замещения хлора в хлорбензоле на гидроксильную группу нагреванием со щелочью при высоком давлении. Реакция протекает через образование промежуточного неустойчивого соединения **X**. Это было доказано, в частности, тем, что при проведении реакции в присутствии антрацена **X** вступает в него в реакцию Дильса-Альдера ([4+2]-циклоприсоединения), образуя углеводород **A** ( $C_{20}H_{14}$ ). Кроме того, среди продуктов реакции было обнаружено соединение **B**, являющееся димером **X**.

1. Напишите структурные формулы **A**, **B** и **X**, учитывая, что **A** содержит три типа атомов водорода, а **B** – два типа атомов водорода.

При длительном нагревании *para*-хлортолуола с  $KOH$  при  $350^\circ C$  образуется смесь веществ **C** и **D**. При бромировании **C** образуется два монобромпроизводных, причем одно из них (**E**) в существенно большем количестве, чем второе (**F**). При монобромировании **D** из реакционной смеси выделяют три продукта, два из них (**G** и **H**) с примерно одинаковыми выходами, а третий (**I**) лишь в небольшом количестве.

2. Напишите структурные формулы **C-I**.

3. Дополните схему, описывающую механизм образования **D**, вписав недостающие структурные формулы.



В настоящее время значительное количество фенола получают кумольным методом (кумол – изопропилбензол).

4. Напишите уравнения реакций, используемых в кумольном методе получения фенола.

Поскольку потребность в образующемся наряду с фенолом побочном продукте в кумольном методе меньше, чем потребность в феноле, в Японии был предложен метод его рециклизации.

5. Напишите уравнения реакций, которые были использованы для этой цели.
6. Какие еще методы получения фенола Вы знаете? Напишите схемы реакций (можно без коэффициентов и условий проведения реакции) для двух таких методов.

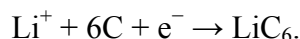
## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

### Задача 11-1

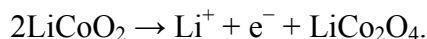
#### Анатомия литий-ионного аккумулятора

Литий-ионные аккумуляторы нашли широкое применение в современной электронной технике. Суммарный процесс, протекающий при разрядке таких аккумуляторов, может быть представлен как перенос лития с анода на катод. При зарядке протекает обратный процесс.

Анод литий-ионных аккумуляторов обычно состоит из графита. В процессе зарядки ионы лития из электролита восстанавливаются и внедряются в структуру графита с образованием соединения включения состава  $\text{LiC}_6$ :



Распространенным типом катода литий-ионных аккумуляторов является литий-кобальтовый катод. В процессе зарядки на нем происходит окисление кобальтата лития:



Стандартная ЭДС литий-кобальтового аккумулятора ( $U$ ) равна 3,7 В.

1. Напишите суммарное уравнение процесса разрядки аккумулятора.

Важнейшим преимуществом литий-ионных аккумуляторов являются высокие значения энергетической емкости на единицу массы, что позволяет уменьшить вес и размеры источников питания.

2. Какой максимальный заряд (в миллиампер-часах) теоретически способен удерживать графитовый анод в расчете на 1 г чистого графита?

3. Какой максимальный заряд (в миллиампер-часах) и энергию (в ватт-часах) теоретически способен удерживать литий-кобальтовый аккумулятор массой 40 г для мобильных телефонов? Примите, что масса электродов составляет половину массы аккумулятора.

Перспективным представляется использование вместо графитовых анодов из чистого кремния, которые теоретически способны накапливать заряд в 4200 мА·ч на 1 г своего веса в полностью разряженном состоянии.

4. Установите стехиометрическую формулу соединения, образующегося на кремниевом аноде в процессе зарядки.

В качестве электролита в одном из видов литий-ионных аккумуляторов используется раствор соли **A** в органическом соединении **B**.

5. Установите формулу соли **A**, если известно, что она содержит 75,04 % фтора и способна диссоциировать с образованием одного иона лития и другого однозарядного иона.



- в молекуле кислоты **II** два атома **X**;
- в молекуле кислоты **V** четыре атома **X**, входящих в состав восьмичленного цикла.

1. Назовите элемент **X** (ответ подтвердите расчётом). Приведите формулы соединений **B–D** и кислот **I–V**. Назовите кислоты **I–V**.

2. Напишите уравнения реакций, представленных на схеме (уравнение реакции **B → A** можно не приводить).

3. Изобразите структурную формулу кислоты **V**.

4. Для кислоты **III** можно предположить существование двух изомеров, быстро переходящих друг в друга в растворе (таутомерные формы). Прямых доказательств существования в растворе обеих таутомерных форм нет, однако выделены и охарактеризованы соответствующие производные. Так, например, при взаимодействии избытка гидроксида натрия с кислотой **III** образуется соль, содержащая остаток одной из этих таутомерных форм. Производное, соответствующее другой таутомерной форме кислоты **III**, образуется при взаимодействии избытка этилата натрия с соединением **Г**. Приведите структурные формулы обеих таутомерных форм кислоты **III**, а также уравнения описанных реакций.

Большинство синтетических моющих средств содержат добавку натриевой соли кислоты **VI** (соль **Е**), которая используется для снижения жесткости водопроводной воды. Соль **Е** получают при нагревании однородной смеси, состоящей из двух кислых натриевых солей кислоты **I**. Известно, что в молекуле кислоты **VI** содержится три атома **X**, в составе соли **Е** нет атомов водорода, а при ее получении описанным способом воды по молям образуется в два раза больше, чем соли.

5. Установите формулу соли **Е**. Назовите соль **Е** и напишите описанное уравнение реакции её получения. Изобразите структурную формулу кислоты **VI**.

6. Оцените рН раствора, полученного при растворении в воде смеси двух кислых натриевых солей кислоты **I**, взятых в том же мольном соотношении, что и для получения соли **Е**. Константа диссоциации кислоты **I** в водном растворе по первой ступени  $7 \cdot 10^{-3}$ , а константы диссоциации по каждой последующей ступени меньше предыдущей приблизительно на 5 порядков.

При взаимодействии **A** со щелочным раствором хлорита натрия образуется натриевая соль кислоты **VII**. Для выделения свободной кислоты **VII** из раствора ее натриевой соли раствором ацетата свинца (**II**) осаждают свинцовую соль, на которую затем действуют сероводородом.

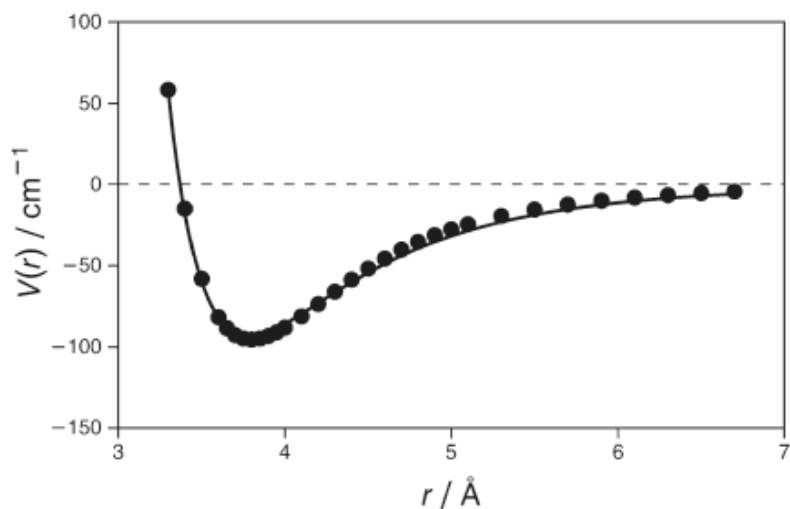
7. Приведите молекулярную формулу кислоты VII, учитывая, что в ее молекуле содержится на один атом кислорода меньше, чем в кислоте II. Напишите описанные уравнения реакций.

8. Кислота VII способна существовать в виде двух изомеров. В структуре одного из этих изомеров все атомы X имеют одинаковое окружение, а в структуре другого присутствует два типа атомов X. Приведите структурные формулы обоих изомеров.

### Задача 11-3

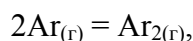
#### Димер аргона

Известно, что инертные газы – это одноатомные простые вещества. Но все они могут существовать и в виде двухатомных молекул за счет ван-дер-ваальсова притяжения атомов. Рассмотрим одну из таких молекул – димер аргона  $\text{Ar}_2$ . На рисунке приведена зависимость энергии молекулы от расстояния между ядрами ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ нм}$ ,  $1 \text{ см}^{-1} = 12 \text{ Дж/моль}$ ).



1. Найдите длину и энергию связи  $\text{Ar}-\text{Ar}$ . Определите ван-дер-ваальсов радиус аргона.

В газовой фазе при температуре 298 К устанавливается равновесие



которое сильно смещено влево.

2. Укажите знаки стандартных термодинамических функций  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  для указанной выше реакции. Объясните, какой эффект – энтальпийный или энтропийный преобладает в данном случае? Почему?

3. Как надо изменить температуру и давление, чтобы получить больше димера?



4. В сосуд объемом 3.000 л ввели 3.995 г аргона. Давление в сосуде при температуре 298.15 К оказалось равно 0.8225 бар (1 бар = 100 кПа). Рассчитайте константу равновесия димеризации аргона  $K_p$ , выразив ее через давления в барах. Найдите значения  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ . Газы считайте идеальными.

5. Предположите, как будет изменяться энергия связи в молекуле  $X_2$  в ряду  $X = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ . Объясните, на чем основано ваше предположение.

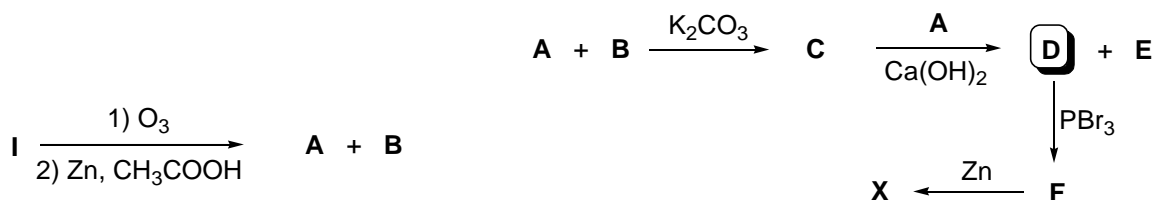
**Формулы:**  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$R = 8.3144 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

#### Задача 11-4

Восстановительный озонлиз углеводорода **I** ( $\omega_C = 85.71\%$ ) приводит к образованию смеси соединений **A** и **B** ( $M_A < M_B$ ). Взаимодействие **A** и **B** в присутствии раствора  $K_2CO_3$  дает вещество **C**, которое также может реагировать с **A**, но уже в присутствии концентрированного раствора  $Ca(OH)_2$ . Одним из продуктов этого взаимодействия является спирт **D**, а вторым – кальциевая соль кислоты **E**. Молекулы **C** и **D** содержат одинаковое число атомов углерода. В результате последовательной обработки **D** избытком  $PBr_3$  (образуется вещество **F**) и затем цинковой пылью получен углеводород **X** ( $C_5H_8$ ), имеющий только один тип атомов водорода и не обесцвечивающий на холоду раствор  $KMnO_4$ . Эти превращения (без указания коэффициентов) суммированы на схеме:



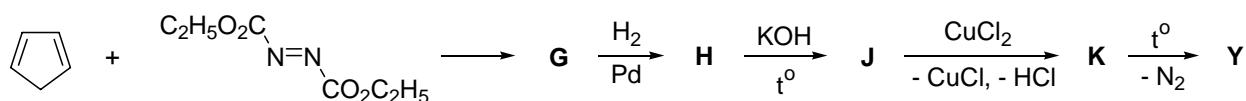
1. Установите простейшую формулу **I**. Напишите его структурную формулу, учитывая, что при взаимодействии 3.78 г **I** с избытком 1%-ного водного раствора  $KMnO_4$  при  $0^\circ\text{C}$  выпадает 5.22 г коричневого осадка. Приведите уравнение реакции.

2. Напишите структурные формулы **A** – **F**, **X** (для **E** – структурную формулу аниона).

3. Рассчитайте массу **X**, которую можно получить по предложенной схеме, используя в качестве органических веществ только **I** ( $m = 3.78$  г). Считайте, что суммарный выход **X** составляет 80% от теоретического.

Вещество **Y** является изомером **X**. Долгое время это соединение считалось рекордсменом по длине одной из связей  $C-C$  (1.62 Å). Известно, что **Y** также не

взаимодействует с раствором  $\text{KMnO}_4$  при  $0^\circ\text{C}$ . Один из синтезов **Y** был осуществлен из циклопентадиена и диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты согласно схеме:



4. Напишите структурные формулы соединений **G – K, Y**.

5. Напишите формулы трех других изомеров  $\text{C}_5\text{H}_8$ , которые не обесцвечивают раствор перманганата калия.

### Задача 11-5

#### Биотопливо из водорослей

Ежедневно в мире сжигается 10 миллионов тонн автомобильного и авиационного топлива. С целью преодоления нашей зависимости от нефти все большую популярность приобретает производство биотоплива. Одним из вариантов этой технологии является выращивание определенных растений с последующим сбраживанием биомассы в этанол. В Бразилии около 50 % всего автомобильного топлива состоит из биоэтанола, произведенного из сахарного тростника. В других странах используется технология выделения масла из растений (кукуруза, соя). Подвергая растительное масло каталитической переэтерификации с метанолом или этанолом, получают метиловые/этиловые эфиры жирных кислот, которые отлично заменяют дизельное топливо. Это топливо назвали биодизелем.

Широкомасштабному внедрению этой технологии препятствует необходимость использования плодородных земель, занимаемых пищевыми культурами. Конкуренция за земли неизбежно приведет к увеличению цен на продукты и сокращению их производства. Было предложено элегантное решение – выращивать одноклеточные водоросли, которые содержат в себе 33 % масла по массе и могут выращиваться в искусственно созданных резервуарах на неплодородных территориях (например, в пустынях). Водоросли имеют ряд других преимуществ: более высокую эффективность фотосинтеза на единицу занимаемой площади, а также терпимость к морской и загрязненной воде.

#### Вопросы:

1. Кратко (не более десяти предложений) объясните, почему считается, что использование биотоплива приводит к значительному уменьшению выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу, несмотря на то, что при его сжигании выделяется столько же  $\text{CO}_2$ , сколько и при сжигании традиционного топлива.

2. Напишите **уравнение реакции** получения биодизеля из растительного масла (на основе олеиновой кислоты  $C_{17}H_{33}COOH$ ) и метанола.

3. Помимо сложного эфира вышеупомянутая реакция сопровождается выделением вещества **A**, которое необходимо утилизировать или перерабатывать. Было предложено превращать **A** в метанол с использованием следующих процессов:

- 1) термический распад **A** на синтез-газ;
- 2) каталитическое получение метанола из синтез-газа;

3) дополнительный водород, необходимый для второй стадии, предложено вводить в систему путем добавления водяного пара. Водяной пар вступает в реакцию с одним из компонентов синтез-газа, при этом образуется водород и  $CO_2$ . Получающийся по данной схеме метанол поступает на переэтерификацию масла. Напишите **уравнения** трех упомянутых реакций, а также суммарное **уравнение** получения метанола из **A** и воды.

4. Интенсивность солнечного излучения является фактором, лимитирующим скорость роста водорослей. В условиях пустыни Сахары максимальная теоретическая скорость прироста массы водорослей составляет около  $200 \text{ г на } 1 \text{ м}^2$  в день. Реальная среднегодовая производительность составляет лишь 20 % от максимальной. Используя эти и другие данные, приведенные в условии, оцените площадь, которую необходимо заставить емкостями с водорослями, чтобы полностью обеспечить человечество авиационным и автомобильным топливом. Какой ежемесячный доход может получать африканская семья от производства и продажи биодизеля, если она владеет участком площадью 1 гектар ( $1 \text{ га} = 10\,000 \text{ м}^2$ ), а прибыль с продажи 1 кг топлива можно оценить в 0,2 доллара (6 рублей)?

5. Площадь пустыни Сахары – 9,4 миллионов  $\text{км}^2$ . На основании своих расчетов сделайте вывод о реалистичности внедрения данной технологии в глобальных масштабах.

6. В настоящее время с 1 га бразильских плантаций сахарного тростника выделяется 5,5 тонн чистого этанола в год. Во сколько раз производство биодизеля из водорослей в пустыне Сахаре эффективнее производства биоэтанола в Бразилии? Эффективность рассчитывайте как отношение массы полученного топлива в единицу времени к единице площади.