

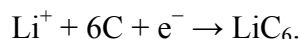
ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1

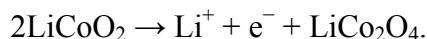
Анатомия литий-ионного аккумулятора

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 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.

Вещество **В** содержит только углерод, водород и кислород. В ^1H ЯМР-спектре **В** наблюдается единственный синглет, а в ^{13}C ЯМР-спектре – два сигнала. Если к 1 г вещества **В** прилить 30 мл 1 М раствора KOH , то на титрование полученного раствора с использованием фенолфталеина в качестве индикатора уйдет 18,6 мл 1 М раствора HCl .

6. Нарисуйте структурную формулу **В**.

Большую опасность для литий-кобальтовых аккумуляторов представляет перезарядка, происходящая при зарядке напряжением выше некоторого значения.

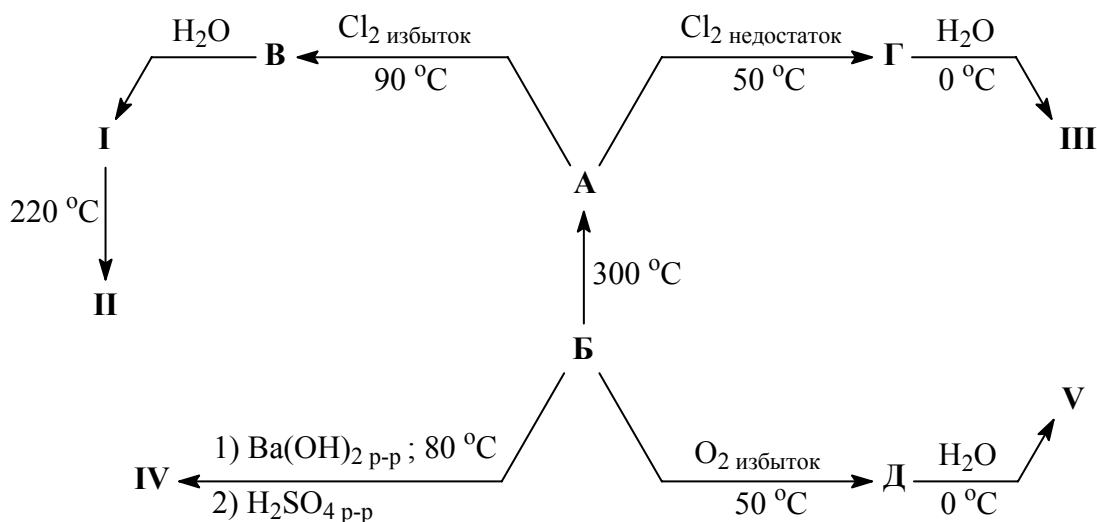
7. Напишите уравнение электрохимической реакции, происходящей при этом.

Аккумулятор может также выйти из строя в результате перезарядки при длительном хранении в разряженном состоянии.

8. Напишите уравнение электрохимической реакции, происходящей при этом.

Задача 11-2

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 плавящих 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 **V** и **G** состоят из двух элементов (бинарные);
- массовое содержание **X** в соединении **B** в 1,516 раз меньше, чем в **G**;

- 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 pH 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.

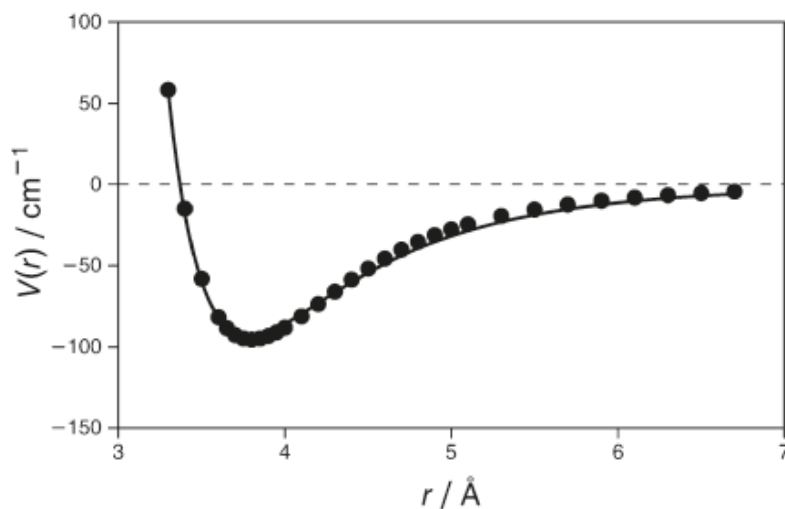
7. Приведите молекулярную формулу кислоты VII, учитывая, что в ее молекуле содержится на один атом кислорода меньше, чем в кислоте II. Напишите описанные уравнения реакций.

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

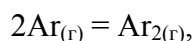
Димер аргона

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 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 ΔH° , ΔS° , ΔG° 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 ΔG° , ΔH° , ΔS° . 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.

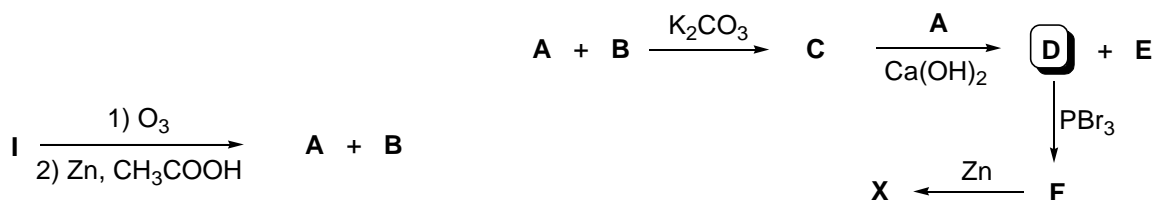
Формулы: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

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

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

Задача 11-4

Восстановительный озonoлиз 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 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:



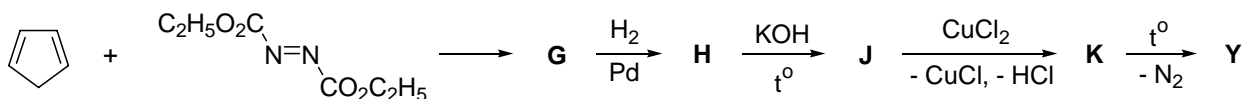
1. Установите простейшую формулу **I**. Напишите его структурную формулу, учитывая, что при взаимодействии 3.78 г **I** с избытком 1%-ного водного раствора KMnO_4 при 0°C выпадает 5.22 г коричневого осадка. Приведите уравнение реакции.

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 $\text{C}-\text{C}$ (1.62 Å). Известно, что **Y** также не

взаимодействует с раствором KMnO_4 при 0°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 C_5H_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 CO_2 в атмосферу, несмотря на то, что при его сжигании выделяется столько же 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 г на 1 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 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.