

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы: Карнаухов Т. М.)

1. Судя по тому, что **X** растворяется в щелочи с образованием двух **X**-содержащих соединений, а продукты реакции при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ отличаются, скорее всего, это галоген. Кроме того, **X** – не фтор, так как фтор реагирует с **X**.

Вещества **E** и **F** – фториды элемента **X**. Так как **F** получается из **E** по реакции с 1 эквивалентом F_2 , то эти вещества отличаются на 2 атома фтора. Обозначим **E** как XF_n , тогда **F** – XF_{n+2} . Можно составить уравнение на изменение массы:

$$\frac{A_r(\text{X})+18,998n+37,996}{A_r(\text{X})+18,998n} = 1,2776.$$

Его решение приводит к парам значений n и $M(\text{X})$:

n	1	2	3	4	5	6
$A_r(\text{X}), \text{ г/моль}$	117,87	98,88	79,88	60,88	41,88	22,88
X	-	-	Br	-	-	Na?

Таким образом, элемент **X** – бром, простое вещество **X** – Br_2 , **E** – фторид брома (III) BrF_3 , **F** – фторид брома (V) BrF_5 . При взаимодействии брома со щелочью при комнатной температуре получается смесь бромида и бромата калия KBr (**A**) и KBrO_3 (**B**) и (реакция 1), а при низкой температуре (реакция 2) образуются гипобромит KBrO (**C**) и бромид KBr (**A**). Пропускание дифторида ксенона через водный раствор бромата калия приводит к образованию **D** – пербромата калия KBrO_4 (реакция 3). Из него можно получить вещество **A** – бромид калия – различными способами, например, разложением или реакцией с восстановителем (реакция 4). Действием KOH на пентафторид брома можно получить бромат калия (реакция 7).

При температуре выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ гипобромит-ион диспропорционирует на бромид и бромат (реакция 8).

Соединение **G** образуется при растворении золота в трифториде брома. На рисунке в окружении атома золота находятся 4 атома, причём два из них являются мостиковыми. Вокруг черного атома на различных расстояниях

также находятся 4 атома, из которых два также являются мостиковыми. Так как BrF_3 растворяет золото, а в состав соединения **G** (судя по рисунку в условии задания) входят атомы трёх сортов, следует предположить, что в окружении атомов золота и брома находятся атомы фтора, а состав соединения может быть представлен формулой AuBrF_6 или $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$ или даже $\text{BrF}_2[\text{AuF}_4]$, последнее не совсем соответствует изображённой структуре, однако в литературе такая форма записи встречается.

В соответствии с методом получения, вещество **H** может содержать атомы брома, сурьмы и фтора. Так как вещество **H** содержит два атома брома на формульную единицу, его молярная масса может быть легко рассчитана:

$$M_r(\mathbf{H}) = 79,904 \cdot 2 / 0,1928 = 828,88 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса катиона (M) в 4,188 раза меньше массы аниона, можно составить уравнение:

$$M + M \cdot 4,188 = 828,88$$

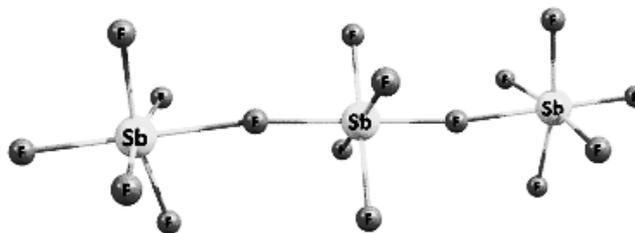
Откуда молярная масса катиона $M = 828,88 / 5,188 = 159,77 \text{ г/моль}$, что соответствует либо $[\text{SbF}_2]^{n+}$, либо $[\text{Br}_2]^{n+}$. На анион приходится $828,88 - 159,77 = 669,11 \text{ г/моль}$. В случае катиона $[\text{SbF}_2]^{n+}$ анион должен состоять только из атомов брома, однако молярная масса явно превышает молярную массу двух атомов брома. Поэтому подходит только катион $[\text{Br}_2]^{n+}$. В таком случае, анион состоит из атомов сурьмы и фтора. Пусть формула анионной комплексной частицы $[\text{Sb}_x\text{F}_y]^{5x-y}$ (заряд будет таким при условии, что сурьма не меняет степень окисления, тогда его молярная масса равна

$121,76 \cdot x + 18,998 \cdot y = 669,11$. Можно сделать перебор по количеству атомов сурьмы:

x	1	2	3	4	5
y	28,81	22,40	15,99	9,58	3,17
Заряд	-24	-12	-1	+10	+22

Как видим, хорошие целые значения x и y , а также наиболее адекватный (и, главное – отрицательный!) заряд аниона получается при $x = 3, y = 16$. Итого, формула **H** – $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$. Для сурьмы характерно координационное число 6,

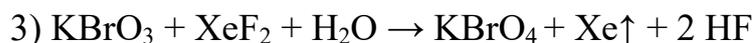
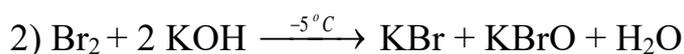
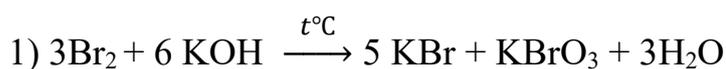
т.е. два из 16 атомов фтора должны быть мостиковыми, т.е. находиться в окружении пары атомов сурьмы:



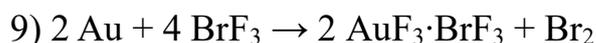
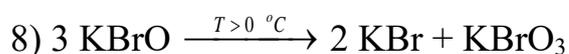
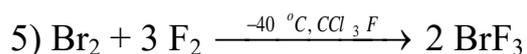
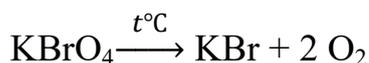
Итого, неизвестные вещества:

X	A	B	C	D	E	F	G	H
Br ₂	KBr	KBrO ₃	KBrO	KBrO ₄	BrF ₃	BrF ₅	AuBrF ₆ или AuF ₃ ·BrF ₃ или BrF ₂ [AuF ₄]	[Br ₂][Sb ₃ F ₁₆]

Уравнения реакций:



или реакция с другим восстановителем или разложение



Система оценивания:

1.	Вещества X, A- H по 1 баллу Структура аниона H (любое схематичное изображение, верно отражающее строение аниона) – 1 балл	10 баллов
2.	Уравнения реакций 1- 10 по 1 баллу	10 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Романов А.С.)

1-2. Сначала рассчитаем формулы веществ **A** и **B**. Вещество **A**: судя по реакции с аммиачным раствором оксида серебра вещество **A** содержит альдегидную группу и к тому же является кристаллогидратом соли никеля. На роль аниона в таком случае хорошо подходит формиат-ион. Тогда вещество **A** это $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Рассчитаем число молекул воды в этом веществе:

$$M_r(\text{A}) = (2 + 2x)/0,0324 = 61,73(1 + x) = 149 + 18x.$$

Отсюда $x = 2$ и вещество **A** = $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Выйти на формулу вещества **A** можно и несколько иначе. Сначала рассчитаем молярную массу вещества **A**:

$$M(\text{A}) = 12x/0,1297 = y/0,0324 \Rightarrow 92,5x = 30,86y.$$

Равенство выполняется при $x = 2$, $y = 6$. Получаем $M(\text{A}) = 185$ г/моль. Теперь предположим, что в состав вещества **A** входит 1 атом никеля и атомы кислорода (предположим, что других атомов в составе нет). Тогда можно рассчитать брутто-формулу вещества **A**: число атомов кислорода = $(185 - 24 - 6 - 59)/16 = 6$. В итоге формула **A** – $\text{NiC}_2\text{O}_6\text{H}_6$. Рассчитаем степень окисления углерода в этом веществе:

$$0 = 2\text{с.о.}(\text{C}) + 2 + 6 - 12 = 2\text{с.о.}(\text{C}) - 4 \Rightarrow \text{с.о.}(\text{C}) = +2.$$

Углерод в своих соединениях как правило имеет 4 ковалентные связи. Такая степень окисления возможна только в одном варианте, если углерод имеет 3 связи с кислородом и одну с водородом. Отсюда выходим на формиат-ион и вещество **A** – $\text{NiC}_2\text{O}_6\text{H}_6$.

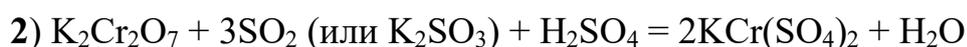
Теперь приступим к веществу **B**: это вещество является двойной солью и скорее всего содержит сульфат-ион, так как образует с катионом бария белый осадок. Двумя металлами из двойной соли скорее всего являются калий и хром, тогда формулу **B** можно записать как $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В ходе *реакции 5* сульфата бария образовалось $1,165/233 = 0,0050$ моль. Тогда можно найти молярную массу **2** и число молекул воды в кристаллогидрате: $M_r(\text{B}) = 50 \cdot 0,0250/0,0025 = 500$ г/моль, что практически соответствует наличию 12 молекул воды и вещество **B** – $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

При смешении красного с зеленым образуется желтый, красного с синим – пурпурный (фиолетовый или magenta), зеленого с синим – бирюзовый (синезеленый или cyan). Цвет хромокалиевых квасцов **B** весьма близок к

пурпурному, а цвет дигидрата формиата никеля очень похож на бирюзовый. Тогда последним цветом остается желтым, а единственным бинарным (не содержащим кислород) соединением свинца желтого цвета является его иодид, то есть $C = PbI_2$.

Уравнения реакций

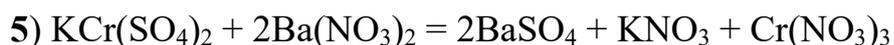
(отсутствие кристаллизационной воды в продуктах реакций не является ошибкой):



вместо KI допустим любой растворимый иодид, или HI



или NH_4HCO_3



3. X – железосодержащее вещество, которое реагирует с кислотами (с HSCN и HCl). Реакция с роданид-ионом указывает на степень окисления железа +3, поэтому можно без расчетов понять, что $X = Fe(OH)_3$. Тогда по условию задачи о гексагидрате вещество F – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ вещество темно-коричневого цвета (или темно-оранжевого, но не желтого).

Далее рассчитаем формулу вещества Z: $M_r(Z) = 56x/0,4558 = 122,86x$, где x – число атомов железа в Z. Наименьшее целое x при котором молярная масса Z является практически целым числом это $x = 7$. Тогда $M_r(Z) = 860$ г/моль. Поскольку Z является синим веществом, то можно предположить наличие цианид-ионов в составе Z (синий цвет наводит на мысль о берлинской лазури). Тогда количество цианид-ионов в Z = $(860 - 7 \cdot 56)/26 = 18$. Формулу Z можно записать как $Z = Fe_7(CN)_{18}$. Становится понятно, что часть атомов железа (n) находится в степени окисления +3, а другая часть в +2 (m). Вычислим эти части атомов железа:

$$3n + 2m = 18;$$

$$n + m = 7.$$

Единственным решением данной системы уравнений является пара $n = 4$,

$m = 3$. В итоге $Z = \text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$ (или любая другая запись, указывающая на количество атомов железа в разных степенях окисления).

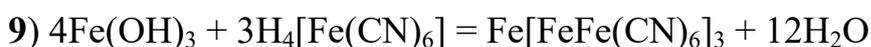
Теперь можно рассчитать состав вещества Y . Очевидно, что всё железо +2 берется именно из Y , так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ содержит железо только в степени окисления +3. В таком случае стехиометрический коэффициент перед Y в реакции получения Z равен 3: $M_r(Y) = 1/(1,327 \cdot 3/860) = 216 \text{ г/моль}$. По уравнению реакции очевидно, что Y содержит 6 цианид-ионов и 1 атом железа, тогда на остаток приходится 4 г/моль, что соответствует $Y = \text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Осталось разгадать формулы веществ D и E . В расчете на 1 моль Y молярная масса вещества E равна $1,42 \cdot 216 = 307 \text{ г/моль}$. Тогда $307 - (216 - 4) = 95 \text{ г/моль}$ приходится на катионы, несущие заряд $4+$. Нетрудно заметить, что это K^+ и Fe^{3+} , тогда вещество $E - \text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$, растворимая *берлинская лазурь* (вещество синего цвета).

Формулу вещества D рассчитать достаточно просто. По условию задачи на 9 молекул воды приходится 23,51 % массы вещества D , значит его молярная масса равна: $18 \cdot 9/0,2351 = 689 \text{ г/моль}$. Поскольку для $\text{Fe}(\text{III})$ наиболее характерно к.ч. 6, предположим, что в состав D входит шесть роданид-ионов в составе внутренней сферы комплексного соединения для реализации такой большой молярной массы. Тогда на остаток приходится $689 - 58 \cdot 6 = 341 \text{ г/моль}$, сразу учтем, что при наличии 6 роданид-ионов для электронейтральности потребуется 3 катиона натрия и один атом железа: $341 - 23 \cdot 3 - 56 = 216 \text{ г/моль}$. Остальная масса молекулы представлена 12 молекулами воды, тогда вещество $D - \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллы красно-розового цвета.

Уравнения реакций

(отсутствие кристаллизационной воды в продуктах реакции не является ошибкой):

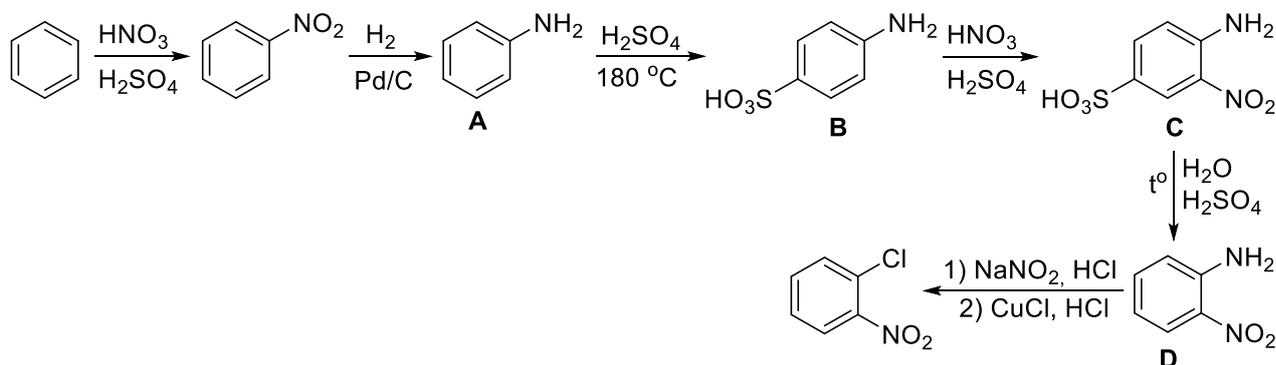


Система оценивания:

1.	Формулы веществ A, B, C – по 0,5 балла Расчет формулы вещества B – 1 балл Уравнения реакций [1-5] – по 1 баллу	1,5 балла 1 балл 5 баллов
2.	Верное указание пары цветов для смешения – по 0,5 балла	1,5 балла
3.	Формулы веществ D – F – по 0,5 балла Формулы веществ X, Y и Z – по 1 баллу Уравнения реакций [6–10] – по 1 баллу Верные цвета веществ 4 – 6 – по 0,5 балла	1,5 балла 3 балла 5 баллов 1,5 балла
	ИТОГО:	20 баллов

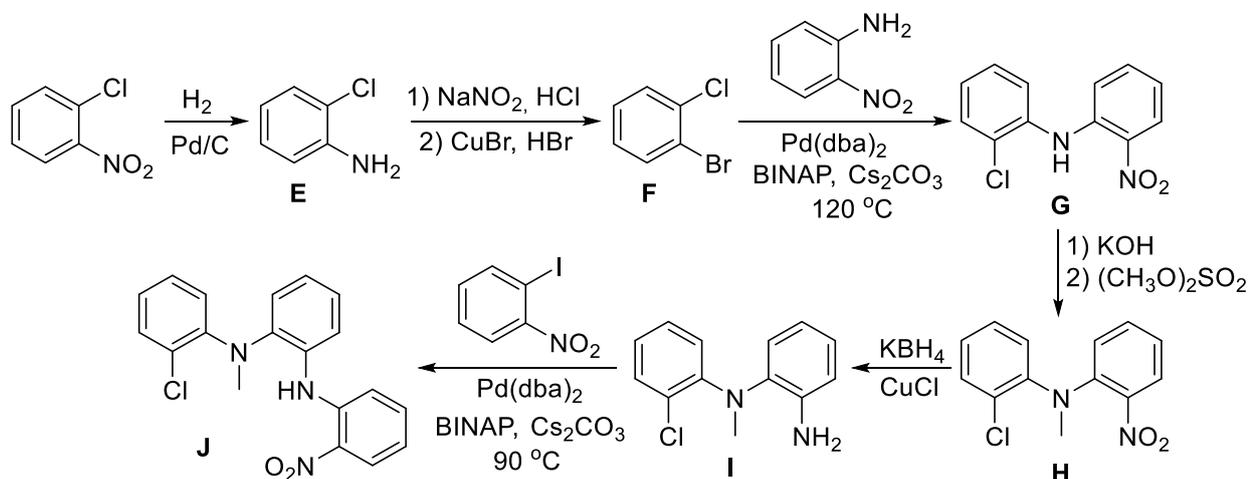
Решение задачи 11-3 (автор: Плодукин А.Ю.)

Первая стадия на схеме представляет собой реакцию нитрования бензола и последующее восстановление нитрогруппы до аминогруппы, что приводит к образованию анилина (**A**). Далее, вероятно, стадии **A** → **B** и **C** → **D** представляют собой постановку и снятие сульфогруппы, блокирующей *para*-положение относительно аминогруппы (электрофильное сульфирование ароматических соединений обратимо), что позволяет (стадия **B** → **C**) селективно ввести нитрогруппу в *ortho*-положение. Превращение соединения **D** в *ortho*-нитрохлорбензол представляет собой diazotирование ароматического амина с последующим замещением диазогруппы на хлор (реакция Зандмайера). Таким образом, **A** – анилин, **B** – сульфаниловая кислота, **C** – 4-амино-3-нитробензолсульфовая кислота, **D** – *ortho*-нитроанилин.



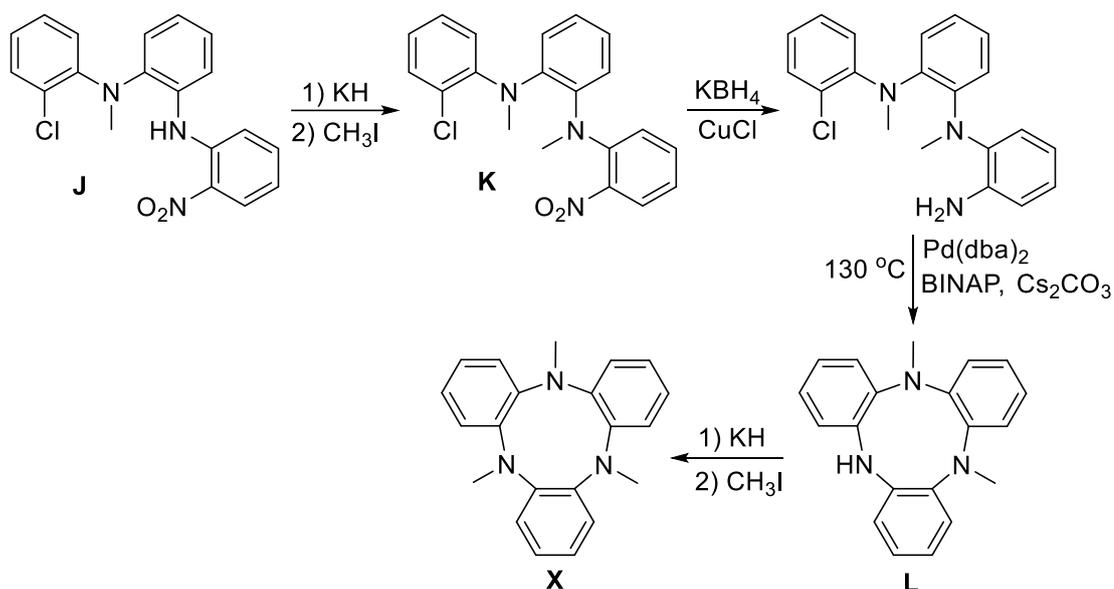
Перейдем к расшифровке второй части схемы. *Ortho*-нитрохлорбензол восстанавливается водородом на палладиевом катализаторе до *ortho*-хлоранилина **E**. Следующая стадия представляет собой diazotирование с последующим превращением полученной соли диазония в *ortho*-

бромхлорбензол **F** по реакции Зандмайера. Далее, как следует из набора реагентов, происходит реакция аминирования по Бухвальду-Хартвигу, описанная в начале задачи. В ходе реакции может происходить замещение либо одного, либо обоих атомов галогена на ариламиновый фрагмент. Предположим замещение только одного атома. Тогда продукт **G** должен содержать 12 атомов углерода, откуда его молярная масса $M(\mathbf{G}) = 12,01 \cdot 12 / 0,58 = 248,5$ г/моль. Это соответствует замещению атома брома. Действительно, арилбромиды вступают в реакции кросс-сочетания быстрее, чем арилхлориды. Затем при обработке **G** щелочью происходит депротонирование вторичного атома азота с образованием высоконуклеофильного аниона R_2N^- . Под действием диметилсульфата происходит метилирование атома азота (по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2) с образованием продукта **H**. Следующая стадия является восстановлением нитрогруппы в аминогруппу, поскольку в реакции используется восстановитель KBH_4 , а условия превращения **I** \rightarrow **J** соответствуют аминированию по Бухвальду-Хартвигу, для которого необходимо наличие аминогруппы в соединении **I**.



Последующие стадии фактически повторяют те, что использовались ранее в цепочке превращений: метилирование вторичного амина метилиодидом, восстановление нитрогруппы до аминогруппы и, наконец, аминирование по Бухвальду-Хартвигу, приводящее к замыканию цикла с образованием бензаннелированной тетрациклической системы с тремя атомами азота в цикле. Заключительная стадия – метилирование атома азота,

приводящее к соединению **X** с поворотной осью симметрии 3-го порядка и тремя плоскостями симметрии.



Литература: А. М. Panagopoulos, M. Zeller, D. P. Becker, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 7887–7892.

Система оценивания:

	Структурные формулы веществ A – L по 1.5 балла	18 баллов
	Структурная формула вещества X – 2 балла	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. При решении данной задачи можно пользоваться как минимум двумя различными подходами. Первый основан на знании промышленных методов получения распространённых соединений. Так, можно сходу распознать на схеме Вакер-процесс – получение ацетальдегида из этилена (**F** → **G**), а затем – уксусной кислоты из ацетальдегида (**G** → **H**), а также основные реакции соединений ароматического ряда (характерные условия бромирования **B**, который получают из газа **A**, имеющего плотность меньше, чем у воздуха – это явно указывает на ацетилен и получаемый из него бензол). Далее цепочку превращений можно решать «как обычно».

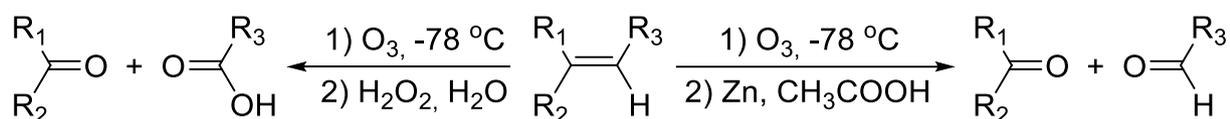
Второй подход основан на решении через расчёт состава алкена **Y** и продуктов его озонлиза. Этот подход чуть сложнее, но надёжнее. Далее в

решении представлен именно такой путь.

Установим простейшую формулу алкена **Y**:

$$M_r(\mathbf{Y}) = \frac{12,01n \text{ г/моль}}{0,9083} = 13,22n \text{ г/моль.}$$

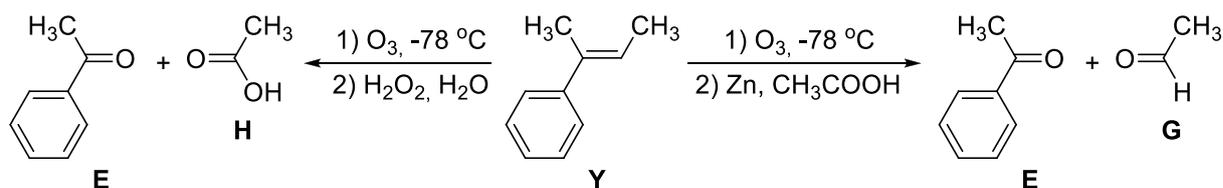
Ясно, что необходимо рассматривать случаи, когда n кратны пяти, иначе $M_r(\mathbf{Y})$ будет сильно отличаться от целой. Тогда эмпирическая формула **Y** – $(\text{C}_5\text{H}_6)_k$. Оставим пока вопрос о точном значении k открытым и проанализируем возможные продукты озонлиза алкена. Обработка озонидов цинковой пылью в уксусной кислоте приводит исключительно к карбонильным соединениям, а обработка пероксидом водорода может привести к кислотам (если один из заместителей при двойной связи является атомом водорода), что проиллюстрировано на схеме ниже.



Поскольку соединение **E** образуется при обоих вариантах обработки озонида, то это кетон, **G** – альдегид, а **H** – соответствующая карбоновая кислота. При получении **I** из **H**, по-видимому, происходит хлорирование карбоновой кислоты с последующей этерификацией этиловым спиртом. Продукт взаимодействия **E** с **I** содержит всего 12 атомов углерода (2 из которых, вероятно, пришли из этильной группы в составе сложного эфира **I**). Тогда **E** и **G** должны были исходно содержать в сумме 10 атомов углерода, тогда $k = 2$ и брутто-формула **Y** – $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$.

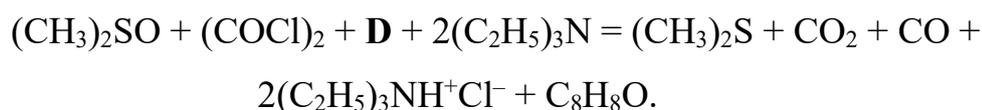
Такая большая степень ненасыщенности для обычных алкенов не характерна. Тогда можно предполагать, что один из заместителей $\text{R}_1\text{--R}_3$ является фенилом C_6H_5 (тем более, что фенильная группа изображена в составе частично открытой структуры **M**). За вычетом двух атомов углерода, связанных двойной связью, заместителя $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ и атома водорода, остаётся фрагмент C_2H_6 , что соответствует двум метильным группам (вариант $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ отвергается, поскольку только один из заместителей при двойной связи является атомом водорода). Поскольку **Y** является *E*-изомером, то метильные

группы в нём находятся при разных атомах углерода. Продуктами озонлиза **Y** являются ацетофенон **E**, ацетальдегид **G** и уксусная кислота **H**.

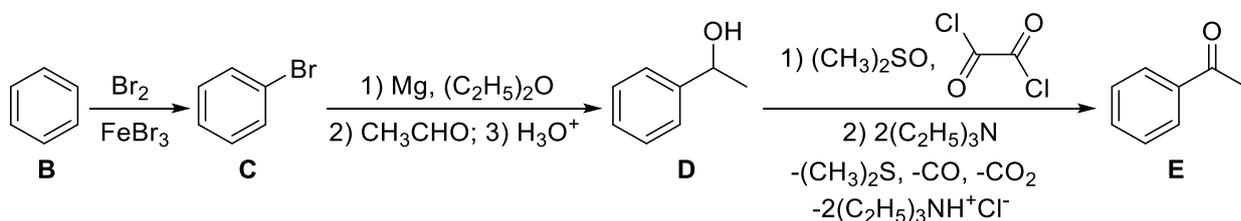


Поскольку **E** представляет собой ацетофенон, можно предположить, что исходное соединение **B** включало бензольное кольцо. Можно также «раскрутить» цепочку превращений с конца в начало – такой подход называется «ретросинтезом». Так и сделаем.

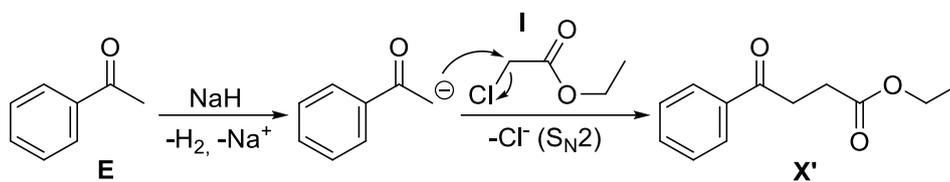
Реакция **D** с диметилсульфоксидом и оксалилхлоридом не очевидна; для понимания происходящего запишем элементный баланс между реагентами и продуктами (фактически, уравнение реакции), чтобы найти брутто-формулу вещества **D**:



Отсюда видно, что **D** – $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$; таким образом превращение **D** → **E** представляет собой окисление. Единственный разумный вариант, что **D** – это 1-фенилэтанол-1. Так как он образуется при добавлении ацетальдегида к реактиву Гриньяра, можно понять, что реактив Гриньяра – это фенилмагнибромид, откуда ясно, что **C** – бромбензол и **B** – бензол. Тогда конечный вид верхней части цепочки превращений:

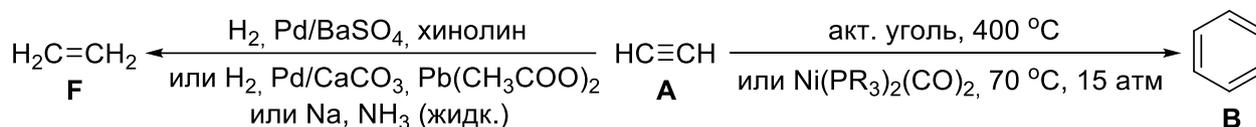


Представленный на схеме метод получения ацетальдегида **G** называется «Вакер-процессом», исходным веществом в этом случае выступает этилен **F**. Далее в присутствии солей марганца(II) при небольшом нагревании проводят окисление ацетальдегида **G** до уксусной кислоты **H**, которую затем подвергают каталитическому хлорированию по α-положению (об однократности



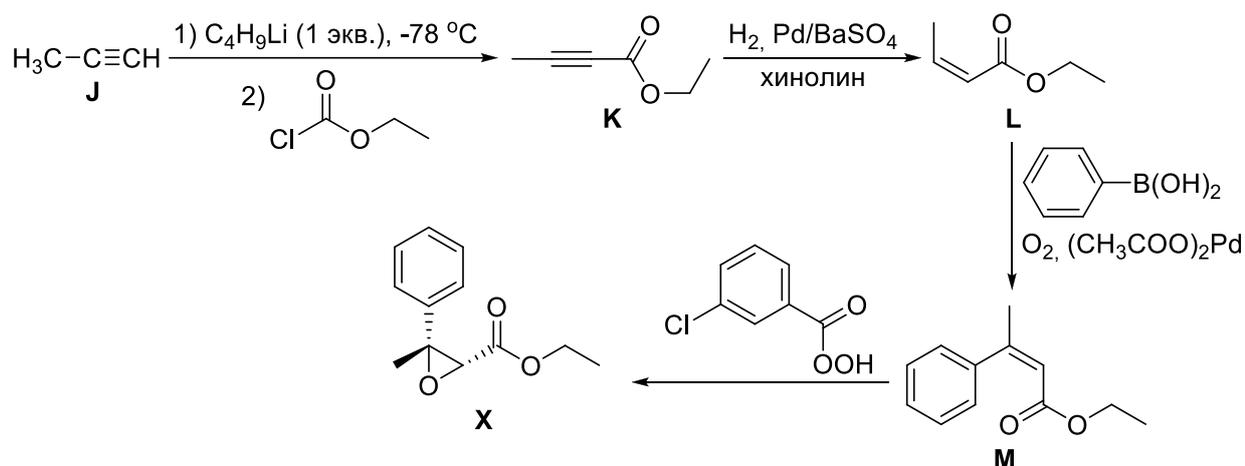
Вещество **X'**, хоть и подходит под брутто-формулу, можно получить из бензола гораздо более простым путём – ацилированием бензола янтарным ангидридом по Фриделю-Крафтсу, получением хлорангидрида, а затем его обработкой спиртом. Простота получения по другому методу, хоть и делает этот вариант более сомнительным, не является полноценным основанием для исключения данной формулы. Для честной проверки рассмотрим, какая из предполагаемых структур (**X** или **X'**) может быть получена альтернативным методом синтеза из **J**.

Определим простейшие гомологи **A** и **J**. Так как из **A** в одну стадию можно получить и бензол, и этилен, не остаётся сомнений, что это ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Варианты условий проведения реакций (для ответа достаточно указать по одному варианту, точное указание температуры и давления для реакции **A** → **B** не требуется):



Ближайший гомолог ацетилена **J** – пропин $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. При действии на пропин 1 эквивалента *n*-бутиллития, сильного основания, происходит образование соли алкина, которая затем замещает атом хлора в этилхлорформиате с образованием соединения **K**. Его гидрирование на отравленном катализаторе приводит к получению вещества **L**. Следующая стадия является реакцией кросс-сочетания между алкеном **L** и фенилбороновой кислотой. При этом возможно образование двух изомерных продуктов, отличающихся расположением фенильной группы при двойной связи. Размещение фенильной группы при α -атоме углерода относительно карбоксиэтильной группы не приведёт нас ни к одному из полученных ранее вариантов строения **X**. Отсюда однозначно устанавливается структурная

формула продукта **M**, который под действием органической надкислоты можно превратить в эпоксид **X** ранее установленного строения (реакция Прилежаева).



Почему же **X** называется «земляничным альдегидом», хотя это вовсе не альдегид? Дело в том, что из-за несовершенных методов анализа в XIX веке по результатам экспериментов были сделаны неверные выводы относительно класса **X**. Скорее всего это произошло, поскольку в водном растворе эпоксидная группа в составе **X** раскрывается с образованием вицинального диола. Гидроксильная группа в α -положении к карбоксильной группе подвержена различным реакциям окисления, которые могут быть нехарактерными для обычных спиртов, а более характерными для альдегидов – отсюда и могла возникнуть путаница.

2. Связь между упомянутыми химически непохожими друг на друга веществами заключается в том, что их тривиальные названия не отражают их состав или строение (земляничный альдегид, к примеру, не является альдегидом).

Кальцинированная сода – Na_2CO_3 , не содержит кальция; её получают прокаливанием кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а термин кальцинирование обозначает «прокаливание».

Серный эфир – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, также не содержит серы; носит такое название, поскольку при его получении используется концентрированная серная кислота.

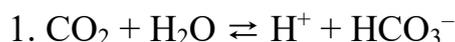
Карбонильное железо – **Fe**, не содержит ни углерода, ни карбонильных групп; так называют высокочистое железо, получаемое при разложении

пентакарбонилжелеза $\text{Fe}(\text{CO})_5$, по классу соединения-прекурсора.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A – L, X и Y – по 1 баллу (для соединения X стереохимия не оценивается)	14 баллов
	Строение заместителей R₁ и R₂ в составе M – по 0,5 балла	1 балл
	Условия протекания реакций A → B и A → F – по 1 баллу	2 балла
2.	Формулы веществ и причины названий – по 0,5 балла	3 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C(\text{CO}_2)}$$

Равновесная концентрация CO_2 в водном растворе практически равна исходной, потому что угольная кислота – очень слабый электролит. Исходная концентрация пропорциональна давлению CO_2 . А давление, по закону Дальтона, пропорционально мольной доле $x(\text{CO}_2)$. Отсюда следует, что

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}C(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{P(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{x(\text{CO}_2)},$$

$$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = \sqrt{\frac{x_2(\text{CO}_2)}{x_1(\text{CO}_2)}} = \sqrt{\frac{5}{4}},$$

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \lg \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = \lg \sqrt{\frac{4}{5}} = \frac{1}{2} \lg \frac{4}{5} = -0.048 \approx -0.05.$$

pH уменьшится всего на 0,05, однако в глобальном масштабе даже такое небольшое изменение кислотности может привести к серьезным изменениям в природных экосистемах.

2. а) Запишем формулу цеолита, выделив в явном виде диоксид кремния: $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{O}_{2x}(\text{SiO}_2)_y$. Составим пропорцию для массовых долей:

$$xM(\text{NaAlO}_2) \sim 38,3 \%$$

$$yM(\text{SiO}_2) \sim 61,7 \%$$

$$y/x = 61,7 \cdot 82 / (38,3 \cdot 60) = 2,20 = 11/5.$$

Формула цеолита: $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$, или $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2$.

б) Возьмем 1 моль $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$ массой 1070 г и заместим x моль ионов Na^+ на $x/2$ моль ионов Ca^{2+} , получим цеолит массой $1070 \cdot 0,9888 = 1058$ г.

$$1070 - 23x + 40 \cdot x/2 = 1058,$$

$$x = 4.$$

Заместилось $4/5$, или 80 % ионов Na^+ .

3. Составим систему двух уравнений для адсорбции CO_2 при разных давлениях:

$$\begin{cases} 2.4 = n_{\max} \frac{10K}{1+10K} \\ 3.6 = n_{\max} \frac{30K}{1+30K} \end{cases}$$

Решая систему (например, поделив второе уравнение на первое), находим: $K = 0,1 \text{ кПа}^{-1}$, $n_{\max} = 4,8 \text{ ммоль/г цеолита} = 4,8 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{кг цеолита}$.

Минимальная масса соответствует максимальному насыщению цеолита углекислым газом при большом давлении последнего. Расчет – через n_{\max} .

$$m(\text{цеолита на } 1 \text{ кг } \text{CO}_2) = 1000 / (44 \cdot 4,8) = 4,7 \text{ кг.}$$

4. а) Скорость любого процесса, в том числе и адсорбции, увеличивается с ростом температуры (исключения очень редки). Если бы структура менялась при нагревании, как, например, происходит с белками, скорость могла бы уменьшаться, но, по условию, этого не происходит.

б) Адсорбция идет с выделением теплоты, поэтому константа равновесия адсорбции K уменьшается с ростом температуры и, следовательно, уменьшается количество адсорбированного газа $n_{\text{адс}}$ ($KP/(1+KP)$ – убывающая функция K при $P = \text{const}$).

в) При большом давлении, $P \gg 1/K$, $n_{\text{адс}} \rightarrow n_{\max}$, которое не зависит от K и, следовательно, не зависит от температуры.

Ответ.

1. pH уменьшится на 0,05.

2. а) $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$; б) 80 %.

3. 4,7 кг цеолита.

4. а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится.

Система оценивания:

1.	Связь рН с концентрацией – 1 балл Утверждение, что рН уменьшается – 1 балл Расчет отношения концентраций $[H^+]$ – 1 балл Значение ΔpH – 2 балла	5 баллов
2.	а) Общая формула цеолита, отражающая равенство Na и Al, а также электронейтральность цеолита – 1 балл Уравнение для массовой доли SiO_2 – 1 балл Правильная формула цеолита – 1 балл. б) Правильный ответ – 2 балла.	5 баллов
3.	Система уравнений – 2 балла Расчет n_{max} – 2 балла Расчет массы – 1 балл (Если масса рассчитана по адсорбции не при максимальном давлении, а при любом другом, например, 10 кПа или 30 кПа – 2 балла из 5)	5 баллов
4.	а) 1 балл с обоснованием, 0 баллов без обоснования б) 2 балла с обоснованием, 0 баллов без обоснования (из них 1 балл – за уменьшение K при нагревании) в) 2 балла с обоснованием, 0 баллов без обоснования (из них 1 балл – за идею о том, что n_{max} не зависит от K)	5 баллов
		ИТОГО:20 баллов