

IChO 1976

Теоретические задачи и решения · Галле, Германская Демократическая Республика · 7 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1976/

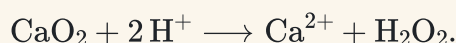
Задача 1: Пероксосоединения

- 1.1** Объясните с помощью общепринятых международных символов и формул, какие соединения называют пероксосоединениями. Напишите брутто-формулы шести таких соединений.
- 1.2** Напишите уравнения химических реакций для двух методов количественного определения содержания пероксида в пероксиде кальция(II).
- 1.3** Выразите с помощью химических уравнений следующие химические реакции:
- а) Растворённый в воде $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ смешивают с избытком раствора гидроксида натрия. Образуется прозрачный зелёный раствор. При добавлении водного раствора пероксида водорода окраска раствора меняется на жёлтую.
- б) Если водный раствор фиолетового соединения марганца смешать с раствором пероксида водорода, полученный раствор обесцвечивается и из него выделяется газ.

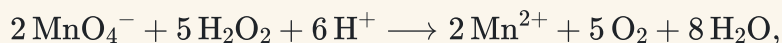
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

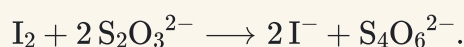
- 1.1** Пероксосоединения содержат пероксидную группу с одинарной связью кислород–кислород, формально O_2^{2-} , в которой кислород имеет степень окисления -1 . Шесть примеров: H_2O_2 , Na_2O_2 , CaO_2 , BaO_2 , H_2SO_5 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Их названия и записи SMILES приведены ниже.
- 1.2** Выделите пероксид водорода подкислением:



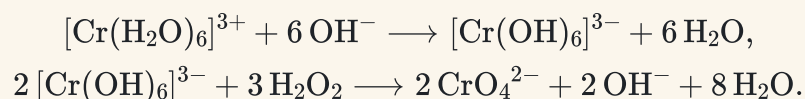
Определите его методом **перманганатометрии**:



или методом **иодометрии** с последующим титрованием тиосульфатом:

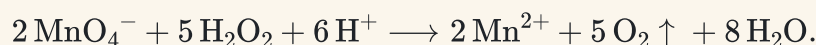


- **1.3(a)** Если представить растворённую зелёную форму хрома(III) в виде гексагидроксохромат(III)-иона:



Жёлтый продукт — хромат(VI).

- **1.3(b)** Фиолетовая форма — перманганат-ион. В кислой среде пероксид водорода восстанавливает его до почти бесцветного марганца(II) с выделением молекулярного кислорода:



Решение

1.1 — Определение и примеры пероксосоединений

Определяющим структурным признаком является **одинарная связь кислород–кислород**, входящая в состав пероксидной группы. В пероксид-ионе O_2^{2-} , SMILES [O-][O-], каждый атом кислорода имеет степень окисления -1 . Такую же степень окисления имеют оба атома кислорода пероксидной группы в пероксиде водорода и в ковалентно связанных пероксогруппах.

Таким образом, к пероксосоединениям относятся как ионные пероксиды, так и молекулярные соединения, содержащие пероксидную связь.

Соединение	Брутто-формула	SMILES
Пероксид водорода	H_2O_2	<chem>OO</chem>
Пероксид натрия	Na_2O_2	<chem>[Na+].[Na+].[O-][O-]</chem>
Пероксид кальция(II)	CaO_2	<chem>[Ca+2].[O-][O-]</chem>
Пероксид бария(II)	BaO_2	<chem>[Ba+2].[O-][O-]</chem>
Пероксомоносерная кислота	H_2SO_5	<chem>OOS(=O)(=O)O</chem>
Пероксодисерная кислота	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	<chem>OS(=O)(=O)OOS(=O)(=O)O</chem>

Последние две структуры содержат соответственно фрагменты $\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}$. Только атомы кислорода их пероксидных групп имеют степень окисления -1 ; остальные атомы кислорода имеют степень окисления -2 .

Для ионных твёрдых веществ записи SMILES с разделением точками указывают ионы и стехиометрию формульной единицы; они не описывают кристаллическую решётку.

1.2 — Два метода количественного определения пероксида

Кислота превращает пероксидную группу в пероксиде кальция в пероксид водорода:

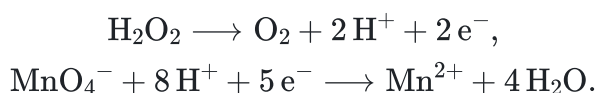


Следовательно, в каждом из двух методов один моль пероксида кальция даёт один моль пероксида водорода для определения.

Метод 1: титрование перманганатом в кислой среде

Пероксид водорода выступает в роли восстановителя. Его кислород окисляется от -1 до 0 , а марганец восстанавливается от $+7$ до $+2$.

Уравнения полуреакций имеют вид



Умножив первое уравнение на пять, а второе на два, затем сократив электроны и избыточные ионы водорода, получаем



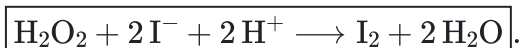
Стандартизованный раствор перманганата добавляют до появления устойчивой бледно-розовой окраски, указывающей на небольшой избыток перманганата.

Если его концентрация равна c_{Mn} , а израсходованный объём — V_{Mn} , то

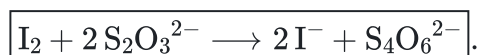
$$n_{\text{peroxide}} = \frac{5}{2} c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}.$$

Метод 2: иодометрия

Здесь пероксид водорода выступает в роли окислителя. В кислом растворе он окисляет иодид до иода:



Выделившийся иод титруют стандартизованным раствором тиосульфата:



Таким образом, один моль пероксида выделяет один моль иода и расходует два моля тиосульфата. При концентрации тиосульфата c_{thio} и израсходованном объёме V_{thio}

$$n_{\text{peroxide}} = \frac{1}{2} c_{\text{thio}} V_{\text{thio}}.$$

В обоих выражениях при использовании c в mol L^{-1} и V в L количество вещества пероксида получается в mol . Численные данные титрования не приведены.

Дополнительные молекулы и ионы, используемые в этих определениях:

Частица	Название	SMILES
H^+	Ион водорода, протон	[H+]
Ca^{2+}	Ион кальция(II)	[Ca+2]
H_2O	Вода	O
O_2	Молекулярный кислород	O=O
MnO_4^-	Перманганат-ион	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Mn^{2+}	Ион марганца(II)	[Mn+2]
I^-	Иодид-ион	[I-]
I_2	Иод	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Тетратионат-ион	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Перманганат-ион имеет тетраэдрическое строение. Его запись SMILES даёт одно формальное представление связей, не описывая резонансную делокализацию. Запись SMILES молекулярного кислорода не отражает его триплетное основное состояние.

1.3(a) — Хром(III) в избытке щёлочи с последующим окислением

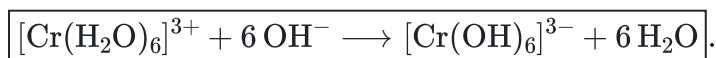
Исходная соль даёт ион гексааквахрома(III). При добавлении гидроксид-ионов сначала образуется гидроксид хрома(III):



Гидроксид хрома(III) амфотерен. В избытке гидроксид-ионов он растворяется с образованием зелёного гидроксокомплекса, условно представленного здесь в виде гексагидроксохромат(III)-иона:

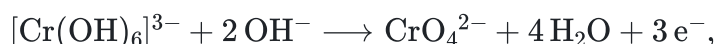


Сложение этих уравнений даёт

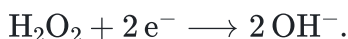


Затем пероксид водорода окисляет хром от +3 до +6. В щелочном растворе продуктом, содержащим хром(VI), является жёлтый хромат-ион.

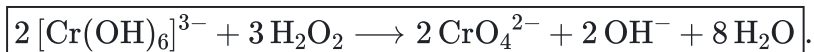
Уравнение полуреакции окисления имеет вид



а уравнение полуреакции восстановления пероксида —



Два центра хрома отдают шесть электронов, которые принимают три молекулы пероксида водорода. Сложение уравнений полуреакций даёт



Таким образом, изменение окраски с зелёной на жёлтую указывает на окисление хрома(III) до хрома(VI).

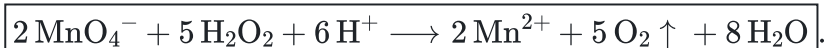
Частица	Название	SMILES
OH^-	Гидроксид-ион	[OH-]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Ион гексааквахрома(III)	[Cr+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Гидроксид хрома(III)	[Cr+3].[OH-].[OH-].[OH-]
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	Гексагидроксохромат(III)-ион	[Cr+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]
CrO_4^{2-}	Хромат(VI)-ион	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]

Записи SMILES со стрелками донорных связей описывают координацию кислорода к хрому. Оба комплекса хрома(III) с координационным числом шесть представлены как **октаэдрические**; хромат-ион — как **тетраэдрический**. Запись SMILES гидроксида хрома с несвязанными компонентами представляет стехиометрию твёрдого вещества, а не структуру отдельной молекулы.

1.3(b) — Восстановление перманганата пероксидом водорода

Характерная фиолетовая окраска позволяет идентифицировать перманганат-ион MnO_4^- . Его восстановление до марганца(II), почти бесцветного в разбавленном растворе, объясняет обесцвечивание.

Пероксид водорода является восстановителем и окисляется до молекулярного кислорода, что объясняет выделение газа. Уравнения полуреакций совпадают с использованными при перманганатометрическом определении в 1.2 и дают



Таким образом, на каждые два моля перманганата расходуется пять молей пероксида водорода и образуется пять молей молекулярного кислорода. Чтобы это уравнение описывало указанный результат, необходима достаточно кислая среда.

Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 2: Формула кристаллогидрата

Навеску кристаллогидрата типа $\text{M}_x\text{A}_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$, где M — металл, массой 2.3793 г обработали избытком SOCl_2 . Образовавшиеся в результате реакции газообразные продукты пропустили через раствор хлорида бария, содержащий соляную кислоту и пероксид водорода. Небольшие количества SOCl_2 , уносимые газообразными продуктами, удаляли вымораживанием. Масса осадка, выпавшего из раствора, составила 14.004 г. Было установлено, что массовая доля серы в нём составляет 13.74 %.

В другом опыте 1.1896 г исходного вещества растворили в воде и довели объём раствора до 100 cm^3 . На реакцию с одной пятой частью этого раствора потребовалось 10 cm^3 0.2-молярного раствора AgNO_3 . Масса осадка, образовавшегося при титровании, составила 0.28664 г. (Конечную точку титрования определяли кондуктометрическим методом.)

Задания:

2.1 Определите брутто-формулу кристаллогидрата. (Используйте значения относительных атомных масс, приведённые в прилагаемой Периодической таблице элементов.)

2.2 Если известно, что образец может содержать не более семи молей воды на один моль кристаллогидрата, приведите пример другого возможного гидрата, который исключается из рассмотрения в силу указанного ограничения.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1** $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, гексагидрат хлорида кобальта(II). SMILES, отражающая состав: $[\text{Co}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$.

- **2.2** Формально возможный вариант с другим металлом — $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, **додекагидрат хлорида олова(IV)**, который превышает установленный предел, поскольку $12 > 7$. SMILES, отражающая состав: $[\text{Sn}+4] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$. **Однако этот вариант подходит лишь приближённо: он не согласуется со всеми численными данными с указанной для них точностью.** Ниже это расхождение оценено количественно.

Эти SMILES с несвязанными фрагментами отражают состав; они не задают координацию металла, положения молекул воды или кристаллическую структуру.

Решение

2.1 — Определение аниона

Количество вещества нитрата серебра, израсходованного при титровании, равно

$$n(\text{AgNO}_3) = (0.2 \text{ mol dm}^{-3})(0.010 \text{ dm}^3) = 0.0020 \text{ mol}.$$

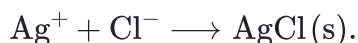
Нитрат серебра, $[\text{Ag}+] \cdot [\text{O}-] [\text{N}+] (= \text{O}) [\text{O}-]$, служит источником ионов серебра(I), $[\text{Ag}+]$. Масса осадка в расчёте на один моль введённого серебра составляет

$$\frac{0.28664 \text{ g}}{0.0020 \text{ mol}} = 143.32 \text{ g mol}^{-1}.$$

Вычитая молярную массу серебра, получаем

$$143.32 - 107.87 = 35.45 \text{ g mol}^{-1},$$

что позволяет идентифицировать хлорид-ион, Cl^- , $[\text{Cl}-]$. Следовательно, осадок представляет собой **хлорид серебра**, AgCl , $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Cl}-]$:



Во всей навеске массой 1.1896 г содержится

$$n(\text{Cl}^-) = 5(0.0020) = 0.0100 \text{ mol}.$$

Следовательно, в навеске массой 2.3793 г содержится

$$n(\text{Cl}^-) = 0.0100 \frac{2.3793}{1.1896} = 0.02000084 \text{ mol} \simeq 0.02000 \text{ mol}.$$

Определение содержания воды

Осадок соединения бария представляет собой **сульфат бария**, BaSO_4 , $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}-]$. Расчётная массовая доля серы в нём составляет

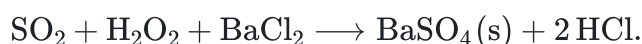
$$w(\text{S}) = \frac{32.06}{137.34 + 32.06 + 4(16.00)} = \frac{32.06}{233.40} = 0.13736,$$

или 13.736%, что согласуется с указанным значением 13.74%.

Тионилхлорид реагирует с кристаллизационной водой:



Пероксид водорода окисляет диоксид серы, и сульфат бария выпадает в осадок. Суммарная реакция поглощения имеет вид



Молекулярные вещества и состав реагентов в этих уравнениях:

Название	Формула	SMILES
Тионилхлорид	SOCl ₂	<chem>O=S(Cl)Cl</chem>
Вода	H ₂ O	<chem>O</chem>
Диоксид серы	SO ₂	<chem>O=S=O</chem>
Хлороводород	HCl	<chem>Cl</chem>
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	<chem>OO</chem>
Хлорид бария	BaCl ₂	<chem>[Ba+2].[Cl-].[Cl-]</chem>

Таким образом, из одного моля кристаллизационной воды образуется один моль диоксида серы и в конечном итоге один моль сульфата бария:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{14.004 \text{ g}}{233.40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.06000 \text{ mol}.$$

Удаление уносимого тионилхлорида необходимо: в противном случае его гидролиз в поглощающем растворе привёл бы к образованию дополнительного количества сульфата и завышению содержания кристаллизационной воды.

Следовательно, отношение количества вещества воды к количеству вещества хлорид-ионов равно

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Cl}^-)} = \frac{0.06000}{0.02000084} = 2.99987 \simeq 3.$$

Таким образом, на **каждый хлорид-ион приходится три молекулы воды**.

Определение металла

Используя $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$, получаем следующие массы компонентов в навеске массой 2.3793 г:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= 0.06000(18.016) = 1.08096 \text{ g}, \\ m(\text{Cl}) &= 0.02000084(35.45) = 0.70903 \text{ g}, \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$m_M = 2.3793 - 1.08096 - 0.70903 = 0.58931 \text{ g}.$$

Масса металла в расчёте на один моль хлорид-ионов составляет

$$E_M = \frac{0.58931 \text{ g}}{0.02000084 \text{ mol}} = 29.464 \text{ g mol}^{-1}.$$

Для обычного хлорида металла MCl_q , в котором металл имеет степень окисления $+q$,

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

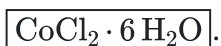
При $q = 2$

$$A_r(M) \simeq 58.929,$$

что позволяет идентифицировать **кобальт**, $A_r(\text{Co}) \simeq 58.93$, присутствующий в виде иона кобальта(II), $[\text{Co}+2]$. Тогда число молекул воды равно

$$z = 3(2) = 6.$$

Следовательно,



Для проверки рассчитаем его молярную массу:

$$M = 58.93 + 2(35.45) + 6(18.016) = 237.926 \text{ g mol}^{-1},$$

поэтому 2.3793 г соответствуют приблизительно 0.01000 моль, содержащим 0.02000 моль хлорид-ионов и 0.06000 моль воды, как и требуется.

2.2 — Другой металл с более высокой валентностью

Из результатов анализа следуют соотношения

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

Таким образом, ограничение в семь молекул воды допускает для простого кристаллогидрата хлорида только $q = 1$ или $q = 2$. Для четырёхвалентного металла потребовалось бы двенадцать молекул воды:



Формальным примером с другим металлом служит **додекагидрат хлорида олова(IV)**, $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Наличие двенадцати молекул воды исключает его в силу указанного ограничения.

Однако утверждение о том, что этот вариант точно соответствует исходным результатам анализа, приводит к численному противоречию. Рассчитанная атомная масса четырёхвалентного металла равна

$$A_r(M) = 4(29.464) = 117.857,$$

тогда как для олова $A_r(\text{Sn}) \simeq 118.69$.

При измеренном во втором опыте количестве хлорид-ионов 0.0100 моль масса предполагаемого кристаллогидрата олова составила бы

$$\begin{aligned} m &= \frac{0.0100}{4} [118.69 + 4(35.45) + 12(18.016)] \\ &= 1.191705 \text{ g}, \end{aligned}$$

вместо 1.1896 g. Разница, составляющая приблизительно 2.1 мг, превышает погрешность округления указанной массы навески.

Таким образом, $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ представляет собой **формальный пример соединения металла с более высокой валентностью, исключаемый ограничением на число молекул воды**, но его нельзя обоснованно считать точным вторым решением, удовлетворяющим всем приведённым результатам измерений.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Технический сульфид железа(II) и соляная кислота

Образец технического сульфида железа(II) FeS массой 5 г, содержащий 5 % металлического железа, прореагировал с соляной кислотой.

Задания:

3.1 Рассчитайте объём газообразных продуктов при нормальных условиях.

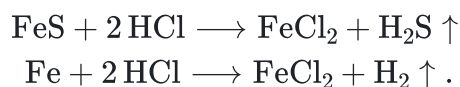
3.2 Каков состав (в объёмных %) газовой смеси?

Ответы

- **3.1** Общий объём газа при нормальных условиях составляет 1.31 L: 1.21 L сероводорода, H_2S (SMILES s), и 0.100 L водорода, H_2 (SMILES [H][H]).
- **3.2** Смесь содержит 92.4% H_2S и 7.6% H_2 по объёму.

Решение**3.1**

Предположим, что реакция протекает полностью при достаточном количестве соляной кислоты. Оба компонента реагируют согласно уравнениям



Кислота протонирует сульфидную составляющую с образованием сероводорода. Металлическое железо окисляется до железа(II), восстанавливая ионы водорода до газообразного водорода. Таким образом, каждый моль FeS даёт один моль H_2S , а каждый моль металлического железа — один моль H_2 .

Для химической идентификации: хлороводород имеет запись SMILES Cl; соляная кислота представляет собой его водный раствор. Формальные ионные представления сульфида железа(II) и хлорида железа(II) — $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{S}-2]$ и $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$ соответственно. Они указывают составляющие вещества ионы, не отражая кристаллическую структуру или сольватацию в водном растворе.

Массы компонентов равны

$$\begin{aligned}m(\text{Fe}) &= 5.00 \text{ g} \times 0.05 = 0.250 \text{ g}, \\ m(\text{FeS}) &= 5.00 - 0.250 = 4.750 \text{ g}.\end{aligned}$$

Используя округлённые молярные массы $M(\text{Fe}) = 56.0 \text{ g mol}^{-1}$ и $M(\text{FeS}) = 88.0 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned}n(\text{H}_2\text{S}) &= \frac{4.750}{88.0} = 0.0539773 \text{ mol}, \\ n(\text{H}_2) &= \frac{0.250}{56.0} = 0.00446429 \text{ mol}.\end{aligned}$$

При традиционно принятых нормальных условиях, 0°C и 1 atm , примем молярный объём идеального газа равным 22.4 L mol^{-1} . Следовательно,

$$\begin{aligned}V(\text{H}_2\text{S}) &= 0.0539773 \times 22.4 = 1.20909 \text{ L}, \\ V(\text{H}_2) &= 0.00446429 \times 22.4 = 0.10000 \text{ L}.\end{aligned}$$

Отсюда

$$V_{\text{общий}} = 1.30909 \text{ L} \approx 1.31 \text{ L}.$$

3.2

Для идеальных газов при одинаковых температуре и давлении объёмные доли равны мольным долям:

$$\text{Объёмный процент H}_2\text{S} = \frac{0.0539773}{0.0539773 + 0.00446429} \times 100 = 92.3611\%.$$

Оставшийся газ — водород:

$$\text{Объёмный процент H}_2 = 100 - 92.3611 = 7.6389\%.$$

Таким образом,

$\text{H}_2\text{S} : 92.4\%$	$\text{H}_2 : 7.6\%$	по объёму.
-------------------------------	----------------------	------------

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Четыре природных азотсодержащих вещества

Четыре часто встречающихся в природе вещества имеют следующие суммарные (эмпирические) формулы:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	(A)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	(C)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	(B)	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	(D)

При взаимодействии данных веществ с раствором гидроксида щелочного металла образуются соли щелочных металлов. Однако в нейтральном или кислом растворе реакция протекает по атому азота.

Задания:

4.1 Напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C** и **D**.

4.2 Какие из данных веществ оптически активны, а какие неактивны?

4.3 Напишите формулу функциональной группы, характерной для некоторых природных веществ и содержащейся также в продукте реакции двух молекул соединения **A**. Назовите класс природных веществ, к которому относится упомянутый продукт.

4.4 Циклическое органическое соединение, имеющее техническое значение, также содержит функциональную группу, упомянутую в пункте 3.

a) Напишите структурную формулу этого циклического соединения.

b) Напишите характерный фрагмент структурной формулы высокомолекулярного вещества, которое можно получить из указанного соединения.

c) Напишите характерный фрагмент структурной формулы изомерного высокомолекулярного вещества, также имеющего техническое значение.

d) Назовите класс соединений, к которому относятся упомянутые высокомолекулярные вещества.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Ниже используется общепринятое отнесение веществ к аминокислотам: **В** — α-аланин, а **С** — β-аланин. Эти соответствия не определяются однозначно приведёнными данными. Стереохимические записи SMILES показывают обычные природные L-формы там, где это применимо.

В записях SMILES фрагментов символ * обозначает место присоединения к остальной части структуры.

• 4.1

Соединение	Название	Сокращённая структурная формула	SMILES
A	Глицин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<chem>NCC(=O)O</chem>
B	α-Аланин; обычная природная форма: L-(S)-аланин	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>
C	β-Аланин, или 3-аминопропановая кислота	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	<chem>NCCC(=O)O</chem>
D	Фенилаланин; обычная природная форма: L-(S)-фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	<chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>

- **4.2 В и D** хиральны и оптически активны, если не являются рацематами. **A и C** ахиральны и оптически неактивны.
- **4.3** Функциональная группа — **амидная, или пептидная, связь**, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}^-$, SMILES фрагмента *C(=O)N*. Две молекулы глицина образуют **глицилглицин**, NCC(=O)NCC(=O)O, — **дипептид**. Пептиды и белки содержат эту связь.
- **4.4(a) ε-Капролактam**, O=C1CCCCCN1: семичленный цикл, содержащий одну группу NH, пять групп CH_2 и один карбонильный атом углерода.
- **4.4(b) Нейлон-6**, также называемый поликапролактамом:

$$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}- \right]_n$$
 SMILES повторяющегося фрагмента: *NCCCCC(=O)*.
- **4.4(c) Нейлон-6,6**, или полигексаметиленадипамид:

$$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}- \right]_n$$
 SMILES повторяющегося фрагмента: *NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*.
- **4.4(d)** Оба полимера являются **полиамидами**.

Решение

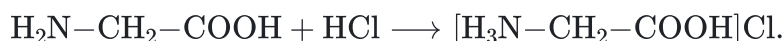
4.1 — Идентификация и структурные формулы

Предполагается, что вещества являются **аминокислотами**, содержащими кислотную карбоксильную группу и основную аминогруппу.

Карбоксильная группа объясняет образование солей щелочных металлов. Например, глицин реагирует с гидроксидом натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, с образованием глицината натрия, $[\text{Na}^+] \cdot \text{NCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, и воды, O :



Аминогруппа может присоединять протон. Если использовать незаряженную структурную форму, реакция с хлороводородом, HCl , приводит к образованию гидрохлорида глицина, $[\text{NH}_3^+] \text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Эти уравнения описывают кислотно-основные свойства, общие для предложенных структур. При pH, близком к нейтральному, глицин существует преимущественно в виде **цвиттер-иона**, $[\text{NH}_3^+] \text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Следовательно, при подкислении такого цвиттер-иона протонируется его карбоксилатная группа; в предыдущем уравнении используется общепринятое изображение незаряженной формы.

Структуры устанавливаются следующим образом:

- **A:** На карбоксильную группу приходятся один атом углерода и оба атома кислорода. Оставшийся атом углерода может нести аминогруппу, что даёт аминокислоту, **глицин**, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Его формула — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$.
- **B и C:** В аминокислоте с тремя атомами углерода аминогруппа может находиться при атоме углерода 2 или 3, если нумеровать цепь начиная с карбоксильного атома углерода. Эти структуры соответствуют **α -аланину** и **β -аланину**, имеющим одинаковую формулу $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.
- **D:** Степень ненасыщенности, если считать приведённую формулу молекулярной, равна

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 + 1 - 11}{2} = 5.$$

Фенильное кольцо даёт четыре степени ненасыщенности, а карбонильная группа карбоксильного фрагмента — пятую. Распространённая природная аминокислота **фенилаланин**, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, имеет в точности требуемую формулу $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

Структурные и стереохимические записи SMILES приведены в таблице ответов.

4.2 — Оптическая активность

В **B** α -атом углерода связан с четырьмя различными заместителями:



В **D** соответствующие заместители таковы:



Таким образом, каждая молекула имеет один стереогенный атом углерода и существует в виде пары энантиомеров. Их обычные природные L-формы обе имеют конфигурацию *S*.

В **A** атом углерода, несущий аминогруппу, имеет два одинаковых заместителя — атома водорода. В **C** оба некарбонильных атома углерода входят в состав метиленовых групп. Ни одна из этих молекул не является хиральной.

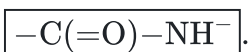
Следовательно, **B** и **D** способны проявлять оптическую активность, тогда как **A** и **C** неактивны. Рацемический образец B или D также был бы оптически неактивен.

4.3 — Конденсация двух молекул A

В условиях образования пептидов карбоксильная группа одной молекулы глицина взаимодействует с аминогруппой другой с отщеплением одной молекулы воды:



Продукт — **глицилглицин**, дипептид. Вновь образовавшаяся связь имеет вид



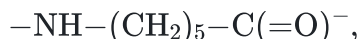
Чтобы изобразить её, покажите карбонильный атом углерода, непосредственно связанный с атомом азота группы NH, причём и карбонильный атом углерода, и атом азота соединены с остальной частью молекулярной структуры.

Это **амидная связь**, которую называют **пептидной связью**, когда она соединяет аминокислотные остатки. Глицилглицин относится к **пептидам**; такая же связь соединяет аминокислотные остатки в белках.

4.4(a) — Технически важное циклическое соединение

Подразумеваемый промышленно важный циклический амид — **ε-капролактam**, $\text{O}=\text{C1CCCCCN1}$.

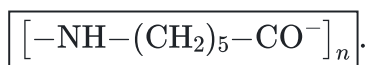
Его цикл можно описать последовательностью



в которой карбонильный атом углерода соединён с атомом азота, замыкая цикл. Таким образом, цикл содержит семь атомов: один атом азота, пять метиленовых атомов углерода и один карбонильный атом углерода. Атом кислорода находится вне цикла.

4.4(b) — Полимер, получаемый из циклического соединения

Полимеризация ε-капролактама с раскрытием цикла даёт **нейлон-6**:



Каждое повторяющееся звено содержит одну амидную связь и пять последовательно расположенных метиленовых групп.

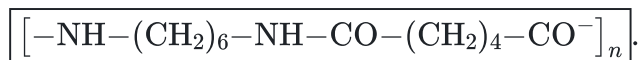
Для линейной цепи с концевыми амино- и карбоксильными группами суммарное уравнение гидролитической полимеризации с явно указанными стехиометрическими коэффициентами имеет вид



где $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ обозначает ε-капролактam. Концевые H^- и $-\text{OH}$ дополняют концевые амино- и карбоксильные группы.

4.4(c) — Изомерный технически важный полимер

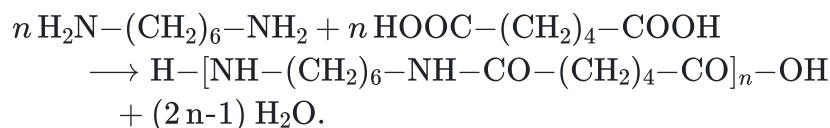
Соответствующий промышленный пример — **нейлон-6,6**:



Он образуется из:

- **Гексан-1,6-диамина**, также называемого гексаметилендиамином, NCCCCCN ;
- **Адипиновой кислоты**, или гександиовой кислоты, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCCC}(\text{O})\text{O}$.

Для линейной цепи, образованной из n молекул каждого мономера, уравнение конденсации с расставленными коэффициентами имеет вид



$2n$ молекул мономеров соединяются посредством $2n - 1$ амидных связей с выделением $2n - 1$ молекул воды.

Одно повторяющееся звено нейлона-6 имеет состав $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$. Поэтому два таких звена имеют состав $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, совпадающий с составом одного повторяющегося звена нейлона-6,6. Порядок соединения атомов в них различается, что объясняет указанную в задании изомерию.

4.4(d) — Классификация

Оба синтетических полимера содержат повторяющиеся связи $-\text{CO}-\text{NH}-$ в основных цепях и поэтому являются **полиамидами**.

Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 5: Органические соединения А-Н из сложного эфира $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$

- Соединения **В** и **Е** образуются при взаимодействии органического вещества **А** (брутто-формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$) с раствором гидроксида натрия (омыление).
- Вещество **В** можно окислить в две стадии до вещества **С**.
- Вещество **С** при взаимодействии с бромом даёт продукт замещения **Д**, который можно гидролизовать действием раствора гидроксида натрия с образованием вещества **Е**.
- Вещество **Е** при взаимодействии со стехиометрическим количеством соляной кислоты даёт соединение **Г** (40.0 % С, 6.66 % Н, остальное — кислород).
- Вещество **Г** является важным продуктом обмена веществ в биологических процессах.
- При стоянии соединения **Г** от двух молей этого вещества отщепляется один моль воды, в результате чего образуется неустойчивое соединение **З**.
- Вещество **Г** можно также получить из азотсодержащего соединения **Н** одностадийной реакцией с азотистой кислотой. Если считать, что реакция протекает количественно, то из 4.45 г вещества **Н** образуется 4.5 г вещества **Г**.

Задания:

5.1 Напишите все уравнения указанных выше химических реакций.

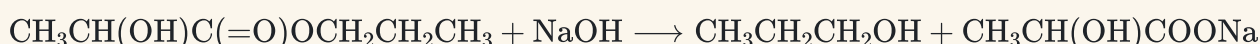
5.2 Приведите структурные формулы органических соединений А – Н.

Условие переведено с официального английского текста.

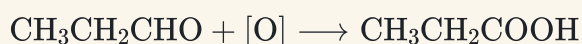
Ответы

- 5.1. Уравнения реакций с расставленными коэффициентами, обозначенные в соответствии с условием:

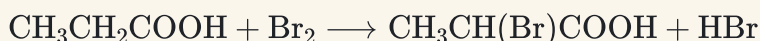
(a) Омыление



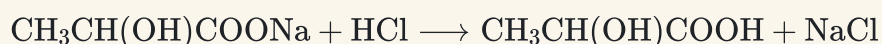
(b) Два последовательных окисления



(c) Бромирование и щелочной гидролиз



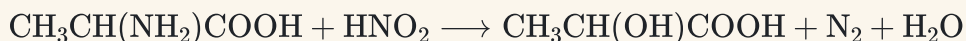
(d) Подкисление



(f) Межмолекулярная этерификация



(g) Деаминация азотистой кислотой



Здесь [O] обозначает один атомарный эквивалент кислорода, предоставляемый окислителем. Промежуточный продукт в (b) — **пропаналь**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. Утверждение (e) содержит сведения для идентификации вещества и не задаёт дополнительной реакции.

- 5.2. Органические соединения:

Соединение	Название	Сокращённая структурная формула	SMILES
A	Пропан-1-ил-2-гидроксипропаноат; <i>n</i> -пропиллактат	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(O)C(=O)OCCC</chem>
B	Пропан-1-ол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	<chem>CCCO</chem>
C	Пропановая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	2-Бромпропановая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$	<chem>CC(Br)C(=O)O</chem>
E	2-Гидроксипропаноат натрия; лактат натрия	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-, \text{Na}^+$	<chem>CC(O)C(=O)[O-].[Na+]</chem>
F	2-Гидроксипропановая кислота; молочная кислота	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
G	Лактоилмолочная кислота; 2-[(2- гидроксипропаноил)окси]пропановая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)OC(C)C(=O)O</chem>

Соединение	Название	Сокращённая структурная формула	SMILES
Н	2-Аминопропановая кислота; аланин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>

Решение

5.1. Последовательность реакций и идентификация

Омыление в (а) позволяет установить, что **А** — сложный эфир: **В** является его спиртовым компонентом, а **Е** — натриевой солью его кислотного компонента.

Двухстадийное окисление в (b) представляет собой характерную последовательность первичный спирт $\rightarrow$ альдегид $\rightarrow$ карбоновая кислота. При этом углеродный скелет сохраняется.

Бромирование, гидролиз и подкисление в (c)–(d) также сохраняют этот скелет. Следовательно, **В**, **С**, **Д**, **Е** и **F** содержат одинаковое число атомов углерода.

Если это число равно n , то сложный эфир **А** содержит n атомов углерода, приходящихся на его спиртовой компонент, и n атомов углерода, приходящихся на его кислотный компонент. Поэтому

$$2n = 6, \quad n = 3.$$

Следовательно, первичный спирт **В** с тремя атомами углерода — это **пропан-1-ол**. При его окислении сначала образуется **пропаналь**, а затем **пропановая кислота С**, как показано в двух уравнениях с расставленными коэффициентами для (b).

В (c) при α -бромировании пропановой кислоты замещается атом водорода у атома углерода, соседнего с карбоксильной группой, с образованием **2-бромпропановой кислоты Д**. Здесь подразумевается обычная реакция Гелля–Фольгарда–Зелинского в подходящих условиях с участием фосфорсодержащего реагента, например трибромида фосфора, $\text{BrP}(\text{Br})\text{Br}$, с последующей обработкой водой.

При обработке **Д** водным раствором гидроксида натрия бром замещается гидроксильной группой, а карбоксильная группа нейтрализуется. Поэтому требуются **два эквивалента гидроксида натрия**: один для замещения и один для нейтрализации. Продукт **Е** — лактат натрия.

В (d) один эквивалент соляной кислоты протонирует карбоксилатную группу, в результате чего образуется **молочная кислота F**. Её состав можно проверить независимо. Для образца массой 100 g, используя обычные округлённые молярные массы атомов, получаем

$$\begin{aligned} n(\text{C}) &= \frac{40.0 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}, \\ n(\text{H}) &= \frac{6.66 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.66 \text{ mol}, \\ n(\text{O}) &= \frac{53.34 \text{ g}}{16 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Таким образом, соотношение числа атомов приблизительно равно

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 2 : 1.$$

Простейшая формула — CH_2O . Поскольку **F** содержит три атома углерода, его молекулярная формула — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, что согласуется с молочной кислотой и указанием на участие в обмене веществ в (e).

В (f) молочная кислота содержит как спиртовую, так и карбоксильную группу. Карбоксильная группа одной молекулы этерифицирует спиртовую группу другой с отщеплением одной молекулы воды. Образующееся соединение **G**, лактоилмолочная кислота, имеет формулу



Это **димер с открытой цепью и одной сложноэфирной группой**, сохраняющий одну свободную спиртовую группу и одну свободную карбоксильную группу. Обратной реакцией его образования является гидролиз. Для образования циклического сложного диэфира потребовалось бы отщепление двух молекул воды от двух молекул молочной кислоты.

В (g) азотистая кислота превращает первичную аминогруппу в гидроксильную группу с выделением азота. Поэтому замена гидроксильной группы молочной кислоты на аминогруппу позволяет установить, что **H** — **аланин**.

Используя округлённые молярные массы атомов, получаем

$$M(\text{H}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) = 89 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{F}) = M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

Уравнение дезаминирования с расставленными коэффициентами даёт молярное соотношение превращения 1 : 1:

$$n(\text{H}) = \frac{4.45 \text{ g}}{89 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Следовательно,

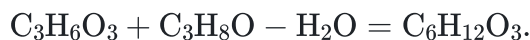
$$m(\text{F}) = 0.0500 \text{ mol} \times 90 \text{ g mol}^{-1} = 4.50 \text{ g},$$

что согласуется с указанными 4.5 g.

Для полноты перечислим неорганические вещества в уравнениях: гидроксид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, вода O , бром BrBr , бромоводород Br , бромид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$, хлороводород (соляная кислота в водном растворе) Cl , хлорид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, азотистая кислота $\text{ON}=\text{O}$ и азот $\text{N}\#\text{N}$.

5.2. Структурные формулы

Структуры приведены в таблице ответов. В частности, соединение карбоксильной группы молочной кислоты со спиртовым компонентом, пропан-1-олом, даёт **A**, *n*-пропиллактат. Его молекулярная формула позволяет выполнить заключительную проверку:



E — ионная натриевая соль карбоновой кислоты; натрий не связан ковалентной связью с органическим скелетом. **G** содержит сложноэфирную связь между двумя звеньями молочной кислоты.

В условии задачи стереохимия не указана, поэтому в SMILES абсолютные конфигурации не заданы. В обычных ахиральных условиях бромирование **C** приводит к образованию рацемического **D**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Газовый термометр

Температуру в большом помещении необходимо измерить с помощью газового термометра. Для этого стеклянную трубку внутренним объёмом 80 см^3 заполнили азотом при температуре 20°C и давлении 101.325 кПа . Затем трубку медленно и равномерно перемещали по всему помещению. Вследствие теплового расширения газ при более высокой температуре выходит из трубки и собирается над жидкостью, давлением паров которой можно пренебречь. Общий объём газа, вышедшего из трубки, составил 35 см^3 при температуре 20°C и давлении 101.325 кПа .

Вопросы:

- 6.1** Сколько молей азота было использовано для заполнения стеклянной трубки?
- 6.2** Сколько молей азота вышло из трубки при более высокой температуре?
- 6.3** Рассчитайте среднюю температуру в исследуемом помещении, считая тепловое расширение стеклянной трубки пренебрежимо малым.
- 6.4** Изменится ли что-либо, если вместо чистого азота использовать смесь, содержащую 50 объёмных % азота и 50 объёмных % водорода?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1** Первоначально: $3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}$ азота, N_2 , $\text{N}\#\text{N}$.
- **6.2** Вышедший азот: $1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- **6.3** Рассчитанная температура помещения составляет приблизительно

$521 \text{ K} = 248^\circ\text{C}$

.
- **6.4** Для идеальной смеси, компоненты которой не вступают в химическую реакцию, рассчитанная температура и общее количество вещества не изменяются. Если смесь остаётся однородной, количество вещества каждого из компонентов — азота и водорода, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$, — первоначально составляет $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol}$, а в вышедшем газе — $7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Решение

Будем считать газы идеальными, а их давление при расширении — постоянным и равным указанному атмосферному давлению. Используем

$$pV = nRT, \quad R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

при исходной температуре

$$T_0 = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

6.1

Начальный объём азота равен

$$V_0 = 80 \text{ cm}^3 = 0.080 \text{ L}.$$

Следовательно,

$$n_0 = \frac{pV_0}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.080 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 3.3259 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$n_0 \approx 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

6.2

Объём вышедшего газа измеряют при тех же исходных температуре и давлении. Поскольку давлением паров жидкости, над которой собирают газ, можно пренебречь, поправка на давление паров не требуется.

$$n_{\text{escaped}} = \frac{pV_{\text{escaped}}}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.035 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 1.4551 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Отсюда

$$n_{\text{escaped}} \approx 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

6.3

Количество вещества газа, оставшегося в трубке, равно

$$n_{\text{remaining}} = n_0 - n_{\text{escaped}} = 1.8708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Поскольку оба измеренных объёма относятся к одним и тем же температуре и давлению,

$$\frac{n_{\text{remaining}}}{n_0} = \frac{80 - 35}{80} = \frac{45}{80}.$$

Объём стеклянной трубки остаётся равным 80 cm^3 . Применяя уравнение состояния идеального газа к начальному состоянию газа и его состоянию после нагревания, получаем

$$pV_0 = n_0RT_0 = n_{\text{remaining}}RT.$$

Следовательно,

$$T = T_0 \frac{n_0}{n_{\text{remaining}}} = 293.15 \text{ K} \times \frac{80}{45} = 521.16 \text{ K}.$$

Переводя в градусы Цельсия, получаем

$$t = (521.16 - 273.15) ^\circ\text{C} = 248.01 ^\circ\text{C}.$$

Таким образом, предполагаемый результат измерения этим термометром составляет

$$T \approx 521 \text{ K}, \quad t \approx 248 ^\circ\text{C}.$$

6.4

Для идеальной смеси азота, N_2 , n_{N_2} , и водорода, H_2 , n_{H_2} ,

$$pV = (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})RT.$$

При одинаковых температуре и давлении объёмные доли равны мольным долям. Поэтому для указанной смеси

$$x_{\text{N}_2} = x_{\text{H}_2} = 0.50.$$

Уравнение состояния идеального газа зависит от **общего количества вещества газа** независимо от природы его молекул. Поэтому начальное общее количество вещества, общее количество вещества вышедшего газа и рассчитанная температура остаются неизменными.

Количество вещества самого азота уменьшается вдвое. Если предположить, что состав выходящего газа совпадает с составом однородной газовой смеси в трубке, то для каждого компонента

$$n_{i,0} = \frac{n_0}{2} \approx 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

и

$$n_{i,\text{escaped}} = \frac{n_{\text{escaped}}}{2} \approx 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Свинцовый аккумулятор

Плотность раствора серной кислоты в заряженном свинцовом аккумуляторе должна быть равна $\rho = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$, что соответствует раствору с массовой долей H_2SO_4 36.87 %. В разряженном свинцовом аккумуляторе она не должна опускаться ниже значения $\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$, что соответствует 14.35 %-ному раствору серной кислоты.

(Постоянная Фарадея F равна 26.8 Ah mol^{-1} .)

Задания:

7.1 Напишите уравнение суммарной электрохимической реакции, протекающей в свинцовом аккумуляторе при его заряде и разряде.

7.2 Рассчитайте массы H_2O и H_2SO_4 , расходуемых или образующихся согласно уравнению из пункта 1.

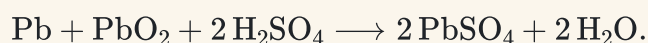
7.3 Рассчитайте массу H_2SO_4 , которую необходимо внести в свинцовый аккумулятор ёмкостью 120 А·ч, чтобы содержание H_2SO_4 находилось в пределах, указанных в условии.

7.4 Рассчитайте разность объёмов растворов серной кислоты в заряженном и разряженном свинцовом аккумуляторе ёмкостью 120 А·ч.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1** Разряд:



При заряде протекает обратная реакция.

- **7.2** При протекании реакции в соответствии с записанным уравнением, чему соответствует заряд 53.6 Ah, при разряде **расходуется** 196 g H_2SO_4 и **образуется** 36.0 g H_2O . В пересчёте на ампер-час эти количества составляют соответственно 3.66 и 0.672 g Ah^{-1} . Для 120 Ah они равны 439 g и 80.6 g. При заряде расходование и образование веществ меняются местами.

- **7.3** Минимальная начальная масса чистой H_2SO_4 составляет

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 634 \text{ g},$$

и содержится она приблизительно в 1.72 kg электролита заряженного аккумулятора.

- **7.4**

$$V_{\text{charged}} - V_{\text{discharged}} = 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3 = 0.106 \text{ L}.$$

При разряде объём электролита уменьшается.

Решение

7.1

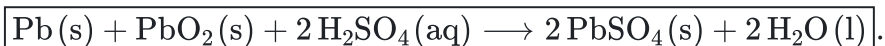
При разряде металлический свинец окисляется из степени окисления 0 до +II, а свинец в оксиде свинца(IV) восстанавливается из +IV до +II. На обоих электродах образуется сульфат свинца(II).

Полуреакции при разряде:

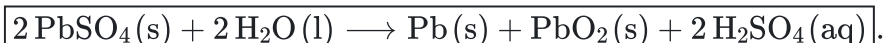
Отрицательный электрод: $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$,

Положительный электрод: $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}.$

Сложение этих полуреакций даёт суммарную реакцию разряда:



При заряде под действием внешнего источника тока протекает обратная реакция:



Используемые здесь молекулы и ионы — серная кислота, OS(=O)(=O)O ; вода, O ; сульфат-ион, $[\text{O-}] \text{S(=O)(=O)} [\text{O-}]$; и ион водорода, $[\text{H}^+]$. Ион водорода в водном растворе обозначает сольватированный протон. Свинец, оксид свинца(IV) и сульфат свинца(II) представляют собой протяжённые твёрдые фазы; молекулярные записи SMILES не описывают их кристаллические решётки.

7.2

Используем молярные массы

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

При протекании суммарной реакции в соответствии с записанным уравнением через внешнюю цепь проходят два моля электронов. Соответствующий заряд равен

$$Q_0 = (2 \text{ mol})(26.8 \text{ Ah mol}^{-1}) = 53.6 \text{ Ah}.$$

При такой степени протекания реакции в ходе разряда расходуется

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2 \text{ mol})(98.0 \text{ g mol}^{-1}) = 196 \text{ g}$$

и образуется

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (2 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 36.0 \text{ g}.$$

Таким образом, на каждый моль перенесённых электронов расходуется один моль кислоты и образуется один моль воды. Для заряда Q

$$m_{\text{израсходованной кислоты}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{SO}_4), \quad m_{\text{образовавшейся воды}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{O}).$$

В пересчёте на ампер-час эти количества составляют

$$\frac{98.0}{26.8} = 3.66 \text{ g Ah}^{-1}, \quad \frac{18.0}{26.8} = 0.672 \text{ g Ah}^{-1}.$$

Для разряда на 120 Ah, рассматриваемого в следующих пунктах,

$$n(e^-) = \frac{120 \text{ Ah}}{26.8 \text{ Ah mol}^{-1}} = 4.47761 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} a &\equiv m_{\text{израсходованной кислоты}} = 4.47761(98.0) = 438.806 \text{ g}, \\ b &\equiv m_{\text{образовавшейся воды}} = 4.47761(18.0) = 80.5970 \text{ g}. \end{aligned}$$

При заряде расходуется такая же масса воды и вновь образуется такая же масса кислоты.

7.3

Пусть m_c — масса электролита в заряженном аккумуляторе. Начальная масса кислоты в нём равна

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687m_c.$$

После разряда масса кислоты составляет $0.3687m_c - a$. Поскольку кислота расходуется, а вода образуется, общая масса электролита становится равной

$$m_d = m_c - a + b = m_c - 358.209 \text{ g}.$$

Минимальное начальное количество соответствует случаю, когда после разряда на 120 Ah концентрация кислоты достигает в точности допустимого нижнего предела:

$$\frac{0.3687m_c - a}{m_c - a + b} = 0.1435.$$

После преобразований получаем

$$m_c = \frac{a - 0.1435(a - b)}{0.3687 - 0.1435} = \frac{438.806 - 0.1435(358.209)}{0.2252} = 1720.26 \text{ g}.$$

Следовательно, необходимая начальная масса чистой серной кислоты равна

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687(1720.26) = 634.261 \text{ g},$$

или

$$\boxed{m_{\text{acid},c} = 634 \text{ g}}.$$

Для проверки: после разряда электролит содержит

$$634.261 - 438.806 = 195.455 \text{ g}$$

кислоты в 1362.05 g раствора, что даёт

$$\frac{195.455}{1362.05} \times 100\% = 14.35\%.$$

7.4

Используя заданные плотности и сохраняя дополнительные цифры до окончательного вычитания, получаем

$$V_c = \frac{m_c}{\rho_c} = \frac{1720.26 \text{ g}}{1.28 \text{ g cm}^{-3}} = 1343.95 \text{ cm}^3.$$

Масса электролита в разряженном аккумуляторе равна

$$m_d = 1720.26 - 438.806 + 80.5970 = 1362.05 \text{ g},$$

поэтому его объём составляет

$$V_d = \frac{m_d}{\rho_d} = \frac{1362.05 \text{ g}}{1.10 \text{ g cm}^{-3}} = 1238.23 \text{ cm}^3.$$

Следовательно,

$$V_c - V_d = 105.725 \text{ cm}^3 \approx 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3.$$

Решение проверено по официальному решению.