

IChO 1974

Теоретические задачи и решения · Бухарест, Румыния · 5 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1974/

Задача 1: От электролитического водорода к метиловому оранжевому

При электрохимическом разложении воды в электрическую цепь включены вольтметр, платиновые электроды и батарея из десяти последовательно соединённых гальванических элементов, каждый из которых имеет напряжение 1.5 В и внутреннее сопротивление 0.4 Ом. Сопротивление вольтметра составляет 0.5 Ом, а напряжение поляризации батареи — 1.5 В. Электрический ток проходит через электролит в течение 8 часов, 56 минут и 7 секунд. Полученный таким способом водород использовали для синтеза с другим веществом, в результате чего образовалось газообразное вещество **A**, которое окислением кислородом через оксид можно превратить в вещество **B**.

С помощью вещества **B** можно получить вещество **C**, из которого после восстановления водородом можно получить вещество **D**. Вещество **D** реагирует при 180 °C с концентрированным раствором серной кислоты с образованием сульфаниловой кислоты. При диазотировании и последующем сочетании с п-N,N-диметиланилином образуется азокраситель метиловый оранжевый.

Задания:

1. Напишите химические уравнения всех упомянутых выше реакций.
2. Рассчитайте массу продукта **D**.
3. Приведите точное химическое название индикатора метилового оранжевого. Покажите с помощью структурных формул, какие изменения происходят в зависимости от концентрации ионов H_3O^+ в растворе.

Относительные атомные массы: $A_r(\text{N}) = 14$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{H}) = 1$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

1. Искомые вещества:

Обозначение	Вещество	SMILES
A	Аммиак, NH_3	<chem>N</chem>
B	Азотная кислота, HNO_3	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>

Обозначение	Вещество	SMILES
C	Нитробензол, $C_6H_5NO_2$	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>
D	Анилин, $C_6H_5NH_2$	<chem>Nc1ccccc1</chem>

Анилин сульфатируют до сульфаниловой кислоты, которую диазотируют и вводят в реакцию сочетания с N,N-диметиланилином, получая метиловый оранжевый. Все уравнения с расставленными коэффициентами приведены в пункте 1 решения.

2. $m(\mathbf{D}) \approx 31 \text{ g}$, при условии количественного превращения и дополнительной подачи водорода для восстановления **C**.

3. Метиловый оранжевый — это **4-{[4-(диметиламино)фенил]дiazенил} бензолсульфонат натрия**, также называемый 4-[(4-диметиламинофенил)азо]бензолсульфонатом натрия. Его обычная *E*-форма имеет SMILES
CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.[Na+].

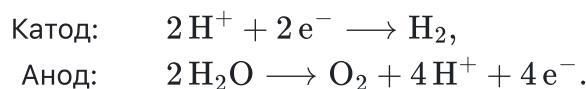
Его анион в азоформе имеет **жёлтую** окраску; повышение концентрации ионов гидроксония приводит к образованию **красной протонированной формы**, резонансные структуры которой показаны в пункте 3 решения.

Решение

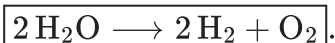
1. Определение веществ и уравнения реакций с расставленными коэффициентами

Рассуждая в обратном порядке, отметим, что сульфаниловая кислота — это производное анилина с сульфогруппой в пара-положении к аминогруппе. Следовательно, **D** — анилин. При гидрировании нитробензола образуется анилин, что позволяет определить **C**. Нитробензол можно получить нитрованием бензола азотной кислотой, что позволяет определить **B**. Наконец, аммиак синтезируют из водорода и азота, и его можно окислить через оксиды азота до азотной кислоты, что позволяет определить **A**.

Электролиз воды. Из воды (H_2O) образуются водород (H_2) и кислород (O_2). При использовании общепринятого обозначения протона в водном растворе, H^+ ($[H^+]$), электродные реакции имеют вид

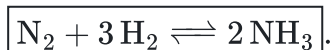


Таким образом,

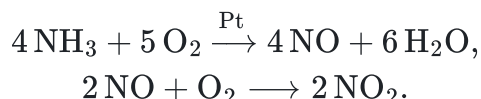


В таком обозначении протона его гидратация в воде не отражена.

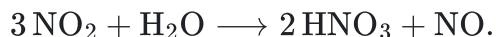
Синтез аммиака, A. Водород реагирует с азотом (N_2) в присутствии железного катализатора при повышенных температуре и давлении:



Превращение А в азотную кислоту, В. При каталитическом окислении сначала образуется оксид азота(II) ($[N]=O$), который затем окисляется до диоксида азота ($O=[N+][O-]$):



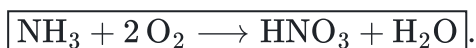
При поглощении водой образуется азотная кислота и регенерируется оксид азота(II):



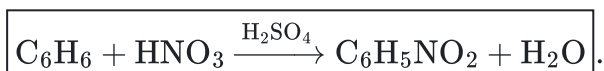
Регенерированный оксид азота(II) вновь окисляется. Поэтому при достаточном количестве кислорода поглощение описывается суммарным уравнением



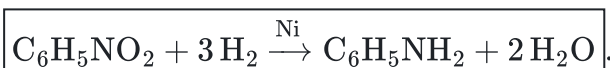
Таким образом, суммарное превращение аммиака в азотную кислоту имеет вид



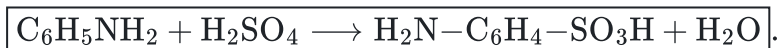
Получение нитробензола, С. Бензол ($c1ccccc1$) нитруют азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты ($OS(=O)(=O)O$):



Восстановление до анилина, D. Каталитическое гидрирование, например на никеле, протекает по уравнению



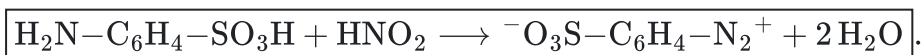
Сульфирование анилина. При нагревании с концентрированной серной кислотой при $180^\circ C$ образуется сульфаниловая кислота, или 4-аминобензолсульфо́кислота: $Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1$.



Аминогруппа и сульфогруппа занимают положения 1 и 4. Сульфаниловая кислота обычно существует в виде цвиттер-иона $[NH_3^+]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1$; в приведённом выше уравнении использовано её нейтральное структурное представление.

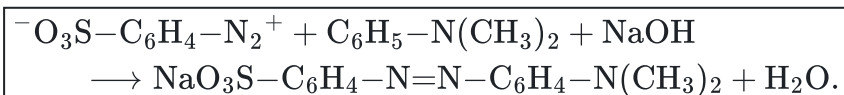
Диазотирование. Азотистая кислота ($O=NO$) превращает аминогруппу в диазониевую группу в кислом растворе при температуре приблизительно $0-5^\circ C$. Продуктом является 4-диазониобензолсульфонат, внутренняя соль: $N^+[N]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1$.

Суммарное уравнение его образования с расставленными коэффициентами имеет вид



Диазониевая и сульфонатная группы остаются в пара-положении друг к другу.

Азосочетание и образование метилового оранжевого. N,N-Диметиланилин ($CN(C)c1ccccc1$) вступает в реакцию сочетания по атому углерода в пара-положении к диметиламиногруппе. Сочетание с последующей нейтрализацией гидроксидом натрия ($[Na+].[OH-]$) описывается суммарным уравнением



Оба бензольных кольца в продукте являются пара-дизамещёнными. Продукт представляет собой натриевую соль — метиловый оранжевый, название которого приведено в ответе 3.

2. Масса анилина

Считая указанные сопротивления соединёнными последовательно, получаем суммарные электродвижущую силу и сопротивление:

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= 10(1.5 \text{ V}) = 15 \text{ V}, \\ R &= 10(0.4 \Omega) + 0.5 \Omega = 4.5 \Omega.\end{aligned}$$

Напряжение поляризации противодействует приложенной электродвижущей силе. Следовательно,

$$I = \frac{\mathcal{E} - E_{\text{pol}}}{R} = \frac{15 - 1.5}{4.5} = 3.0 \text{ A}.$$

Время электролиза составляет

$$t = 8(3600) + 56(60) + 7 = 32167 \text{ s}.$$

Поэтому прошедший заряд равен

$$Q = It = (3.0 \text{ A})(32167 \text{ s}) = 96501 \text{ C}.$$

Используя стандартное значение постоянной Фарадея $F \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$ и предполагая стопроцентный выход по току, учитываем, что два моля электронов дают один моль водорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{96501}{2(96500)} \approx 0.500 \text{ mol}.$$

В результате синтеза аммиака получаем

$$n(\text{NH}_3) = \frac{2}{3}n(\text{H}_2) \approx \frac{1}{3} \text{ mol}.$$

Для последующих превращений справедливы стехиометрические соотношения

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HNO}_3) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2),$$

при условии количественного превращения, достаточного количества остальных реагентов и дополнительной подачи водорода для восстановления нитробензола.

Молекулярная формула анилина — $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, поэтому

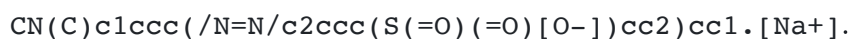
$$M(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) = 6(12) + 7(1) + 14 = 93 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом,

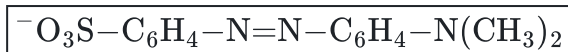
$$m(\text{D}) = \left(\frac{1}{3} \text{ mol} \right) (93 \text{ g mol}^{-1}) \approx 31 \text{ g}.$$

3. Метиловый оранжевый: название, структуры и индикаторное равновесие

Точное химическое название — **4-{[4-(диметиламино)фенил]дiazенил}бензолсульфонат натрия**, с обычной *E*-конфигурацией азогруппы:

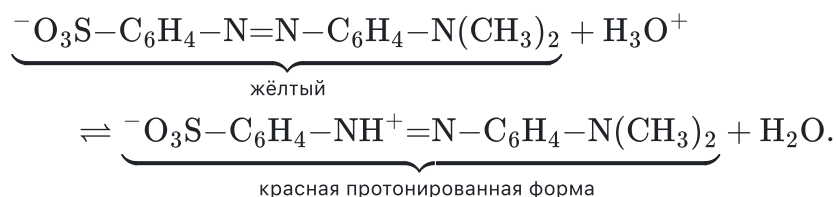


Ион натрия, Na^+ ($[\text{Na}^+]$), не участвует в реакции. Если его опустить, жёлтый анион метилового оранжевого имеет вид



со SMILES CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.

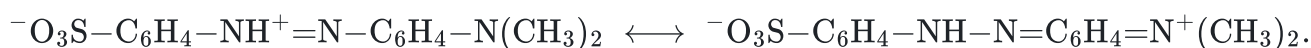
Ион гидроксония, H_3O^+ ($[OH_3^+]$), протонирует атом азота азогруппы, связанный с сульфированным кольцом:



Этот протонированный цвиттер-ион метилового оранжевого имеет следующий SMILES азоформы:

CN(C)c1ccc(/N=[NH+]/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.

Его положительный заряд делокализован. Важной альтернативной резонансной структурой является пара-хиноидная форма:



Пара-хиноидная резонансная структура протонированного метилового оранжевого имеет SMILES

C[N+](C)=C1C=CC(=NNc2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)C=C1.

Чтобы точно изобразить эту структуру, сохраните ароматичность сульфированного кольца. В другом кольце расположите атом азота, происходящий из азогруппы, у атома углерода 1, а атом азота диметиламиногруппы — у атома углерода 4. Проведите экзоциклические двойные связи от этих двух атомов углерода к соответствующим атомам азота, а внутри кольца — двойные связи между атомами углерода 2–3 и 5–6. Атом азота диметиламиногруппы несёт положительный заряд; протон остаётся на атоме азота, связанном с сульфированным кольцом.

Это резонансные структуры одной и той же протонированной частицы. В SMILES каждая структура записывается отдельно; сама эта запись не показывает делокализацию электронов между ними.

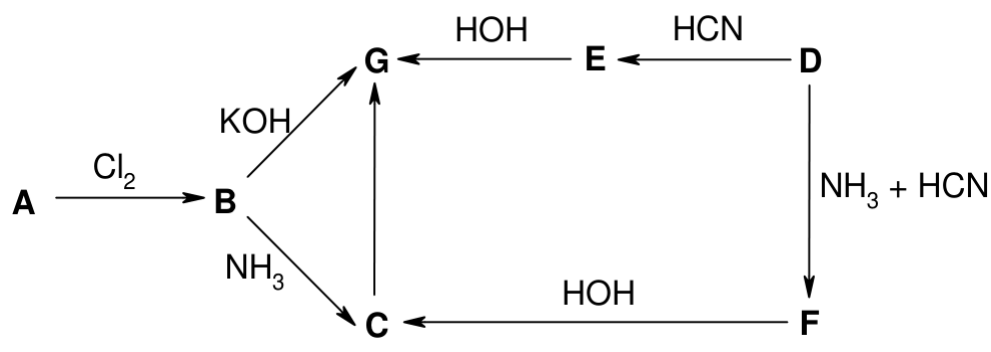
Следовательно:

- Повышение $[H_3O^+]$ способствует образованию протонированной формы и придаёт раствору **красную** окраску.
- Понижение $[H_3O^+]$ способствует образованию аниона в азоформе и придаёт раствору **жёлтую** окраску.
- При промежуточном соотношении форм наблюдается **оранжевая** переходная окраска.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Схема реакций получения вещества G

Вещество **G** можно получить несколькими способами согласно следующей схеме:



Соединение **A** содержит 48.60 масс. % углерода, 8.10 % водорода и 43.30 % кислорода. Оно реагирует со свежеприготовленным оксидом серебра(I) с образованием нерастворимой соли. Из 0.74 г соединения **A** образуется 1.81 г соли серебра(I).

Соединение **D** содержит 54.54 масс. % углерода, 9.09 % водорода и 36.37 % кислорода. Оно присоединяет NaHSO_3 с образованием соединения, содержащего 21.6 % серы.

Задания:

1. Напишите молекулярные и структурные формулы веществ **A** и **D**.
2. Напишите структурные формулы веществ **B**, **C**, **E**, **F** и **G**.
3. Классифицируйте реакции, обозначенные стрелками на схеме, и подробнее рассмотрите реакции **B** → **G** и **D** → **E**.
4. Напишите структурные формулы возможных изомеров вещества **G** и укажите тип изомерии.

Относительные атомные массы:

$A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{Ag}) = 108$; $A_r(\text{Na}) = 23$; $A_r(\text{S}) = 32$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

1. A и D:

Вещество	Название	Молекулярная формула	Сокращённая структурная формула	SMILES
A	Пропановая кислота (пропионовая кислота)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>CCC(=O)O</chem>
D	Этаналь (ацетальдегид)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>

2. Остальные соединения:

Вещество	Название	Сокращённая структурная формула	SMILES
B	2-Хлорпропановая кислота	$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$	<chem>CC(Cl)C(=O)O</chem>
C	2-Аминопропановая кислота (аланин)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	<chem>CC(N)C(=O)O</chem>

Вещество	Название	Сокращённая структурная формула	SMILES
E	2-Гидроксипропаннитрил (циангидрин ацетальдегида)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$	<chem>CC(O)C#N</chem>
F	2-Аминопропаннитрил	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$	<chem>CC(N)C#N</chem>
G	2-Гидроксипропановая кислота (молочная кислота)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>

В этих записях SMILES стереохимия не указана. В ахиральных условиях реакции хиральные продукты получаются в виде рацематов.

3. Классификация реакций:

Стрелка	Классификация
A → B	Замещение: хлорирование по атому углерода, соседнему с карбоксильной группой
B → G	Нуклеофильное замещение: замена хлора гидроксильной группой
B → C	Нуклеофильное замещение под действием аммиака; аммонолиз
C → G	Дезаминирование под действием азотистой кислоты с заменой аминогруппы гидроксильной группой
D → E	Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе; образование циангидрина
E → G	Гидролиз нитрила до карбоновой кислоты
D → F	Конденсация с последующим присоединением цианид-иона; стадия образования аминонитрила в синтезе Штреккера
F → C	Гидролиз нитрила до карбоновой кислоты

Недостающий реагент для **C → G** — азотистая кислота, HNO_2 , $\text{ON}=\text{O}$. В реакции **B → G** под действием водного раствора гидроксида калия сначала образуется соль молочной кислоты; подкисление даёт свободное вещество **G**.

4. У **G** есть два оптических изомера, являющихся энантиомерами:

Изомер	Стереохимическая запись SMILES
(<i>S</i>)-2-Гидроксипропановая кислота	<chem>C[C@H](O)C(=O)O</chem>
(<i>R</i>)-2-Гидроксипропановая кислота	<chem>C[C@@H](O)C(=O)O</chem>

Среди гидроксикарбоновых кислот **3-гидроксипропановая кислота**, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{OCCC}(=\text{O})\text{O}$, также является **структурным изомером положения** вещества **G**.

Решение

1. Определение A и D

Для **A** образец массой 100 g содержит

$$n(\text{C}) = \frac{48.60}{12} = 4.050 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{8.10}{1} = 8.10 \text{ mol}, \quad n(\text{O}) = \frac{43.30}{16} = 2.70625 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 1.4965 : 2.9931 : 1 \approx 3 : 6 : 2.$$

Таким образом, простейшая формула — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, а соответствующая ей молярная масса равна

$$3(12) + 6(1) + 2(16) = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Образование серебряной соли при взаимодействии с оксидом серебра(II) указывает на карбоновую кислоту. Формула, кратная этой простейшей формуле, $\text{C}_{3k}\text{H}_{6k}\text{O}_{2k}$, имеет всего одну степень ненасыщенности:

$$\text{DBE} = 1 + 3k - \frac{6k}{2} = 1.$$

Следовательно, соединение может содержать только одну карбоксильную группу. При образовании его серебряной соли один кислотный атом водорода в каждой молекуле замещается серебром, что увеличивает молярную массу на

$$108 - 1 = 107 \text{ g mol}^{-1}.$$

Отсюда

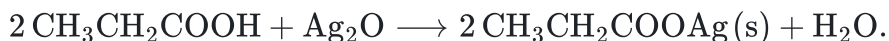
$$n(\text{A}) = \frac{(1.81 - 0.74) \text{ g}}{107 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol},$$

и

$$M(\text{A}) = \frac{0.74 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Молекулярная формула совпадает с простейшей. Карбоновая кислота с тремя атомами углерода — **пропановая кислота**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$.

Реакция образования соли:



Здесь оксид серебра(II) представлен в ионном виде записью $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^{2-}]$, пропаноат серебра — $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Ag}^+]$, а вода — O . Эти ионные записи SMILES задают состав, а не координацию в твёрдом состоянии.

Молярная масса серебряной соли равна

$$M(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}) = 36 + 5 + 32 + 108 = 181 \text{ g mol}^{-1},$$

поэтому расчётная масса соли составляет

$$0.0100 \text{ mol} \times 181 \text{ g mol}^{-1} = 1.81 \text{ g},$$

что в точности воспроизводит указанный выход.

Для **D** соответствующие количества вещества в 100 g составляют

$$\frac{54.54}{12} : \frac{9.09}{1} : \frac{36.37}{16} = 4.545 : 9.09 : 2.273125 \approx 2 : 4 : 1.$$

Таким образом, его простейшая формула — $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, а соответствующая ей молярная масса равна 44 g mol^{-1} .

Присоединение гидрогенсульфита натрия, NaHSO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})\text{O}$, указывает на карбонильное соединение. Любая формула, кратная $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, также имеет всего одну степень ненасыщенности, поэтому в молекуле имеется одна карбонильная группа и к каждой молекуле присоединяется одна формульная единица гидрогенсульфита.

Поскольку

$$M(\text{NaHSO}_3) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104 \text{ g mol}^{-1},$$

из массовой доли серы в продукте присоединения получаем

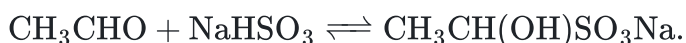
$$\frac{32}{M(\text{D}) + 104} = 0.216.$$

Следовательно,

$$M(\text{D}) = \frac{32}{0.216} - 104 = 44.1 \text{ g mol}^{-1} \approx 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом, молекулярная формула D — $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Карбонильное соединение с двумя атомами углерода должно быть альдегидом — **этаналем**, $\text{C}=\text{O}$.

Его реакция присоединения:



Продукт — **1-гидроксиэтан-1-сульфонат натрия**, $\text{C}(\text{O})\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}^+]$. Его молярная масса равна 148 g mol^{-1} , откуда

$$w(\text{S}) = \frac{32}{148} \times 100\% = 21.6\%.$$

2. Определение B, C, E, F и G

Проще всего определить G, исходя из D.

При присоединении **циановодорода**, $\text{C}\equiv\text{N}$, к этаналу гидроксильная группа и цианогруппа оказываются у бывшего карбонильного атома углерода. Следовательно, продукт E — **2-гидроксипропаннитрил**:



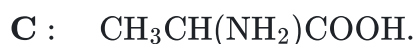
Гидролиз превращает углерод нитрильной группы в карбоксильный углерод без изменения углеродного скелета. Таким образом, G — **2-гидроксипропановая кислота**:



Чтобы получить это вещество G заменой хлора на гидроксильную группу, B должно содержать хлор при атоме углерода 2:



Замена этого хлора на аминогруппу с помощью **аммиака**, N, даёт C, **аланин**:



Наконец, этаналь реагирует с аммиаком и циановодородом с образованием соответствующего аминонитрила F:



Гидролиз его нитрильной группы даёт аланин, независимо подтверждая строение как F, так и C.

3. Уравнения реакций с расставленными коэффициентами и механизмы реакций

В приведённых ниже уравнениях органические соединения записаны в нейтральной молекулярной форме, если соль не указана явно. Для гидролиза нитрилов необходимы подходящие условия в водной кислой или щелочной среде, обычно при нагревании; состояние протонирования в ходе реакции зависит от pH.

A → B: α-хлорирование



Это замещение α-атома водорода хлором в обычных условиях α-галогенирования карбоновой кислоты. Запись SMILES для хлора — ClCl; для хлороводорода — Cl.

B → G: гидролитическое нуклеофильное замещение

Под действием водного раствора **гидроксида калия**, [K+].[OH-], нейтрализация и замещение хлора приводят к следующему результату:



Органический продукт в щелочном растворе — **лактат калия**, CC(O)C(=O)[O-].[K+]. Хлорид калия — [K+].[Cl-].

Последующее подкисление даёт свободную молочную кислоту:



Один эквивалент гидроксида нейтрализует карбоксильную группу; другой участвует в замещении. Замещение можно представить в ионном виде:



В реакции участвуют следующие ионы:

- **2-Хлорпропаноат:** CC(Cl)C(=O)[O-]
- **Гидроксид:** [OH-]
- **Лактат:** CC(O)C(=O)[O-]
- **Хлорид:** [Cl-]

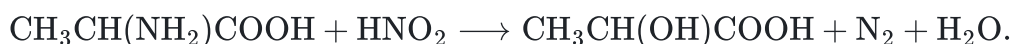
При описании реакции как прямого замещения по механизму S_N2 неподелённая электронная пара кислорода гидроксид-иона атакует α-атом углерода со стороны, противоположной хлору. Электронная пара связи углерод–хлор переходит к хлору одновременно с образованием связи углерод–кислород. Такое прямое замещение приводит к обращению конфигурации отдельного стереоцентра. Поскольку B образуется в виде рацемата в ахиральных условиях, этот путь даёт рацемическое G.

B → C: аммонолиз



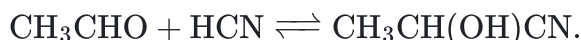
Это нуклеофильное замещение. Одна молекула аммиака служит источником аминогруппы, а другая принимает высвобождающийся протон. Запись SMILES для **хлорида аммония** — [NH4+].[Cl-].

C → G: дезаминирование под действием азотистой кислоты



Под действием **азотистой кислоты**, $\text{ON}=\text{O}$, аминогруппа заменяется гидроксильной группой с выделением **азота**, $\text{N}\equiv\text{N}$. Это и есть реагент, пропущенный у вертикальной стрелки на схеме.

D → E: образование циангидрина



Это нуклеофильное присоединение к карбонильной группе. Механизм включает две стадии.

Сначала **цианид-ион**, $[\text{C}-]\#\text{N}$, своим атомом углерода атакует электрофильный карбонильный атом углерода. Электронная пара π -связи карбонильной группы переходит к кислороду:



Промежуточный продукт — **алкоксид-ион циангидрина**, $\text{CC}([\text{O}-])\text{C}\#\text{N}$.

На второй стадии алкоксид-ион отщепляет протон от циановодорода:



Цианид-ион регенерируется. Суммарные изменения состоят в образовании связи углерод–углерод и превращении карбонильной группы в спиртовую группу.

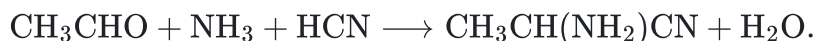
Карбонильный атом углерода первоначально имеет тригонально-плоское окружение. Атака с обеих сторон его плоскости равновероятна в ахиральной среде, поэтому два энантиомера E образуются в равных количествах. Следовательно, последующий гидролиз нитрила даёт рацемическое G.

E → G: гидролиз нитрила

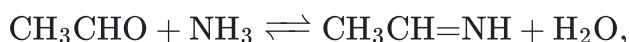


Нитрильная группа гидролизуеться через промежуточный амид до карбоксильной группы.

D → F: образование аминонитрила



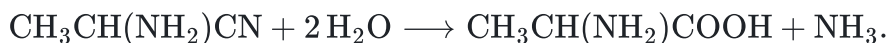
Это стадия образования аминонитрила в синтезе Штреккера. Она включает конденсацию этанала с аммиаком с последующим присоединением цианид-иона. Промежуточный продукт конденсации — **этанимин**, $\text{CC}=\text{N}$:



после чего суммарно происходит



F → C: гидролиз нитрила



Нитрильная группа превращается в карбоксильную, а аминогруппа сохраняется, в результате чего образуется аланин.

4. Изомерия G

Центральный атом углерода молочной кислоты связан с четырьмя различными группами:



Следовательно, он является стереогенным центром. Для такого порядка соединения атомов существуют ровно два стереоизомера: (*S*)-**молочная кислота**, $\text{C}[\text{C}(\text{H})](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, и (*R*)-**молочная кислота**, $\text{C}[\text{C}(\text{H})](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Они представляют собой несовместимые зеркальные отражения: **оптические изомеры, или энантиомеры**.

Их проекции Фишера можно однозначно задать следующим образом. Расположим карбоксильную группу сверху, а метильную группу снизу:

Изомер	Группа слева на горизонтали	Группа справа на горизонтали
(<i>S</i>)-Молочная кислота	ОН	Н
(<i>R</i>)-Молочная кислота	Н	ОН

В этих проекциях горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него. Порядок старшинства групп: гидроксильная > карбоксильная > метильная > водород.

В одинаковых условиях измерения энантиомеры имеют равные по величине и противоположные по знаку углы оптического вращения. Их эквимольная смесь оптически неактивна.

Если подразумеваются также структурные изомеры, то другая насыщенная гидроксикарбоновая кислота с формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ имеет следующее строение:

Название	Структура	SMILES	Отношение к G
3-Гидроксипропановая кислота	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	<chem>OSCC(=O)O</chem>	Изомер положения; ахирален

Если допустить иные сочетания функциональных групп, появляются дополнительные структурные изомеры. Примерами служат **метоксиэтановая кислота**, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$, $\text{OSCC}(=\text{O})\text{O}$, и **метил-2-гидроксиэтанат (метилгликолят)**, $\text{HOCH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{OCC}(=\text{O})\text{OC}$. Они иллюстрируют **межклассовую изомерию**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Кислотно-основные реакции 0.2 М растворов А-Н

Имеются следующие растворы с молярной концентрацией 0.2 моль/л:

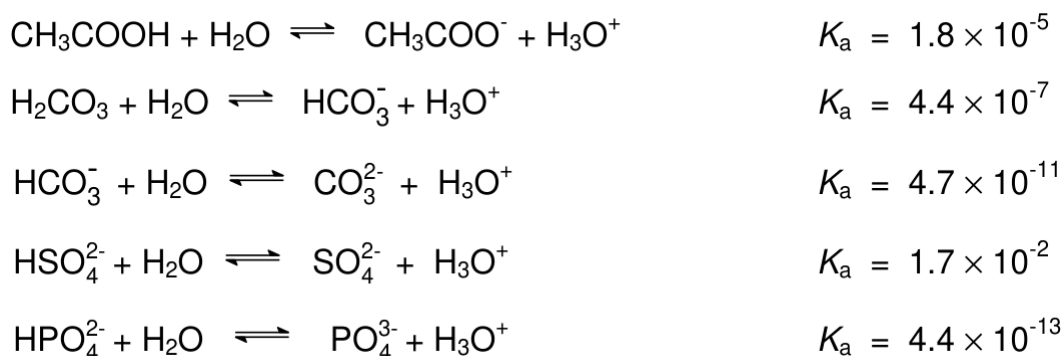
A: HCl	B: HSO_4^-	C: CH_3COOH	D: NaOH
E: CO_3^{2-}	F: CH_3COONa	G: HPO_4^{2-}	H: H_2SO_4

Задания:

1. Определите концентрацию ионов H_3O^+ в растворе **C**.
2. Определите значение pH раствора **A**.
3. Напишите уравнение химической реакции, протекающей при взаимодействии веществ **B** и **E**, и укажите сопряжённые кислотно-основные пары.
4. Сравните кислотно-основные свойства веществ **A**, **B** и **C** и определите, какое из них проявляет наиболее выраженные основные свойства. Объясните свой выбор.
5. Напишите уравнение химической реакции между веществами **B** и **G** и объясните смещение равновесия.

6. Напишите уравнение химической реакции между веществами **C** и **E** и объясните смещение равновесия.
7. Рассчитайте объём раствора **D**, необходимый для нейтрализации 20.0 см³ раствора **H**.
8. Какой объём занимал бы хлороводород, содержащийся в одном литре раствора **A**, если бы он находился в газообразном состоянии при давлении 202.65 кПа и температуре 37 °C?

Константы ионизации:



Относительные атомные массы:

$$A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{O}) = 16.$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
2. $\text{pH} = 0.70$.
3. $\text{HSO}_4^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$. Сопряжённые пары: $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.
4. Сила кислот: $A > B > C$. **C имеет наибольшее значение pH и является наименее кислым раствором; B — амфипротное вещество.** Эти утверждения разграничивают два возможных толкования выражения «наиболее выраженные основные свойства».
5. $\text{HSO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, равновесие смещено в сторону продуктов. Константа, необходимая для расчёта константы равновесия этой реакции, не дана.
6. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^-$, причём $K = 3.8 \times 10^5$, поэтому равновесие сильно смещено в сторону продуктов. При достаточном количестве кислоты дальнейшая реакция сопровождается выделением CO_2 .
7. $V_D = 40.0 \text{ cm}^3$.
8. $V \approx 2.54 \text{ dm}^3$, если считать газ идеальным.

Решение

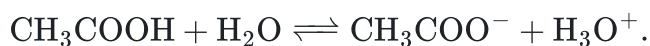
Названия химических частиц и их SMILES, используемые в ответах и расчётах, собраны ниже. SMILES отражают порядок соединения атомов и формальные заряды; они не показывают сольватацию в водном растворе, резонансную делокализацию или направление переноса протона. Точки разделяют ионные компоненты солей.

Химическая частица	Название	SMILES
HCl	Хлороводород	Cl
HSO ₄ ⁻	Гидросульфат-ион	O=S(=O)(O)[O-]
CH ₃ COOH	Уксусная кислота	CC(=O)O
NaOH	Гидроксид натрия	[Na+].[OH-]
CO ₃ ²⁻	Карбонат-ион	O=C([O-])[O-]
CH ₃ COONa	Ацетат натрия	CC(=O)[O-].[Na+]
HPO ₄ ²⁻	Гидрофосфат-ион	O=P(O)([O-])[O-]
H ₂ SO ₄	Серная кислота	O=S(=O)(O)O
H ₂ O	Вода	O
H ₃ O ⁺	Ион гидроксония	[OH3+]
Cl ⁻	Хлорид-ион	[Cl-]
CH ₃ COO ⁻	Ацетат-ион	CC(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Сульфат-ион	O=S(=O)([O-])[O-]
HCO ₃ ⁻	Гидрокарбонат-ион	O=C(O)[O-]
H ₂ CO ₃	Угловая кислота	O=C(O)O
CO ₂	Диоксид углерода	O=C=O
H ₂ PO ₄ ⁻	Дигидрофосфат-ион	O=P(O)(O)[O-]
PO ₄ ³⁻	Фосфат-ион	O=P([O-])([O-])[O-]
Na ₂ SO ₄	Сульфат натрия	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]

В расчётах используется обычное концентрационное приближение для равновесий в водных растворах.

1. Концентрация ионов гидроксония в С

Уксусная кислота диссоциирует согласно уравнению



Пусть $c_0 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ и $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Пренебрегая очень малым вкладом воды, получаем

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x.$$

Таким образом,

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x} = 1.8 \times 10^{-5}.$$

Решение квадратного уравнения даёт

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} = 1.8884 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Приближение $x \approx \sqrt{K_a c_0}$ даёт тот же результат после округления. Диссоциирует лишь 0.94% кислоты, поэтому это приближение оправданно.

2. pH раствора А

Хлороводород — сильная кислота, практически полностью ионизирующаяся в воде:



Следовательно,

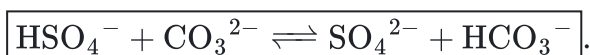
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.2 \text{ mol dm}^{-3},$$

и

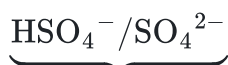
$$\text{pH} = -\log_{10}(0.2) = 0.699 \approx 0.70.$$

3. Реакция между В и Е; сопряжённые пары

Гидросульфат-ион отдаёт протон карбонат-иону:

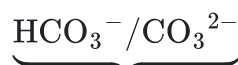


Сопряжённые кислотно-основные пары, в каждой из которых кислота записана первой:



донор протона и сопряжённое ему основание

,



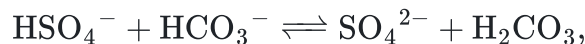
сопряжённая кислота и акцептор протона

Константа равновесия этого переноса протона равна

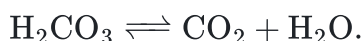
$$K = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.7 \times 10^{-2}}{4.7 \times 10^{-11}} = 3.6 \times 10^8.$$

Следовательно, равновесие реакции сильно смещено в сторону продуктов.

Если на один карбонат-ион приходится не менее двух эквивалентов гидросульфат-ионов, возможен второй перенос протона:



за которым следует

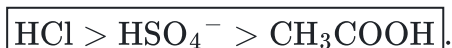


Дополнительная сопряжённая пара — $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$. При удалении диоксида углерода суммарная реакция имеет вид



4. Кисотно-основные свойства А, В и С

Их сила как кислот убывает в ряду



Хлороводород — сильная кислота. Для гидросульфат-иона $K_a = 1.7 \times 10^{-2}$, тогда как для уксусной кислоты значение значительно меньше: $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

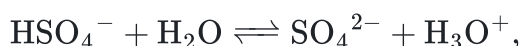
При одинаковых аналитических концентрациях приближённые значения концентрации ионов гидроксония и pH составляют:

Раствор	$[\text{H}_3\text{O}^+]$, mol dm ⁻³	pH
A	0.200	0.70
B	0.0504	1.30
C	0.00189	2.72

Для B это значение следует из уравнения $x^2/(0.2 - x) = 1.7 \times 10^{-2}$.

Таким образом, **если под «наиболее выраженными основными свойствами» понимается наибольшее значение pH среди трёх растворов, ответ — C.** Тем не менее все три раствора являются кислыми.

Есть и другое различие: **B — амфипротное вещество** согласно обычной классификации кислот и оснований в водных растворах. Оно может отдавать протон,



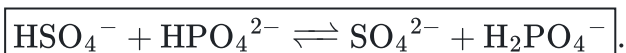
или принимать протон в достаточно кислой среде,



Следовательно, ответом будет B, если требуется определить частицу, проявляющую как кислотные, так и основные свойства. Сама по себе амфипротность не позволяет установить ряд собственной основности частиц как акцепторов протона.

5. Реакция между B и G

Гидросульфат-ион выступает донором протона, а гидрофосфат-ион — его акцептором:

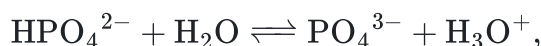


Равновесие смещено в сторону продуктов, поскольку дигидрофосфат-ион является более слабой кислотой, чем гидросульфат-ион: перенос протона приводит к образованию более слабой кислотно-основной пары.

Константа равновесия выражалась бы следующим образом:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HSO}_4^-][\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}.$$

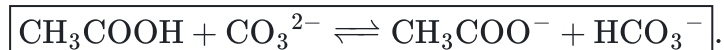
Однако $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ не дана. Приведённое значение 4.4×10^{-13} относится к равновесию



и его нельзя использовать в знаменателе для рассматриваемой реакции. Таким образом, указанное выше направление смещения равновесия определяется качественным соотношением силы кислот; численное значение константы равновесия нельзя рассчитать только по приведённой таблице.

6. Реакция между C и E

Уксусная кислота передаёт протон карбонат-иону:

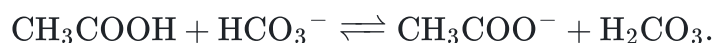


Константа равновесия этой реакции равна

$$K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.7 \times 10^{-11}} = \boxed{3.8 \times 10^5}.$$

Следовательно, равновесие сильно смещено вправо. Уксусная кислота является значительно более сильным донором протона, чем гидрокарбонат-ион.

При добавлении дополнительного количества уксусной кислоты гидрокарбонат-ион также принимает протон:



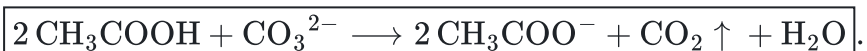
Для этой стадии

$$K = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.4 \times 10^{-7}} \approx 41,$$

поэтому её равновесие также смещено в сторону продуктов. Образование и удаление диоксида углерода способствуют дальнейшему протеканию реакции:



При двух эквивалентах кислоты на один карбонат-ион суммарная реакция имеет вид



7. Объём D, необходимый для нейтрализации H

Для полной нейтрализации требуется два моля гидроксида натрия на один моль серной кислоты:



Количество вещества серной кислоты равно

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 20.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n(\text{NaOH}) = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

и

$$V_D = \frac{8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.2 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.0400 \text{ dm}^3.$$

Таким образом,

$$\boxed{V_D = 40.0 \text{ cm}^3}.$$

Одинаковая молярная концентрация сокращается, поэтому при указанных условиях требуемый объём раствора основания ровно вдвое больше объёма раствора кислоты.

8. Объём газообразного хлороводорода

В одном литре раствора A содержится количество хлороводорода, эквивалентное

$$n(\text{HCl}) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 1 \text{ dm}^3 = 0.2 \text{ mol}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа,

$$V = \frac{nRT}{p},$$

при

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

получаем

$$V = \frac{(0.2)(8.314)(310.15)}{202.65} \text{ dm}^3 = 2.5449 \text{ dm}^3.$$

Следовательно,

$$V \approx 2.54 \text{ dm}^3,$$

или около 2.5 L.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Смесь двух кислородсодержащих органических соединений

Смесь содержит два органических соединения, **A** и **B**. Молекулы обоих соединений содержат кислород, и эти соединения смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При окислении этой смеси при охлаждении образуется единственное вещество **C**, которое присоединяет NaHSO_3 . Отношение молярной массы вещества, образующегося в реакции с NaHSO_3 , к молярной массе вещества **C** равно 2.7931.

Смесь веществ **A** и **B** сжигают в эвдиометре в присутствии стехиометрического количества воздуха (20 % O_2 и 80 % N_2 по объёму), получая смесь газов общим объёмом 5.432 dm^3 при нормальных условиях. После пропускания газовой смеси через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ её объём уменьшается на 15.46 %.

Задания:

4.1 Напишите структурные формулы веществ **A** и **B**.

4.2 Рассчитайте молярное соотношение веществ **A** и **B** в смеси.

$$A_r(\text{C}) = 12; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Na}) = 23.$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1** Подразумеваемые соединения — **A: пропан-2-ол**, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, SMILES $\text{CC}(\text{O})\text{C}$, и **B: пропан-2-он (ацетон)**, CH_3COCH_3 , SMILES $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$. Обозначения можно поменять местами.

- 4.2 При этих обозначениях

$$n(A) : n(B) \approx 1 : 4.$$

Непосредственное использование приведённого процентного значения даёт 1 : 3.94; простое соотношение 1 : 4 воспроизводит указанное процентное значение после округления.

Решение

4.1 — Определение соединений

Альдегид или кетон обычно присоединяет одну формульную единицу гидросульфита натрия, NaHSO_3 , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})\text{O}$, на каждую карбонильную группу без отщепления другой молекулы.

Принимая $A_r(\text{H}) = 1$, получаем

$$M(\text{NaHSO}_3) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104 \text{ g mol}^{-1}.$$

Для монокарбонильного соединения **C**

$$\frac{M(\text{C}) + 104}{M(\text{C})} = 2.7931,$$

откуда

$$M(\text{C}) = \frac{104}{1.7931} = 58.0001 \dots \text{ g mol}^{-1} \approx 58.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Обычные альдегиды и кетоны с такой молярной массой, которые можно рассматривать в качестве кандидатов, имеют формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$:

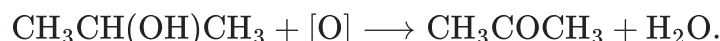
- Пропаналь, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, SMILES $\text{CCC}=\text{O}$.
- Пропан-2-он (ацетон), CH_3COCH_3 , SMILES $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$.

В обычных условиях окисления, подразумеваемых в этой задаче, альдегид подвергается дальнейшему окислению. Пропаналь образовал бы пропановую кислоту, SMILES $\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$:



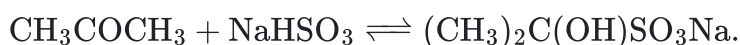
Ацетон, однако, устойчив к мягкому окислению. Таким образом, подразумеваемая смесь состоит из ацетона и вторичного спирта, который окисляется до ацетона, — пропан-2-ола.

Обозначая пропан-2-ол как **A**, а ацетон как **B**, получаем



Здесь $[\text{O}]$ обозначает эквивалент одного атома кислорода, предоставляемый неуказанным окислителем; SMILES воды — O . Исходный ацетон сохраняется, поэтому единственным органическим продуктом является **C = B**, ацетон. Эти две жидкости взаимно смешиваются во всех соотношениях.

Ацетон образует бисульфитное соединение присоединения:



Продукт — **2-гидроксипропан-2-сульфонат натрия**, SMILES CC(C)(O)S(=O)(=O)[O-].[Na+].

Его формула — $\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_4\text{S}$, и

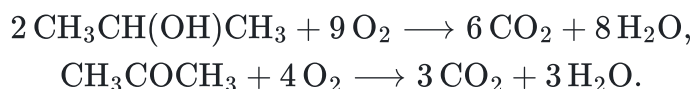
$$M = 3(12) + 7 + 23 + 4(16) + 32 = 162 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это подтверждает указанное отношение:

$$\frac{162}{58} = 2.793103\dots \approx 2.7931.$$

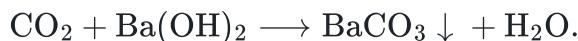
4.2 — Молярное соотношение

Уравнения горения с расставленными коэффициентами имеют вид



Рассматриваемые газы — кислород, SMILES O=O; азот, SMILES N\#N; и углекислый газ, SMILES O=C=O. Считая, что приведённые объёмы газов при нормальных условиях относятся к сухим газам, исключаем воду, образующуюся при горении. Поскольку воздух взят в стехиометрическом количестве, кислорода не остаётся: измеряемые газы — углекислый газ и азот.

Гидроксид бария поглощает углекислый газ:



SMILES формульной единицы гидроксида бария — [Ba+2].[OH-].[OH-]; SMILES формульной единицы карбоната бария — [Ba+2].[O-]C(=O)[O-].

Следовательно,

$$\begin{aligned} V(\text{CO}_2) &= 0.1546(5.432) = 0.8397872 \text{ dm}^3 \approx 0.8398 \text{ dm}^3, \\ V(\text{N}_2) &= 5.432 - 0.8397872 \approx 4.592 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Пусть $x = n(A)$ и $y = n(B)$, причём обе величины выражены в молях. Из уравнений горения следует

$$n(\text{CO}_2) = 3x + 3y, \quad n(\text{O}_2) = \frac{9}{2}x + 4y.$$

В воздухе на один моль кислорода приходится четыре моля азота, поэтому

$$n(\text{N}_2) = 4 \left(\frac{9}{2}x + 4y \right) = 18x + 16y.$$

При одинаковых температуре и давлении объёмные доли газов равны их молярным долям. Поэтому

$$0.1546 = \frac{3x + 3y}{(3x + 3y) + (18x + 16y)} = \frac{3(x + y)}{21x + 19y}.$$

Преобразуя, получаем

$$\begin{aligned} 3.2466x + 2.9374y &= 3x + 3y, \\ 0.2466x &= 0.0626y, \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\frac{y}{x} = \frac{0.2466}{0.0626} = 3.9393\dots$$

Таким образом, приведённые числовые данные дают $n(A) : n(B) = 1 : 3.94$. Для проверки подразумеваемого простого соотношения $1 : 4$ получаем

$$\frac{V(\text{CO}_2)}{V_{\text{общий}}} = \frac{3(1 + 4)}{21 + 19(4)} = \frac{15}{97},$$

что соответствует

$$15.4639 \dots \% = 15.46\% \quad \text{после округления.}$$

При указанном общем объёме это даёт

$$V(\text{CO}_2) = \frac{15}{97}(5.432) = 0.840 \text{ dm}^3,$$

что согласуется с данными о поглощении. Следовательно,

$$n(\text{пропан-2-ол}) : n(\text{ацетон}) \approx 1 : 4.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Смесь двух металлов: гидриды, гидроксиды и осадок

Смесь двух металлов, находящихся в разных группах периодической таблицы Менделеева, при нагревании прореагировала с 56 см^3 водорода (объём измерен при нормальных условиях) с образованием двух ионных соединений. Эти соединения ввели в реакцию с 270 мг воды, однако прореагировала лишь треть воды. Образовался щелочной раствор с массовой долей гидроксидов 30% , и одновременно выпал осадок, масса которого составляла 59.05% общей массы продуктов реакции. После фильтрования осадок нагрели, и его масса уменьшилась на 27 мг .

При добавлении к щелочному раствору стехиометрического количества карбоната аммония образовался малорастворимый осадок, одновременно выделился аммиак, а массовая доля гидроксидов в растворе уменьшилась до 16.81% .

Задание:

5.1 Определите металлы в исходной смеси и их массы.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 5.1** Предполагаемый состав смеси: **натрий, Na: приблизительно 23 mg , и кальций, Ca: приблизительно 80 mg .**

Решение

5.1

Используем общепринятое значение молярного объёма при нормальных условиях $22\,400 \text{ см}^3 \text{ mol}^{-1}$ и округлённые молярные массы.

Образование ионных гидридов позволяет предположить, что речь идёт о щелочном металле A и щёлочноземельном металле B , образующих AH и BH_2 . При их гидролизе образуются соответствующие гидроксиды и водород.

Количество водорода, израсходованного на образование гидридов, равно

$$n(H_2) = \frac{56}{22\,400} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Таким образом, гидриды содержат 5.00 mmol гидридного водорода. На каждый моль гидридного водорода при гидролизе расходуется один моль воды, что согласуется с соотношениями

$$m(H_2O)_{\text{reacted}} = \frac{270}{3} = 90 \text{ mg}, \quad n(H_2O)_{\text{reacted}} = \frac{90}{18} = 5.00 \text{ mmol}.$$

Следовательно, масса непрореагировавшей воды составляет

$$270 - 90 = 180 \text{ mg}.$$

Образовавшиеся гидроксиды содержат в общей сложности 5.00 mmol гидроксидных групп.

Определение гидроксида, выпавшего в осадок.

Пусть S — масса растворённых гидроксидов. В исходном растворе массовая доля гидроксидов равна 30%:

$$\frac{S}{S + 180} = 0.30, \quad S = 77.14 \text{ mg} \simeq 77 \text{ mg}.$$

Будем понимать указанные 59.05% как долю осадка в **суммарной массе образовавшихся гидроксидов**. Если его масса равна P , то

$$\frac{P}{P + S} = 0.5905, \quad P = \frac{0.5905}{0.4095}(77.14) = 111.24 \text{ mg}.$$

При нагревании до превращения в оксид гидроксид щёлочноземельного металла теряет один моль воды на каждый моль гидроксида. Следовательно,

$$n(B(OH)_2)_{\text{precipitated}} = \frac{27 \text{ mg}}{18 \text{ mg mmol}^{-1}} = 1.50 \text{ mmol}.$$

Его рассчитанная молярная масса равна

$$M(B(OH)_2) = \frac{111.24 \text{ mg}}{1.50 \text{ mmol}} = 74.16 \text{ g mol}^{-1},$$

поэтому

$$M(B) \simeq 74.16 - 2(17) = 40.16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это позволяет установить, что металл — **кальций**. Реакция термического разложения:



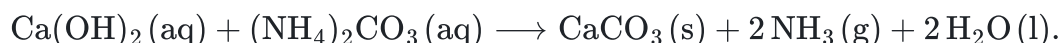
Осадок содержит $2(1.50) = 3.00 \text{ mmol}$ гидроксидных групп, а в растворе остаётся 2.00 mmol .

Определение щелочного металла в растворе и количеств веществ.

Обозначим количества растворённых веществ как $x \text{ mmol}$ $Ca(OH)_2$ и $y \text{ mmol}$ AOH . Тогда

$$y + 2x = 2.00.$$

Будем считать, что карбонат добавляют в стехиометрическом количестве по отношению к растворённому кальцию:



Для $x \text{ mmol}$ гидроксида кальция при этом из раствора удаляется приблизительно $74x \text{ mg}$ гидроксида и образуется $36x \text{ mg}$ воды. Оставшийся гидроксид — AOH .

Используя $S \simeq 77 \text{ mg}$, из конечной массовой доли получаем

$$\frac{77 - 74x}{180 + 36x + 77 - 74x} \simeq 0.1681.$$

Следовательно,

$$x \simeq 0.500, \quad y = 2.00 - 2x \simeq 1.00.$$

Масса оставшегося гидроксида щелочного металла равна

$$m(\text{AOH}) \simeq 77 - 74(0.500) = 40.0 \text{ mg}.$$

Отсюда

$$M(\text{AOH}) \simeq \frac{40.0 \text{ mg}}{1.00 \text{ mmol}} = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

и

$$M(A) \simeq 40.0 - 17.0 = 23.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом, A — **натрий**.

Следовательно, исходные количества металлов составляют

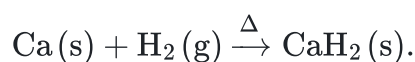
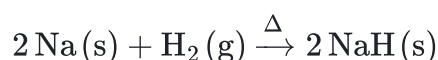
$$n(\text{Na}) \simeq 1.00 \text{ mmol}, \quad n(\text{Ca}) \simeq 1.50 + 0.500 = 2.00 \text{ mmol}.$$

Их массы равны

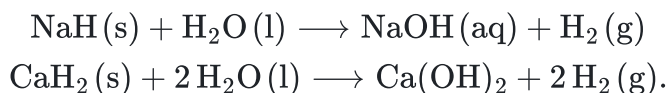
$$\boxed{m(\text{Na}) \simeq 23 \text{ mg}}, \quad \boxed{m(\text{Ca}) \simeq 80 \text{ mg}}.$$

Уравнения реакций и численные проверки.

Образование гидридов:



Гидролиз:



Для найденных количеств металлов расходуется

$$n(\text{H}_2) = \frac{1.00}{2} + 2.00 = 2.50 \text{ mmol},$$

что соответствует 56 cm^3 , и

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 + 2(2.00) = 5.00 \text{ mmol} = 90 \text{ mg}.$$

Первый фильтрат содержит приблизительно 40 mg гидроксида натрия, 37 mg гидроксида кальция и 180 mg воды:

$$w_{\text{hydroxides}} = \frac{40 + 37}{40 + 37 + 180} \times 100\% = 29.96\% \simeq 30\%.$$

Осадок гидроксида кальция в количестве 1.50 mmol имеет массу приблизительно 111 mg и при нагревании теряет 27 mg воды.

При осаждении карбоната из раствора удаляется гидроксид кальция и образуется 18 mg воды. Поэтому конечный раствор содержит 40 mg гидроксида натрия и 198 mg воды:

$$w_{\text{hydroxides,final}} = \frac{40}{40 + 198} \times 100\% = 16.8067\% \simeq 16.81\%.$$

Для рассмотренных выше молекулярных и ионных веществ ниже приведены записи SMILES. Для ионных соединений эти записи указывают составляющие их ионы, а не кристаллическую решётку или гидратацию в водном растворе.

Вещество	Формула	SMILES
Водород	H ₂	[H][H]
Вода	H ₂ O	O
Гидрид натрия	NaH	[Na+].[H-]
Гидрид кальция	CaH ₂	[Ca+2].[H-].[H-]
Гидроксид натрия	NaOH	[Na+].[OH-]
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	[Ca+2].[OH-].[OH-]
Оксид кальция	CaO	[Ca+2].[O-2]
Карбонат аммония	(NH ₄) ₂ CO ₃	[NH4+].[NH4+].[O-]C(=O)[O-]
Карбонат кальция	CaCO ₃	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Аммиак	NH ₃	N

Решение проверено по официальному решению.