

IChO 1982

Теоретические задачи и решения · Стокгольм, Швеция · 7 теоретических задач с полными решениями

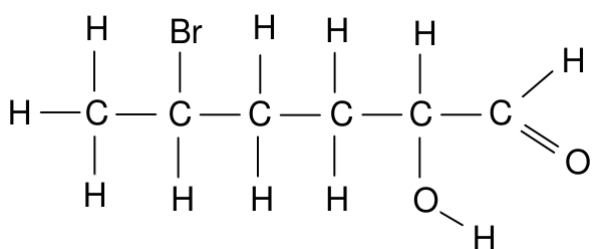
eulersolve.org/icho/1982/

Задача 1: Десять коротких вопросов А-К (преимущественно с выбором ответа)

А. Название соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ по номенклатуре ИЮПАК:

- а) гексааммиак-дихлор кобальта(II),
- б) гексааммиак-дихлорид кобальта(II),
- в) хлорид гексаамминкобальта(II).
- г) гексаамминдихлорокобальт(II)
- д) хлорид кобальта(II) — гексааммиак

В. Название соединения



по номенклатуре ИЮПАК:

- а) 5-бром-1-гексановая кислота
- б) 5-бром-2-гидрокси-1-гексаналь
- в) 2-бром-5-гидрокси-6-гексаналь
- г) 2-бром-2-гидрокси-1-гексаналь
- д) 5-бром-2-гидрокси-1-гексанон

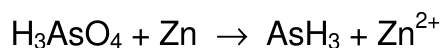
С. Какая из следующих кислотно-основных пар наиболее подходит для поддержания постоянного значения pH, равного 9, в водном растворе?

- а) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$
- б) $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$
- в) $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$
- г) $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$
- д) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HC}_2\text{O}_4^-$

Д. Одно из следующих утверждений не может быть верным. Укажите, какое именно.

- a) Растворимое в воде твёрдое вещество содержит Mg^{2+} , Cr^{3+} и Br^- .
 b) Твёрдое вещество, растворимое в растворе гидроксида натрия, содержит Al^{3+} , K^+ и SO_4^{2-} .
 c) Твёрдое вещество, растворимое в водном растворе аммиака, содержит Ag^+ , Cu^{2+} и Cl^- .
 d) Твёрдое вещество, растворимое в азотной кислоте, содержит Ba^{2+} , Fe^{2+} и CO_3^{2-} .
 e) Раствор с нейтральной реакцией на лакмус содержит Na^+ , Ca^{2+} и PO_4^{3-} .

E. Дополните следующее уравнение:



Реакция проводится в кислом растворе. Впишите недостающие частицы и расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

F. Укажите степень протолиза уксусной кислоты при концентрации 0.25 mol dm^{-3} .

$$K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}.$$

- a) 0.021 %; b) 0.21 %; c) 0.84 %; d) 1.3 %; e) 8.4 %

G. Раствор объёмом 1.00 dm^3 насыщен иодидом свинца PbI_2 . Концентрация иодид-ионов составляет 2.7 mol dm^{-3} . Определите произведение растворимости PbI_2 .

- a) 3.6×10^{-6} ; b) 2.0×10^{-8} ; c) 9.8×10^{-9} ; d) 2.5×10^{-9} ; e) 4.9×10^{-9} .

H. Даны следующие стандартные энтальпии образования:

Соединение	ΔH^0
Уксусная кислота	$-0.50 \text{ MJ mol}^{-1}$
Диоксид углерода	$-0.40 \text{ MJ mol}^{-1}$
Вода	$-0.30 \text{ MJ mol}^{-1}$

ΔH^0 сгорания уксусной кислоты равна:

- a) 0.90 MJ mol^{-1} ; b) $-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$; c) $-0.20 \text{ MJ mol}^{-1}$;
 d) -2.1 MJ mol^{-1} ; e) 0.20 MJ mol^{-1}

I. В пустой сосуд вводят $\text{COCl}_2(\text{g})$ под давлением a . Он диссоциирует, и при постоянной температуре устанавливается следующее равновесие:



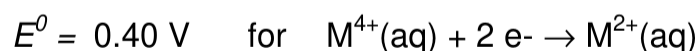
Если x обозначает парциальное давление $\text{CO}_2(\text{g})$ при равновесии, каково выражение для константы равновесия?

- a) $\frac{4x^3}{(a-2x)^2} = K_p$
 b) $\frac{2x^4}{(a-2x)^2} = K_p$
 c) $\frac{2x^3}{(a-x)^2} = K_p$

$$d) \frac{4x^3}{(a-x)^2} = K_p$$

$$e) \frac{x^3}{(a-3x)^2} = K_p$$

К. Для металла М известны следующие окислительно-восстановительные данные:



Тогда E^0 для $M^{4+}(aq) + 3 e^- \rightarrow M^+(aq)$ равен:

a) -0.20 V b) -1.00 V c) 1.00 V d) 0.07 V e) -0.07 V

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **A. c)** Хлорид гексаамминкобальта(II), $[NH_3] \rightarrow [Co+2] (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) \cdot [Cl-] \cdot [Cl-]$.
- **B. b)** 5-Бром-2-гидроксигексаль, $CC(Br)CCC(O)C=O$; стереохимия не указана.
- **C. b)** Ион аммония $[NH_4^+]$ / аммиак N.
- **D. e)** Утверждение о растворе с нейтральной реакцией на лакмус.
- **E.** $H_3AsO_4 + 4 Zn + 8 H^+ \rightarrow AsH_3 + 4 Zn^{2+} + 4 H_2O$.
- **F. c)** $\alpha = 0.84\%$.
- **G.** При концентрации, указанной в условии, произведение концентраций равно $9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$, что **не соответствует ни одному** из вариантов. Если подразумевалась концентрация иодид-ионов $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, ответ — **c)**, $9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$.
- **H. b)** $\Delta_c H^\circ = -0.90 \text{ MJ mol}^{-1}$.
- **I. a)** $K_p = \frac{4x^3}{(a-2x)^2}$, при использовании принятой в вариантах ответа формы записи через давления.
- **K. d)** $E^\circ = +0.07 \text{ V}$.

Решение

Записи SMILES для солей указывают их ионные компоненты, а не кристаллические решётки. В записях SMILES для координационных комплексов используется расширение для обозначения донорно-акцепторных связей со стрелками, направленными от лиганда к металлу.

А. Номенклатура координационных соединений

Наличие двух хлоридных противоионов, хлорид-ионов $[Cl^-]$, требует, чтобы комплексный катион имел заряд $+2$. Каждый аммиачный лиганд, аммиак N , нейтрален, поэтому степень окисления кобальта равна $+2$:

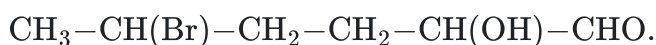
$$z_{Co} + 6(0) + 2(-1) = 0 \implies z_{Co} = +2.$$

Координированный аммиак обозначается в названии как **аммин**. Шесть таких лигандов дают **гексааммин**; далее следуют название металла и степень окисления, а противоион называется последним. Таким образом, название — **хлорид гексаамминкобальта(II)**, вариант **с**.

Шесть донорных атомов азота образуют октаэдрическую координационную сферу. Хлорид-ионы находятся вне этой сферы; сама запись SMILES не задаёт её октаэдрическую геометрию.

В. Органическая номенклатура

Структура имеет вид



Альдегидная группа имеет приоритет перед спиртовой группой и определяет суффикс **-аль**. Её атом углерода получает номер 1. Поэтому цепь из шести атомов углерода нумеруется следующим образом:

- C1: альдегидный атом углерода;
- C2: гидроксильный заместитель;
- C5: бромзаместитель.

Приставки записываются в алфавитном порядке, что даёт название **5-бром-2-гидроксигексаль**, $CC(Br)CCC(O)C=O$.

Это соответствует варианту **b**, в формулировке которого присутствует избыточный локант альдегидной группы «1». И C2, и C5 являются стереогенными центрами, но на рисунке не указана конфигурация ни одного из них; следовательно, в SMILES не должно быть стереохимических обозначений.

С. Выбор буферной системы

Для слабой кислоты и сопряжённого с ней основания

$$pH = pK_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{сопряжённое основание}]}{[\text{кислота}]} \right).$$

Буферная система наиболее эффективна, когда обе формы присутствуют в значительных количествах, что достигается вблизи $pH = pK_a$.

Из перечисленных пар у пары **ион аммония/аммиак** значение pK_a кислоты ближе всего к pH 9. Аммиак связывает добавленную кислоту, а ион аммония — добавленное основание. Поэтому лучший выбор — **b**.

Д. Совместимость указанных ионов

Предполагаемый ответ — **e**, при обычном для качественного анализа допущении, что названные ионы присутствуют в существенных концентрациях.

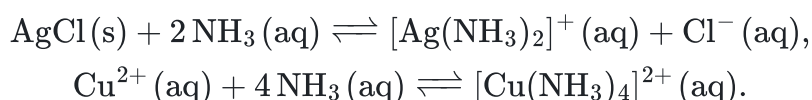
Остальные утверждения химически возможны:

- **a)** Ионы магния(II) $[Mg^{+2}]$, хрома(III) $[Cr^{+3}]$ и бромид-ионы $[Br^-]$ могут входить в состав растворимых в воде бромидов.
- **b)** Ионы алюминия(III) $[Al^{+3}]$, калия $[K^+]$ и сульфат-ионы $[O^-]S(=O)(=O)[O^-]$ могут совместно входить в состав сульфатной соли. В избытке гидроксид-ионов, гидроксид $[OH^-]$, алюминий образует растворимый тетрагидроксоалюминат(III), $O[Al-](O)(O)O$:



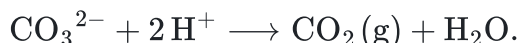
Алюминат-ион имеет тетраэдрическое координационное окружение.

- **c)** Ионы серебра(I) $[Ag^+]$ и меди(II) $[Cu^{+2}]$ образуют растворимые аммиачные комплексы в избытке аммиака:



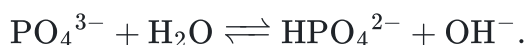
Эти комплексы — диамминсеребро(I), $[NH_3]^- \rightarrow [Ag^+] <- [NH_3]$, и тетраамминмедь(II), $[NH_3]^- \rightarrow [Cu^{+2}] (<- [NH_3]) (<- [NH_3]) <- [NH_3]$. Комплекс серебра имеет линейное строение. В комплексе меди в водном растворе четыре донорных атома аммиачных лигандов занимают экваториальные положения, образуя приблизительно квадрат, а лиганды воды дополняют координационную сферу; эти молекулы воды опущены в сокращённой формуле и записи SMILES.

- **d)** Карбонаты бария(II) $[Ba^{+2}]$ и железа(II) $[Fe^{+2}]$ растворяются в кислоте, поскольку карбонат-ион, $[O^-]C(=O)[O^-]$, протонируется:

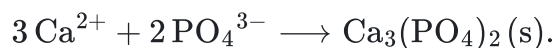


Здесь ион водорода обозначается $[H^+]$, диоксид углерода — $O=C=O$, а вода — O . Азотная кислота, $O=[N^+]([O^-])O$, может также окислять железо(II), но это не противоречит ни составу исходного твёрдого вещества, ни его растворению.

В случае **e** ион натрия $[Na^+]$ является ионом-наблюдателем, но ортофосфат-ион, $[O^-]P(=O)([O^-]) [O^-]$, гидролизуетсся с образованием гидроксид-ионов:



Гидрофосфат-ион имеет запись $OP(=O)([O^-]) [O^-]$. Поэтому существенное содержание ортофосфат-ионов делает раствор щелочным. Кроме того, кальций(II), $[Ca^{+2}]$, осаждает фосфат:

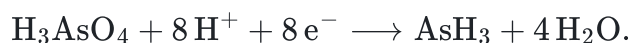


Эти свойства противоречат предположению о нейтральном растворе, содержащем существенные количества как ионов кальция, так и ортофосфат-ионов.

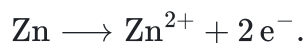
Е. Расстановка коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции в кислом растворе

Мышьяксодержащие частицы — мышьяковая кислота, $O=[As](O)(O)O$, и арсин, $[AsH_3]$.

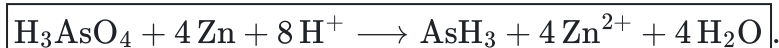
Мышьяк переходит из степени окисления $+5$ в H_3AsO_4 в степень окисления -3 в AsH_3 , принимая восемь электронов. Уравнивание кислорода с помощью воды и водорода с помощью ионов водорода даёт



Цинк окисляется до цинка(II), $[\text{Zn}^{+2}]$:



Умножим это уравнение полуреакции окисления на четыре и сложим:



В обеих частях содержится по одному атому мышьяка, четыре атома цинка, четыре атома кислорода и одиннадцать атомов водорода. Суммарный заряд обеих частей равен $+8$.

F. Степень протолиза уксусной кислоты

Уксусная кислота, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, диссоциирует на ацетат-ионы, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, и ионы водорода:



Пусть $c_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$, а x — концентрация диссоциировавшей кислоты. Пренебрегая вкладом воды в концентрацию ионов водорода, получаем

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

Используя обычное выражение через концентрации, получаем

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Решение квадратного уравнения даёт

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} = 2.1123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Таким образом, доля диссоциировавшей кислоты равна

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{2.1123 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.0084494,$$

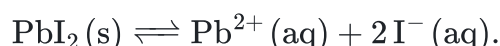
а в процентах

$$\boxed{100\alpha = 0.84494\% \approx 0.84\%}.$$

Следовательно, ответ — **с**.

G. Произведение растворимости иодида свинца

Иодид свинца(II), ионная запись SMILES $[\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{I}^-]$, растворяется согласно уравнению



Образующиеся ионы — свинец(II), $[\text{Pb}^{+2}]$, и иодид, $[\text{I}^-]$. Если предположить, что растворение является их единственным источником,

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{I}^-]}{2}.$$

Следовательно, концентрационное произведение растворимости равно

$$K_{\text{sp},c} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = \frac{[\text{I}^{-}]^3}{2}.$$

При использовании концентрации, фактически указанной в условии, 2.7 mol dm^{-3} ,

$$K_{\text{sp},c} = \frac{(2.7)^3}{2} = 9.8415 \approx \boxed{9.8 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

Ни один вариант не подходит.

Если подразумевалась концентрация $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, то

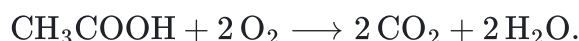
$$K_{\text{sp},c} = \frac{(2.7 \times 10^{-3})^3}{2} = \boxed{9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}},$$

что соответствует варианту **с**.

Указанный объём раствора не нужен, поскольку концентрация ионов уже дана. В этих расчётах используется произведение концентраций, подразумеваемое в вопросе; в термодинамическом произведении растворимости вместо них использовались бы активности.

Н. Энтальпия сгорания

Полное сгорание уксусной кислоты описывается уравнением



Участвующие вещества — уксусная кислота $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, кислород $\text{O}=\text{O}$, диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и вода O .

По закону Гесса,

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta_f H^\circ.$$

Стандартная энтальпия образования простого вещества кислорода в его стандартном состоянии равна нулю. Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ &= 2(-0.40) + 2(-0.30) - [-0.50 + 2(0)] \\ &= \boxed{-0.90 \text{ MJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Это значение относится к одному молю сгоревшей уксусной кислоты и соответствует варианту **б**.

I. Выражение для константы равновесия

Реакция имеет вид



Молекулярные вещества — фосген (дихлорид карбонила), $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$; диоксид углерода, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; и хлор, ClCl . Графит — немолекулярное твёрдое вещество, решётку которого нельзя представить одной молекулярной записью SMILES.

В сосуде постоянного объёма при постоянной температуре изменения парциальных давлений соответствуют стехиометрическим изменениям количеств веществ. Поскольку равновесное давление диоксида углерода равно x ,

Газ	Начальное парциальное давление	Изменение	Равновесное парциальное давление
COCl_2	a	$-2x$	$a - 2x$
CO_2	0	$+x$	x
Cl_2	0	$+2x$	$2x$

Активность чистого графита равна единице, и он не входит в выражение через давления. Таким образом, в форме, принятой в вариантах ответа,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}(p_{\text{Cl}_2})^2}{(p_{\text{COCl}_2})^2} = \frac{x(2x)^2}{(a - 2x)^2}.$$

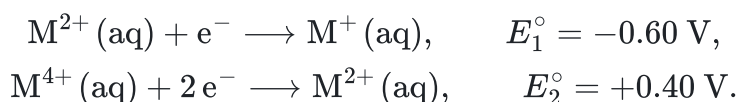
Следовательно,

$$K_p = \frac{4x^3}{(a - 2x)^2},$$

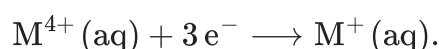
что соответствует варианту **a**.

К. Объединение стандартных потенциалов восстановления

Даны следующие полуреакции восстановления:



Их сложение даёт



Потенциалы нельзя складывать непосредственно. Аддитивными величинами являются стандартные изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Следовательно,

$$-3FE^\circ = -F(-0.60 \text{ V}) - 2F(0.40 \text{ V}),$$

откуда

$$E^\circ = \frac{1(-0.60) + 2(0.40)}{3} \text{ V} = +0.0667 \text{ V}.$$

Таким образом,

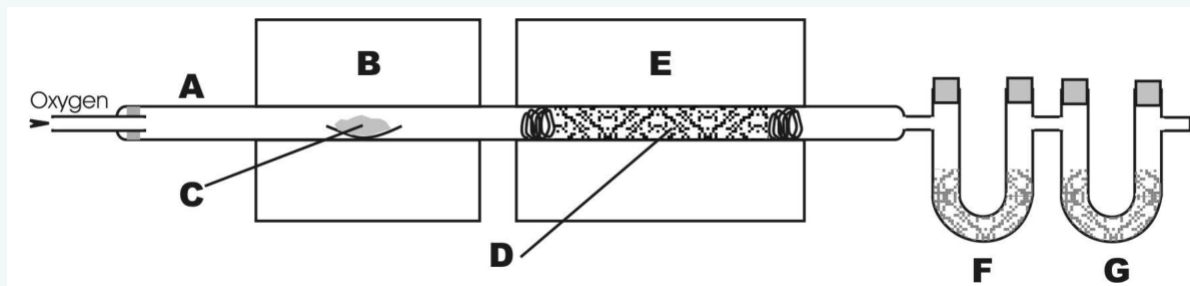
$$E^\circ \approx +0.07 \text{ V},$$

что даёт вариант **d**.

Поскольку металл не указан, нельзя задать SMILES с обозначением конкретного элемента. Обобщённые обозначения заряженного атома для ионов металла(IV), металла(II) и металла(I) — соответственно [*+4], [*+2] и [*+]; они кодируют только неопределённый атом и его заряд.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 2: Анализ сжиганием по Либиху и идентификация органической жидкости С



Количественный анализ на углерод и водород первоначально проводили с использованием метода и прибора (см. рисунок), разработанных в 1831 году знаменитым химиком Юстусом Либихом. Тщательно взвешенную навеску органического соединения (С) помещают в трубку для сжигания (А) и испаряют, нагревая в печи (В). Пары потоком кислорода переносятся через нагретый слой оксида меди (D) и через другую печь (Е), что обеспечивает количественное окисление углерода и водорода до диоксида углерода и воды. Водяной пар поглощается во взвешенной трубке (F), содержащей перхлорат магния, а диоксид углерода — в другой взвешенной трубке (G), содержащей асбест, пропитанный гидроксидом натрия.

Образец чистой жидкости, содержащей только углерод, водород и кислород, помещают в платиновую лодочку массой 0.57148 г, которая при повторном взвешивании имеет массу 0.61227 г. Образец сжигают, а предварительно взвешенные поглотительные трубки взвешивают повторно. Масса трубки для поглощения воды увеличилась с 6.47002 г до 6.50359 г, а масса трубки для поглощения диоксида углерода — с 5.46311 г до 5.54466 г.

2.1 Рассчитайте массовый состав соединения.

2.2 Укажите простейшую формулу соединения.

Для оценки молярной массы соединения 1.0045 г вещества перевели в газообразное состояние. Объем, измеренный при температуре 350 К и давлении 35.0 кПа, составил 0.95 дм³.

2.3 Укажите молярную массу и молекулярную формулу соединения.

2.4 Изобразите возможные структуры, соответствующие молекулярной формуле, исключая циклические структуры, стереоизомеры, пероксиды и ненасыщенные соединения. Существует около 15 вариантов. Приведите 10 из них.

При нагревании соединения с раствором гидроксида натрия образуются два продукта. Фракционной перегонкой реакционной смеси получают одно из веществ. Другое вещество очищают перегонкой после подкисления; оно оказывается кислотой.

2.5 Какие структуры возможны для соединения С?

0.1005 г кислоты растворяют в воде и титруют раствором гидроксида натрия с концентрацией 0.1000 моль дм⁻³. Индикатор изменяет окраску при добавлении 16.75 см³ раствора гидроксида.

2.6 Какое вещество представляло собой исходное соединение C?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** Углерод **54.56%**, водород **9.21%**, кислород **36.23%** по массе.
- **2.2:** Простейшая формула: C_2H_4O .
- **2.3:** Молярная масса: 88 g mol^{-1} ; молекулярная формула: $C_4H_8O_2$.
- **2.4:** Ниже приведены десять допустимых структурных формул. Стереохимия не указана, поскольку стереоизомеры не учитываются при подсчёте.

Название	Сокращённая структурная формула	SMILES
Бутановая кислота	$CH_3CH_2CH_2C(=O)OH$	<chem>CCCC(=O)O</chem>
2-Метилпропановая кислота	$(CH_3)_2CHC(=O)OH$	<chem>CC(C)C(=O)O</chem>
Метилпропаноат	$CH_3CH_2C(=O)OCH_3$	<chem>CCC(=O)OC</chem>
Этилэтанوات	$CH_3C(=O)OCH_2CH_3$	<chem>CC(=O)OCC</chem>
Пропилметаноат	$HC(=O)OCH_2CH_2CH_3$	<chem>CCCOC=O</chem>
Пропан-2-илметаноат	$HC(=O)OCH(CH_3)_2$	<chem>CC(C)OC=O</chem>
2-Гидроксипутаналь	$CH_3CH_2CH(OH)CHO$	<chem>CCC(O)C=O</chem>
3-Гидроксипутаналь	$CH_3CH(OH)CH_2CHO$	<chem>CC(O)CC=O</chem>
1-Гидроксипутан-2-он	$HOCH_2C(=O)CH_2CH_3$	<chem>CCC(=O)CO</chem>
3-Гидроксипутан-2-он	$CH_3C(=O)CH(OH)CH_3$	<chem>CC(=O)C(O)C</chem>

- **2.5:** Четыре возможных сложных эфира: **метилпропаноат** CCC(=O)OC, **этилэтанوات** CC(=O)OCC, **пропилметаноат** CCCOC=O и **пропан-2-илметаноат** CC(C)OC=O.
- **2.6:** Исходное вещество — **этилэтанوات (этилацетат)**, $CH_3COOCH_2CH_3$, SMILES CC(=O)OCC.

Решение

2.1 — Массовый состав

Масса навески равна

$$m_{\text{навески}} = 0.61227 - 0.57148 = 0.04079 \text{ g.}$$

Приросты масс поглотителей дают массы воды O и диоксида углерода $O=C=O$:

$$m(H_2O) = 6.50359 - 6.47002 = 0.03357 \text{ g,}$$

$$m(CO_2) = 5.54466 - 5.46311 = 0.08155 \text{ g.}$$

Используя молярные массы атомов углерода, водорода и кислорода, равные соответственно 12.01, 1.008 и 16.00 g mol^{-1} , получаем

$$m(C) = m(CO_2) \frac{12.01}{44.01} = 0.0222544 \text{ g,}$$

$$m(\text{H}) = m(\text{H}_2\text{O}) \frac{2(1.008)}{18.016} = 0.00375650 \text{ g.}$$

Поскольку соединение содержит только углерод, водород и кислород, массу кислорода находят по разности:

$$m(\text{O}) = 0.04079 - 0.0222544 - 0.00375650 = 0.0147791 \text{ g.}$$

Следовательно,

$w(\text{C}) = \frac{0.0222544}{0.04079} \times 100\% = 54.56\%,$ $w(\text{H}) = \frac{0.00375650}{0.04079} \times 100\% = 9.21\%,$ $w(\text{O}) = \frac{0.0147791}{0.04079} \times 100\% = 36.23\%.$

2.2 — Простейшая формула

Количества вещества атомов в навеске равны

$$n(\text{C}) = \frac{0.0222544}{12.01} = 1.85299 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.00375650}{1.008} = 3.72669 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.0147791}{16.00} = 9.23695 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Разделив на наименьшее количество вещества, получаем

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 2.006 : 4.035 : 1 \approx 2 : 4 : 1.$$

Таким образом, простейшая формула имеет вид



2.3 — Молярная масса и молекулярная формула

Считая пар идеальным газом, получаем

$$pV = nRT, \quad M = \frac{mRT}{pV}.$$

При $R = 8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$M = \frac{(1.0045 \text{ g})(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(350 \text{ K})}{(35.0 \text{ kPa})(0.95 \text{ dm}^3)} = 87.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

Объём задан с двумя значащими цифрами, поэтому результат записываем в виде

$$\boxed{M \approx 88 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Молярная масса, соответствующая простейшей формуле, равна

$$M_{\text{emp}} = 2(12.01) + 4(1.008) + 16.00 = 44.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

Отсюда

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} = \frac{87.91}{44.052} \approx 2,$$

и молекулярная формула имеет вид



Уравнение полного сгорания этого соединения в кислороде $\text{O}=\text{O}$ с расставленными коэффициентами имеет вид



2.4 — Десять возможных структур

Степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

Поскольку циклы и кратные связи углерод–углерод исключены, это требует наличия одной карбонильной группы. Второй атом кислорода может входить в состав карбоксильной, сложноэфирной, гидроксильной или простой эфирной группы.

Десять структур в таблице раздела «Ответы» включают две карбоновые кислоты, четыре сложных эфира, два гидроксильдегида и два гидроксикетона. Каждая содержит ровно четыре атома углерода, восемь атомов водорода и два атома кислорода, не имея ни цикла, ни пероксидной связи.

Для требуемых изображений структур сокращённые формулы задают порядок соединения атомов: все связи одинарные, кроме указанной двойной связи карбонильной группы. Концевая альдегидная группа — CHO содержит карбонильный атом углерода, связанный с водородом. В гидроксильдегидах нумерация начинается с этого альдегидного атома углерода; в гидроксикетонах карбонильная группа находится у атома углерода 2. Отдельные стереоизомеры не учитываются.

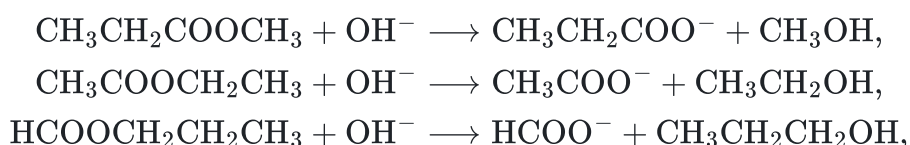
2.5 — Структуры, согласующиеся со щелочным гидролизом

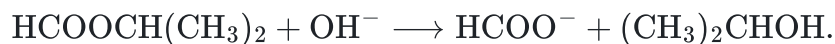
При нагревании сложного эфира с гидроксидом натрия $[\text{Na}^+]$ · $[\text{OH}^-]$ образуются спирт и натриевая соль карбоновой кислоты. Нейтральный спирт можно отогнать из реакционной смеси. Карбоксилат остаётся в растворе до подкисления, при котором выделяется соответствующая карбоновая кислота.

Для сложного эфира с четырьмя атомами углерода распределение этих атомов между кислотной и спиртовой частями может быть $3 + 1$, $2 + 2$ или $1 + 3$. Спиртовая часть с тремя атомами углерода имеет два возможных варианта строения. Это даёт четыре возможных сложных эфира:

Возможное соединение C	Получаемый спирт	Кислота, получаемая после подкисления
Метилпропаноат $\text{CCC}(=\text{O})\text{OC}$	Метанол CO	Пропановая кислота $\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$
Этилэтанوات $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$	Этанол CCO	Этановая кислота $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$
Пропилметаноат $\text{CCCOC}=\text{O}$	Пропан-1-ол CCCO	Метановая кислота $\text{O}=\text{CO}$
Пропан-2-илметаноат $\text{CC}(\text{C})\text{OC}=\text{O}$	Пропан-2-ол $\text{CC}(\text{O})\text{C}$	Метановая кислота $\text{O}=\text{CO}$

Уравнения гидролиза с расставленными коэффициентами в ионной форме имеют вид





Здесь представлены гидроксид-ион $[\text{OH}^-]$, пропаноат-ион $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, этаноат-ион $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ и метаноат-ион $[\text{O}^-]\text{C}=\text{O}$.

2.6 — Идентификация исходного вещества

Все три возможные кислоты являются монокарбоновыми и расходуют один моль гидроксид-ионов на моль кислоты. Таким образом,

$$\begin{aligned} n_{\text{acid}} &= n_{\text{NaOH}} \\ &= (0.1000 \text{ mol dm}^{-3})(16.75 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Следовательно, экспериментальная молярная масса кислоты равна

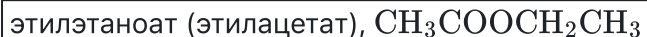
$$M_{\text{acid}} = \frac{0.1005 \text{ g}}{1.675 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{60.00 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Это позволяет идентифицировать **этановую кислоту (уксусную кислоту)** $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, формула которой — CH_3COOH , а молярная масса, рассчитанная по формуле, составляет приблизительно 60.05 g mol^{-1} .

Реакция её титрования имеет вид



Этанеоатная часть содержит два атома углерода, поэтому на спиртовую часть остаются два из исходных четырёх атомов углерода. Следовательно, этот спирт — этанол CCO , а исходный сложный эфир —



со SMILES $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$.

Его щелочной гидролиз протекает по уравнению



где этаноат натрия имеет SMILES $[\text{Na}^+].\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Этанол является первым отгоняемым продуктом.

При подкислении этаноат-ион протонируется; используя ион гидроксония $[\text{OH}_3^+]$ для обозначения подкисляющего раствора, получаем



Образующаяся этановая кислота является вторым выделенным продуктом.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 3: Анализ растворов метанола и формальдегида с помощью дихромата и иода

На химическом заводе, где формальдегид получают окислением метанола, необходимо анализировать водные растворы, содержащие метанол и формальдегид. Для проверки метода сначала проводят опыты с известными количествами метанола и формальдегида. Используют следующие водные растворы:

Метанол, 5.00 g dm^{-3}

Формальдегид, 5.00 g dm^{-3}

Дихромат калия, $3.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Сульфат аммония-железа(II), $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$

Иод, $0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$

Тиосульфат натрия, $0.2000 \text{ mol dm}^{-3}$.

I. Смешивают 10.00 cm^3 раствора метанола и 100.00 cm^3 раствора дихромата калия, добавляют приблизительно 100 cm^3 концентрированной серной кислоты и оставляют раствор примерно на 30 минут. Затем избыток дихромат-ионов титруют ионами железа(II), используя дифениламинсульфоокислоту в качестве окислительно-восстановительного индикатора (изменение окраски с красно-фиолетовой на бледно-зелёную). Объём израсходованного раствора железа(II) составляет 43.5 cm^3 .

II. Смешивают 10.00 cm^3 раствора формальдегида и 50.00 cm^3 раствора иода. Добавляют раствор гидроксида натрия до щелочной реакции среды и оставляют смесь примерно на 10 минут. Затем добавляют соляную кислоту до нейтральной реакции среды и определяют избыток иода титрованием тиосульфатом, используя крахмал в качестве индикатора. Необходимый объём раствора тиосульфата составляет 33.3 cm^3 .

3.1 Используя данные анализа в I и II, рассчитайте количества прореагировавших веществ и молярные соотношения метанол/дихромат-ионы и формальдегид/иод.

3.2 Запишите уравнения всех реакций, описанных в опытах I и II, и расставьте коэффициенты.

III. Установлено, что иод не реагирует с метанолом. Из раствора, содержащего метанол и формальдегид, отбирают две пробы по 10.00 cm^3 .

Одну пробу смешивают со 100.00 cm^3 раствора дихромата калия и концентрированной серной кислотой, как в I. На титрование избытка дихромат-ионов расходуется 4.8 cm^3 раствора железа(II).

Другую пробу смешивают с 50.00 cm^3 раствора иода и обрабатывают, как в II. На титрование избытка иода расходуется 16.50 cm^3 раствора тиосульфата.

3.3 Приведите уравнения реакций с расставленными коэффициентами и рассчитайте содержание метанола и формальдегида в растворе. Выразите ответ в g dm^{-3} .

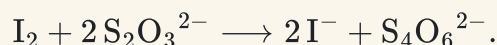
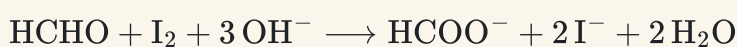
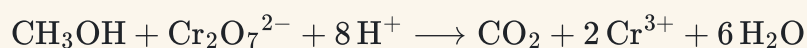
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1: Количества прореагировавших веществ:

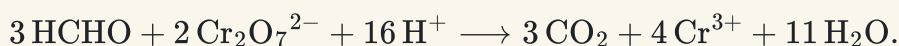
Опыт	Определяемое вещество	Израсходованный окислитель	Молярное соотношение определяемое вещество/окислитель
I	Метанол: 1.56 mmol	Дихромат: 1.550 mmol	1.008 : 1 $\approx$ 1 : 1
II	Формальдегид: 1.67 mmol	Иод: 1.670 mmol	0.998 : 1 $\approx$ 1 : 1

- 3.2: Основные сокращённые ионные уравнения:



Нейтрализация описывается уравнением $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Превращения иода в щелочной среде подробно рассмотрены в решении.

- 3.3: Формальдегид также полностью окисляется дихроматом в кислой среде:



Остальные аналитические реакции приведены в 3.2. Концентрации составляют

Метанол: 1.94 g dm^{-3}

Формальдегид: 10.1 g dm^{-3} .

При использовании округлённой молярной массы 30.0 g mol^{-1} расчёт для формальдегида даёт 10.05 g dm^{-3} до округления до трёх значащих цифр.

Решение

3.1 — Количества прореагировавших веществ и молярные соотношения

Используем округлённые молярные массы

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{HCHO}) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

В промежуточных расчётах сохраняем дополнительные значащие цифры.

При обратном титровании дихромата каждый дихромат-ион принимает шесть электронов, а каждый ион железа(II) отдаёт один. Таким образом,

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{остаток}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6}.$$

При обратном титровании иода одна молекула иода реагирует с двумя тиосульфат-ионами:

$$n(\text{I}_2)_{\text{остаток}} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

Опыт I.

Масса и количество вещества метанола в пробе равны

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = (5.00 \text{ g dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 0.0500 \text{ g},$$
$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{0.0500}{32.0} = 1.5625 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Начальное количество вещества дихромата составляет

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = (0.10000)(3.000 \times 10^{-2}) = 3.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

На обратное титрование расходуется

$$n(\text{Fe}^{2+}) = (0.0435)(0.2000) = 8.70 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{остаток}} = \frac{8.70 \times 10^{-3}}{6} = 1.450 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

а количество вещества дихромата, израсходованного на реакцию с метанолом, равно

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{прореагировавший}} = (3.000 - 1.450) \times 10^{-3} = \boxed{1.550 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

Поэтому

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{прореагировавший}}} = \frac{1.5625}{1.550} = 1.008,$$

что позволяет установить простое стехиометрическое соотношение

$$\boxed{\text{CH}_3\text{OH} : \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1 : 1}.$$

Опыт II.

Количество вещества формальдегида равно

$$n(\text{HCHO}) = \frac{(5.00)(0.01000)}{30.0} = 1.6667 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Первоначально

$$n(\text{I}_2)_0 = (0.05000)(0.1000) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Принимая указанный в печатном тексте объём титранта равным 33.3 cm^3 , получаем

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.0333)(0.2000) = 6.660 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно, количество вещества оставшегося иода равно

$$n(\text{I}_2)_{\text{остаток}} = \frac{6.660 \times 10^{-3}}{2} = 3.330 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$n(\text{I}_2)_{\text{прореагировавший}} = (5.000 - 3.330) \times 10^{-3} = \boxed{1.670 \times 10^{-3} \text{ mol}},$$

и

$$\frac{n(\text{HCHO})}{n(\text{I}_2)_{\text{прореагировавший}}} = \frac{1.6667}{1.670} = 0.998.$$

Отсюда

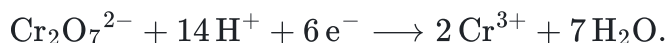
$$\boxed{\text{HCHO} : \text{I}_2 = 1 : 1}.$$

Измеренные соотношения близки к простым целочисленным соотношениям; далее используются точные стехиометрические соотношения, следующие из уравнений реакций с расставленными коэффициентами.

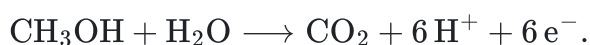
3.2 — Определение продуктов и уравнения реакций с расставленными коэффициентами

Опыт I: окисление метанола.

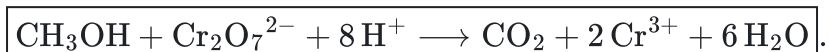
В кислом растворе полуреакция восстановления дихромата имеет вид



Следовательно, наблюдаемое соотношение метанол/дихромат 1 : 1 означает, что одна молекула метанола отдаёт шесть электронов. Исходная степень окисления углерода в ней равна -2 , поэтому его конечная степень окисления равна $+4$. В этих условиях кислой среды продуктом является диоксид углерода:



Сложение полуреакций даёт



При обратном титровании железо(II) окисляется согласно уравнению

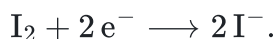


Сложение этой полуреакции, умноженной на шесть, с полуреакцией восстановления дихромата даёт



Опыт II: окисление формальдегида.

Одна молекула иода принимает два электрона:

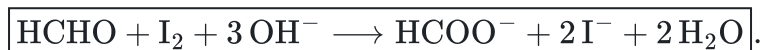


Следовательно, соотношение формальдегид/иод 1 : 1 соответствует двухэлектронному окислению формальдегида. Степень окисления его углерода изменяется с 0 до $+2$: альдегидная группа превращается в карбоксилатную, и в щелочном растворе образуется формиат.

Полуреакция окисления имеет вид



Сложение полуреакций даёт



Роль иода в щелочной среде можно также представить через образование гипоiodита с последующим окислением формальдегида:



Сумма этих двух уравнений даёт то же суммарное уравнение окисления.

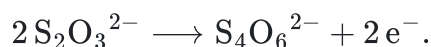
Добавление кислоты нейтрализует избыток гидроксид-ионов,



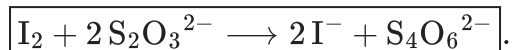
и превращает оставшийся гипоиодит в присутствии иодида обратно в иод:



Наконец, тиосульфат окисляется до тетраионата:

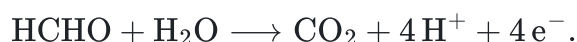


Сложение этой полуреакции с полуреакцией восстановления иода даёт уравнение реакции титрования

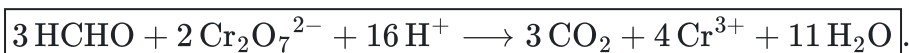


3.3 — Анализ смеси

В сильноокислительных условиях опыта I формальдегид также полностью окисляется до диоксида углерода. Степень окисления его углерода изменяется с 0 до +4, при этом отдаются четыре электрона:



Сложение этой полуреакции, умноженной на три, с полуреакцией восстановления дихромата, умноженной на два, даёт



Таким образом, на каждый моль метанола расходуется один моль дихромата, а на каждый моль формальдегида — $2/3$ моля дихромата. Реакция с иодом и обе реакции обратного титрования остаются теми же, что приведены в 3.2.

Сначала независимо определим формальдегид, поскольку иод не реагирует с метанолом. Количество вещества иода, оставшегося после обработки второй пробы, равно

$$n(\text{I}_2)_{\text{остаток}} = \frac{(0.01650)(0.2000)}{2} = 1.650 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно, количество вещества формальдегида в пробе объёмом 10.00 cm^3 составляет

$$n(\text{HCHO}) = n(\text{I}_2)_{\text{прореагировавший}} = (5.000 - 1.650) \times 10^{-3} = \boxed{3.350 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

Для первой пробы количество вещества оставшегося дихромата равно

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{остаток}} = \frac{(0.0048)(0.2000)}{6} = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Отсюда общее количество вещества израсходованного дихромата составляет

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{прореагировавший}} = 3.000 \times 10^{-3} - 1.60 \times 10^{-4} = 2.840 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Пусть x — количество вещества метанола в любой из исходных проб объёмом 10.00 cm^3 . Баланс дихромата имеет вид

$$x + \frac{2}{3}n(\text{HCHO}) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{прореагировавший}}.$$

Таким образом,

$$x = 2.840 \times 10^{-3} - \frac{2}{3}(3.350 \times 10^{-3}) = \boxed{6.0667 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

Искомые массовые концентрации рассчитываются для исходного объёма пробы, 0.01000 dm^3 :

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{(6.0667 \times 10^{-4})(32.0)}{0.01000} = 1.9413 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{1.94 \text{ g dm}^{-3}},$$

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(3.350 \times 10^{-3})(30.0)}{0.01000} = 10.05 \text{ g dm}^{-3} \approx \boxed{10.1 \text{ g dm}^{-3}}.$$

Названия и SMILES использованных химических частиц

Химическая частица	SMILES
Метанол, CH_3OH	<chem>CO</chem>
Формальдегид (метаналь), HCHO	<chem>C=O</chem>
Диоксид углерода, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Формиат-ион (метаноат-ион), HCOO^-	<chem>[H]C(=O)[O-]</chem>
Дихромат-ион, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
Ион хрома(III), Cr^{3+}	<chem>[Cr+3]</chem>
Ион железа(II), Fe^{2+}	<chem>[Fe+2]</chem>
Ион железа(III), Fe^{3+}	<chem>[Fe+3]</chem>
Иод, I_2	<chem>II</chem>
Иодид-ион, I^-	<chem>[I-]</chem>
Гипоиодит-ион, IO^-	<chem>[O-]I</chem>
Тиосульфат-ион, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
Тетратионат-ион, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
Ион водорода, H^+	<chem>[H+]</chem>
Гидроксид-ион, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Вода, H_2O	<chem>O</chem>

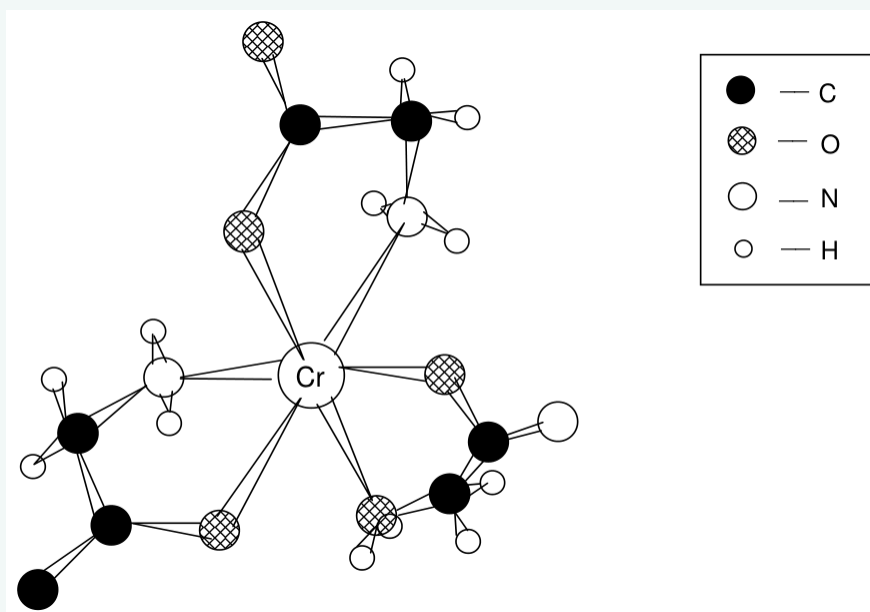
Эти SMILES задают связи между атомами и формальные заряды; сольватация в водном растворе подразумевается. Дихромат состоит из двух приблизительно тетраэдрических хромокислородных фрагментов с одним общим атомом кислорода; эта геометрия явно не закодирована в его SMILES. Перенос электронов выражен приведёнными выше полуреакциями.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 4: Координационные соединения хрома(III): изомеры глицинатного комплекса и гидрат хлорида хрома

Атом или ион переходного металла может быть непосредственно связан с некоторым числом окружающих его атомов или молекул (лигандов), образующих характерную пространственную структуру. Это основная структурная особенность важного класса так называемых координационных, или комплексных, соединений. Если два или более атома одного и того же лиганда образуют связи с одним и тем же центральным атомом, говорят, что лиганд образует хелат (от греческого *chele* — клешня краба).

Глицинат-ион, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COO}^-$, — бидентатный хелатный лиганд, который может образовывать, например, комплексы трис(глицинато)хрома(III). На рисунке показана одна из возможных структур такого комплекса. Кислород и азот вынуждены занимать соседние позиции в октаэдре, поскольку цепь N—C—C—O слишком коротка, чтобы «охватить» ион хрома.



4.1 Сколько различных конфигурационных изомеров этого комплекса возможно, если не учитывать оптические изомеры?

4.2 Какие из этих изомеров могут быть далее разделены на оптические изомеры?

При анализе другого координационного соединения хрома был установлен следующий массовый состав: 19.5 % Cr, 40.0 % Cl, 4.5 % H и 36.0 % O. Образец соединения массой 0.533 г растворили в 100 cm^3 воды и добавили 10 cm^3 азотной кислоты (2 mol dm^{-3}). Затем добавили избыток раствора нитрата серебра, после чего образовавшийся осадок отфильтровали, промыли, высушили и взвесили. Его масса составила 0.287 г.

При осторожном нагревании образца массой 1.06 г до $100\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке сухого воздуха выделилось 0.144 воды.

Температура замерзания раствора, приготовленного из 1.33 г соединения и 100 cm^3 воды, составила $-0.18\text{ }^\circ\text{C}$. (Криоскопическая постоянная воды равна $1.82\text{ K kg mol}^{-1}$).

Используя все экспериментальные данные, выполните следующие задания:

4.3 Выведите эмпирическую формулу соединения.

4.4 Установите формулу соединения, указывающую лиганды иона хрома. Приведите мольные отношения, подтверждающие ваш результат.

4.5 Изобразите все возможные пространственные расположения лигандов вокруг иона хрома.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** Два геометрических изомера: **fac-** и **mer-**трис(глицинато)хром(III).
- **4.2:** Оба существуют в виде пары энантиомеров, обычно обозначаемых Δ и Λ . Таким образом, всего имеется **четыре конфигурационных стереоизомера**.
- **4.3:** $\text{CrCl}_3\text{H}_{12}\text{O}_6$, обычно записываемая как $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гексагидрат хлорида хрома(III).
- **4.4:** $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **дигидрат хлорида тетрааквадихлоридохрома(III)**.
На один атом хрома приходится два координированных хлорид-иона, четыре координированные молекулы воды, один хлорид-ион в качестве противоиона и две молекулы кристаллизационной воды.
- **4.5:** **цис-** и **транс-**расположения лигандов в $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; оба ахиральны.

Ниже приведены названия, структурные записи SMILES и точные описания пространственного расположения лигандов.

Решение

Для приведённых ниже координационных структур используется **расширенная нотация SMILES**: стрелки донорно-акцепторных связей направлены к металлу, а метки @ОН задают октаэдрическую стереохимию. Эти записи определяют связность и конфигурацию, но не фиксируют конформации хелатных циклов или упаковку в кристалле.

4.1 — Геометрические изомеры глицинатного комплекса

Глицинат, или 2-аминоацетат, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, имеет запись SMILES NCC(=O)[O-]. Каждый лиганд связывается с ионом хрома(III), Cr^{3+} , SMILES [Cr+3], через свой атом азота и один карбоксилатный атом кислорода, занимающие соседние позиции в октаэдре.

Для трёх донорных атомов азота возможны лишь два различных типа расположения:

Изомер	Расположение донорных атомов азота	Пары донорных атомов в транс-положении
fac-трис(глицинато)хром(III)	Все три занимают одну треугольную грань; в каждой паре атомы азота находятся в цис-положении.	Три пары азот–кислород
mer-трис(глицинато)хром(III)	Два находятся друг напротив друга; все три лежат в плоскости, проходящей через атом хрома.	Одна пара азот–азот, одна кислород–кислород и одна азот–кислород

Среди трёх донорных атомов азота может быть либо ни одной, либо одна пара в транс-положении. Учёт связей внутри каждого хелата не даёт дополнительного геометрического типа, если зеркальные изображения считать одним типом.

Следовательно, ответ — **два**.

4.2 — Оптическая изомерия

В обоих геометрических изомерах три хелатных цикла образуют вокруг хрома расположение с определённой спиральностью. При зеркальном отражении направление этой спиральности меняется на противоположное, и никаким вращением нельзя совместить полученные структуры, сохранив все три хелатные связи между азотом и кислородом.

Таким образом, **и fac-, и mer-формы существуют в виде пар энантиомеров Δ/Λ** . Нельзя судить о хиральности mer-формы только по положениям донорных атомов: важно также, какой атом азота связан с каким атомом кислорода.

Следующие записи SMILES представляют оба члена каждой пары; обозначения «первый» и «зеркальное изображение» не задают абсолютного обозначения Δ/Λ .

Конфигурация трис(глициinato)хрома(III)	Расширенная стереохимическая запись SMILES
fac, первый энантиомер	<chem>[Cr@OH15+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
fac, зеркальное изображение	<chem>[Cr@OH5+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
mer, первый энантиомер	<chem>[Cr@OH8+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>
mer, зеркальное изображение	<chem>[Cr@OH10+3]123(<-[NH2]CC(=O)[O-]->1)(<-[NH2]CC(=O)[O-]->2)<-[NH2]CC(=O)[O-]->3</chem>

Следовательно, имеется $2 \times 2 = \boxed{4}$ конфигурационных стереоизомера без учёта различий в конформации циклов.

4.3 — Эмпирическая формула

Используем округлённые молярные массы атомов 52.0, 35.5, 1.0, 16.0, 108.0 g mol⁻¹ для Cr, Cl, H, O и Ag соответственно.

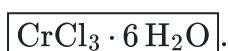
Для образца массой 100 g:

Элемент	Количество вещества / моль	Отношение к количеству хрома
Cr	$19.5/52.0 = 0.375$	1
Cl	$40.0/35.5 = 1.127$	3.00
H	$4.5/1.0 = 4.5$	12
O	$36.0/16.0 = 2.25$	6.00

Следовательно, эмпирическая формула имеет вид



Содержание водорода и кислорода соответствует шести молекулам воды, H₂O, SMILES o, на один атом хрома:

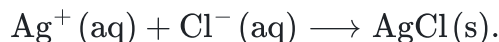


Сам по себе этот состав не позволяет отличить координированную воду от кристаллизационной. Молярная масса формульной единицы равна

$$M = 52.0 + 3(35.5) + 6(18.0) = \boxed{266.5 \text{ g mol}^{-1}}.$$

4.4 — Координационная формула

Осаждение хлорид-ионов. Осадок представляет собой хлорид серебра(I), AgCl, с ионной записью формульной единицы в нотации SMILES [Ag+] · [Cl-]. Ионы серебра(I), [Ag+], осаждают свободные хлорид-ионы, [Cl-]:



Количество вещества осадка равно

$$n(\text{AgCl}) = \frac{0.287 \text{ g}}{143.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Образец содержит

$$n(\text{формульных единиц}) = \frac{0.533 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$\frac{n(\text{осаждаемого хлорида})}{n(\text{Cr})} = 1.00.$$

В предполагаемых условиях осаждения таким способом определяется хлорид, находящийся вне координационной сферы. Поэтому **один из трёх хлорид-ионов является противоионом, а два координированы.**

Потеря воды при нагревании. Считая, что напечатанное значение «0.144» означает 0.144 g, получаем

$$n(\text{выделившейся воды}) = \frac{0.144 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

тогда как

$$n(\text{формульных единиц}) = \frac{1.06 \text{ g}}{266.5 \text{ g mol}^{-1}} = 3.98 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Таким образом,

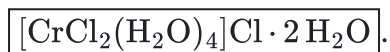
$$\frac{n(\text{выделившейся воды})}{n(\text{Cr})} = 2.01 \simeq 2.$$

Следовательно, при осторожном нагревании удаляются **две молекулы кристаллизационной воды** на один атом хрома. Из шести молекул воды **четыре остаются в качестве аквалигандов.**

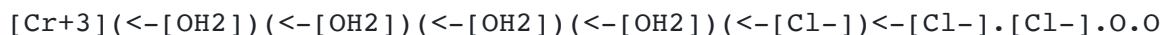
Полученная октаэдрическая координационная сфера содержит четыре аквалиганда и два хлоридалиганда. Её заряд равен

$$+3 + 2(-1) + 4(0) = +1.$$

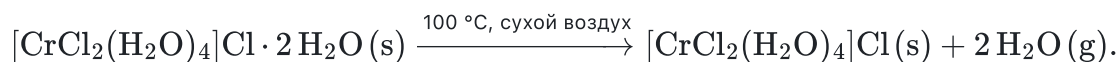
Следовательно, соединение представляет собой **дигидрат хлорида тетрааквадихлорохрома(III):**



Его расширенная запись SMILES без указания цис/транс-геометрии имеет вид:



Соответствующая потеря кристаллизационной воды описывается уравнением



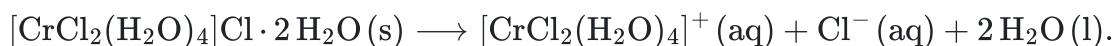
Подтверждение по температуре замерзания. Принимая массу 100 cm^3 воды равной 0.100 kg , получаем аналитическую моляльность

$$m = \frac{1.33/266.5 \text{ mol}}{0.100 \text{ kg}} = 4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}.$$

Используя $\Delta T_f = i K_f m$, получаем

$$i = \frac{0.18 \text{ K}}{(1.82 \text{ K kg mol}^{-1})(4.99 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1})} = 1.98 \simeq 2.$$

Таким образом, каждая формульная единица даёт приблизительно **две частицы растворённого вещества**, что согласуется с уравнением



Эти частицы — **катион тетрааквадихлоридохрома(III)** и **хлорид-ион в качестве противоиона**. Кристаллизационная вода переходит в растворитель.

Все три экспериментальных отношения согласуются между собой:

$\frac{n(\text{свободного хлорида})}{n(\text{Cr})} = 1.00,$	$\frac{n(\text{кристаллизационной воды})}{n(\text{Cr})} = 2.01,$	$\frac{n(\text{частиц растворённого вещества})}{n(\text{Cr})} = 1.98.$
---	--	--

4.5 — Все расположения лигандов

В октаэдрическом комплексе с четырьмя одинаковыми аквалигандами и двумя одинаковыми хлоридолигандами хлоридолиганды могут находиться либо **рядом**, либо **друг напротив друга**.

Чтобы точно описать требуемые рисунки, поместим атом хрома в начало координат, а шесть донорных атомов — вдоль направлений $+x, -x, +y, -y, +z, -z$.

Катион	Точное пространственное расположение	Расширенная стереохимическая запись SMILES
цис-тетрааквадихлоридохром(III)	Хлоридолиганды находятся в положениях $+y$ и $+z$, образуя угол 90° . Аквалиганды занимают положения $+x, -x, -y, -z$.	$[\text{Cr}@\text{OH}25+3](<-\text{[OH2]})(<-\text{[OH2]})(<-\text{[OH2]})(<-\text{[OH2]})(<-\text{[Cl-]})<-\text{[Cl-]}$
транс-тетрааквадихлоридохром(III)	Хлоридолиганды находятся в положениях $+z$ и $-z$, образуя угол 180° . Аквалиганды занимают положения $+x, -x, +y, -y$.	$[\text{Cr}@\text{OH}27+3](<-\text{[OH2]})(<-\text{[OH2]})(<-\text{[OH2]})(<-\text{[OH2]})(<-\text{[Cl-]})<-\text{[Cl-]}$

Оба расположения обладают зеркальной симметрией и **ахиральны**. Аналитические данные не позволяют определить, какой из этих двух геометрических изомеров присутствовал в образце.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Растворимость йода в растворах йодида калия

Йод в некоторой степени растворим в чистой воде. Однако в растворах, содержащих йодид-ионы, его растворимость выше. Изучая зависимость общей растворимости йода от концентрации йодид-ионов, можно определить константы равновесия следующих реакций:

Equation	Equilibrium constants
$\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq})$	k_1 (1)
$\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$	k_2 (2)
$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$	k_3 (3)

5.1 Запишите выражения для констант равновесия реакций (1) – (3).

Растворы с известной концентрацией йодида калия $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ приводили в равновесие с твёрдым йодом. Последующим титрованием раствором тиосульфата натрия определяли общую растворимость йода $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$.

В экспериментах были получены следующие результаты:

$[\text{I}^-]_{\text{tot}} / \text{mmol dm}^{-3}$	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
$[\text{I}^-]_{\text{tot}} / \text{mmol dm}^{-3}$	5.85	10.53	15.11	19.96	24.82

5.2 Постройте график зависимости $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ от $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$.

5.3 Выведите подходящее алгебраическое выражение, связывающее $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ и $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$.

5.4 Используя график, определите значения констант равновесия k_1 , k_2 и k_3 .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 5.1** При использовании концентрационных констант равновесия

$$k_1 = [\text{I}_2], \quad k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}, \quad k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}$$

и $k_2 = k_1 k_3$.

- 5.2** Точки лежат приблизительно на прямой; по горизонтальной оси отложена $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$, а по вертикальной — $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} \simeq 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} + 0.4737 [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

- 5.3**

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

- 5.4 Из аппроксимирующей прямой получаем

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad k_2 \approx 0.900, \quad k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Эти значения определены графически и являются приближёнными.

Решение

Ниже используются следующие молекулы и ионы:

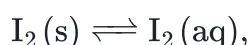
Частица	Формула	SMILES
Йод	I_2	<chem>I I</chem>
Йодид-ион	I^-	<chem>[I-]</chem>
Трийодид-ион	I_3^-	<chem>I [I-] I</chem>
Тиосульфат-ион	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-] S(=O) (=O) [S-]</chem>
Тетратионат-ион	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-] S(=O) (=O) SSS(=O) (=O) [O-]</chem>

Трийодид-ион имеет линейное строение. Его запись SMILES отражает формальный порядок соединения атомов; она не передаёт ни трёхцентровую четырёхэлектронную связь, ни распределение заряда.

5.1 — Выражения для констант равновесия

Используем концентрационную форму записи констант, подразумеваемую в условии задачи, считая растворы идеальными. Активность чистого твёрдого йода равна единице, поэтому твёрдая фаза не входит в выражения для констант равновесия. Концентрации без нижнего индекса ниже обозначают концентрации свободных частиц в водном растворе.

Для реакции (1)

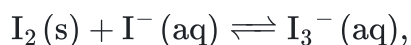


следовательно,

$$k_1 = [\text{I}_2].$$

Таким образом, концентрация свободного молекулярного йода остаётся постоянной, пока раствор находится в равновесии с твёрдым йодом.

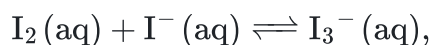
Для реакции (2)



следовательно,

$$k_2 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}.$$

Для реакции (3)



следовательно,

$$k_3 = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}.$$

Сложение реакций (1) и (3) даёт реакцию (2), поэтому их константы связаны соотношением

$$k_2 = k_1 k_3.$$

При выражении концентраций в mol dm^{-3} эти концентрационные константы имеют единицы измерения mol dm^{-3} , являются безразмерными и имеют единицы измерения $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ соответственно.

5.2 — Описание графика

В соответствии с описанием эксперимента будем считать, что во второй строке числовых данных приведены значения $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$.

По горизонтальной оси отложим $[\text{I}^-]_{\text{tot}}$ от 0 до 50 mmol dm^{-3} , а по вертикальной оси — $[\text{I}_2]_{\text{tot}}$ от 0 до приблизительно 26 mmol dm^{-3} . Нанесём пять точек, обе координаты которых выражены в mmol dm^{-3} :

$$(10.00, 5.85), \quad (20.00, 10.53), \quad (30.00, 15.11), \quad (40.00, 19.96), \quad (50.00, 24.82).$$

Проведём через совокупность точек прямую, наилучшим образом их аппроксимирующую, и продолжим её до вертикальной оси.

Для численной проверки обозначим через x и y численные значения концентраций в mmol dm^{-3} . Тогда

$$\bar{x} = 30.00, \quad \bar{y} = 15.254,$$

а угловой коэффициент, определённый методом наименьших квадратов, равен

$$m = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{473.7}{1000} = 0.4737.$$

Свободный член равен

$$b = \bar{y} - m\bar{x} = 15.254 - 0.4737(30.00) = 1.043.$$

Таким образом, прямая пересекает вертикальную ось при $1.043 \text{ mmol dm}^{-3}$ и проходит приблизительно через точку $(50.00, 24.73)$.

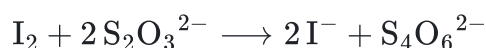
5.3 — Связь между общими концентрациями

Каждый трийодид-ион образуется из одной молекулы йода и одного йодид-иона. Поэтому материальный баланс по аналитической концентрации йодида имеет вид

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-].$$

При титровании йода определяется количество йода в пересчёте на молекулярный йод.

Уравнения реакций титрования с расставленными коэффициентами имеют вид



и



Один моль как молекулярного йода, так и трийодид-ионов расходует два моля тиосульфата. Следовательно, каждый моль трийодид-ионов даёт вклад в один моль в измеряемую общую растворимость йода:

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-].$$

Из реакции (2) следует

$$[\text{I}_3^-] = k_2[\text{I}^-].$$

Подстановка в уравнение материального баланса по йодиду даёт

$$[\text{I}^-]_{\text{tot}} = (1 + k_2)[\text{I}^-],$$

откуда

$$[\text{I}_3^-] = \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Поскольку $[\text{I}_2] = k_1$,

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_2}{1 + k_2} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Используя $k_2 = k_1 k_3$, получаем эквивалентное выражение

$$[\text{I}_2]_{\text{tot}} = k_1 + \frac{k_1 k_3}{1 + k_1 k_3} [\text{I}^-]_{\text{tot}}.$$

Это объясняет наблюдаемую линейную зависимость: свободный член равен k_1 , а угловой коэффициент — $k_2/(1 + k_2)$.

5.4 — Определение констант равновесия

Из свободного члена получаем

$$k_1 = 1.043 \text{ mmol dm}^{-3} = 1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

или приближённо

$$k_1 \approx 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Из углового коэффициента

$$m = \frac{k_2}{1 + k_2} \implies k_2 = \frac{m}{1 - m}.$$

Следовательно,

$$k_2 = \frac{0.4737}{1 - 0.4737} = \frac{0.4737}{0.5263} = 0.900057 \dots,$$

что даёт

$$k_2 \approx 0.900.$$

Наконец,

$$k_3 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.900057 \dots}{1.043 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}},$$

откуда

$$k_3 \approx 8.63 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Идентификация органических соединений А-Д по аналитическим данным

Органическая кислота **A**, представляющая собой белое твёрдое вещество, содержит только углерод, водород и кислород. Для приближённого определения молярной массы 10.0 г кислоты растворили в воде. Добавили измельчённый лёд, и при интенсивном встряхивании температура понизилась до -2.5°C . Лёд быстро удалили. Масса раствора составила 76.1 г, а измеренное значение его pH — 1.4. В справочнике было найдено значение моляльной криоскопической постоянной воды: $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$. Затем было проведено более точное определение молярной массы кислоты. Навеску кислоты массой 0.120 г титровали раствором гидроксида натрия с концентрацией $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. В качестве индикатора использовали фенолфталеин; после добавления 23.4 cm^3 раствора гидроксида индикатор приобрёл красную окраску.

6.1 Укажите молярную массу и строение кислоты **A**.

Жидкость **B** растворяется в воде до концентрации 10 %. Значение pH раствора составляет около 4. **B** трудно окисляется, но в ходе йодоформной реакции с последующим подкислением окисляется до кислоты **A**. На реакцию с 0.10 г **B** расходуется 1.5 г йода.

При взаимодействии **B** с натрием выделяется водород и образуется металлоорганическое соединение. Молярная масса **B** составляет приблизительно 100 g mol^{-1} .

6.2 Напишите химические уравнения йодоформной реакции и реакции с натрием. Для органических молекул следует использовать структурные формулы.

Электропроводность водного раствора соединения **C** очень мало отличается от электропроводности чистой воды. При щелочном гидролизе **C** образуется аммиак. Навеску **C** массой 0.120 г обработали горячим разбавленным раствором гидроксида натрия, а образовавшийся газ пропустили в 50.0 cm^3 соляной кислоты с концентрацией $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. На титрование избытка кислоты израсходовали 10.0 cm^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$.

При кислотном гидролизе **C** образуется углекислый газ. По понижению температуры замерзания молярная масса **C** оценена как лежащая в пределах от 40 g mol^{-1} до 70 g mol^{-1} .

6.3 Укажите строение **C**. Напишите уравнения реакций как щелочного, так и кислотного гидролиза.

При взаимодействии **C** с этиловым эфиром кислоты **A** в присутствии сильного щелочного катализатора образуются этанол и соединение **D**. Состав **D**: 37.5 % C, 3.1 % H, 21.9 % N, остальное — кислород. Соединение является кислотой.

6.4 Укажите строение **D**. Какой атом водорода является «кислотным»? Отметьте его знаком * в структурной формуле.

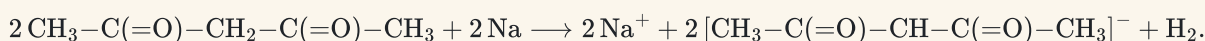
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1: A — малоновая кислота (пропандиовая кислота)**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, со структурой $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$. По данным титрования $M = 103 \text{ g mol}^{-1}$; молярная масса, рассчитанная по формуле, составляет приблизительно 104 g mol^{-1} .
- **6.2: B — ацетилацетон (пентан-2,4-дион)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$. Уравнения его реакций с расставленными коэффициентами, записанные в ионной форме:
 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + 6 \text{I}_2 + 8 \text{OH}^- \rightarrow [\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]^{2-} + 2 \text{H}-\text{C}(\text{I})(\text{I})-\text{I} + 6 \text{I}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$
затем

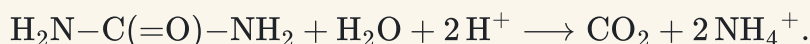


С натрием:

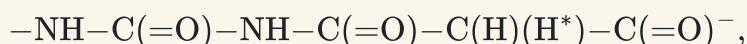


В последнем уравнении органический анион представлен резонансной структурой с отрицательным зарядом на центральном атоме углерода.

- **6.3: C — мочеви́на**, $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$, $M = 60.0 \text{ g mol}^{-1}$:



- **6.4: D — барбитуровая кислота (малонилмочеви́на)**, $\text{O}=\text{C1CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N1}$, с формулой $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$. Отметьте звёздочкой любой из атомов водорода при **атоме углерода C5 метиленовой группы**, расположенном между двумя карбонильными группами. Точная запись строения цикла:



причём последний карбонильный атом углерода связан с первым атомом азота, замыкая цикл. До депротонирования оба атома водорода метиленовой группы эквивалентны.

Решение

6.1 — Идентификация и молярная масса A

Масса воды, оставшейся в растворе, равна

$$m_{\text{water}} = 76.1 - 10.0 = 66.1 \text{ g} = 0.0661 \text{ kg}.$$

Сначала пренебрежём диссоциацией кислоты при определении по понижению температуры замерзания, которое прямо указано как приближённое:

$$\Delta T_f = K_f b.$$

Тогда

$$b = \frac{2.5}{1.86} = 1.34 \text{ mol kg}^{-1},$$

а кажущееся количество вещества кислоты составляет

$$n_{\text{app}} = (1.34 \text{ mol kg}^{-1})(0.0661 \text{ kg}) = 0.0888 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$M_{\text{app}} = \frac{10.0 \text{ g}}{0.0888 \text{ mol}} = 112.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 1.1 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}.$$

Значению pH приближённо соответствует

$$[\text{H}^+] \approx 10^{-1.4} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Концентрация кислоты имеет порядок 1 mol dm^{-3} , поэтому диссоциация даёт лишь небольшую долю растворённых частиц. Пренебречь ею допустимо для оценки числа протонов, оттитровываемых основанием, хотя точную поправку по приведённым данным рассчитать нельзя.

Количество вещества гидроксид-ионов, израсходованных при титровании, равно

$$n(\text{OH}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(23.4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.34 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Если каждая молекула кислоты расходует z гидроксид-ионов, её молярная масса равна

$$M = z \frac{0.120}{2.34 \times 10^{-3}} = z(51.3) \text{ g mol}^{-1}.$$

Сравнение с криоскопической оценкой даёт

$$z \approx \frac{112.6}{51.3} \approx 2.2.$$

Следовательно, подходящее целое число — **два**: А является двухосновной кислотой.

Таким образом, более точная экспериментальная молярная масса составляет

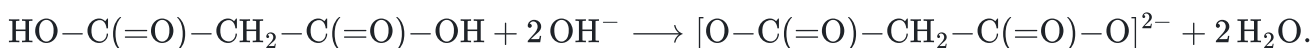
$$M(A) = \frac{2(0.120)}{2.34 \times 10^{-3}} = 102.6 \text{ g mol}^{-1} \approx 103 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это позволяет идентифицировать **малоновую кислоту**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



По её формуле, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, получается приблизительно 104 g mol^{-1} . Идентификация также подтверждается реакциями В.

Нейтрализация протекает по уравнению



Органический продукт — **малонат-дианион**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$.

6.2 — Идентификация и реакции В

Используя $M(\text{I}_2) \approx 254 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n(\text{I}_2) = \frac{1.5}{254} = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Приближённое количество вещества В равно

$$n(B) \approx \frac{0.10}{100} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Следовательно,

$$\frac{n(I_2)}{n(B)} \approx 5.9 \approx 6.$$

В йодоформной реакции на одну метилкетонную группу расходуются три молекулы йода.

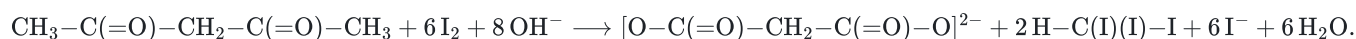
Поэтому шесть молекул йода на молекулу В указывают на наличие **двух метилкетонных групп**.

Замена обеих концевых метилкетонных групп карбоксильными должна давать малоновую кислоту, поэтому В имеет строение



то есть это **ацетилацетон**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})=\text{O}$. Его формуле $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ соответствует молярная масса приблизительно 100 g mol^{-1} , как и требуется.

Двойная йодоформная реакция протекает по уравнению



Органические продукты — малонат и **йодоформ (трийодметан)**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$. При подкислении малонат протонируется:

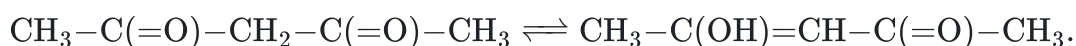


Расчётный расход йода составляет

$$m(\text{I}_2) = \frac{0.10}{100} \times 6 \times 254 = 1.52 \text{ g},$$

что согласуется с указанным значением 1.5 g.

Дикетонное строение объясняет устойчивость к обычному мягкому окислению. Кислотные свойства и реакция с натрием обусловлены атомами водорода между двумя карбонильными группами и кето-енольной таутомерией:



Енол — **4-гидроксипент-3-ен-2-он**, $\text{CC}(\text{O})=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$; для этих реакций указывать геометрическую конфигурацию его двойной связи не требуется.

Натрий замещает один кислотный атом водорода в каждой молекуле:



Соль — **ацетилацетонат натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(\text{C})=\text{O}$. В её **ацетилацетонат-анионе**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(\text{C})=\text{O}$, заряд делокализован между центральным атомом углерода и обоими атомами кислорода. Приведённые структурная формула и SMILES представляют одну резонансную структуру, а не эту делокализацию.

6.3 — Идентификация и гидролиз С

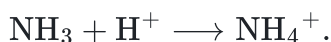
Исходное количество вещества ионов водорода в соляной кислоте равно

$$n_0(\text{H}^+) = (50.0 \times 10^{-3})(0.100) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

В избытке кислоты содержится

$$n_{\text{excess}}(\text{H}^+) = (10.0 \times 10^{-3})(0.100) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Каждая молекула аммиака присоединяет один протон:



Поэтому

$$n(\text{NH}_3) = 5.00 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

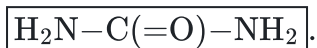
Если из одного моля C образуется r молей аммиака, то

$$M(C) = \frac{0.120 r}{4.00 \times 10^{-3}} = 30.0r \text{ g mol}^{-1}.$$

Указанный диапазон $40\text{--}70 \text{ g mol}^{-1}$ допускает только $r = 2$, что даёт

$$M(C) = 60.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Нейтральное соединение с такой молярной массой, дающее две молекулы аммиака при щелочном гидролизе и углекислый газ при кислотном гидролизе, — **мочевина**, $\text{NC}(=\text{O})\text{N}$:

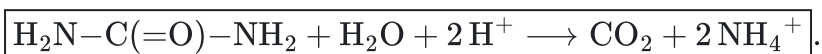


Её нейтральное молекулярное строение согласуется с очень низкой электропроводностью.

В щелочном растворе углеродсодержащий продукт — карбонат:



В кислом растворе азотсодержащий продукт остаётся протонированным в виде иона аммония:



6.4 — Идентификация D и его кислотного атома водорода

Процентное содержание кислорода составляет

$$100.0 - 37.5 - 3.1 - 21.9 = 37.5\%.$$

При использовании обычных округлённых атомных масс соотношение чисел атомов равно

$$\frac{37.5}{12} : \frac{3.1}{1} : \frac{21.9}{14} : \frac{37.5}{16} \approx 4 : 4 : 2 : 3.$$

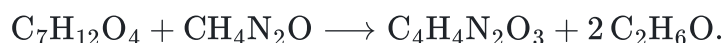
Таким образом, простейшая формула имеет вид



Эфир — **диэтилмалонат**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$. Каждая из двух его сложноэфирных групп может реагировать с одной аминогруппой мочевины с отщеплением молекулы **этанола**, CCO .

Соединение обоих концов приводит к образованию шестичленного цикла.

Формальное суммарное уравнение конденсации:



Следовательно, молекулярная формула совпадает с простейшей, а D — **барбитуровая кислота**, $\text{O}=\text{C}1\text{CC}(=\text{O})\text{NC}(=\text{O})\text{N}1$.

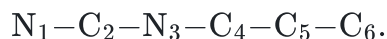
Её расчётный состав:

$$M(D) = 4(12) + 4(1) + 2(14) + 3(16) = 128 \text{ g mol}^{-1},$$

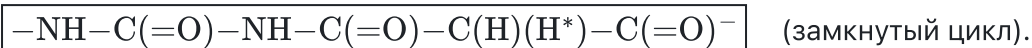
$$\%C = 37.5, \quad \%H = 3.125, \quad \%N = 21.875,$$

что согласуется с приведёнными процентными содержаниями.

Чтобы изобразить структуру, нарисуйте шестичленный цикл со следующей последовательностью атомов:



Присоедините по карбонильному атому кислорода к C2, C4 и C6; по одному атому водорода к каждому атому азота; и два атома водорода к C5. Отметьте звёздочкой любой из атомов водорода при C5:



Отщепление этого протона даёт **барбитурат-анион**, $O=C1[CH-]C(=O)NC(=O)N1$. Его отрицательный заряд стабилизируется за счёт резонанса с участием карбонильных групп по обе стороны от C5. Это объясняет характерные кислотные свойства водорода метиленовой группы.

Для полноты ниже приведены названия и SMILES неорганических частиц, использованных в уравнениях:

Частица	SMILES
Вода, H_2O	O
Ион водорода, H^+	[H+]
Гидроксид-ион, OH^-	[OH-]
Йод, I_2	I I
Йодид-ион, I^-	[I-]
Атом натрия, Na	[Na]
Ион натрия, Na^+	[Na+]
Водород, H_2	[H][H]
Аммиак, NH_3	N
Ион аммония, NH_4^+	[NH4+]
Карбонат-ион, CO_3^{2-}	[O-]C(=O)[O-]
Углекислый газ, CO_2	O=C=O

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 7: Растворимость оксалата кальция и протолиз оксалата

Оксалат кальция, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, — малорастворимая соль, имеющая аналитическое и физиологическое значение. Произведение растворимости при 25 °C равно 2.1×10^{-9} . Оксалат-ионы могут подвергаться протолизу с образованием гидрооксалат-ионов и щавелевой кислоты. Значения pK_a при 25 °C составляют 1.23 ($H_2C_2O_4$) и 4.28 ($HC_2O_4^-$). При 25 °C ионное произведение воды равно 1.0×10^{-14} .

7.1 Запишите выражения для условий равновесия, необходимые для расчёта растворимости моногидрата оксалата кальция.

7.2 Запишите соотношения между концентрациями, необходимые для расчёта растворимости s (в mol dm^{-3}) оксалата кальция в сильной кислоте с концентрацией C .

7.3 Рассчитайте растворимость (в g dm^{-3}) моногидрата оксалата кальция в растительной клетке, в которой буферная система поддерживает pH на уровне 6.5.

7.4 Рассчитайте растворимость (в g dm^{-3}) моногидрата оксалата кальция в соляной кислоте с концентрацией $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$. Укажите концентрацию ионов водорода в растворе.

7.5 Рассчитайте равновесные концентрации всех остальных частиц в растворе d).

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Введём обозначения

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \quad y = [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \quad z = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Концентрации выражены в mol dm^{-3} .

• **7.1**

$$[\text{Ca}^{2+}]x = K_{\text{sp}} = 2.1 \times 10^{-9},$$
$$\frac{hy}{z} = K_{a1} = 10^{-1.23}, \quad \frac{hx}{y} = K_{a2} = 10^{-4.28}, \quad h[\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}.$$

• **7.2** Для полностью диссоциирующей одноосновной сильной кислоты:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = x + y + z,$$
$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

Эквивалентная запись протонного баланса:

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

• **7.3**

$$\boxed{6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}$$

моногидрата оксалата кальция.

• **7.4**

$$\boxed{9.6 \times 10^{-2} \text{ g dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{H}^+] = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

• **7.5** Равновесные концентрации остальных растворённых частиц:

Частица	Концентрация / mol dm^{-3}
Ca^{2+}	6.6×10^{-4}
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3.2×10^{-6}
HC_2O_4^-	5.6×10^{-4}
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	8.9×10^{-5}

Частица	Концентрация / mol dm ⁻³
OH ⁻	1.1 × 10 ⁻¹²
Cl ⁻	1.0 × 10 ⁻²

Решение

Используем модель равновесия, выраженную через концентрации и подразумеваемую приведёнными константами, принимая активности чистой твёрдой фазы и воды равными единице. Считаем, что растворённый кальций присутствует в виде свободных ионов кальция, а растворённый оксалат распределён между тремя формами с различной степенью протонирования.

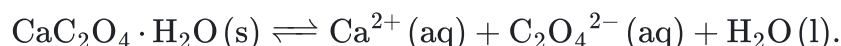
Частицы и их структурные представления:

Название	Формула	SMILES
Моногидрат оксалата кальция	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	[Ca+2] . [O-]C(=O)C(=O)[O-] . O
Ион кальция	Ca ²⁺	[Ca+2]
Оксалат-ион	C ₂ O ₄ ²⁻	[O-]C(=O)C(=O)[O-]
Гидрооксалат-ион	HC ₂ O ₄ ⁻	O=C(O)C(=O)[O-]
Щавелевая кислота	H ₂ C ₂ O ₄	O=C(O)C(=O)O
Ион водорода (протон)	H ⁺	[H+]
Гидроксид-ион	OH ⁻	[OH-]
Вода	H ₂ O	O
Хлороводород	HCl	Cl
Хлорид-ион	Cl ⁻	[Cl-]

Запись SMILES для кристаллогидрата перечисляет его компоненты; она не описывает кристаллическую решётку или геометрию координационного окружения кальция. В уравнениях для водных растворов H⁺ обозначает гидратированные протоны, которые принято представлять в виде иона гидроксония, H₃O⁺, [OH3+].

7.1 — Условия равновесия

Растворение моногидрата описывается уравнением



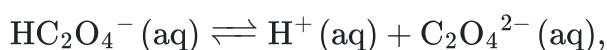
Следовательно,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-9}.$$

Два равновесия кислотной диссоциации имеют вид

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) &\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}), \\ K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1.23} = 5.8884 \times 10^{-2}, \end{aligned}$$

и



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 10^{-4.28} = 5.2481 \times 10^{-5}.$$

Обратные реакции описывают последовательное протонирование оксалата.

Наконец, для ионизации воды получаем



7.2 — Соотношения между концентрациями

Каждый моль растворившейся соли даёт один моль кальция и один моль оксалата в совокупности всех его форм. Поэтому при отсутствии других источников кальция или оксалата

$$[\text{Ca}^{2+}] = s, \quad x + y + z = s.$$

Для полностью диссоциирующей одноосновной сильной кислоты с аналитической концентрацией C анион, не участвующий в реакциях, вносит вклад C в концентрацию отрицательного заряда. Поэтому условие электронейтральности имеет вид

$$h + 2s = C + [\text{OH}^-] + y + 2x.$$

Подстановка $s = x + y + z$ даёт эквивалентное уравнение протонного баланса:

$$h + y + 2z = C + [\text{OH}^-].$$

Здесь каждый гидрооксалат-ион содержит один протон, присоединённый оксалатом, а каждая молекула щавелевой кислоты — два.

Чтобы получить удобное выражение для растворимости, воспользуемся кислотными равновесиями:

$$y = \frac{h}{K_{a2}}x, \quad z = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}x.$$

Введём обозначение

$$D(h) = 1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}.$$

Тогда

$$s = xD(h).$$

Поскольку $sx = K_{\text{sp}}$,

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}D(h)}, \quad x = \frac{K_{\text{sp}}}{s}.$$

Протонирование уменьшает долю растворённого оксалата, присутствующего в виде $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, что позволяет раствориться большему количеству твёрдого вещества при сохранении значения произведения растворимости.

7.3 — Растворимость при поддерживаемом буфером pH 6.5

Буфер поддерживает

$$h = 10^{-6.5} = 3.1623 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Поэтому

$$D(h) = 1 + \frac{3.1623 \times 10^{-7}}{5.2481 \times 10^{-5}} + \frac{(3.1623 \times 10^{-7})^2}{(5.8884 \times 10^{-2})(5.2481 \times 10^{-5})} = 1.0060256.$$

Молярная растворимость равна

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(1.0060256)} = 4.5964 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Используя молярную массу **моногидрата**,

$$M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146.11 \text{ g mol}^{-1},$$

получаем массовую растворимость

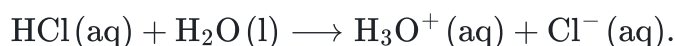
$$sM = (4.5964 \times 10^{-5})(146.11) = 6.7157 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{Растворимость} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}.$$

7.4 — Растворимость в соляной кислоте с концентрацией $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$

Хлороводород диссоциирует полностью:



Следовательно,

$$[\text{Cl}^-] = C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Концентрацию свободных ионов водорода необходимо рассчитать, поскольку оксалат связывает часть добавленных протонов. Подстановка равновесных выражений в уравнение протонного баланса даёт

$$h + \frac{K_{\text{sp}}}{s} \left(\frac{h}{K_{a2}} + \frac{2h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = C + \frac{K_w}{h},$$

где

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}} \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}.$$

Решая это единственное уравнение относительно h и сохраняя дополнительные значащие цифры в промежуточных вычислениях, получаем

$$h = 9.258101 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$D(h) = 205.1455,$$

и, следовательно,

$$s = \sqrt{(2.1 \times 10^{-9})(205.1455)} = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Массовая растворимость равна

$$sM = (6.563578 \times 10^{-4})(146.11) = 0.0959004 \text{ g dm}^{-3}.$$

Округляя до соответствующего числа значащих цифр, получаем

$$\boxed{\text{Растворимость} = 0.096 \text{ g dm}^{-3}}, \quad \boxed{[\text{H}^+] = 0.0093 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

7.5 — Равновесные концентрации остальных частиц в растворе соляной кислоты

Используя неокруглённые значения из 7.4, получаем

$$\begin{aligned}[\text{Ca}^{2+}] &= s = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= \frac{K_{\text{sp}}}{s} = 3.199475 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\[\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= \frac{h[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}} = 5.644177 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= \frac{h[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1}} = 8.874063 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\[\text{OH}^-] &= \frac{K_w}{h} = 1.080135 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},\end{aligned}$$

и

$$[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}.$$

После округления получаются концентрации, приведённые в разделе **Ответы**. Для проверки запишем баланс оксалата:

$$x + y + z = 6.563578 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = s,$$

и протонный баланс:

$$h + y + 2z - [\text{OH}^-] = 0.0100000 \text{ mol dm}^{-3} = C.$$

Вода является растворителем, активность которого в этой модели равна единице; при допущении полной диссоциации отдельная концентрация недиссоциированного хлороводорода не учитывается.

Решение проверено по официальному решению.