

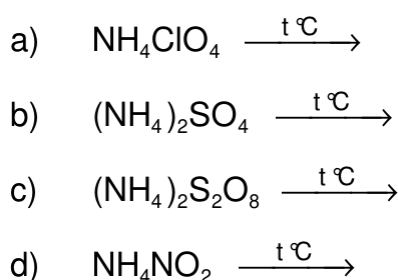
IChO 1983

Теоретические задачи и решения · Тимишоара, Румыния · 7 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1983/

Задача 1: Краткие вопросы А-Ж по неорганической и общей химии

А) Опишите термическое разложение следующих солей аммония с помощью химических уравнений:



В) Укажите правильный ответ:

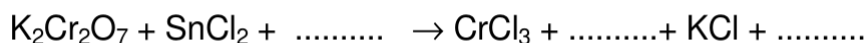
а) Можно ли определить молярную массу, измерив плотность газообразного соединения при заданных температуре и давлении?

1. Да, при любых условиях.
2. Да, если газообразное соединение не диссоциирует и не ассоциирует.
3. Да, если газообразное соединение не диссоциирует.
4. Да, если газообразное соединение не ассоциирует.

б) Является ли жидкость, кипящая при постоянной температуре (при заданном давлении), чистым веществом?

1. Да, если жидкость не является азеотропной смесью.
2. Да, если жидкость является азеотропной смесью.

С) Допишите следующее уравнение и расставьте коэффициенты: (в H_2O)



Д) Растворимость Hg_2Cl_2 в воде составляет 3.0×10^{-5} г/100 мл раствора.

а) Чему равно произведение растворимости?

б) Какова растворимость (в моль дм^{-3}) этого вещества в 0.01 М растворе NaCl?

с) Какой объём 0.01 М раствора NaCl растворяет такое же количество хлорида ртути(II), какое растворяется в одном литре чистой воды?

$$A_r(\text{Hg}) = 200.61 \quad A_r(\text{Cl}) = 35.45$$

Е) В какой из следующих групп вещества являются твёрдыми при 10 °C?

a) H_2O , NH_3 , CH_4

b) F_2 , Cl_2 , Br_2

c) SO_3 , I_2 , NaCl

d) Si , S_8 , Hg

Ф) Какая из следующих солей образует кислый водный раствор?

a) CH_3COONa

b) NH_4Cl

c) Na_2HPO_4

d) Na_2CO_3

e) NaHCO_3

Г) Напишите электронные формулы следующих соединений так, чтобы был виден характер химических связей:

a) NaClO_3 , b) HClO_3 , c) SiF_4 , d) NH_3 , e) CaF_2 , f) H_2O

Н) Твёрдую хлорную кислоту обычно записывают как $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На основании экспериментальных данных, указывающих на наличие четырёх одинаковых связей, предложите структуру, объясняющую этот экспериментальный результат.

И) Соединения элементов второго периода с водородом таковы:

LiH , BeH_2 , B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF .

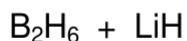
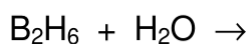
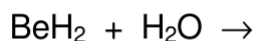
a) Какие соединения являются твёрдыми при комнатной температуре? Объясните.

b) Какие из них являются ионными?

c) Какие являются полимерными?

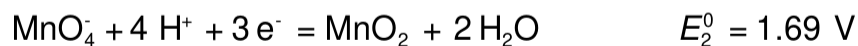
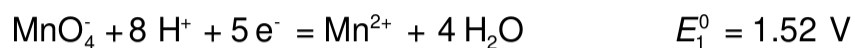
d) Какие из них не реагируют с водой в обычных условиях?

e) Укажите продукты следующих реакций.

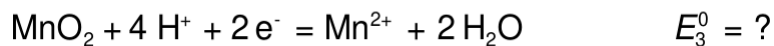


f) Предполагая, что NH_3 , H_2O и HF в некоторых условиях являются кислотами, напишите соответствующие им сопряжённые основания и расположите их в порядке возрастания силы оснований.

Ж) Для полуреакций даны следующие значения E^0 :



Рассчитайте E^0 для следующей реакции:

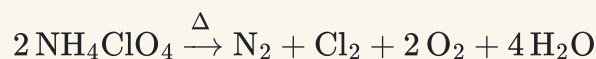


Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Названия и SMILES приведены вместе с соответствующими пояснениями в разделе «Решение».

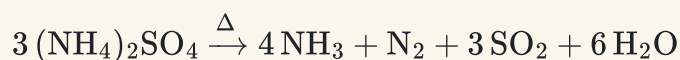
- **A(a)**



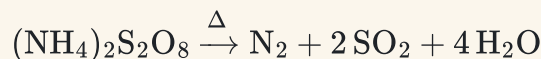
- **A(b)** На начальном этапе:



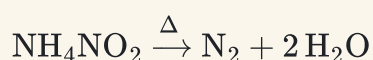
Суммарное уравнение при более сильном нагревании:



- **A(c)**



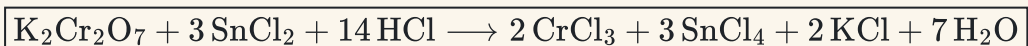
- **A(d)**



- **B(a)** 2, при обычном допущении об идеальности газа.

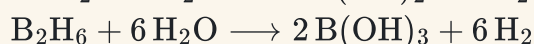
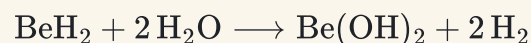
- **B(b)** 1.

- **C)**



- **D(a)** $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-18}$, если концентрации выражены в mol dm^{-3} .
- **D(b)** $s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **D(c)** $V = 6.2 \times 10^7 \text{ dm}^3 = 6.2 \times 10^7 \text{ L}$.
- **E c)**: SO_3 , I_2 , NaCl .
- **F b)**: хлорид аммония, NH_4Cl .
- **G(a)** Отдельные ионы Na^+ и ClO_3^- ; ковалентные связи внутри хлорат-иона, имеющего форму тригональной пирамиды.

- **G(b)** $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}(=\text{O})_2$, с одной неподелённой электронной парой на атоме хлора; полярные ковалентные связи.
- **G(c)** Тетраэдрическая молекула SiF_4 с четырьмя одинарными связями и тремя неподелёнными электронными парами на каждом атоме фтора.
- **G(d)** Молекула NH_3 в форме тригональной пирамиды с тремя одинарными связями и одной неподелённой электронной парой на атоме азота.
- **G(e)** Отдельные ионы Ca^{2+} и два иона F^- ; ионная связь.
- **G(f)** Угловая молекула H_2O с двумя одинарными связями и двумя неподелёнными электронными парами на атоме кислорода.
- **H)** Перхлорат гидроксония, $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$, содержащий тетраэдрический перхлорат-ион с четырьмя равноценными связями хлор-кислород.
- **I(a)** LiH и BeH_2 .
- **I(b)** LiH .
- **I(c)** BeH_2 .
- **I(d)** CH_4 ; также H_2O в тривиальном смысле добавления воды к воде.
- **I(e)**



- **I(f)** Сопряжённые основания — соответственно NH_2^- , OH^- и F^- . В порядке возрастания силы оснований:



- **J)**

$$\boxed{E_3^0 = 1.265 \text{ V} \approx 1.27 \text{ V}}$$

Решение

Приведённые ниже SMILES описывают порядок соединения атомов в молекуле или ионы, составляющие соль. Они не показывают неподелённые электронные пары, резонансную делокализацию, водородные связи или кристаллические решётки. Представления формульных единиц и схематические изображения протяжённых или многоцентровых структур явно отмечены.

A) Термическое разложение

Приведённые ниже уравнения представляют собой общепринятые суммарные описания. При нагревании процесс может проходить через промежуточные стадии, особенно в случае сульфата аммония.

A(a) Перхлорат аммония, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$:



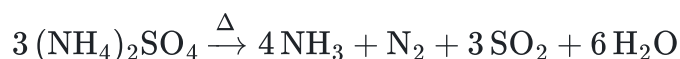
Это внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция. Степень окисления азота изменяется от -3 до 0 , хлора — от $+7$ до 0 , а части кислорода — от -2 до 0 . Уравнение удовлетворяет балансу атомов каждого элемента и электронному балансу.

A(b) Сульфат аммония, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$, сначала теряет аммиак:



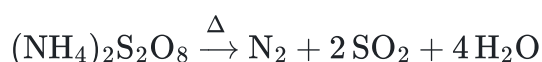
Оставшаяся соль — гидросульфат аммония, $[\text{NH}_4^+] \cdot \text{OS}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$.

При более сильном нагревании суммарное уравнение разложения имеет вид:



Два из шести атомов азота окисляются от -3 до 0 , отдавая шесть электронов. Три атома серы восстанавливаются от $+6$ до $+4$, принимая шесть электронов. Остальной азот выделяется в виде аммиака.

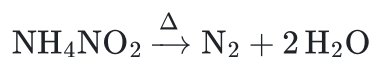
A(c) Пероксодисульфат аммония, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) \text{OOS}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$:



Анион содержит пероксидную связь кислород–кислород. Два атома кислорода в пероксидной группе имеют степень окисления -1 ; остальные атомы кислорода имеют степень окисления -2 .

Два атома азота отдают шесть электронов при окислении до простого вещества азота. На восстановление двух атомов серы от $+6$ до $+4$ расходуются четыре электрона, а на восстановление двух пероксидных атомов кислорода до -2 — оставшиеся два.

A(d) Нитрит аммония, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{N}=\text{O}$:



Изначально атомы азота имеют степени окисления -3 и $+3$. Они соединяются, образуя азот со степенью окисления 0 .

Продукты, упомянутые в А:

Частица	Название	SMILES
N_2	Азот	<chem>N#N</chem>
Cl_2	Хлор	<chem>ClCl</chem>
O_2	Кислород	<chem>O=O</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
NH_3	Аммиак	<chem>N</chem>
SO_2	Диоксид серы	<chem>O=S=O</chem>

В) Физические свойства и состав

В(а) Для идеального газа

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT.$$

Поскольку $\rho = m/V$,

$$M = \frac{\rho RT}{p}.$$

Ассоциация или диссоциация изменяет число частиц газа, соответствующее заданной массе. В этом случае плотность позволяет получить кажущуюся среднюю молярную массу равновесной смеси, а не непосредственно молярную массу исходного соединения. Следовательно, подразумевается **вариант 2**.

Если неидеальностью нельзя пренебречь, необходимо также знать коэффициент сжимаемости Z :

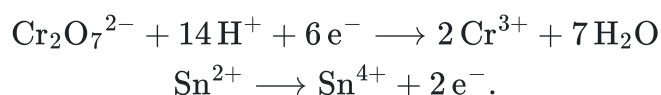
$$M = \frac{\rho ZRT}{p}.$$

B(b) Чистая жидкость кипит при постоянной температуре при постоянном давлении. Однако азеотропная смесь также кипит при постоянной температуре, поскольку её равновесный пар имеет тот же состав, что и жидкость.

Следовательно, постоянная температура кипения указывает на чистоту только после исключения азеотропной смеси: **вариант 1**.

C) Окисление олова(II) дихроматом

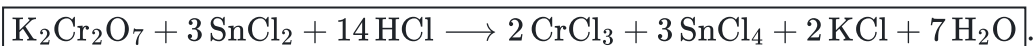
Полуреакции восстановления и окисления:



Умножая второе уравнение на три и складывая, получаем:



Соляная кислота обеспечивает необходимую кислотность и служит источником хлорид-ионов. Возвращая в уравнение ионы калия и хлорид-ионы, получаем:



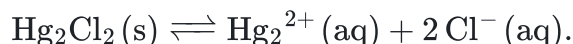
С каждой стороны имеется по 20 атомов хлора: $6 + 14 = 6 + 12 + 2$.

Вещество	Название	SMILES
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромат калия	[K+].[K+].[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]
SnCl_2	Хлорид олова(II)	[Sn+2].[Cl-].[Cl-]
HCl	Хлороводород; в воде — соляная кислота	cl
CrCl_3	Хлорид хрома(III)	[Cr+3].[Cl-].[Cl-].[Cl-]
SnCl_4	Хлорид олова(IV)	Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl
KCl	Хлорид калия	[K+].[Cl-]

В полуреакциях участвуют дихромат-ион $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$, ион хрома(III) $[\text{Cr}+3]$, ион олова(II) $[\text{Sn}+2]$, ион олова(IV) $[\text{Sn}+4]$ и ион водорода $[\text{H}+]$. Ион водорода в водном растворе сольватирован; обозначение в виде свободного протона является общепринятой сокращённой записью.

D) Растворимость хлорида ртути(II)

Хлорид ртути(II), или каломель, имеет SMILES структурной единицы $\text{Cl}[\text{Hg}][\text{Hg}]\text{Cl}$. Равновесие его растворения:



Катион ртути(II) представляет собой димер со связью между атомами Hg_2^{2+} , $[\text{Hg}][\text{Hg}]$; хлорид-ион — $[\text{Cl}-]$.

Используем приближение, в котором активности заменяются концентрациями, и равновесие растворения, заданное в условии задачи.

D(a) Молярная масса равна

$$M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2(200.61) + 2(35.45) = 472.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Массовая растворимость равна

$$\frac{3.0 \times 10^{-5} \text{ g}}{0.100 \text{ dm}^3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}.$$

Таким образом, молярная растворимость в чистой воде равна

$$s_0 = \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}}{472.12 \text{ g mol}^{-1}} = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Поскольку

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = s_0, \quad [\text{Cl}^-] = 2s_0,$$

произведение растворимости, выраженное через концентрации, равно

$$K_{\text{sp}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s_0(2s_0)^2 = 4s_0^3.$$

Следовательно,

$$K_{\text{sp}} = 1.0263 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \approx \boxed{1.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}.$$

Соответствующая термодинамическая константа равновесия безразмерна, если активности отнесены к стандартной концентрации.

D(b) Хлорид натрия, $[\text{Na}+][\text{Cl}-]$, служит источником общего хлорид-иона. Если новая растворимость равна s ,

$$K_{\text{sp}} = s(0.010 + 2s)^2.$$

Поскольку $2s \ll 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$s \approx \frac{1.0263 \times 10^{-18}}{(0.010)^2} = 1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Отсюда

$$\boxed{s = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Количество хлорид-ионов, добавляющихся при растворении, составляет лишь около 2×10^{-12} от исходной концентрации хлорид-ионов, что подтверждает справедливость приближения.

D(c) Один литр чистой воды растворяет

$$n = s_0(1.000 \text{ dm}^3) = 6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Объём раствора хлорида натрия, необходимый для растворения этого количества, равен

$$V = \frac{n}{s} = \frac{6.3543 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1.0263 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}} = 6.1916 \times 10^7 \text{ dm}^3.$$

Таким образом,

$$V = 6.2 \times 10^7 \text{ L}.$$

Е) Агрегатные состояния при 10 °C

При обычном атмосферном давлении:

Группа	Вещества, названия и SMILES	Состояния при 10 °C
a	Вода O; аммиак N; метан C	Жидкость; газ; газ
b	Фтор FF; хлор ClCl; бром BrBr	Газ; газ; жидкость
c	Триоксид серы O=S(=O)=O; иод II; хлорид натрия [Na+] . [Cl-]	Все твёрдые
d	Кремний [Si]; циклооктасера S1SSSSSSS1; ртуть [Hg]	Твёрдое; твёрдое; жидкость

Следовательно, правильный ответ — **группа c**.

SMILES триоксида серы описывает мономерную единицу; его твёрдые формы могут содержать ассоциированные или полимерные структуры. Символы кремния и ртути также не отражают структуру их протяжённых конденсированных фаз.

Ф) Кислый раствор соли

Ответ — **хлорид аммония**, [NH4+] . [Cl-].

Ион аммония, [NH4+], является сопряжённой кислотой аммиака и передаёт протон воде:



Образование иона гидроксония, [OH3+], делает раствор кислым. Основными свойствами хлорид-иона в воде можно пренебречь.

Остальные варианты дают щелочные растворы:

Соль	Название и SMILES	Причина
CH ₃ COONa	Ацетат натрия, CC(=O)[O-] . [Na+]	Ацетат-ион принимает протон от воды.
Na ₂ HPO ₄	Гидрофосфат натрия, [Na+] . [Na+] . OP(=O)([O-])[O-]	Гидрофосфат-ион амфипротен, причём основные свойства преобладают.
Na ₂ CO ₃	Карбонат натрия, [Na+] . [Na+] . [O-]C(=O)[O-]	Карбонат-ион принимает протон от воды.
NaHCO ₃	Гидрокарбонат натрия, [Na+] . OC(=O)[O-]	Гидрокарбонат-ион амфипротен, но его раствор слабощелочной.

G) Электронные формулы и химические связи

G(a) Хлорат натрия

Составляющие его ионы — ион натрия $[\text{Na}^+]$ и хлорат-ион $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$.

Изобразите отдельный катион натрия и заключённый в скобки хлорат-анион. В обычной резонансной структуре Льюиса с расширенной валентной оболочкой:

- Хлор находится в центре и имеет одну неподелённую электронную пару.
- Два атома кислорода связаны с хлором двойными связями и имеют по две неподелённые электронные пары.
- Третий атом кислорода имеет одинарную связь, три неподелённые электронные пары и формальный заряд -1 .

Существуют три равноценные резонансные структуры, получаемые изменением положения атома кислорода с одинарной связью. Ион имеет форму тригональной пирамиды. Связь между ионами ионная; связи внутри хлорат-иона — полярные ковалентные. SMILES отражает одну резонансную структуру, а не делокализованную структуру.

G(b) Хлорноватая кислота

Хлорноватая кислота имеет SMILES $\text{OCl}(=\text{O})=\text{O}$ и обычную схему связей в структуре Льюиса



Изобразите водород связанным с кислородом, а не непосредственно с хлором. Хлор имеет одну неподелённую электронную пару, а каждый атом кислорода — две неподелённые электронные пары. Все связи в этом молекулярном представлении полярные ковалентные.

G(c) Тетрафторид кремния

Тетрафторид кремния имеет SMILES $\text{F}[\text{Si}](\text{F})(\text{F})\text{F}$.

Изобразите кремний в центре с четырьмя одинарными связями с атомами фтора. Каждый атом фтора имеет три неподелённые электронные пары; у кремния неподелённых электронных пар нет. Геометрия молекулы тетраэдрическая, а связи полярные ковалентные. Простая запись SMILES не задаёт тетраэдрическую геометрию.

G(d) Аммиак

Аммиак имеет SMILES N .

Изобразите три одинарные связи азот–водород и одну неподелённую электронную пару на атоме азота. Четыре области электронной плотности обуславливают геометрию молекулы в форме тригональной пирамиды. Связи полярные ковалентные.

G(e) Фторид кальция

Фторид кальция имеет SMILES ионной формульной единицы $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{F}^-] \cdot [\text{F}^-]$.

Изобразите один ион кальция, $[\text{Ca}^{+2}]$, и два отдельных фторид-иона, $[\text{F}^-]$. Каждый фторид-ион имеет четыре неподелённые электронные пары, образующие завершённый октет. Твёрдое вещество представляет собой ионную решётку, а не отдельную трёхатомную молекулу.

G(f) Вода

Вода имеет SMILES O.

Изобразите две одинарные связи кислород–водород и две неподелённые электронные пары на атоме кислорода. Геометрия молекулы угловая, а связи полярные ковалентные.

H) Структура твёрдого моногидрата хлорной кислоты

Хлорная кислота, OSCl(=O)(=O)=O, передаёт протон воде:



Поэтому твёрдое вещество записывают как **перхлорат гидроксония**:



со SMILES формульной единицы [OH3+] . [O-]Cl(=O)(=O)=O.

Изобразите катион гидроксония в форме тригональной пирамиды, [OH3+], и отдельный тетраэдрический перхлорат-анион, [O-]Cl(=O)(=O)=O. В перхлорат-ионе четыре положения атомов кислорода равноценны, а связи делокализованы по всем четырём связям хлор–кислород.

В обычной записи Льюиса четыре равноценные резонансные структуры различаются положением отрицательно заряженного атома кислорода с одинарной связью. Приведённый SMILES представляет только одну резонансную структуру. Водородные связи между ионами также не отражены в этой записи.

Такая ионная формула объясняет наличие четырёх равноценных связей хлор–кислород, не выделяя один из атомов кислорода за счёт ковалентно связанного с ним кислотного атома водорода.

I) Гидриды элементов второго периода

Дополнительные вещества, необходимые здесь:

Вещество	Название	SMILES или представление с оговоркой
LiH	Гидрид лития	<chem>[Li+] . [H-]</chem>
BeH ₂	Гидрид бериллия	<chem>[BeH2]</chem> , только представление формульной единицы
B ₂ H ₆	Диборан	<chem>[H]1[BH2][H][BH2]1</chem> , только схематическое представление соединения атомов через мостики
CH ₄	Метан	<chem>C</chem>
HF	Фтороводород	<chem>F</chem>

Диборан имеет четыре концевых атома водорода и два мостиковых атома водорода. Каждый мостик образует трёхцентровую двухэлектронную связь с участием двух атомов бора и одного атома водорода. Приведённую выше схематическую строку нельзя интерпретировать как восемь обычных двухцентровых двухэлектронных связей; обычная запись SMILES не может достоверно передать такой характер связей.

I(a) При комнатной температуре твёрдыми являются **гидрид лития и гидрид бериллия**.

Гидрид лития образует ионную решётку с сильным электростатическим притяжением. Гидрид бериллия образует протяжённую ковалентную сетку, поэтому плавление или испарение требует разрыва большого числа связей. Остальные гидриды — вещества с небольшими молекулами; в обычных комнатных условиях они являются газами, а вода — жидкостью.

I(b) Гидрид лития является ионным:



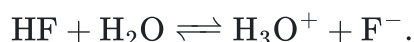
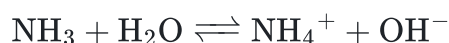
Его ионы — ион лития $[\text{Li}^+]$ и гидрид-ион $[\text{H}^-]$.

I(c) Гидрид бериллия является полимерным; его обычно записывают как $(\text{BeH}_2)_n$. Бериллий окружён мостиковыми атомами водорода в протяжённой сетке с электронодефицитными многоцентровыми связями. SMILES отдельной формульной единицы не отражает эту сетку.

Диборан представляет собой отдельную молекулу с мостиковыми связями.

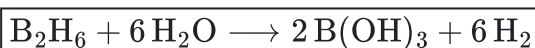
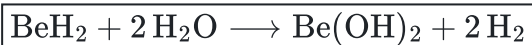
I(d) Метан не реагирует с водой в обычных условиях. Сама вода также не изменяется при смешивании с водой, если не считать обычного равновесия её самоионизации.

Остальные гидриды реагируют: гидрид лития, гидрид бериллия и диборан подвергаются гидролизу; аммиак и фтороводород участвуют в кислотно-основных равновесиях:



Гидроксид-ион — $[\text{OH}^-]$, а фторид-ион — $[\text{F}^-]$.

I(e) Уравнения реакций с расставленными коэффициентами:



Продукты реакций:

Продукт	Название	SMILES
$\text{Be}(\text{OH})_2$	Гидроксид бериллия	$\text{o}[\text{Be}]\text{o}$, представление формульной единицы
H_2	Водород	$[\text{H}][\text{H}]$
$\text{B}(\text{OH})_3$	Борная кислота	$\text{OB}(\text{O})\text{O}$
LiBH_4	Борогидрид лития	$[\text{Li}^+].[\text{BH}_4^-]$

В реакциях гидролиза гидридный водород соединяется с водородом воды с образованием газообразного водорода. В последней реакции присоединение гидрид-ионов к диборану приводит к образованию двух тетраэдрических борогидрид-ионов, $[\text{BH}_4^-]$.

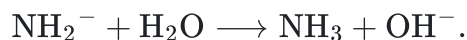
I(f) Отщепление одного протона даёт:

Кислота	Сопряжённое основание	Название основания и SMILES
NH_3	NH_2^-	Амид-ион, $[\text{NH}_2^-]$
H_2O	OH^-	Гидроксид-ион, $[\text{OH}^-]$
HF	F^-	Фторид-ион, $[\text{F}^-]$

Сила кислот возрастает от аммиака через воду к фтороводороду. Поэтому сила сопряжённых оснований убывает в этом направлении:

$$\boxed{\text{Возрастание силы оснований: } \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{NH}_2^-}.$$

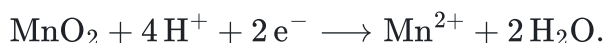
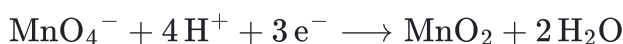
Амид-ион является достаточно сильным основанием, чтобы депротонировать воду:



Ж) Стандартный восстановительный потенциал

Здесь рассматриваются перманганат-ион $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, оксид марганца(IV) $\text{O}=[\text{Mn}]=\text{O}$ как представление формульной единицы его протяжённой твёрдой структуры и ион марганца(II) $[\text{Mn}^{2+}]$.

Пятиэлектронное восстановление представляет собой сумму трёхэлектронного и двухэлектронного восстановлений:



Стандартные изменения энергии Гиббса аддитивны, причём

$$\Delta G^0 = -nFE^0.$$

Следовательно,

$$-5FE_1^0 = -3FE_2^0 - 2FE_3^0,$$

откуда

$$E_3^0 = \frac{5E_1^0 - 3E_2^0}{2}.$$

Подставляя приведённые значения, получаем:

$$E_3^0 = \frac{5(1.52) - 3(1.69)}{2} \text{ V} = \frac{7.60 - 5.07}{2} \text{ V} = 1.265 \text{ V}.$$

Таким образом,

$$\boxed{E_3^0 \approx 1.27 \text{ V}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Состав смеси CO-CO₂

В газовой смеси CO и CO₂ определено массовое отношение углерод : кислород = 1 : 2.

2.1 Рассчитайте состав смеси в массовых процентах.

2.2 Рассчитайте состав смеси в объёмных процентах.

2.3 Укажите значения отношения углерод : кислород, при которых оба газа не могут присутствовать одновременно.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1** Моноксид углерода, CO ([C-]#[O+]): **38.89 масс. %**; диоксид углерода, CO₂ (O=C=O): **61.11 масс. %**.
- **2.2** **50 об. %** CO и **50 об. %** CO₂.
- **2.3** Если обозначить $r = m_C/m_O$, оба газа не могут присутствовать одновременно при

$$r \leq \frac{3}{8} \quad \text{или} \quad r \geq \frac{3}{4}.$$

Равенство соответствует чистому газу; значения за этими пределами невозможны для смеси, содержащей только эти два газа.

Решение

2.1 Состав в массовых процентах

Используя общепринятые значения молярных масс атомов $M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ и $M(O) = 16 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$M(\text{CO}) = 28 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Пусть n_1 и n_2 — количества вещества CO и CO₂ соответственно. Каждая молекула содержит один атом углерода, а число атомов кислорода в них равно одному и двум соответственно. Поэтому

$$\frac{m_C}{m_O} = \frac{(12 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + n_2)}{(16 \text{ g mol}^{-1})(n_1 + 2n_2)} = \frac{1}{2}.$$

Следовательно,

$$24(n_1 + n_2) = 16(n_1 + 2n_2) \implies n_1 = n_2.$$

Если взять по 1 mol каждого газа, их массы составят 28 g и 44 g, а общая масса будет равна 72 g. Таким образом,

$$w(\text{CO}) = \frac{28 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{38.89\%},$$

$$w(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ g}}{72 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{61.11\%}.$$

2.2 Состав в объёмных процентах

Для идеальных газов при одинаковых температуре и давлении $V = nRT/P$, поэтому объёмные доли равны мольным долям. Поскольку $n_1 = n_2$,

$$\varphi(\text{CO}) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}, \quad \varphi(\text{CO}_2) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{2}.$$

Следовательно, состав смеси:

$$\boxed{50 \text{ об. \% CO} \quad \text{и} \quad 50 \text{ об. \% CO}_2}.$$

2.3 Отношения, исключающие одновременное присутствие

Пусть x — мольная доля CO_2 . Массовое отношение углерода к кислороду равно

$$r = \frac{12}{16(1-x) + 32x} = \frac{3}{4(1+x)}.$$

Оба газа присутствуют только при $0 < x < 1$, откуда

$$\boxed{\frac{3}{8} < r < \frac{3}{4}}.$$

Граничные значения соответствуют:

- Чистому CO_2 : $r = 12/32 = 3/8$, или углерод : кислород = 3 : 8.
- Чистому CO : $r = 12/16 = 3/4$, или углерод : кислород = 3 : 4.

Следовательно, одновременное присутствие исключено при $r \leq 3/8$ или $r \geq 3/4$. На каждой из границ один из компонентов отсутствует; вне этого интервала ни чистый газ, ни смесь этих двух газов не могут обеспечить заданное соотношение элементов.

Эквивалентно, если отношение углерод : кислород записать как 1 : a , для одновременного присутствия необходимо

$$\frac{4}{3} < a < \frac{8}{3},$$

а при $a \leq 4/3$ или $a \geq 8/3$ оно исключено.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Анализ смеси NaCl - KCl с помощью нитрата серебра и медной пластинки

Образец, содержащий смесь хлорида натрия и хлорида калия, имеет массу 25 г. После его растворения в воде добавляют 840 мл раствора AgNO_3 ($c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$). Осадок отфильтровывают, а в фильтрат погружают медную пластинку массой 100.00 г. Через определённый промежуток времени масса пластинки составляет 101.52 г.

Рассчитайте массовый состав смеси в процентах.

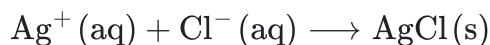
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.** В предположении, что избыток ионов серебра полностью прореагировал с медью, смесь содержит приблизительно **70% хлорида натрия**, NaCl , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, и **30% хлорида калия**, KCl , $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, по массе.

Решение

3. Нитрат серебра, AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (=0) [\text{O}^-]$, служит источником ионов серебра(II), Ag^+ , $[\text{Ag}^+]$. Они осаждают хлорид-ионы, Cl^- , $[\text{Cl}^-]$, в виде хлорида серебра, AgCl , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$:

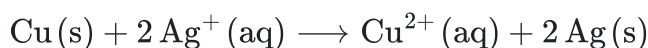


Таким образом, каждый моль любой из двух солей расходует один моль нитрата серебра. Ионные записи SMILES указывают состав; они не изображают кристаллические решётки твёрдых веществ.

Количество вещества первоначально добавленного нитрата серебра равно

$$n_0(\text{AgNO}_3) = (0.840 \text{ dm}^3)(0.5 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.420 \text{ mol}.$$

После фильтрования избыточные ионы серебра реагируют с медью, Cu , $[\text{Cu}]$, с образованием ионов меди(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{2+}]$, и осаждением серебра, Ag , $[\text{Ag}]$:



На пластинке осаждается серебро, но при этом она теряет медь. Поэтому её **резльтирующий прирост массы** составляет

$$\Delta m = 101.52 - 100.00 = 1.52 \text{ g}.$$

Поскольку молярные массы не приведены в условии, используем их стандартные значения:

$$\begin{aligned} M(\text{Ag}) &= 107.87 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{Cu}) &= 63.55 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{NaCl}) &= 58.44 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{KCl}) &= 74.55 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Если растворяется t моль меди, то осаждается $2t$ моль серебра:

$$\Delta m = t [2M(\text{Ag}) - M(\text{Cu})].$$

Отсюда

$$t = \frac{1.52 \text{ g}}{(2 \times 107.87 - 63.55) \text{ g mol}^{-1}} = 0.0099875 \text{ mol}.$$

В предположении, что все избыточные ионы серебра прореагировали и осаждённое серебро осталось на пластинке,

$$n_{\text{excess}}(\text{Ag}^+) = 2t = 0.019975 \text{ mol}.$$

Следовательно, исходное количество вещества хлорид-ионов равно

$$n(\text{Cl}^-) = 0.420 - 0.019975 = 0.400025 \text{ mol}.$$

Пусть $x = n(\text{NaCl})$ и $y = n(\text{KCl})$. Из баланса хлорид-ионов и массы образца получаем

$$\begin{aligned} x + y &= 0.400025 \text{ mol}, \\ (58.44 \text{ g mol}^{-1})x + (74.55 \text{ g mol}^{-1})y &= 25 \text{ g}. \end{aligned}$$

Решая систему, получаем

$$x \approx 0.29931 \text{ mol}, \quad y \approx 0.10072 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$m(\text{NaCl}) \approx 17.49 \text{ g}, \quad m(\text{KCl}) \approx 7.51 \text{ g},$$

а массовые доли в процентах составляют

$$w(\text{NaCl}) = \frac{17.49}{25} \times 100\% \approx 70\%$$

$$w(\text{KCl}) = \frac{7.51}{25} \times 100\% \approx 30\%$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Кинетика и стереохимия щелочного гидролиза хлорсодержащих соединений

Для щелочного гидролиза некоторых хлорсодержащих соединений были получены следующие данные:

а) Некоторый объём раствора средней калиевой соли хлорантарной кислоты смешивают с равным объёмом раствора гидроксида. Исходная концентрация каждого раствора составляет 0.2 mol dm^{-3} . Концентрацию гидроксида калия в реакционной смеси определяли через различные промежутки времени при 25°C . Были получены следующие значения:

t (минуты)	10	20	30	45	60	80	100
c(KOH) (mol dm^{-3})	0.085	0.074	0.065	0.056	0.049	0.042	0.036

Опыт повторили с теми же исходными растворами при 35°C . Концентрация гидроксида уменьшается вдвое за 21 минуту.

б) При гидролизе 3-хлор-3-метилгексана гидроксидом калия было установлено, что концентрация гидроксида калия уменьшается вдвое за 32 минуты при 25°C или за 11 минут при 35°C , независимо от исходных концентраций реагентов (одинаковых).

с) Было установлено, что щелочной гидролиз 3-хлор-2,4-диметил-3-изопропилпентана протекает по тому же механизму, что и реакция б, однако скорость реакции при тех же условиях примерно в 100 раз выше.

На основании приведённых данных ответьте на следующие вопросы:

4.1 Каков порядок реакции в случаях а, б и с?

4.2 Чему равна константа скорости реакции а при 25°C ? Укажите единицы измерения.

4.3 Рассчитайте энергии активации реакций а и б.

4.4 Если в реакции а используется дикалиевая соль L-хлорантарной кислоты (левовращающая), какое направление оптического вращения будет иметь соответствующая соль яблочной кислоты, образующаяся при гидролизе?

4.5 Если в реакции б также используется левовращающий изомер, какое оптическое вращение будет иметь 3-метил-3-гексанол, образующийся при гидролизе?

4.6 Почему скорость реакции с значительно выше скорости реакции б, хотя обе реакции относятся к одному типу и протекают при одинаковых температуре и концентрациях?

Ответы

- **4.1:** **a: второго порядка; b: первого порядка; c: первого порядка.** Предполагаемые механизмы — S_N2 , S_N1 и S_N1 соответственно.
- **4.2:** $k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- **4.3:** $E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **4.4:** В результате обращения конфигурации образуется **D-малат дикалия**, $[K^+]$. $[K^+].O=C([O^-])[C@H](O)C(=O)[O^-]$. Вероятно, предполагался ответ **правовращающий**, однако знак вращения не следует лишь из обращения конфигурации; для его определения необходимы экспериментальные данные о соли, являющейся продуктом реакции.
- **4.5:** **Оптически неактивный рацемический 3-метилгексан-3-ол**, эквимольная смесь $CC[C@](C)(O)CCC$ и $CC[C@@](C)(O)CCC$; в идеальной модели S_N1 суммарное вращение равно нулю.
- **4.6:** Три объёмные изопропильные группы в **c** создают значительное стерическое напряжение. Ионизация с образованием плоского карбокатиона снимает это напряжение, снижая активационный барьер и ускоряя реакцию.

Решение

4.1 — Порядки реакций

При каждом акте замещения на одну молекулу органического хлорида расходуется один гидроксид-ион, OH^- , $[OH^-]$, и высвобождается один хлорид-ион, Cl^- , $[Cl^-]$.

В случае **a** при смешивании равных объёмов обе исходные концентрации уменьшаются вдвое:

$$c_0 = \frac{0.2V}{2V} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Поскольку исходные концентрации реагентов одинаковы и реагенты расходуются в соотношении 1 : 1, их концентрации остаются равными. Обозначим любую из этих концентраций через c .

Для предполагаемого бимолекулярного замещения

$$v = k_a[\text{хлорсукцинат}][OH^-],$$

поэтому для данной эквимольной реакционной смеси

$$-\frac{dc}{dt} = k_a c^2.$$

Интегрирование даёт

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_a t.$$

Экспериментальные данные дают приблизительно постоянное значение $(1/c - 1/c_0)/t$, как показано расчётами в 4.2. Следовательно, **общий порядок реакции а равен двум**, что согласуется с замещением по механизму S_N2 .

В случае **b** период полупревращения не зависит от исходной концентрации. Это характерно для кинетики первого порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = k_b c, \quad c = c_0 e^{-k_b t}, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_b}.$$

Равенство исходных концентраций и расходование реагентов в соотношении 1 : 1 означают, что уменьшение концентрации гидроксида вдвое также соответствует уменьшению концентрации органического хлорида вдвое. Строение третичного хлорида согласуется с механизмом S_N1 , включающим медленную мономолекулярную ионизацию:

$$v = k_b [\text{органический хлорид}].$$

Таким образом, **реакция b имеет первый порядок**, и в идеальном кинетическом уравнении отсутствует множитель, содержащий концентрацию гидроксида.

Поскольку **реакция с протекает по тому же механизму, что и b**, она также имеет **первый порядок**.

4.2 — Константа скорости реакции а при 25 °C

При $c_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$

$$k_a = \frac{1/c - 1/c_0}{t}.$$

Отдельные оценки составляют:

$t / \text{мин}$	10	20	30	45	60	80	100
$k_a / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	0.1765	0.1757	0.1795	0.1746	0.1735	0.1726	0.1778

Например, для 45 минут

$$k_a = \frac{1/0.056 - 1/0.100}{45} = 0.1746 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

Аппроксимация всех семи измерений зависимостью $1/c - 1/c_0 = k_a t$ даёт приблизительно $0.17546 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Соответственно,

$$k_{a,25} \approx 0.175 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}.$$

Соответствующий период полупревращения приблизительно равен

$$t_{1/2,a,25} = \frac{1}{k_{a,25} c_0} \approx 57 \text{ min},$$

что согласуется с тем, что измеренная через 60 минут концентрация немного ниже половины её исходного значения.

4.3 — Энергии активации

Уравнение Аррениуса для двух температур имеет вид

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Используем

$$T_1 = 298.15 \text{ K}, \quad T_2 = 308.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Для **реакции а** период полупревращения реакции второго порядка при эквимольных концентрациях удовлетворяет соотношению

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}.$$

Следовательно, при 35 °C

$$k_{a,35} = \frac{1}{(0.10 \text{ mol dm}^{-3})(21 \text{ min})} = 0.47619 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Используя неокруглённое значение, полученное при аппроксимации данных для 25 °C, получаем

$$E_{a,a} = \frac{8.314 \ln(0.47619/0.17546)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 7.63 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$E_{a,a} \approx 76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Для **реакции b**

$$k_{b,25} = \frac{\ln 2}{32 \text{ min}} = 0.02166 \text{ min}^{-1},$$

$$k_{b,35} = \frac{\ln 2}{11 \text{ min}} = 0.06301 \text{ min}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\frac{k_{b,35}}{k_{b,25}} = \frac{32}{11},$$

и

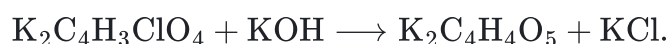
$$E_{a,b} = \frac{8.314 \ln(32/11)}{1/298.15 - 1/308.15} \text{ J mol}^{-1} \approx 8.16 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$E_{a,b} \approx 82 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4.4 — Стереохимия гидролиза хлорсукцината

Гидроксид калия имеет SMILES [K+] . [OH-], а хлорид калия — SMILES [K+] . [Cl-]. Уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами:

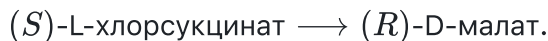


Органический реагент и продукт:

- **L-хлорсукцинат дикалия**, причём обычное обозначение L здесь соответствует *S*: [K+] . [K+] . O=C([O-])[C@H](Cl)CC(=O)[O-].
- **D-малат дикалия**, здесь соответствующий *R*: [K+] . [K+] . O=C([O-])[C@H](O)CC(=O)[O-].

В реакции S_N2 неподелённая электронная пара атома кислорода гидроксид-иона атакует стереогенный атом углерода со стороны, противоположной связи углерод–хлор. Образование связи углерод–кислород и разрыв связи углерод–хлор происходят одновременно, причём электронная пара последней связи переходит к хлору.

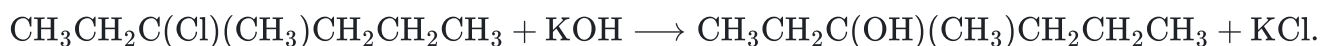
Это приводит к **вальденовскому обращению**. Здесь порядок старшинства заместителей после замены хлора на гидроксил остаётся аналогичным, поэтому



Вероятно, предполагался простой ответ: продукт является **правовращающим**. Однако для этого необходимо дополнительно экспериментально установить, что соль, являющаяся продуктом реакции, представляет собой энантиомер с положительным вращением в условиях измерения. Ни обозначение R/S , ни обозначение D/L не определяет знак оптического вращения, а замена хлора на гидроксил приводит к образованию другого соединения. Следовательно, **приведённые сведения позволяют установить обращение конфигурации, но сами по себе не позволяют установить положительный знак вращения**.

4.5 — Стереохимия гидролиза 3-хлор-3-метилгексана

Уравнение замещения с расставленными коэффициентами:



Исходное вещество — **3-хлор-3-метилгексан**. Его два энантиомера — $\text{CC}[\text{C@}](\text{C})(\text{Cl})\text{CCC}$ и $\text{CC}[\text{C@@}](\text{C})(\text{Cl})\text{CCC}$; одно лишь обозначение «левовращающий» не позволяет установить абсолютную конфигурацию используемого изомера.

Медленная ионизация приводит к образованию **карбокатиона 3-метилгексан-3-ила**, $\text{CC}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}$:



Положительно заряженный атом углерода имеет приблизительно тригонально-плоское окружение. В идеальной модели свободно сольватированного карбокатиона гидроксид-ион атакует обе стороны с равной вероятностью:



Поэтому продукт представляет собой **рацемический 3-метилгексан-3-ол**, содержащий равные количества



В одинаковых условиях эти энантиомеры обладают равными по величине и противоположными по знаку вращениями. Таким образом,

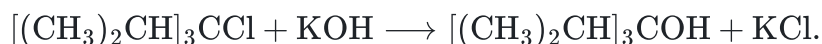
$$\boxed{\alpha_{\text{mixture}} = 0},$$

и продукт **оптически неактивен вследствие внешней компенсации**.

4.6 — Почему реакция с протекает значительно быстрее

Субстрат в реакции с, **3-хлор-2,4-диметил-3-изопропилпентан**, имеет SMILES $\text{CC}(\text{C})\text{C}(\text{Cl})(\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(\text{C})\text{C}$. Атом углерода, связанный с хлором, соединён с **тремя изопропильными группами**.

Формальный продукт замещения — **2,4-диметил-3-(пропан-2-ил)пентан-3-ол**, $\text{CC}(\text{C})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{C}(\text{C})\text{C}$:



На определяющей скорости стадии ионизации образуется **трис(пропан-2-ил)метильный карбокатион**, $\text{CC}(\text{C})[\text{C}^+](\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(\text{C})\text{C}$.

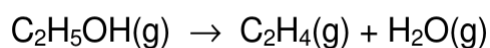
В исходном хлориде три объёмные изопропильные группы тесно расположены вокруг тетраэдрического атома углерода. По мере разрыва связи углерод–хлор окружение центрального атома углерода приближается к тригонально-плоскому, а углы между тремя его углеродными заместителями приближаются к 120° . Это изменение снимает значительное стерическое напряжение.

В реакции b вокруг реагирующего атома углерода расположены метильная, этильная и пропильная группы, поэтому стерическая перегруженность меньше. Следовательно, в реакции c снятие напряжения сильнее облегчает ионизацию, и её активационный барьер ниже. Такое **стерическое ускорение ионизации по механизму S_N1** объясняет значительно более высокую скорость этой реакции.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Равновесие дегидратации этанола и его зависимость от давления

При пропускании этанола над катализатором при 400 K протекает реакция дегидратации, приводящая к образованию этилена:



При указанной температуре и $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ степень превращения этилового спирта составляет 90.6 мол. %.

5.1 Рассчитайте константу равновесия K_p реакции в данных условиях.

5.2 Рассчитайте значения констант равновесия K_x и K_c при указанной температуре.

5.3 Рассчитайте степень превращения этанола при следующих давлениях:

$5p_0$, $10p_0$, $50p_0$, $100p_0$ и $200p_0$.

5.4 Постройте график зависимости степени превращения от давления.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Приведённые ниже константы выражены через ненормированные отношения давлений и концентраций, определённые в решении.

- 5.1 $K_p = 4.64 \times 10^2 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}$.
- 5.2 При $p = p_0$ $K_x = 4.58$; при 400 К $K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}$.
- 5.3 Равновесные степени превращения при $5p_0$, $10p_0$, $50p_0$, $100p_0$, $200p_0$ составляют соответственно 69.1% , 56.1% , 29.0% , 20.9% , 15.0% .
- 5.4 Постройте график

$$\text{Степень превращения (\%)} = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}.$$

Кривая плавно убывает и выпукла вниз, приближаясь к 100% при $p \rightarrow 0^+$ и к 0% при $p \rightarrow \infty$.

Решение

5.1 — Константа равновесия, выраженная через давления

Уравнение равновесной реакции с расставленными коэффициентами:



В реакции участвуют этанол (ССО), этилен, также называемый этеном (С=С), и вода (О).

Предположим, что исходное вещество — чистый этанол, газы ведут себя как идеальные, а указанные давления представляют собой общие давления в состоянии равновесия. Пусть α — доля исходного этанола, вступившего в реакцию. Если исходно взят 1 mol этанола, получаем:

Вещество	Равновесное количество (mol)	Мольная доля
Этанол	$1 - \alpha$	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$
Этилен	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
Вода	α	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$
Всего	$1 + \alpha$	1

Поскольку $p_i = x_i p$, отношение парциальных давлений имеет вид

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\left(\frac{\alpha p}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \alpha}} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

При $p = p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ степень превращения равна $\alpha_0 = 0.906$. Следовательно,

$$K_p = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} (101.325 \text{ kPa}) = 464.218 \text{ kPa}.$$

Таким образом,

$$K_p = 464 \text{ kPa} = 4.58 \text{ atm}.$$

5.2 — Константы равновесия, выраженные через мольные доли и концентрации

Отношение мольных долей имеет вид

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

При заданном опорном давлении

$$K_x(p_0) = \frac{0.906^2}{1 - 0.906^2} = 4.58148,$$

поэтому

$$\boxed{K_x(p_0) = 4.58}.$$

Здесь K_x зависит от общего давления: при постоянной температуре

$$K_x(p) = \frac{K_p}{p}.$$

Для отношения концентраций

$$K_c = \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}.$$

Изменение числа молей газообразных веществ составляет

$$\Delta\nu = (1 + 1) - 1 = 1.$$

Используя $p_i = c_i RT$, получаем

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} = K_c RT.$$

При $R = 8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$K_c = \frac{464.218 \text{ kPa}}{(8.31446 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 0.139582 \text{ mol L}^{-1}.$$

Отсюда

$$\boxed{K_c = 0.140 \text{ mol L}^{-1}}.$$

5.3 — Степень превращения при заданных давлениях

При постоянной температуре K_p остаётся неизменной. Преобразуя выражение

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}$$

получаем

$$K_p = \alpha^2 (K_p + p), \quad \boxed{\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}}.$$

Обозначая $r = p/p_0$ и используя $K_p/p_0 = 4.58148$, получаем

$$\alpha(r) = \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + r}}.$$

Полученные степени превращения:

Давление	Давление (кПа)	Степень превращения этанола (мол. %)
$5p_0$	506.625	69.1
$10p_0$	1013.25	56.1
$50p_0$	5066.25	29.0
$100p_0$	10132.5	20.9
$200p_0$	20265	15.0

В прямой реакции один моль газа превращается в два. Поэтому повышение давления смещает равновесие в сторону этанола и снижает его равновесную степень превращения.

5.4 — Описание графика

По горизонтальной оси отложите общее давление p/p_0 от 0 до 200, а по вертикальной — степень превращения этанола в мол. % от 0 до 100.

Проведите плавную кривую

$$y = 100 \sqrt{\frac{4.58148}{4.58148 + p/p_0}}$$

через опорную точку (1, 90.6) и пять рассчитанных точек:

$$(5, 69.1), \quad (10, 56.1), \quad (50, 29.0), \quad (100, 20.9), \quad (200, 15.0).$$

При стремлении давления к нулю кривая приближается к (0, 100). При низком давлении она резко убывает, а затем постепенно становится более полой; на всём протяжении она выпукла вниз. При неограниченном увеличении давления степень превращения асимптотически стремится к нулю.

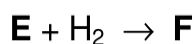
Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 6: Определение соединений A-G в последовательности реакций, катализируемых основанием

Один моль соединения **A** последовательно реагирует с 3 молями соединения **B** в водном растворе в присутствии основного катализатора (например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



При гидрировании соединения **E** образуется соединение **F**:



F имеет следующий состав: C = 44.18 %, H = 8.82 %, O = 47.00 %.

Его молярная масса: $M = 136 \text{ g mol}^{-1}$

Зная, что 13.6 г **F** реагирует с 40.8 г уксусного ангидрида с образованием продукта **G** и уксусной кислоты, запишите все уравнения химических реакций и установите соответствие между буквами **A, B, C, D, E, F** и **G** и конкретными формулами соединений.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **Задача 6** — нумерованные подпункты и количество баллов в условии не указаны.

Соединение	Название и сокращённая структурная формула	SMILES
A	Этаналь (ацетальдегид), CH_3CHO	<chem>CC=O</chem>
B	Метаналь (формальдегид), HCHO	<chem>C=O</chem>
C	3-Гидроксипропаналь, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	<chem>O=CCCCO</chem>
D	3-Гидрокси-2-(гидроксиметил)пропаналь, $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCHO}$	<chem>O=CC(CO)CO</chem>
E	3-Гидрокси-2,2-бис(гидроксиметил)пропаналь (пентаэритроза), $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHO}$	<chem>O=CC(CO)(CO)CO</chem>
F	Пентаэритрит, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, молекулярная формула $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	<chem>C(CO)(CO)(CO)CO</chem>
G	Тетраацетат пентаэритрита, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_4$, молекулярная формула $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$	<chem>C(COC(C)=O)(COC(C)=O)(COC(C)=O)COC(C)=O</chem>

Все семь соединений ахиральны. Уравнения с расставленными коэффициентами приведены ниже в порядке следования реакций.

Решение

Определение молекулярной формулы и числа гидроксильных групп в F.

Запишем молекулярную формулу в виде $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Используя молярные массы атомов, равные соответственно 12, 1 и 16 g mol^{-1} , получаем:

$$x = \frac{0.4418(136 \text{ g mol}^{-1})}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 5.007 \approx 5,$$

$$y = \frac{0.0882(136 \text{ g mol}^{-1})}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 11.995 \approx 12,$$

$$z = \frac{0.4700(136 \text{ g mol}^{-1})}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 3.995 \approx 4.$$

Таким образом, молекулярная формула **F** — $\boxed{\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4}$, а рассчитанная по ней молярная масса равна 136 g mol^{-1} .

Уксусный ангидрид, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$, имеет формулу $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ и молярную массу

$$M = 4(12) + 6(1) + 3(16) = 102 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно, количества реагирующих веществ составляют

$$n(\mathbf{F}) = \frac{13.6 \text{ g}}{136 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol},$$

$$n(\text{уксусного ангидрида}) = \frac{40.8 \text{ g}}{102 \text{ g mol}^{-1}} = 0.400 \text{ mol}.$$

Следовательно, на один моль **F** расходуется четыре моля уксусного ангидрида. При ацетилировании каждая спиртовая гидроксильная группа расходует одну молекулу ангидрида, при этом образуются одна сложноэфирная группа и одна молекула уксусной кислоты, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Таким образом, **F содержит четыре гидроксильные группы**, на которые приходятся все четыре атома кислорода.

Определение A и B.

Водная щелочная среда и последовательные реакции присоединения указывают на перекрёстное альдольное присоединение. В этих реакциях метаналь вводит гидроксиметильную группу $-\text{CH}_2\text{OH}$, а исходная альдегидная группа сохраняется для заключительного гидрирования.

Три присоединения одноуглеродного метаналья к исходному соединению дают конечный пятиуглеродный скелет, поэтому в **A** должно быть два атома углерода. Требуемый двухуглеродный альдегид — этаналь. Его метильная группа содержит ровно три атома водорода при атоме углерода, соседнем с альдегидной группой, что позволяет провести три последовательных гидроксиметилирования.

Таким образом, **A — этаналь**, а **B — метаналь**. Первые три реакции, уравнения которых приведены ниже, катализируются основанием; гидроксид кальция, $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$, приведён в условии в качестве примера.

Первое присоединение: $\mathbf{A + B \rightarrow C}$.



Один атом водорода при метильном атоме углерода этаналья замещается гидроксиметильной группой. Продукт — **C**, 3-гидроксипропаналь.

Второе присоединение: $\mathbf{C + B \rightarrow D}$.



При атоме углерода, соседнем с альдегидной группой, всё ещё имеются два атома водорода. Второе гидроксиметилирование приводит к образованию **D**, 3-гидрокси-2-(гидроксиметил)пропаналь.

Третье присоединение: $\mathbf{D + B \rightarrow E}$.



Последний атом водорода при этом атоме углерода замещается с образованием **E**, пентаэритрозы, с молекулярной формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$. Теперь её центральный атом углерода связан с тремя гидроксиметильными группами и одной альдегидной группой. При атоме

углерода, соседнем с альдегидной группой, больше нет атомов водорода, поэтому данная последовательность альдольных присоединений прекращается.

Это реакции присоединения: отщепления низкомолекулярных веществ не происходит.

Гидрирование: E → F.

Водород, [H][H], восстанавливает сохранившуюся альдегидную группу до четвёртой гидроксиметильной группы:



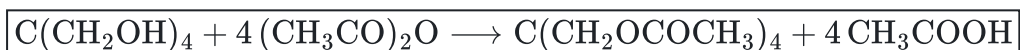
Следовательно, продукт **F** — **пентаэритрит**, в котором центральный атом углерода связан с четырьмя одинаковыми группами —CH₂OH. Это согласуется как с его молекулярной формулой, так и с наличием четырёх гидроксильных групп, способных к ацетилированию.

Суммарное уравнение синтеза, включая стадию гидрирования, имеет вид

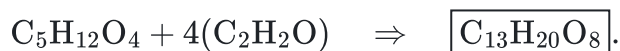


Ацетилирование: F → G.

Все четыре гидроксильные группы подвергаются ацетилированию:



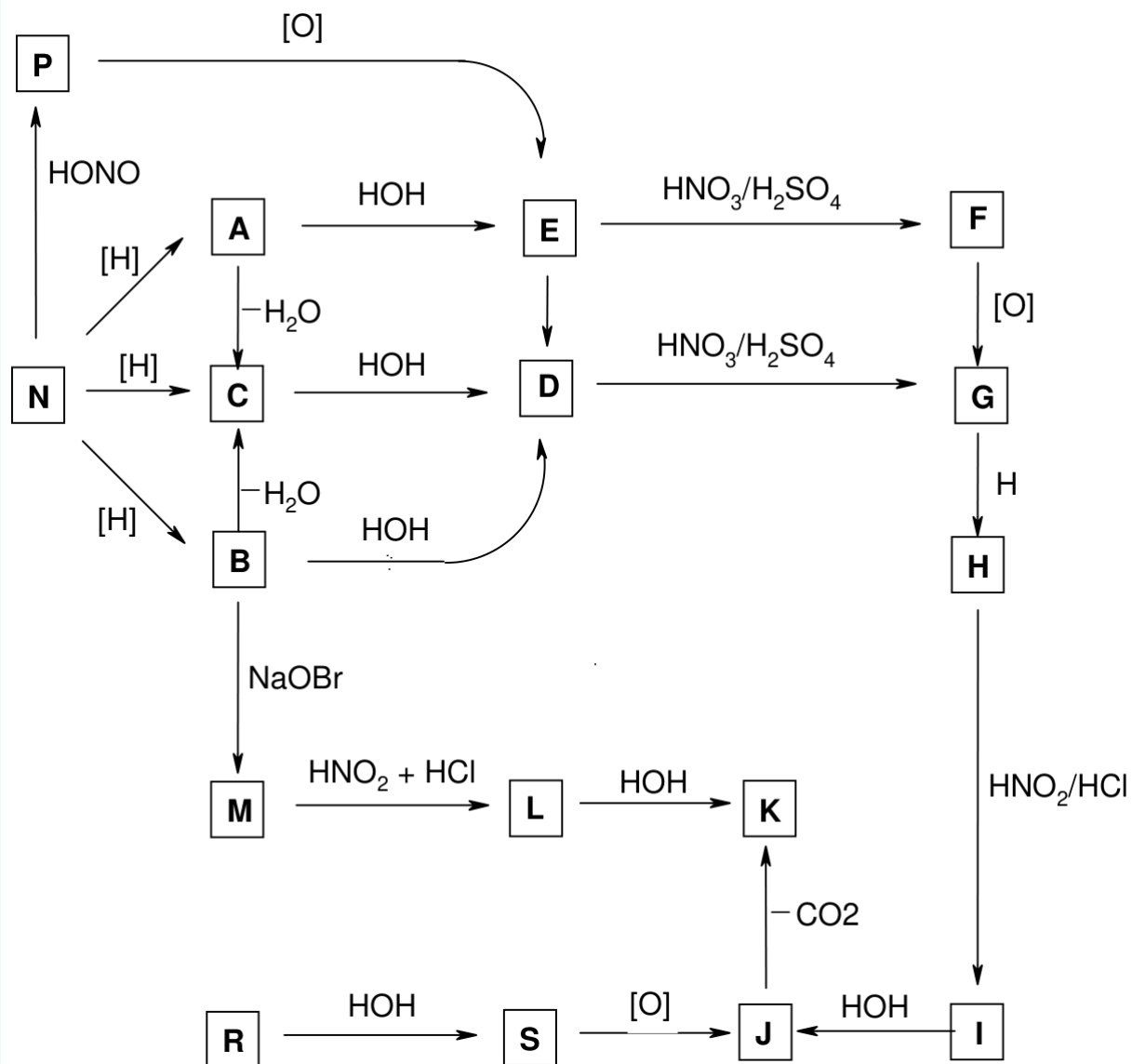
Таким образом, **G** — **тетраацетат пентаэритрита**. Каждый атом водорода гидроксильной группы замещается ацетильной группой, что даёт суммарное увеличение состава на C₂H₂O в расчёте на каждую гидроксильную группу. Следовательно, его молекулярная формула определяется следующим образом:



Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Схема реакций изомеров A и B (C₇H₇NO): соединения A-S

Зная, что соединения **A** и **B** являются изомерами с молекулярной формулой C₇H₇NO, а относительная молекулярная масса соединения **M** равна 93, определите формулы соединений от **A** до **S**, учитывая реакции, приведённые на следующей схеме:



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

7. Соответствия приведены ниже. Для них необходимо изменить на противоположное направление трёх стрелок восстановления, примыкающих к *N*. Пара *R, S* представляет собой один химически обоснованный вариант завершения этой ветви.

Соединение	Название	Формула	SMILES
A	Оксим бензальдегида (бензальдоксим)	C ₇ H ₇ NO	ON=Cc1ccccc1
B	Бензамид	C ₇ H ₇ NO	NC(=O)c1ccccc1
C	Бензонитрил	C ₇ H ₅ N	N#Cc1ccccc1
D	Бензойная кислота	C ₇ H ₆ O ₂	O=C(O)c1ccccc1
E	Бензальдегид	C ₇ H ₆ O	O=Cc1ccccc1

Соединение	Название	Формула	SMILES
F	3-Нитробензальдегид	$C_7H_5NO_3$	<chem>O=Cc1cccc([N+](=O)[O-])c1</chem>
G	3-Нитробензойная кислота	$C_7H_5NO_4$	<chem>O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1</chem>
H	3-Аминобензойная кислота	$C_7H_7NO_2$	<chem>Nc1cccc(C(=O)O)c1</chem>
I	Хлорид 3-карбоксобензолдiazония	$[C_7H_5N_2O_2]^+ Cl^-$	<chem>O=C(O)c1cccc([N+]=N)c1.[Cl-]</chem>
J	3-Гидроксibenзойная кислота	$C_7H_6O_3$	<chem>O=C(O)c1cccc(O)c1</chem>
K	Фенол	C_6H_6O	<chem>Oc1ccccc1</chem>
L	Хлорид бензолдiazония	$[C_6H_5N_2]^+ Cl^-$	<chem>N=[N+]c1ccccc1.[Cl-]</chem>
M	Анилин	C_6H_7N	<chem>Nc1ccccc1</chem>
N	Бензиламин	C_7H_9N	<chem>NCc1ccccc1</chem>
P	Бензиловый спирт	C_7H_8O	<chem>OCc1ccccc1</chem>
R	Хлорид 3-формилбензолдiazония	$[C_7H_5N_2O]^+ Cl^-$	<chem>O=Cc1cccc([N+]=N)c1.[Cl-]</chem>
S	3-Гидроксibenзальдегид	$C_7H_6O_2$	<chem>O=Cc1cccc(O)c1</chem>

В схеме нет соединений, обозначенных *O* или *Q*. Конфигурация относительно двойной связи оксимной группы в *A* не указана; поэтому в его записи SMILES *E/Z*-стереохимия не задана.

Решение

7. Названия и структуры соединений приведены выше. В уравнениях ниже заместители в каждом дизамещённом бензольном кольце находятся в **положениях 1,3**. Символы [H] и [O] обозначают формальные восстановительные и окислительные эквиваленты соответственно. Реакции гидролиза записаны в виде уравненных суммарных уравнений с нейтральными продуктами; там, где это необходимо, подразумеваются кислая или щелочная среда и последующая обработка реакционной смеси.

Определение *B* и ветви $M \rightarrow L \rightarrow K$.

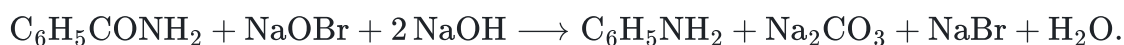
Реакция *B* с гипобромитом натрия указывает на **перегруппировку Гофмана** первичного амида. Его карбонильный атом углерода отщепляется, а оставшаяся органическая группа оказывается связанной с аминогруппой.

Из исходного соединения C_7H_7NO получается амин с формулой C_6H_7N :

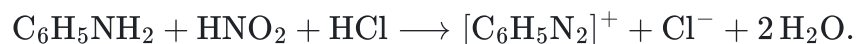
$$M_r = 6(12) + 7(1) + 14 = 93.$$

Относительная молекулярная масса — безразмерная величина. Полученное значение совпадает с указанным в условии. Вместе с реакциями ароматических соединений в других частях схемы это позволяет установить, что *M* — **анилин**, а *B* — **бензамид**.

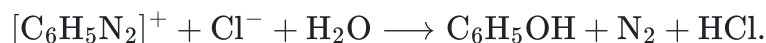
Уравненное уравнение реакции в щелочной среде имеет вид



Анилин подвергается диазотированию в холодной соляной кислоте с образованием *L*, **хлорида бензолдiazония**:



При нагревании соли diaзония с водой diaзониевая группа замещается гидроксильной группой с образованием *K*, **фенола**:



Определение *A, C, D, E*.

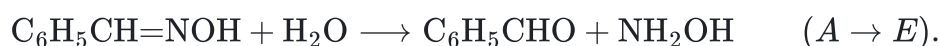
Дегидратация бензамида даёт *C*, **бензонитрил**:



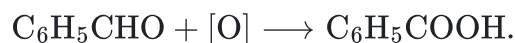
Гидролиз как нитрила, так и амида даёт *D*, **бензойную кислоту**:



Изомер *A*, который также отщепляет воду с образованием бензонитрила, но гидролизуетс до другого соединения, представляет собой **оксим бензальдегида**. Его дегидратация и гидролиз описываются уравнениями

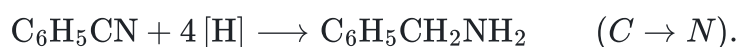
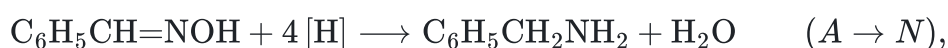


Здесь азотсодержащим продуктом гидролиза является гидроксилламин, но. Таким образом, *E* — **бензальдегид**. Превращение *E* → *D*, для которого не указан реагент, представляет собой окисление:



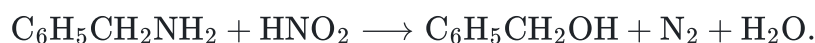
Определение *N, P* и уточнение направлений стрелок восстановления.

При восстановлении альдоксима, нитрила или первичного амида образуется соответствующий первичный амин. Следовательно, все соединения *A, B, C* дают *N*, **бензиламин**:



Эти реакции требуют направления стрелок, противоположного указанному рядом с *N*.

Бензиламин реагирует с азотистой кислотой с образованием *P*, **бензилового спирта**, и выделением азота:

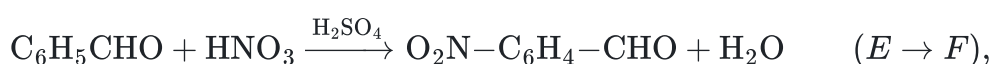


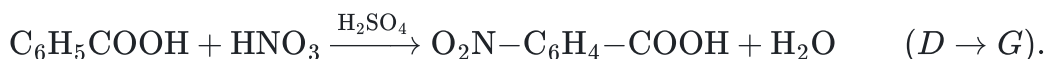
Контролируемое окисление бензилового спирта даёт бензальдегид, подтверждая связь *P* → *E*:



Определение *F, G, H, I, J*.

И альдегидная, и карбоксильная группы являются **мета-ориентантами** в реакциях электрофильного ароматического замещения. Соответственно, основными продуктами мононитрования являются *F*, **3-нитробензальдегид**, и *G*, **3-нитробензойная кислота**:

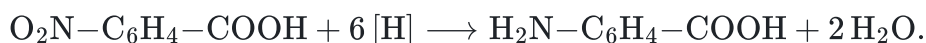




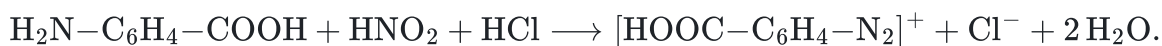
Окисление альдегидной группы в *F* даёт ту же кислоту *G*:



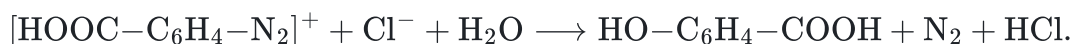
Селективное восстановление нитрогруппы даёт *H*, **3-аминобензойную кислоту**:



Дiazотирование даёт *I*, **хлорид 3-карбоксибензолдiazония**:



Гидролиз этой соли diaзония даёт *J*, **3-гидроксибензойную кислоту**:



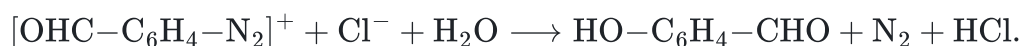
Декарбоксилирование даёт фенол, что согласуется с независимо установленной природой *K*:



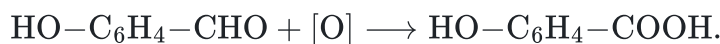
Это последнее уравнение выражает суммарное превращение; можно использовать подходящие условия декарбоксилирования в щелочной среде с последующим подкислением.

Завершение ветви $R \rightarrow S \rightarrow J$ с помощью стандартных реакций.

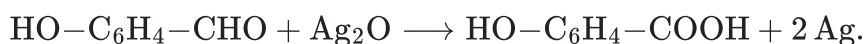
Выберем в качестве *R* **хлорид 3-формилбензолдiazония**. Его гидролиз даёт *S*, **3-гидроксибензальдегид**, в результате того же превращения соли diaзония в фенол, которое использовано в других ветвях:



Затем мягкое окисление, селективное по отношению к альдегидной группе, даёт *J*:



Например, это превращение можно осуществить окислением серебром(II) с последующей обработкой в кислой среде. Его суммарную стехиометрию можно представить следующим образом:



Легко окисляющаяся альдегидная группа позволяет проводить реакцию в мягких условиях, сохраняющих фенольную группу. Таким образом, обе стадии этой предложенной ветви являются стандартными превращениями.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.