МЕЖДУНАРОДНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

IChO 1988

Теоретические задачи и решения · Эспоо, Финляндия · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1988/

Задача 1: Flatlandia: периодическая система двумерного мира

Периодическая система элементов в нашем трёхмерном мире основана на четырёх квантовых числах электрона $n = 1, 2, 3, \ldots$; $l = 0, 1, \ldots, n-1$, $m = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm1$; и $s = \pm1/2$. В двумерном мире Flatlandia периодическая система, таким образом, основана на трёх квантовых числах электрона: $n = 1, 2, 3, \ldots$; $m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm(n-1)$; и $s = \pm1/2$, где m_l объединяет роли l и m_l трёхмерного мира. Следующие задания относятся к этому двумерному миру, в котором, как предполагается, по-прежнему применимы химические и физические закономерности, установленные в нашем мире.

1.1 Изобразите первые четыре периода периодической таблицы элементов мира Flatlandia. Пронумеруйте элементы в соответствии с зарядом их ядер. В качестве символов конкретных элементов используйте атомные номера (Z). Запишите электронную конфигурацию каждого элемента.

1.2 Изобразите гибридные орбитали элементов с $n = 2$. Какой элемент лежит в основе «органической» химии мира Flatlandia? Найдите аналоги этана, этена и циклогексана в мире Flatlandia. Какие ароматические циклические соединения возможны?

1.3 Какие правила в мире Flatlandia соответствуют правилу октета и правилу 18 электронов в трёхмерном мире?

1.4 Представьте графически предполагаемые закономерности изменения первой энергии ионизации элементов мира Flatlandia с $n = 2$. Покажите графически, как возрастает электроотрицательность элементов в периодической таблице мира Flatlandia.

1.5 Изобразите энергетические диаграммы молекулярных орбиталей нейтральных гомоядерных двухатомных молекул элементов с $n = 2$. Какие из этих молекул устойчивы в мире Flatlandia?

1.6 Рассмотрите простые бинарные соединения элементов ($n = 2$) с элементом $Z = 1$. Изобразите их структуры Льюиса, предскажите их геометрию и предложите для них аналоги в трёхмерном мире.

1.7 Рассмотрите элементы с $n \leq 3$. Для каждого из этих элементов мира Flatlandia предложите аналог из нашего мира и запишите его химический символ. На основе этого химического и физического аналога предскажите, какие двумерные элементы являются твёрдыми, жидкими или газообразными при нормальных давлении и температуре.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1** По аналогии с обычным принципом заполнения орбиталей первые четыре периода содержат соответственно **2, 6, 6 и 10 элементов**: $Z = 1-2,\ 3-8,\ 9-14,\ 15-24$. Полная таблица и конфигурации приведены ниже.
- **1.2** Возможны следующие типы гибридизации: sp**, линейная геометрия с углом** 180°, и sp^2**, тригональная геометрия с углами** 120°. Элемент **5** является аналогом углерода. Если обозначить элемент 5 как X, а элемент 1 как H, то аналоги этана, этена и циклогексана имеют формулы $\mathrm{X_2H_4}$**,** $\mathrm{X_2H_2}$ **и** $\mathrm{X_6H_6}$. В идеальной модели гибридизации обычные ароматические циклы бензольного типа невозможны; ограниченность этого вывода обсуждается ниже.
- **1.3** Соответствующими правилами являются **правило шести электронов** и **правило десяти электронов**.
- **1.4** Первая энергия ионизации в целом возрастает от $Z = 3$ до 8, с ожидаемыми понижениями у элементов **5** и **7**. Электроотрицательность в целом возрастает **вправо и вверх**; элемент **7** обладает наибольшей электроотрицательностью среди этих элементов главных подгрупп.
- **1.5** Предсказанные порядки связи для димеров элементов с $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ составляют $1, 0, 1, 2, 1, 0$. Таким образом, простейшая модель МО предсказывает существование связанных димеров для элементов **3, 5, 6 и 7**.
- **1.6** Простейшие гидриды: для элемента 3 — EH, преимущественно ионный; для элемента 4 — $\mathrm{EH_2}$, линейный в виде изолированной молекулы; для элемента 5 — $\mathrm{EH_3}$, плоский тригональный; для элемента 6 — $\mathrm{EH_2}$, угловой; для элемента 7 — EH, двухатомный. Элемент 8 не образует обычного устойчивого гидрида.
- **1.7** Предлагаемые аналоги в порядке от $Z = 1$ до 14: **H, He, Li, Be, C, O, F, Ne, Na, Mg, Si, S, Cl, Ar**. Предполагаемые твёрдые вещества: **3, 4, 5, 9, 10, 11, 12**; газы: **1, 2, 6, 7, 8, 13, 14**; **ни один из этих элементов не предполагается жидким**.

Решение

Квантовые числа точно определяют вместимость орбиталей. Для построения химической периодической таблицы необходима дополнительная аналогия: я использую обычный порядок заполнения орбиталей, заменяя l на $|m_l|$, совместно с принципом запрета Паули и правилом Хунда.

Обозначения структур. Обычная нотация SMILES не позволяет кодировать другую периодическую систему. Поэтому ниже `[*:5]` означает атом неопределённого типа, помеченный как **элемент 5 мира Flatlandia**, а не обычный бор. В рамках этого соглашения число после двоеточия является меткой. `[H]` обозначает элемент 1. Эти записи SMILES описывают связность и формальные порядки связей; сопроводительный текст задаёт число электронов и геометрию в мире Flatlandia.

1.1 — Периодическая таблица и электронные конфигурации

При заданном n допустимые орбитальные квантовые числа имеют вид

$$m_l = -(n-1), \ldots, -1, 0, 1, \ldots, n-1.$$

Имеется $2n-1$ пространственных орбиталей, каждая из которых вмещает два электрона. Следовательно,

$$\boxed{N_n = 2(2n-1) = 4n-2.}$$

Таким образом, **вместимости первых четырёх оболочек** равны $2, 6, 10, 14$.

Подоболочки можно назвать по аналогии:

Подоболочка	Значения m_l	Пространственные орбитали	Электронная вместимость
s	0	1	2
p	$-1, +1$	2	4
d	$-2, +2$	2	4
f	$-3, +3$	2	4

В аналоге порядка $n+l$ используется $n+|m_l|$; при равенстве сумм сначала заполняется подоболочка с меньшим n. До четвёртого периода включительно это даёт

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p.$$

В частности, $3d$ заполняется в четвёртом периоде. Поэтому вместимости оболочек отличаются от длин периодов.

Требуемая схема периодической таблицы:

Период	s^1	s^2	d-блок 1	d-блок 2	d-блок 3	d-блок 4	p^1	p^2	p^3	p^4, замкнутая оболочка
1	1									2
2	3	4					5	6	7	8
3	9	10					11	12	13	14
4	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Элемент 2 помещён вместе с другими элементами с замкнутой оболочкой, хотя его конфигурация — $1s^2$.

Введём обозначения замкнутых электронных остовов:

$$[2] = 1s^2, \qquad [8] = 1s^2 2s^2 2p^4, \qquad [14] = 1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4.$$

Конфигурации, полученные по принципу заполнения орбиталей без перестройки, имеют вид:

Z	Электронная конфигурация	Z	Электронная конфигурация
1	$1s^1$	13	$[8]\,3s^2 3p^3$
2	$1s^2$	14	$[8]\,3s^2 3p^4$
3	$[2]\,2s^1$	15	$[14]\,4s^1$
4	$[2]\,2s^2$	16	$[14]\,4s^2$
5	$[2]\,2s^2 2p^1$	17	$[14]\,3d^1 4s^2$
6	$[2]\,2s^2 2p^2$	18	$[14]\,3d^2 4s^2$
7	$[2]\,2s^2 2p^3$	19	$[14]\,3d^3 4s^2$
8	$[2]\,2s^2 2p^4$	20	$[14]\,3d^4 4s^2$
9	$[8]\,3s^1$	21	$[14]\,3d^4 4s^2 4p^1$

Z	Электронная конфигурация	Z	Электронная конфигурация
10	$[8]\,3s^2$	22	$[14]\,3d^4 4s^2 4p^2$
11	$[8]\,3s^2 3p^1$	23	$[14]\,3d^4 4s^2 4p^3$
12	$[8]\,3s^2 3p^2$	24	$[14]\,3d^4 4s^2 4p^4$

Необходима оговорка об исключениях для переходных металлов. Перенос эмпирически наблюдаемой предпочтительности наполовину заполненных и заполненных d-подоболочек позволяет предположить альтернативные конфигурации

$$Z = 17:\ [14]\,3d^2 4s^1, \qquad Z = 19:\ [14]\,3d^4 4s^1.$$

Это возможные аналоги перестроек, характерных для хрома и меди. Чтобы установить, происходят ли они в действительности, необходимо знать относительные энергии орбиталей и взаимодействий, которые не приведены.

1.2 — Гибридные орбитали и органические аналоги

Оболочка $n = 2$ содержит одну s-орбиталь и две вещественные p-орбитали, которые можно обозначить p_x и p_y. Обе лежат в плоскости мира Flatlandia.

Возможны два типа гибридизации:

1. sp**-гибридизация**

$$h_\pm = \frac{s \pm p_x}{\sqrt{2}}.$$

Изобразите две большие доли гибридных орбиталей, направленные в противоположные стороны вдоль прямой, под углом 180°. Неиспользованная орбиталь p_y имеет две доли с противоположными знаками, направленные перпендикулярно этой прямой, но всё ещё лежащие в плоскости. Она может образовывать π-связь.

2. sp^2**-гибридизация**

$$h_k = \frac{s}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}}\,(\cos\theta_k\, p_x + \sin\theta_k\, p_y), \qquad \theta_k = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ.$$

Изобразите три большие доли гибридных орбиталей вдоль трёх лучей, образующих углы 120°, с меньшей обратной долей напротив каждой большой доли. Неиспользованных p-орбиталей не остаётся.

Элемент 5 имеет три валентных электрона. При возбуждении возможен переход

$$2s^2 2p^1 \longrightarrow 2s^1 2p_x^1 2p_y^1,$$

поэтому он может образовывать три ковалентные связи и приобретать шестиэлектронную валентную оболочку. Он играет роль углерода как универсального каркасообразующего элемента, способного образовывать цепи из собственных атомов.

В этом пункте обозначим элемент 5 как X, а элемент 1 как H.

Требуемый аналог	Формула и название в мире Flatlandia	SMILES связности в мире Flatlandia	Геометрия
Этан, CC	$\mathrm{X_2H_4}$, аналог этана в мире Flatlandia	`[*:5]([H])([H])[*:5]([H])[H]`	Одна одинарная связь между двумя sp^2-центрами; каждый центр также связан с двумя атомами водорода. Три направления связей у каждого центра образуют углы приблизительно 120°.
Этен, C=C	$\mathrm{X_2H_2}$, аналог этена в мире Flatlandia	`[H][*:5]=[*:5][H]`	Каждый центр находится в состоянии sp-гибридизации. Все четыре ядра лежат на одной прямой. Двойная связь состоит из одной σ-связи и одной π-связи в плоскости.
Циклогексан, C1CCCCC1	$\mathrm{X_6H_6}$, аналог циклогексана в мире Flatlandia	`[*:5]1([H])[*:5]([H])[*:5]([H])[*:5]([H])[*:5]([H])[*:5]1[H]`	Плоский правильный шестиугольник с одинарными связями в цикле, внутренними углами приблизительно 120° и одним направленным наружу атомом водорода при каждой вершине.

Циклический аналог имеет двенадцать σ-связей: шесть в цикле и шесть с водородом. Он полностью насыщен. Трёхмерные конформации кресла и ванны невозможны.

Для **обычной ароматичности бензольного типа** каждому атому цикла необходимы орбитали для его σ-каркаса и отдельная орбиталь, обеспечивающая непрерывное циклическое π-перекрывание. В мире Flatlandia sp^2-центр использует все три доступные валентные орбитали. У sp-центра сохраняется p-орбиталь, однако идеальные направления его σ-связей коллинеарны и не позволяют замкнуть ненапряжённый цикл.

Таким образом, простейшее построение на основе гибридизации **не даёт обычных ароматических органических циклов бензольного типа**. Этот довод не доказывает невозможность любых мыслимых кластеров с изогнутыми связями или σ-ароматичностью.

1.3 — Аналоги правила октета и правила 18 электронов

При образовании связей элементами главных подгрупп доступны одна s- и две p-валентные орбитали:

$$2(1+2) = 6 \text{ электронов.}$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{правило октета} \longrightarrow \text{правило шести электронов.}}$$

Первая оболочка по-прежнему замыкается при двух электронах.

При образовании связей переходными металлами соответствующий набор s-, p- и d-орбиталей содержит

$$1+2+2 = 5$$

пространственных орбиталей. Поэтому

$$2(1+2+2) = 10 \text{ электронов,}$$

и

$$\boxed{\text{правило 18 электронов} \longrightarrow \text{правило десяти электронов.}}$$

Как и в нашем мире, это полезные правила подсчёта электронов для замкнутых оболочек, а не гарантия того, что каждое устойчивое соединение им удовлетворяет.

1.4 — Энергии ионизации и электроотрицательности

Во втором периоде увеличение заряда ядра в целом усиливает связывание валентных электронов. Два знакомых электронных эффекта нарушают эту тенденцию.

Элемент	Валентная конфигурация	Ожидаемая особенность первой энергии ионизации
3	$2s^1$	Низкая: удаление электрона приводит к замкнутой первой оболочке.
4	$2s^2$	Более высокая: подоболочка $2s$ заполнена.
5	$2s^2 2p^1$	Понижение по сравнению с 4: удаляемый электрон находится на подоболочке $2p$, характеризующейся меньшим проникновением к ядру.
6	$2s^2 2p^2$	Возрастает: две p-орбитали заняты по одному электрону с параллельными спинами.
7	$2s^2 2p^3$	Ожидаемое понижение по сравнению с 6: одна p-орбиталь теперь содержит пару; ионизация уменьшает отталкивание спаренных электронов и оставляет наполовину заполненную p-подоболочку.
8	$2s^2 2p^4$	Наибольшая в периоде: усиленное притяжение к ядру и полностью заполненная валентная оболочка.

Для построения требуемого графика отложите $Z = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ по горизонтальной оси, а первую энергию ионизации — по вертикальной. Изобразите в целом возрастающую последовательность с локальными понижениями у элементов 5 и 7:

$$I_1(3) \nearrow I_1(4) \searrow I_1(5) \nearrow I_1(6) \searrow I_1(7) \nearrow I_1(8).$$

Это задаёт качественную кривую; численные значения энергий ионизации в условии не приведены.

Для электроотрицательности нанесите на периодическую таблицу стрелки:

$$\boxed{\text{возрастание вдоль периода элементов главных подгрупп: } \longrightarrow}$$

$$\boxed{\text{возрастание вверх по группе: } \uparrow}$$

Таким образом, общее направление возрастания — вправо и вверх, если, как принято в обычном элементарном рассмотрении, исключить столбец элементов с замкнутой оболочкой. Элемент 7, которому до секстета недостаёт одного электрона, занимает положение, аналогичное фтору.

1.5 — Диаграммы молекулярных орбиталей и устойчивые димеры

Выберем межъядерную ось в качестве оси x.

- Две орбитали $2s$ образуют σ_s и σ_s^*.
- Две орбитали $2p_x$ образуют σ_p и σ_p^*.
- Две орбитали $2p_y$ образуют π_p и π_p^*.

Имеются **только одна связывающая π-орбиталь и одна разрыхляющая π-орбиталь**. Двукратное вырождение π-орбиталей, привычное в трёхмерном пространстве, отсутствует.

Обычный порядок при относительно слабом s-p-смешивании имеет вид

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_p < \pi_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

Чтобы изобразить каждую диаграмму, начертите эти шесть горизонтальных уровней в порядке возрастания энергии. Заполните каждый занятый уровень парой стрелок вверх и вниз в соответствии со следующей таблицей. Занятые остовные уровни $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}$ одинаковы для всех молекул, и их вклады при расчёте порядка связи взаимно сокращаются.

Каждый атом вносит $Z-2$ валентных электронов, поэтому димер содержит $2(Z-2)$.

$$\text{Порядок связи} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

Димер	Валентные электроны	Конфигурация валентных МО	Порядок связи	Предсказание простейшей модели
Димер элемента 3	2	σ_s^2	1	Связанный
Димер элемента 4	4	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2$	0	Результирующая ковалентная связь отсутствует
Димер элемента 5	6	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2$	1	Связанный
Димер элемента 6	8	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2$	2	Связанный
Димер элемента 7	10	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2$	1	Связанный
Димер элемента 8	12	$\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_p^2\pi_p^2(\pi_p^*)^2(\sigma_p^*)^2$	0	Результирующая ковалентная связь отсутствует

Соответствующие представления связности:

Частица или предсказываемый предел диссоциации	SMILES
Димер элемента 3	`[*:3][*:3]`
Два разделённых атома элемента 4	`[*:4].[*:4]`
Димер элемента 5	`[*:5][*:5]`
Димер элемента 6	`[*:6]=[*:6]`
Димер элемента 7	`[*:7][*:7]`
Два разделённых атома элемента 8	`[*:8].[*:8]`

Более сильное s-p-смешивание может изменить на обратный порядок двух связывающих уровней, образованных из p-орбиталей:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_p < \sigma_p < \pi_p^* < \sigma_p^*.$$

В этом альтернативном варианте поместите последнюю пару электронов димера элемента 5 на π_p вместо σ_p. Все приведённые порядки связи и выводы об устойчивости остаются неизменными.

Все занятые уровни на этих простейших диаграммах содержат спаренные электроны. В частности, димер элемента 6, согласно предсказанию, диамагнитен.

Здесь «несвязанный» означает **отсутствие результирующей ковалентной стабилизации в этой простейшей модели МО**; нулевой формальный порядок связи сам по себе не исключает слабых взаимодействий или связывания, обусловленного электронной корреляцией.

1.6 — Гидриды, структуры Льюиса и геометрия

В следующей таблице E обозначает элемент, указанный в столбце Z. Каждая обычная ковалентная связь содержит два электрона, а водороду необходим дублет.

Z	Гидрид мира Flatlandia и SMILES	Структура Льюиса и геометрия	Предлагаемый трёхмерный аналог
3	Гидрид элемента 3, EH, `[*+:3].[H-]`	Преимущественно катион элемента 3 и гидрид-анион. Поместите одну электронную пару на гидрид-ион. В конденсированном состоянии вещество ионное; изолированная двухъядерная частица линейна.	Гидрид лития, LiH, `[Li+].[H-]`
4	Дигидрид элемента 4, $\mathrm{EH_2}$, `[H][*:4][H]`	Две одинарные связи, неподелённых пар у центрального атома нет. Изолированная молекула линейна, 180°, с использованием sp-гибридных орбиталей. Вокруг центрального атома имеются лишь четыре электрона, поэтому молекула электронодефицитна.	Гидрид бериллия, $\mathrm{BeH_2}$, `[H][Be][H]`
5	Тригидрид элемента 5, $\mathrm{EH_3}$, `[*:5]([H])([H])[H]`	Три одинарные связи и отсутствие неподелённых пар у центрального атома. Плоская тригональная геометрия с углами приблизительно 120° и полным секстетом.	Метан, $\mathrm{CH_4}$, с
6	Дигидрид элемента 6, $\mathrm{EH_2}$, `[H][*:6][H]`	Две одинарные связи и одна неподелённая пара у центрального атома. Три области локализации электронных пар дают угловую молекулу: идеализированный угол 120° уменьшается вследствие более сильного отталкивания со стороны неподелённой пары.	Вода, $\mathrm{H_2O}$, о
7	Гидрид элемента 7, EH, `[H][*:7]`	Одна одинарная связь и две неподелённые пары у элемента 7. Он окружён полным секстетом. Молекула двухатомна и потому линейна.	Фтороводород, HF, `[H]F`
8	Обычного устойчивого простого гидрида нет	Валентная оболочка уже замкнута.	Неон не образует обычного устойчивого гидрида.

Число электронов у центрального атома в трёх ковалентных гидридах, удовлетворяющих правилу секстета, составляет

$$\begin{aligned} Z = 5: &\quad 3 \text{ связывающие пары} = 6 \text{ электронов}, \\ Z = 6: &\quad 2 \text{ связывающие пары} + 1 \text{ неподелённая пара} = 6 \text{ электронов}, \\ Z = 7: &\quad 1 \text{ связывающая пара} + 2 \text{ неподелённые пары} = 6 \text{ электронов}. \end{aligned}$$

Гидрид элемента 4 является электронодефицитным исключением. Как и в случае обычного гидрида бериллия, образование мостиков или полимеризация могут увеличивать координационное число в конденсированной фазе; предсказание линейной геометрии относится к его изолированному мономеру.

Эти аналогии относятся к химической роли и склонности к образованию связей. Они не подразумевают одинаковых координационных чисел или одинакового количества неподелённых пар в двух мирах.

1.7 — Аналогичные элементы и агрегатные состояния

Для первых трёх периодов выберем аналоги, руководствуясь следующими критериями:

- Первая замкнутая оболочка и положения в s-блоке соответствуют друг другу непосредственно.
- Элемент 5 с наполовину заполненной валентной оболочкой выполняет каркасообразующую роль углерода.
- Элементам 6 и 7 для завершения валентных оболочек необходимы соответственно два и один дополнительных электрона, что придаёт им роли, аналогичные кислороду и фтору.
- В следующем периоде эти соотношения повторяются.

Z в мире Flatlandia	Предлагаемый аналог	Основание для аналогии	Предсказываемое состояние
1	H	Один электрон; химия первой оболочки с образованием дублета	Газ
2	He	Замкнутая первая оболочка	Газ
3	Li	Металл второго периода с конфигурацией s^1	Твёрдое вещество
4	Be	Металл второго периода с конфигурацией s^2	Твёрдое вещество
5	C	Ковалентный каркасообразующий элемент, способный образовывать цепи из собственных атомов	Твёрдое вещество
6	O	До замкнутой оболочки недостаёт двух электронов; двухвалентность при образовании ковалентных связей	Газ
7	F	До замкнутой оболочки недостаёт одного электрона; химические свойства, сходные с галогенами	Газ
8	Ne	Замкнутая вторая валентная оболочка	Газ
9	Na	Металл третьего периода с конфигурацией s^1	Твёрдое вещество
10	Mg	Металл третьего периода с конфигурацией s^2	Твёрдое вещество
11	Si	Более тяжёлый гомолог каркасообразующего элемента 5	Твёрдое вещество
12	S	Более тяжёлый двухвалентный гомолог элемента 6	Твёрдое вещество
13	Cl	Более тяжёлый галогеноподобный гомолог элемента 7	Газ
14	Ar	Замкнутая валентная оболочка третьего периода	Газ

Таким образом,

$$\boxed{\text{Твёрдые вещества: } 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12}$$

$$\boxed{\text{Газы: } 1, 2, 6, 7, 8, 13, 14}$$

Жидкости: среди этих элементов отсутствуют.

Эти отнесения к агрегатным состояниям представляют собой требуемые предсказания на основе химической аналогии, а не выводы исключительно из подсчёта квантовых состояний.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Фториды элемента A и карты электронной плотности соединения E

При нагревании смеси **A** и фтора (мольное соотношение 1 : 9, давление приблизительно 1 МПа) до 900 °C образуются три соединения (**B**, **C** и **D**). Все три продукта при температуре окружающей среды представляют собой кристаллические твёрдые вещества с температурами плавления ниже 150 °C. Установлено, что содержание фтора в **C** составляет 36.7 %, а в **D** — 46.5 % (по массе). При обработке **B** безводной $\mathrm{HOSO_2F}$ при –75 °C образуется соединение **E**:

$$\mathbf{B} + \mathrm{HOSO_2F} \rightarrow \mathbf{E} + \mathrm{HF}$$

E — твёрдое вещество, устойчивое в течение нескольких недель при 0 °C, но разлагающееся за несколько дней при комнатной температуре. Распределение электронной плотности **E**, полученное методом рентгеновской дифракции, показано в двух пересекающихся взаимно перпендикулярных плоскостях (см. рис. 1).

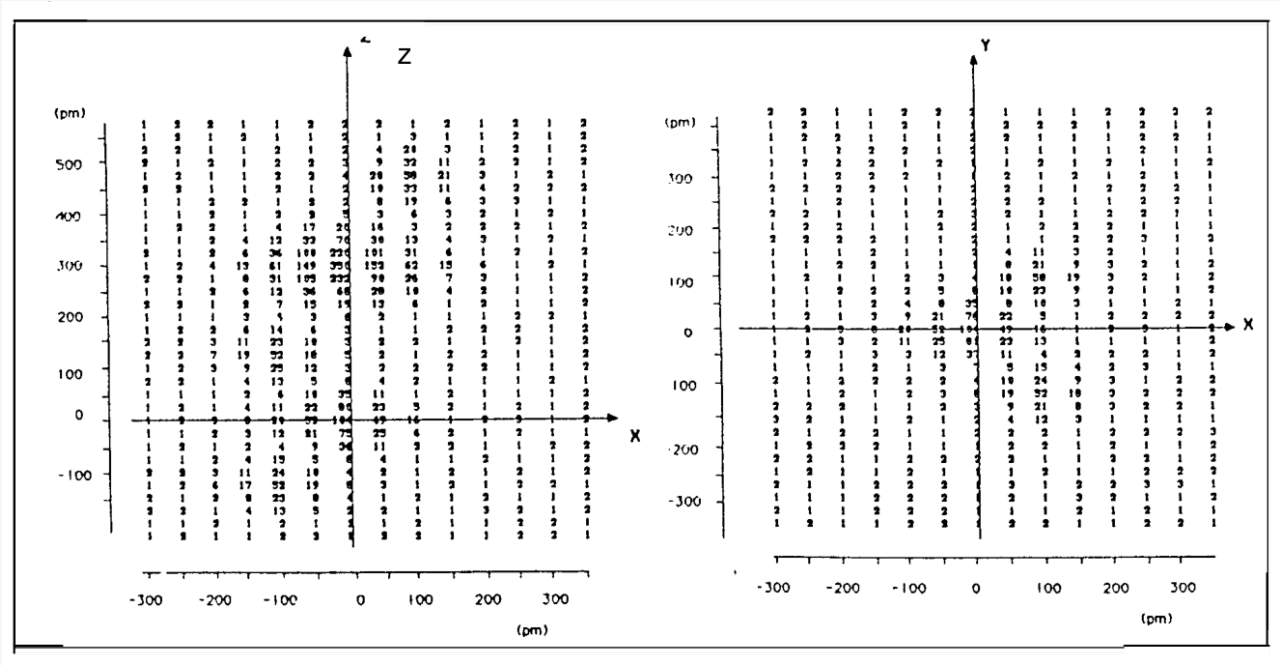


Рис. 1

Числа, указанные на картах, характеризуют электронную плотность в окрестности атомов **E** в зависимости от пространственных координат. Максимумы на этих картах совпадают с положениями атомов, а их значения приблизительно пропорциональны числу электронов в соответствующем атоме.

2.1 Укажите положения максимумов, проведя вокруг них линии равной электронной плотности, соединяющие точки с одинаковыми значениями электронной плотности. Подпишите каждый максимум, указав, какому атому в **E** он соответствует.

2.2 При обработке 450.0 мг **C** избытком ртути выделилось 53.25 мл **A** при давлении 101.0 кПа и температуре 25 °C. Рассчитайте относительную атомную массу **A**.

2.3 Определите **A**, **B**, **C**, **D** и **E**.

2.4 Используя теорию отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR), предложите геометрию расположения электронных пар для **B** и **C**. На основании двух карт электронной плотности изобразите геометрию молекулы **E**.

Исходную смесь подвергли гидролизу в воде. **B** превращается в **A** с выделением кислорода и образованием водного раствора фтороводорода. Гидролиз **C** приводит к образованию **A** и кислорода (в мольном соотношении 4 : 3), а также водного раствора $\mathrm{AO_3}$ и фтороводорода. **D** гидролизуется с образованием водного раствора $\mathrm{AO_3}$ и фтороводорода.

2.5 Напишите уравнения трёх реакций гидролиза.

2.6 При количественном гидролизе смеси **B**, **C** и **D** образуется 60.2 мл газа (объём измерен при 290 K и 100 кПа). Содержание кислорода в этом газе составляет 40.0% (по объёму). Количество растворённого в воде $\mathrm{AO_3}$ определяют титрованием водным 0.1-молярным раствором $\mathrm{FeSO_4}$, на которое расходуется 36.0 мл этого раствора. В ходе титрования $\mathrm{Fe^{2+}}$ окисляется до $\mathrm{Fe^{3+}}$, а $\mathrm{AO_3}$ восстанавливается до **A**. Рассчитайте состав (в мол. %) исходной смеси **B**, **C** и **D**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** На карте xz подпишите максимумы в порядке убывания z: **F, Xe, O, S, O**. На карте xy обозначьте общий центральный максимум как **S**, максимум при положительном y — как **F**, а максимум при отрицательном y — как **O**. В частности, максимум **52** в точке $(-100, -125)$ на карте xz соответствует **O**, а максимум **58** в точке $(+100, +100)$ на карте xy — **F**.
- **2.2:** $\boxed{A_\mathrm{r}(\mathrm{A}) \approx 131.3}$, безразмерная величина.
- **2.3:**

Обозначение	Вещество	SMILES
A	Ксенон, Xe	`[Xe]`
B	Дифторид ксенона, $\mathrm{XeF_2}$	`F[Xe]F`
C	Тетрафторид ксенона, $\mathrm{XeF_4}$	`F[Xe](F)(F)F`
D	Гексафторид ксенона, $\mathrm{XeF_6}$	`F[Xe](F)(F)(F)(F)F`
E	Фторид-фторсульфат ксенона(II), $\mathrm{FXeOSO_2F}$	`F[Xe]OS(=O)(=O)F`

- **2.4:** В **B** электронные пары расположены в виде тригональной бипирамиды, а молекула имеет линейную геометрию. В **C** электронные пары расположены октаэдрически, а молекула имеет плоскую квадратную геометрию. В **E** фрагмент $\mathrm{F-Xe-O}$ приблизительно линейный, фрагмент $\mathrm{Xe-O-S}$ угловой, а координация вокруг серы приблизительно тетраэдрическая. Связанный с серой атом фтора находится при положительном y на карте xy.
- **2.5:**

$$\mathrm{2\,XeF_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Xe + O_2 + 4\,HF}$$
$$\mathrm{6\,XeF_4 + 12\,H_2O \longrightarrow 4\,Xe + 2\,XeO_3 + 3\,O_2 + 24\,HF}$$
$$\mathrm{XeF_6 + 3\,H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6\,HF}$$

- **2.6:** Исходная смесь содержит следующие мольные доли компонентов:

$$\boxed{\mathrm{XeF_2}: 23.8\%, \qquad \mathrm{XeF_4}: 71.4\%, \qquad \mathrm{XeF_6}: 4.8\%.}$$

Решение

2.1 — Максимумы электронной плотности

Максимумы указывают положения центров атомов. По их высоте можно отличить тяжёлый атом ксенона от серы и от более лёгких атомов кислорода и фтора. Соответствующие числа электронов равны

$$Z(\mathrm{Xe}) = 54, \qquad Z(\mathrm{S}) = 16, \qquad Z(\mathrm{F}) = 9, \qquad Z(\mathrm{O}) = 8.$$

Идентификация ксенона независимо подтверждается расчётом атомной массы в 2.2.

На рисунке с линиями равной электронной плотности должны быть вложенные замкнутые внутренние кривые вокруг перечисленных ниже центров. Координаты приведены в пм; за исключением двух подписанных максимумов пиков (52 и 58), они приблизительно считаны с карты.

Карта	Положение	Атом и его роль в структуре
xz, $y = 0$	Самый верхний небольшой пик, приблизительно $(+100, +475)$	**F**, связанный с Xe
xz, $y = 0$	Очень большой пик вблизи $(0, +300)$	**Xe**
xz, $y = 0$	Пик вблизи $(-100, +125)$, между Xe и S	**O**, мостиковый атом между Xe и S
xz, $y = 0$	Центральный пик вблизи $(0, 0)$	**S**
xz, $y = 0$	$(-100, -125)$, максимум **52**	**O**, концевой атом кислорода при S
xy, $z = 0$	Центральный пик вблизи $(0, 0)$	**S**, тот же атом, что и на другой карте
xy, $z = 0$	$(+100, +100)$, максимум **58**	**F**, связанный с S
xy, $z = 0$	Нижний правый пик, приблизительно $(+100, -125)$	**O**, другой концевой атом кислорода при S

Линии равной электронной плотности соединяют точки с одинаковыми значениями плотности, причём значения возрастают по направлению к каждому центру; между нанесёнными точками сетки следует использовать интерполяцию. Например, линия, соответствующая плотности 55, может охватывать максимум фтора 58, но не может охватывать максимум кислорода 52.

Различие между этими двумя пиками согласуется с отношением

$$\frac{58}{52} = 1.115 \approx \frac{9}{8},$$

то есть с отношением числа электронов фтора к числу электронов кислорода.

Если учитывать общий атом серы только один раз, получаем один атом Xe, один атом S, три атома O и два атома F.

2.2 — Относительная атомная масса A

Ртуть отщепляет фтор от **C**, высвобождая **A** в виде простого вещества. Масса образца, приходящаяся на элемент, отличный от фтора, составляет

$$m(\mathrm{A}) = (450.0\ \mathrm{mg})(1 - 0.367) = 284.85\ \mathrm{mg} = 0.28485\ \mathrm{g}.$$

Используя $T = 298.15\ \mathrm{K}$ и $R = 8.314\ \mathrm{kPa\,L\,mol^{-1}\,K^{-1}}$, получаем

$$n(\mathrm{A}) = \frac{pV}{RT} = \frac{(101.0\ \mathrm{kPa})(0.05325\ \mathrm{L})}{(8.314\ \mathrm{kPa\,L\,mol^{-1}\,K^{-1}})(298.15\ \mathrm{K})} = 2.16968 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

Газообразное простое вещество — одноатомный ксенон, что согласуется с большим максимумом электронной плотности. Следовательно,

$$M(\mathrm{A}) = \frac{0.28485\ \mathrm{g}}{2.16968 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}} = 131.2865\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

Таким образом,

$$\boxed{A_\mathrm{r}(\mathrm{A}) \approx 131.3.}$$

2.3 — Определение A–E

Атомная масса и карта электронной плотности позволяют установить, что **A** — ксенон.

Для фторида XeF_n массовая доля фтора w_F удовлетворяет соотношению

$$w_\mathrm{F} = \frac{n M(\mathrm{F})}{M(\mathrm{Xe}) + n M(\mathrm{F})}.$$

Отсюда, используя $M(\mathrm{F}) = 19.00\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$, получаем

$$n = \frac{w_\mathrm{F}}{1 - w_\mathrm{F}} \frac{M(\mathrm{Xe})}{M(\mathrm{F})}.$$

Для **C**

$$n = \frac{0.367}{0.633} \frac{131.2865}{19.00} = 4.006 \approx 4,$$

поэтому **C** — тетрафторид ксенона, $\mathrm{XeF_4}$.

Для **D**

$$n = \frac{0.465}{0.535} \frac{131.2865}{19.00} = 6.006 \approx 6,$$

поэтому **D** — гексафторид ксенона, $\mathrm{XeF_6}$.

Карты позволяют установить следующий порядок соединения атомов в **E**:

$$\mathrm{F{-}Xe{-}O{-}S(=O)(=O){-}F}.$$

Таким образом, **E** — фторид-фторсульфат ксенона(II). Принятые в этой записи двойные связи обозначают две концевые связи сера–кислород.

Фторсульфоновая кислота, $\mathrm{HOSO_2F}$, имеет запись SMILES `OS(=O)(=O)F`; фтороводород, HF, имеет запись SMILES `[H]F`. Реакция протекает по уравнению

$$\mathrm{XeF_2 + HOSO_2F \longrightarrow FXeOSO_2F + HF}.$$

В ней один связанный с ксеноном атом фтора замещается фторсульфатной группой, связанной с ксеноном через кислород. Следовательно, **B** — дифторид ксенона, $\mathrm{XeF_2}$.

2.4 — Геометрия расположения электронных пар и геометрия молекул

В **B**, $\mathrm{XeF_2}$, у ксенона имеются две связывающие и три неподелённые электронные пары: AX_2E_3. Пять областей электронной плотности обусловливают **расположение электронных пар в виде тригональной бипирамиды**. Три неподелённые пары занимают экваториальные положения, а атомы фтора — два аксиальных положения. Следовательно, молекула **линейная**, с валентным углом 180°.

В **C**, $\mathrm{XeF_4}$, у ксенона имеются четыре связывающие и две неподелённые электронные пары: AX_4E_2. Шесть областей электронной плотности обусловливают **октаэдрическое расположение электронных пар**. Неподелённые пары занимают противоположные положения, а четыре атома фтора располагаются в одной плоскости. Следовательно, молекула имеет **плоскую квадратную геометрию**, с углами между соседними связями 90°.

Требуемый рисунок для **E** можно описать следующим образом:

1. Поместите атом серы в общий центральный максимум двух карт.
2. В плоскости xz изобразите мостиковый атом кислорода выше и левее S. От этого атома кислорода проведите связь вверх и вправо к Xe, а затем ещё выше и правее — к концевому атому F, связанному с Xe. Фрагмент $\mathrm{O{-}Xe{-}F}$ приблизительно линейный.
3. Изобразите одну концевую связь сера–кислород направленной вниз и влево в плоскости xz, к максимуму кислорода 52.
4. Изобразите две оставшиеся связи серы в плоскости xy: связанный с серой атом **F** находится при положительных x и y, а другой концевой атом **O** — при положительном x и отрицательном y.

Таким образом, сера имеет приблизительно **тетраэдрическую координацию** тремя атомами кислорода и одним атомом фтора. Мостиковый фрагмент $\mathrm{S{-}O{-}Xe}$ имеет **угловое** строение, тогда как $\mathrm{F{-}Xe{-}O}$ приблизительно **линейный**.

Записи SMILES, приведённые в 2.3, задают порядок соединения атомов; они не кодируют указанную геометрию координационного окружения ксенона или ориентацию молекулы в изображённых плоскостях.

2.5 — Реакции гидролиза

Дополнительные молекулярные вещества — вода, $\mathrm{H_2O}$, `O`; кислород, $\mathrm{O_2}$, `O=O`; и триоксид ксенона, $\mathrm{XeO_3}$, `O=[Xe](=O)=O`. Фтороводород был указан в 2.3.

Для **B**, уравнивая сначала фтор и водород, а затем кислород, получаем

$$\boxed{2\,\mathrm{XeF_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{Xe} + \mathrm{O_2} + 4\,\mathrm{HF}.}$$

Для **C** используем заданное соотношение ксенона и кислорода $4:3$. Запишем

$$a\,\mathrm{XeF_4} + b\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 4\,\mathrm{Xe} + c\,\mathrm{XeO_3} + 3\,\mathrm{O_2} + d\,\mathrm{HF}.$$

Балансы элементов дают

$$a = 4 + c, \qquad d = 4a, \qquad b = 2a, \qquad b = 3c + 6.$$

Следовательно, $a = 6$, $b = 12$, $c = 2$ и $d = 24$:

$$\boxed{6\,\mathrm{XeF_4} + 12\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 4\,\mathrm{Xe} + 2\,\mathrm{XeO_3} + 3\,\mathrm{O_2} + 24\,\mathrm{HF}.}$$

Для **D** весь ксенон переходит в триоксид ксенона:

$$\boxed{\mathrm{XeF_6} + 3\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{XeO_3} + 6\,\mathrm{HF}.}$$

2.6 — Состав смеси фторидов

Пусть исходные количества $\mathrm{XeF_2}$, $\mathrm{XeF_4}$ и $\mathrm{XeF_6}$ равны соответственно x, y и z моль.

Общее количество газа, собранного при гидролизе, составляет

$$N = \frac{pV}{RT} = \frac{(100\,\mathrm{kPa})(0.0602\,\mathrm{L})}{(8.314\,\mathrm{kPa\,L\,mol^{-1}\,K^{-1}})(290\,\mathrm{K})} = 2.496827 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}.$$

При этих условиях объёмные доли равны мольным, поэтому

$$n(\mathrm{O_2}) = 0.400N, \qquad n(\mathrm{Xe}) = 0.600N.$$

Из уравнений гидролиза получаем

$$x + \frac{2}{3}y = 0.600N$$

и

$$\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y = 0.400N.$$

Таким образом,

$$x + y = 0.800N,$$

а вычитание даёт

$$\frac{1}{3}y = 0.200N.$$

Следовательно,

$$y = 0.600N = 1.498096 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol},$$
$$x = 0.200N = 4.993654 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}.$$

Чтобы найти z, воспользуемся данными титрования. Сульфат железа(II), $\mathrm{FeSO_4}$, имеет ионную запись SMILES `[Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]`. Его ионы железа(II), $\mathrm{Fe^{2+}}$, `[Fe+2]`, окисляются до ионов железа(III), $\mathrm{Fe^{3+}}$, `[Fe+3]`.

Ксенон в $\mathrm{XeO_3}$ имеет степень окисления $+6$, поэтому для восстановления до простого вещества требуется шесть электронов на каждый атом ксенона. Уравнение реакции титрования в кислой среде с расставленными коэффициентами имеет вид

$$\mathrm{XeO_3} + 6\,\mathrm{H^+} + 6\,\mathrm{Fe^{2+}} \longrightarrow \mathrm{Xe} + 3\,\mathrm{H_2O} + 6\,\mathrm{Fe^{3+}},$$

где ион водорода, $\mathrm{H^+}$, имеет запись SMILES `[H+]`.

Следовательно,

$$n(\mathrm{Fe^{2+}}) = (0.1\ \mathrm{mol\,L^{-1}})(0.0360\ \mathrm{L}) = 3.60 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol},$$

и

$$n(\mathrm{XeO_3}) = \frac{3.60 \times 10^{-3}}{6} = 6.00 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}.$$

При гидролизе из **C** образуется $y/3$ моль триоксида ксенона, а из **D** — z моль:

$$\frac{y}{3} + z = 6.00 \times 10^{-4}.$$

Отсюда

$$z = 6.00 \times 10^{-4} - \frac{1.498096 \times 10^{-3}}{3} = 1.006346 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}.$$

Общее исходное количество вещества составляет

$$x + y + z = 2.098096 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

Соединение	Исходное количество / ммоль	Мольная доля, %
B, $\mathrm{XeF_2}$	0.4994	**23.8%**
C, $\mathrm{XeF_4}$	1.4981	**71.4%**
D, $\mathrm{XeF_6}$	0.1006	**4.8%**

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Сгорание в автомобильном двигателе и каталитическое окисление CO

Типичный семейный автомобиль имеет четыре цилиндра с общим объёмом 1600 см³ и расходует 7.0 л топлива на 100 км при движении со скоростью 90 км/ч. За одну секунду в каждом цилиндре происходит 25 циклов сгорания и расходуется 0.4 г топлива. Считайте, что топливо состоит из 2,2,4-триметилпентана, $\mathrm{C_8H_{18}}$. Степень сжатия в цилиндре составляет 1:8.

3.1 Рассчитайте объёмный расход воздуха, поступающего в двигатель (м³/с). Газообразное топливо и воздух подаются в цилиндр при его максимальном объёме до достижения давления 101.0 кПа. Температура как поступающего воздуха, так и топлива составляет 100 °C. Воздух содержит 21.0 % (по объёму) $\mathrm{O_2}$ и 79.0 % $\mathrm{N_2}$. Предполагается, что при сгорании 10.0 % углерода образует CO, а азот остаётся инертным.

3.2 Газообразное топливо и воздух сжимаются до минимального объёма в цилиндре, после чего смесь поджигают. Рассчитайте состав (% по объёму) и температуру отработавших газов непосредственно после сгорания (отработавшие газы ещё не начали расширяться). Даны следующие величины:

Вещество	ΔH_f (кДж/моль)	C_p (Дж/моль K)
$\mathrm{O_2\,(g)}$	0.0	29.36

Вещество	ΔH_f (кДж/моль)	C_p (Дж/моль K)
$\mathrm{N_2\,(g)}$	0.0	29.13
$\mathrm{CO\,(g)}$	−110.53	29.14
$\mathrm{CO_2\,(g)}$	−395.51	37.11
$\mathrm{H_2O\,(g)}$	−241.82	33.58
2,2,4-триметилпентан	−187.82	

3.3 Рассчитайте конечную температуру выходящих газов, предполагая, что при движении поршня газы расширились до максимального объёма цилиндра и конечное давление газа в цилиндре составляет 200 кПа.

3.4 Для превращения $\mathrm{CO\,(g)}$ в $\mathrm{CO_2\,(g)}$ отработавшие газы пропускают через слой катализаторов, работа которого описывается следующей функцией:

$$\frac{n(\mathrm{CO})}{n(\mathrm{CO_2})} = \frac{1}{4}k\left[\frac{n(\mathrm{CO})}{n(\mathrm{CO_2})}\right]_1 v e^{-T/T_0}$$

где $[n(\mathrm{CO})/n(\mathrm{CO_2})]_1$ — молярное отношение перед катализатором, v — молярный расход в моль/с, а T — температура газов на входе в катализатор (равная температуре выходящих отработавших газов). T_0 — опорная температура (373 K), а k равно 3.141 с/моль. Рассчитайте состав (% по объёму) отработавших газов на выходе из катализатора.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** Объёмный расход поступающего воздуха $= \boxed{3.96 \times 10^{-2}\ \mathrm{m^3\,s^{-1}}}$ при 101.0 кПа и 100 °C.
- **3.2:** Состав приведён ниже. Тепловой баланс при постоянном давлении даёт $\boxed{T \approx 2.06 \times 10^{3}\ \mathrm{K}}$ **при начальной температуре 373 K** и с учётом пояснённого ниже допущения относительно энтальпии.
- **3.3:** $\boxed{T_{\mathrm{exit}} \approx 709\ \mathrm{K} \approx 436\ ^{\circ}\mathrm{C}}$.
- **3.4:** Состав приведён ниже; окисляется приблизительно 82.6% поступающего монооксида углерода.

В обоих случаях состав включает водяной пар.

Газ: название, формула и SMILES	**3.2:** После сгорания, об.%	**3.4:** После катализатора, об.%
Азот, $\mathrm{N_2}$, `N#N`	75.00	75.25
Кислород, $\mathrm{O_2}$, `O=O`	7.43	7.11
Монооксид углерода, CO, `[C-]#[O+]`	0.83	0.14
Диоксид углерода, $\mathrm{CO_2}$, `O=C=O`	7.44	8.16
Вода, $\mathrm{H_2O}$, `O`	9.31	9.34

Небольшие отклонения от 100% обусловлены округлением.

Решение

Считаем газы идеальными и используем

$$R = 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}, \qquad T_{\mathrm{in}} \approx 373\ \mathrm{K}.$$

Топливо — **2,2,4-триметилпентан (изооктан)**, `CC(C)(C)CC(C)C`, с молярной массой

$$M(\mathrm{C_8H_{18}}) \approx 114.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

3.1 — Расход поступающего воздуха

Принимая 1600 см³ за сумму максимальных объёмов цилиндров, для каждого цилиндра получаем

$$V_{\max} = \frac{1600}{4} = 400\ \mathrm{cm^3}.$$

В двигателе происходит $4(25) = 100$ циклов сгорания в секунду. Следовательно, суммарный объёмный расход поступающих **паров топлива и воздуха** равен

$$\dot{V}_{\mathrm{mix}} = 100(400 \times 10^{-6}) = 0.0400\ \mathrm{m^3\,s^{-1}}.$$

Соответствующий молярный расход составляет

$$\dot{n}_{\mathrm{mix}} = \frac{P\dot{V}_{\mathrm{mix}}}{RT_{\mathrm{in}}} = \frac{101000(0.0400)}{8.314(373)} = 1.30275\ \mathrm{mol\,s^{-1}}.$$

Указанный расход топлива составляет 0.4 г **в секунду на каждый цилиндр**, поэтому

$$\dot{m}_f = 4(0.4) = 1.6\ \mathrm{g\,s^{-1}},$$

$$\dot{n}_f = \frac{1.6}{114.0} = 0.0140351\ \mathrm{mol\,s^{-1}}.$$

Вычитая расход паров топлива, получаем

$$\dot{n}_{\mathrm{air}} = 1.30275 - 0.0140351 = 1.28872\ \mathrm{mol\,s^{-1}}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\dot{V}_{\mathrm{air}} = \frac{\dot{n}_{\mathrm{air}} RT_{\mathrm{in}}}{P} = 0.0395691 \approx 3.96 \times 10^{-2}\ \mathrm{m^3\,s^{-1}}}.$$

3.2 — Продукты сгорания и температура

Один моль топлива содержит восемь молей атомов углерода. Поскольку 10.0% образуют монооксид углерода, продукты содержат

$$n(\mathrm{CO}) = 0.800\ \mathrm{mol}, \qquad n(\mathrm{CO_2}) = 7.200\ \mathrm{mol}$$

на моль топлива. Восемнадцать атомов водорода образуют девять молекул воды.

Следовательно, необходимое количество кислорода составляет

$$\frac{0.8 + 2(7.2) + 9}{2} = 12.1$$

моля кислорода на моль топлива. Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид

$$\boxed{10\,\mathrm{C_8H_{18}\,(g)} + 121\,\mathrm{O_2\,(g)} \longrightarrow 8\,\mathrm{CO\,(g)} + 72\,\mathrm{CO_2\,(g)} + 90\,\mathrm{H_2O\,(g)}}.$$

Молярные расходы поступающих кислорода и азота равны

$$\dot{n}(\mathrm{O_2})_{\mathrm{in}} = 0.210(1.28872) = 0.270631\ \mathrm{mol\,s^{-1}},$$
$$\dot{n}(\mathrm{N_2})_{\mathrm{in}} = 0.790(1.28872) = 1.01809\ \mathrm{mol\,s^{-1}}.$$

При сгорании расходуется

$$12.1\dot{n}_f = 0.169825\ \mathrm{mol\,s^{-1}}$$

кислорода, так что часть кислорода остаётся в избытке.

Продукт	Расчёт молярного расхода	Молярный расход, $\mathrm{mol\,s^{-1}}$
$\mathrm{CO_2}$	$7.2\dot{n}_f$	0.101053
CO	$0.8\dot{n}_f$	0.0112281
$\mathrm{H_2O}$	$9\dot{n}_f$	0.126316
$\mathrm{O_2}$	$0.210\dot{n}_{\mathrm{air}} - 12.1\dot{n}_f$	0.100806
$\mathrm{N_2}$	$0.790\dot{n}_{\mathrm{air}}$	1.01809
Итого		**1.35749**

Для идеальных газов объёмные доли равны мольным долям:

$$\text{об.\% компонента } i = 100\frac{\dot{n}_i}{1.35749}.$$

Отсюда получаем состав, приведённый в таблице раздела «Ответы».

Для расчёта температуры рассматриваем сгорание как процесс при **постоянном давлении**, что подразумевается использованием заданных значений C_p и энтальпии реакции, и используем C_p. Предполагаем отсутствие тепловых потерь и постоянство теплоёмкостей. Чтобы получить численное значение температуры, дополнительно принимаем температуру перед сгоранием равной 373 K и считаем, что заданная энтальпия реакции применима при этой опорной температуре.

Используя табличные энтальпии образования в точности в том виде, в котором они приведены, получаем энтальпию реакции на моль топлива:

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 7.2(-395.51) + 0.8(-110.53) + 9(-241.82) - (-187.82)\\ &= -4924.656\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.\end{aligned}$$

Таким образом, скорость выделения теплоты равна

$$-\dot{n}_f\Delta_r H = (0.0140351)(4924.656) = 69.118\ \mathrm{kJ\,s^{-1}}.$$

Теплоёмкостный расход всех продуктов, включая избыточный кислород и инертный азот, составляет

$$\begin{aligned}\dot{C}_{p,\mathrm{products}} &= 0.101053(37.11) + 0.0112281(29.14)\\ &\quad + 0.126316(33.58) + 0.100806(29.36)\\ &\quad + 1.01809(29.13)\\ &= 40.9355\ \mathrm{J\,s^{-1}\,K^{-1}}.\end{aligned}$$

Баланс энтальпии имеет вид

$$\dot{C}_{p,\mathrm{products}}(T_{\mathrm{comb}} - 373) = -\dot{n}_f\Delta_r H.$$

Следовательно,

$$\boxed{T_{\text{comb}} = 373 + \frac{69118}{40.9355} = 2061.5\ \text{K} \approx 2.06 \times 10^{3}\ \text{K}}.$$

Это значение получено в предположении, что сжатая смесь перед воспламенением имеет температуру 373 K, и без учёта температурной зависимости энтальпии реакции; в условии задачи эти обстоятельства не уточняются.

3.3 — Температура после расширения

Во всём двигателе происходит 100 циклов сгорания в секунду, поэтому количество отработавшего газа в одном цилиндре после одного сгорания равно

$$n_{\text{cycle}} = \frac{1.35749}{100} = 0.0135749\ \text{mol}.$$

В конце расширения объём цилиндра составляет $400\ \text{cm}^3$, а давление в нём — 200 кПа. Отсюда

$$\begin{aligned} T_{\text{exit}} &= \frac{P_{\text{exit}} V_{\max}}{n_{\text{cycle}} R} \\ &= \frac{200000(400 \times 10^{-6})}{0.0135749(8.314)} \\ &= 708.83\ \text{K}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{T_{\text{exit}} \approx 709\ \text{K} \approx 436\ ^{\circ}\text{C}}.$$

Из степени сжатия получаем $V_{\min} = 400/8 = 50\ \text{cm}^3$, однако этот промежуточный объём здесь не нужен: заданные конечное давление, максимальный объём и количество газа непосредственно определяют конечную температуру.

3.4 — Состав после каталитического окисления

Катализатор ускоряет реакцию

$$\boxed{2\,\text{CO}\,(\text{g}) + \text{O}_2\,(\text{g}) \longrightarrow 2\,\text{CO}_2\,(\text{g})}.$$

Перед катализатором

$$r_1 = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{0.8}{7.2} = \frac{1}{9}.$$

Общий молярный расход и температура на входе равны

$$v = 1.35749\ \text{mol}\,\text{s}^{-1}, \qquad T = 708.83\ \text{K}.$$

Заданная функция, описывающая работу катализатора, даёт следующее отношение на выходе:

$$\begin{aligned} r_2 &= \frac{1}{4}(3.141)\left(\frac{1}{9}\right)(1.35749)e^{-708.83/373} \\ &= 0.0177088. \end{aligned}$$

Пусть x — молярный расход окисляющегося монооксида углерода в $\text{mol}\,\text{s}^{-1}$. Тогда

$$\frac{0.0112281 - x}{0.101053 + x} = r_2,$$

откуда

$$x = \frac{0.0112281 - r_2(0.101053)}{1 + r_2} = 0.00927431\ \text{mol}\,\text{s}^{-1}.$$

Это соответствует

$$\frac{x}{0.0112281} \times 100 = 82.6\%$$

превращения монооксида углерода.

Расход кислорода равен $x/2$. Следовательно, молярные расходы на выходе составляют:

Газ	Молярный расход на выходе, $\mathrm{mol\,s^{-1}}$
CO	$0.0112281 - x = 0.00195376$
$\mathrm{CO_2}$	$0.101053 + x = 0.110327$
$\mathrm{O_2}$	$0.100806 - x/2 = 0.0961693$
$\mathrm{H_2O}$	0.126316
$\mathrm{N_2}$	1.01809

При окислении общее количество газа уменьшается, поскольку три молекулы реагентов превращаются в две молекулы продуктов. Следовательно,

$$\dot{n}_{\mathrm{out}} = 1.35749 - \frac{x}{2} = 1.35285\ \mathrm{mol\,s^{-1}}.$$

Нормирование на этот **новый суммарный расход** даёт

$$\boxed{\begin{array}{ll} \mathrm{N_2} : 75.25\%, & \mathrm{O_2} : 7.11\%, \\ \mathrm{CO_2} : 8.16\%, & \mathrm{CO} : 0.14\%, \\ \mathrm{H_2O} : 9.34\%. & \end{array}}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Фотохимическое разложение AgCl при определении хлоридов, pH смеси слабых кислот и условные константы

Хлорид-ионы определяют аналитически, осаждая их нитратом серебра. Под действием света осадок разлагается с образованием металлического серебра и хлора. В водном растворе последний диспропорционирует с образованием хлорат-ионов(V) и хлорид-ионов. При избытке ионов серебра образовавшиеся хлорид-ионы осаждаются, тогда как хлорат-ионы(V) не осаждаются.

4.1 Напишите уравнения упомянутых выше реакций и расставьте коэффициенты.

4.2 При гравиметрическом определении был получен осадок, 12 % массы которого разложилось под действием света. Определите величину и знак погрешности, вызванной этим разложением.

4.3 Рассмотрите раствор, содержащий две слабые кислоты HA и HL с молярными концентрациями 0.020 и 0.010 моль/л соответственно. Константы диссоциации кислот равны 1×10^{-4} для HA и 1×10^{-7} для HL. Вычислите pH раствора.

4.4 M образует с кислотой $\mathrm{H_2L}$ комплекс ML с константой образования K_1. Раствор содержит ион другого металла N, который образует с кислотой $\mathrm{H_2L}$ комплекс NHL. Выразите условную константу равновесия K_1' для комплекса ML через $[\mathrm{H^+}]$ и значения K.

$$K_1 = \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]}$$

$$K_1' = \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}'][\mathrm{L}']}$$

$[\mathrm{M}']$ = суммарная концентрация M, не связанного в ML

$[\mathrm{L}']$ = сумма концентраций всех частиц, содержащих L, кроме ML

Помимо K_1, известны константы диссоциации K_{a1} и K_{a2} кислоты $\mathrm{H_2L}$, а также константа образования K_{NHL} комплекса NHL.

$$K_{\mathrm{NHL}} = \frac{[\mathrm{NHL}]}{[\mathrm{N}][\mathrm{L}][\mathrm{H^+}]}$$

Можно считать, что равновесные концентрации $[\mathrm{H^+}]$ и $[\mathrm{N}]$ также известны.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1**

$$\mathrm{Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \longrightarrow AgCl\,(s)}$$

$$\mathrm{2\,AgCl\,(s) \xrightarrow{light} 2\,Ag\,(s) + Cl_2\,(aq)}$$

$$\mathrm{3\,Cl_2\,(aq) + 3\,H_2O\,(l) \longrightarrow ClO_3{}^-\,(aq) + 5\,Cl^-\,(aq) + 6\,H^+\,(aq)}$$

  Образовавшиеся хлорид-ионы вновь вступают в первую реакцию.

- **4.2** Определение хлоридов имеет **положительную относительную погрешность, составляющую приблизительно** 7.0%.

- **4.3**

$$\boxed{\mathrm{pH} \approx 2.86}$$

- **4.4**

$$\boxed{K_1' = \frac{K_1}{1 + \dfrac{[\mathrm{H^+}]}{K_{a2}} + \dfrac{[\mathrm{H^+}]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\mathrm{NHL}}[\mathrm{N}][\mathrm{H^+}]}}$$

Решение

4.1 — Осаждение, фотохимическое разложение и диспропорционирование

Нитрат серебра служит источником ионов серебра(I), которые осаждают хлорид-ионы в виде хлорида серебра:

$$\mathrm{Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \longrightarrow AgCl\,(s)}$$

Нитрат-ион не участвует в реакции. Свет вызывает восстановление серебра(I) до металлического серебра и окисление хлорид-ионов до хлора:

$$\mathrm{2\,AgCl\,(s) \xrightarrow{light} 2\,Ag\,(s) + Cl_2\,(aq)}$$

При указанном в условии диспропорционировании степень окисления хлора изменяется от 0 до $+5$ в хлорат-ионе(V) и до -1 в хлорид-ионе. Следовательно, один окисляющийся атом хлора отдаёт электроны, необходимые для восстановления пяти атомов хлора. Баланс атомов кислорода, водорода и заряда даёт

$$3\,\mathrm{Cl_2\,(aq)} + 3\,\mathrm{H_2O\,(l)} \longrightarrow \mathrm{ClO_3^-\,(aq)} + 5\,\mathrm{Cl^-\,(aq)} + 6\,\mathrm{H^+\,(aq)}.$$

Затем пять хлорид-ионов осаждаются повторно:

$$5\,\mathrm{Ag^+\,(aq)} + 5\,\mathrm{Cl^-\,(aq)} \longrightarrow 5\,\mathrm{AgCl\,(s)}.$$

Таким образом, на каждые **шесть молей хлорида серебра, разложившегося под действием света**, образуется шесть молей металлического серебра, а затем пять молей вновь осаждённого хлорида серебра.

Названия и SMILES указанных веществ приведены ниже:

Частица или вещество	SMILES
Ион серебра(I), $\mathrm{Ag^+}$	`[Ag+]`
Хлорид-ион, $\mathrm{Cl^-}$	`[Cl-]`
Нитрат серебра, $\mathrm{AgNO_3}$	`[Ag+].[O-][N+](=O)[O-]`
Нитрат-ион, $\mathrm{NO_3^-}$	`[O-][N+](=O)[O-]`
Хлорид серебра, AgCl	`[Ag+].[Cl-]`
Серебро как простое вещество, Ag	`[Ag]`
Хлор, $\mathrm{Cl_2}$	`ClCl`
Вода, $\mathrm{H_2O}$	`O`
Хлорат-ион(V), $\mathrm{ClO_3^-}$	`[O-][Cl](=O)=O`
Ион водорода, $\mathrm{H^+}$	`[H+]`

SMILES солей отражают ионный состав, а не кристаллические решётки; `[Ag]` обозначает атом серебра, а не металлическую решётку. Сольватация в водном растворе и резонансное усреднение также не показаны.

4.2 — Погрешность гравиметрического определения

Возьмём $100\ \mathrm{g}$ исходного осадка хлорида серебра. При фотохимическом разложении расходуется $12\ \mathrm{g}$, а $88\ \mathrm{g}$ остаётся неизменным.

Используя стандартные молярные массы

$$M(\mathrm{Ag}) = 107.87\ \mathrm{g\,mol^{-1}}, \qquad M(\mathrm{AgCl}) = 143.32\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$

получаем массу образовавшегося металлического серебра

$$m(\mathrm{Ag}) = 12\ \mathrm{g} \times \frac{107.87}{143.32} = 9.032\ \mathrm{g}.$$

Согласно 4.1, пять шестых хлора, высвободившегося при фотохимическом разложении, возвращается в осадок в виде хлорида серебра. Следовательно,

$$m(\text{вновь образовавшегося } \mathrm{AgCl}) = \frac{5}{6}(12\ \mathrm{g}) = 10\ \mathrm{g}.$$

Таким образом, конечная масса твёрдой фазы равна

$$m_{\mathrm{final}} = 88 + 9.032 + 10 = 107.032\ \mathrm{g}.$$

В гравиметрическом расчёте всю эту массу принимают за массу хлорида серебра. Поскольку к исходной и конечной массам применяется один и тот же гравиметрический фактор,

$$\begin{aligned}\text{относительная погрешность} &= \frac{m_{\mathrm{Cl,found}} - m_{\mathrm{Cl,true}}}{m_{\mathrm{Cl,true}}} \times 100\% \\ &= \frac{107.032 - 100}{100} \times 100\% \\ &= +7.032\%.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{Содержание хлоридов завышено приблизительно на } 7.0\%.}$$

Масса увеличивается, потому что при повторном осаждении в твёрдую фазу переходят дополнительные ионы серебра из раствора.

4.3 — pH смеси слабых кислот

Равновесия имеют вид

$$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}, \qquad \mathrm{HL} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{L^-}.$$

Пусть $h = [\mathrm{H^+}]$. Совместное использование уравнения равновесия диссоциации каждой кислоты и её материального баланса даёт

$$[\mathrm{A^-}] = \frac{0.020 K_{a,\mathrm{HA}}}{h + K_{a,\mathrm{HA}}}, \qquad [\mathrm{L^-}] = \frac{0.010 K_{a,\mathrm{HL}}}{h + K_{a,\mathrm{HL}}}.$$

Если пренебречь автопротолизом воды, условие электронейтральности требует

$$h = [\mathrm{A^-}] + [\mathrm{L^-}].$$

Следовательно, при выражении концентраций в $\mathrm{mol\,L^{-1}}$ необходимо решить уравнение

$$h = \frac{0.020(10^{-4})}{h + 10^{-4}} + \frac{0.010(10^{-7})}{h + 10^{-7}}.$$

Основной вклад вносит более сильная кислота. Если сначала пренебречь более слабой кислотой, получим квадратное уравнение

$$h^2 + 10^{-4} h - 0.020(10^{-4}) = 0,$$

положительный корень которого равен

$$h_0 = \frac{-10^{-4} + \sqrt{(10^{-4})^2 + 4(0.020)(10^{-4})}}{2} = 1.36510 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}.$$

Решение уравнения с учётом обеих кислот даёт

$$h = 1.36548 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}.$$

При этой концентрации

$$[\mathrm{A^-}] = 1.36474 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}, \qquad [\mathrm{L^-}] = 7.32 \times 10^{-7}\ \mathrm{mol\,L^{-1}},$$

что подтверждает очень малый дополнительный вклад более слабой кислоты в концентрацию ионов водорода.

Следовательно, используя обычное для разбавленных растворов приближение, в котором активности заменяются концентрациями, получаем

$$\boxed{\mathrm{pH} = -\log_{10}(1.36548 \times 10^{-3}) = 2.8647 \approx 2.86.}$$

4.4 — Условная константа образования

Используем принятые в условии обозначения форм лиганда без указания зарядов и положим $h = [\mathrm{H}^+]$. Две константы диссоциации кислоты равны

$$K_{a1} = \frac{h[\mathrm{HL}]}{[\mathrm{H_2L}]}, \qquad K_{a2} = \frac{h[\mathrm{L}]}{[\mathrm{HL}]}.$$

Таким образом,

$$[\mathrm{HL}] = \frac{h}{K_{a2}}[\mathrm{L}], \qquad [\mathrm{H_2L}] = \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}[\mathrm{L}].$$

Из заданной константы образования конкурирующего комплекса следует

$$[\mathrm{NHL}] = K_{\mathrm{NHL}}[\mathrm{N}]h[\mathrm{L}].$$

В $[\mathrm{L}']$ необходимо включить все частицы, содержащие лиганд, кроме ML:

$$\begin{aligned} &= [\mathrm{L}] + [\mathrm{HL}] + [\mathrm{H_2L}] + [\mathrm{NHL}] \\ &= [\mathrm{L}]\left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\mathrm{NHL}}[\mathrm{N}]h\right). \end{aligned}$$

Другие частицы, содержащие M, не указаны, поэтому

$$[\mathrm{M}'] = [\mathrm{M}].$$

Подстановка в определение условной константы даёт

$$\begin{aligned} K_1' &= \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}'][\mathrm{L}']} \\ &= \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]}\,\frac{[\mathrm{L}]}{[\mathrm{L}']}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{K_1' = \frac{K_1}{1 + \dfrac{[\mathrm{H}^+]}{K_{a2}} + \dfrac{[\mathrm{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + K_{\mathrm{NHL}}[\mathrm{N}][\mathrm{H}^+]}}.$$

И протонирование, и образование NHL уменьшают долю доступного лиганда, находящегося в свободной форме L.

Кислоты, сопряжённые основания, металлы и комплексы в 4.3–4.4 обозначены общими символами, а не представляют собой конкретные химические вещества. На основании приведённой информации им нельзя однозначно сопоставить химические названия и SMILES; координационная геометрия ML и NHL также не указана.

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

Задача 5: Синтез вторичного спирта G из фенола и масс-спектр D

Распространённое соединение **A** получают из фенола и окисляют до соединения **B**. Дегидратация **A** с помощью $\mathrm{H_2SO_4}$ приводит к соединению **C**, а обработка **A** реагентом $\mathrm{PBr_3}$ даёт **D**. В масс-спектре **D** наблюдаются очень интенсивный пик при $m/e = 83$ (базовый пик) и

два пика молекулярных ионов при m/e 162 и 164. Отношение интенсивностей пиков 162 и 164 равно 1.02. Соединение **D** можно превратить в магнийорганическое соединение **E**, которое реагирует с карбонильным соединением **F** в сухом эфире, давая после гидролиза **G**. **G** — вторичный спирт с молекулярной формулой $\mathrm{C_8H_{16}O}$.

5.1 Приведите все стадии синтеза **G** и изобразите структурные формулы соединений **A – G**.

5.2 Какие из продуктов **A – G** существуют в виде пар конфигурационных стереоизомеров?

5.3 Определите три иона в масс-спектре с учётом приведённых в тексте данных о распространённости изотопов.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1** Соединения:

Соединение	Название	SMILES
A	Циклогексанол	`OC1CCCCC1`
B	Циклогексанон	`O=C1CCCCC1`
C	Циклогексен	`C1=CCCCC1`
D	Бромциклогексан	`BrC1CCCCC1`
E	Циклогексилмагнийбромид	`Br[Mg]C1CCCCC1`
F	Этаналь (уксусный альдегид)	`CC=O`
G	1-Циклогексилэтан-1-ол	`CC(O)C1CCCCC1`

Синтез протекает по схеме фенол → **A** → **D** → **E**, после чего следуют присоединение к **F** и гидролиз с образованием **G**. Окисление и дегидратация **A** дают соответственно **B** и **C**.

- **5.2** Только **G** образует пару конфигурационных стереоизомеров. Его получают в виде рацемической смеси:

(R)-1-циклогексилэтан-1-ола, `C[C@@H](O)C1CCCCC1`, и
(S)-1-циклогексилэтан-1-ола, `C[C@H](O)C1CCCCC1`.

- **5.3** Три иона:

m/e	Ион и название	SMILES
83	$\mathrm{C_6H_{11}^+}$, циклогексильный катион	`[CH+]1CCCCC1`
162	$\mathrm{[C_6H_{11}\,^{79}Br]^{+\bullet}}$, молекулярный радикал-катион бромциклогексана, содержащий бром-79	`[79Br+]C1CCCCC1`
164	$\mathrm{[C_6H_{11}\,^{81}Br]^{+\bullet}}$, молекулярный радикал-катион бромциклогексана, содержащий бром-81	`[81Br+]C1CCCCC1`

В SMILES молекулярных ионов формальный положительный заряд и неспаренный электрон локализованы на броме; каждый молекулярный ион представляет собой частицу с нечётным числом электронов.

Решение

5.1

Пики молекулярных ионов, разделённые двумя единицами массы и имеющие почти одинаковые интенсивности, указывают на наличие одного атома брома: два изотополога содержат $^{79}\mathrm{Br}$ и $^{81}\mathrm{Br}$. Вычитание их номинальных изотопных масс даёт одинаковую массу остатка:

$$162 - 79 = 164 - 81 = 83.$$

Циклогексильная группа $\mathrm{C_6H_{11}}$ имеет номинальную массу

$$6(12\,\mathrm{u}) + 11(1\,\mathrm{u}) = 83\,\mathrm{u}.$$

Такое отнесение также объясняет базовый пик отщеплением атома брома. В совокупности с получением из фенола и превращением спирта с помощью $\mathrm{PBr_3}$ это позволяет установить, что **D** — бромциклогексан, а **A** — циклогексанол.

Окисление этого вторичного спирта даёт циклогексанон **B**, а дегидратация — циклогексен **C**. Внедрение магния по связи углерод–бром даёт циклогексилмагнийбромид **E**.

При присоединении реактива Гриньяра к альдегиду, отличному от метаналя, образуется вторичный спирт. Поскольку **E** вносит шесть атомов углерода, а **G** содержит восемь, **F** должен быть двухуглеродным альдегидом — этаналем. Таким образом, продукт имеет следующее строение:

$$\mathrm{C_6H_{11}{-}CH(OH){-}CH_3},$$

что соответствует требуемой молекулярной формуле $\mathrm{C_8H_{16}O}$.

Требуемые структурные формулы можно точно описать следующим образом: каждое из соединений **A–E** содержит шестичленный углеродный цикл. **A** имеет гидроксильный заместитель; **B** содержит атом кислорода, связанный двойной связью с одним из атомов углерода цикла; **C** имеет одну двойную связь внутри цикла; **D** имеет заместитель бром; а в **E** атом углерода цикла непосредственно связан с магнием, который также связан с бромом. **F** — это $\mathrm{CH_3{-}CHO}$. В **G** циклогексановое кольцо связано с несущим гидроксильную группу атомом углерода боковой цепи $\mathrm{-CH(OH){-}CH_3}$.

Уравнения реакций с расставленными коэффициентами:

1. **Гидрирование фенола до A.** Фенол `Oc1ccccc1` гидрируют водородом `[H][H]` на никеле `[Ni]` при нагревании и под давлением:

$$\mathrm{C_6H_5OH + 3\,H_2 \longrightarrow C_6H_{11}OH}.$$

2. **Окисление A до B.** Один из подходящих окислителей — оксид меди(II) `[Cu+2].[O-2]` при нагревании:

$$\mathrm{C_6H_{11}OH + CuO \longrightarrow C_6H_{10}O + Cu + H_2O}.$$

Другие продукты — медь `[Cu]` и вода `O`.

3. **Дегидратация A до C.** При нагревании с концентрированной серной кислотой `O=S(=O)(O)O` отщепляется вода:

$$\mathrm{C_6H_{11}OH \longrightarrow C_6H_{10} + H_2O}.$$

4. **Превращение A в D.** Трибромид фосфора `BrP(Br)Br` замещает гидроксильную группу на бром:

$$3\,\mathrm{C_6H_{11}OH} + \mathrm{PBr_3} \longrightarrow 3\,\mathrm{C_6H_{11}Br} + \mathrm{H_3PO_3}.$$

Фосфорсодержащий продукт — фосфористая кислота `O=[PH](O)O`.

5. **Образование E.** Обработайте **D** магнием `[Mg]` в сухом диэтиловом эфире `CCOCC`:

$$\mathrm{C_6H_{11}Br} + \mathrm{Mg} \longrightarrow \mathrm{C_6H_{11}MgBr}.$$

SMILES для **E** отражает формальную последовательность связей углерод–магний–бром. Координация эфира и агрегация реактива Гриньяра в этом представлении не указаны.

6. **Присоединение E к F.** В сухом эфире циклогексильная группа связывается с карбонильным атомом углерода этаналя, а карбонильный кислород превращается в алкоголятный:

$$\mathrm{C_6H_{11}MgBr} + \mathrm{CH_3CHO} \longrightarrow \mathrm{C_6H_{11}CH(OMgBr)CH_3}.$$

Промежуточное соединение — бромид 1-циклогексилэтоксимагния, `CC(O[Mg]Br)C1CCCCC1`.

7. **Гидролиз до G.** При обработке водным раствором кислоты алкоголят протонируется. Сокращённое ионное уравнение с расставленными коэффициентами:

$$\mathrm{C_6H_{11}CH(OMgBr)CH_3} + \mathrm{H_3O^+} \longrightarrow \mathrm{C_6H_{11}CH(OH)CH_3} + \mathrm{Mg^{2+}} + \mathrm{Br^-} + \mathrm{H_2O}.$$

Здесь ион гидроксония — `[OH3+]`, ион магния(II) — `[Mg+2]`, а бромид-ион — `[Br-]`.

5.2

Только **G** имеет стереогенный атом углерода. Его атом углерода, несущий гидроксильную группу, связан с четырьмя различными заместителями: гидроксилом, циклогексилом, метилом и водородом. Порядок их старшинства по правилам CIP:

$$\mathrm{OH} > \mathrm{C_6H_{11}} > \mathrm{CH_3} > \mathrm{H}.$$

Следовательно, **G** имеет два энантиомера, указанных в разделе «Ответы». Плоская карбонильная группа **F** может подвергаться атаке с любой из двух сторон. При использовании ахиральных реагентов в ахиральных условиях оба энантиомера образуются в равных количествах.

Атомы углерода цикла, несущие заместители в **A**, **D** и **E**, не являются стереогенными, поскольку оба направления обхода каждого цикла эквивалентны. Аксиальные и экваториальные формы представляют собой взаимопревращающиеся конформации, а не конфигурационные стереоизомеры. **B** и **F** не имеют стереогенных элементов, а обычный циклогексен **C** в этих условиях не образует пары конфигурационных стереоизомеров.

5.3

Все три идентифицированных иона однозарядны. Их номинальные массы равны

$$\begin{aligned} m_{\mathrm{nom}}(\mathrm{C_6H_{11}}^+) &= 6(12\,\mathrm{u}) + 11(1\,\mathrm{u}) = 83\,\mathrm{u}, \\ m_{\mathrm{nom}}([\mathrm{C_6H_{11}}^{79}\mathrm{Br}]^{+\bullet}) &= 83\,\mathrm{u} + 79\,\mathrm{u} = 162\,\mathrm{u}, \\ m_{\mathrm{nom}}([\mathrm{C_6H_{11}}^{81}\mathrm{Br}]^{+\bullet}) &= 83\,\mathrm{u} + 81\,\mathrm{u} = 164\,\mathrm{u}. \end{aligned}$$

Базовый пик относят к циклогексильному катиону, образующемуся при разрыве связи углерод–бром:

$$[\mathrm{C_6H_{11}Br}]^{+\bullet} \longrightarrow \mathrm{C_6H_{11}}^+ + \mathrm{Br}^\bullet.$$

Отщепляющиеся нейтральные радикалы — это атомы брома-79 `[79Br]` или брома-81 `[81Br]`. Поэтому оба молекулярных изотополога дают один и тот же фрагмент при $m/e = 83$.

Используя указанное отношение интенсивностей в качестве отношения распространённостей изотопов брома,

$$\frac{x_{79}}{x_{81}} = 1.02, \qquad x_{79} + x_{81} = 1,$$

получаем

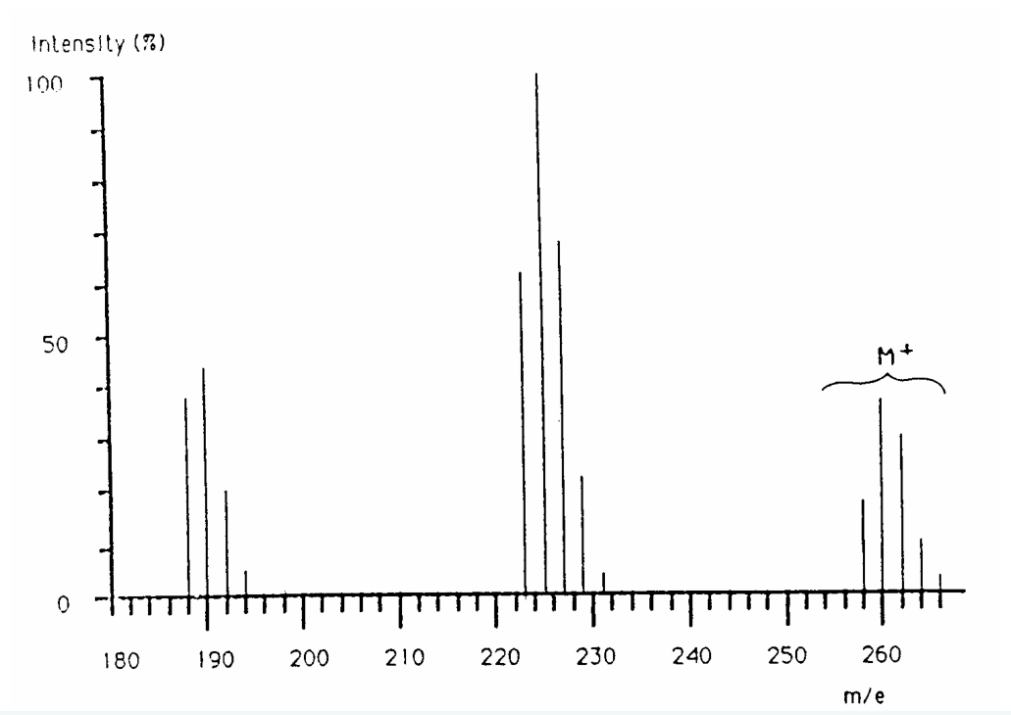
$$x_{79} = \frac{1.02}{2.02} \approx 50.5\%, \qquad x_{81} = \frac{1}{2.02} \approx 49.5\%.$$

Таким образом, немного более интенсивный пик молекулярного иона при 162 содержит $^{79}\mathrm{Br}$, а пик при 164 содержит $^{81}\mathrm{Br}$.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Идентификация биоаккумулированного загрязняющего вещества X по его масс-спектру

При анализе морских мидий методом масс-спектрометрии в сочетании с газовой хроматографией было обнаружено новое биоаккумулированное загрязняющее вещество **X**. Масс-спектр представлен на рисунке. Определите структурную формулу **X**, предполагая, что оно образуется из синтетического каучука, используемого в качестве изоляционного материала в электролизёрах для производства хлора. Приведите название соединения **X**. Изотопные распространённости соответствующих элементов приведены на рисунке и в таблице ниже. Интенсивности ионов с m/e = 196, 233, 268 и 270 очень малы, поэтому они не показаны. Для упрощения пики ионов, содержащих $^{13}\mathrm{C}$, не показаны.



Элемент	Масса	Норм. распространённость	Масса	Норм. распространённость	Масса	Норм. распространённость
H	1	100.0	2	0.015		

Элемент	Масса	Норм. распространённость	Масса	Норм. распространённость	Масса	Норм. распространённость
C	12	100.0	13	1.1		
N	14	100.0	15	0.37		
O	16	100.0	17	0.04	18	0.20
P	31	100.0				
S	32	100.0	33	0.80	34	4.4
Cl	35	100.0			37	32.5
Br	79	100.0			81	98.0

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **Задача 6: X — гексахлорбутадиен**, систематическое название — **1,1,2,3,4,4-гексахлорбута-1,3-диен**, с молекулярной формулой $\mathrm{C_4Cl_6}$ и структурной формулой

  $$\boxed{\mathrm{Cl_2C{=}C(Cl){-}C(Cl){=}CCl_2}}.$$

  SMILES: `ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl`.

Решение

Задача 6

Группа пиков молекулярного иона начинается при $m/e = 258$, причём соседние пики разделены интервалом 2. Это характерно для замены $^{35}\mathrm{Cl}$ на $^{37}\mathrm{Cl}$. Из приведённых относительных распространённостей получаем

$$r = \frac{\text{распространённость } {}^{37}\mathrm{Cl}}{\text{распространённость } {}^{35}\mathrm{Cl}} = \frac{32.5}{100.0} = 0.325.$$

Для частицы, содержащей n атомов хлора, интенсивность пика, соответствующего k тяжёлым атомам хлора, относительно пика, соответствующего только лёгким атомам хлора, равна

$$\frac{I_{M+2k}}{I_M} = \binom{n}{k} r^k.$$

В частности,

$$\frac{I_{M+2}}{I_M} = nr.$$

Отношение интенсивностей первых двух пиков молекулярного иона составляет приблизительно $1:2$. Для шести атомов хлора предсказывается $I_{260}/I_{258} = 6(0.325) = 1.95$, что согласуется с рисунком. Полное предсказываемое распределение интенсивностей изотопных пиков:

m/e	**Интенсивность относительно $I_{258} = 100$**
258	100
260	195
262	158.4

m/e	**Интенсивность относительно $I_{258} = 100$**
264	68.7
266	16.7
268	2.18
270	0.118

Это также объясняет, почему пики при 268 и 270 очень слабы. Таким образом, **X содержит шесть атомов хлора**.

Используя приведённые целочисленные массы изотопов, получаем массу, оставшуюся после учёта шести лёгких атомов хлора:

$$258\,\mathrm{u} - 6(35\,\mathrm{u}) = 48\,\mathrm{u}.$$

Для углеродного скелета, происходящего из каучука,

$$N_\mathrm{C} = \frac{48\,\mathrm{u}}{12\,\mathrm{u}} = 4.$$

На водород массы не остаётся, что даёт молекулярную формулу

$$\boxed{\mathrm{C_4Cl_6}}.$$

Группы пиков фрагментных ионов позволяют независимо проверить согласованность вывода. Их пики с наименьшими массами:

$$223 = 258 - 35, \qquad 188 = 258 - 2(35),$$

что согласуется с потерей одного атома хлора и суммарной потерей двух атомов хлора соответственно. Соответствующие распределения изотопных пиков согласуются с наличием пяти и четырёх оставшихся атомов хлора:

Начало группы пиков, m/e	**Число атомов хлора**	**Предсказываемое отношение интенсивностей первого и второго пиков**	**Компонент с наибольшей массой**
223	5	$1 : 1.625$	$48 + 5(37) = 233$
188	4	$1 : 1.300$	$48 + 4(37) = 196$

Для компонентов с наибольшими массами необходимо, чтобы каждый оставшийся атом хлора был $^{37}\mathrm{Cl}$, что объясняет слабость двух других не показанных пиков.

При подсчёте каждого атома галогена как атома водорода степень ненасыщенности равна

$$\mathrm{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

Происхождение из синтетического каучука указывает на диеновый скелет из четырёх атомов углерода. Бута-1,3-диен, также называемый 1,3-бутадиеном, имеет SMILES C=CC=C. Замена всех шести атомов водорода этого скелета на хлор даёт

$$\mathrm{Cl_2C{=}C(Cl){-}C(Cl){=}CCl_2},$$

что соответствует ровно двум двойным связям, требуемой формуле и масс-спектру.

Следовательно, **X — гексахлорбутадиен**, или **1,1,2,3,4,4-гексахлорбута-1,3-диен**, SMILES `ClC(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C(Cl)Cl`. Ни одна из двойных связей не обладает E/Z-стереоизомерией, поскольку каждый концевой атом углерода несёт два одинаковых атома хлора.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.