

IChO 1994

Теоретические задачи и решения · Осло, Норвегия · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1994/

Задача 1: Молочная кислота, гидрокарбонат и кальций в крови

Молочная кислота образуется в мышцах при интенсивной физической нагрузке (анаэробный метаболизм). В крови молочная кислота нейтрализуется в результате реакции с гидрокарбонатом. Это будет проиллюстрировано следующими расчётами:

Молочная кислота, обозначаемая как HL, является одноосновной, а её константа кислотной диссоциации равна $K_{\text{HL}} = 1.4 \times 10^{-4}$.

Константы кислотной диссоциации угольной кислоты равны: $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ и $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$. Весь диоксид углерода в ходе реакций остаётся растворённым.

1.1 Рассчитайте pH раствора HL с концентрацией 3.00×10^{-3} М.

1.2 Рассчитайте значение константы равновесия реакции между молочной кислотой и гидрокарбонатом.

1.3 К 1.00 dm^3 раствора NaHCO_3 с концентрацией 0.024 М добавляют 3.00×10^{-3} моль молочной кислоты (HL) (объём не изменяется, HL полностью нейтрализуется).

i) Рассчитайте значение pH раствора NaHCO_3 до добавления HL.

ii) Рассчитайте значение pH раствора после добавления HL.

1.4 pH крови человека изменился с 7.40 до 7.00 вследствие образования молочной кислоты при физической нагрузке. В следующем расчёте примем в качестве модели крови водный раствор с $pH = 7.40$ и $[\text{HCO}_3^-] = 0.022$. Сколько молей молочной кислоты было добавлено к 1.00 dm^3 этого раствора, если его pH стал равен 7.00?

1.5 Измеренное значение pH насыщенного водного раствора CaCO_3 (s) равно 9.95. Рассчитайте растворимость карбоната кальция в воде и покажите, что рассчитанное значение произведения растворимости K_{sp} равно 5×10^{-9} .

1.6 Кровь содержит кальций. Определите максимальную концентрацию «свободных» ионов кальция в растворе ($pH = 7.40$, $[\text{HCO}_3^-] = 0.022$), указанном в 1.4.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1:** $pH = 3.24$.
- 1.2:** $\text{HL} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, при этом $K = 3.1 \times 10^2$.

- 1.3(i): $\text{pH} = 8.34$.
- 1.3(ii): $\text{pH} = 7.19$.
- 1.4: $n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- 1.5: $s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $K_{sp} \approx 4.7 \times 10^{-9}$, что после округления даёт 5×10^{-9} .
- 1.6: $[\text{Ca}^{2+}]_{\max} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (1.93×10^{-4} до округления).

Решение

Используем равновесные соотношения, выраженные через концентрации, для разбавленных растворов и, где необходимо, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$. Обозначим $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. В расчётах карбонатной системы $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ обозначает концентрацию недиссоциированной угольной кислоты в том смысле, который соответствует приведённой константе K_{a1} ; по принятому соглашению она включает растворённый диоксид углерода.

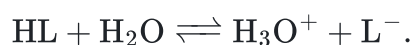
Химические частицы и их SMILES:

Название и обозначение	SMILES
Молочная кислота, HL	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
Лактат-ион, L^-	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
Угольная кислота, H_2CO_3	<chem>O=C(O)O</chem>
Диоксид углерода, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Гидрокарбонат-ион, HCO_3^-	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
Карбонат-ион, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
Вода, H_2O	<chem>O</chem>
Ион гидроксония, H_3O^+	<chem>[OH3+]</chem>
Гидроксид-ион, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Ион кальция, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Гидрокарбонат натрия, NaHCO_3	<chem>[Na+].O=C(O)[O-]</chem>
Карбонат кальция, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>

Стереохимия молочной кислоты не влияет на эти равновесия и здесь не указывается. SMILES солей с несвязанными фрагментами описывают ионный состав; они не задают кристаллическую решётку.

1.1 — pH молочной кислоты

Диссоциация протекает по уравнению



При начальной концентрации $C = 3.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ обозначим через x концентрацию продиссоциировавшей кислоты. Пренебрегая автоионизацией воды, получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{L}^-] = x, \quad [\text{HL}] = C - x.$$

Следовательно,

$$K_{\text{HL}} = \frac{x^2}{C - x},$$

а положительный корень квадратного уравнения равен

$$x = \frac{-K_{\text{HL}} + \sqrt{K_{\text{HL}}^2 + 4K_{\text{HL}}C}}{2} = 5.8184 \times 10^{-4} \text{ М.}$$

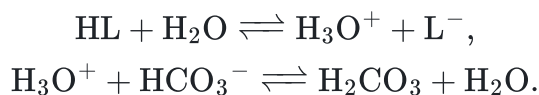
Таким образом,

$$\boxed{\text{pH} = 3.24}.$$

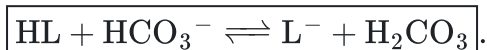
Диссоциирует около 19.4% кислоты, поэтому приближение $C - x \approx C$ здесь не было бы достаточно точным.

1.2 — Константа равновесия реакции нейтрализации

Сложим уравнение диссоциации молочной кислоты с уравнением первой ступени диссоциации угольной кислоты, записанным в обратном направлении:



Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



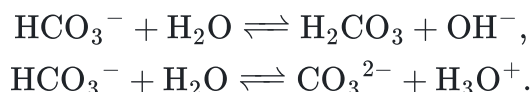
Константа её равновесия равна

$$K = \frac{[\text{L}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HL}][\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{HL}}}{K_{a1}} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-7}} = \boxed{3.1 \times 10^2}.$$

Таким образом, равновесие реакции сильно смещено в сторону переноса протона от молочной кислоты к гидрокарбонат-иону.

1.3(i) — pH до добавления молочной кислоты

Гидрокарбонат-ион является амфолитом. Он может принимать или отдавать протон:



Для раствора гидрокарбоната, пренебрегая небольшим вкладом автоионизации воды, из материального баланса и условия электронейтральности получаем

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_3^{2-}].$$

Два выражения для констант кислотной диссоциации дают

$$K_{a1}K_{a2} = \left(\frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) \left(\frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) \approx h^2.$$

Отсюда

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(6.3468 + 10.3279) = \boxed{8.34}.$$

1.3(ii) — pH после добавления молочной кислоты

Согласно указанному в условии допущению о полной нейтрализации, каждый моль молочной кислоты превращает один моль гидрокарбоната в угольную кислоту:



Исходное количество гидрокарбоната равно

$$n_0 = (0.024 \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ dm}^3) = 0.024 \text{ mol}.$$

После добавления 0.00300 mol молочной кислоты концентрации преобладающих форм карбонатной системы составляют

$$\begin{aligned}[\text{HCO}_3^-] &\approx 0.024 - 0.00300 = 0.021 \text{ M}, \\[\text{H}_2\text{CO}_3] &\approx 0.00300 \text{ M}.\end{aligned}$$

Используя равновесие первой ступени диссоциации угольной кислоты, получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log_{10} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

следовательно,

$$\text{pH} = 6.3468 + \log_{10} \frac{0.021}{0.00300} = 7.1919.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{pH} = 7.19}.$$

Небольшой вклад карбонат-ионов не изменяет этот округлённый результат.

1.4 — Количество молочной кислоты, необходимое для снижения pH с 7.40 до 7.00

В исходном растворе

$$h_i = 10^{-7.40} = 3.9811 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

Начальная концентрация угольной кислоты определяется из K_{a1} :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_i = \frac{h_i[\text{HCO}_3^-]_i}{K_{a1}} = \frac{(3.9811 \times 10^{-8})(0.022)}{4.5 \times 10^{-7}} = 1.9463 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

При этих значениях pH молочная кислота практически полностью диссоциирована. Например, при конечном значении pH

$$\frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = \frac{K_{\text{HL}}}{10^{-7.00}} = 1.4 \times 10^3.$$

Доля карбонат-ионов также мала, поскольку

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \leq 1.2 \times 10^{-3}.$$

Пренебрежём этой малой долей и примем, что прореагировало $x \text{ mol dm}^{-3}$ добавленной молочной кислоты. Поскольку диоксид углерода остаётся растворённым,

$$\begin{aligned}[\text{HCO}_3^-]_f &= 0.022 - x, \\[\text{H}_2\text{CO}_3]_f &= 0.0019463 + x.\end{aligned}$$

При pH = 7.00

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f} = \frac{K_{a1}}{h_f} = \frac{4.5 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 4.5.$$

Таким образом,

$$\frac{0.022 - x}{0.0019463 + x} = 4.5,$$

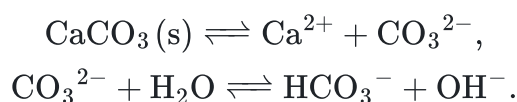
$$x = \frac{0.022 - 4.5(0.0019463)}{5.5} = 2.4076 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Для 1.00 dm^3

$$\boxed{n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

1.5 — Растворимость и произведение растворимости карбоната кальция

Протекают растворение и гидролиз карбонат-ионов:



Следовательно, растворённый карбонат распределяется между тремя кислотно-основными формами.

При измеренном значении pH

$$h = 10^{-9.95} = 1.1220 \times 10^{-10} \text{ M},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 8.9125 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Пусть

$$a = [\text{H}_2\text{CO}_3], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad c = [\text{CO}_3^{2-}],$$

а s — молярная растворимость. При растворении в чистой воде концентрация кальция равна общей концентрации неорганического углерода:

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = a + b + c.$$

Условие электронейтральности требует

$$2s + h = b + 2c + [\text{OH}^-].$$

Подставляя выражение материального баланса по углероду, получаем

$$2a + b = [\text{OH}^-] - h.$$

Из кислотно-основных равновесий следует

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b, \quad c = \frac{K_{a2}}{h}b.$$

Следовательно,

$$b = \frac{[\text{OH}^-] - h}{1 + 2h/K_{a1}} = 8.9081 \times 10^{-5} \text{ M},$$

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b = 2.2211 \times 10^{-8} \text{ M},$$

$$c = \frac{K_{a2}}{h}b = 3.7315 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Таким образом, растворимость равна

$$s = a + b + c = 1.2642 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

или

$$s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Наконец,

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (1.2642 \times 10^{-4})(3.7315 \times 10^{-5}) = 4.7172 \times 10^{-9}.$$

Таким образом, с точностью, указанной в условии задачи,

$$K_{sp} \approx 5 \times 10^{-9}.$$

1.6 — Максимальная концентрация свободных ионов кальция

При $\text{pH} = 7.40$ равновесие второй ступени диссоциации угольной кислоты определяет концентрацию карбонат-ионов:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^{-}]}{h} = \frac{(4.7 \times 10^{-11})(0.022)}{10^{-7.40}} = 2.5973 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Максимальная равновесная концентрация свободных ионов кальция достигается при насыщении раствора карбонатом кальция:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}}[\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp}.$$

Используя приведённое в условии округлённое значение $K_{sp} = 5 \times 10^{-9}$, получаем

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} = \frac{5 \times 10^{-9}}{2.5973 \times 10^{-5}} = 1.9251 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Определение азота по методу Кьельдаля

Азот в сельскохозяйственных материалах часто определяют по методу Кьельдаля. Метод включает обработку пробы горячей концентрированной серной кислотой для перевода органически связанного азота в ион аммония. Затем добавляют концентрированный раствор гидроксида натрия, а образовавшийся аммиак отгоняют в соляную кислоту известного объёма и концентрации. После этого избыток соляной кислоты определяют обратным титрованием стандартным раствором гидроксида натрия, чтобы установить содержание азота в пробе.

2.1 Пробу зерна массой 0.2515 г обработали серной кислотой, затем добавили гидроксид натрия и отогнали аммиак в 50.00 см³ 0.1010 М соляной кислоты. На обратное титрование избытка кислоты израсходовали 19.30 см³ 0.1050 М раствора гидроксида натрия.

Рассчитайте массовую долю азота в пробе в процентах.

2.2 Рассчитайте pH раствора, титруемого в 2.1, после добавления 0 cm^3 , 9.65 cm^3 , 19.30 cm^3 и 28.95 cm^3 раствора гидроксида натрия. Пренебрегите изменением объёма при реакции газообразного аммиака с соляной кислотой. Значение K_a для иона аммония равно 5.7×10^{-10} .

2.3 Постройте кривую титрования на основании расчётов в b).

2.4 Каков интервал pH перехода окраски индикатора, который можно использовать для обратного титрования?

2.5 Метод Кьельдаля можно также использовать для определения молекулярной массы аминокислот. В одном из опытов молекулярную массу встречающейся в природе аминокислоты определяли, подвергая минерализации 0.2345 г чистой кислоты и отгоняя выделившийся аммиак в 50.00 cm^3 0.1010 М соляной кислоты. На обратное титрование израсходовали 17.50 cm^3 0.1050 М раствора гидроксида натрия.

Рассчитайте молекулярную массу аминокислоты, исходя из наличия в молекуле одной и двух азотсодержащих групп соответственно.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** 16.84% азота по массе.
- **2.2:** При добавленных объёмах раствора гидроксида натрия 0 , 9.65 , 19.30 , 28.95 cm^3 соответственно:

$$\text{pH} = 1.39, \quad 1.77, \quad 5.30, \quad 8.95.$$

- **2.3:** Плавная возрастающая кривая зависимости pH от объёма, проходящая через эти четыре точки, резко поднимающаяся вблизи 19.30 cm^3 , а затем становящаяся менее крутой в области буферной системы аммоний–аммиак.
- **2.4:** Подходит интервал перехода окраски приблизительно $\text{pH } 4\text{--}6$, охватывающий конечную точку титрования при pH 5.30.
- **2.5:** Молярные массы равны 73.00 g mol^{-1} при одном атоме азота в молекуле и 146.0 g mol^{-1} при двух. Соответствующие относительные молекулярные массы равны 73.00 и 146.0.

Решение

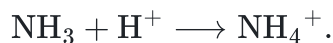
2.1 — Содержание азота

В ионных реакциях участвуют ион аммония, NH_4^+ ($[\text{NH}_4^+]$); аммиак, NH_3 (n); гидроксид-ион, OH^- ($[\text{OH}^-]$); вода, H_2O (o); и ион водорода в водном растворе, H^+ ($[\text{H}^+]$, обозначающий гидратированный протон).

При минерализации азот переходит в ион аммония. Добавление гидроксид-ионов приводит к выделению аммиака:



Ототганный аммиак расходует кислоту в молярном соотношении 1 : 1:



Оставшуюся кислоту определяют нейтрализацией:



Исходное количество вещества кислоты равно

$$n_{\text{кислота, исходное}} = (0.05000 \text{ dm}^3)(0.1010 \text{ mol dm}^{-3}) = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Количество вещества кислоты, оставшееся после поглощения аммиака, равно количеству вещества титранта, израсходованного при обратном титровании:

$$n_{\text{кислота, оставшееся}} = (0.01930 \text{ dm}^3)(0.1050 \text{ mol dm}^{-3}) = 2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Таким образом, сохраняя дополнительные цифры в промежуточных расчётах,

$$n_{\text{N}} = n_{\text{аммиак}} = (5.050 - 2.0265) \times 10^{-3} = 3.0235 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Используя молярную массу атомов азота 14.01 g mol^{-1} , получаем

$$m_{\text{N}} = (3.0235 \times 10^{-3})(14.01) = 0.0423592 \text{ g}.$$

Следовательно,

$$w_{\text{N}} = \frac{0.0423592}{0.2515} \times 100\% = 16.84\%.$$

2.2 — pH в ходе обратного титрования

Перед титрованием раствор объёмом 50.00 cm^3 содержит:

$$n_{\text{избыток сильной кислоты}} = 2.0265 \text{ mmol}, \quad n_{\text{аммоний}} = 3.0235 \text{ mmol}.$$

До нейтрализации сильной кислоты именно она определяет pH. При 19.30 cm^3 pH определяется ионами аммония. При дальнейшем добавлении гидроксид-ионы превращают часть ионов аммония в аммиак, образуя буферную систему.

При 0 cm^3

В присутствии избытка сильной кислоты диссоциацией ионов аммония можно пренебречь:

$$[\text{H}^+] = \frac{2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.05000 \text{ dm}^3} = 0.04053 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Отсюда

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.04053) = 1.39.$$

При 9.65 cm^3

Добавленные гидроксид-ионы нейтрализуют кислоту в количестве

$$n_{\text{гидроксид}} = (0.00965)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно, оставшееся количество вещества сильной кислоты также равно $1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}$. С учётом разбавления

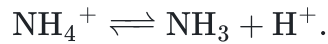
$$[\text{H}^+] = \frac{1.01325 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.00965} = 0.0169866 \text{ mol dm}^{-3},$$

поэтому

$$\boxed{\text{pH} = 1.77.}$$

При 19.30 cm^3

Избыток сильной кислоты нейтрализован. Ион аммония проявляет свойства слабой кислоты:



Его аналитическая концентрация равна

$$C = \frac{3.0235 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.01930} = 0.0436291 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Обозначив $x = [\text{H}^+]$, из условия равновесия диссоциации слабой кислоты получаем

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

Поскольку степень диссоциации мала, $C - x \approx C$, и поэтому

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = \sqrt{(5.7 \times 10^{-10})(0.0436291)} = 4.99 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{pH} = 5.30.}$$

Приближение обоснованно, поскольку $x/C \approx 1.1 \times 10^{-4}$.

При 28.95 cm^3

Гидроксид-ионы, добавленные после нейтрализации сильной кислоты, реагируют с ионами аммония:



Количество вещества, реагирующего на этой стадии, равно

$$n_{\text{гидроксид, дополнительное}} = (0.02895 - 0.01930)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} n_{\text{аммиак}} &= 1.01325 \text{ mmol}, \\ n_{\text{аммоний}} &= 3.02350 - 1.01325 = 2.01025 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

Преобразуя выражение для константы кислотной диссоциации иона аммония, получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}.$$

Обе частицы находятся в одном и том же объёме, поэтому отношение их концентраций равно отношению их количеств вещества:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(5.7 \times 10^{-10}) + \log_{10} \left(\frac{1.01325}{2.01025} \right) \\ &= 9.2441 - 0.2975. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{pH} = 8.95.}$$

2.3 — Описание кривой титрования

По горизонтальной оси отложите **объём добавленного 0.1050 М раствора гидроксида натрия**, от 0 до приблизительно 30 см^3 , а по вертикальной оси — **pH**, приблизительно от 0 до 10.

Отметьте следующие точки:

Добавленный объём / см^3	pH
0.00	1.39
9.65	1.77
19.30	5.30
28.95	8.95

Проведите плавную кривую, которая:

1. Начинается при pH 1.39 и постепенно поднимается, проходя через точку (9.65, 1.77).
2. Становится всё более крутой по мере того, как избыток сильной кислоты приближается к полному исчерпанию.
3. Проходит через крутой участок в области конечной точки титрования (19.30, 5.30).
4. После конечной точки титрования изгибается, переходя к более пологому подъёму по мере образования буферной системы аммоний–аммиак, и достигает точки (28.95, 8.95).

Обозначьте 19.30 см^3 как **объём, соответствующий точке эквивалентности при нейтрализации избытка сильной кислоты**.

2.4 — Интервал перехода окраски индикатора

Индикатор должен изменять окраску на крутом участке кривой вблизи pH точки эквивалентности, равного 5.30. Подходит интервал перехода окраски приблизительно

$$\boxed{\text{pH } 4\text{--}6}$$

Это позволяет зафиксировать нейтрализацию избытка сильной кислоты до того, как заметная доля ионов аммония превратится в аммиак.

2.5 — Молекулярная масса аминокислоты

Исходное количество вещества кислоты вновь равно

$$n_{\text{кислота, исходное}} = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Обратным титрованием определяют оставшуюся кислоту:

$$n_{\text{кислота, оставшееся}} = (0.01750)(0.1050) = 1.8375 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Следовательно, из пробы аминокислоты образуется

$$n_{\text{аммиак}} = (5.050 - 1.8375) \times 10^{-3} = 3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Если каждая молекула аминокислоты содержит z атомов азота, то

$$n_{\text{аминокислота}} = \frac{n_{\text{аммиак}}}{z},$$

поэтому её молярная масса равна

$$M = \frac{m}{n_{\text{аминокислота}}} = \frac{zm}{n_{\text{аммиак}}}.$$

Для **одного атома азота в молекуле**

$$M = \frac{0.2345 \text{ g}}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 73.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

Для **двух атомов азота в молекуле**

$$M = \frac{2(0.2345 \text{ g})}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 146.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Соответствующие безразмерные относительные молекулярные массы равны 73.00 и 146.0 соответственно.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Оксогологениды серы: строение и идентификация

Сера образует множество различных соединений с кислородом и галогенами (сера является центральным атомом). Эти соединения имеют преимущественно молекулярное строение, и многие из них легко гидролизуются в воде.

3.1 Напишите структуры Льюиса для молекул SCl_2 , SO_3 , SO_2ClF , SF_4 и SBrF_5 .

3.2 Аккуратно изобразите пространственное строение этих 5 молекул. (Пренебрегайте небольшими отклонениями от «идеальных» углов.)

3.3 Было исследовано соединение, состоящее из серы (один атом на молекулу), кислорода и одного или нескольких атомов элементов F, Cl, Br и I. Небольшое количество вещества прореагировало с водой. Оно полностью гидролизовалось без какого-либо окисления или восстановления, и все продукты реакции растворились. К отдельным небольшим порциям разбавленного раствора вещества добавляли 0.1 M растворы ряда аналитических реагентов.

Какие ионы обнаруживают в следующих пробах?

i) Добавление HNO_3 и AgNO_3 .

ii) Добавление $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

iii) Доведение до $pH = 7$ с помощью NH_3 и добавление $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Напишите уравнения возможных реакций в следующих пробах:

iv) Добавление KMnO_4 , а затем $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ к кислому раствору вещества.

v) Добавление $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

3.4 На практике пробы из пункта 3.3 дали следующие результаты:

i) Желтоватый осадок.

ii) Осадок отсутствует.

iii) Видимых признаков реакции нет.

iv) Основные наблюдения: характерная окраска перманганата исчезла, а при добавлении $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ образовался белый осадок.

v) Осадок отсутствует.

Напишите формулы возможных соединений с учётом результатов этих проб.

3.5 Наконец, был проведён простой количественный анализ:

Навеску вещества массой 7.190 г растворили в воде, получив 250.0 cm^3 раствора. К 25.00 cm^3 этого раствора добавили азотную кислоту и достаточное для полного осаждения количество AgNO_3 . После промывания и высушивания масса осадка составила 1.452 г. Определите формулу соединения.

3.6 Напишите уравнение реакции вещества с водой.

Если вы не нашли формулу соединения, используйте **SOCIF**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 3.1

Молекула	SMILES	Связи атома серы	Неподелённые пары на атоме серы
Дихлорид серы, SCl_2	<chem>ClSCl</chem>	Две одинарные связи	2
Триоксид серы, SO_3	<chem>O=S(=O)=O</chem>	Три двойные связи	0
Хлорид-фторид сульфурла, SO_2ClF	<chem>O=S(=O)(F)Cl</chem>	Две двойные связи с кислородом и две одинарные связи с галогенами	0
Тетрафторид серы, SF_4	<chem>FS(F)(F)F</chem>	Четыре одинарные связи	1
Бромид-пентафторид серы, SBrF_5	<chem>FS(F)(F)(F)(F)Br</chem>	Шесть одинарных связей	0

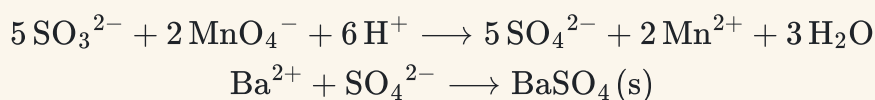
Каждый концевой атом галогена имеет **три неподелённые пары**; каждый атом кислорода в этих структурах имеет **две неподелённые пары**. Все формальные заряды равны нулю.

- **3.2** SCl_2 : угловая; SO_3 : плоская треугольная; SO_2ClF : тетраэдрическая; SF_4 : форма качелей с неподелённой парой в экваториальном положении; SBrF_5 : октаэдрическая.

• 3.3

- **i)** Хлорид $[\text{Cl}-]$, бромид $[\text{Br}-]$ и иодид $[\text{I}-]$.
- **ii)** Сульфат $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.
- **iii)** Фторид $[\text{F-}]$.

- iv) Сульфит $[O-]S(=O)[O-]$ окисляется до сульфата, который затем осаждается:



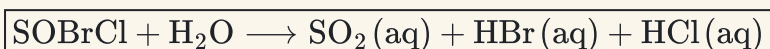
- v) Иодид образует иодид меди(I) и иод:



- 3.4 Возможные соединения — **бромид тионила**, $SOBr_2$, $O=S(Br)Br$, и **бромид-хлорид тионила**, $SOBrCl$, $O=S(Cl)Br$.

- 3.5 Подразумеваемое соединение — **бромид-хлорид тионила**, $SOBrCl$. В приведённых значениях масс имеется небольшое численное несоответствие, обсуждаемое ниже.

- 3.6



Решение

3.1 — Структуры Льюиса

Общее число валентных электронов составляет:

Молекула	Валентные электроны
SCl_2	$6 + 2(7) = 20$
SO_3	$6 + 3(6) = 24$
SO_2ClF	$6 + 2(6) + 2(7) = 32$
SF_4	$6 + 4(7) = 34$
$SBrF_5$	$6 + 6(7) = 48$

Связи и неподелённые пары, перечисленные в разделе «Ответы», позволяют учесть все электроны. Например, в SF_4 на четыре связи приходится восемь электронов, на неподелённые пары атомов фтора — двадцать четыре, а оставшиеся два образуют одну неподелённую пару атома серы.

Это обычные структуры Льюиса, в которых при необходимости используется расширенный октет атома серы. SMILES отражает связность атомов и формальные порядки связей; эта запись не показывает явно неподелённые пары или описанную ниже геометрию. Аналогично используемые далее ионные SMILES не описывают кристаллическую решётку твёрдого вещества.

3.2 — Пространственное строение молекул

При подсчёте по модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR) каждая одинарная или кратная связь составляет одну электронную область.

Молекула	Тип по VSEPR	Точное описание требуемого рисунка
SCl_2	AX_2E_2	Четыре электронные области расположены тетраэдрически. Два положения занимают атомы хлора, а два — неподелённые пары, что придаёт молекуле

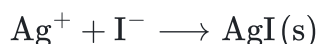
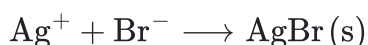
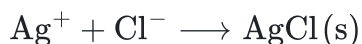
Молекула	Тип по VSEPR	Точное описание требуемого рисунка
		угловую форму. Идеальный тетраэдрический угол, служащий ориентиром, равен 109.5° .
SO_3	AX_3	Поместите атом серы в центр равностороннего треугольника, а три атома кислорода — в его вершины. Все четыре атома лежат в одной плоскости; углы равны 120° .
SO_2ClF	AX_4	Поместите атом серы в центр тетраэдра, а два атома кислорода, атом хлора и атом фтора — в его четыре вершины. Идеальные углы равны 109.5° .
SF_4	AX_4E	Возьмите за основу тригональную бипирамиду. Поместите неподелённую пару в одно экваториальное положение, два атома фтора — в остальные экваториальные положения, а ещё два атома фтора — в аксиальные положения. Получается форма качелей: угол между аксиальными связями составляет 180° , между экваториальными — 120° , а между аксиальной и экваториальной — 90° .
SBrF_5	AX_6	Поместите атом серы в центр октаэдра. Расположите атом брома над атомом серы, один атом фтора непосредственно под ним, а остальные четыре атома фтора — в вершинах квадрата в перпендикулярной плоскости. Соседние связи образуют угол 90° , а противоположные — 180° .

Неподелённая пара в SF_4 занимает экваториальное положение, поскольку в этом положении она испытывает лишь два взаимодействия с соседними электронными областями под углом 90° , тогда как в аксиальном положении таких взаимодействий было бы три.

3.3 — Аналитические пробы

i) Азотная кислота и нитрат серебра

Ионы серебра(I) $[\text{Ag}^+]$ позволяют обнаружить хлорид, бромид и иодид по образованию осадков:



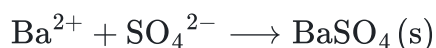
Образуются следующие продукты:

- Хлорид серебра $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$: белый.
- Бромид серебра $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$: кремовый или бледно-жёлтый.
- Иодид серебра $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$: жёлтый.

Фторид серебра $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{F}^-]$ растворим, поэтому эта проба не предназначена для обнаружения фторида. Азотная кислота $\text{O}[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ подавляет мешающее осаждение сульфита, не внося галогенид-ионов.

ii) Нитрат бария

Ионы бария $[\text{Ba}^{+2}]$ позволяют обнаружить сульфат по образованию белого, нерастворимого в кислотах сульфата бария $[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{O}^-]_2\text{S}(=\text{O})_2(=\text{O})[\text{O}^-]_2$:



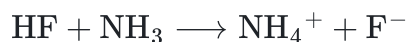
Кислотность гидролизованной пробы имеет значение: сульфит не даёт такого же устойчивого, нерастворимого в кислотах осадка.

iii) Нейтрализация и нитрат кальция

Ионы кальция $[Ca^{+2}]$ позволяют обнаружить фторид по осаждению фторида кальция $[Ca^{+2}] \cdot [F^-] \cdot [F^-]$:



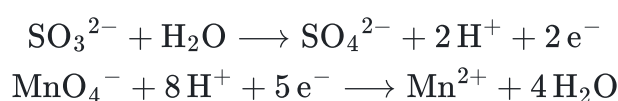
Нейтрализация препятствует сохранению фторида преимущественно в виде фтороводорода, F. Аммиак NH_3 присоединяет протон, образуя ион аммония $[NH_4^+]$:



iv) Перманганат в кислой среде с последующим добавлением нитрата бария

Перманганат $[O^-] [Mn] (=O) (=O)=O$ окисляет серу(IV) до серы(VI) и восстанавливается до марганца(II), $[Mn^{+2}]$.

При записи через сульфит-ион полуреакции имеют вид:

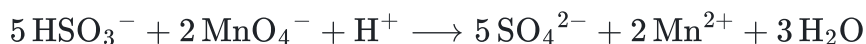


Умножая первую полуреакцию на пять, а вторую на два, получаем:

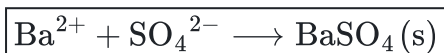


Здесь вода обозначается как O, а ионы водорода представлены записью $[H^+]$.

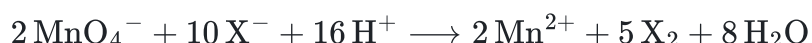
В кислом растворе сера(IV) находится преимущественно в виде растворённого диоксида серы $O=S=O$ и гидросульфита $O=S(O) [O^-]$, а не свободного сульфит-иона. Эквивалентное уравнение с использованием гидросульфита имеет вид:



Последующее осаждение описывается уравнением:



Перманганат также может окислять бромид и иодид:

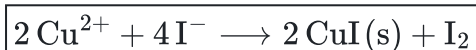


При $X = Br$ или I продуктами являются бром Br_2 или иод I_2 . В достаточно сильноокислой среде хлорид также может окисляться по этому уравнению до хлора Cl_2 .

Таким образом, само по себе исчезновение окраски перманганата не является специфическим признаком серы(IV). Образование сульфата, подтверждённое последующим осаждением соли бария, даёт решающее дополнительное свидетельство.

v) Нитрат меди(II)

Ионы меди(II) $[Cu^{+2}]$ окисляют иодид до иода. Восстановленная медь выпадает в осадок в виде белого иодида меди(I) $[Cu^+] \cdot [I^-]$:



Именно эта реакция служит здесь для обнаружения иодида.

3.4 — Возможные соединения

В рамках допущений задачи о качественных пробах:

1. Желтоватый осадок соли серебра указывает на бромид и/или иодид. В смешанном осадке также может присутствовать хлорид.
2. Отрицательная проба с медью(II) исключает иодид. Следовательно, присутствует бромид.
3. Отрицательная проба с кальцием исключает фторид.
4. Отсутствие осадка соли бария до окисления означает отсутствие сульфата. Образование сульфата бария после окисления показывает, что исходный гидролизат содержит серу(IV).

Поскольку гидролиз протекал без окисления или восстановления, сера в исходном соединении также имела степень окисления +4.

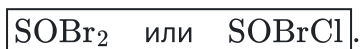
Пусть его состав — SO_aX_b , где X обозначает одновалентные галогены. При степенях окисления кислорода -2 и галогенов -1

$$2a + b = 4.$$

Должны присутствовать и кислород, и галоген, поэтому $a \geq 1$ и $b \geq 1$. Единственное целочисленное решение:

$$a = 1, \quad b = 2.$$

Следовательно, соединение является дигалогенидом тионила. Поскольку бром должен присутствовать, хлор может присутствовать, а фтор и иод исключены, возможны следующие соединения:



Их названия и SMILES: бромид тионила $\text{O}=\text{S}(\text{Br})\text{Br}$ и бромид-хлорид тионила $\text{O}=\text{S}(\text{Cl})\text{Br}$. Анализ не позволяет определить абсолютную конфигурацию у атома серы в смешанном галогениде.

3.5 — Количественная идентификация

Масса исходного вещества, соответствующая аликвоте, равна

$$m_{\text{аликвота}} = 7.190 \text{ g} \left(\frac{25.00 \text{ cm}^3}{250.0 \text{ cm}^3} \right) = 0.7190 \text{ g}.$$

В условии задачи атомные массы не приведены. Использование стандартных округлённых атомных масс в g mol^{-1} ,

$$\begin{aligned} M(\text{S}) &= 32.06, & M(\text{O}) &= 16.00, \\ M(\text{Cl}) &= 35.45, & M(\text{Br}) &= 79.90, & M(\text{Ag}) &= 107.87, \end{aligned}$$

даёт

$$\begin{aligned} M(\text{AgCl}) &= 143.32 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{AgBr}) &= 187.77 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Для **бромид-хлорида тионила** каждый моль даёт два моля бромид-серебра:

$$m_{\text{осадок}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{207.86 \text{ g mol}^{-1}} (2 \times 187.77 \text{ g mol}^{-1}) = 1.299 \text{ g}.$$

Для **бромид-хлорида тионила** каждый моль даёт по одному молю бромид-серебра и хлорида серебра:

$$m_{\text{осадок}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{163.41 \text{ g mol}^{-1}} (187.77 + 143.32) \text{ g mol}^{-1} = 1.457 \text{ g}.$$

Возможное соединение	Расчётная масса осадка
SOBr ₂	1.299 g
SOBrCl	1.457 g
Экспериментальное значение	1.452 g

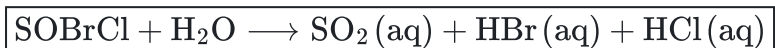
Приведённое значение однозначно указывает на смешанный галогенид как на подразумеваемый ответ:



Тем не менее расчётная масса для него отличается от напечатанного значения приблизительно на 0.0048 g, или 0.33%. Обычное округление атомных масс не объясняет это расхождение.

3.6 — Гидролиз

Бромид-хлорид тионила гидролизуется с образованием диоксида серы, бромоводорода Br и хлороводорода Cl:



Обозначение водного раствора соответствует указанию в условии, что все продукты растворились.

При традиционном представлении через сернистую кислоту O=S(O)O тот же гидролиз обычно записывают так:



Здесь H₂SO₃ обозначает систему соединений серы(IV) в водном растворе. Сера сохраняет степень окисления +4, поэтому гидролиз не сопровождается окислительно-восстановительными изменениями.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Химия платины и каталитическое окисление монооксида углерода

Оксид платины(IV) не встречается в природе, но его можно получить в лаборатории. Твёрдый оксид платины(IV) находится в равновесии с металлической платиной и газообразным кислородом при давлении 1 атм ($= 1.01325 \times 10^5$ Па) и температуре 650 °C.

4.1 Это позволяет предположить, что условия на Земле во время образования известных нам минералов были следующими:

- [1] $p(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}, t = 650 \text{ °C};$
- [2] $p(\text{O}_2) < 1 \text{ атм}, t < 650 \text{ °C};$
- [3] $p(\text{O}_2) > 1 \text{ атм}, t < 650 \text{ °C};$

[4] $p(\text{O}_2) < 1 \text{ атм}, t > 650 \text{ }^\circ\text{C}$;

[5] $p(\text{O}_2) > 1 \text{ атм}, t > 650 \text{ }^\circ\text{C}$

Отметьте наиболее вероятный вариант [1] – [5] на листе ответов. Обратите внимание, что будет принят только ответ с одним отмеченным вариантом.

4.2 Чему равны ΔG и K_p для образования оксида платины(IV) при давлении кислорода 1 атм и температуре 650 °C?

Получение оксида платины(IV) включает кипячение раствора, содержащего ионы гексахлороплатината(IV), с карбонатом натрия. В этом процессе образуется $\text{PtO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, который затем превращается в оксид платины(IV) после фильтрования и термической обработки. Далее будем считать, что $n = 4$.

$\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, или $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, может растворяться в кислотах и сильных основаниях.

4.3 Напишите уравнения реакций получения оксида платины(IV) по описанной выше методике, расставив коэффициенты.

4.4 Напишите уравнения реакций растворения $\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ как в соляной кислоте, так и в гидроксиде натрия, расставив коэффициенты.

Платина встречается в природе главным образом в металлическом состоянии (в смеси или в сплавах с другими благородными металлами). Платина растворяется в царской водке с образованием ионов гексахлороплатината(IV). Царская водка представляет собой смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1, а также хлорида нитрозила (NOCl) и атомарного хлора, образующихся при смешивании. Последний считается активным компонентом, обеспечивающим растворение.

Ионы гексахлороплатината(IV) можно осадить в виде гексахлороплатината(IV) аммония, при термическом разложении которого образуются тонкодисперсная платина и газообразные продукты.

4.5 Напишите уравнения реакций образования царской водки и её взаимодействия с платиной, расставив коэффициенты.

4.6 Напишите уравнение реакции термического разложения гексахлороплатината(IV) аммония при повышенной температуре, расставив коэффициенты.

Из гексахлороплатината(IV) аммония можно получить $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, который существует в цис- ($\Delta_f H^0 = -467.4 \text{ кДж моль}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -228.7 \text{ кДж моль}^{-1}$) и транс-форме ($\Delta_f H^0 = -480.3 \text{ кДж моль}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -222.8 \text{ кДж моль}^{-1}$).

4.7 Существование изомеров показывает, что $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ имеет следующую геометрию:

[1] линейную,

[2] плоскую,

[3] тетраэдрическую,

[4] октаэдрическую.

Отметьте правильный вариант [1] – [4] на листе ответов.

4.8 Какая форма термодинамически более устойчива: цис- или транс-форма?

Платина используется в качестве катализатора в современных автомобилях. На катализаторе монооксид углерода ($\Delta_f H^0 = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -137.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) реагирует с кислородом с образованием диоксида углерода ($\Delta_f H^0 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.9 Является ли реакция самопроизвольной при 25 °C?

[1] да, или

[2] нет.

Является ли реакция:

[3] эндотермической, или

[4] экзотермической?

Рассчитайте ΔS° для этой реакции.

Установите, как изменяется энтропия реакционной системы:

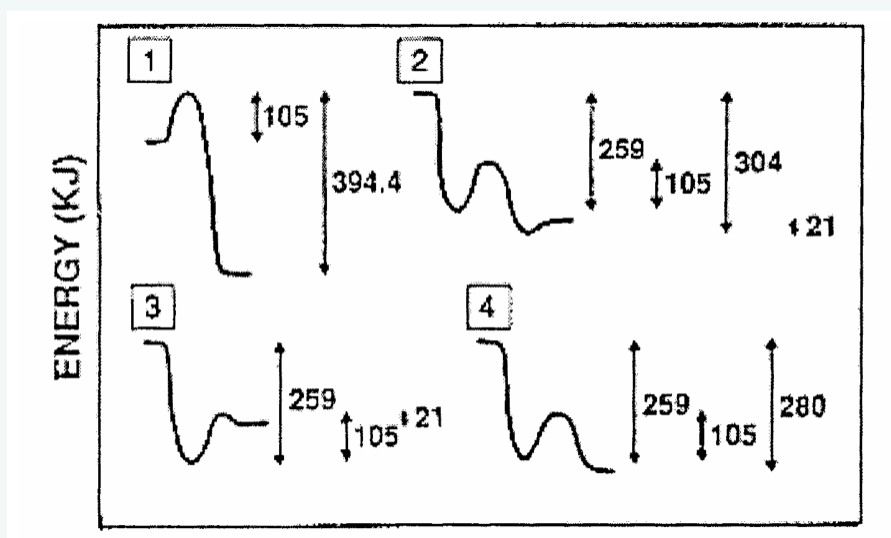
[5] увеличивается, или

[6] уменьшается.

4.10 Выведите выражение для температурной зависимости константы равновесия в данном случае.

Суммарная каталитическая реакция проста, тогда как механизм реакции в гомогенной фазе очень сложен и включает большое число стадий, а её ход трудно контролировать из-за выраженного цепного характера. При использовании платины в качестве катализатора основными стадиями реакции являются: (i) адсорбция CO и адсорбция/диссоциация O₂ ($\Delta H = -259 \text{ кДж на моль CO} + \text{O}$), (ii) их активация (105 кДж на моль CO + O) и (iii) реакция и десорбция CO₂ ($\Delta H = 21 \text{ кДж на моль CO}_2$).

Одномерную энергетическую диаграмму окисления монооксида углерода до диоксида, катализируемого платиной, можно представить следующим образом:



4.11 Отметьте правильный вариант [1] – [4] на листе ответов.

Условие переведено с официального английского текста.

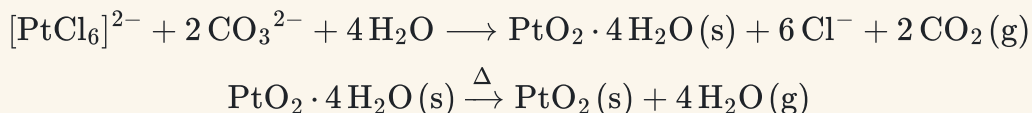
Ответы

Названия химических частиц и SMILES собраны в разделе «Решение».

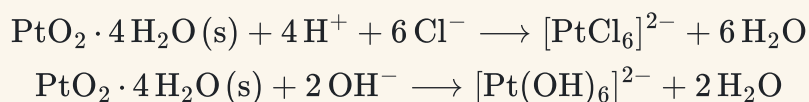
- **4.1:** [4], $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}$, $t > 650^\circ\text{C}$, исходя из подразумеваемого качественного рассуждения об устойчивости оксида.

- **4.2:** $\Delta_r G = 0$, $K_p = 1$, если принять $p^\circ = 1 \text{ atm}$.

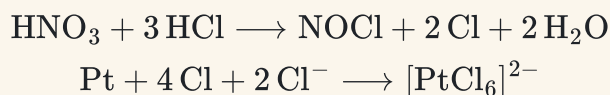
- **4.3:**



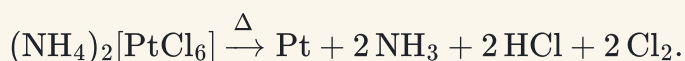
- **4.4:**



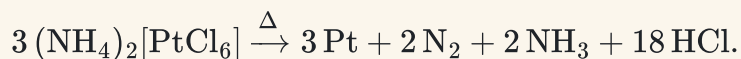
- **4.5:** В рамках описания с участием атомарного хлора, приведённого в условии,



- **4.6:** Формальное первичное разложение описывается уравнением



Учёт последующей реакции между аммиаком и хлором даёт суммарное уравнение с образованием азота



Поскольку газообразные продукты не указаны, необходима оговорка, обсуждаемая ниже.

- **4.7:** [2], точнее, **плоская квадратная**.
- **4.8:** **Цис-форма**, поскольку её стандартная энергия Гиббса образования ниже.
- **4.9:** [1] да; [4] экзотермическая; [6] энтропия уменьшается. Для $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$,

$$\Delta_r H^\circ = -283.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -257.1 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Для $2 \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2$ эти значения удваиваются.

- **4.10:** Для реакции с образованием одного моля диоксида углерода, если считать энтальпию и энтропию реакции не зависящими от температуры,

$$K_p(T) \simeq \exp\left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45\right).$$

Таким образом, K_p уменьшается с повышением температуры.

- **4.11:** [2]. Относительные уровни энергии в порядке протекания реакции составляют 0, -259, -154, -304, -283 kJ mol⁻¹.

Решение

Химические названия и SMILES

Следующие идентификаторы охватывают химические частицы, использованные в ответах. Донорно-акцепторные связи записаны с помощью $\rightarrow$. Комплексы платины(IV) имеют октаэдрическое строение; плоская квадратная стереохимия двух изомеров платины(II) указана явно.

Металлическая платина и оксиды являются твёрдыми веществами с протяжённой структурой, поэтому соответствующие записи представляют атом или формальный состав формульной единицы, а не структуру отдельной молекулы. SMILES также не указывают спиновые состояния газообразных частиц или центры адсорбции на катализаторе.

Частица и название	SMILES
Pt, платина	[Pt]
PtO ₂ , оксид платины(IV), формальный состав	[Pt+4].[O-2].[O-2]
PtO ₂ · 4 H ₂ O, гидратированный оксид платины(IV), формальный состав	[Pt+4].[O-2].[O-2].O.O.O.O
[PtCl ₆] ²⁻ , ион гексахлороплатината(IV)	[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])
[Pt(OH) ₆] ²⁻ , ион гексагидроксоплатината(IV)	[OH-]->[Pt+4](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])
(NH ₄) ₂ [PtCl ₆], гексахлороплатинат(IV) аммония	[NH4+].[NH4+].[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])
цис-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ , цис-диамминдихлороплатина(II), цисплатин	[NH3]->[Pt@SP1+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]
транс-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ , транс-диамминдихлороплатина(II), трансплатин	[NH3]->[Pt@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]
Na ₂ CO ₃ , карбонат натрия	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
NaOH, гидроксид натрия	[Na+].[OH-]
CO ₃ ²⁻ , карбонат-ион	[O-]C(=O)[O-]
H ⁺ , ион водорода	[H+]
Cl ⁻ , хлорид-ион	[Cl-]
OH ⁻ , гидроксид-ион	[OH-]
NH ₄ ⁺ , ион аммония	[NH4+]
NH ₄ Cl, хлорид аммония	[NH4+].[Cl-]
H ₂ O, вода	O
HCl, хлороводород; при растворении в воде — соляная кислота	Cl
HNO ₃ , азотная кислота	O[N+](=O)[O-]
NOCl, хлорид нитрозила	O=NC1
Cl, атомарный хлор	[Cl]
Cl ₂ , молекулярный хлор	ClCl

Частица и название	SMILES
NH ₃ , аммиак	N
N ₂ , азот	N#N
O ₂ , кислород	O=O
O, атомарный кислород	[O]
CO, монооксид углерода	[C-]#[O+]
CO ₂ , диоксид углерода	O=C=O

4.1

Рассмотрим равновесие



Понижение парциального давления кислорода благоприятствует разложению, при котором образуется кислород. Если принять подразумеваемое допущение об экзотермичности образования оксида, повышение температуры также благоприятствует разложению.

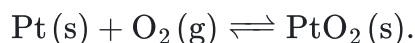
Таким образом, сочетание условий, наиболее явно благоприятствующее существованию самородной платины, а не её оксида, имеет вид

$$p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, \quad t > 650^\circ \text{C},$$

то есть [4].

4.2

Для образования оксида,



Энергия Гиббса реакции в равновесии равна нулю:

$$\Delta_r G = 0.$$

Активности чистых твёрдых веществ равны единице. Определяя безразмерную константу равновесия при $p^\circ = 1 \text{ atm}$, получаем

$$K_p = \frac{a(\text{PtO}_2)}{a(\text{Pt})[p(\text{O}_2)/p^\circ]} = \frac{p^\circ}{p(\text{O}_2)}.$$

Поскольку равновесное давление кислорода равно 1 atm,

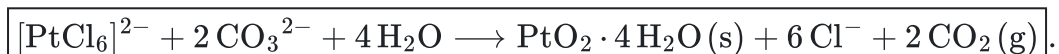
$$K_p = 1.$$

При таком выборе стандартного давления также выполняется $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$.

Если вместо этого использовать ненормированное размерное отношение давлений, его значение составляет 1 atm^{-1} .

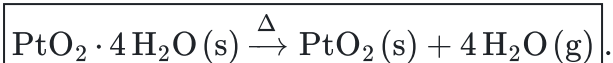
4.3

Карбонат действует как основание, обеспечивая осаждение гидратированного оксида с одновременным выделением диоксида углерода. Сокращённое ионное уравнение имеет вид



Обе части уравнения имеют заряд -6 , и баланс всех атомов соблюден. Ионы натрия не участвуют в реакции. Платина сохраняет степень окисления $+IV$, поэтому эта реакция не является окислительно-восстановительной.

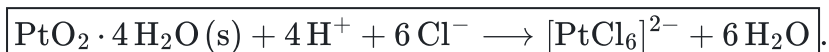
После фильтрования воду удаляют нагреванием:



4.4

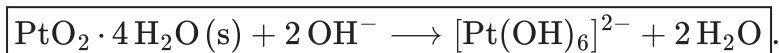
Гидратированный оксид амфотерен.

В соляной кислоте протоны превращают оксидные/гидроксидные группы в воду, а хлорид-ионы координируются с платиной:



Суммарный заряд в каждой части уравнения равен -2 .

В гидроксиде натрия растворимым продуктом является ион гексагидроксоплатината(IV):



Здесь также обе части имеют заряд -2 . В обеих реакциях платина сохраняет степень окисления $+IV$.

4.5

Согласно явно указанному в условии описанию с участием атомарного хлора, смешивание кислот приводит к реакции



Азот восстанавливается из степени окисления $+V$ в азотной кислоте до $+III$ в хлориде нитрозила. Соответственно, два хлорид-иона окисляются до двух нейтральных атомов хлора.

Затем платина реагирует согласно уравнению



Платина отдаёт четыре электрона, переходя в платину(IV); каждый из четырёх атомов хлора принимает по одному электрону. Ещё два хлорид-иона дополняют координационную сферу до октаэдрического комплекса с координационным числом шесть.

В этих уравнениях используется модель с атомарным хлором, приведённая в условии; они не устанавливают подробный механизм растворения.

4.6

Уравнение формального разложения на платину, аммиак, хлороводород и хлор с расставленными коэффициентами имеет вид

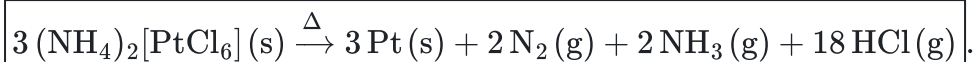


Здесь платина восстанавливается из степени окисления $+IV$ до нуля, а четыре хлоридных лиганда окисляются до двух молекул хлора. Остальные атомы образуют аммиак и хлороводород.

Однако аммиак и хлор могут реагировать далее. Уравнение реакции с образованием азота имеет вид

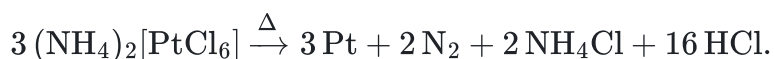


Сложение этого уравнения с утроенным приведённым выше уравнением формального разложения даёт



В этой суммарной реакции четыре атома азота окисляются из степени окисления $-III$ до нуля, отдавая двенадцать электронов, необходимых для восстановления трёх центров платины(IV).

Объединение двух молекул аммиака и двух молекул хлороводорода в хлорид аммония даёт соответствующее уравнение в формульных единицах



При повышенной температуре летучий хлорид аммония можно представить через его диссоциацию на аммиак и хлороводород. Эти уравнения разграничивают первичное разложение и вторичные газофазные реакции; в условии не указан конечный состав газов.

4.7

Вокруг платины находятся четыре лиганда. При тетраэдрическом расположении все пары положений лигандов эквивалентны, поэтому комплекс, содержащий по два лиганда каждого вида, не может иметь различных цис- и транс-форм.

Плоское квадратное расположение допускает:

- **Цисплатин:** два хлоридных лиганда расположены рядом, угол $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ составляет приблизительно 90° ; аммиачные лиганды также расположены рядом.
- **Трансплатин:** хлоридные лиганды расположены напротив друг друга, угол $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ составляет 180° ; аммиачные лиганды также расположены напротив друг друга.

Все четыре донорных атома и атом платины лежат в одной плоскости. Поэтому ответ — **[2], плоская**, точнее, **плоская квадратная**. Стереохимические SMILES приведены в таблице идентификаторов.

4.8

Термодинамическая устойчивость при постоянных температуре и давлении определяется энергией Гиббса. Для превращения цис-формы в транс-форму,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ (\text{транс}) - \Delta_f G^\circ (\text{цис}) \\ &= -222.8 - (-228.7) \\ &= +5.9 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

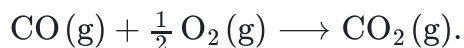
Следовательно, превращение в транс-форму невыгодно в стандартных условиях, к которым относятся приведённые данные:

Цис-форма термодинамически более устойчива.

Хотя энтальпия образования транс-формы ниже, энтропийный вклад делает её энергию Гиббса более высокой.

4.9

Используем реакцию, нормированную на один моль монооксида углерода:



Стандартные энтальпия и энергия Гиббса образования простого вещества кислорода в его стандартном состоянии равны нулю.

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -393.5 - (-110.5) \\ &= \boxed{-283.0 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -394.4 - (-137.3) \\ &= \boxed{-257.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Поскольку $\Delta_r G^\circ < 0$, прямая реакция самопроизвольна в стандартных условиях при 25 °C: **[1]**.
Поскольку $\Delta_r H^\circ < 0$, она экзотермическая: **[4]**.

Используя

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

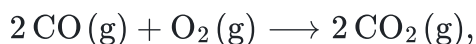
при $T = 298.15 \text{ K}$, получаем

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= \frac{-283.0 - (-257.1)}{298.15} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Энтропия системы уменьшается: **[6]**, что согласуется с уменьшением количества газа с 1.5 моль до 1 моль.

Это не противоречит самопроизвольности: выделяющаяся теплота увеличивает энтропию окружающей среды сильнее, чем уменьшается энтропия системы.

Для уравнения с целочисленными коэффициентами



соответствующие значения равны

$$\Delta_r H^\circ = -566.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -514.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -173.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

где «на моль» теперь относится к одному молю реакции в записанном виде.

4.10

Для реакции с одним молем монооксида углерода,

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\circ}{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}.$$

Точное уравнение Вант-Гоффа имеет вид

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}}.$$

Если считать $\Delta_r H^\circ$ постоянной, интегрирование даёт

$$\ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_0)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right).$$

Эквивалентно, принимая и энтальпию, и энтропию реакции не зависящими от температуры,

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

Используя $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$\ln K_p(T) = \frac{283000}{8.314 T} - \frac{86.869}{8.314},$$

откуда

$$K_p(T) \simeq \exp \left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45 \right).$$

При 298.15 K это даёт приблизительно

$$K_p = 1.1 \times 10^{45}.$$

Поскольку реакция экзотермическая, $d \ln K_p / dT < 0$: повышение температуры уменьшает константу равновесия.

Если же записать реакцию в виде $2 \text{ CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2$, её константа равновесия равна квадрату приведённой выше:

$$K_{p,2}(T) \simeq \exp \left(\frac{6.808 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 20.90 \right).$$

4.11

Примем энергию газообразных реагентов и свободной поверхности платины за нулевой уровень в расчёте на один моль окисленного монооксида углерода.

1. Адсорбция и диссоциация кислорода понижают энергию на 259 kJ mol^{-1} :

$$E_{\text{адсорбированные реагенты}} = -259 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2. Активационный барьер находится на 105 kJ mol^{-1} выше уровня этих адсорбированных реагентов:

$$E_{\text{переходное состояние}} = -259 + 105 = -154 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3. Уровень энергии конечного газообразного продукта должен соответствовать суммарной энтальпии реакции, рассчитанной в 4.9:

$$E_{\text{газообразный продукт}} = -283 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. Десорбция требует 21 kJ mol^{-1} , поэтому уровень энергии адсорбированного диоксида углерода ниже уровня газообразного продукта:

$$E_{\text{адсорбированный продукт}} = -283 - 21 = -304 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Таким образом, требуемый профиль начинается с нуля, опускается до -259 , поднимается до -154 , опускается до -304 и, наконец, поднимается до -283 kJ mol^{-1} .

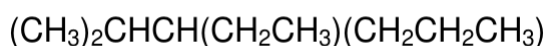
Это **диаграмма [2]**. Катализатор обеспечивает путь реакции с поверхностными промежуточными частицами, но не изменяет суммарную энтальпию реакции или константу равновесия.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Вопросы по органической химии с выбором ответа

На каждый вопрос имеется только один правильный ответ

5.1 Каково правильное систематическое название (название по номенклатуре ИЮПАК) приведённого ниже соединения?

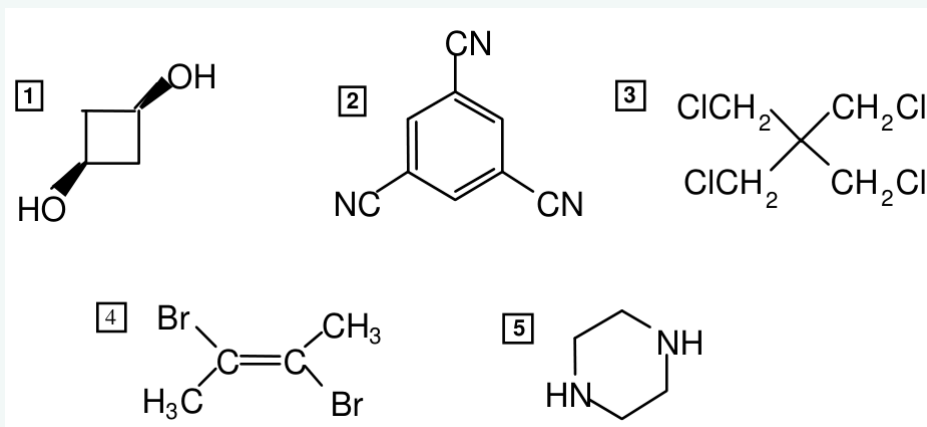


1. 3-Изопропилгексан
2. 2-Метил-3-пропилпентан
3. Этилизопропилпропилметан
4. 3-Гексилпропан
5. 3-Этил-2-метилгексан

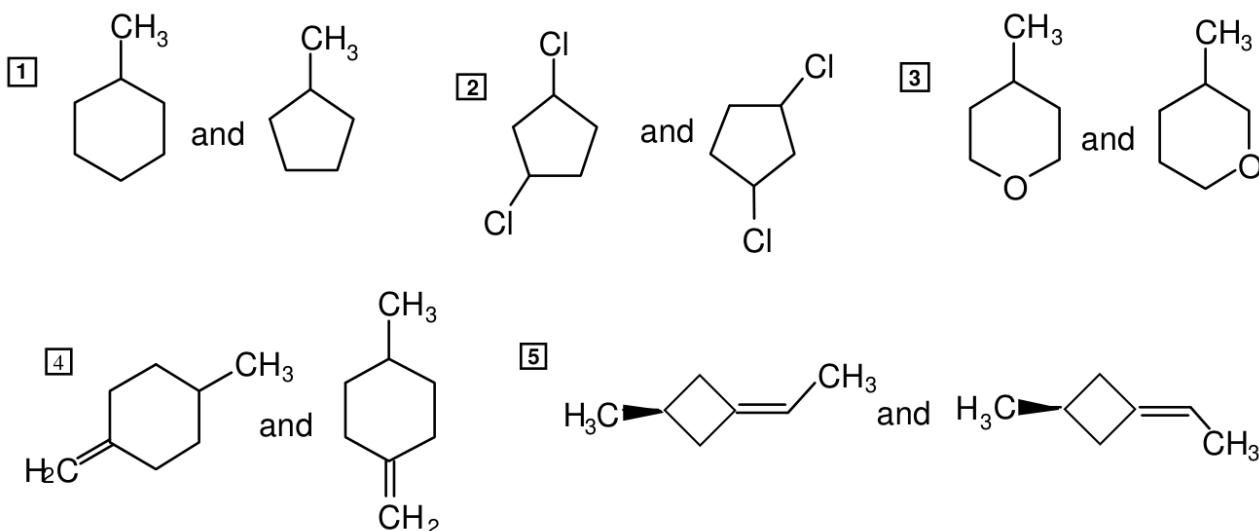
5.2 Сколько изомеров, включая стереоизомеры, содержащих только насыщенные атомы углерода, существует для C_5H_{10} ?

1. 4 изомера
2. 5 изомеров
3. 6 изомеров
4. 7 изомеров
5. 8 изомеров

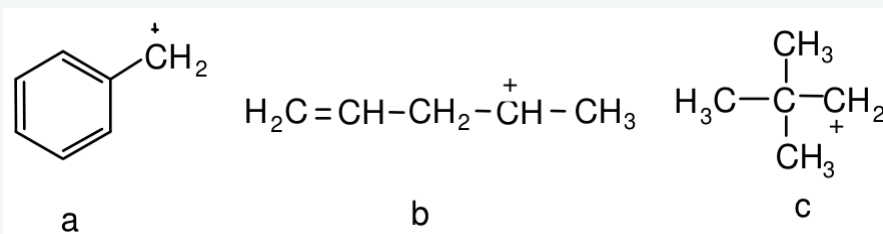
5.3 Какое из следующих соединений имеет дипольный момент, существенно отличающийся от нуля?



5.4 В каком из следующих вариантов представлена пара структурных изомеров?

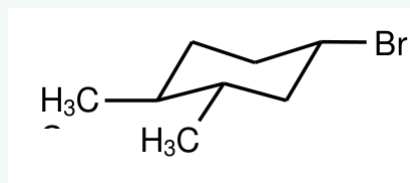


5.5 Какой из следующих пяти вариантов правильно отражает порядок относительной устойчивости катионов а, b и c в приведённом ниже виде (начиная с наиболее устойчивого)?



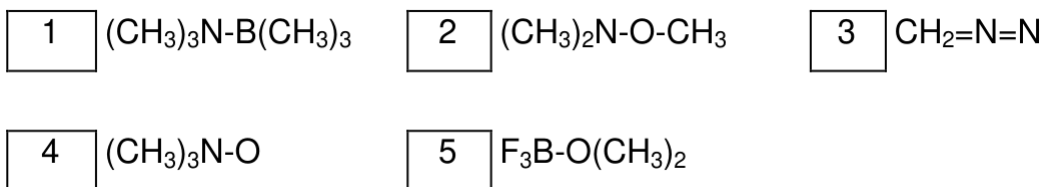
1. $a > b > c$
2. $b > c > a$
3. $c > a > b$
4. $a > c > b$
5. $b > a > c$

5.6 Какой стереохимический дескриптор правильно описывает изображённое ниже оптически активное соединение?



1. 1*R*, 3*R*, 4*R*
2. 1*R*, 3*R*, 4*S*
3. 1*R*3*S*, 4*R*
4. 1*S*, 3*S*, 4*R*
5. 1*S*, 3*S*, 4*S*

5.7 Все изображённые ниже молекулы являются нейтральными соединениями. Какая из них **не** содержит формального положительного и формального отрицательного заряда?



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1 — Вариант 5:** 3-этил-2-метилгексан, $\text{CC}(\text{C})\text{C}(\text{CC})\text{CCC}$.
- **5.2 — Вариант 4:** 7 изомеров.
- **5.3 — Вариант 1:** цис-циклобутан-1,3-диол, $\text{O}[\text{C@H}]1\text{C}[\text{C@@H}](\text{O})\text{C}1$.
- **5.4 — Вариант 3:** 4-метилоксан, CC1CCOCC1 , и 3-метилоксан, CC1COCCC1 .
- **5.5 — Вариант 1:** $a > b > c$.
- **5.6 — Вариант 5:** $(1S, 3S, 4S)$, при нумерации, подразумеваемой в вариантах ответа.
- **5.7 — Вариант 2:** N,N,O-триметилгидроксиламин, $\text{CN}(\text{C})\text{OC}$.

Решение

5.1 — Выбор и нумерация главной цепи

Самая длинная непрерывная углеродная цепь содержит шесть атомов углерода. Из возможных шестиуглеродных цепей выбирают ту, которая имеет наибольшее число заместителей:



Эта цепь имеет метильную и этильную группы. Нумерация с ближайшего к заместителям конца даёт локанты 2, 3, а не 4, 5.

Названия заместителей записывают в алфавитном порядке, поэтому этил предшествует метилу. Таким образом, название — **3-этил-2-метилгексан**, вариант **5**.

Другая шестиуглеродная цепь, лежащая в основе названия «3-изопропилгексан», имеет лишь один заместитель и не является правильным выбором главной цепи.

5.2 — Подсчёт насыщенных изомеров

Степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 10}{2} = 1.$$

Поскольку все атомы углерода должны быть насыщенными, эта степень ненасыщенности должна соответствовать циклу, а не двойной связи. Следовательно, эти соединения являются моноциклическими циклоалканами.

Возможны следующие варианты:

Изомер	SMILES
Циклопентан	<chem>C1CCCC1</chem>

Изомер	SMILES
Метилциклобутан	<chem>CC1CCC1</chem>
Этилциклопропан	<chem>CCC1CC1</chem>
1,1-Диметилциклопропан	<chem>CC1(C)CC1</chem>
цис-(1R,2S)-1,2-Диметилциклопропан	<chem>C[C@H]1[C@@H](C)C1</chem>
транс-(1R,2R)-1,2-Диметилциклопропан	<chem>C[C@H]1[C@H](C)C1</chem>
транс-(1S,2S)-1,2-Диметилциклопропан	<chem>C[C@@H]1[C@@H](C)C1</chem>

цис-1,2-Диметильное соединение является мезо-формой: его зеркальное отражение совместимо с исходной молекулой. транс-Соединение существует в виде двух различных энантиомеров.

Следовательно,

$$N = 4 + 1 + 2 = \boxed{7}.$$

Конформации, переходящие друг в друга при обычных движениях кольца, отдельно не учитываются. Ответ — вариант **4**.

5.3 — Дипольные моменты молекул

В варианте **1** обе гидроксильные группы изображены сплошными клиновидными связями, поэтому они расположены по одну сторону кольца. Эта молекула — **цис-циклобутан-1,3-диол**.

Компоненты дипольных моментов двух гидроксильных групп, перпендикулярные кольцу, усиливают друг друга. Поэтому они создают значительный результирующий дипольный момент.

Остальные варианты иллюстрируют взаимную компенсацию дипольных моментов при симметричном расположении групп в молекуле:

Вариант	Соединение и SMILES	Обоснование на основе симметрии
2	Бензол-1,3,5-трикарбонитрил, <chem>N#Cc1cc(C#N)cc(C#N)c1</chem>	Дипольные моменты трёх эквивалентных нитрильных групп расположены под углами 120° и взаимно компенсируются.
3	Тетраakis(хлорметил)метан, <chem>ClCC(Cl)(Cl)CCl</chem>	Симметричное расположение четырёх эквивалентных ветвей позволяет их дипольным моментам взаимно компенсироваться.
4	(E)-2,3-Дибромбут-2-ен, <chem>C/C(Br)=C(Br)/C</chem>	Транс-расположение обеспечивает противоположную направленность дипольных моментов связей и наличие центра симметрии у молекулярного скелета.
5	Пиперазин, <chem>N1CCNCC1</chem>	В его симметричной конформации кресла аминогруппы направлены противоположно и имеется центр инверсии.

Таким образом, предполагаемый ответ — **вариант 1**. Конформации, используемые для соединений 3 и 5, не задаются их записями SMILES.

5.4 — Структурная изомерия

Структурные, или конституционные, изомеры имеют одинаковую молекулярную формулу, но различаются порядком соединения атомов.

В варианте **3** оба соединения имеют молекулярную формулу $C_6H_{12}O$. При нумерации шестичленного гетероцикла, начинающейся с атома кислорода в положении 1:

- В левой структуре метильная группа находится в положении 4: **4-метилоксан**, CC1CCOCC1.
- В правой структуре метильная группа находится в положении 3: **3-метилоксан**, CC1COCSS1.

Перенос места присоединения метильной группы из положения 4 в положение 3 изменяет порядок соединения атомов. Следовательно, это структурные изомеры.

В варианте 1 два соединения имеют разные молекулярные формулы. В вариантах 2, 4 и 5 порядок соединения атомов внутри каждой пары одинаков. Ответ — **вариант 3**.

5.5 — Устойчивость карбокатионов

Рассматриваются следующие три катиона:

Катион	Название и SMILES	Основной фактор стабилизации
<i>a</i>	Бензильный катион, <chem>[CH2+].c1ccccc1</chem>	Резонансная делокализация заряда с участием ароматического кольца
<i>b</i>	Пент-4-ен-2-ильный катион, <chem>C=CC[CH+].C</chem>	Вторичный карбокатион, стабилизированный соседними алкильными группами
<i>c</i>	Неопентильный катион, <chem>CC(C)(C)[CH2+]</chem>	Первичный карбокатион без соседних связей углерод–водород, необходимых для обычного C–H-гиперсопряжения

Бензильный катион наиболее устойчив, поскольку его вакантная *p*-орбиталь сопряжена с ароматическим кольцом, благодаря чему положительный заряд распределяется по нескольким атомам.

Катион *b* является **гомоаллильным**, а не аллильным: насыщенная метиленовая группа отделяет двойную связь от положительно заряженного атома углерода. Поэтому у него отсутствует обычная аллильная резонансная стабилизация, однако вторичный характер катионного центра всё же делает его более устойчивым, чем *c*.

Фраза «в приведённом виде» исключает стабилизацию, достигаемую перегруппировкой катиона в другую структуру. Следовательно,

$$a > b > c,$$

что соответствует варианту **1**.

5.6 — Абсолютная конфигурация

Используем нумерацию, подразумеваемую в вариантах ответа: атом углерода, несущий бром, — C1; далее вдоль нижнего края кресла следуют C2, несущий метильную группу C3 и несущий метильную группу C4.

Все три изображённых заместителя находятся в **экваториальных** положениях. Бром при C1 и метильная группа при C3 расположены по одну сторону кольца; метильная группа при C4 — по другую.

Приоритеты по правилам Кана–Ингольда–Прелога следующие:

Центр	Приоритеты от высшего к низшему	Конфигурация
C1	Br > путь по кольцу через C2 > путь по кольцу через C6 > H	<i>S</i>
C3	Путь по кольцу через C4 > путь по кольцу через C2 > метил > H	<i>S</i>
C4	Путь по кольцу через C3 > путь по кольцу через C5 > метил > H	<i>S</i>

При C1 два направления обхода кольца первоначально равноценны. Путь через C2 раньше достигает атома C3 с метильным заместителем и поэтому имеет преимущество перед путём через C6.

При C3 соседний атом C4 связан с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, тогда как C2 связан с одним другим атомом углерода и двумя атомами водорода. Поэтому путь через C4 имеет более высокий приоритет. Аналогичное сравнение при C4 даёт преимущество пути через C3.

Чтобы явно показать определение пространственной конфигурации, представим эквивалентный плоский шестиугольник, пронумерованный по часовой стрелке, с C1 справа; в нём:

- связь с бромом при C1 изображена штриховым клином;
- связь с метильной группой при C3 изображена штриховым клином;
- связь с метильной группой при C4 изображена сплошным клином.

При C1 и C3 последовательность приоритетов в проекции направлена по часовой стрелке, но водород направлен к наблюдателю, поэтому результат инвертируется и получается *S*. При C4 водород направлен от наблюдателя, а последовательность идёт против часовой стрелки, что также даёт *S*.

Следовательно,

$$\boxed{(1S, 3S, 4S)},$$

вариант 5.

При нумерации с наименьшими локантами, используемой в систематическом названии, эта молекула — **(1S,2S,4S)-4-бром-1,2-диметилциклогексан**, Br[C@@H]1C[C@H](C)[C@@H](C)CC1. Эта запись SMILES задаёт конфигурацию; рисунок дополнительно задаёт конформацию кресла, в которой все три заместителя находятся в экваториальных положениях.

5.7 — Формальные заряды

Для атома

$$FC = V - N_{\text{nonbonding}} - \frac{N_{\text{bonding}}}{2},$$

где *V* — число валентных электронов нейтрального атома.

В **N,N,O-триметилгидроксиламин**, CN(C)OC, азот имеет три одинарные связи и одну неподелённую электронную пару, а кислород — две одинарные связи и две неподелённые электронные пары:

$$FC(N) = 5 - 2 - 3 = 0, \quad FC(O) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

Ни один из этих атомов не несёт формального заряда.

Для сравнения, определение формальных зарядов во всех пяти структурах даёт:

Вариант	Соединение и SMILES с явно указанными зарядами	Формальные заряды
1	Аддукт триметиламина и триметилборана, <chem>C[N+](C)(C)[B-](C)(C)C</chem>	Азот +1, бор -1
2	N,N,O-Триметилгидроксиламин, <chem>CN(C)OC</chem>	Все атомы незаряжены
3	Диазометан, <chem>C=[N+]=[N-]</chem>	Центральный атом азота +1, концевой атом азота -1
4	N-Оксид триметиламина, <chem>C[N+](C)(C)[O-]</chem>	Азот +1, кислород -1
5	Аддукт трифторида бора и диметилового эфира, <chem>F[B-](F)(F)[O+](C)C</chem>	Бор -1, кислород +1

В аддуктах 1 и 5 неподелённая электронная пара азота или кислорода предоставляется атому бора. Если эта донорно-акцепторная связь представлена изображённой одинарной связью, четырёхкоординированный бор имеет формальный заряд -1, а атом-донор — формальный заряд +1.

Таким образом, единственная структура без разделённых формальных зарядов — **вариант 2**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 6: Строение оптически активного соединения C₁₂H₁₆O

Оптически активное соединение **A** (C₁₂H₁₆O) имеет в ИК-спектре, среди прочего, сильную полосу поглощения при 3000 – 3500 см⁻¹ и две полосы средней интенсивности при 1580 и 1500 см⁻¹. Соединение не реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-D). При обработке I₂/NaOH **A** окисляется и даёт положительную йодоформную реакцию.

Озонолиз **A** (1. O₃; 2. Zn, H⁺) даёт **B** (C₉H₁₀O) и **C** (C₃H₆O₂). Как **B**, так и **C** образуют осадки при обработке 2,4-D, причём только **C** даёт положительную реакцию с реактивом Толленса. При нитровании **B** (HNO₃/H₂SO₄) могут образоваться два моонитросоединения **D** и **E**, но на практике образуется только **D**.

Подкисление с последующим нагреванием продукта реакции **C** с реактивом Толленса даёт соединение **F** (C₆H₈O₄). В ИК-спектре этого соединения отсутствует поглощение выше 3100 см⁻¹.

6.1 На основании приведённой информации изобразите структурные формулы соединений **A – F** и приведите общую схему реакций, включающую (2,4-D) и продукты реакций с реактивом Толленса и йодоформной реакции.

6.2 Изобразите **C** в R-конфигурации. Преобразуйте полученное изображение в проекционную формулу Фишера и укажите, соответствует ли она D- или L-конфигурации.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 6.1. Структуры, отражающие порядок соединения атомов:

Соединение	Название и описание структуры	SMILES
A	4-(4-Метилфенил)пент-3-ен-2-ол; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, заместители в кольце находятся в пара-положениях	<chem>CC(O)C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>
B	4-Метилацетофенон, или 1-(4-метилфенил)этан-1-он	<chem>CC(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
C	2-Гидроксипропаналь, обычно называемый лактальдегидом	<chem>CC(O)C=O</chem>
D	1-(4-Метил-3-нитрофенил)этан-1-он; наблюдаемый продукт нитрования	<chem>CC(=O)c1cc([N+](=O)[O-])c(C)cc1</chem>
E	1-(4-Метил-2-нитрофенил)этан-1-он; альтернативный продукт нитрования	<chem>CC(=O)c1c([N+](=O)[O-])cc(C)cc1</chem>
F	Лактид, или 3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион; циклический сложный диэфир	<chem>CC1OC(=O)C(C)OC1=O</chem>

Абсолютная конфигурация и геометрия двойной связи **A** не заданы. Поэтому в таблице стереохимия не указана; конкретные стереохимические варианты обсуждаются ниже.

Требуемые продукты реакций:

Реакция	Название продукта	SMILES
B с 2,4-D	2,4-Динитрофенилгидразон 4-метилацетофенона	<chem>CC(=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])c1ccc(C)cc1</chem>
C с 2,4-D	2,4-Динитрофенилгидразон лактальдегида	<chem>CC(O)C=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>
Окисление C реактивом Толленса	Лактат, или 2-гидроксипропаноат	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
Подкисление лактата	Молочная кислота, или 2-гидроксипропановая кислота	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
Йодоформная реакция A	3-(4-Метилфенил)бут-2-еноат натрия	<chem>[Na+].O=C([O-])C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>
Осадок йодоформа	Трийодметан, или йодоформ	<chem>IC(I)I</chem>

- 6.2. Требуемый энантиомер — **(2R)-2-гидроксипропаналь**, $\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}=\text{O}$. В его проекции Фишера CHO находится сверху, CH_3 — снизу, OH — справа, а H — слева. Это **D-лактальдегид**.

Решение

6.1

Определение функциональных групп и фрагментов озонлиза.

Степень ненасыщенности **A** равна

$$\text{DBE} = \frac{2(12) + 2 - 16}{2} = 5.$$

Полосы поглощения при 1580 и 1500 см^{-1} указывают на ароматическое кольцо, которому соответствуют четыре степени ненасыщенности. Оставшаяся степень соответствует двойной связи алкена, расщепляемой при озонлизе.

Сильная полоса поглощения при $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ указывает на спиртовую группу. Отрицательная проба с 2,4-D согласуется с отсутствием альдегидной или кетонной группы. Окисление с последующей положительной йодоформной реакцией указывает на фрагмент вторичного спирта с метильной группой:



Оба продукта озонлиза содержат карбонильную группу, о чём свидетельствуют положительные пробы с 2,4-D. **B**, не восстанавливающее реактив Толленса, является кетоном. Следовательно, его единственный атом кислорода — это кислород карбонильной группы, поэтому исходная спиртовая группа должна находиться в **C**.

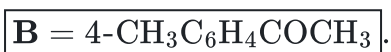
Содержа всего три атома углерода, **C** должно включать как сохранившийся фрагмент $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, так и карбонильный атом углерода. Следовательно,



то есть это лактальдегид, дающий наблюдаемую реакцию с реактивом Толленса.

Определение **B** и продуктов его нитрования.

Ароматический кетон **B** имеет формулу $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$. Существование только двух различных продуктов мононитрования ароматического кольца указывает на пара-дизамещённое кольцо с различными заместителями. Следовательно, **B** — 4-метилацетофенон:

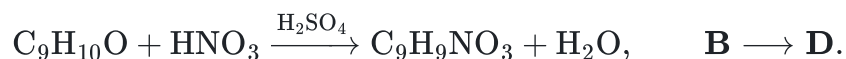


Присвоим атому углерода кольца, несущему ацетильную группу, номер 1; метильная группа находится в положении 4. Остальные положения образуют две эквивалентные пары:

- Положения 3 и 5 находятся в **мета-положении к ацетильной группе и в орто-положении к метильной группе**.
- Положения 2 и 6 находятся в **орто-положении к ацетильной группе и в мета-положении к метильной группе**.

Ацетильная группа направляет электрофильное замещение в мета-положение, тогда как метильная — в орто- и пара-положения. Поэтому обе группы благоприятствуют замещению в положениях 3 и 5 с образованием **D**, 1-(4-метил-3-нитрофенил)этан-1-она. Замещение в положении 2 или 6 дало бы **E**.

Уравнение нитрования с расставленными коэффициентами имеет вид



Восстановление структуры А.

Мысленно обратим озонлиз, соединив карбонильные атомы углерода **В** и **С** двойной связью и удалив их карбонильные атомы кислорода. Получим

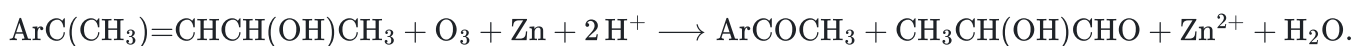


Атом углерода, несущий спиртовую группу, является стереогенным. Его две возможные конфигурации представлены следующим образом:

- **(2R)-4-(4-метилфенил)пент-3-ен-2-ол:** C[C@H](O)C=C(C)c1ccc(C)cc1
- **(2S)-4-(4-метилфенил)пент-3-ен-2-ол:** C[C@@H](O)C=C(C)c1ccc(C)cc1

Приведённая информация не позволяет выбрать ни одну из абсолютных конфигураций, ни один из вариантов геометрии двойной связи.

В приведённых ниже уравнениях реакций обозначим через **Ar** **4-метилфенильную группу**, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Суммарное уравнение озонлиза с последующей восстановительной обработкой и расставленными коэффициентами имеет вид

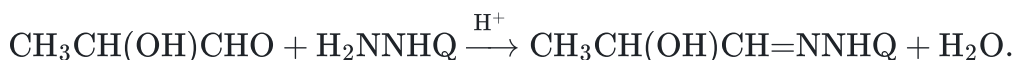
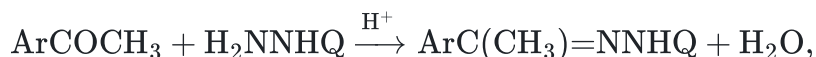


Таким образом, два органических продукта — это соответственно **В** и **С**.

Реакции с 2,4-D.

Реагент представляет собой **2,4-динитрофенилгидразин**, NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-].

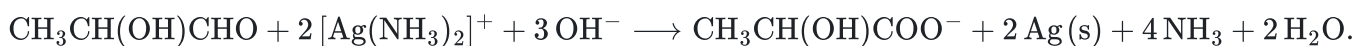
Обозначим через **Q** его **2,4-динитрофенильную группу**, $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, так что реагент записывается как H_2NNHQ . Карбонильные соединения вступают в конденсацию, катализируемую кислотой:



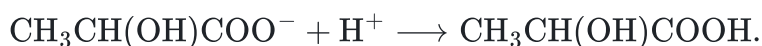
В этих реакциях образуются два выпадающих в осадок гидразона, перечисленных в разделе «Ответы». Геометрия их иминных связей в условии задачи не задана. **А** не содержит карбонильной группы и поэтому не вступает в эту конденсацию.

Окисление реактивом Толленса и образование F.

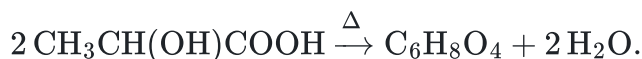
Реактив Толленса окисляет альдегидную группу **С** до карбоксилатной с выделением серебра:



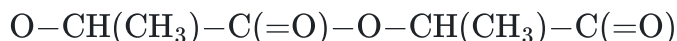
Органический продукт — **лактат**. Подкисление даёт **молочную кислоту**:



Затем две молекулы молочной кислоты при нагревании вступают в двойную этерификацию:



Продукт представляет собой **F**, лактид. Чтобы изобразить его, нарисуйте шестичленное кольцо с последовательностью

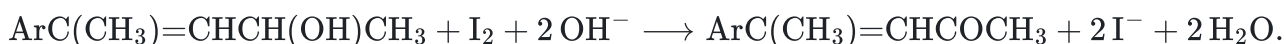


и соедините последний карбонильный атом углерода с первым атомом кислорода.

Этот циклический сложный диэфир содержит две карбонильные группы и одно кольцо, что согласуется с его тремя степенями ненасыщенности. Обе спиртовые и обе карбоксильные группы вступили в реакцию, что объясняет отсутствие поглощения $\text{O}-\text{H}$ выше 3100 cm^{-1} .
Условие задачи не позволяет установить его абсолютную стереохимию.

Йодоформная реакция А.

Сначала вторичный спирт окисляется до **4-(4-метилфенил)пент-3-ен-2-она**,
CC(=O)C=C(C)c1ccc(C)cc1:



Образовавшийся метилкетон вступает в галоформную реакцию:



Следовательно, суммарное уравнение реакции в растворе гидроксида натрия имеет вид



Жёлтый осадок представляет собой **йодоформ**; другой органический продукт — **3-(4-метилфенил)бут-2-еноат натрия**.

Небольшие сопутствующие продукты, встречающиеся в этих уравнениях: вода O , ион цинка(II) $[\text{Zn}^{+2}]$, серебро $[\text{Ag}]$, аммиак N , йодид-ион $[\text{I}^-]$ и йодид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

6.2

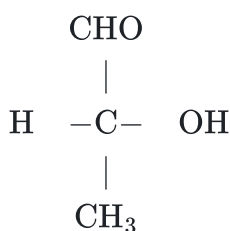
Для лактальдегида приоритеты заместителей при стереогенном атоме углерода по правилам CIP имеют вид



Кислород имеет наивысший приоритет. При сравнении двух углеродных заместителей альдегидный атом углерода рассматривают как связанный с O , O , H , тогда как метильный атом углерода связан с H , H , H . Поэтому альдегидная группа имеет более высокий приоритет, чем метильная.

Чтобы изобразить **R-лактальдегид**, направьте связь с водородом от наблюдателя. Если смотреть вдоль этого направления, расположите OH в положении «12 часов», CHO — в положении «4 часа», а CH_3 — в положении «8 часов». Последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ идёт по часовой стрелке.

Его проекция Фишера имеет вид



Горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него. В проекции последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ идёт против часовой стрелки, но водород направлен к наблюдателю, поэтому обращение направления даёт **R**.

При расположении альдегидной группы сверху, а гидроксильной группы справа это **D-конфигурация**:

(R)-лактальдегид является D-лактальдегидом

со стереохимической записью SMILES C[C@H](O)C=O.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Расширение идеального газа и холодильный цикл

7.1 При обратимом расширении идеального одноатомного газа от объёма V_1 до объёма V_2 окружающая среда совершает над системой работу

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

В этом уравнении w — работа, а p — давление газа.

Определите совершённую работу при изотермическом расширении одного моля идеального газа от $V_1 = 1.00 \text{ dm}^3$ до $V_2 = 20.0 \text{ dm}^3$ при температуре $T = 300.0 \text{ K}$.

Дано: газовая постоянная $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

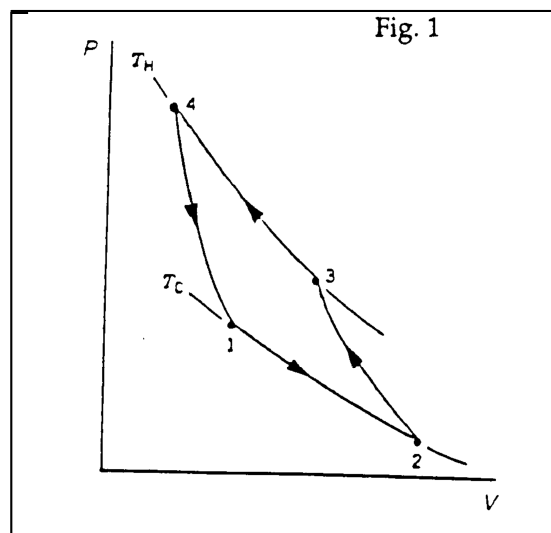
7.2 Определите, какое количество теплоты необходимо подвести к газу в ходе процесса, описанного в 7.1.

7.3 При адиабатическом расширении газ совершает меньшую работу, чем при изотермическом расширении. Связано ли это с тем, что адиабатическое расширение характеризуется следующим свойством (отметьте квадрат, соответствующий свойству, которое вы считаете наиболее важным)?

1	Объём газа постоянен
2	Расширение всегда необратимо
3	К газу не подводится теплота

7.4 Циклический процесс, схематически показанный на рисунке 1, включает четыре стадии работы холодильной установки, в которой рабочим телом служит идеальный газ.

Определите изотермические и адиабатические стадии процесса. Здесь T_H и T_C обозначают соответственно высокую и низкую температуры. Для каждой стадии укажите, является ли она адиабатической или изотермической.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1:** $w = -7.47 \text{ kJ}$, согласно указанному соглашению о знаке работы, совершаемой над газом.
- **7.2:** $q = +7.47 \text{ kJ}$; это количество теплоты необходимо подвести к газу.
- **7.3:** Отметьте **квадрат 3: «К газу не подводится теплота»**.
- **7.4:** $1 \rightarrow 2$: изотермическое расширение при T_C ; $2 \rightarrow 3$: адиабатическое сжатие; $3 \rightarrow 4$: изотермическое сжатие при T_H ; $4 \rightarrow 1$: адиабатическое расширение.

Решение

7.1

Для идеального газа

$$pV = nRT.$$

Поскольку расширение изотермическое, T постоянна, поэтому

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Подставляя заданные величины, получаем

$$\begin{aligned} w &= -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300.0 \text{ K}) \ln \left(\frac{20.0 \text{ dm}^3}{1.00 \text{ dm}^3} \right) \\ &= -7471.96 \text{ J} \\ &= \boxed{-7.47 \text{ kJ}}. \end{aligned}$$

Отношение объёмов безразмерно. Отрицательный знак означает, что газ совершает работу над окружающей средой: работа, совершаемая газом, равна 7.47 kJ .

7.2

Если работа определяется как работа, совершаемая **над** газом, первый закон термодинамики имеет вид

$$\Delta U = q + w.$$

Для одноатомного идеального газа

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T.$$

Температура остаётся постоянной, поэтому $\Delta U = 0$. Следовательно,

$$q = -w = \boxed{+7.47 \text{ kJ}}.$$

Таким образом, к газу необходимо подвести 7.47 kJ теплоты, чтобы восполнить энергию, переданную окружающей среде в форме работы.

7.3

Правильный вариант — **3: К газу не подводится теплота.**

В адиабатическом процессе $q = 0$. При расширении газ совершает работу, поэтому его внутренняя энергия уменьшается:

$$\Delta U = w < 0.$$

Вследствие этого его температура понижается. Поэтому при сравнении обратимых расширений из одного и того же начального состояния до одного и того же конечного объёма давление газа при адиабатическом расширении оказывается ниже при каждом промежуточном объёме, чем при изотермическом расширении.

Для одноатомного идеального газа $\gamma = C_p/C_V = 5/3$. Следовательно, при $V > V_1$

$$p_{\text{ad}} = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{5/3} < p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right) = p_{\text{iso}}.$$

Таким образом, площадь под кривой зависимости давления от объёма, $\int p dV$, при адиабатическом расширении меньше, поэтому газ совершает меньшую работу.

Вариант 1 неверен, поскольку при расширении объём увеличивается. Вариант 2 неверен, поскольку адиабатическое расширение может быть обратимым.

7.4

Нижняя кривая, проходящая через состояния 1 и 2, является изотермой при T_C ; верхняя кривая, проходящая через состояния 3 и 4, является изотермой при T_H . Соединяющие их ветви являются адиабатами.

Стадия	Тип процесса	Обоснование
1 → 2	Изотермическое расширение при T_C	Объём увеличивается вдоль низкотемпературной изотермы. Газ поглощает теплоту, совершая работу и сохраняя постоянную температуру.
2 → 3	Адиабатическое сжатие	Объём уменьшается без теплообмена. Работа, совершаемая над газом, повышает его температуру от T_C до T_H .

Стадия	Тип процесса	Обоснование
$3 \rightarrow 4$	Изотермическое сжатие при T_H	Объём уменьшается вдоль высокотемпературной изотермы. Газ отдаёт теплоту, чтобы сохранять постоянную температуру.
$4 \rightarrow 1$	Адиабатическое расширение	Объём увеличивается без теплообмена. Газ совершает работу и охлаждается от T_H до T_C .

Такое определение типов процессов согласуется и с наклонами кривых: изотермы подчиняются уравнению $pV = \text{постоянная}$, тогда как обратимые адиабаты подчиняются уравнению $pV^{5/3} = \text{постоянная}$ и в данном состоянии имеют более крутой наклон.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Радиоактивный распад урана и рутения-97

Число Авогадро: $6.022 \cdot 10^{23}$

8.1 Атом ^{238}U в результате последовательности α -распадов и β^- -распадов превращается в стабильный ^{206}Pb .

- Сколько α -распадов и сколько β^- -распадов претерпевает атом, первоначально являющийся ^{238}U , прежде чем он станет стабильным?
- Один из следующих десяти нуклидов образуется в результате последовательности распадов, начинающейся с ^{238}U . Какой именно?

^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ac , ^{224}Ra , ^{224}Rn , ^{220}Rn , ^{215}Po , ^{212}Po , ^{212}Pb , ^{211}Pb .

8.2 При делении под действием теплового нейтрона ^{235}U взаимодействует с нейтроном и распадается на осколки с высокой энергией и (обычно) 2–3 новых нейтрона.

Рассмотрим один акт деления:

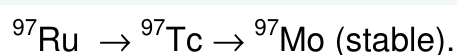


Определите осколок X.

8.3 Период полураспада ^{238}U составляет 4.5×10^9 лет, период полураспада ^{235}U — 7.0×10^8 лет. Природный уран состоит из 99.28 % ^{238}U и 0.72 % ^{235}U .

- Рассчитайте отношение скоростей распада этих двух изотопов урана в природном U.
- Минерал содержит 50 массовых процентов урана. Рассчитайте скорость распада ^{238}U в 1.0 кг этого минерала.

8.4 Дана следующая цепочка радиоактивных превращений:



Периоды полураспада: ^{97}Ru : 2.7 суток; ^{97}Tc : 2.6×10^6 лет

При $t = 0$ радиоактивный источник, содержащий только ^{97}Ru , имеет скорость распада 1.0×10^9 Бк.

i) Какова суммарная скорость распада источника при $t = 6.0$ суток?

ii) Какова суммарная скорость распада источника при $t = 6000$ лет?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **8.1(i):** 8 α -распадов и 6 β^- -распадов.
- **8.1(ii):** Уран-234, ^{234}U .
- **8.2:** Цирконий-97, $^{97}_{40}\text{Zr}$.
- **8.3(i):** $R_{238}/R_{235} \approx 21$, или приблизительно 21 : 1.
- **8.3(ii):** $R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}$.
- **8.4(i):** $R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}$.
- **8.4(ii):** $R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}$.

Решение

8.1(i)

При α -распаде массовое число уменьшается на 4, а атомный номер — на 2. При β^- -распаде массовое число не изменяется, а атомный номер увеличивается на 1.

Таким образом, число α -распадов равно

$$n_{\alpha} = \frac{238 - 206}{4} = \boxed{8}.$$

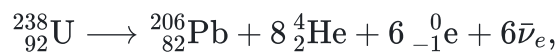
Атомный номер урана равен 92, а свинца — 82. Следовательно,

$$92 - 2n_{\alpha} + n_{\beta^-} = 82,$$

откуда

$$n_{\beta^-} = 82 - 92 + 16 = \boxed{6}.$$

Суммарное уравнение ядерного превращения имеет вид



где $\bar{\nu}_e$ обозначает электронное антинейтрино, испускаемое при каждом β^- -распаде.

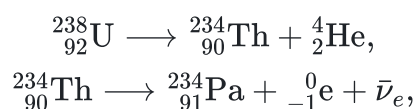
8.1(ii)

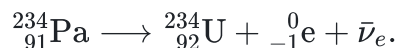
После любого числа k α -распадов массовое число должно быть равно

$$A = 238 - 4k.$$

Поскольку β^- -распад не изменяет A , для каждого члена этого радиоактивного ряда выполняется $A \equiv 2 \pmod{4}$. Среди десяти перечисленных нуклидов этому условию удовлетворяет только ^{234}U .

Он образуется в результате следующей последовательности превращений:





Следовательно, ответ — **уран-234**, ${}^{234}\text{U}$.

8.2

Из закона сохранения массового числа получаем

$$235 + 1 = 137 + A_X + 2,$$

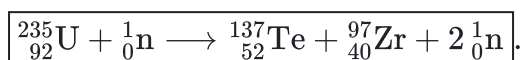
откуда

$$A_X = 97.$$

Атомный номер теллура равен 52. Из закона сохранения заряда ядра получаем

$$92 = 52 + Z_X, \quad Z_X = 40.$$

Элемент с атомным номером 40 — цирконий. Таким образом, X — **цирконий-97**, а уравнение деления с расставленными коэффициентами имеет вид



8.3(i)

Скорость распада, или активность, радиоактивного изотопа равна

$$R = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N.$$

Принимая приведённые содержания изотопов за атомные доли, получаем

$$\frac{R_{238}}{R_{235}} = \frac{N_{238}}{N_{235}} \frac{T_{1/2,235}}{T_{1/2,238}} = \frac{0.9928}{0.0072} \frac{7.0 \times 10^8}{4.5 \times 10^9} = 21.45.$$

Следовательно,

$$R_{238} : R_{235} \approx 21 : 1.$$

8.3(ii)

Масса урана в минерале равна

$$m_U = (1.0 \text{ kg})(0.50) = 0.50 \text{ kg} = 500 \text{ g}.$$

Приблизённо принимая численные значения молярных масс изотопов равными их массовым числам, получаем среднюю молярную массу этого урана:

$$\bar{M}_U = [0.9928(238) + 0.0072(235)] \text{ g mol}^{-1} = 237.9784 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно, число атомов ${}^{238}\text{U}$ равно

$$N_{238} = 0.9928 \frac{500 \text{ g}}{237.9784 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.2561 \times 10^{24}.$$

Используя $1 \text{ year} = 365 \times 24 \times 3600 \text{ s}$, получаем

$$R_{238} = \frac{(\ln 2)(1.2561 \times 10^{24})}{(4.5 \times 10^9)(365)(24)(3600) \text{ s}} = 6.1354 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Поскольку $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$,

$$R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}.$$

Это активность самого ^{238}U .

8.4 — уравнения распада, используемые в обеих частях

Пусть λ_R и λ_T — постоянные распада ^{97}Ru и ^{97}Tc соответственно:

$$\lambda_R = \frac{\ln 2}{2.7(86400)\text{ s}} = 2.9713 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

$$\lambda_T = \frac{\ln 2}{(2.6 \times 10^6)(365)(86400)\text{ s}} = 8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}.$$

Начальной активности $R_0 = 1.0 \times 10^9 \text{ Bq}$ соответствует

$$N_0 = \frac{R_0}{\lambda_R} = 3.3655 \times 10^{14}$$

атомов рутения.

Числа материнских и дочерних ядер подчиняются уравнениям

$$\frac{dN_R}{dt} = -\lambda_R N_R, \quad \frac{dN_T}{dt} = \lambda_R N_R - \lambda_T N_T.$$

При $N_R(0) = N_0$ и $N_T(0) = 0$ их активности равны

$$R_R(t) = R_0 e^{-\lambda_R t},$$
$$R_T(t) = R_0 \frac{\lambda_T}{\lambda_R - \lambda_T} (e^{-\lambda_T t} - e^{-\lambda_R t}).$$

Поскольку ^{97}Mo стабилен,

$$R_{\text{total}}(t) = R_R(t) + R_T(t).$$

8.4(i)

Через 6.0 суток активность рутения равна

$$R_R = (1.0 \times 10^9) 2^{-6.0/2.7} = 2.1431 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

Активность дочернего нуклида, рассчитанная по приведённому выше выражению, составляет всего

$$R_T = 2.2354 \text{ Bq}.$$

При точности исходных данных ею можно пренебречь. Таким образом,

$$R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

8.4(ii)

Через 6000 лет практически весь исходный рутений распался. Поскольку его распад занял лишь несколько суток, число ядер технеция с очень высокой точностью равно

$$N_T(t) \simeq N_0 2^{-t/T_{1/2,T}}.$$

Доля оставшихся нераспавшимися ядер равна

$$2^{-6000/(2.6 \times 10^6)} = 0.99840.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 R_{\text{total}} &\simeq \lambda_T N_0 2^{-6000/(2.6 \times 10^6)} \\
 &= (8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1})(3.3655 \times 10^{14})(0.99840) \\
 &= 2.8406 \text{ Bq}.
 \end{aligned}$$

Отсюда

$$R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}.$$

Решение проверено по официальному решению.