

IChO 2003

Теоретические задачи и решения · Афины, Греция · 35 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2003/

Задача 1: Растворимость иодата тория

РАЗДЕЛ А: Общая химия

ВОПРОС 1

Молярная растворимость s (моль дм^{-3}) $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ как функция произведения растворимости K_{sp} этой малорастворимой соли тория задаётся уравнением:

(a) $s = (K_{sp}/128)^{1/4}$ ☐

(b) $s = (K_{sp}/256)^{1/5}$ ☐

(c) $s = 256 K_{sp}^{1/4}$ ☐

(d) $s = (128 K_{sp})^{1/4}$ ☐

(e) $s = (256 K_{sp})^{1/5}$ ☐

(f) $s = (K_{sp}/128)^{1/5}/2$ ☐

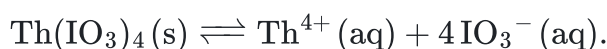
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1. (b) ☐ $s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5}$. Отметьте только поле рядом с (b).

Решение

1. Иодат тория(IV) растворяется согласно уравнению



В растворе присутствуют ион тория(IV), $[\text{Th}^{4+}]$, и иодат-ион, $[\text{O}=\text{I}(\text{O})_2]^{-}$. Запись SMILES для иодат-иона представляет одну из резонансных форм; она не отражает тригонально-пирамидальную геометрию иона.

При молярной растворимости s каждый моль соли даёт один моль ионов тория(IV) и четыре моля иодат-ионов. Таким образом, если концентрации выражены в mol dm^{-3} ,

$$[\text{Th}^{4+}] = s, \quad [\text{IO}_3^{-}] = 4s.$$

Используя выражение произведения растворимости через концентрации, в которое чистая твёрдая фаза не входит, получаем

$$K_{sp} = [\text{Th}^{4+}][\text{IO}_3^-]^4 = s(4s)^4 = 256s^5.$$

Преобразуя выражение, получаем

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5},$$

что соответствует **варианту (b)**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 2: Точная концентрация ионов водорода в соляной кислоте

Какое из следующих уравнений необходимо использовать для точного расчёта $[\text{H}^+]$ в водном растворе HCl при любой концентрации c_{HCl} ? ($K_w = 1 \times 10^{-14}$).

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ ()
- (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$ ()
- (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$ ()
- (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$ ()

Условие переведено с официального английского текста.

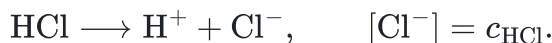
Ответы

- **2: (b)**. Отметьте только поле рядом с уравнением

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Решение

2. В рамках модели, принятой в задаче, хлороводород Cl полностью диссоциирует на ионы водорода (протоны) $[\text{H}^+]$ и хлорид-ионы $[\text{Cl}^-]$. Используя принятое в задаче обозначение H^+ для ионов водорода в водном растворе, получаем



Вода о также подвергается автоионизации с образованием ионов водорода и гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$:



Таким образом,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Условие электронейтральности требует равенства суммарных концентраций положительных и отрицательных зарядов:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-].$$

Подстановка даёт

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

что соответствует **варианту (b)**.

Эквивалентно, полагая $h = [\text{H}^+]$, получаем

$$h^2 - c_{\text{HCl}}h - K_w = 0.$$

Физически допустимый положительный корень равен

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_w}}{2}.$$

Если концентрации выражены в mol L^{-1} , заданное произведение концентраций равно $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$. При $c_{\text{HCl}} \rightarrow 0$ это выражение даёт правильное предельное значение:

$$[\text{H}^+] \rightarrow \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Вариант (a) пренебрегает вкладом воды и является лишь приближением при $c_{\text{HCl}} \gg \sqrt{K_w}$. В варианте (c) вместо концентрации гидроксид-ионов прибавляется K_w ; в варианте (d) указан неверный знак в уравнении баланса зарядов. Заявленная точность справедлива в рамках принятой в задаче модели равновесия, основанной на концентрациях и предполагающей полную диссоциацию.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 3: Утверждения о растворе глюкозы

Молярная масса глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) равна 180 г моль^{-1} , а N_A — постоянная Авогадро. Какое из следующих утверждений неверно?

- (a) Водный раствор глюкозы с концентрацией 0.5 М готовят, растворяя 90 г глюкозы так, чтобы получить 1000 см^3 раствора. ()
- (b) Глюкоза количеством вещества 1.00 ммоль имеет массу 180 мг . ()
- (c) 0.0100 моль глюкозы содержит $0.0100 \times 24 \times N_A$ атомов. ()
- (d) 90.0 г глюкозы содержит $3 \times N_A$ атомов углерода. ()
- (e) 100 см^3 раствора с концентрацией 0.10 М содержит 18 г глюкозы. ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- (a) Верно.
- (b) Верно.
- (c) Верно.
- (d) Верно.
- (e) Неверно: раствор содержит **1.8 г** глюкозы.

Решение

Глюкоза, $C_6H_{12}O_6$, в форме с открытой цепью имеет последовательность связей, описываемую записью SMILES O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO. Стереохимия не указана, поскольку она не влияет на эти расчёты.

Используем соотношения

$$n = \frac{m}{M}, \quad c = \frac{n}{V},$$

где $M = 180 \text{ g mol}^{-1}$, а V — конечный объём раствора в литрах.

(a) Количество вещества глюкозы равно

$$n = \frac{90 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}.$$

Поскольку $1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L}$,

$$c = \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol L}^{-1} = 0.5 \text{ M}.$$

Утверждение верно.

(b) Переводя миллимоли в моли, получаем

$$m = nM = (1.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = 0.180 \text{ g} = 180 \text{ mg}.$$

Утверждение верно.

(c) Каждая молекула глюкозы содержит

$$6 + 12 + 6 = 24 \text{ атома}.$$

Образец содержит $0.0100N_A$ молекул глюкозы, поэтому общее число атомов в нём равно

$$N_{\text{атомов}} = 24 \times 0.0100N_A = 0.240N_A.$$

Утверждение верно.

(d) Количество вещества глюкозы равно

$$n = \frac{90.0 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol}.$$

Каждая молекула глюкозы содержит шесть атомов углерода. Следовательно, число атомов углерода в образце равно

$$N_{\text{атомов углерода}} = 6 \times 0.500N_A = 3.00N_A.$$

Утверждение верно.

(е) Объём раствора равен

$$100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ L}.$$

Следовательно,

$$n = cV = (0.10 \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 0.010 \text{ mol},$$

а

$$m = nM = (0.010 \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{1.8 \text{ g}}.$$

Указанная масса 18 г завышена в десять раз. Таким образом, **(е)** — **единственное неверное утверждение**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 4: Число молекул в жидкости

Если плотность жидкого соединения В равна ρ (в g cm^{-3}), M — молярная масса В, а N_A — постоянная Авогадро, то число молекул В в 1 dm^3 этого соединения равно:

(a) $(1000 \times \rho)/(M \times N_A)$ ()

(b) $(1000 \times \rho \times N_A)/M$ ()

(c) $(N_A \times \rho)/(M \times 1000)$ ()

(d) $(N_A \times \rho \times M)/1000$ ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4. (b)** $N = \frac{1000\rho N_A}{M}$ молекул. Отметьте поле рядом с **(b)**; остальные поля оставьте пустыми.

Решение

Объём равен

$$V = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3.$$

Масса жидкости равна $m = \rho V$, а её количество вещества составляет

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}.$$

Умножение количества вещества на постоянную Авогадро даёт число молекул:

$$N = nN_A = \frac{\rho V N_A}{M}.$$

Если ρ выражена в g cm^{-3} , M — в g mol^{-1} , а N_A — в mol^{-1} , то подстановка даёт

$$N = \frac{1000\rho N_A}{M}.$$

Единицы измерения сокращаются, как и должно быть для числа молекул:

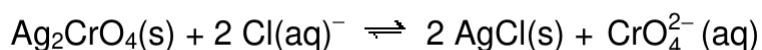
$$\frac{(\text{g cm}^{-3})(\text{cm}^3)}{\text{g mol}^{-1}} \text{mol}^{-1} = 1.$$

Следовательно, правильный ответ — **(b)**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 5: Превращение хромата серебра в хлорид серебра

Константа равновесия реакции:



выражается уравнением:

- (a) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()
- (b) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \times K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()
- (c) $K = K_{sp}(\text{AgCl})/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()
- (d) $K = K_{sp}(\text{AgCl})^2/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()
- (e) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})$ ()

Условие переведено с официального английского текста.

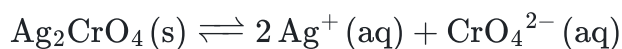
Ответы

- **(a) Верно.** Отметьте этот вариант: $K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}$.
- **(b)** Неверно; оставьте без отметки.
- **(c)** Неверно; оставьте без отметки.
- **(d)** Неверно; оставьте без отметки.
- **(e)** Неверно; оставьте без отметки.

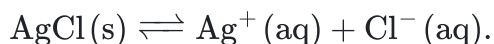
Решение

В реакции участвуют хромат серебра $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, хлорид серебра $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, ион серебра(I) $[\text{Ag}^+]$, хлорид-ион $[\text{Cl}^-]$ и хромат-ион $[\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$. Записи SMILES для солей указывают составляющие их ионы и стехиометрические соотношения; в твёрдом состоянии соли образуют протяжённые ионные решётки. В хромат-ионе атом хрома имеет тетраэдрическое координационное окружение.

Два равновесия растворения имеют вид



и

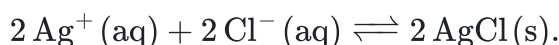


Используя безразмерные активности и принимая активность каждого чистого твёрдого вещества равной единице, получаем

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a(\text{Ag}^+)^2 a(\text{CrO}_4^{2-}),$$

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-).$$

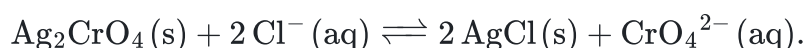
Запишем второе равновесие в обратном направлении и удвоим все коэффициенты:



При обращении равновесия его константа заменяется обратной величиной, а при удвоении коэффициентов константа возводится в квадрат. Таким образом, константа этой реакции осаждения равна

$$\frac{1}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

При сложении этой реакции с реакцией растворения хромата серебра ионы серебра сокращаются, и получается требуемая реакция:



При сложении реакций константы равновесия перемножаются, поэтому

$$K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

Тот же результат получается при делении выражений для произведений растворимости:

$$K = \frac{a(\text{CrO}_4^{2-})}{a(\text{Cl}^-)^2},$$

что в точности соответствует выражению константы равновесия для указанной реакции. Следовательно, правильный вариант — **(a)**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 6: Приготовление фосфатного буферного раствора

Сколько cm^3 1.00 М раствора NaOH необходимо добавить к 100.0 cm^3 0.100 М раствора H_3PO_4 , чтобы получить фосфатный буферный раствор с pH около 7.2? (Значения pK для H_3PO_4 : $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)

- (a) 5.0 cm^3 ()
- (b) 10.0 cm^3 ()
- (c) 15.0 mL ()

(d) 20.0 mL ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6. (c):** Добавить $15.0 \text{ cm}^3 = 15.0 \text{ mL}$ 1.00 M раствора гидроксида натрия.

Решение

6. Буферная пара, соответствующая $pK_2 = 7.2$:

- Дигидрофосфат-ион, H_2PO_4^- : $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}-]$.
- Гидрофосфат-ион, HPO_4^{2-} : $\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}-])[\text{O}-]$.

Уравнение Гендерсона — Хассельбаха имеет вид

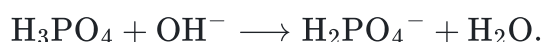
$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Таким образом, для достижения $pH = pK_2 = 7.2$ необходимы равные концентрации, а следовательно, и равные количества вещества этих двух ионов. Значительная разница между pK_1 и pK_3 позволяет пренебречь другими формами фосфатов при данном pH.

Исходное количество вещества фосфорной кислоты, H_3PO_4 ($\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$), составляет

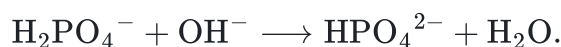
$$n_0 = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.1000 \text{ L}) = 0.0100 \text{ mol}.$$

Гидроксид натрия ($[\text{Na}+] \cdot [\text{OH}-]$) служит источником гидроксид-ионов, OH^- ($[\text{OH}-]$). Сначала один эквивалент нейтрализует фосфорную кислоту с образованием дигидрофосфат-иона:



При этом расходуется 0.0100 mol гидроксид-ионов.

Затем половину дигидрофосфат-ионов необходимо превратить в гидрофосфат-ионы:



На это расходуется ещё

$$\frac{0.0100}{2} = 0.00500 \text{ mol}$$

гидроксид-ионов, и в растворе остаётся по 0.00500 mol каждого компонента буферной пары.

В этих уравнениях H_2O — вода (o); ион натрия, Na^+ ($[\text{Na}+]$), является ионом-наблюдателем.

Таким образом, общее необходимое количество вещества гидроксида натрия составляет

$$n(\text{NaOH}) = 0.0100 + 0.00500 = 0.0150 \text{ mol},$$

откуда

$$V = \frac{0.0150 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol L}^{-1}} = 0.0150 \text{ L} = \boxed{15.0 \text{ cm}^3}.$$

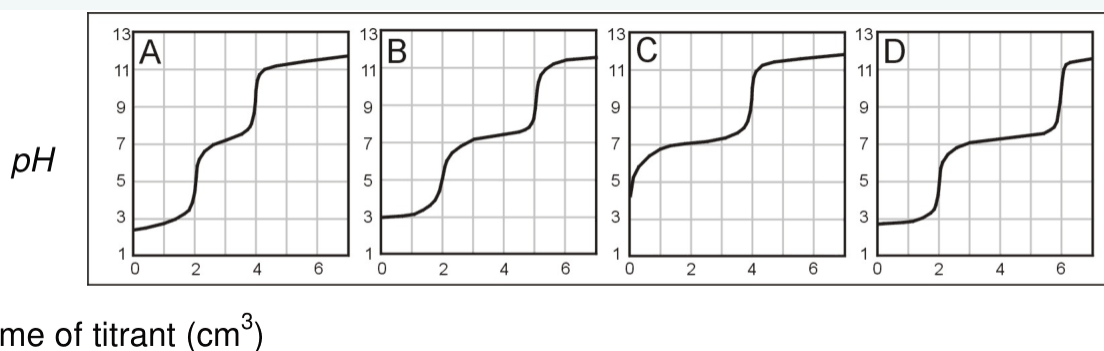
Следовательно, следует выбрать **(с)**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 7: Кривые титрования фосфатных растворов

Растворы, содержащие H_3PO_4 и/или NaH_2PO_4 , титруют стандартным раствором сильного основания. Установите соответствие между составом этих растворов и кривыми титрования (зависимость pH от объёма титранта), приведёнными на рисунке:

(Для H_3PO_4 : $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)



а) Проба содержит только H_3PO_4 .

Кривая А (), Кривая В (), Кривая С (), Кривая D ()

б) Проба содержит оба вещества в мольном соотношении $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$.

Кривая А (), Кривая В (), Кривая С (), Кривая D ()

с) Проба содержит оба вещества в мольном соотношении $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$.

Кривая А (), Кривая В (), Кривая С (), Кривая D ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- а) Кривая А.
- б) Кривая В.
- с) Кривая D.

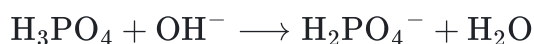
Решение

Химические частицы, необходимые для объяснения:

Название	Формула	SMILES
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
Дигидрофосфат натрия	NaH_2PO_4	<chem>[Na+].[O-]P(=O)(O)O</chem>

Название	Формула	SMILES
Дигидрофосфат-ион	H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>
Гидрофосфат-ион	HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
Гидроксид-ион	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Вода	H_2O	<chem>O</chem>

Пусть исходные количества ортофосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия равны соответственно a и b моль. Две наблюдаемые точки эквивалентности соответствуют последовательным реакциям нейтрализации



и



Для достижения первой точки эквивалентности требуется a моль гидроксид-ионов. В этой точке раствор содержит $a + b$ моль дигидрофосфат-ионов, поэтому для достижения второй точки эквивалентности требуется ещё $a + b$ моль гидроксид-ионов.

Таким образом, при концентрации основания c_B , выраженной в mol L^{-1} , и суммарных объёмах титранта до точек эквивалентности V_1, V_2 , выраженных в литрах,

$$c_B V_1 = a, \quad c_B V_2 = 2a + b.$$

Следовательно,

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{b}{a}} \quad \text{и} \quad \boxed{a : b = V_1 : (V_2 - 2V_1)}.$$

Значительные различия между значениями pK_i позволяют различить эти стадии нейтрализации. Приближённые значения pH в первой и второй точках эквивалентности соответственно равны

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.65, \quad \frac{pK_2 + pK_3}{2} = 9.6,$$

что согласуется с двумя показанными на рисунке резкими подъёмами.

а) Только ортофосфорная кислота

Здесь $b = 0$, откуда

$$V_2 = 2V_1.$$

У кривой А точки эквивалентности находятся приблизительно при 2 cm^3 и 4 cm^3 , поэтому она удовлетворяет этому условию. **Отметьте кривую А.**

б) Мольное соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$

Здесь $b/a = 1/2$, поэтому

$$\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{1}{2} = 2.5.$$

У кривой В точки эквивалентности находятся приблизительно при 2 cm^3 и 5 cm^3 . Эквивалентная запись:

$$a : b = 2 : (5 - 2 \times 2) = 2 : 1.$$

Отметьте кривую В.

с) Мольное соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$

Здесь $b/a = 1$, поэтому

$$\frac{V_2}{V_1} = 3.$$

У кривой D точки эквивалентности находятся приблизительно при 2 cm^3 и 6 cm^3 .

Следовательно,

$$a : b = 2 : (6 - 2 \times 2) = 2 : 2 = 1 : 1.$$

Отметьте кривую D.

Оставшаяся кривая, **С**, соответствует раствору, содержащему только дигидрофосфат натрия. Она начинается вблизи значения pH раствора амфипротного дигидрофосфат-иона, приблизительно 4.65, и на ней отсутствует начальная стадия нейтрализации ортофосфорной кислоты. Её выраженный подъём соответствует превращению дигидрофосфат-иона в гидрофосфат-ион.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Ракетное топливо на основе диметилгидразина и тетраоксида диазота

Система горючее/окислитель, состоящая из N,N-диметилгидразина $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ и N_2O_4 (оба вещества — жидкости), широко используется в двигателях космических аппаратов. Компоненты смешивают в стехиометрическом соотношении так, чтобы единственными продуктами были N_2 , CO_2 и H_2O (все они являются газами при одних и тех же условиях реакции). Сколько молей газов образуется из 1 моль $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?

- (a) 8 ()
- (b) 9 ()
- (c) 10 ()
- (d) 11 ()
- (e) 12 ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

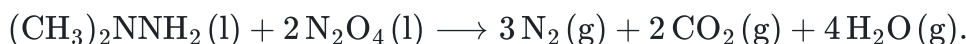
- 8. (b): газов.

Решение

8. N,N-диметилгидразин $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ имеет молекулярную формулу $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. Для 1 mol горючего:

- Из баланса углерода следует, что образуется 2 mol диоксида углерода, CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$).
- Из баланса водорода следует, что образуется 4 mol воды, H_2O (O).
- Для образования этих продуктов требуется $2(2) + 4 = 8$ mol атомов кислорода, которые поступают из 2 mol тетраоксида диазота, N_2O_4 ($[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$).
- Следовательно, реагенты содержат $2 + 2(2) = 6$ mol атомов азота, из которых образуется 3 mol молекулярного азота, N_2 ($\text{N}\#\text{N}$).

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Все три продукта при указанных условиях являются газами, поэтому

$$n_{\text{газ}} = (3 + 2 + 4) \text{ mol} = \boxed{9 \text{ mol}}.$$

Таким образом, следует выбрать **(b)**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 9: Заряд, необходимый для электролиза воды

Для полного электролиза 1 моль воды требуется следующее количество электрического заряда (F — постоянная Фарадея):

- (a) F ()
- (b) $(4/3) F$ ()
- (c) $(3/2) F$ ()
- (d) $2 F$ ()
- (e) $3 F$ ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **9: (d) $2F$.** Отметьте клетку для варианта (d); остальные клетки оставьте пустыми.

Решение

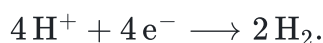
Суммарная реакция электролиза имеет вид



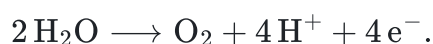
Молекулярные вещества — вода (O), водород ($[\text{H}][\text{H}]$) и кислород ($\text{O}=\text{O}$).

Запишем уравнения полуреакций в кислой среде с участием ионов водорода H^+ ($[\text{H}+]$):

- На катоде происходит восстановление:



- На аноде происходит окисление:



Сложение этих уравнений даёт приведённую выше суммарную реакцию. Таким образом, для электролиза 2 mol воды необходимо, чтобы через цепь прошло 4 mol электронов. Для 1 mol воды

$$n(\text{e}^-) = 1 \text{ mol} \times \frac{4}{2} = 2 \text{ mol}.$$

По закону Фарадея,

$$Q = n(\text{e}^-)F = (2 \text{ mol})F.$$

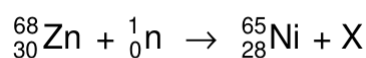
Это **заряд, равный двум фарадеям**, обозначенный в вариантах ответа как $2F$, поэтому правильный ответ — **(d)**. Заряды, проходящие через электроды, не складываются: через оба электрода проходит один и тот же заряд.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 10: Частицы, испускаемые в ядерных реакциях

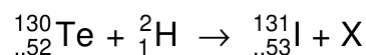
Определите частицу X в каждой из следующих ядерных реакций:

a)



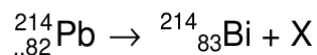
альфа (), бета (), гамма (), нейтрон ()

b)



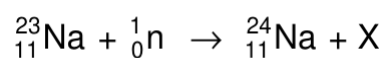
альфа (), бета (), гамма (), нейтрон ()

c)



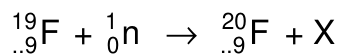
альфа (), бета (), гамма (), нейтрон ()

d)



альфа (), бета (), гамма (), нейтрон ()

e)



альфа (), бета (), гамма (), нейтрон ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **a)** Альфа-частица, α : ядро гелия-4, ${}_2^4\text{He}$, эквивалентное дикатиону гелия-4 $[4\text{He}+2]$. Отметьте **альфа**.
- **b)** Нейтрон, ${}_0^1\text{n}$. Отметьте **нейтрон**.
- **c)** Бета-минус-частица, β^- : электрон, ${}_{-1}^0\text{e}$. Отметьте **бета**.
- **d)** Гамма-фотон, γ . Отметьте **гамма**.
- **e)** Гамма-фотон, γ . Отметьте **гамма**.

Решение

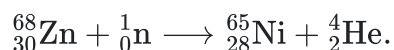
В уравнениях ядерных реакций сохраняются суммарное массовое число A и электрический заряд. Поэтому суммы верхних индексов и суммы нижних индексов должны быть соответственно равны в обеих частях уравнения. Для испускаемого электрона нижний индекс равен -1 и обозначает его заряд в единицах элементарного заряда.

a)

Для неизвестной частицы получаем

$$A_X = 68 + 1 - 65 = 4, \quad Z_X = 30 + 0 - 28 = 2.$$

Эти значения соответствуют ядру гелия-4 — **альфа-частице**:

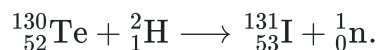


b)

Для неизвестной частицы получаем

$$A_X = 130 + 2 - 131 = 1, \quad Z_X = 52 + 1 - 53 = 0.$$

Частица с массовым числом 1, не имеющая электрического заряда, — это **нейтрон**:

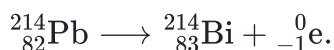


c)

Для неизвестной частицы получаем

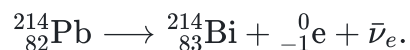
$$A_X = 214 - 214 = 0, \quad Z_X = 82 - 83 = -1.$$

Это электрон, что соответствует **бета-минус-распаду**:



Массовое число остаётся неизменным, а заряд ядра увеличивается на единицу: нейтрон в ядре превращается в протон.

Приведённое выше уравнение записано в сокращённой форме, принятой в условии задачи. В действительности при бета-минус-распаде также испускается электронное антинейтрино:



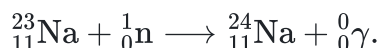
Антинейтрино имеет нулевой электрический заряд и нулевое массовое число, поэтому его учёт не меняет вывода о том, что X — бета-частица.

d)

Для неизвестной частицы получаем

$$A_X = 23 + 1 - 24 = 0, \quad Z_X = 11 + 0 - 11 = 0.$$

Среди перечисленных вариантов этим значениям соответствует **гамма-фотон**. При захвате нейтрона образуется возбуждённое ядро натрия-24, которое высвобождает энергию возбуждения в виде гамма-излучения:

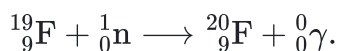


e)

Для неизвестной частицы получаем

$$A_X = 19 + 1 - 20 = 0, \quad Z_X = 9 + 0 - 9 = 0.$$

И здесь подходящей частицей из перечисленных является **гамма-фотон**, испускаемый при высвобождении ядром фтора-20 энергии возбуждения после захвата нейтрона:



Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 11: Теплота нейтрализации в калориметре

В калориметре смешивают 10.0 см³ 0.50 М раствора HCl и 10.0 см³ 0.50 М раствора NaOH, имеющих одинаковую температуру. Регистрируют повышение температуры на ΔT . Оцените повышение температуры, если вместо 10.0 см³ использовать 5.0 см³ 0.50 М раствора NaOH. Тепловыми потерями можно пренебречь, а удельные теплоёмкости обоих растворов принимаются одинаковыми.

- (a) $(1/2) \Delta T$ ()
- (b) $(2/3) \Delta T$ ()
- (c) $(3/4) \Delta T$ ()
- (d) ΔT ()

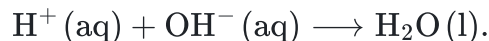
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 11: (b) $\Delta T_{\text{new}} = \frac{2}{3} \Delta T$. Поставьте отметку в скобках рядом с (b).

Решение

11. Сокращённое ионное уравнение реакции нейтрализации имеет вид



Участвующие частицы — ион водорода $[\text{H}^+]$, гидроксид-ион $[\text{OH}^-]$ и вода H_2O .

В исходном опыте количества вещества кислоты и основания равны и составляют

$$n_1 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(10.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Они полностью реагируют в соотношении 1 : 1. При использовании лишь 5.0 cm^3 раствора основания гидроксид-ионы становятся лимитирующим реагентом:

$$n_2 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(5.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Количество нейтрализованного вещества уменьшается вдвое, поэтому количество выделившейся теплоты также уменьшается вдвое:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{2}.$$

Для оценки примем плотности разбавленных растворов одинаковыми. Тогда отношение их суммарных масс равно

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{10.0 + 5.0}{10.0 + 10.0} = \frac{3}{4}.$$

Пренебрегая теплоёмкостью калориметра, получаем $q = mc\Delta T$. Поскольку удельная теплоёмкость c одинакова в обоих опытах,

$$\frac{\Delta T_{\text{new}}}{\Delta T} = \frac{q_2}{q_1} \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} = \frac{2}{3}.$$

Таким образом, правильный ответ — (b).

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 12: Масс-спектр иона SbHCl^+

Природная сурьма состоит из следующих 2 стабильных изотопов: ^{121}Sb , ^{123}Sb . Природный хлор состоит из следующих 2 стабильных изотопов: ^{35}Cl , ^{37}Cl . Природный водород состоит из следующих 2 стабильных изотопов: ^1H , ^2H . Сколько пиков ожидается в масс-спектре низкого разрешения для ионного фрагмента SbHCl^+ ?

- (a) 4 ()
- (b) 5 ()
- (c) 6 ()

- (d) 7 ()
 (e) 8 ()
 (f) 9 ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **12. (c) 6 пиков**, при номинальных значениях $m/z = 157, 158, 159, 160, 161, 162$.

Решение

12. Фрагмент представляет собой ион хлоридогидридосурьмы(1+), SbHCl^+ , который записывается в нотации SMILES как [H][Sb+][Cl].

Каждый элемент имеет два изотопа, что даёт

$$2 \times 2 \times 2 = 8$$

возможных изотопных комбинаций. В масс-спектре низкого разрешения комбинации с одинаковой **номинальной массой** дают вклад в один и тот же пик.

Для этого однозарядного иона номинальное значение m/z получают сложением массовых чисел трёх изотопов. Восемь комбинаций дают:

Изотоп сурьмы	Изотоп хлора	Номинальное значение m/z с ^1H	Номинальное значение m/z с ^2H
^{121}Sb	^{35}Cl	157	158
^{121}Sb	^{37}Cl	159	160
^{123}Sb	^{35}Cl	159	160
^{123}Sb	^{37}Cl	161	162

Приведённые в таблице отношения массы к заряду выражены в Th, где $1 \text{ Th} = 1 \text{ u/e}$.

Замена ^{121}Sb на ^{123}Sb или замена ^{35}Cl на ^{37}Cl увеличивает номинальную массу на одну и ту же величину, 2 u. Следовательно, две комбинации дают совпадающие пики при 159, а ещё две — при 160. Небольшие различия в их точных массах не разрешаются при низком разрешении.

Таким образом, имеются **шесть отдельных пиков**, поэтому правильный вариант ответа — **(c)**. Распространённость изотопов определяет их относительные интенсивности.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 13: Углы дифракции рентгеновских лучей

Наименьший угол дифракции монохроматического пучка рентгеновских лучей в некотором эксперименте составляет 11.5° . Исходя из этого, следует ожидать появления пучка рентгеновских лучей, дифрагированного под углом:

- (a) 22.0 градуса ()
- (b) 22.5 градуса ()
- (c) 23.0 градуса ()
- (d) 23.5 градуса ()
- (e) 24.0 градуса ()
- (f) 24.5 градуса ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- (a) Неверно.
- (b) Неверно.
- (c) Неверно.
- **(d) Верно: 23.5°.**
- (e) Неверно.
- (f) Неверно.

Решение

Конструктивная интерференция рентгеновских лучей, отражённых от последовательных кристаллографических плоскостей, подчиняется **закону Брэгга**:

$$2d \sin \theta_n = n\lambda,$$

где d — расстояние между плоскостями, λ — длина волны рентгеновского излучения, а $n = 1, 2, \dots$ — порядок дифракции. Здесь θ_n — угол Брэгга, измеряемый относительно плоскостей.

Наименьший угол дифракции соответствует первому порядку, $n = 1$:

$$2d \sin 11.5^\circ = \lambda.$$

Для второго порядка

$$2d \sin \theta_2 = 2\lambda.$$

Деление этих уравнений друг на друга позволяет исключить как d , так и λ :

$$\sin \theta_2 = 2 \sin 11.5^\circ = 0.3987359.$$

Следовательно,

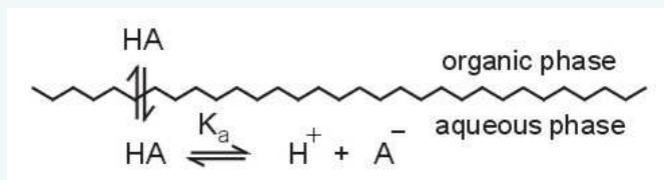
$$\theta_2 = \arcsin(0.3987359) = 23.4992^\circ \approx \boxed{23.5^\circ}.$$

Таким образом, правильный вариант ответа — **(d)**. Остальные перечисленные углы не соответствуют целочисленному порядку дифракции. В листе ответов отметьте **(d)** и оставьте **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(e)** и **(f)** неотмеченными.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 14: Экстракция слабой кислоты

Недиссоциированная форма слабой органической кислоты HA может быть экстрагирована из водной фазы органическим растворителем, не смешивающимся с водой, согласно схеме:



Верны (Y) или неверны (N) следующие утверждения об этой экстракции?

- (a) Константа распределения (K_D) кислоты HA зависит от pH водной фазы. (Y) (N)
- (b) HA можно эффективно экстрагировать только из кислых водных растворов. (Y) (N)
- (c) Коэффициент распределения (D) кислоты HA зависит от pH водной фазы. (Y) (N)
- (d) Коэффициент распределения (D) кислоты HA зависит главным образом от её концентрации. (Y) (N)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- (a) N
- (b) Y, в рамках предполагаемой качественной интерпретации.
- (c) Y
- (d) N

Решение

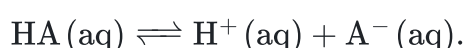
Символы HA и A^- обозначают некоторую слабую органическую кислоту и ион сопряжённого с ней основания. Их молекулярные структуры не приведены, поэтому им нельзя однозначно сопоставить названия и записи SMILES. Ион водорода H^+ — это протон, $[\text{H}^+]$.

(a) Константа распределения относится к **одной и той же химической форме**, недиссоциированной HA , в двух фазах:

$$\text{HA}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HA}(\text{org}), \quad K_D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}}.$$

В рамках указанной модели при постоянных температуре и составе растворителя K_D не зависит от pH водной фазы. Изменение pH меняет количество недиссоциированной кислоты, но не изменяет эту константу распределения. Следовательно, **N**.

(b) В водной фазе кислота диссоциирует:



В приближении разбавленного раствора

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}}[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}},$$

и поэтому

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

Таким образом, доля кислоты в водной фазе, находящейся в экстрагируемой недиссоциированной форме, равна

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}.$$

Подкисление подавляет диссоциацию. При $\text{pH} \ll \text{p}K_a$ почти вся кислота в водной фазе находится в недиссоциированной форме и может быть экстрагирована. Повышение pH способствует образованию иона сопряжённого основания, который в данной схеме остаётся в водной фазе. Это подтверждает предполагаемый качественный ответ **Y**.

(c) Коэффициент распределения определяется через **суммарную аналитическую концентрацию кислоты** в каждой фазе. Поскольку в органическую фазу переходит только недиссоциированная кислота,

$$D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}}.$$

Подстановка соотношений для распределения и диссоциации даёт

$$D = \frac{K_D [\text{HA}]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} (1 + K_a / [\text{H}^+]_{\text{aq}})} = \boxed{\frac{K_D}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}}.$$

Таким образом, D зависит от pH и уменьшается при повышении pH. Следовательно, **Y**.

(d) Приведённое выше выражение не содержит суммарной концентрации кислоты. При постоянных pH, температуре и составе растворителя D в рамках указанной модели не зависит от аналитической концентрации кислоты. Следовательно, **N**.

В небуферном растворе изменение концентрации кислоты может изменить pH и тем самым косвенно повлиять на D ; это не делает концентрацию основным независимым фактором, определяющим его величину.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 15: Утверждения о законе Бера

Верны ли следующие утверждения о законе Бера (Y — да, N — нет)?

- (a) Оптическая плотность пропорциональна концентрации поглощающего соединения. (Y) (N)
- (b) Оптическая плотность линейно зависит от длины волны падающего света. (Y) (N)

- (с) Логарифм коэффициента пропускания пропорционален концентрации поглощающего соединения. (Y) (N)
- (d) Коэффициент пропускания обратно пропорционален логарифму оптической плотности. (Y) (N)
- (е) Коэффициент пропускания обратно пропорционален концентрации поглощающего соединения. (Y) (N)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- (a) Y
- (b) N
- (c) Y
- (d) N
- (e) N

Решение

Закон Бугера–Ламберта–Бера имеет вид

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \ell c,$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света, $\varepsilon(\lambda)$ — молярный коэффициент поглощения при длине волны λ , ℓ — длина оптического пути, а c — концентрация.

Коэффициент пропускания определяется как $T = I/I_0$, поэтому

$$A = -\log_{10} T, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon(\lambda) \ell c}.$$

Обе величины, A и T , безразмерны. Например, если ℓ выражена в см, а c — в mol L^{-1} , то ε имеет единицы измерения $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

(a) Верно (Y). При постоянных длине волны и длине оптического пути, в условиях применимости закона Бера,

$$A = [\varepsilon(\lambda) \ell] c.$$

Таким образом, оптическая плотность пропорциональна концентрации.

(b) Неверно (N). Зависимость оптической плотности от длины волны определяется величиной $\varepsilon(\lambda)$, которая изменяется в соответствии со спектром поглощения. Из закона Бера не следует линейная зависимость оптической плотности от длины волны.

(c) Верно (Y). Преобразуя выражение закона, получаем

$$\log_{10} T = -\varepsilon(\lambda) \ell c.$$

Таким образом, логарифм коэффициента пропускания пропорционален концентрации с отрицательным коэффициентом пропорциональности. Выбор другого основания логарифма изменяет только этот коэффициент.

(d) Неверно (N). В действительности зависимость имеет вид

$$T = 10^{-A},$$

а не $T \propto 1/\log A$.

(e) Неверно (N). При постоянных длине волны и длине оптического пути

$$T = 10^{-\varepsilon(\lambda)\ell c}.$$

Коэффициент пропускания экспоненциально убывает с ростом концентрации; он не является обратно пропорциональным концентрации.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 16: Длины волн монохроматического излучения

Рассчитайте соответствующую длину волны в нанометрах (нм) для монохроматического излучения со следующими числовыми характеристиками:

a)	3000 Å	150 нм (), 300 нм (), 600 нм (), 5000 нм ()
b)	5×10^{14} Hz	150 нм (), 300 нм (), 600 нм (), 5000 нм ()
c)	2000 cm^{-1}	150 нм (), 300 нм (), 600 нм (), 5000 нм ()
d)	2×10^6 GHz	150 нм (), 300 нм (), 600 нм (), 5000 нм ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- a) 300 nm
- b) 600 nm
- c) 5000 nm
- d) 150 nm

Решение

Используем скорость света в вакууме, $c \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, и соотношения

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}},$$

где ν — частота, а $\tilde{\nu}$ — волновое число.

a) Поскольку $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$,

$$\lambda = 3000 \text{ Å} \times \frac{0.1 \text{ nm}}{1 \text{ Å}} = \boxed{300 \text{ nm}}.$$

b) Поскольку $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$,

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{600 \text{ nm}}.$$

с) Величина, выраженная в cm^{-1} , представляет собой волновое число. Обратная ей величина даёт длину волны в сантиметрах:

$$\lambda = \frac{1}{2000 \text{ cm}^{-1}} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

Используя $1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm}$, получаем

$$\lambda = 5 \times 10^{-4} \text{ cm} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = \boxed{5000 \text{ nm}}.$$

d) Сначала переведём гигагерцы в герцы:

$$\nu = 2 \times 10^6 \text{ GHz} \times \frac{10^9 \text{ Hz}}{1 \text{ GHz}} = 2 \times 10^{15} \text{ Hz}.$$

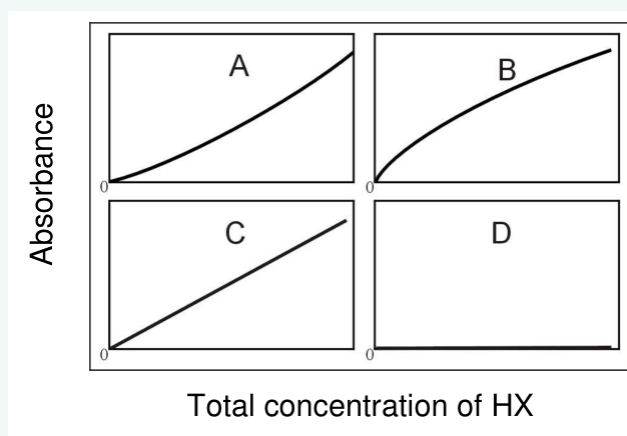
Следовательно,

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{150 \text{ nm}}.$$

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 17: Градуировочные кривые для слабой кислоты

Была измерена оптическая плотность растворов слабой кислоты HX. Для приведённых ниже условий сопоставьте ожидаемый вид полученной градуировочной кривой с кривыми, изображёнными на рисунке:



a) Использовали чистые водные растворы HX. Поглощает только недиссоциированная форма HX.

Кривая A (), Кривая B (), Кривая C (), Кривая D ()

b) Использовали чистые водные растворы HX. Поглощает только анионная форма X^- .

Кривая A (), Кривая B (), Кривая C (), Кривая D ()

c) Все растворы HX содержат избыток сильного основания. Поглощает только недиссоциированная форма HX.

Кривая A (), Кривая B (), Кривая C (), Кривая D ()

d) Все растворы HX содержат избыток сильной кислоты. Поглощает только недиссоциированная форма HX .

Кривая A (), Кривая B (), Кривая C (), Кривая D ()

e) Использовали чистые водные растворы HX . Поглощают обе формы: HX и X^- .

Измерения проводили при длине волны, при которой молярные коэффициенты поглощения X^- и HX равны и отличны от нуля.

Кривая A (), Кривая B (), Кривая C (), Кривая D ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

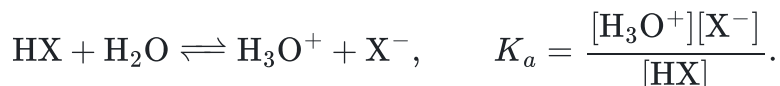
- **a)** Кривая **A** — возрастающая, выпуклая вниз.
- **b)** Кривая **B** — возрастающая, выпуклая вверх.
- **c)** Кривая **D** — оптическая плотность практически равна нулю.
- **d)** Кривая **C** — прямая, проходящая через начало координат.
- **e)** Кривая **C** — прямая, проходящая через начало координат.

Решение

Обозначим общую аналитическую концентрацию как

$$c = [\text{HX}] + [\text{X}^-].$$

Равновесие диссоциации кислоты описывается соотношениями



Здесь HX — неутончённая одноосновная слабая кислота, а X^- — сопряжённое с ней основание; их структуры не приведены, поэтому однозначно задать для них молекулярные записи SMILES невозможно. Другие используемые частицы: вода H_2O , о; ион гидроксония H_3O^+ , [OH3+]; и гидроксид-ион OH^- , [OH-].

При фиксированных длине волны и длине оптического пути ℓ закон Бугера — Ламберта — Бера даёт для оптической плотности $\mathcal{A}$:

$$\mathcal{A} = \ell (\varepsilon_{\text{HX}}[\text{HX}] + \varepsilon_{\text{X}^-}[\text{X}^-]).$$

Если концентрации выражены в mol L^{-1} , ℓ — в см, а молярные коэффициенты поглощения — в $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, то оптическая плотность безразмерна.

a) Для чистых водных растворов кислоты, пренебрегая вкладом воды в концентрацию ионов гидроксония, положим

$$x = [\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+], \quad [\text{HX}] = c - x.$$

Тогда

$$K_a = \frac{x^2}{c - x}, \quad x = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4K_a c} - K_a}{2}.$$

Эта функция возрастает с ростом c , но её график выпуклый вверх:

$$\frac{d^2 x}{dc^2} = -\frac{2K_a^2}{(K_a^2 + 4K_a c)^{3/2}} < 0.$$

Следовательно, график зависимости $c - x = [\text{HX}]$ выпуклый вниз. Поскольку поглощает только недиссоциированная кислота,

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell (c - x).$$

Таким образом, оптическая плотность возрастает с увеличивающимся наклоном кривой: **кривая А**. С химической точки зрения увеличение концентрации кислоты уменьшает степень её диссоциации, поэтому доля кислоты, присутствующей в виде поглощающей формы HX , увеличивается.

б) Поглощает только сопряжённое основание:

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{X}^-} \ell x.$$

Приведённое выше выражение для x задаёт возрастающую функцию с графиком, выпуклым вверх. Хотя абсолютная концентрация X^- увеличивается, доля этой формы в общем количестве кислоты уменьшается с ростом c . Таким образом, оптическая плотность возрастает с уменьшающимся наклоном кривой: **кривая В**.

с) Избыток сильного основания практически полностью переводит кислоту в сопряжённое с ней основание:



В подразумеваемом приближении полной нейтрализации

$$[\text{HX}] \approx 0.$$

Поскольку поглощает только HX ,

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell [\text{HX}] \approx 0.$$

Градуировочная кривая совпадает с горизонтальной осью концентрации: **кривая D**.

д) Избыток сильной кислоты подавляет диссоциацию слабой кислоты:

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \ll 1.$$

Следовательно, практически вся кислота, учитываемая аналитической концентрацией, остаётся недиссоциированной:

$$[\text{HX}] \approx c, \quad \mathcal{A} \approx \varepsilon_{\text{HX}} \ell c.$$

Оптическая плотность пропорциональна общей концентрации, поэтому получается прямая, проходящая через начало координат: **кривая С**.

е) Обозначим равные ненулевые молярные коэффициенты поглощения как

$$\varepsilon_{\text{HX}} = \varepsilon_{\text{X}^-} = \varepsilon > 0.$$

Оптические плотности двух форм складываются:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \varepsilon \ell [\text{HX}] + \varepsilon \ell [\text{X}^-] \\ &= \varepsilon \ell ([\text{HX}] + [\text{X}^-]) \\ &= \varepsilon \ell c. \end{aligned}$$

Таким образом, диссоциация не влияет на оптическую плотность при этой длине волны. Градуировочная кривая представляет собой прямую, проходящую через начало координат: **кривая С**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 18: Самая сильная кислородсодержащая кислота хлора

Какая из следующих кислот является самой сильной?

- a) хлорная кислота, HClO_4 ()
- b) хлорноватая кислота, HClO_3 ()
- c) хлористая кислота, HClO_2 ()
- d) хлорноватистая кислота, HClO ()
- (e) Все они одинаково сильные, поскольку все содержат хлор ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **18: a)** Хлорная кислота, HClO_4 , SMILES OC1(=O)(=O)=O. Отметьте только поле рядом с a).

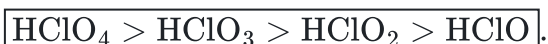
Решение

18. Эти четыре кислоты имеют следующие структуры, записанные с использованием обычного представления о локализованных связях:

Кислота	SMILES
Хлорная кислота	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>
Хлорноватая кислота	<chem>OC1(=O)=O</chem>
Хлористая кислота	<chem>OC1=O</chem>
Хлорноватистая кислота	<chem>OC1</chem>

Для кислородсодержащих кислот с одним и тем же центральным элементом кислотность возрастает с увеличением числа дополнительных атомов кислорода, связанных с этим элементом. Эти атомы кислорода оттягивают электронную плотность, стабилизируя сопряжённое основание, образующееся при потере протона кислотной группой $\text{O}-\text{H}$. Делокализация отрицательного заряда сопряжённого основания по атомам кислорода также способствует этой стабилизации.

Следовательно, кислоты располагаются по силе в следующем порядке:



Хлорная кислота образует особенно устойчивый **перхлорат-ион** со слабыми основными свойствами, ClO_4^- , SMILES `[O-]Cl(=O)(=O)=O`. Эта запись SMILES изображает одну локализованную резонансную форму; в действительности в этом ионе все связи хлор–кислород равноценны, а его отрицательный заряд делокализован по всем четырём атомам кислорода.

Таким образом, **а) хлорная кислота** является самой сильной. Само по себе наличие одного и того же центрального элемента не делает эти кислоты одинаково сильными.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 19: Кристаллическая структура железа

Какая структура лучше всего описывает кристаллическую систему железа, в которой координационное число равно 8?

- а) простая кубическая ()
- б) объёмно-центрированная кубическая ()
- с) кубическая плотнейшая упаковка ()
- д) гексагональная плотнейшая упаковка ()
- е) ни одна из перечисленных ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 19. б) объёмно-центрированная кубическая.

Решение

19. Координационное число — это число ближайших атомов-соседей, окружающих данный атом.

В **объёмно-центрированной кубической (ОЦК)** структуре атом в центре кубической элементарной ячейки имеет восемь ближайших соседей — по одному в каждой вершине. Если длина ребра куба равна a , все восемь соседей находятся на одинаковом расстоянии:

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

Каждый атом имеет такое же окружение, поэтому координационное число равно **8**.

Для сравнения: простая кубическая структура имеет координационное число 6, а кубическая плотнейшая упаковка и гексагональная плотнейшая упаковка — координационное число 12. Следовательно, следует отметить **б**).

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 20: Наибольшая третья энергия ионизации

Какой из следующих элементов имеет наибольшую третью энергию ионизации?

- a) B ☐
- b) C ☐
- c) N ☐
- d) Mg ☐
- e) Al ☐

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 20. d) Mg, магний. Отметьте клетку рядом с d).

Решение

20. Третья энергия ионизации — это энергия, необходимая для удаления электрона из газообразного двухзарядного положительного иона. Поэтому сравним электронные конфигурации **после первых двух ионизаций**:

Ион (название и SMILES)	Электронная конфигурация	Электрон, удаляемый при третьей ионизации
Двухзарядный катион бора, [B+2]	$1s^2 2s^1$	Валентный $2s$ -электрон
Двухзарядный катион углерода, [C+2]	$1s^2 2s^2$	Валентный $2s$ -электрон
Двухзарядный катион азота, [N+2]	$1s^2 2s^2 2p^1$	Валентный $2p$ -электрон
Двухзарядный катион магния, [Mg+2]	$1s^2 2s^2 2p^6$	$2p$ -электрон внутренней оболочки
Двухзарядный катион алюминия, [Al+2]	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Валентный $3s$ -электрон

Магний уже потерял оба своих валентных $3s$ -электрона, в результате чего осталась замкнутая оболочка с электронной конфигурацией неона. Поэтому при его третьей ионизации,



электрон удаляется из этой внутренней замкнутой оболочки. Продуктом является трёхзарядный катион магния, [Mg+3].

Этот электрон внутренней оболочки прочно связан: он находится на оболочке с $n = 2$ и испытывает притяжение ядра магния, содержащего 12 протонов. Электроны с $n = 2$, удаляемые из бора, углерода и азота, являются валентными электронами атомов с гораздо меньшими

зарядами ядер. Алюминий же теряет свой оставшийся валентный $3s$ -электрон.

Следовательно, **магний имеет наибольшую третью энергию ионизации**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 21: Определение элемента второго периода по его энергиям ионизации

Какой элемент второго периода (ряда) имеет первые шесть энергий ионизации (IE в электронвольтах, эВ), приведённые ниже?

IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6
11	24	48	64	392	490

- a) B ()
- b) C ()
- c) N ()
- d) O ()
- e) F ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

21. **b) Углерод, C**. Отметьте поле рядом с вариантом b).

Решение

21. Определяющим признаком является резкое увеличение энергии ионизации при переходе от четвёртой к пятой:

$$IE_4 = 64 \text{ eV}, \quad IE_5 = 392 \text{ eV}.$$

Этот скачок указывает на то, что при удалении первых четырёх электронов внешняя оболочка полностью опустошается. Пятый электрон приходится удалять уже с внутренней оболочки, где электроны значительно сильнее связаны с ядром. Таким образом, у элемента **четыре валентных электрона**.

Элемент второго периода с четырьмя валентными электронами — углерод, электронная конфигурация которого в основном состоянии имеет вид

$$1s^2 2s^2 2p^2.$$

При первых четырёх ионизациях удаляются два $2p$ -электрона и два $2s$ -электрона. При пятой и шестой удаляются два $1s$ -электрона внутренней оболочки, что объясняет значительно более высокие энергии этих ионизаций.

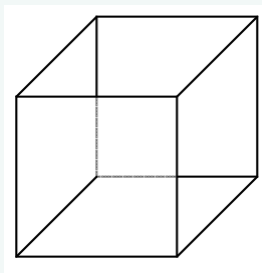
Следовательно, правильный ответ — **b) С**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 22: Гранецентрированная кубическая структура серебра

Металлическое серебро существует в виде твёрдого тела с гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковкой.

a) Изобразите элементарную ячейку ГЦК-структуры.



b) Сколько атомов содержится в элементарной ячейке ГЦК-структуры?

c) Установлено, что плотность серебра составляет 10.5 g cm^{-3} . Какова длина каждого ребра элементарной ячейки?

d) Каков атомный радиус атомов серебра в кристалле?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **a)** Куб с атомами, центры которых расположены во всех восьми вершинах и в центрах всех шести граней.
- **b)** 4 атома на элементарную ячейку.
- **c)** $a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 409 \text{ pm}$.
- **d)** $r = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} = 144 \text{ pm}$.

Решение

a) Нарисуйте куб и поместите атом в каждую из его восьми вершин и в центр каждой из шести граней, включая невидимые грани. В центре куба атома нет. Соседние атомы соприкасаются вдоль диагоналей граней.

b) Каждый атом в вершине принадлежит одновременно восьми элементарным ячейкам, поэтому его вклад в одну ячейку составляет $1/8$ атома. Каждый атом в центре грани принадлежит одновременно двум ячейкам, внося вклад $1/2$ атома. Следовательно,

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4 \text{ атома на элементарную ячейку}}.$$

с) Используем стандартную молярную массу $M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ и постоянную Авогадро $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Масса одной элементарной ячейки равна

$$m_{\text{ячейки}} = \frac{ZM}{N_A} = \frac{4(107.87 \text{ g mol}^{-1})}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.16489 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Объём куба с длиной ребра a равен a^3 . Следовательно,

$$\rho = \frac{m_{\text{ячейки}}}{a^3}, \quad a = \left(\frac{ZM}{\rho N_A} \right)^{1/3}.$$

Подставляя значения, получаем

$$a = \left[\frac{4(107.87)}{(10.5)(6.02214076 \times 10^{23})} \text{ cm}^3 \right]^{1/3} = 4.08639 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

С точностью до трёх значащих цифр:

$$a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.409 \text{ nm} = 409 \text{ pm}.$$

d) Вдоль диагонали грани атом в вершине соприкасается с атомом в центре грани, который соприкасается с атомом в противоположной вершине. Каждое из двух расстояний между центрами атомов равно $2r$, поэтому длина диагонали составляет $4r$. Из геометрии куба следует, что диагональ грани равна $a\sqrt{2}$. Таким образом,

$$4r = a\sqrt{2}, \quad r = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

Используя неокруглённое значение длины ребра, получаем

$$r = \frac{408.639 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} = 144.476 \text{ pm}.$$

С точностью до трёх значащих цифр:

$$r = 144 \text{ pm} = 0.144 \text{ nm} = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 23: Галогеноводороды, буферные растворы и электролиз

Верны ли следующие утверждения (Y) или нет (N)?

- a) HF кипит при более высокой температуре, чем HCl . (Y) (N)
- b) HBr кипит при более низкой температуре, чем HI (Y) (N)
- c) Чистый HI можно получить взаимодействием концентрированной серной кислоты с KI . (Y) (N)
- d) Растворы аммиака являются буферными растворами, поскольку содержат сопряжённую пару $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$. (Y) (N)
- e) Чистая вода при 80°C имеет кислую реакцию. (Y) (N)

f) При электролизе водного раствора KI с графитовыми электродами pH вблизи катода ниже 7. (Y) (N)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- a) Y
- b) Y
- c) N
- d) N
- e) N
- f) N

Решение

a) Y — водородные связи повышают температуру кипения фтороводорода.

Фтороводород, HF ([H]F), образует прочные межмолекулярные водородные связи. Между молекулами хлороводорода, HCl ([H]Cl), действуют диполь-дипольные силы и лондоновские дисперсионные силы притяжения, но столь же прочные водородные связи отсутствуют.

Следовательно, для разделения молекул и перевода их в газовую фазу в случае HF требуется больше энергии, что обуславливает его более высокую температуру кипения, несмотря на меньшую молярную массу.

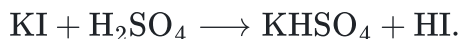
b) Y — дисперсионные силы сильнее в иодоводороде.

Иодоводород, HI ([H]I), имеет более крупное и более поляризуемое электронное облако, чем бромоводород, HBr ([H]Br). Более сильные лондоновские дисперсионные силы обуславливают его более высокую температуру кипения:

$$T_b(\text{HBr}) < T_b(\text{HI}).$$

c) N — концентрированная серная кислота окисляет иодоводород.

Начальную кислотно-основную реакцию между иодидом калия, KI ([K+] · [I-]), и серной кислотой, H₂SO₄ (OS(=O)(=O)O), можно записать следующим образом:



Здесь KHSO₄ — гидросульфат калия ([K+] · OS(=O)(=O)[O-]).

Однако концентрированная серная кислота также выступает в качестве окислителя. Она окисляет иодоводород до иода, I₂ (I₂). Одна из возможных последующих окислительно-восстановительных реакций:

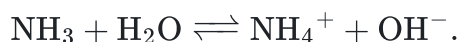


Другие продукты в этом уравнении — сероводород, H₂S (s), и вода, H₂O (o). Степень окисления иода изменяется от -1 до 0, а серы — от +6 до -2.

Таким образом, эта реакция не позволяет получить чистый иодоводород.

d) N — одного лишь наличия сопряжённой пары недостаточно.

Аммиак, NH_3 (N), в небольшой степени реагирует с водой с образованием ионов аммония, NH_4^+ ($[\text{NH}_4^+]$), и гидроксид-ионов, OH^- ($[\text{OH}^-]$):

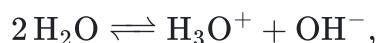


Для эффективного буферного раствора необходимы достаточно высокие концентрации обоих компонентов сопряжённой пары, что позволяет ему связывать добавляемую кислоту и добавляемое основание без значительного изменения pH.

В обычном растворе аммиака лишь небольшая доля аммиака превращается в ионы аммония. Само по себе их присутствие не обеспечивает эффективного буферного действия. Раствор аммиака, содержащий подходящее количество соли аммония, может быть буферным.

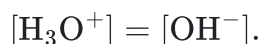
e) N — чистая вода остаётся нейтральной при 80 °C.

Вода подвергается автоионизации:



где H_3O^+ — ион гидроксония ($[\text{OH}_3^+]$).

В чистой воде оба иона образуются в равных количествах:



Это равенство определяет нейтральность. При 80 °C ионное произведение воды больше, чем при 25 °C, поэтому pH нейтральной среды ниже 7:

$$\text{pH}_{\text{нейтральный}} = \frac{1}{2} \text{p}K_w(80^\circ\text{C}) < 7.$$

Следовательно, pH ниже 7 не означает, что чистая вода при этой температуре имеет кислую реакцию.

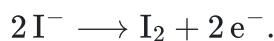
f) N — на катоде образуются гидроксид-ионы.

В водном растворе иодида калия на графитовом катоде восстанавливается вода:

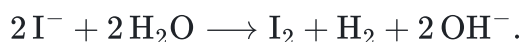


Образующийся газ — водород, H_2 ($[\text{H}]$ $[\text{H}]$). Гидроксид-ионы накапливаются вблизи катода, создавая в этой области щелочную среду; в обычных условиях при комнатной температуре её pH выше 7.

На аноде иодид-ионы, I^- ($[\text{I}^-]$), окисляются:



Соответствующая суммарная электродная реакция:



Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 24: Цинк и азотная кислота

При определённых условиях концентрации и температуры HNO_3 реагирует с Zn , и продуктами её восстановления являются NO_2 и NO в молярном соотношении 1 : 3. Сколько молей HNO_3 расходуется на 1 моль Zn ?

- a) 2.2 ()
- b) 2.4 ()
- c) 2.6 ()
- d) 2.8 ()
- e) 3.0 ()
- f) 3.2 ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **24. d)** На 1 mol цинка расходуется 2.8 mol азотной кислоты, HNO_3 ($\text{O}=[\text{N}+]$ ($[\text{O}-]$) O). Отметьте вариант **d)**.

Решение

24. Цинк окисляется из степени окисления 0 до +2, поэтому 1 mol цинка отдаёт 2 mol электронов.

В азотной кислоте азот имеет степень окисления +5. Продуктами её восстановления являются:

- Диоксид азота, NO_2 ($\text{O}=[\text{N}+]$ ($[\text{O}-]$)): азот имеет степень окисления +4, поэтому на каждую молекулу требуется **один электрон**. Эта запись SMILES представляет радикал с использованием одного из вариантов распределения формальных зарядов.
- Монооксид азота, NO ($[\text{N}]=\text{O}$): азот имеет степень окисления +2, поэтому на каждую молекулу требуется **три электрона**.

Пусть на каждый моль цинка образуется x mol NO_2 и $3x$ mol NO . Электронный баланс даёт

$$x + 3(3x) = 2, \quad x = 0.20.$$

Таким образом, количество **восстановленной** азотной кислоты составляет

$$n_{\text{восстановленной}} = (0.20 + 0.60) \text{ mol} = 0.80 \text{ mol}.$$

Ещё 2 mol азотной кислоты обеспечивают нитрат-ионы, NO_3^- ($[\text{O}-]$ ($[\text{N}+]$) ($=\text{O}$) ($[\text{O}-]$)), необходимые для образования 1 mol нитрата цинка(II), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($[\text{Zn}+2]$ ($[\text{O}-]$ ($[\text{N}+]$) ($=\text{O}$) ($[\text{O}-]$) ($[\text{O}-]$ ($[\text{N}+]$) ($=\text{O}$) ($[\text{O}-]$)). Запись SMILES соли указывает её ионный состав.

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



где H_2O — вода (o).

Следовательно,

$$n(\text{HNO}_3) = 2.00 + 0.80 = \boxed{2.8 \text{ mol}}$$

на 1 mol цинка, что подтверждает **вариант d)**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

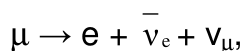
Задача 25: Мюон

РАЗДЕЛ В: ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА 25 Мюон

Мюон (μ) — субатомная частица семейства лептонов, которая имеет такой же заряд и такие же магнитные свойства, как электрон, но отличается от него массой и нестабильна, то есть распадается на другие частицы в течение нескольких микросекунд после своего возникновения. В этой задаче вам предстоит определить массу мюона двумя весьма различными способами.

а) Наиболее распространённая реакция самопроизвольного распада мюона:



где $\bar{\nu}_e$ — электронное антинейтрино, а ν_μ — мюонное нейтрино. В одном из экспериментов с неподвижным мюоном частицы $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ унесли суммарную энергию $2.000 \times 10^{-12} \text{ J}$, а электрон двигался с кинетической энергией $1.4846 \times 10^{-11} \text{ J}$. Определите массу мюона.

б) Во многих экспериментах изучались спектры атомов, захвативших мюон вместо электрона. Эти экзотические атомы образуются в различных возбуждённых состояниях. Переход из третьего возбуждённого состояния в первое возбуждённое состояние атома, состоящего из ядра ^1H и связанного с ним мюона, наблюдался на длине волны 2.615 nm . Определите массу мюона.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- а) Из закона сохранения энергии: $m_\mu = 1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}$. Описанное событие противоречит закону сохранения импульса: импульс электрона, $p_e c = 1.49 \times 10^{-11} \text{ J}$, превышает импульс, который могут унести два нейтрино, $c |\mathbf{p}_{\bar{\nu}_e} + \mathbf{p}_{\nu_\mu}| \leq 2.000 \times 10^{-12} \text{ J}$.
- б) $m_\mu = 1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}$ с учётом конечной массы протона.

Решение

В условии задачи не приведены численные значения физических постоянных. Используем стандартные значения

$$\begin{aligned}c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\m_e &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \\m_p &= 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\R_\infty &= 1.09737316 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.\end{aligned}$$

a)

Распад с явно указанными зарядами частиц имеет вид

$$\mu^- \longrightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu.$$

Поскольку исходный мюон неподвижен, его полная энергия равна энергии покоя $m_\mu c^2$.

Образовавшийся электрон обладает как энергией покоя, так и кинетической энергией. Поэтому

$$m_\mu c^2 = m_e c^2 + K_e + E_{\bar{\nu}_e} + E_{\nu_\mu}.$$

Указанная в условии энергия нейтрино уже представляет собой их суммарную полную энергию, поэтому

$$m_\mu = m_e + \frac{K_e + E_{\text{нейтрино}}}{c^2}.$$

Подстановка даёт

$$\begin{aligned}m_\mu &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg} + \frac{1.4846 \times 10^{-11} + 2.000 \times 10^{-12}}{(2.99792458 \times 10^8)^2} \text{ kg} \\&= \boxed{1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}}.\end{aligned}$$

Это составляет приблизительно $206.76 m_e$.

b)

Ядро ${}^1\text{H}^+$ — это протон (ион водорода-1; SMILES [1H+]). Вместе со связанным отрицательным мюоном оно образует мюонный водород. Стандартная нотация SMILES не позволяет представить мюон или его орбитальное состояние.

Обе частицы движутся вокруг общего центра масс, поэтому уровни энергии водородоподобного атома зависят от **приведённой массы**

$$m_r = \frac{m_\mu m_p}{m_\mu + m_p},$$

а не только от m_μ . При заряде ядра $Z = 1$

$$E_n = -hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \frac{1}{n^2}.$$

Основному состоянию соответствует $n = 1$; следовательно, третьему возбуждённому состоянию соответствует $n = 4$, а первому возбуждённому состоянию — $n = 2$. Для испущенного фотона

$$\frac{hc}{\lambda} = E_4 - E_2 = hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right).$$

Поскольку выражение в скобках равно $3/16$,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{16} R_{\infty} \frac{m_r}{m_e}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} m_r &= \frac{16m_e}{3R_{\infty}\lambda} \\ &= \frac{16(9.1093837 \times 10^{-31})}{3(1.09737316 \times 10^7)(2.615 \times 10^{-9})} \text{ kg} \\ &= 1.6930185 \times 10^{-28} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Выражая массу мюона из соотношения для приведённой массы, получаем

$$\frac{1}{m_{\mu}} = \frac{1}{m_r} - \frac{1}{m_p}, \quad m_{\mu} = \frac{m_r m_p}{m_p - m_r}.$$

Следовательно,

$$m_{\mu} = \frac{(1.6930185 \times 10^{-28})(1.6726219 \times 10^{-27})}{1.6726219 \times 10^{-27} - 1.6930185 \times 10^{-28}} = \boxed{1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 26: Спектр СО

ЗАДАЧА 26 Спектр СО

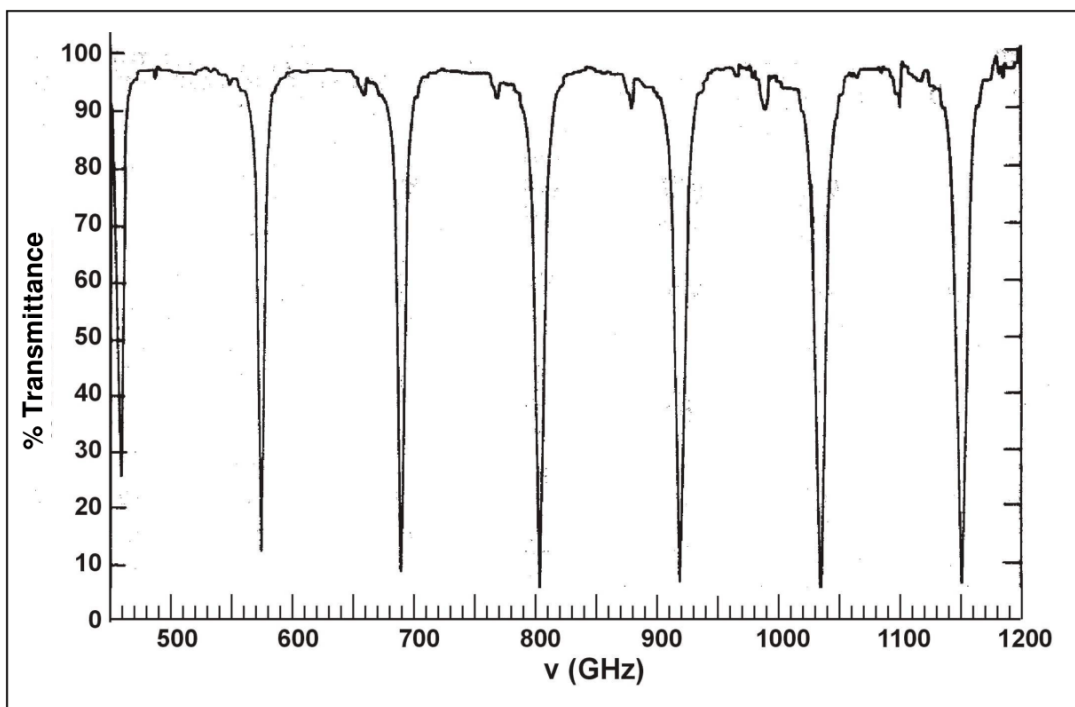
Вращательные энергетические уровни двухатомных молекул хорошо описываются формулой $E_J = B J(J+1)$, где J — вращательное квантовое число молекулы, а B — её вращательная постоянная. Постоянная B связана с приведённой массой μ и длиной связи R молекулы уравнением

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}.$$

В общем случае спектроскопические переходы наблюдаются при энергиях фотонов, равных разности энергий соответствующих состояний молекулы ($h\nu = \Delta E$). Наблюдаемые вращательные переходы происходят между соседними вращательными уровнями, поэтому $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$. Следовательно, последовательные вращательные переходы, проявляющиеся в спектре (например, в приведённом здесь), подчиняются уравнению $h(\Delta\nu) = 2B$.

По приведённому спектру определите следующие величины для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, указав соответствующие единицы измерения:

- $\Delta\nu$
- B
- R



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- a) $\Delta\nu \approx 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ Hz}$
- b) $B \approx 3.81 \times 10^{-23} \text{ J}$
- c) $R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}$

Решение

Рассматриваемая молекула — монооксид углерода, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, с изотопной записью SMILES [12C-]#[16O+].

а) Частотный интервал, $\Delta\nu$

Сильные линии поглощения проявляются как минимумы коэффициента пропускания. На спектре между минимумами вблизи 460 и 1150 GHz укладываются шесть последовательных интервалов. Таким образом,

$$\Delta\nu \approx \frac{1150 - 460}{6} \text{ GHz} = 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

б) Вращательная постоянная, B

Для перехода $J \rightarrow J + 1$

$$h\nu_J = B[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] = 2B(J + 1).$$

Поэтому интервал между соседними спектральными линиями равен

$$\Delta\nu = \nu_{J+1} - \nu_J = \frac{2B}{h}.$$

Используя стандартное значение постоянной Планка $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$, получаем

$$B = \frac{h\Delta\nu}{2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})}{2} \approx \boxed{3.81 \times 10^{-23} \text{ J}}.$$

Здесь B выражается в единицах энергии, согласно определению в условии задачи.

с) Длина связи, R

Приближённо принимая массы изотопов равными $12u$ и $16u$, получаем приведённую массу

$$\mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{12 \times 16}{12 + 16} u = 6.85714 u.$$

Используя стандартное соотношение для перевода единиц $u = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$, получаем

$$\mu \approx 1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

Выражая R из данного выражения для B , получаем

$$R = \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2 \mu B}} = \sqrt{\frac{(6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8\pi^2 (1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg})(3.80999 \times 10^{-23} \text{ J})}}.$$

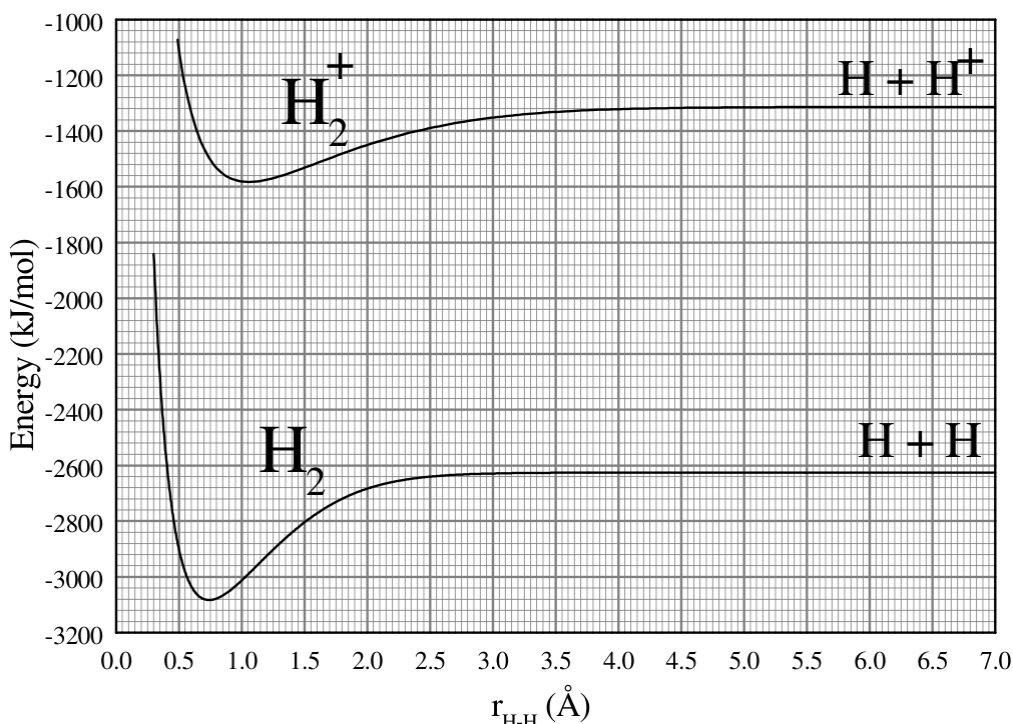
Следовательно,

$$\boxed{R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 27: Молекула водорода

Используя информацию, представленную на этом графике, дайте численные ответы с соответствующими единицами измерения на следующие вопросы:



1. Каковы равновесные длины связей в H_2 и H_2^+ ?
2. Каковы энергии связи в H_2 и H_2^+ ?
3. Какова энергия ионизации молекулы H_2 ?
4. Какова энергия ионизации атома H?
5. Если для ионизации H_2 используется электромагнитное излучение с частотой 3.9×10^{15} Hz, какова будет скорость выбитых электронов? (Пренебрегите колебательной энергией молекулы.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

1. Молекулярный водород, H_2 ([H][H]): $r_e \approx 0.75$ Å. Молекулярный катион водорода, H_2^+ ([H][H+]): $r_e \approx 1.05$ Å.
2. $D_e(H_2) \approx 460$ kJ mol⁻¹; $D_e(H_2^+) \approx 270$ kJ mol⁻¹.
3. $I(H_2) \approx 1500$ kJ mol⁻¹.
4. $I(H) \approx 1310$ kJ mol⁻¹.
5. Скорость электрона: $v \approx 4.5 \times 10^5$ m s⁻¹.

Решение

Ниже используются следующие приближённые значения энергии, считанные с графика:

Кривая	Минимальная энергия / kJ mol ⁻¹	Энергия при бесконечном расстоянии между частицами / kJ mol ⁻¹
H_2	-3080	-2620, соответствует H + H

Кривая	Минимальная энергия / kJ mol ⁻¹	Энергия при бесконечном расстоянии между частицами / kJ mol ⁻¹
H ₂ ⁺	-1580	-1310, соответствует H + H ⁺

Здесь H — атом водорода ([H]), а H⁺ — протон ([H+]). Приведённая для H₂⁺ запись SMILES задаёт связность и заряд; она не отражает одноэлектронную связь, порядок которой равен 1/2.

1. Равновесные длины связей

Равновесное межъядерное расстояние соответствует положению минимума каждой кривой потенциальной энергии: укорочение или удлинение связи относительно этого положения приводит к увеличению её энергии.

Считывая горизонтальные координаты минимумов, получаем

$$r_e(\text{H}_2) \approx 0.75 \text{ \AA}, \quad r_e(\text{H}_2^+) \approx 1.05 \text{ \AA}.$$

2. Энергии связи

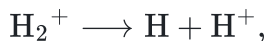
Энергия связи — это положительная энергия, необходимая для разделения молекулы в равновесной конфигурации на фрагменты, указанные на её пределе диссоциации.

Для молекулярного водорода



$$D_e(\text{H}_2) = E(\text{H} + \text{H}) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -2620 - (-3080) = 460 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Для молекулярного катиона водорода



$$D_e(\text{H}_2^+) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E_{\min}(\text{H}_2^+) \approx -1310 - (-1580) = 270 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3. Энергия ионизации молекулы водорода

Процесс ионизации имеет вид



Если молекула и молекулярный ион находятся в своих равновесных геометрических конфигурациях, а удалённый электрон покоится на бесконечности, то энергия ионизации равна разности энергий в минимумах двух кривых:

$$I(\text{H}_2) = E_{\min}(\text{H}_2^+) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -1580 - (-3080) = 1500 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. Энергия ионизации атома водорода

Ионизация атома имеет вид

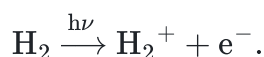


Два предела диссоциации различаются именно этим процессом: один атом водорода остаётся неизменным, а другой ионизируется. Поэтому

$$I(\text{H}) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E(\text{H} + \text{H}) \approx -1310 - (-2620) = 1310 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5. Скорость выбитых электронов

Фотоионизация происходит по схеме



Пренебрегая колебательной энергией молекулы и ничтожно малой кинетической энергией отдачи иона, из закона сохранения энергии получаем

$$h\nu = \frac{I(\text{H}_2)}{N_A} + \frac{1}{2}m_e v^2.$$

Используя стандартные значения постоянных

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

получаем энергию фотона

$$E_\gamma = (6.626 \times 10^{-34})(3.9 \times 10^{15}) = 2.584 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Энергия ионизации в расчёте на одну молекулу равна

$$E_{\text{ion}} = \frac{1500 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 2.491 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Таким образом, электрон приобретает кинетическую энергию

$$K_e = E_\gamma - E_{\text{ion}} \approx 9.3 \times 10^{-20} \text{ J},$$

а его скорость равна

$$v = \sqrt{\frac{2K_e}{m_e}} \approx \sqrt{\frac{2(9.3 \times 10^{-20})}{9.109 \times 10^{-31}}} = \boxed{4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}}.$$

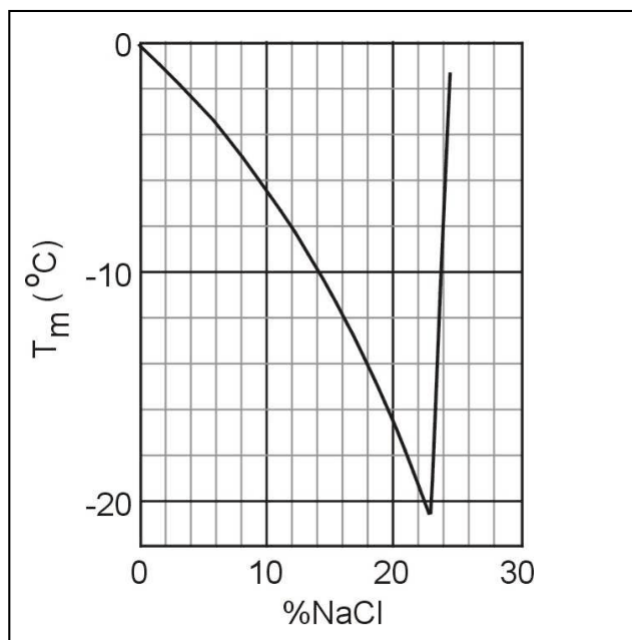
Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 28: Криоскопия

Химикам часто требуется баня для проведения процесса при температуре ниже температуры замерзания воды (0°C) и значительно выше температуры сублимации CO_2 (-78°C). В таком случае они смешивают водяной лёд, приготовленный при температуре его плавления, и NaCl . В зависимости от используемых количеств можно достичь температуры вплоть до -20°C .

Приготовим охлаждающую баню, смешав 1 кг льда при 0°C со 150 г NaCl в теплоизолированном сосуде. Обведите буквы Y или N, чтобы указать, верны ли следующие утверждения (Y) или нет (N).

- Процесс смешивания является самопроизвольным. (Y) (N)
- Изменение энтропии в процессе смешивания отрицательно. (Y) (N)
- На следующей диаграмме представлена зависимость температуры замерзания водных растворов NaCl от состава раствора (в массовых процентах). Какова температура замерзания бани согласно диаграмме?



d) Если бы вместо NaCl использовали такую же массу MgCl_2 , была бы температура замерзания выше? (Y) (N)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- a) Y.
- b) N. Энтропия теплоизолированной системы увеличивается.
- c) Приблизительно -9°C , если использовать общий состав с массовой долей NaCl, равной 13.0%.
- d) Y, в рамках обычной идеальной криоскопической модели с полной диссоциацией.

Решение

a) Вода, H_2O (o), первоначально находится в виде твёрдого льда при температуре его плавления. Растворённая соль понижает химический потенциал жидкой воды, делая плавление льда с переходом воды в раствор соли термодинамически выгодным. Поэтому растворение соли и плавление льда протекают самопроизвольно.

При плавлении поглощается энергия. Поскольку сосуд теплоизолирован, эта энергия поступает из самой бани, в результате чего её температура понижается.

b) Для всей теплоизолированной системы перенос энтропии за счёт теплообмена с окружающей средой отсутствует. Следовательно,

$$\Delta S_{\text{system}} = S_{\text{generated}} > 0$$

для этого самопроизвольного необратимого процесса.

Увеличение энтропии, связанное со смешиванием и плавлением, превышает уменьшение энтропии, связанное с охлаждением. Таким образом, утверждение об отрицательном изменении энтропии **неверно**.

с) Если принять, что указанные количества определяют состав полученного раствора, то массовая доля соли в процентах составляет

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} \times 100\% = \frac{150 \text{ g}}{150 \text{ g} + 1000 \text{ g}} \times 100\% = 13.0\%.$$

При значении 13.0% на горизонтальной оси нисходящая ветвь графика даёт приблизительно

$$T_f \approx -9^\circ \text{C}.$$

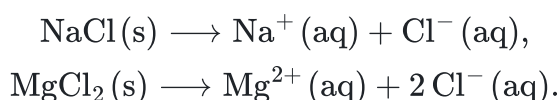
Это температура замерзания, соответствующая указанному **общему составу раствора**.

d) Понижение температуры замерзания зависит от числа растворённых частиц на единицу массы растворителя:

$$\Delta T_f = i K_f b,$$

где i — изотонический коэффициент Вант-Гоффа, а b — моляльность, рассчитанная по формульным единицам.

Уравнения идеальной диссоциации имеют вид



Таким образом, $i = 2$ для хлорида натрия и $i = 3$ для хлорида магния. Растворёнными частицами являются ион натрия ($[\text{Na}^+]$), ион магния ($[\text{Mg}^{2+}]$) и хлорид-ион ($[\text{Cl}^-]$); эти записи SMILES не отражают их гидратные оболочки.

Используя стандартные приближённые значения молярных масс

$$M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{MgCl}_2) = 95.21 \text{ g mol}^{-1},$$

получаем следующие количества вещества растворённых частиц, образующихся из 150 г соли:

$$\begin{aligned} n_{\text{particles}}(\text{NaCl}) &= 2 \frac{150 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 5.13 \text{ mol}, \\ n_{\text{particles}}(\text{MgCl}_2) &= 3 \frac{150 \text{ g}}{95.21 \text{ g mol}^{-1}} = 4.73 \text{ mol}. \end{aligned}$$

При одинаковых массах растворителя

$$\frac{\Delta T_f(\text{MgCl}_2)}{\Delta T_f(\text{NaCl})} = \frac{4.73}{5.13} \approx 0.921.$$

Следовательно, такая же масса хлорида магния даёт меньше растворённых частиц и меньшее понижение температуры замерзания. Температура замерзания его раствора **выше**, поэтому ответ — **Y**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 29: Бассейн

Очень большой плавательный бассейн, заполненный водой при температуре 20 °C, нагревают с помощью резистора с тепловой мощностью 500 Вт в течение 20 минут. Считая, что вода в бассейне не контактирует ни с чем, кроме резистора, определите:

a) Количество теплоты, переданное воде.

b) Является ли изменение энтропии резистора положительным, отрицательным или равным нулю?

(i) $\Delta S_{\text{res}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{res}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{res}} < 0$ ()

c) Является ли изменение энтропии воды положительным, отрицательным или равным нулю?

i) $\Delta S_{\text{pool}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{pool}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{pool}} < 0$ ()

d) Является ли изменение энтропии системы положительным, отрицательным или равным нулю?

(i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$ ()

(ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ()

(iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ()

e) Является ли процесс обратимым? (Y) (N)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **a)** $Q_{\text{water}} = 6.0 \times 10^5 \text{ J} = 6.0 \times 10^2 \text{ kJ}$.
- **b)** Выберите **(ii)**: $\Delta S_{\text{res}} = 0$, предполагая стационарный режим работы.
- **c)** Выберите **(i)**: $\Delta S_{\text{pool}} > 0$.
- **d)** Выберите **(i)**: $\Delta S_{\text{total}} > 0$.
- **e)** Выберите **N**: процесс необратим.

Решение

a) Переданное количество теплоты равно произведению тепловой мощности на время работы:

$$t = 20 \times 60 = 1200 \text{ s},$$

$$Q_{\text{water}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(1200 \text{ s}) = \boxed{6.0 \times 10^5 \text{ J}}.$$

b) В предполагаемой модели стационарной работы над резистором непрерывно совершается электрическая работа, а полученная энергия передаётся воде в виде теплоты. Его температура и термодинамическое состояние остаются постоянными. Поскольку энтропия является функцией состояния,

$$\Delta S_{\text{res}} = 0.$$

Это не означает, что внутри резистора не происходит производства энтропии. При джоулевом нагреве производится энтропия, которая непрерывно передаётся воде вместе с теплотой; в резисторе энтропия не накапливается.

c) Вода получает теплоту, и её энтропия увеличивается. Поскольку бассейн очень большой, изменение его температуры пренебрежимо мало, поэтому его можно приближённо рассматривать как тепловой резервуар с температурой

$$T_{\text{pool}} = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

Вычисление изменения энтропии по обратимому пути передачи теплоты между теми же состояниями даёт

$$\Delta S_{\text{pool}} \approx \frac{Q_{\text{water}}}{T_{\text{pool}}} = \frac{6.0 \times 10^5 \text{ J}}{293.15 \text{ K}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} > 0.$$

Таким образом,

$$\Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

Небольшое фактическое повышение температуры изменило бы приближённое численное значение, но не положительный знак.

d) Рассматривая систему, состоящую из резистора и бассейна, получаем

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{pool}} = 0 + \Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

Следовательно,

$$\Delta S_{\text{total}} > 0.$$

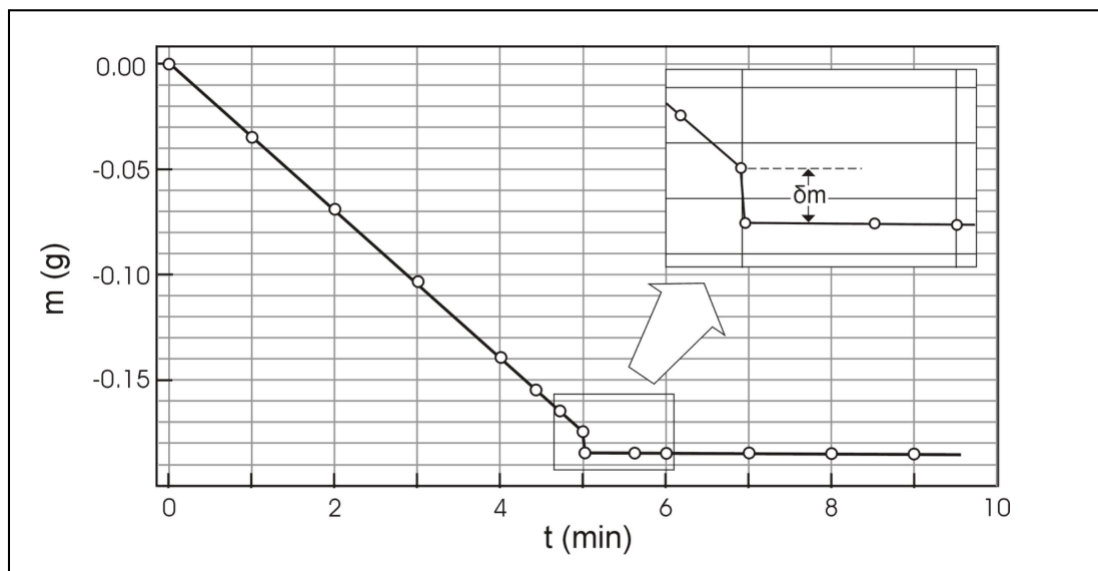
Электрическая работа подводит энергию без переноса энтропии. Увеличение суммарной энтропии обусловлено необратимой диссипацией.

e) В обратимом процессе энтропия не производится. Здесь электрическая энергия рассеивается при джоулевом нагреве, что приводит к положительному изменению суммарной энтропии. Следовательно, процесс **необратим**, и необходимо выбрать **N**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 30: Скорость молекул газа

Описанный здесь эксперимент позволяет простым способом определить среднюю скорость u молекул в газовой фазе летучей жидкости. Широкий неглубокий сосуд (чашку Петри), наполовину заполненный этанолом, помещают на электронные весы, рядом с ним кладут крышку и в момент времени $t = 0$ обнуляют показания весов. Показания весов регистрируют, как показано на графике.



В момент $t = 5$ мин чашку накрывают крышкой. Жидкость больше не испаряется, однако молекулы, оказавшиеся под крышкой, давят на неё, вследствие чего показания весов уменьшаются на δm . Следовательно, сила, действующая на крышку, равна $f = \delta m g$. Эта сила также равна скорости изменения импульса испаряющихся молекул, т. е. $f = \frac{1}{2} u \, dm/dt$. Используя приведённые данные, определите среднюю скорость молекул этанола при 290 K. Примите $g = 9.8 \, \text{m s}^{-2}$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **30.** Средняя скорость молекул этанола при 290 K составляет приблизительно

$$u = 3.4 \times 10^2 \, \text{m s}^{-1}.$$

Решение

30. Этанол, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, имеет SMILES `CCO`.

Наклон прямолинейного участка графика до закрытия чашки крышкой позволяет определить скорость испарения. Показания весов уменьшаются с 0.000 g до приблизительно $-0.175 \, \text{g}$ за 5.0 min. Принимая скорость потери массы положительной, получаем

$$\dot{m}_{\text{evap}} = \frac{0.175 \, \text{g}}{5.0 \, \text{min}} = 0.035 \, \text{g min}^{-1} = \frac{0.035 \times 10^{-3}}{60} \, \text{kg s}^{-1} = 5.83 \times 10^{-7} \, \text{kg s}^{-1}.$$

При закрытии чашки крышкой показания весов падают с приблизительно $-0.175 \, \text{g}$ до $-0.185 \, \text{g}$. Таким образом,

$$\delta m = (-0.175) - (-0.185) = 0.010 \, \text{g} = 1.0 \times 10^{-5} \, \text{kg}.$$

Используя приведённое в условии соотношение для силы, получаем

$$f = \delta m g = (1.0 \times 10^{-5} \, \text{kg})(9.8 \, \text{m s}^{-2}) = 9.8 \times 10^{-5} \, \text{N}.$$

Приравнявая эту силу к указанной скорости передачи импульса, получаем

$$\delta m g = \frac{1}{2} u \dot{m}_{\text{evap}},$$

откуда

$$u = \frac{2\delta m g}{\dot{m}_{\text{evap}}} = \frac{2(9.8 \times 10^{-5} \text{ N})}{5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}} = 3.36 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

С точностью, соответствующей данным, полученным из графика, средняя скорость молекул при 290 К составляет

$$u \approx 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 31: Идентификация сложного эфира

РАЗДЕЛ С: Органическая химия

ЗАДАЧА 31 Идентификация сложного эфира

2.81 г оптически активного диэфира **A**, содержащего только С, Н и О, омыли 30.00 см³ 1.00 М раствора NaOH. После омыления для титрования только неизрасходованного NaOH в растворе потребовалось 6.00 см³ 1.00 М раствора HCl. Продуктами омыления были оптически неактивная дикарбоновая кислота **B**, MeOH и оптически активный спирт **C**. Спирт **C** реагировал с I₂/NaOH с образованием жёлтого осадка и C₆H₅COONa. Дикарбоновая кислота **B** реагировала с Br₂ в CCl₄ с образованием единственного оптически неактивного продукта (соединения **D**). При озоноллизе **B** образовывался только один продукт.

- Определите молекулярную массу соединения **A**.
- Приведите структурные формулы **A**, **B** и **C** без указания стереохимии.
- Приведите возможные стереохимические формулы (с жирными и штриховыми связями) для **C**.
- Приведите стереохимическую формулу **D**, используя проекцию Фишера.
- Приведите стереохимическую формулу **B**.

Диэфир **A** также реагировал с Br₂ в CCl₄ и превращался в смесь двух соединений (**E**, **F**), оба из которых были оптически активны.

- Приведите все возможные стереохимические формулы **E** и **F**, используя проекции Фишера. На всех формулах обозначьте конфигурацию каждого стереогенного центра как *R* или *S*.

Если для омыления соединения **A** использовать Na¹⁸OH, будет ли изотоп кислорода включаться в продукты **B** и **C** (в один из них или в оба)?

- Отметьте правильный ответ:
- Только **B** ()

ii) Только **C** ()

iii) И **B**, и **C** ()

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **a)** $M_r(\mathbf{A}) = 234$, что соответствует молярной массе 234 g mol^{-1} .
- **b)** Структуры без указания стереохимии:
 - **A:** метил-1-фенилэтилбут-2-ендиоат, CC(=O)C=CC(=O)OC(C)c1ccccc1.
 - **B:** бут-2-ендиовая кислота, O=C(O)C=CC(=O)O.
 - **C:** 1-фенилэтанол, CC(O)c1ccccc1.
- **c)** Возможны **(R)-1-фенилэтанол**, C[C@H](O)c1ccccc1, и **(S)-1-фенилэтанол**, C[C@@H](O)c1ccccc1. Описания их формул с клиновидными и штриховыми связями приведены ниже.
- **d)** **D** — это **мезо-(2R,3S)-2,3-дибромбутандиовая кислота**, O=C(O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O. В её проекции Фишера оба атома брома находятся с одной стороны.
- **e)** **B** — это **фумаровая кислота, (E)-бут-2-ендиовая кислота**, O=C(O)/C=C/C(=O)O: карбоксильные группы находятся в транс-положении.
- **f)** Если нумеровать бутандиоатную цепь со стороны метилэфирной группы и обозначить исходный стереоцентр спирта как $1'$, то четыре возможные конфигурации имеют вид
$$(2R, 3S, 1'R), \quad (2S, 3R, 1'R), \quad (2R, 3S, 1'S), \quad (2S, 3R, 1'S).$$
При любой фиксированной конфигурации центра $1'$ два соответствующих продукта являются диастереомерами. Их полные названия, SMILES и расположение групп в проекциях Фишера приведены ниже.
- **g)** i) Только B.

Решение

а) Молекулярная масса A

Обратное титрование позволяет определить количество оставшегося гидроксида натрия:



Здесь гидроксид натрия — $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, хлороводород — Cl , хлорид натрия — $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, а вода — O .

Исходное и оставшееся количества вещества основания равны

$$n_{\text{initial}}(\text{NaOH}) = (30.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.0300 \text{ mol},$$

$$n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) = (6.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.00600 \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$n_{\text{consumed}}(\text{NaOH}) = 0.0240 \text{ mol}.$$

На каждую молекулу диэфира расходуются два эквивалента гидроксида:

$$n(\mathbf{A}) = \frac{0.0240}{2} = 0.0120 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$M(\mathbf{A}) = \frac{2.81 \text{ g}}{0.0120 \text{ mol}} = 234 \text{ g mol}^{-1}.$$

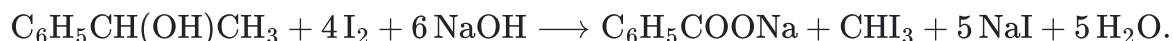
б) Структурные формулы А, В и С

Жёлтый осадок — это **йодоформ**, $\text{I}(\text{I})\text{I}$. Оптически активный спирт, вступающий в йодоформную реакцию, содержит фрагмент $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—R}$. Образование **бензоата натрия**, $[\text{Na}^+][\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$, указывает на то, что другой заместитель — фенил.

Следовательно, **С — это 1-фенилэтанол**:



Уравнение его йодоформной реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



SMILES йода — II ; SMILES йодида натрия — $[\text{Na}^+][\text{I}^-]$.

Другой спирт — **метанол**, CO . При образовании диэфира из дикарбоновой кислоты и двух спиртов отщепляются две молекулы воды, поэтому

$$M(\mathbf{A}) = M(\mathbf{B}) + M(\text{CH}_3\text{OH}) + M(\mathbf{C}) - 2M(\text{H}_2\text{O}).$$

Используя номинальные формульные массы, получаем

$$M(\mathbf{B}) \approx 234 + 2(18) - 32 - 122 = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Дикарбоновая кислота с такой массой, содержащая только углерод, водород и кислород, имеет молекулярную формулу $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Её степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 4}{2} = 3.$$

Две единицы обусловлены карбонильными группами карбоксильных групп; третья соответствует алкеновой связи, реагирующей с бромом. Образование только одного органического продукта при озонлизе указывает на эквивалентность двух половин алкена:



Например, при обычном озонлизе с восстановительной обработкой образуются две молекулы **глиоксиловой кислоты (2-оксоэтановой кислоты)**, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



В этом уравнении с расставленными коэффициентами в качестве реагента для восстановительной обработки используется диметилсульфид. Озон — $[\text{O}^-][\text{O}^+]=\text{O}$, диметилсульфид — CSC , а диметилсульфоксид — $\text{CS}(\text{C})=\text{O}$. Способ обработки продуктов озонлиза в условии не указан.

Соединение **B**, метанол и **C** при взаимодействии дают



Его молекулярная формула — $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$, что согласуется с измеренной молярной массой:

$$13(12) + 14(1) + 4(16) = 234.$$

Уравнение омыления с расставленными коэффициентами имеет вид



В щелочной среде фактически образуется **бут-2-ендионат динатрия**, $[\text{Na}^+][\text{Na}^+]$.

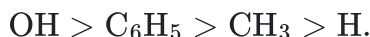
$[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{C}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Дикарбоновую кислоту **B** получают при последующем подкислении:



Это подкисление является отдельной операцией по отношению к указанному в условии обратному титрованию, при котором определяется только неизрасходованный гидроксид.

с) Возможные стереохимические формулы **C**

Атом углерода, несущий гидроксильную группу спирта, связан с четырьмя различными группами. Их приоритеты по правилам CIP имеют следующий порядок:



Таким образом, **C** может иметь конфигурацию *R* или *S*; приведённые данные не позволяют выбрать одну из них.

Для точного изображения формул с клиновидными и штриховыми связями поместите стереогенный атом углерода в центре, фенил — слева вверху, а метил — справа вверху, соединив обе группы с центральным атомом обычными связями в плоскости рисунка:

- **(R)-1-фенилэтанол**: поместите **ОН** слева внизу на **сплошном клине, направленном к наблюдателю**, а **Н** — справа внизу на **штриховом клине, направленном от наблюдателя**.
- **(S)-1-фенилэтанол**: сохраните эти положения, но поменяйте типы клиньев: **ОН** находится на штриховом клине, направленном от наблюдателя, а **Н** — на сплошном клине, направленном к наблюдателю.

Это два энантиомера, стереохимические SMILES которых приведены в разделе «Ответы».

d) Проекция Фишера для **D**

При бромировании два атома брома присоединяются по двойной связи:



Бром — BrBr ; растворитель, тетрахлорметан, — $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Присоединение протекает как **анти-присоединение**. Поэтому единственный оптически неактивный стереоизомер — **мезо-2,3-дибромбутандиовая кислота**.

Её проекцию Фишера можно описать следующим образом:

- Расположите цепь из четырёх атомов углерода вертикально, с группами **COOH** вверху и внизу.
- У каждого из двух стереогенных атомов углерода поместите **Br** **слева**, а **Н** — **справа**.
- Горизонтальные связи направлены к наблюдателю; вертикальные — от наблюдателя.

При нумерации сверху получаем **C2 R** и **C3 S**. У каждого центра приоритеты имеют следующий порядок:

Br > соседний атом углерода, несущий бром > карбоксильный атом углерода > H.

Внутренняя симметрия делает эту молекулу ахиральной, несмотря на наличие двух стереогенных центров.

е) Стереохимическая формула В

Анти-присоединение к **транс**-алкену приводит к мезо-дибромиду, установленному в пункте (d). Следовательно,

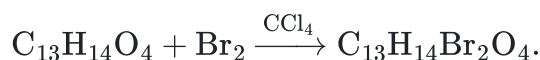
В = фумаровая кислота, (*E*)-бут-2-ендиовая кислота.

Чтобы изобразить её формулу, расположите двойную связь горизонтально. Поместите COOH над левым атомом углерода двойной связи и под правым; два атома водорода поместите в оставшиеся положения.

Таким образом, две карбоксильные группы находятся по разные стороны двойной связи. Её стереохимический SMILES — O=C(O)/C=C/C(=O)O.

ф) Все возможные стереохимические формулы Е и F

При омылении конфигурация двойной связи сохраняется, поэтому **A** — смешанный эфир фумаровой кислоты. Молекулярное уравнение его бромирования с расставленными коэффициентами имеет вид



Анти-присоединение приводит к конфигурациям (*2R, 3S*) или (*2S, 3R*) двух новых стереогенных центров. Исходный стереоцентр 1-фенилэтильной группы сохраняет свою конфигурацию.

Пронумеруем бутандиоатную цепь со стороны **метилэфирной группы** и обозначим исходный стереоцентр спирта как **C1'**. Приведённые ниже обозначения продуктов выбраны произвольно.

Продукт	Полное название	Стереохимический SMILES
E_R	Метил-[(1R)-1-фенилэтил]-(2R,3S)-2,3-дибромбутандиоат	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
F_R	Метил-[(1R)-1-фенилэтил]-(2S,3R)-2,3-дибромбутандиоат	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
E_S	Метил-[(1S)-1-фенилэтил]-(2R,3S)-2,3-дибромбутандиоат	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>
F_S	Метил-[(1S)-1-фенилэтил]-(2S,3R)-2,3-дибромбутандиоат	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>

Для всех четырёх **проекций Фишера** используйте следующую последовательность соединённых между собой групп и атомов, расположенных вертикально сверху вниз:



Здесь Ph обозначает фенильную группу, C_6H_5 . Дополните горизонтальные связи в соответствии с этой таблицей; в каждой ячейке указаны группы **слева / справа**, а затем конфигурация центра.

Продукт	У C2	У C3	У C1'
E_R	Br/H, R	Br/H, S	Ph/H, R
F_R	H/Br, S	H/Br, R	Ph/H, R
E_S	Br/H, R	Br/H, S	H/Ph, S
F_S	H/Br, S	H/Br, R	H/Ph, S

Как обычно, горизонтальные связи в проекциях Фишера направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него.

Для энантиомера **A** с конфигурацией $1'R$ продуктами являются E_R и F_R ; для $1'S$ — E_S и F_S . Каждая пара состоит из диастереомеров. При сопоставлении двух пар E_R/F_S и F_R/E_S представляют собой пары энантиомеров.

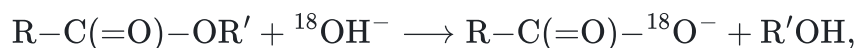
g) Включение кислорода-18

Правильный вариант ответа:

i) Только B.

Омыление протекает по механизму нуклеофильного замещения у ацильного атома углерода. Гидроксид-ион атакует карбонильный атом углерода сложного эфира; при распаде тетраэдрического интермедиата разрывается связь между ацильным атомом углерода и исходным атомом кислорода алкоксигруппы. Этот исходный атом кислорода остаётся в составе спирта.

Для каждой из двух сложноэфирных групп распределение изотопа описывается следующим образом:



где R и R' обозначают соответствующие органические группы.

Таким образом, гидроксид натрия, меченный кислородом-18, $[Na^+] \cdot [{}^{18}OH^-]$, вводит кислород-18 в карбоксилатные группы **B**. **Фумарат динатрия с одной меткой в каждой карбоксилатной группе** можно представить следующим образом:

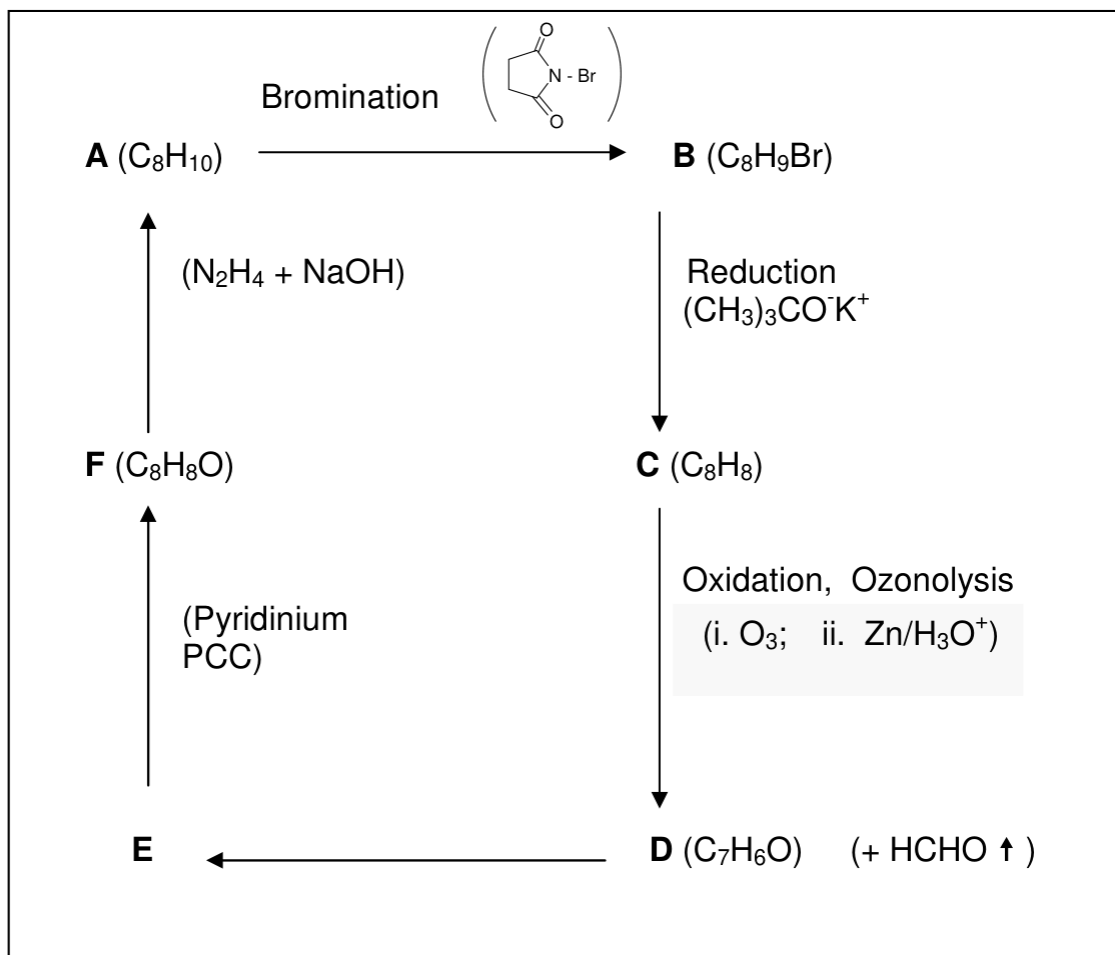


При подкислении метки сохраняются в **B**. Спирт **C** сохраняет исходный атом кислорода сложноэфирной группы и по этому механизму не включает изотоп.

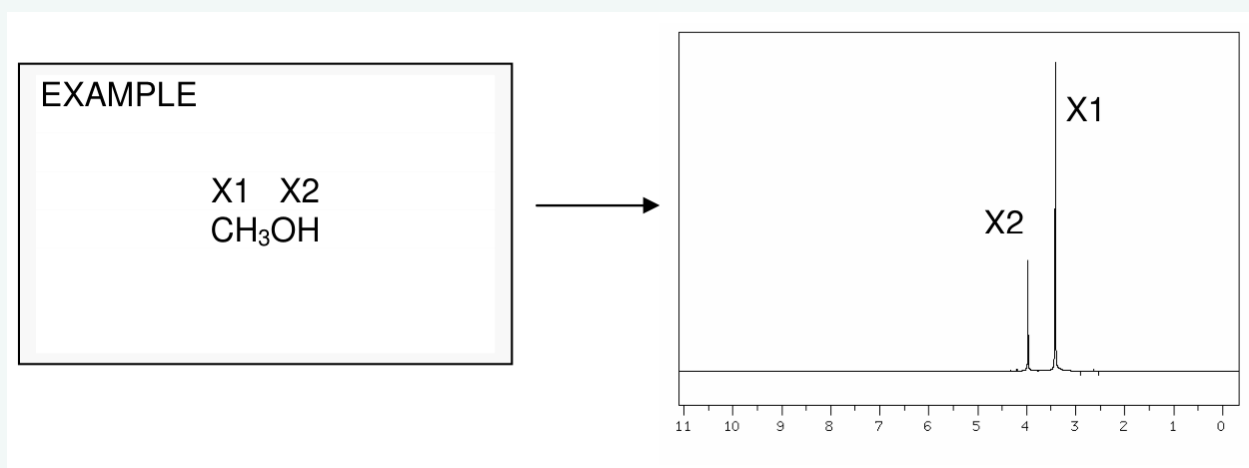
Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

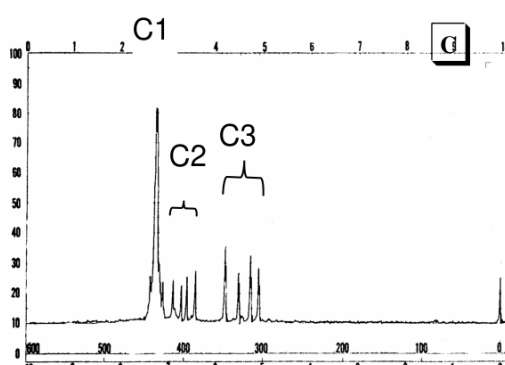
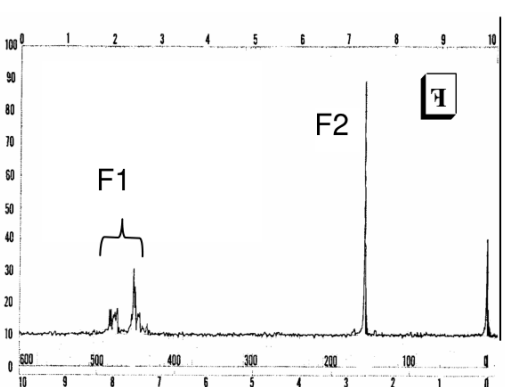
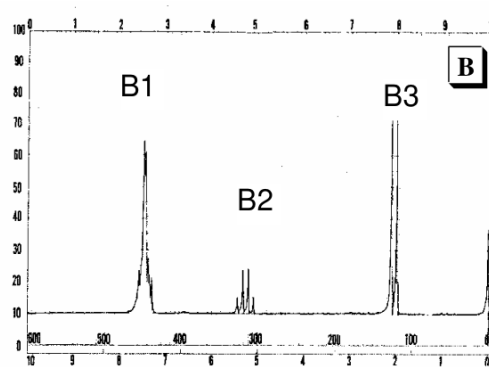
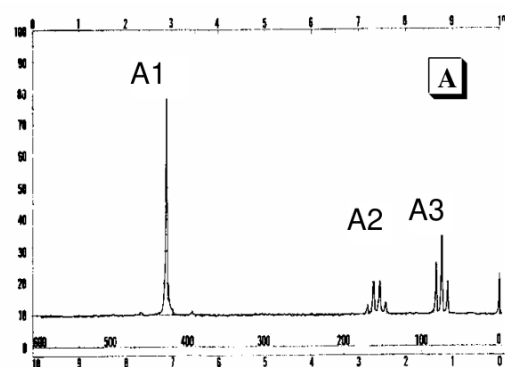
Задача 32: Головоломка по ЯМР

Органическое соединение **A** (C_8H_{10}) вступает в следующую цепочку реакций:

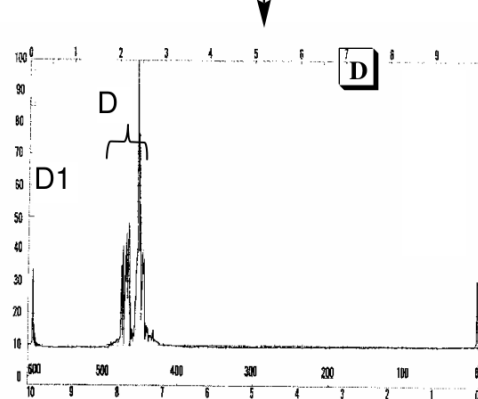
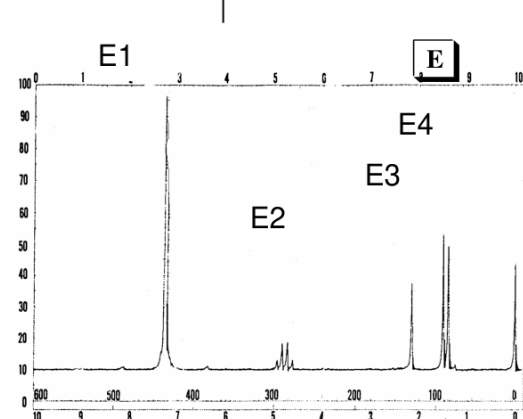


На основании приведённых спектров ^1H -ЯМР изобразите структуры соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F** и соотнесите группы атомов водорода каждого соединения с соответствующими пиками ^1H -ЯМР, как показано в примере.





Integration 5 : 1 : 2



Общие замечания: Спектры ЯМР записаны в CDCl_3 на спектрометре Perkin Elmer с рабочей частотой 60 МГц. В обычных условиях (при воздействии воздуха, света и водяного пара) в растворах в CDCl_3 могут образовываться кислые примеси, катализирующие быстрый обмен некоторых протонов.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В представленном условии нет пронумерованных подпунктов и не указано количество баллов. Ниже сохранены обозначения соединений.

- **A — Этилбензол**, $C_6H_5CH_2CH_3$, SMILES CCc1ccccc1. **A1**: пять ароматических H; **A2**: бензильная группа CH_2 , 2 H; **A3**: концевая группа CH_3 , 3 H.
- **B — (1-Бромэтил)бензол**, $C_6H_5CH(Br)CH_3$, ожидается в виде рацемата. SMILES энантиомеров: C[C@H](Br)c1ccccc1 и C[C@@H](Br)c1ccccc1. **B1**: пять ароматических H; **B2**: $CHBr$, 1 H; **B3**: CH_3 , 3 H.
- **C — Стирол (этиленбензол)**, $C_6H_5CH=CH_2$, SMILES C=Cc1ccccc1. **C1**: пять ароматических H; **C2**: винильная группа CH , соседняя с кольцом, 1 H; **C3**: два неэквивалентных концевых винильных H, всего 2 H.
- **D — Бензальдегид**, C_6H_5CHO , SMILES O=Cc1ccccc1. **D1**: альдегидный H, 1 H; **D2** (скобка, охватывающая ароматические сигналы и обозначенная на скане «D»): пять ароматических H.
- **E — 1-Фенилэтанол**, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, молекулярная формула $C_8H_{10}O$, ожидается в виде рацемата. SMILES энантиомеров: C[C@H](O)c1ccccc1 и C[C@@H](O)c1ccccc1. **E1**: пять ароматических H; **E2**: $CH(OH)$, 1 H; **E3**: гидроксильный H, 1 H; **E4**: CH_3 , 3 H.
- **F — Ацетофенон (1-фенилэтан-1-он)**, $C_6H_5COCH_3$, SMILES CC(=O)c1ccccc1. **F1**: пять ароматических H; **F2**: группа CH_3 , соседняя с карбонильной группой, 3 H.

Решение

Приведённые ниже химические сдвиги приблизительно определены по представленным спектрам и выражены в м. д. Каждая совокупность ароматических сигналов с интегральной интенсивностью, соответствующей пяти протонам, включает орто-, мета- и пара-протоны монозамещённого бензольного кольца; присвоение им одного обозначения не означает, что все пять химически эквивалентны.

A — Идентификация исходного углеводорода

Для C_8H_{10} степень ненасыщенности равна

$$DBE = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

Это согласуется с наличием бензольного кольца. Спектр позволяет установить, что оставшиеся два атома углерода входят в этильную группу:

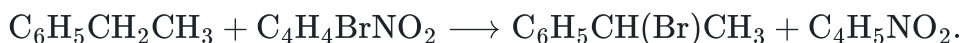
Обозначение	Приблизительный δ / м. д.	Отнесение	Мультиплетность
A1	7.2	Пять ароматических H	Совокупность ароматических сигналов
A2	2.6	Бензильная группа CH_2 , 2 H	Квартет

Обозначение	Приблизительный δ / м. д.	Отнесение	Мультиплетность
A3	1.3	Концевая группа CH_3 , 3 Н	Триплет

Сигнал метиленовых протонов расщепляется тремя соседними метильными протонами, а сигнал метильных протонов — двумя метиленовыми протонами. Следовательно, **A — этилбензол**.

В — Бромирование в бензильном положении

Изображённый реагент — **N-бромсукцинимид**, SMILES O=C1CCC(=O)N1Br. Он замещает бензильный атом водорода бромом с образованием **(1-бромэтил)бензола**. Уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Другой продукт — **сукцинимид**, SMILES O=C1CCC(=O)N1.

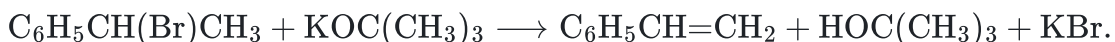
Обозначение	Приблизительный δ / м. д.	Отнесение	Мультиплетность
B1	7.2–7.6	Пять ароматических Н	Мультиплет
B2	5.2	CHBr , 1 Н	Квартет
B3	2.0	CH_3 , 3 Н	Дублет

Замещение бензильного Н электроотрицательным бромом существенно сдвигает сигнал оставшегося метиленового Н в слабое поле. Сигнал метиленового протона расщепляется тремя метильными Н, а сигнал метильной группы — одним метиновым Н.

Образуется стереогенный центр. В ахиральных условиях радикального бромирования ожидается рацемический продукт; два энантиомера имеют одинаковые спектры в указанном ахиральном растворителе.

С — Элиминирование с образованием стирола

Трет-бутоксид калия, SMILES CC(C)(C)[O-].[K+], отщепляет атом водорода от метильной группы, одновременно с чем бромид отщепляется от соседнего атома углерода. Это дегидробромирование по механизму E2:



Побочные продукты — **трет-бутанол**, SMILES CC(C)(C)O, и **бромид калия**, SMILES [K+].[Br-].

Таким образом, стрелка с надписью «Восстановление» на схеме соответствует **элиминированию**. Продукт — **стирол**.

Обозначение	Приблизительный δ / м. д.	Отнесение	Мультиплетность
C1	7.2–7.5	Пять ароматических Н	Мультиплет
C2	6.7	Винильная группа CH , соседняя с кольцом, 1 Н	Приблизительно дублет дублетов
C3	5.2 и 5.7	Концевая группа CH_2 , по 1 Н в каждом положении	Две группы сигналов, каждая приблизительно представляет собой дублет дублетов

Это даёт указанное соотношение интегральных интенсивностей:

$$C1 : C2 : C3 = 5 : 1 : 2.$$

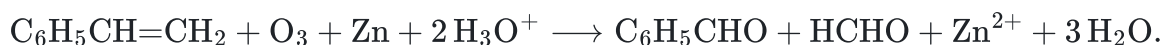
Два концевых алкеновых атома водорода неэквивалентны: один находится в цис-положении, а другой — в транс-положении относительно винильного атома водорода, соседнего с кольцом. Поэтому они имеют разные химические сдвиги и разные константы вицинального спин-спинового взаимодействия. C2 взаимодействует с каждым из них по отдельности.

D — Восстановительный озонлиз

Расщепление двойной связи боковой цепи приводит к образованию одного карбонильного соединения из каждого алкенового атома углерода:

- Из атома углерода, соседнего с кольцом, образуется **бензальдегид, D**.
- Из концевого атома углерода образуется **метаналь (формальдегид)**, SMILES C=O.

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами, учитывающее обработку цинком в кислой среде:



Восстановительная обработка сохраняет альдегидные продукты.

Обозначение	Приблизительный δ / м. д.	Отнесение	Мультиплетность
D1	10	Альдегидная группа CHO, 1 H	Приблизительно синглет
D2, напечатано «D»	7.4–8.0	Пять ароматических H	Мультиплеты

Характерный альдегидный сигнал и формула C_7H_6O позволяют установить, что **D — бензальдегид**.

E — Присоединение метильной группы к альдегиду

Спектр E содержит метильный дублет, метиновый квартет и сигнал обменивающегося гидроксильного протона. Вместе с пятью ароматическими атомами водорода эти признаки позволяют идентифицировать **1-фенилэтанол**.

Его получают из D присоединением **метилмагнийбромид**, SMILES C[Mg]Br, с последующей обработкой в кислой среде:



Метильная группа образует связь с карбонильным атомом углерода альдегида, а атом кислорода образовавшегося спирта протонируется при последующей обработке. Присоединение с обеих сторон плоской карбонильной группы в ахиральных условиях даёт два энантиомера в равных количествах.

Обозначение	Приблизительный δ / м. д.	Отнесение	Мультиплетность
E1	7.3	Пять ароматических H	Совокупность ароматических сигналов

Обозначение	Приблизительный δ / м. д.	Отнесение	Мультиплетность
E2	4.8	CH(OH), 1 H	Квартет
E3	2.2	Гидроксильный H, 1 H	Синглет обменивающегося протона
E4	1.5	CH ₃ , 3 H	Дублет

Метиновый протон взаимодействует с тремя метильными протонами, а метильные протоны — с метиновым протоном. Упомянутый в условии катализируемый кислотой обмен объясняет, почему гидроксильный протон не вызывает разрешённого дополнительного расщепления. Его химический сдвиг и ширина линии зависят от условий обмена.

F — Окисление спирта и замыкание цикла реакций

Хлорохромат пиридиния (PCC), SMILES c1cc[nH+]cc1.[O-][Cr](=O)(=O)Cl, окисляет вторичный спирт E до кетона **ацетофенона**, F.

Если обозначить через [O] один эквивалент атома кислорода, предоставляемый окислителем, то уравнение органического превращения с расставленными коэффициентами имеет вид



Обозначение	Приблизительный δ / м. д.	Отнесение	Мультиплетность
F1	7.4–8.0	Пять ароматических H	Мультиплеты
F2	2.6	COCH ₃ , 3 H	Синглет

У метильной группы нет соседнего атома углерода, несущего протоны, поэтому её сигнал представляет собой синглет. Его положение в слабом поле согласуется с присоединением к карбонильной группе. Сигналы метинового и гидроксильного протонов E исчезают.

Наконец, **гидразин**, SMILES NN, в присутствии **гидроксида натрия**, SMILES [Na+].[OH-], при нагревании осуществляет восстановление по Вольфу—Кишнеру:



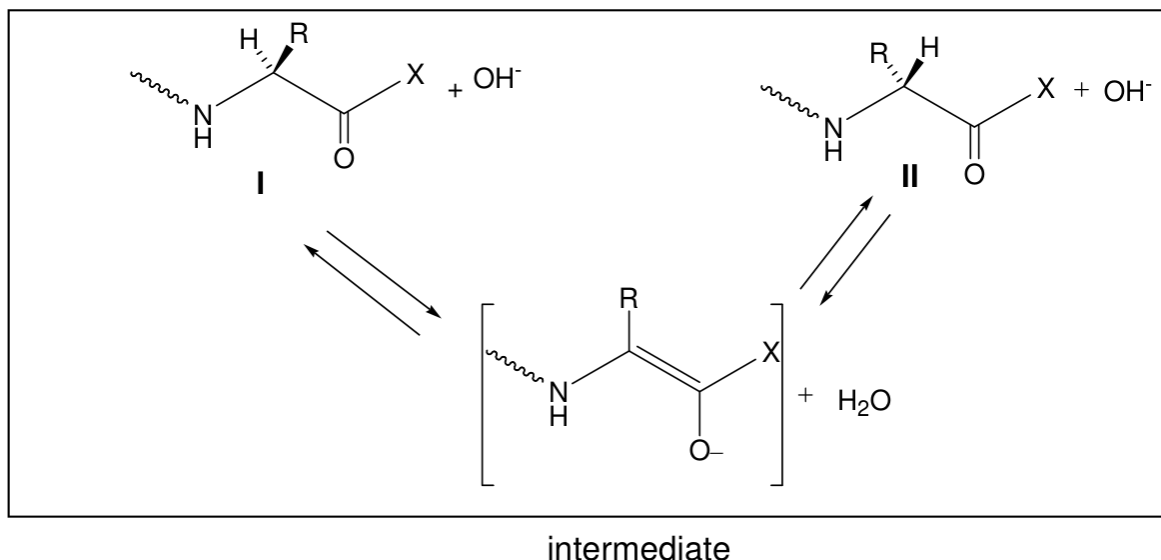
Карбонильная группа превращается в метиленовую, и вновь образуется **этилбензол**, A. Побочные продукты — **молекулярный азот**, SMILES N#N, и **вода**, SMILES O.

Для полноты перечислим остальные частицы в уравнениях последующей обработки с расставленными коэффициентами: **озон** O=[O+][O-], **цинк** [Zn], **ион гидроксония** [OH3+], **ион цинка(II)** [Zn+2], **ион магния(II)** [Mg+2] и **бромид-ион** [Br-].

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

Задача 33: Пептиды

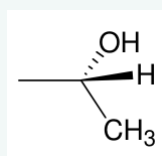
Рацемизация α -аминокислот и пептидов может протекать по механизму α -енолизации, причём как нагревание, так и присутствие сильных оснований значительно ускоряют этот процесс:



1. Изобразите стереохимические формулы I и II (с жирными и штриховыми связями) аминокислотных компонентов смеси, достигшей равновесия в результате описанного выше механизма α -енолизации для каждой из следующих гидроксикаминокислот **A** и **B**:

A: серин ($R = -CH_2OH$)

B: (2*S*, 3*R*)-треонин ($R =$

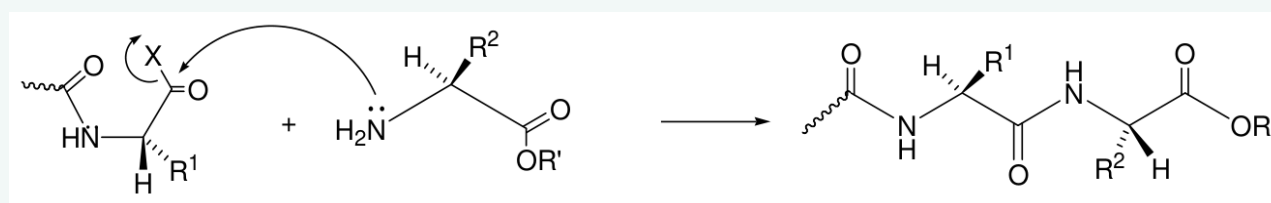


)

2. Отметьте клетку, соответствующую правильному определению отношения между изображёнными вами структурами в каждом из приведённых выше случаев A и B.

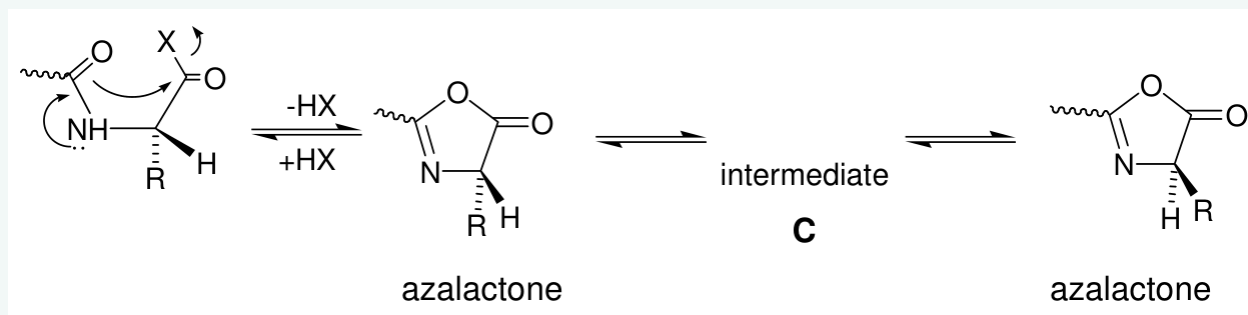
	энантиомеры	диастереомеры
A _{I,II}	☐	☐
B _{I,II}	☐	☐

При синтезе пептидов для образования новой пептидной связи необходимо активировать карбоксильную группу, то есть она должна содержать хорошую уходящую группу, как показано на приведённой ниже упрощённой схеме:



Именно на этой стадии синтеза может реализоваться второй механизм рацемизации; карбонильный кислород амидной группы находится на расстоянии пяти атомов от активированной карбоксильной группы и может внутримолекулярно атаковать её с

образованием пятичленного циклического промежуточного соединения (азлактона), у которого быстро устанавливается равновесие между конфигурациями водорода при стереогенном центре, как показано на приведённой ниже упрощённой схеме:



3. Напишите структурную формулу промежуточного соединения **C**, через которое происходит взаимопревращение двух азлактонов, объясняющее тем самым утрату определённой конфигурации стереогенного центра.

Азлактоны — весьма реакционноспособные вещества, которые сохраняют способность реагировать с аминогруппой аминокислоты. Поэтому реакция сочетания может протекать до конца, хотя при этом образуются рацемизированные или эимеризованные продукты.

4. Если *N*-бензоилглицин, $C_9H_9NO_3$, нагреть до $40\text{ }^\circ\text{C}$ с уксусным ангидридом, он превращается в высокореакционноспособное вещество $C_9H_7NO_2$ (**P**₁).

а) Предложите структуру вещества **P**₁.

б) Напишите продукт(ы) реакции вещества **P**₁ с этиловым эфиром *S*-аланина (**P**₂) (боковая цепь R аминокислоты аланина представляет собой метильную группу), используя стереохимические формулы (с жирными и штриховыми связями) для обоих реагентов и продукта.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

1. **A — серин:** - **I:** (2*S*)-серин, $N[C@@H](CO)C(=O)O$. - **II:** (2*R*)-серин, $N[C@H](CO)C(=O)O$.

B — треонин: - **I:** (2*S*, 3*R*)-треонин, $N[C@@H]([C@H](O)C)C(=O)O$. - **II:** (2*R*, 3*R*)-алло-треонин, $N[C@H]([C@H](O)C)C(=O)O$.

Точные указания по изображению формул с клиновидными и штриховыми связями приведены ниже.

2. **A:** энантиомеры. **B:** диастереомеры, а именно эпимеры по C2.

3. **C:** плоский енольный таутомер, **2,4-дизамещённый 1,3-оксазол-5-ол**, $*C1=NC(*)=C(O)O1$. Первый знак * обозначает заместитель из *N*-ацильной группы; второй — боковую цепь R аминокислоты.

4. (a) **P₁: 2-фенил-1,3-оксазол-5(4H)-он**, азлактон, образующийся из производного глицина, O=C1CN=C(c2ccccc2)O1.

(b) **P₂: этил (2S)-2-аминопропаноат**, NC[C@H](C)C(=O)OCC.

Единственный продукт сочетания — **этиловый эфир N-бензоилглицил-(S)-аланина**, O=C(c1ccccc1)NCC(=O)N[C@H](C)C(=O)OCC. Его стереоцентр в остатке аланина сохраняет конфигурацию *S*.

Решение

1. Стереохимические продукты α-енолизации

Отщепление α-водорода приводит к образованию промежуточного соединения, в котором α-углерод имеет тригонально-плоское окружение. Повторное протонирование с любой из двух сторон восстанавливает тетраэдрическое окружение атома углерода и приводит к образованию любой из двух конфигураций этого атома.

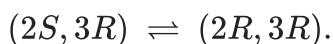
Для обеих аминокислот порядок старшинства заместителей при C2 следующий:



Карбоксильный атом углерода старше атома углерода боковой цепи, поскольку список связанных с ним атомов, с учётом двойной карбонильной связи по правилам CIP, имеет вид (O, O, O). Соответствующие списки для боковых цепей серина и треонина имеют вид (O, H, H) и (O, C, H) соответственно.

А: серин. У серина только один стереогенный центр. Поэтому енолизация приводит к взаимопревращению (2*S*)-серина и (2*R*)-серина. В ахиральной среде их равновесная смесь является рацемической.

В: треонин. Указанный механизм включает отщепление водорода при C2. Он не изменяет конфигурацию атома углерода боковой цепи C3. Следовательно,



Второй компонент — (2*R*, 3*R*)-алло-треонин. Равновесное соотношение этих двух компонентов не обязательно равно 1 : 1, поскольку они являются диастереомерами.

Для изображения требуемых формул используйте следующие точные условные обозначения. Обычные связи лежат в плоскости страницы; сплошной клин направлен к наблюдателю, а штриховой клин — от него.

- При C2 изобразите связь с карбоксильным атомом углерода вниз-влево, а связь с боковой цепью — вниз-вправо, обе в плоскости страницы.
- Для I изобразите NH₂ сверху справа на сплошном клине, а H — сверху слева на штриховом клине. Это даёт конфигурацию 2*S*.
- Для II изобразите NH₂ сверху слева на штриховом клине, а H — сверху справа на сплошном клине. Это даёт конфигурацию 2*R*.
- Для треонина продолжите рисунок при C3, направив его связь с C2 вверх-влево, а связь с CH₃ — вверх-вправо, обе в плоскости страницы. Изобразите OH внизу справа на

сплошном клине, а Н — внизу слева на штриховом клине. Сохраните это расположение как в **B-I**, так и в **B-II**: оно даёт конфигурацию **3R**.

Эти структуры записаны в нейтральной форме аминокислоты; состояние протонирования не влияет на стереохимические выводы.

2. Отношения между продуктами

В случае серина инверсия его единственного стереогенного центра приводит к образованию его несовместимого с ним зеркального отражения. Эта пара состоит из **энантиомеров**.

В случае треонина конфигурация C2 инвертируется, тогда как C3 сохраняет свою конфигурацию. Поэтому продукты являются **диастереомерами**, а именно **эпимерами по C2**.

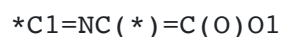
Заполненные клетки:

	энантиомеры	диастереомеры
A_{I,II}	☒	☐
B_{I,II}	☐	☒

3. Промежуточное соединение C

Пронумеруйте атомы азлактонного кольца последовательно как O1–C2–N3–C4–C5. α-Атом углерода аминокислоты становится атомом углерода кольца C4.

При енолизации водород при C4 переносится на карбонильный кислород, связь C4–C5 превращается в двойную, а карбонильная группа при C5 — в гидроксильную. Образующееся нейтральное промежуточное соединение — указанный выше **2,4-дизамещённый 1,3-оксазол-5-ол**:



Чтобы изобразить его, постройте пятичленное кольцо со следующими последовательными связями и заместителями:

- O1–C2, с исходным заместителем из N-ацильной группы при C2;
- C2=N3;
- N3–C4, с боковой цепью R при C4;
- C4=C5, с OH при C5;
- C5–O1, замыкающая кольцо.

В этом таутомере C4 не имеет водорода и обладает плоским окружением, поэтому при нём нет клиновидной или штриховой связи, задающей конфигурацию. При возвращении к карбонильной форме протонирование C4 может происходить с любой из двух сторон.

В основных условиях соответствующий **енолят азлактона**, $*C1=NC(*)=C([O-])O1$, приводит к такой же утрате конфигурации при C4. Его отрицательный заряд делокализован; приведённая запись SMILES соответствует резонансной форме с зарядом на кислороде.

4(а). Установление структуры и образование P₁

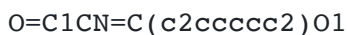
Исходное вещество — **N-бензоилглицин (гиппуровая кислота)**, $O=C(O)CNC(=O)c1ccccc1$.

Изменение формулы



формально соответствует отщеплению одной молекулы **воды**, O . Это согласуется с циклодегидратацией с образованием азлактона.

Уксусный ангидрид, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{C}$, активирует карбоксильную группу. Карбонильный кислород бензамидной группы внутримолекулярно атакует активированный карбоксильный атом углерода. Последующие элиминирование и перенос протона приводят к образованию **2-фенил-1,3-оксазол-5(4H)-она**, P_1 :



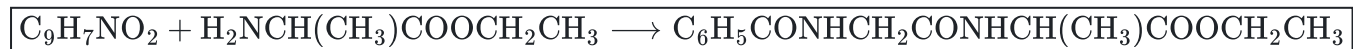
Для изображения его формулы постройте пятичленное кольцо с последовательностью атомов и связей $\text{O1}-\text{C2}=\text{N3}-\text{C4}-\text{C5}-\text{O1}$. Присоедините фенильную группу к C2 , изобразите C4 как CH_2 , а карбонильный кислород соедините двойной связью с C5 . В P_1 нет стереогенного центра.

С учётом уксусного ангидрида уравненное суммарное уравнение реакции предусматривает образование **уксусной кислоты**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:

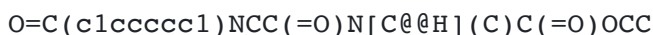


4(b). Реакция с этиловым эфиром S -аланина

Атом азота аминогруппы **этил (2S)-2-аминопропаноата**, P_2 , атакует карбонильную группу при C5 в P_1 . Распад тетраэдрического промежуточного соединения приводит к разрыву связи $\text{C5}-\text{O1}$ кольца. Переносы протонов восстанавливают карбонильную группу бензамидного фрагмента и приводят к образованию пептида:



Продукт — **этиловый эфир N-бензоилглицил-(S)-аланина**:



Все атомы обоих реагентов сохраняются. Баланс молекулярных формул имеет вид



Для изображения стереохимических формул P_2 и продукта направьте связь α -атома углерода аланина со сложноэфирным карбонилем вниз-влево, а его связь с CH_3 — вниз-вправо, обе в плоскости страницы. Изобразите его связь с азотом вверх-вправо сплошным клином, а связь с водородом — вверх-влево штриховым клином. Это даёт конфигурацию S в обеих структурах. В P_2 атом азота несёт два атома водорода; в продукте он несёт один атом водорода и ацильную группу $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$.

Остаток глицина сохраняет группу CH_2 и не может приобрести стереогенный центр. Стереос центр аланина сохраняется в ходе сочетания. Таким образом, указанный путь через азлактон даёт **один стереохимический продукт**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 34: Алюминий

РАЗДЕЛ D: Неорганическая химия

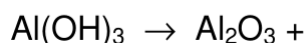
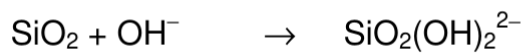
ЗАДАЧА 34 Алюминий

Один из крупнейших заводов Греции, расположенный вблизи древнего города Дельфы, производит глинозём (Al_2O_3) и металлический алюминий из минерала боксита, добываемого на горе Парнас. Боксит представляет собой смешанный оксид-гидроксид алюминия — $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, где $0 < x < 1$.

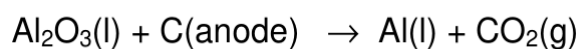
Производство металлического Al осуществляется в две стадии:

(i) Процесс Байера: извлечение, очистка и обезвоживание боксита (типичный состав бокситов, используемых в промышленности: Al_2O_3 40 – 60 %, H_2O 12 – 30 %, SiO_2 в свободном и связанном состоянии 1 – 15 %, Fe_2O_3 7 – 30 %, TiO_2 3 – 4 %, F, P_2O_5 , V_2O_5 и т. д. 0.05 – 0.2 %). Этот процесс включает растворение в водном растворе NaOH, отделение нерастворимых примесей, частичное осаждение гидроксида алюминия и нагревание при 1200 °C.

Допишите и уравняйте следующие химические реакции:



ii) Процесс Эру — Холла: электролиз чистого глинозёма, растворённого в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Типичные диапазоны содержания компонентов электролита: Na_3AlF_6 (80 – 85 %), CaF_2 (5 – 7 %), AlF_3 (5 – 7 %), Al_2O_3 (2 – 8 %, периодически добавляется). Электролиз проводят при 940 °C и постоянном давлении 1 атм в стальной ванне с углеродной футеровкой (катод) и углеродными анодами. Уравняйте основную реакцию электролиза:



Поскольку криолит — довольно редкий минерал, его получают по следующей реакции.

Допишите и уравняйте эту реакцию:



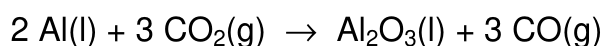
В процессе электролиза протекает несколько параллельных реакций, которые разрушают графитовые (C) аноды или снижают выход продукта.

iii) Используя приведённые ниже термодинамические данные, которые следует считать не зависящими от температуры, определите термодинамические величины ΔH , ΔS и ΔG при 940 °C для реакции:



	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (графит)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ mol ⁻¹)	11	109				

iv) При той же температуре, используя данные таблицы из пункта (iii), определите величины ΔH и ΔG для реакции



если известно, что $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Приведите расчёты.)

v) Чистый алюминий — серебристо-белый металл с гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической структурой. Алюминий легко растворяется в горячей концентрированной соляной кислоте с образованием катиона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а также в сильных щелочах при комнатной температуре с образованием гидратированного тетрагидроксоалюминат-аниона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (aq). В обоих случаях выделяется H₂. AlF₃ получают обработкой Al₂O₃ газообразным HF при 700 °C, тогда как остальные тригалогениды AlX₃ получают прямой экзотермической реакцией Al с соответствующим двухатомным галогеном. Напишите все 4 химические реакции, описанные выше.

vi) AlCl₃ представляет собой кристаллическое твёрдое вещество со слоистой решёткой, в которой Al(III) имеет координационное число 6, но при температуре плавления (192.4 °C) структура превращается в молекулярный димер Al₂Cl₆ с координационным числом 4. В газовой фазе при высокой температуре этот молекулярный димер с ковалентными связями диссоциирует на плоские треугольные молекулы AlCl₃.

Для молекулярного димера Al₂Cl₆ в газовой фазе были измерены два различных расстояния Al—Cl (206 и 221 пм). Изобразите пространственное строение димера и укажите соответствующие расстояния Al—Cl.

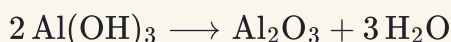
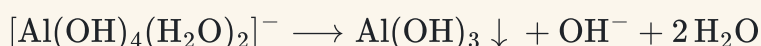
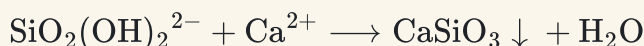
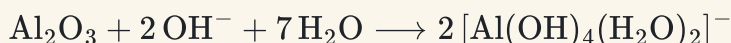
vii) Какова гибридизация атома (атомов) Al в Al₂Cl₆ и AlCl₃?

Условие переведено с официального английского текста.

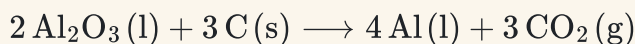
Ответы

Приведённые ниже термодинамические величины относятся к одному молю реакции в записанном виде при $T = 1213.15$ К. Названия молекул и ионов и их SMILES приведены в соответствующих пунктах решения.

- (i) Уравненные реакции, в которых осаждение силиката кальция записано в сокращённой ионной форме:



- (ii) Электролиз:



Получение криолита:



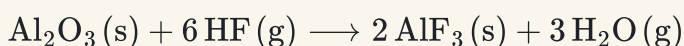
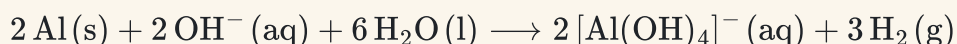
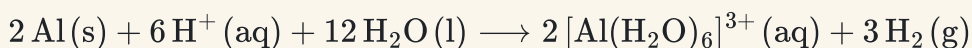
- (iii)

$$\Delta H = +172 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S = +176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -41.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (iv)

$$\Delta H = -740 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -587 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (v) Четыре типа реакций:



- (vi) Димер хлорида алюминия Al_2Cl_6 содержит два мостиковых и четыре концевых атома хлора. Каждый атом алюминия имеет приблизительно тетраэдрическое окружение:

$$d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{terminal}}) = 206 \text{ pm}, \quad d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{bridging}}) = 221 \text{ pm}.$$

SMILES с донорно-акцепторными связями: $\text{Cl}[\text{Al}]1(\text{Cl})<-\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})(\text{Cl})<-\text{Cl}1$.

- (vii) В рамках традиционной модели гибридизации:

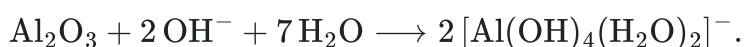
$$\text{Al}_2\text{Cl}_6 : \text{sp}^3 \text{ у каждого атома алюминия; } \quad \text{AlCl}_3 \text{ мономер} : \text{sp}^2.$$

Решение

Для координационных соединений ниже используются SMILES с донорно-акцепторными связями, в которых стрелки направлены от донора к акцептору. Они задают порядок соединения атомов; пространственная геометрия их координационного окружения описывается отдельно. Твёрдые вещества с протяжённой структурой, включая глинозём, диоксид кремния, гидроксид алюминия, силикат кальция, твёрдый фторид алюминия, графит и металлический алюминий, не имеют единственной молекулярной записи SMILES.

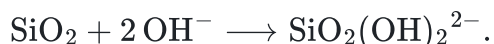
(i) Процесс Байера

Глинозём амфотерен: он растворяется в растворе щёлочи с образованием растворимого алюминатного комплекса. Двум атомам алюминия должны соответствовать два аниона продукта, поэтому для баланса зарядов необходимы два гидроксид-иона. Баланс кислорода и водорода затем требует семи молекул воды:

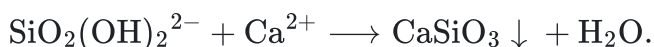


В каждой части уравнения содержатся 12 атомов кислорода, 16 атомов водорода и суммарный заряд -2 .

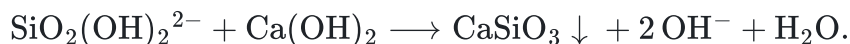
Диоксид кремния — кислотный оксид. Присоединение двух гидроксид-ионов даёт указанный двухзарядный силикат-ион:



Ионы кальция удаляют этот растворённый силикат осаждением:

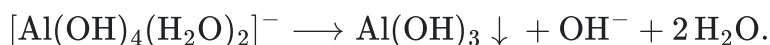


Если кальций вводится в виде гидроксида кальция, эквивалентное уравнение с этим реагентом имеет вид

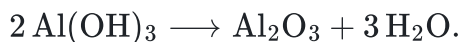


Таким образом, добавление извести также регенерирует гидроксид-ионы.

При частичном осаждении гидроксида алюминия высвобождаются один гидроксид-ион и две координированные молекулы воды:



Наконец, при нагревании происходит обезвоживание гидроксида:



Соответствующие молекулярные и ионные идентификаторы:

Частица	Название	SMILES
H_2O	Вода	<code>o</code>
OH^-	Гидроксид-ион	<code>[OH-]</code>
$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Диакватетрагидроксоалюминат(III)-ион	<code>[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH2])(<-[OH2])</code>
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	Дигидроортосиликат-ион	<code>[O-][Si]([O-])(O)O</code>
Ca^{2+}	Ион кальция(II)	<code>[Ca+2]</code>

В гидратированном алюминате алюминий окружён шестью донорными атомами кислорода, что соответствует октаэдрической координации; в условии не указано цис- или транс-расположение водных лигандов. В силикате кремний имеет тетраэдрическое координационное окружение. Ионная запись SMILES формульной единицы гидроксида кальция: $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$.

(ii) Электролиз и получение криолита

При электролизе степень окисления каждого атома алюминия изменяется с +3 до 0, при этом он принимает три электрона. Степень окисления каждого атома углерода изменяется с 0 до +4 в диоксиде углерода, при этом он отдаёт четыре электрона. Наименьшее общее число электронов равно двенадцати, что требует четырёх атомов алюминия и трёх атомов углерода:



При этом также соблюдается баланс всех шести атомов кислорода.

Для одной формульной единицы криолита необходимы один атом алюминия, три атома натрия и шесть атомов фтора. Поэтому реагенты должны включать одну формульную единицу гидроксида алюминия, три формульные единицы гидроксида натрия и шесть молекул фтороводорода.

Оставшиеся водород и кислород образуют шесть молекул воды:

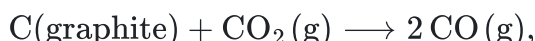


SMILES фтороводорода — F; SMILES диоксида углерода — O=C=O.

Криолит — это **гексафторалюминат(III) натрия**. Он состоит из трёх ионов натрия $[\text{Na}^+]$ и одного гексафторалюминат(III)-иона $[\text{AlF}_6]^{3-}$ с записью SMILES с донорно-акцепторными связями $[\text{Al}^{+3}](<-\text{F}-)(<-\text{F}-)(<-\text{F}-)(<-\text{F}-)(<-\text{F}-)(<-\text{F}-)$. Шесть донорных атомов фтора образуют октаэдрическую координационную сферу. Ионная запись SMILES формульной единицы гидроксида натрия: $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

(iii) Реакция графита с диоксидом углерода

Для реакции



энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - [\Delta_f H^\circ(\text{C}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(-111) - [0 + (-394)] \\ &= \boxed{+172 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Аналогично,

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2S^\circ(\text{CO}) - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(198) - (6 + 214) \\ &= \boxed{+176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Температура равна

$$T = 940 + 273.15 = 1213.15 \text{ K}.$$

Переведя энтропию в $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, получаем

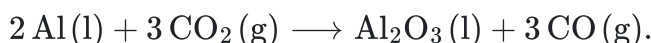
$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\
 &= 172 - (1213.15)(0.176) \\
 &= -41.5144 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &\approx \boxed{-41.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Реакция эндотермическая, однако положительное изменение энтропии, согласующееся с увеличением количества газа с одного до двух молей, делает стандартное изменение энергии Гиббса отрицательным при этой температуре. Следовательно, эта реакция представляет собой термодинамически выгодный путь расходования графитовых анодов.

SMILES монооксида углерода — [C-]#[O+]; SMILES диоксида углерода — O=C=O.

(iv) Окисление жидкого алюминия диоксидом углерода

Реакция имеет вид



Энтальпии образования в таблице относятся к твёрдому алюминию и твёрдому глинозёму. В рамках принятого в задаче приближения независимости от температуры необходимые энтальпии для жидкого состояния равны

$$\Delta_f H(\text{Al(l)}) = 0 + 11 = 11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

и

$$\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = -1676 + 109 = -1567 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= [-1567 + 3(-111)] - [2(11) + 3(-394)] \\
 &= -1900 - (-1160) \\
 &= \boxed{-740 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Эквивалентный расчёт: энтальпия реакции для твёрдых веществ равна -827 kJ mol^{-1} , а суммарная поправка на плавление составляет

$$109 - 2(11) = 87 \text{ kJ mol}^{-1},$$

что даёт $-827 + 87 = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Используя заданную энтропию реакции,

$$\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -0.126 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

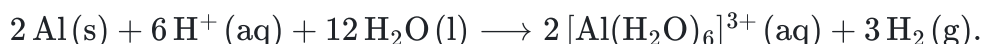
получаем

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= -740 - (1213.15)(-0.126) \\
 &= -587.1431 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &\approx \boxed{-587 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Столь большое отрицательное стандартное изменение энергии Гиббса объясняет, как контакт с диоксидом углерода может приводить к повторному окислению полученного алюминия и снижению его выхода.

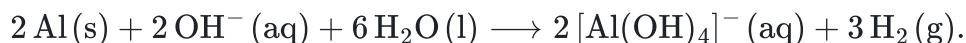
(v) Реакции алюминия и получение его галогенидов

В кислоте два атома алюминия отдают в общей сложности шесть электронов, а шесть ионов водорода восстанавливаются до трёх молекул водорода. Двенадцать молекул воды обеспечивают по шесть аквалигандов у каждого атома алюминия:



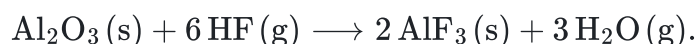
Хлорид-ион является ионом-наблюдателем и не входит в это сокращённое ионное уравнение.

В щёлочи алюминий также окисляется до +3, но продуктом является тетрагидроксоалюминат:



В обеих частях уравнения содержатся два атома алюминия, восемь атомов кислорода, четырнадцать атомов водорода и суммарный заряд -2 .

Обработка глинозёма фтороводородом при 700°C представляет собой кислотно-основное превращение без изменения степени окисления алюминия:



Шесть молекул фтороводорода дают шесть атомов фтора для двух формульных единиц фторида алюминия и шесть атомов водорода для трёх молекул воды.

Для хлора, брома и иода прямое соединение является окислительно-восстановительной реакцией:



Два атома алюминия отдают шесть электронов, а каждый из шести атомов галогена принимает один электрон.

Дополнительные молекулярные и ионные идентификаторы:

Частица	Название	SMILES
HCl	Хлороводород; его водный раствор — соляная кислота	Cl
H ⁺	Ион водорода, используемый для обозначения кислоты в водном растворе	[H+]
Cl ⁻	Хлорид-ион	[Cl-]
H ₂	Водород	[H][H]
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	Ион гексаакваалюминия(III)	[Al+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Al(OH) ₄] ⁻	Тетрагидроксоалюминат(III)-ион	[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])
Cl ₂	Хлор	ClCl
Br ₂	Бром	BrBr
I ₂	Иод	I I

Гексаакваалюминий(III) имеет октаэдрическое строение, а тетрагидроксоалюминат(III) — тетраэдрическое. В водном растворе ионы водорода сольватированы; [H+] — общепринятая сокращённая запись, используемая в сокращённом ионном уравнении.

Порядок соединения атомов в мономерах тригалогенидов: хлорид алюминия $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$, бромид алюминия $\text{Br}[\text{Al}](\text{Br})\text{Br}$ и иодид алюминия $\text{I}[\text{Al}](\text{I})\text{I}$. Сами по себе эти строки не задают объединение в димеры или структуры в конденсированной фазе.

(vi) Строение димера и длины связей

В изолированном мономере хлорида алюминия на валентной оболочке алюминия находится лишь шесть электронов. Димеризация позволяет одному атому хлора из каждого мономера передать неподелённую электронную пару другому атому алюминия, образуя два хлорных мостика. После этого каждый атом алюминия имеет четыре соседних атома хлора: два концевых и два мостиковых.

Димер хлорида алюминия имеет следующую запись SMILES с донорно-акцепторными связями: $\text{Cl}[\text{Al}]1(\text{Cl})<-\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})(\text{Cl})<-\text{Cl}1$.

Требуемое пространственное строение следует изобразить следующим образом:

1. Поместите два атома алюминия в левой и правой вершинах ромба, а два мостиковых атома хлора — в его верхней и нижней вершинах. Соедините каждый мостиковый атом хлора с обоими атомами алюминия. Получится плоский четырёхчленный центральный цикл.
2. Присоедините к каждому атому алюминия два концевых атома хлора, направленных наружу от цикла: один — сплошной клиновидной связью к наблюдателю, другой — штриховой клиновидной связью от наблюдателя.
3. Обозначьте длины всех четырёх концевых связей как **206 пм**, а всех четырёх связей алюминия с мостиковым хлором — как **221 пм**. Прямая связь алюминий–алюминий отсутствует.

Эта структура представляет собой два искажённых координационных тетраэдра с общим ребром, заданным двумя мостиковыми атомами хлора. Мостиковые контакты длиннее концевых связей, поскольку каждый мостиковый атом хлора участвует в образовании связей с двумя центрами алюминия.

Донорные стрелки в SMILES служат условным способом учёта образования связей; они не подразумевают различия длин четырёх симметрически эквивалентных мостиковых контактов.

(vii) Гибридизация

В димере каждый атом алюминия имеет четыре направления связей, расположенных приблизительно тетраэдрически. Поэтому в рамках традиционной модели ему приписывают гибридизацию



Газообразный мономер хлорида алюминия $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$ имеет три связи, лежащие в одной плоскости, с валентными углами приблизительно 120° . В рамках традиционной модели ему приписывают гибридизацию



с пустой p -орбиталью, перпендикулярной плоскости молекулы.

Эти обозначения относятся к молекулярным димеру и мономеру, описанным в пункте (vi), а не к центрам алюминия с координационным числом шесть в кристаллическом твёрдом веществе.

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

Задача 35: Кинетика

Установлено, что реакция $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$, катализируемая кислотой, имеет первый порядок по ионам водорода. При постоянной концентрации ионов водорода измеряли время, необходимое для уменьшения концентрации иода на $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$, при различных концентрациях реагентов.

На основании данных, приведённых в таблице, выполните следующие задания:

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	$[\text{I}_2]$	Время
(mol dm^{-3})	(mol dm^{-3})	(min)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...
1.50	...	...
...	...	0.36

- Выведите кинетическое уравнение реакции и рассчитайте константу скорости.
- Рассчитайте время, необходимое для того, чтобы прореагировало 75 % CH_3COCH_3 в избытке I_2 .
- Изобразите графически зависимость скорости от $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ и от $[\text{I}_2]$ при фиксированных начальных концентрациях остальных реагентов.
- Если скорость удваивается при повышении температуры на 10°C от 298 K , рассчитайте энергию активации этой реакции.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- а) Кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

При фиксированной концентрации ионов водорода

$$k_{\text{obs}} \equiv k[\text{H}^+] \simeq 5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Численное значение полной константы k невозможно определить без $[\text{H}^+]$.

Пропущенные значения времени составляют **7.2 мин** и **1.2 мин**; пропущенная концентрация ацетона равна 5.0 mol dm^{-3} . Пропущенные концентрации иода не определяются однозначно.

- б) При той же постоянной концентрации ионов водорода

$$t_{75\%} \simeq 2.5 \times 10^2 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

- с) Зависимость скорости от концентрации ацетона: **прямая, проходящая через начало координат**, с угловым коэффициентом k_{obs} . Зависимость скорости от концентрации иода: **горизонтальная прямая** в области, где сохраняется нулевой порядок по иоду.
- д)

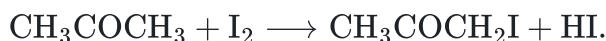
$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Решение

а) Кинетическое уравнение и константа скорости

В реакции участвуют ацетон (пропан-2-он), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$; молекулярный иод, I_2 ; иодацетон (1-иодпропан-2-он), $\text{CC}(=\text{O})\text{CI}$; иодоводород, $[\text{H}]\text{I}$; и ион водорода, служащий катализатором, $[\text{H}^+]$.

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Из стехиометрического соотношения 1 : 1 следует

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt}.$$

Поскольку по условию порядок реакции по ионам водорода равен единице, запишем

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3]^m[\text{I}_2]^n.$$

Каждое измерение соответствует одному и тому же уменьшению концентрации иода, поэтому средняя скорость равна

$$\bar{v} = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{t}.$$

В первых четырёх опытах концентрация ацетона изменяется всего на 1–4%, поэтому эти средние скорости приближённо равны начальным скоростям.

При фиксированной концентрации иода удвоение концентрации ацетона сокращает время вдвое:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7.2}{3.6} = 2 = \left(\frac{0.50}{0.25} \right)^m.$$

Следовательно, $m = 1$, что также подтверждается следующим удвоением концентрации от 0.50 до 1.00 mol dm^{-3} .

При фиксированной концентрации ацетона удвоение концентрации иода не изменяет время:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{3.6}{3.6} = 1 = \left(\frac{0.100}{0.050} \right)^n.$$

Следовательно, $n = 0$.

Таким образом,

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Реакция имеет первый порядок по ацетону, первый порядок по ионам водорода и нулевой порядок по иоду; общий порядок реакции равен двум.

При постоянной концентрации ионов водорода введём обозначение

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+], \quad v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Используя данные второго опыта, получаем

$$k_{\text{obs}} \simeq \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{(3.6 \text{ min})(0.50 \text{ mol dm}^{-3})} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Полная константа скорости равна

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]},$$

и имеет единицы измерения $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Для определения её численного значения необходимо знать концентрацию ионов водорода.

В том же приближении короткого интервала времени

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] t = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{k_{\text{obs}}} = 1.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}.$$

Следовательно, строки с пропусками принимают вид:

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{I}_2] / \text{mol dm}^{-3}$	Время / мин
0.25	0.100	7.2
1.50	Не определено	1.2
5.0	Не определено	0.36

Неуказанные концентрации иода должны допускать заданное уменьшение концентрации и находиться в области, где сохраняется нулевой порядок по иоду.

б) Время достижения 75% превращения

При избытке иода и поддержании постоянной концентрации ионов водорода

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Интегрирование даёт

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t}\right) = k_{\text{obs}}t.$$

После того как прореагировало 75%, остаётся 25%:

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t = 0.25[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0.$$

Следовательно,

$$t_{75\%} = \frac{\ln 4}{k_{\text{obs}}} = \frac{1.3863}{5.5556 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 249.5 \text{ min}.$$

Таким образом,

$$t_{75\%} \simeq 250 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

с) Зависимость скорости от концентраций реагентов

На обоих графиках отложите по горизонтальной оси концентрацию в mol dm^{-3} , а по вертикальной — скорость в $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

- **Зависимость скорости от концентрации ацетона:** при фиксированных концентрациях ионов водорода и иода

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Постройте прямую, проходящую через начало координат, с угловым коэффициентом $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Примеры точек:

$$(0.25, 1.39 \times 10^{-3}), \quad (0.50, 2.78 \times 10^{-3}), \quad (1.00, 5.56 \times 10^{-3}).$$

- **Зависимость скорости от концентрации иода:** при фиксированных концентрациях ионов водорода и ацетона

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{fixed}}.$$

Постройте горизонтальную прямую. Например, при концентрации ацетона 0.50 mol dm^{-3} её ордината равна $2.78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, в том числе при концентрациях иода 0.050 и $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. Эта зависимость неприменима после полного расходования иода.

d) Энергия активации

При неизменных концентрациях реагентов удвоение скорости означает удвоение константы скорости. Температуры равны

$$T_1 = 298 \text{ K}, \quad T_2 = 308 \text{ K}.$$

Из уравнения Аррениуса следует

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

Используя $k_2/k_1 = 2$ и $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$E_a = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{(1/298 - 1/308) \text{ K}^{-1}} = 5.289 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Решение проверено по официальному решению.