

IChO 2010

Теоретические задачи и решения · Токио, Япония · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2010/

Задача 1: Лорд Рэлей и открытие аргона

В 1894 году лорд Рэлей сообщил, что масса азота, полученного химическим путём, отличается от массы азота, выделенного из атмосферы, как показано в таблицах 1 и 2. Позднее это различие объяснили присутствием аргона в *атмосферном азоте*. Массы газов измеряли с помощью стеклянного сосуда известного объёма при атмосферном давлении ($1.013 \cdot 10^5$ Па).

Таблица 1. Масса азота, полученного химическим путём, в сосуде

Из оксида азота(II)	2.3001 г
Из оксида азота(I)	2.2990 г
Из нитрита аммония, с очисткой при температуре красного каления	2.2987 г
Из мочевины	2.2985 г
Из нитрита аммония, с очисткой на холоде	2.2987 г
Среднее	2.2990 г

Таблица 2. Масса атмосферного азота в сосуде

O ₂ удаляли нагретой медью (1892)	2.3103 г
O ₂ удаляли нагретым железом (1893)	2.3100 г
O ₂ удаляли гидроксидом железа(II) (1894)	2.3102 г
Среднее	2.3102 г

1.1 Рассчитайте объём V [м³] сосуда, использованного Рэлеем, по средней массе азота, полученного химическим путём, который должен был представлять собой чистый азот. Считайте, что измерения проводили при температуре 15.0 °C.

1.2 Оцените мольную долю x аргона в *атмосферном азоте* Рэрея, предполагая, что его единственными компонентами были аргон и азот. Для расчёта используйте средние массы *атмосферного азота* и *азота, полученного химическим путём*.

Рамзай и Клеве независимо друг от друга и практически одновременно открыли гелий в клевеите (минерале, состоящем из оксида урана и оксидов свинца, тория и редкоземельных элементов; разновидности уранинита с примесями) в 1895 году. В спектре газа, выделенного из породы, наблюдалась характерная линия вблизи 588 нм (обозначенная D₃ на рисунке 1), которую впервые обнаружили в спектре солнечного протуберанца во время полного затмения в 1868 году, вблизи хорошо известных линий натрия D₁ и D₂.

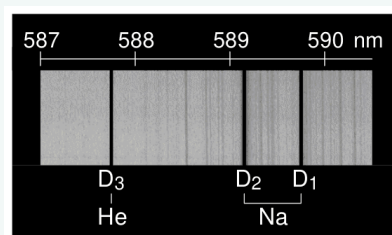


Рисунок 1. Спектральные линии вблизи 588 нм

1.3 Рассчитайте энергию E [Дж] фотона с длиной волны, соответствующей линии гелия D₃, показанной на рисунке 1.

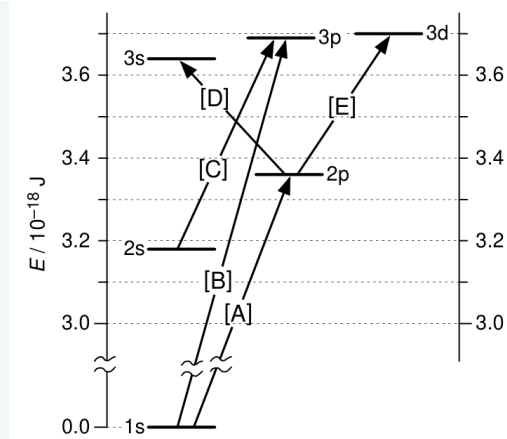


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма атомных орбиталей гелия, когда один электрон находится на орбитали 1s.

На рисунке 2 показана энергетическая диаграмма атомных орбиталей гелия. Стрелки указывают переходы, «разрешённые» согласно спектроскопическому принципу.

1.4 Определите, какой из переходов [A]–[E], указанных на рисунке 2, соответствует линии гелия D₃. Отметьте один из следующих вариантов:

☐ [A] ☐ [B] ☐ [C] ☐ [D] ☐ [E]

1.5 Какое из приведённых ниже уравнений [A]–[D] объясняет наличие гелия в клевеите? Отметьте один вариант.

- ☐ [A] $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$
- ☐ [B] $\text{UHe}_2 \rightarrow \text{U} + 2\text{He}$
- ☐ [C] $^{240}\text{U} \rightarrow ^{240}\text{Np} + \beta^-$
- ☐ [D] $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2n$

Аргон также встречается в таких минералах, как *малакон*.

1.6 Какое из приведённых ниже уравнений [A]–[D] объясняет наличие аргона в горных породах? Отметьте один вариант.

- ☐ [A] $\text{ArF}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{F}_2$
- ☐ [B] $\text{ArXe} \rightarrow \text{Ar} + \text{Xe}$
- ☐ [C] $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + e/\beta^+ \text{ (electron capture / positron emission)}$
- ☐ [D] $^{126}\text{I} \rightarrow ^{126}\text{Ar} + \beta^-$

Одним из наиболее убедительных доказательств одноатомности аргона и гелия служит отношение теплоёмкости при постоянном давлении к теплоёмкости при постоянном объёме, $\gamma = C_p/C_V$, которое для одноатомного газа равно в точности 5/3 (1.67 ± 0.01). Это отношение определяли по измеренной скорости звука v_s с помощью следующего уравнения, где f и λ — частота и длина звуковой волны, а R , T и M обозначают соответственно универсальную газовую постоянную, абсолютную температуру и молярную массу.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

Для образца неизвестного газа измеренная длина звуковой волны составила $\lambda = 0.116\text{ m}$ при частоте $f = 3520\text{ Hz}$ ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$), температуре $15.0\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении ($1.013 \cdot 10^5\text{ Pa}$). Измеренная плотность ρ газа в этих условиях составила $0.850 \pm 0.005\text{ kg m}^{-3}$.

1.7 Рассчитайте молярную массу M [kg mol^{-1}] этого газа.

1.8 Рассчитайте отношение теплоёмкостей γ для этого образца газа.

1.9 Что это за газ? Выберите и отметьте один из вариантов [A]–[D].

- ☐ [A] HCl
- ☐ [B] HF
- ☐ [C] Ne
- ☐ [D] Ar

Ответы

- 1.1: $V = 1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.
- 1.2: $x = 0.0114$, что соответствует 1.14 mol% аргона.
- 1.3: $E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$ на один фотон.
- 1.4: [E], переход $2p \leftrightarrow 3d$; излучению соответствует $3d \rightarrow 2p$.
- 1.5: [A], альфа-распад урана-238.
- 1.6: [C], превращение калия-40 в аргон-40.
- 1.7: $M = 2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$.
- 1.8: $\gamma = 1.40$.
- 1.9: [B], фтороводород, HF, SMILES [H]F.

Решение

В расчётах используется модель идеального газа и

$$T = 273.15 + 15.0 = 288.15 \text{ K}.$$

В условии задачи физические постоянные не приведены; здесь используются стандартные значения

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}, \quad c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

1.1

Чистый азот — это молекулярный азот, N_2 , SMILES $\text{N}\#\text{N}$, с молярной массой 28.02 g mol^{-1} . Его количество вещества в сосуде равно

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.2990 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.08205 \text{ mol}.$$

Из $pV = nRT$ получаем

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.08205)(8.3145)(288.15)}{1.013 \times 10^5} \text{ m}^3 = \boxed{1.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3}.$$

1.2

Аргон, Ar, SMILES [Ar], имеет молярную массу 39.95 g mol^{-1} .

При одинаковых давлении, температуре и объёме сосуда чистый азот и смесь содержат одинаковое общее количество вещества газа.

Если x — мольная доля аргона, то средняя молярная масса смеси равна

$$\overline{M} = (1 - x)M(\text{N}_2) + xM(\text{Ar}).$$

Следовательно,

$$\frac{m_{\text{atmospheric}}}{m_{\text{chemical}}} = \frac{\overline{M}}{M(\text{N}_2)} = 1 + x \frac{M(\text{Ar}) - M(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)}.$$

Решая уравнение, получаем

$$x = \left(\frac{2.3102}{2.2990} - 1 \right) \frac{28.02}{39.95 - 28.02} = 0.011442 \dots$$

и, следовательно,

$$\boxed{x = 0.0114 \text{ или } 1.14 \text{ mol}\%}.$$

Это доля аргона в атмосферном образце Рэлея, из которого удалён кислород.

1.3

Линия гелия — гелий, He, SMILES [He] — имеет длину волны приблизительно 588 nm. Энергия её фотона равна

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Таким образом,

$$E = \frac{(6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js})(2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{588 \times 10^{-9} \text{ m}} = \boxed{3.38 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Более точное считывание положения линии, дающее приблизительно 587.7 nm, приводит к тому же результату с тремя значащими цифрами.

1.4

Энергия фотона должна равняться разности энергий двух уровней:

$$\Delta E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.338 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Согласно рисунку 2, уровни $2p$ и $3d$ имеют энергии приблизительно 3.36×10^{-18} Дж и 3.70×10^{-18} Дж соответственно. Разность их энергий равна

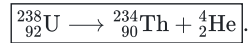
$$\Delta E \approx (3.70 - 3.36) \times 10^{-18} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ Дж},$$

что соответствует энергии фотона.

Следовательно, **отметьте [E]**. Стрелка вверх обозначает поглощение, $2p \rightarrow 3d$; излучение той же спектральной линии соответствует переходу $3d \rightarrow 2p$. Другой электрон остаётся на орбитали $1s$.

1.5

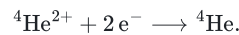
Уран-238 подвергается альфа-распаду:



Сохраняются как число нуклонов, так и заряд ядер:

$$238 = 234 + 4, \quad 92 = 90 + 2.$$

Испускаемая альфа-частица представляет собой ядро гелия-4, ${}^4\text{He}^{2+}$, SMILES [4He+2]. После замедления оно присоединяет два электрона:

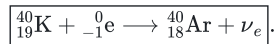


При этом образуется нейтральный гелий-4, SMILES [4He], который может накапливаться в минерале.

Следовательно, **отметьте [A]**. SMILES обозначает химическую частицу; ядерное превращение задаётся уравнением с указанием изотопов.

1.6

Калий-40 может превращаться в аргон-40 путём электронного захвата:



Здесь ν_e — электронное нейтрино. Массовое число остаётся равным 40, а заряд ядра уменьшается с 19 до 18.

Альтернативный процесс с испусканием позитрона, включённый в вариант [C], имеет вид



В обоих процессах образуется аргон-40, ${}^{40}\text{Ar}$, SMILES [40Ar], который может удерживаться в горных породах. Следовательно, **отметьте [C]**.

1.7

Объединяя уравнение идеального газа с $n = m/M$ и $\rho = m/V$, получаем

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies M = \frac{\rho RT}{p}.$$

Следовательно,

$$M = \frac{(0.850 \text{ kg m}^{-3})(8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(288.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = \boxed{2.01 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}.$$

Учитывая только указанную неопределённость плотности при расчёте неопределённости результата, получаем

$$\delta M = M \frac{\delta \rho}{\rho} \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{ kg mol}^{-1}.$$

Таким образом, результат с указанием этой неопределённости имеет вид

$$M = (0.02010 \pm 0.00012) \text{ kg mol}^{-1}.$$

1.8

Измеренная скорость звука равна

$$v_s = f\lambda = (3520 \text{ s}^{-1})(0.116 \text{ m}) = 408.32 \text{ m s}^{-1}.$$

Преобразуя данное соотношение и подставляя $M = \rho RT/p$, получаем

$$\gamma = \frac{Mv_s^2}{RT} = \frac{\rho v_s^2}{p}.$$

Отсюда

$$\gamma = \frac{(0.850)(408.32)^2}{1.013 \times 10^5} = 1.39898 \dots = \boxed{1.40}.$$

Учёт только неопределённости плотности даёт

$$\delta \gamma = \gamma \frac{0.005}{0.850} \approx 0.0082,$$

или приблизительно $\gamma = 1.399 \pm 0.008$.

1.9

Измеренная молярная масса составляет приблизительно 20.1 g mol^{-1} . Это исключает хлороводород, HCl , SMILES [H]Cl, и аргон, Ar , SMILES [Ar], молярные массы которых равны приблизительно 36.46 и 39.95 g mol^{-1} соответственно.

Как фтороводород, HF , SMILES [H]F, с $M \approx 20.01 \text{ g mol}^{-1}$, так и неон, Ne , SMILES [Ne], с $M \approx 20.18 \text{ g mol}^{-1}$, согласуются с результатом измерения молярной массы.

Различить их позволяет отношение теплоёмкостей. Для одноатомного идеального газа, такого как неон,

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_P = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67.$$

Для двухатомного идеального газа, у которого возбуждены поступательные и вращательные степени свободы, а колебательное возбуждение пренебрежимо мало,

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad C_P = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40.$$

Измеренное отношение соответствует двухатомному газу. Следовательно, **ответьте [B]: фтороводород, HF, SMILES [H]F.**

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Кристаллическая структура галогенидов щелочных металлов

Кристаллическая структура галогенида щелочного металла

В кристаллах ионных соединений катионы обычно располагаются в пустотах плотнейшей упаковки анионов. Структура ионного кристалла, например хлорида натрия, становится устойчивой, когда катионы соприкасаются с ближайшими анионами.

2.1 В кристалле хлорида натрия как ионы Na^+ , так и ионы Cl^- образуют гранецентрированную кубическую решётку. Укажите число ионов Na^+ и Cl^- в элементарной ячейке и координационные числа ионов Na^+ и Cl^- в кристалле хлорида натрия.

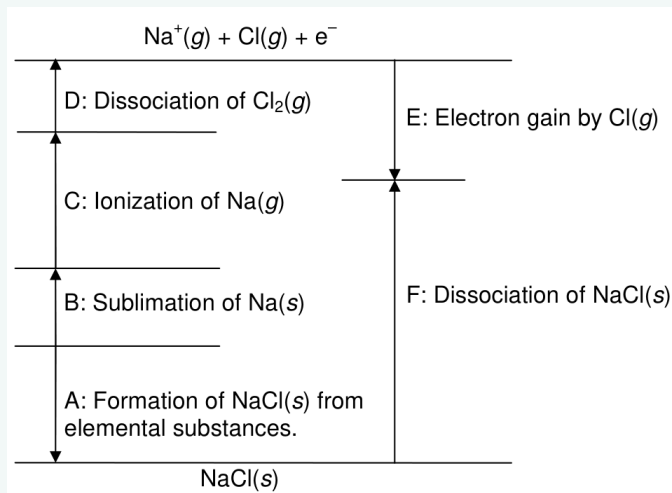
2.2 Ионные радиусы ионов Na^+ и Cl^- в кристалле хлорида натрия равны соответственно 0.102 nm и 0.181 nm .

Рассчитайте плотность $[\text{kg m}^{-3}]$ кристалла хлорида натрия.

Цикл Борна — Габера и энтальпия кристаллической решётки

В ионных неорганических соединениях, таких как хлорид натрия, теплота образования кристаллической решётки из газообразных ионов очень велика, а вклад изменения энтропии мал. Поэтому энтальпию образования кристаллической решётки оценивают по данным об энтальпиях с помощью цикла Борна — Габера.

2.3 На рисунке ниже показан цикл Борна — Габера для NaCl . Обозначения «g» и «s» соответствуют газообразному и твёрдому состояниям. Запишите химические уравнения для стадий A и F.



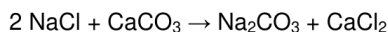
2.4 Рассчитайте энтальпию образования кристаллической решётки NaCl $[\text{kJ mol}^{-1}]$, используя следующие значения энтальпий соответствующих стадий приведённого выше цикла Борна — Габера.

Образование NaCl(s)	Сублимация Na(s)	Ионизация Na(g)	Диссоциация $\text{Cl}_2(\text{g})$	Присоединение электрона к Cl(g)
-411 kJ mol^{-1}	109 kJ mol^{-1}	496 kJ mol^{-1}	242 kJ mol^{-1}	-349 kJ mol^{-1}

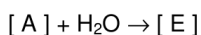
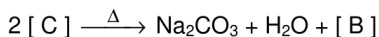
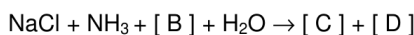
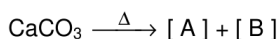
Получение карбоната натрия аммиачным способом (процесс Сольве)

Карбонат натрия (безводная кальцинированная сода) служит сырьём для производства стекла, лекарственных препаратов, щелочных моющих средств и т. д.

2.5 Суммарная химическая реакция аммиачного способа получения соды представлена следующим образом:



Эта реакция между хлоридом натрия и карбонатом кальция непосредственно не протекает. Процесс включает следующие пять реакций с участием аммиака:



где Δ обозначает нагревание. Вставьте химические формулы соответствующих соединений вместо [A] – [E] в приведённых выше реакциях.

Условие переведено с официального английского текста.

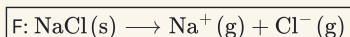
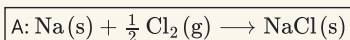
Ответы

Приведённые ниже записи SMILES для солей указывают составляющие их ионы. Они не описывают протяжённую кристаллическую решётку или геометрию координационного окружения в ней.

- **2.1:** Обычная кубическая элементарная ячейка содержит **4 иона натрия**, Na^+ , [Na+], и **4 хлорид-иона**, Cl^- , [Cl-]. Координационное число обоих ионов равно **6**, координация **октаэдрическая**.
- **2.2:** Для хлорида натрия, NaCl , [Na+] . [Cl-],

$$\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

- **2.3:**



Натрий представлен записью [Na]; хлор (двухатомный хлор) — записью ClCl. Запись SMILES для натрия не описывает металлическую решётку.

- **2.4:**

$$\Delta H_{\text{образование решётки}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Для обратного процесса, стадии F, $\Delta H_F = +788 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **2.5:**

A: оксид кальция, CaO , [Ca+2] . [O-2]

B: диоксид углерода, CO_2 , O=C=O

C: гидрокарбонат натрия (бикарбонат натрия), NaHCO_3 , [Na+] . OC(=O) [O-]

D: хлорид аммония, NH_4Cl , [NH4+] . [Cl-]

E: гидроксид кальция, Ca(OH)_2 , [Ca+2] . [OH-] . [OH-]

Решение

2.1

Выберем обычную кубическую ячейку, в вершинах и центрах граней которой находятся хлорид-ионы. Ион в вершине является общим для восьми ячеек, а ион в центре грани — для двух ячеек. Поэтому

$$N_{\text{Cl}^-} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

Ионы натрия занимают все октаэдрические пустоты этой решётки хлорид-ионов: двенадцать центров рёбер и центр ячейки. Ион в центре ребра является общим для четырёх ячеек, тогда как ион в центре ячейки целиком принадлежит одной ячейке:

$$N_{\text{Na}^+} = 12 \left(\frac{1}{4} \right) + 1 = \boxed{4}.$$

Каждый ион натрия имеет шесть ближайших соседей — хлорид-ионов, расположенных вдоль положительных и отрицательных направлений трёх взаимно перпендикулярных осей. Эти соседи образуют вокруг него октаэдр. То же описание применимо к шести ионам натрия, соседствующим с каждым хлорид-ионом.

Таким образом,

$$\boxed{CN(\text{Na}^+) = CN(\text{Cl}^-) = 6}.$$

2.2

Пусть ребро кубической ячейки равно a . Вдоль ребра хлорид-ион в вершине соприкасается с ионом натрия в центре ребра. Расстояние между ними равно $a/2$, поэтому

$$\frac{a}{2} = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}.$$

Следовательно,

$$a = 2(0.102 + 0.181) \text{ nm} = 0.566 \text{ nm} = 5.66 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Объём ячейки равен

$$V_{\text{ячейки}} = a^3 = (5.66 \times 10^{-10} \text{ m})^3 = 1.81321496 \times 10^{-28} \text{ m}^3.$$

На одну ячейку приходится четыре формульные единицы хлорида натрия, поэтому

$$m_{\text{ячейки}} = \frac{4M(\text{NaCl})}{N_A}.$$

В условии задачи не приведены молярные массы и постоянная Авогадро. Используя стандартные значения

$$M(\text{NaCl}) = (22.99 + 35.45) \text{ g mol}^{-1} = 58.44 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1},$$

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

получаем

$$m_{\text{ячейки}} = \frac{4(58.44 \times 10^{-3})}{6.02214076 \times 10^{23}} = 3.88168 \times 10^{-25} \text{ kg}.$$

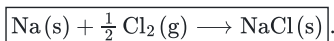
Следовательно,

$$\rho = \frac{m_{\text{ячейки}}}{V_{\text{ячейки}}} = \frac{3.88168 \times 10^{-25}}{1.81321496 \times 10^{-28}} \text{ kg m}^{-3},$$

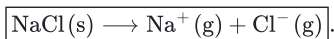
$$\boxed{\rho = 2.14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}.$$

2.3

На стадии А один моль твёрдого хлорида натрия образуется из простых веществ в их стандартных состояниях: твёрдого натрия и газообразного хлора. Поскольку молекула хлора двухатомна, требуется половина моля:



Направленная вверх стрелка F обозначает диссоциацию твёрдого вещества на отдельные газообразные ионы:



В обоих уравнениях сохраняются число атомов и заряд. Стадия F является процессом, обратным образованию кристаллической решётки.

2.4

Запишем альтернативный путь получения твёрдого хлорида натрия из простых веществ. Промежуточная частица — атомарный хлор, $\text{Cl}(\text{g})$, — имеет запись SMILES `[Cl]`.

Стадия	Реакция	Вклад в энтальпию в расчёте на моль NaCl, kJ mol^{-1}
В: сублимация	$\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$	+109
С: ионизация	$\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+496
Д: диссоциация хлора	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}(\text{g})$	$+\frac{242}{2} = +121$
Е: присоединение электрона	$\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349
Образование решётки	$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl(s)}$	$\Delta H_{\text{образование решётки}}$

Значение энтальпии диссоциации хлора делят пополам, поскольку приведённое значение 242 kJ mol^{-1} относится к диссоциации одного моля Cl_2 , в результате которой образуются два моля атомов хлора.

При сложении реакций газообразные промежуточные частицы и электрон сокращаются, и остаётся реакция образования, соответствующая стадии А. Поэтому по закону Гесса

$$-411 = 109 + 496 + \frac{242}{2} - 349 + \Delta H_{\text{образование решётки}}.$$

Таким образом,

$$\Delta H_{\text{образование решётки}} = -411 - (109 + 496 + 121 - 349) = -411 - 377,$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{образование решётки}} = -788 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

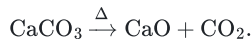
Отрицательный знак указывает на то, что образование ионной решётки сопровождается выделением теплоты.

2.5

Дополнительные вещества, присутствующие в полных уравнениях реакций:

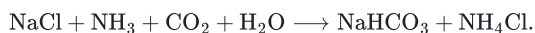
Название	Формула	SMILES
Карбонат кальция	CaCO_3	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Аммиак	NH_3	N
Вода	H_2O	O
Карбонат натрия	Na_2CO_3	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
Хлорид кальция	CaCl_2	[Ca+2].[Cl-].[Cl-]

При нагревании карбоната кальция образуются оксид кальция и диоксид углерода:



Следовательно, **A — это CaO**, а **B — это CO₂**.

Диоксид углерода реагирует с аммиаком и водой в растворе хлорида натрия. Гидрокарбонат натрия выпадает в осадок из-за своей относительно низкой растворимости в условиях процесса; хлорид аммония остаётся в растворе:



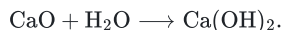
Таким образом, **C — это NaHCO₃**, а **D — это NH₄Cl**.

При нагревании гидрокарбоната натрия образуются карбонат натрия, вода и диоксид углерода:



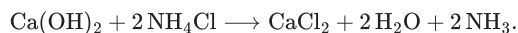
Это подтверждает определение C, а также регенерирует часть диоксида углерода, использованного в предыдущей реакции.

Оксид кальция реагирует с водой с образованием гидроксида кальция:

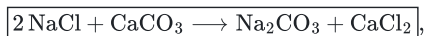


Следовательно, **E — это Ca(OH)₂**.

Наконец, гидроксид кальция, обладающий основными свойствами, регенерирует аммиак из хлорида аммония:



Чтобы проверить суммарную стехиометрию, возьмём реакцию карбонизации дважды, а каждую из остальных четырёх реакций — один раз. Сокращая промежуточные вещества, аммиак, диоксид углерода и воду, получаем



что и требовалось.

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

Задача 3: Химическое потребление кислорода

Химическое потребление кислорода (ХПК) характеризует содержание окисляемых веществ, например органических соединений, в исследуемом растворе и используется как показатель качества воды в морях, озёрах и болотах. Например, ХПК технической воды поддерживают ниже 1 mg dm^{-3} . ХПК (mg dm^{-3}) выражается массой O_2 (мг), принимающего такое же количество электронов, какое принял бы сильный окислитель при обработке им 1 dm^3 исследуемого раствора. Ниже приведён пример проведения анализа.

Методика анализа

Пробу исследуемого раствора объёмом 1.00 dm^3 подкислили достаточным количеством серной кислоты, а хлорид-ионы удалили добавлением раствора нитрата серебра. К исследуемому раствору добавили $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$ раствора перманганата калия ($c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) и нагревали смесь в течение 30 мин. Затем добавили $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3$ стандартного раствора оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или NaOOC-COONa) ($c = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) и тщательно перемешали смесь. Непрореагировавшие оксалат-ионы оттитровали раствором перманганата калия ($c = 5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). На титрование израсходовали $3.00 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$ этого раствора.

3.1 Запишите уравнение окислительно-восстановительной реакции перманганата калия с оксалатом натрия.

3.2 Рассчитайте массу O_2 (в мг), которая окислит такое же количество вещества окисляемого соединения, какое окисляет $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$ раствора перманганата калия с концентрацией $5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

3.3 Из следующих вариантов выберите наиболее подходящее объяснение необходимости удаления хлорид-ионов:

[A] Часть хлорид-ионов реагирует с перманганатом калия, что приводит к погрешности определения ХПК.

[B] Часть хлорид-ионов реагирует с оксалатом натрия, что приводит к погрешности определения ХПК.

[C] Часть хлорид-ионов реагирует с органическими соединениями в исследуемом растворе, что приводит к погрешности определения ХПК.

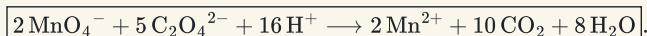
[D] Во время титрования появляется окраска, что приводит к погрешности определения ХПК.

3.4 Рассчитайте ХПК (mg dm^{-3}) исследуемого раствора, описанного в приведённой выше методике анализа.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1 Сокращённое ионное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Названия частиц и их SMILES приведены в решении.

- 3.2 0.200 mg молекулярного кислорода, O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$.
- 3.3 $[\text{A}]$. Хлорид-ионы расходуют перманганат, завышая определяемое значение ХПК.
- 3.4 $\text{COD} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}$.

Решение

3.1 — Реакция перманганата с оксалатом

В сокращённом ионном уравнении реакции участвуют следующие частицы:

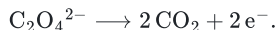
Формула	Название	SMILES
MnO_4^-	Перманганат-ион	$[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалат-ион	$[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$
H^+	Ион водорода (протон)	$[\text{H}+]$
Mn^{2+}	Ион марганца(II)	$[\text{Mn}+2]$
CO_2	Диоксид углерода	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
H_2O	Вода	O

SMILES перманганата представляет собой формальную запись связей; ион имеет тетраэдрическую геометрию.

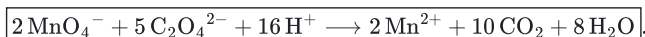
В кислом растворе марганец восстанавливается из степени окисления +7 до +2, принимая пять электронов:



Каждый атом углерода в оксалате окисляется из степени окисления +3 до +4, поэтому каждый оксалат-ион отдаёт два электрона:



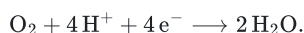
Умножение первой полуреакции на 2, а второй на 5 позволяет сократить десять электронов:



Таким образом, 2 моль перманганата реагируют с 5 моль оксалата.

3.2 — Кислородный эквивалент раствора перманганата

Молекулярный кислород, O_2 ($\text{O}=\text{O}$), при восстановлении до воды принимает четыре электрона на молекулу:



Указанный объём содержит

$$n(\text{MnO}_4^-) = (5.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) = 5.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

Поскольку каждый перманганат-ион принимает пять электронов, эквивалентное количество кислорода составляет

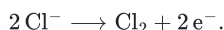
$$n(\text{O}_2) = \frac{5}{4} n(\text{MnO}_4^-) = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

Используя $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$m(\text{O}_2) = (6.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) = 0.200 \text{ mg}.$$

3.3 — Причина удаления хлорид-ионов

Хлорид-ионы, Cl^- ($[\text{Cl}-]$), могут окисляться перманганатом в кислой среде до хлора, Cl_2 (ClCl):



Сложение этой полуреакции с полуреакцией восстановления перманганата даёт



В этой реакции расходуется часть перманганата. Этот расход был бы учтён при измерении потребления кислорода и, следовательно, привёл бы к завышению определяемого значения ХПК. Правильный вариант — **[A]**.

Нитрат серебра служит источником ионов серебра(II), Ag^+ ($[\text{Ag}+]$), которые удаляют хлорид-ионы путём осаждения хлорида серебра, AgCl ($[\text{Ag}+] \cdot [\text{Cl}-]$):



SMILES хлорида серебра указывает его ионный состав; эта запись не описывает кристаллическую решётку твёрдого вещества.

3.4 — ХПК пробы

Исходное количество перманганата составляет

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = (1.00 \cdot 10^{-1})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Количество оксалата, добавленного после нагревания, составляет

$$n_{\text{added}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (1.00 \cdot 10^{-1})(1.25 \cdot 10^{-2}) = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Этот оксалат сначала расходуется на реакцию с перманганатом, оставшимся после окисления пробы. Затем избыток оксалата определяют титрованием.

На заключительное титрование расходуется

$$n_{\text{titration}}(\text{MnO}_4^-) = (3.00 \cdot 10^{-2})(5.00 \cdot 10^{-3}) = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Из соотношения перманганата и оксалата 2 : 5 следует, что избыток оксалата составляет

$$n_{\text{excess}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2}(1.50 \cdot 10^{-4}) = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Следовательно, количество оксалата, прореагировавшего с оставшимся перманганатом, составляло

$$n_{\text{reacted}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.25 \cdot 10^{-3} - 3.75 \cdot 10^{-4} = 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Соответственно, количество перманганата, оставшегося после окисления пробы, составляло

$$n_{\text{remaining}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5}(8.75 \cdot 10^{-4}) = 3.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Таким образом, на окисление пробы израсходовано

$$n_{\text{sample}}(\text{MnO}_4^-) = 5.00 \cdot 10^{-4} - 3.50 \cdot 10^{-4} = 1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Эквивалентная масса кислорода составляет

$$\begin{aligned} m(\text{O}_2) &= \frac{5}{4}(1.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol})(32.0 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 6.00 \text{ mg.} \end{aligned}$$

ХПК выражают в расчёте на объём **исходной пробы**, который составлял 1.00 dm^3 :

$$\text{COD} = \frac{6.00 \text{ mg}}{1.00 \text{ dm}^3} = 6.00 \text{ mg dm}^{-3}.$$

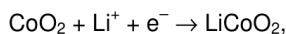
Для проверки отметим, что добавленный оксалат способен отдать ровно столько электронов, сколько способен принять исходный перманганат. Поэтому 30.0 mL , израсходованные на заключительное титрование, непосредственно соответствуют потреблению кислорода пробой. Согласно пункту 3.2, каждый 1.00 mL соответствует 0.200 mg кислорода, что даёт $30.0 \times 0.200 = 6.00 \text{ mg}$.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Литий-ионный аккумулятор

Перезаряжаемый литий-ионный аккумулятор был разработан в Японии.

Стандартная электродвижущая сила аккумулятора составляет 3.70 В . Предположим, что полуреакция на катоде имеет вид



а полуреакция на аноде —



4.1 Напишите суммарное уравнение реакции в аккумуляторе и рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции [kJ mol^{-1}].

Аккумуляторный элемент изготовлен с использованием LiCoO_2 и графита (C) в качестве электродных материалов.

4.2 Рассчитайте массу анода в полностью заряженном и в полностью разряженном состояниях, если первоначально имеются 10.00 г LiCoO_2 и 10.00 г графита (C).

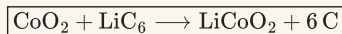
4.3 Рассчитайте максимальную энергию, отдаваемую литий-ионным аккумуляторным элементом, в расчёте на единицу его массы [kJ kg^{-1}]. Предположите, что материалы катода и анода взяты в соотношении, необходимом для полного протекания реакции, а суммарная масса электродов составляет 50.0% общей массы аккумуляторного элемента. Для сравнения: удельная энергия свинцово-кислотных аккумуляторов, используемых в автомобилях, составляет около 200 kJ kg^{-1} .

Поскольку водный раствор нельзя использовать в качестве электролита, в литий-ионном аккумуляторном элементе используют раствор в органическом растворителе.

4.4 Укажите химическую формулу газа, выделяющегося при наличии воды в электролите.

Ответы

- 4.1



$$\Delta_r G^\circ = -357 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 4.2 Полностью заряженный анод: 10.71 g . Полностью разряженный анод: 10.00 g .

- 4.3

$$1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$$

- 4.4 Газообразный водород (молекулярный водород), H_2 ; SMILES: $[\text{H}][\text{H}]$.

Решение

Для численных расчётов используем

$$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1},$$

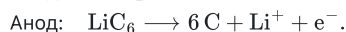
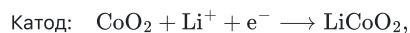
и молярные массы атомов

$$M_{\text{Li}} = 6.94, \quad M_{\text{Co}} = 58.93, \quad M_{\text{O}} = 16.00, \quad M_{\text{C}} = 12.01 \quad (\text{g mol}^{-1}).$$

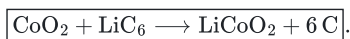
Электродные материалы — оксид кобальта(IV), CoO_2 ; оксид лития-кобальта(III), LiCoO_2 ; литированный графит, LiC_6 ; и графит, C — представляют собой твёрдые вещества с протяжённой структурой. Они не состоят из отдельных молекул, структуры которых можно было бы представить с помощью молекулярных записей SMILES.

4.1

Заданные полуреакции при разряде имеют вид



При их сложении ионы лития, Li^+ (SMILES: $[\text{Li}^+]$), и электроны сокращаются:



На один моль реакции в записанном виде переносится один моль электронов, поэтому $n = 1$. Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -nFE^\circ \\ &= -(1)(96\,485 \text{ C mol}^{-1})(3.70 \text{ V}) \\ &= -3.569945 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -357 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Отрицательный знак соответствует самопроизвольному разряду в стандартных условиях.

4.2

При зарядке суммарная реакция разряда протекает в обратном направлении:



Таким образом, литий переходит из положительного электрода в графит. Количество лития, доступного из исходного оксида лития-кобальта, составляет

$$M(\text{LiCoO}_2) = 6.94 + 58.93 + 2(16.00) = 97.87 \text{ g mol}^{-1},$$

$$n_{\text{Li,available}} = \frac{10.00 \text{ g}}{97.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.102176 \text{ mol}.$$

Графит может вместить один атом лития на каждые шесть атомов углерода:

$$n_{\text{Li,capacity}} = \frac{10.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.138773 \text{ mol}.$$

Поскольку ёмкость графита превышает доступное количество лития, весь литий может перейти в графит, причём часть графита останется неинтеркалированной. Масса перенесённого лития составляет

$$m_{\text{Li}} = (0.102176 \text{ mol})(6.94 \text{ g mol}^{-1}) = 0.709104 \text{ g}.$$

Следовательно, масса полностью заряженного анода равна

$$m_{\text{charged}} = 10.00 + 0.709104 = 10.71 \text{ g}.$$

При полном разряде этот литий возвращается в электрод из оксида кобальта, а в аноде остаётся исходный графит:

$$m_{\text{discharged}} = 10.00 \text{ g}.$$

4.3

Для получения максимальной энергии на единицу массы используем стехиометрическое соотношение электродных материалов. Для одного моля реакции необходимы один моль LiCoO_2 и шесть молей углерода в разряженном состоянии. Их суммарная масса составляет

$$\begin{aligned} m_{\text{electrodes}} &= 97.87 + 6(12.01) \\ &= 169.93 \text{ g.} \end{aligned}$$

При зарядке литий перераспределяется между электродами, поэтому их суммарная масса не изменяется.

Поскольку электроды составляют 50.0% массы элемента,

$$m_{\text{cell}} = \frac{169.93 \text{ g}}{0.500} = 339.86 \text{ g} = 0.33986 \text{ kg.}$$

Максимальная электрическая энергия, отдаваемая в расчёте на один моль реакции, равна

$$W_{\text{max}} = -\Delta_r G^\circ = 356.9945 \text{ kJ.}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{W_{\text{max}}}{m_{\text{cell}}} &= \frac{356.9945 \text{ kJ}}{0.33986 \text{ kg}} \\ &= \boxed{1.05 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

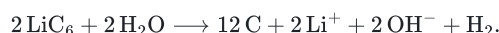
Это приблизительно в 5.25 раза больше указанной удельной энергии свинцово-кислотного аккумулятора.

4.4

Электрод из литированного графита обладает сильными восстановительными свойствами. Вода, H_2O (SMILES: O), может принимать электроны с образованием газообразного водорода и гидроксид-ионов, OH^- (SMILES: [OH-]):



Сочетание этой реакции с окислением литированного графита даёт



Таким образом, выделяющийся газ — **водород (молекулярный водород)**:



с записью SMILES [H][H].

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Фотоэлектронная спектроскопия

Когда атом X поглощает излучение с энергией фотона, превышающей энергию ионизации атома, атом ионизируется с образованием иона X^+ , и одновременно испускается электрон (называемый фотоэлектроном). При этом энергия сохраняется, как показано на рисунке 1, то есть

Энергия фотона ($h\nu$) = энергия ионизации (IE) X + кинетическая энергия фотоэлектрона.

Когда молекула, например H_2 , поглощает коротковолновое излучение, испускается фотоэлектрон и образуется ион H_2^+ , который может находиться в различных колебательных состояниях. Фотоэлектронный спектр представляет собой график зависимости числа фотоэлектронов от их кинетической энергии. На рисунке 2 показан типичный фотоэлектронный спектр, получаемый при облучении H_2 , находящегося на низшем колебательном уровне, монохроматическим излучением с энергией фотонов 21.2 эВ. Фотоэлектроны с энергией выше 6.0 эВ не обнаруживаются. (эВ — единица энергии, причём 1.0 эВ равен $1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж.)

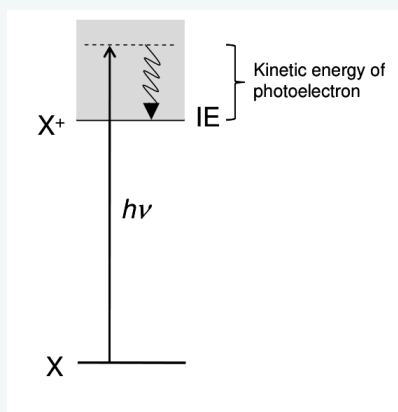


Рисунок 1. Принципиальная схема фотоэлектронной спектроскопии.

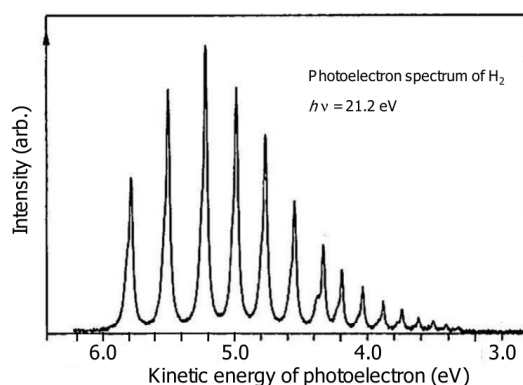


Figure 2.
Photoelectron spectrum of H_2 .
The energy of the incident light is 21.2 eV.

Рисунок 2. Фотоэлектронный спектр H_2 . Энергия фотонов падающего излучения составляет 21.2 эВ.

5.1 а) Определите разность энергий ΔE_{A1} (эВ) между H_2 ($v = 0$) и H_2^+ ($v_{\text{ion}} = 0$) с точностью до одного знака после десятичной точки. v и v_{ion} обозначают колебательные квантовые числа H_2 и H_2^+ соответственно.

б) Определите разность энергий ΔE_{A2} (эВ) между H_2^+ ($v_{\text{ion}} = 0$) и H_2^+ ($v_{\text{ion}} = 3$) с точностью до одного знака после десятичной точки.

Электронные энергетические уровни E_n^{H} атома водорода задаются уравнением

$$E_n^{\text{H}} = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Здесь n — главное квантовое число, а Ry — постоянная, имеющая размерность энергии. Энергия перехода атома водорода с уровня $n = 1$ на уровень $n = 2$ составляет 10.2 эВ.

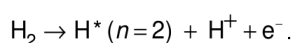
5.2 Рассчитайте энергию ионизации E_B (эВ) атома водорода с точностью до одного знака после десятичной точки.

Экспериментально установлено, что пороговая энергия образования двух электронно-возбуждённых атомов водорода H^* ($n = 2$) из H_2 ($v = 0$) составляет 24.9 эВ.

5.3 Определите энергию связи E_C (эВ) в H_2 с точностью до одного знака после десятичной точки.

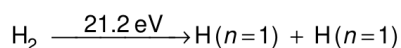
5.4 Рассмотрев энергетический цикл, определите энергию связи E_D (эВ) в H_2^+ с точностью до одного знака после десятичной точки. Если вам не удалось определить значения E_B и E_C , используйте для E_B и E_C значения 15.0 эВ и 5.0 эВ соответственно.

5.5 Рассчитайте пороговую энергию E_E (эВ) следующей реакции диссоциативной ионизации с точностью до одного знака после десятичной точки:



Если вам не удалось определить значения E_B и E_C , используйте для E_B и E_C значения 15.0 эВ и 5.0 эВ соответственно.

Когда H_2 поглощает монохроматическое излучение с энергией фотонов 21.2 эВ, одновременно протекает следующий процесс диссоциации.



Два атома водорода движутся в противоположных направлениях с одинаковой по модулю скоростью.

5.6 Рассчитайте скорость u (m s^{-1}) атомов водорода, образующихся в приведённой выше реакции. Считайте, что H_2 первоначально покоится. Если вам не удалось определить значение E_C , используйте для E_C значение 5.0 эВ.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1 а)** $\Delta E_{A1} = 15.4 \text{ eV}$.
- **5.1 б)** $\Delta E_{A2} = 0.8 \text{ eV}$.
- **5.2** $E_B = 13.6 \text{ eV}$.
- **5.3** $E_C = 4.5 \text{ eV}$.

- 5.4 $E_D = 2.7 \text{ eV}$.
- 5.5 $E_E = 28.3 \text{ eV}$.
- 5.6 $u = 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$ для каждого атома, при использовании $m_H \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Решение

Ниже используются следующие частицы: молекулярный водород (диводород), H_2 , [H][H]; молекулярный ион водорода (радикал-катион диводорода), H_2^+ , [H][H+]; атомарный водород, H, [H]; и ион водорода (протон), H^+ , [H+]. Для H_2^+ запись SMILES служит кратким обозначением связности атомов и заряда: она не передаёт в точности делокализованную одноэлектронную связь, порядок которой равен $1/2$. Эти записи SMILES также не задают колебательные состояния или электронное возбуждение атомов.

5.1 a)

При фотоионизации образуются ион и фотоэлектрон:



Исходная молекула находится в состоянии $v = 0$. Если ион образуется на колебательном уровне j , закон сохранения энергии даёт

$$h\nu = \Delta E_{A1} + \epsilon_j + K_j,$$

где ϵ_j — колебательная энергия иона относительно уровня $v_{\text{ion}} = 0$, а K_j — кинетическая энергия фотоэлектрона.

Следовательно, наибольшая кинетическая энергия фотоэлектрона соответствует наименьшей энергии конечного состояния иона, $v_{\text{ion}} = 0$. Значения на оси кинетической энергии убывают слева направо, поэтому этому состоянию соответствует крайний левый пик, центр которого находится приблизительно при 5.8 eV .

Таким образом,

$$\Delta E_{A1} = 21.2 - 5.8 = 15.4 \text{ eV}.$$

5.1 b)

Последовательные пики в направлении уменьшения кинетической энергии соответствуют всё более высоким колебательным уровням иона. Если считать, что первый пик соответствует $v_{\text{ion}} = 0$, то четвёртый пик соответствует $v_{\text{ion}} = 3$. Кинетическая энергия фотоэлектрона для этого пика составляет приблизительно 5.0 eV .

Поскольку энергия фотона и исходное состояние молекулы одинаковы, увеличение энергии иона равно уменьшению кинетической энергии фотоэлектрона:

$$\begin{aligned} \Delta E_{A2} &= E_{\text{ion}}(3) - E_{\text{ion}}(0) \\ &= K_0 - K_3 \\ &= 5.8 - 5.0. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta E_{A2} = 0.8 \text{ eV}.$$

5.2

Для заданных электронных энергетических уровней

$$\begin{aligned} E_2^H - E_1^H &= -\frac{Ry}{4} - (-Ry) \\ &= \frac{3}{4}Ry = 10.2 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$Ry = \frac{4}{3}(10.2) = 13.6 \text{ eV}.$$

Ионизация атомарного водорода в основном состоянии описывается уравнением

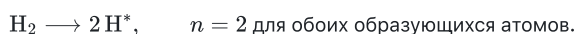


Свободному электрону соответствует предел $n \rightarrow \infty$, для которого $E_\infty^H = 0$. Следовательно,

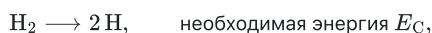
$$E_B = E_\infty^H - E_1^H = Ry = 13.6 \text{ eV}.$$

5.3

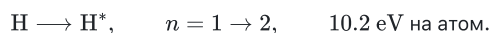
Процесс, для которого приведены экспериментальные данные, имеет вид



Его можно разделить на диссоциацию с образованием атомов в основном состоянии,



и последующее возбуждение обоих атомов:



Следовательно,

$$24.9 \text{ eV} = E_C + 2(10.2 \text{ eV}),$$

и

$$E_C = 24.9 - 20.4 = 4.5 \text{ eV}.$$

Это энергия диссоциации молекулы с уровня $v = 0$.

5.4

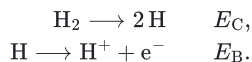
Рассматриваемая диссоциация иона имеет вид



причём ион первоначально находится в состоянии $v_{\text{ion}} = 0$, а атом водорода образуется в основном электронном состоянии.

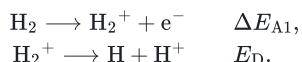
Рассмотрим два пути перехода от H_2 в основном состоянии к одним и тем же продуктам, $\text{H} + \text{H}^+ + e^-$.

Первый путь включает диссоциацию молекулы и последующую ионизацию одного атома:



Суммарная энергия, необходимая для этого пути, равна $E_C + E_B$.

Второй путь включает ионизацию молекулы и последующую диссоциацию молекулярного иона:



Из закона сохранения энергии для этого цикла следует

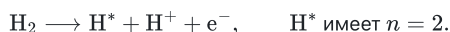
$$E_C + E_B = \Delta E_{A1} + E_D.$$

Таким образом,

$$E_D = 4.5 + 13.6 - 15.4 = 2.7 \text{ eV}.$$

5.5

Реакция диссоциативной ионизации имеет вид



Если исходная молекула H_2 находится в состоянии $v = 0$, необходимая энергия складывается из:

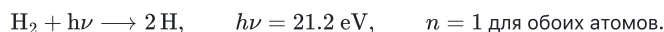
1. Энергии диссоциации на два атома водорода в основном состоянии: $E_C = 4.5 \text{ eV}$.
2. Энергии возбуждения одного атома до $n = 2$: 10.2 eV .
3. Энергии ионизации другого атома: $E_B = 13.6 \text{ eV}$.

При пороговой энергии избытка энергии, который мог бы перейти в кинетическую энергию продуктов, нет. Следовательно,

$$E_E = E_C + 10.2 + E_B = 4.5 + 10.2 + 13.6 = 28.3 \text{ eV}.$$

5.6

Фотодиссоциация имеет вид



После затраты энергии на разрыв связи оставшаяся энергия фотона превращается в суммарную кинетическую энергию:

$$K_{\text{total}} = h\nu - E_C = 21.2 - 4.5 = 16.7 \text{ eV}.$$

Оба атома имеют одинаковую массу и одинаковую по модулю скорость, поэтому

$$K_{\text{total}} = 2 \left(\frac{1}{2} m_{\text{H}} u^2 \right) = m_{\text{H}} u^2.$$

Используя указанное соотношение единиц $1.0 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ и стандартное значение массы атома водорода $m_{\text{H}} \approx 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$, получаем

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{\frac{(16.7 \text{ eV})(1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})}{1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 4.0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}. \end{aligned}$$

Каждый атом имеет эту скорость по модулю, а векторы скоростей двух атомов направлены в противоположные стороны.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Четыре изомера C₈H₁₀O

Прочитайте описание четырёх изомерных органических соединений **A**, **B**, **C** и **D**. Все они имеют формулу C₈H₁₀O и содержат бензольное кольцо. Ответьте на приведённые ниже вопросы. Если существуют стереоизомеры, приведите также их структурные формулы.

- При комнатной температуре кусочек металлического натрия добавили (процедура 1) к **A, B и C** в пробирках. Выделение газообразного водорода наблюдалось только в случае **C**.
- При добавлении водного раствора хлорида железа(III) к **C и D** в случае **C** окрашивания не наблюдалось, тогда как в случае **D** появилась окраска.
- **A** окисляли, добавляя к нему водный раствор перманганата калия и нагревая смесь. После подкисления нагретой смеси и выделения продукта (процедура 2), получили бензойную кислоту.
- Представим, что атом водорода в бензольном кольце заменяют атомом хлора (процедура 3). Таким способом из **B** можно получить четыре монохлорированных структурных изомера, тогда как из **D** можно получить только два таких изомера.
- Гидрирование бензольного кольца в **C и D** в присутствии катализатора дало насыщенный спирт (спирты). Было установлено, что насыщенный спирт (спирты), полученный из **C**, не содержит стереогенных атомов углерода, тогда как спирт (спирты), полученный из **D**, содержит стереогенный атом (атомы) углерода.

6.1 Среди всех изомерных органических соединений с формулой $C_8H_{10}O$, содержащих бензольное кольцо, приведите структурные формулы всех изомеров, которые НЕ выделяют газообразный водород при выполнении подчёркнутой процедуры 1, в которой кусочек натрия добавляют:

- к образцам без растворителя, если образцы жидкие,
- к концентрированному раствору образцов в апротонном растворителе, если образцы твёрдые.

6.2 Среди всех изомерных органических соединений с формулой $C_8H_{10}O$, содержащих бензольное кольцо, приведите структурные формулы всех изомеров, которые дают бензойную кислоту при выполнении подчёркнутой процедуры 2.

6.3 Среди всех изомерных органических соединений с формулой $C_8H_{10}O$, содержащих бензольное кольцо, приведите структурные формулы всех изомеров, которые могут дать четыре различных монохлорированных структурных изомера при выполнении подчёркнутой процедуры 3.

6.4 Приведите структурные формулы **A, B, C и D**. Если возможны несколько изомеров, приведите структурные формулы каждого из них.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1 — Пять простых эфиров:**

Соединение	SMILES
Этоксibenзол (фенетол)	<chem>CCOc1ccccc1</chem>
(Метоксиметил)бензол (бензилметиловый эфир)	<chem>COCc1ccccc1</chem>
1-Метокси-2-метилбензол (2-метиланизол)	<chem>COc1ccccc1C</chem>
1-Метокси-3-метилбензол (3-метиланизол)	<chem>COC1cccc(C)c1</chem>
1-Метокси-4-метилбензол (4-метиланизол)	<chem>COc1ccc(C)cc1</chem>

- **6.2 — Три структурных изомера, дающие четыре структуры при разделном учёте энантиомеров:**

Соединение	SMILES
(Метоксиметил)бензол	<chem>COCc1ccccc1</chem>
2-Фенилэтан-1-ол	<chem>OCCc1ccccc1</chem>
(R)-1-Фенилэтан-1-ол	<chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(S)-1-Фенилэтан-1-ол	<chem>C[C@@H](O)c1ccccc1</chem>

- **6.3 — Шесть структурных изомеров:**

Соединение	SMILES
1-Метокси-2-метилбензол	<chem>COc1ccccc1C</chem>
1-Метокси-3-метилбензол	<chem>COC1cccc(C)c1</chem>
(2-Метилфенил)метанол (2-метилбензиловый спирт)	<chem>OCC1ccccc1C</chem>
(3-Метилфенил)метанол (3-метилбензиловый спирт)	<chem>OCC1cccc(C)c1</chem>
2-Этилфенол	<chem>CCc1ccccc1O</chem>
3-Этилфенол	<chem>CCc1cccc(O)c1</chem>

- **6.4 — Все возможные варианты идентификации:**

Обозначение	Соединение (соединения)	SMILES
A	(Метоксиметил)бензол	<chem>COCc1ccccc1</chem>
B	1-Метокси-2-метилбензол; 1-метокси-3-метилбензол	<chem>COc1ccccc1C; COc1cccc(C)c1</chem>

Обозначение	Соединение (соединения)	SMILES
C	2-Фенилэтан-1-ол; (4-метилфенил)метанол	<chem>OCc1ccccc1</chem> ; <chem>OCc1ccc(C)cc1</chem>
D	2,6-Диметилфенол; 3,5-диметилфенол	<chem>Oc1c(C)cccc1C</chem> ; <chem>Oc1cc(C)cc(C)c1</chem>

Решение

Степень ненасыщенности равна

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

На бензольное кольцо приходятся все четыре единицы ненасыщенности. Следовательно, вне этого кольца не может быть дополнительного цикла, карбонильной группы или иной кратной связи. Кислород должен входить в состав спирта, фенола или простого эфира.

6.1

Спирты и фенолы содержат связь O—H и реагируют с натрием с выделением водорода, [H][H]:



Здесь *R* может обозначать алкильную или арильную группу. У простых эфиров этот атом водорода отсутствует, поэтому в указанных условиях пробы водород не выделяется.

Возможны ровно пять простых эфиров:

1. При одном заместителе в бензольном кольце два внешних атома углерода могут образовывать либо этоксигруппу, либо метоксиметильную группу. Им соответствуют этоксибензол и (метоксиметил)бензол.
2. При двух заместителях ими должны быть метильная и метоксигруппа. Три варианта их взаимного расположения дают 2-, 3- и 4-метиланизолы.

Их структуры приведены в разделе **Ответы 6.1**. Использование образцов без растворителя или апротонного растворителя исключает выделение водорода за счёт протонного растворителя при проведении пробы с натрием.

6.2

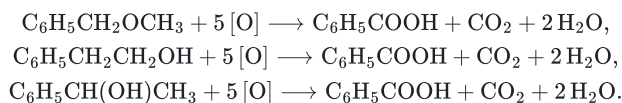
Горячий водный раствор перманганата окисляет подходящие углеродсодержащие боковые цепи, непосредственно связанные с бензольным кольцом, до карбоксильных групп. Для получения **незамещённой бензойной кислоты** исходная структура должна содержать одну такую боковую цепь и не иметь других заместителей, сохраняющихся в кольце.

Этим требованиям отвечают три варианта строения:

- (Метоксиметил)бензол;
- 2-фенилэтан-1-ол;
- 1-фенилэтан-1-ол.

Последнее соединение содержит атом углерода, связанный с четырьмя различными группами: водородом, гидроксильной, метильной и фенильной группами. Поэтому необходимо включить оба его энантиомера, *R* и *S*.

Суммарные уравнения окисления с расставленными коэффициентами можно записать следующим образом, обозначая через [O] эквивалент атома кислорода, предоставляемый окислителем:



В этих суммарных уравнениях удаляемый одноуглеродный фрагмент представлен в предельно окисленной форме — в виде диоксида углерода, O=C=O; вода обозначается как O. Идентификация не зависит от выделения этих сопутствующих продуктов.

До подкисления ароматическим продуктом окисления является бензоат, [O-]C(=O)c1ccccc1. При подкислении образуется бензойная кислота, O=C(O)c1ccccc1:



Другие структуры исключаются по следующим причинам:

- В этоксибензоле непосредственно с кольцом связан кислород, а не углеродная боковая цепь, способная превратиться в требуемую карбоксильную группу.
- В метиланизолах при окислении боковой цепи сохраняется метоксизаместитель.
- Метилбензиловые спирты имеют две окисляемые углеродные боковые цепи и при исчерпывающем окислении дают бензолдикарбоновые кислоты.
- В этилфенолах и диметилфенолах при соответствующем окислении боковых цепей сохраняется фенольная гидроксильная группа.

Таким образом, ни одно из этих соединений при указанном превращении не даёт незамещённую бензойную кислоту.

6.3

В этом вопросе подсчитываются структурно неэквивалентные положения, в которых атом водорода кольца можно заменить хлором; относительные количества продуктов реального хлорирования определять не требуется.

У монозамещённого бензола имеются три класса атомов водорода кольца: орто, мета и пара. В кольце с тремя или более заместителями остаётся не более трёх атомов водорода. Следовательно, для получения четырёх монохлорированных структурных изомеров необходим **дизамещённый бензол**.

Возможные пары заместителей:

Пара заместителей	Структуры, дающие четыре продукта
Метильная и метоксигруппа	1,2- и 1,3-замещение
Метильная и гидроксиметильная группы	1,2- и 1,3-замещение
Этильная и гидроксильная группы	1,2- и 1,3-замещение

Для двух различных заместителей:

- В **1,2-дизамещённом** кольце все четыре оставшихся положения атомов водорода структурно неэквивалентны.
- В **1,3-дизамещённом** кольце все четыре оставшихся положения атомов водорода также структурно неэквивалентны.
- В **1,4-дизамещённом** кольце вследствие зеркальной симметрии положения 2 и 6 эквивалентны, как и положения 3 и 5. Образуются только два продукта.

Это даёт ровно шесть структур, приведённых в разделе **Ответы 6.3**.

6.4

Идентификация А.

Отрицательная проба с натрием ограничивает выбор А пятью простыми эфирами из пункта 6.1. Из них только **(метоксиметил)бензол** даёт бензойную кислоту в процедуре 2. Следовательно,

A = (метоксиметил)бензол

со SMILES COc1ccccc1.

Идентификация В.

В также должен быть простым эфиром. Пересечение множества пяти простых эфиров из пункта 6.1 с множеством шести структур из пункта 6.3 оставляет:

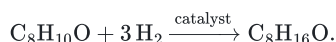
- 1-Метокси-2-метилбензол**, COc1ccccc1C;
- 1-метокси-3-метилбензол**, COc1cccc(C)c1.

Оба дают четыре различных структурных изомера, монохлорированных в кольце.

Идентификация С.

Положительная проба с натрием указывает на наличие группы О—Н. Отрицательная проба с хлоридом железа(III) позволяет отнести С к спиртам, а не к фенолам.

Возможные варианты строения спиртов, не относящихся к фенолам: 2-фенилэтан-1-ол, 1-фенилэтан-1-ол и три метилбензиловых спирта. При гидрировании их бензольных колец расходуются три эквивалента водорода:



Критерий наличия стереогенных атомов углерода позволяет различить их:

Возможное соединение	Результат гидрирования кольца
2-Фенилэтан-1-ол	Стереогенные атомы углерода не образуются.
Любой из энантимеров 1-фенилэтан-1-ола	Атом углерода боковой цепи, несущий гидроксильную группу, остаётся стереогенным.
2-Метилбензиловый спирт	Оба замещённых атома углерода кольца становятся стереогенными.
3-Метилбензиловый спирт	Оба замещённых атома углерода кольца становятся стереогенными.
4-Метилбензиловый спирт	Ни один из замещённых атомов углерода кольца не имеет четырёх различных заместителей.

Для орто- и мета-метилбензиловых спиртов два пути по насыщенному кольцу от замещённого атома углерода различаются. В пара-изомере эти пути эквивалентны.

Таким образом, С может быть одним из следующих соединений:

- 2-Фенилэтан-1-ол**, OSCC1CCCCC1, который даёт **2-циклогексилэтан-1-ол**, OSCCC1CCCCC1;
- (4-метилфенил)метанол**, OSc1ccc(C)cc1, который даёт **(4-метилциклогексил)метанол**.

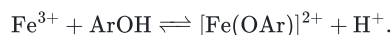
Последний насыщенный спирт может иметь две относительные конфигурации:

Насыщенный продукт	SMILES
цис-(4-Метилциклогексил)метанол	<chem>OS[C@H]1CC[C@@H](C)CC1</chem>
транс-(4-Метилциклогексил)метанол	<chem>OS[C@H]1CC[C@H](C)CC1</chem>

Здесь *цис* означает, что метильная и гидроксиметильная группы расположены по одну сторону кольца, а *транс* — по разные стороны. Обозначения @/@@ в записи цикла кодируют эту относительную стереохимию. Такая цис/транс-изомерия не требует наличия атома углерода с четырьмя различными заместителями.

Идентификация D.

Положительная проба с хлоридом железа(III) указывает на фенол. Окраска обусловлена координацией фенолят-иона с железом(III). Схематическое уравнение стадии связывания с расставленными коэффициентами имеет вид



Координированные молекулы воды здесь опущены; качественная проба не определяет единственный состав комплекса или единственную координационную геометрию.

Фенолы с формулой $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ — это этилфенолы и диметилфенолы. Ровно три из них имеют только два класса атомов водорода кольца:

Фенол	Классы эквивалентных положений атомов водорода при нумерации, в которой атом углерода с гидроксильной группой имеет номер 1
4-Этилфенол, <chem>CCc1ccc(O)cc1</chem>	{2, 6}, {3, 5}
2,6-Диметилфенол, <chem>Cc1c(C)cccc1C</chem>	{3, 5}, {4}
3,5-Диметилфенол, <chem>Cc1cc(C)cc(C)c1</chem>	{2, 6}, {4}

Гидрирование позволяет исключить **4-этилфенол**: его насыщенное кольцо имеет 1,4-замещение и не содержит атомов углерода с четырьмя различными заместителями, как и в случае пара-изомера, рассмотренного для C.

Два других возможных соединения удовлетворяют последнему условию:

- Продукт гидрирования **2,6-диметилфенола** имеет стереогенные атомы углерода в положениях **2 и 6**.
- Продукт гидрирования **3,5-диметилфенола** имеет стереогенные атомы углерода в положениях **3 и 5**.

У каждого атома углерода, несущего метильную группу, имеются четыре связи: с водородом, с метильной группой и с двумя различными путями по кольцу. Один путь достигает атома углерода с гидроксильной группой раньше, чем другой. Это верно для любой возможной относительной конфигурации заместителей.

Следовательно,

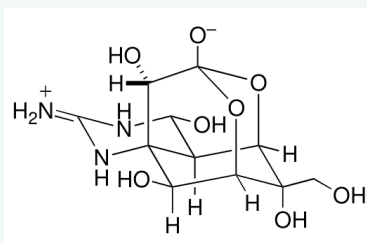


Все исходные структуры, определённые как A–D, ахиральны. Единственные энантиомеры, которые требуется включить в ответы на вопросы 6.1–6.4, — это две формы 1-фенилэтан-1-ола в пункте 6.2.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

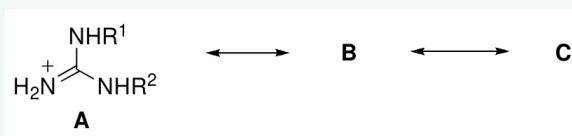
Задача 7: Тетродотоксин

Некоторые виды рыб-иглобрюхов, по-японски *Fugu*, высоко ценятся в Японии как пищевой продукт. Поскольку внутренние органы этих рыб (особенно яичники и печень) содержат сильнодействующий токсин (тетродотоксин), их употребление в пищу нередко приводит к пищевому отравлению. Исследования тетродотоксина (**1**) проводятся с начала XX века. Его химическая структура была установлена в 1964 году.



тетродотоксин (**1**)

Гуанидиновая группа в тетродотоксине проявляет сильные основные свойства. Ион гуанидиния, образующийся при протонировании гуанидиновой группы, стабилизируется за счёт следующего резонанса.



7.1 Изобразите две резонансные структуры **B** и **C**.

В ходе исследований структуры тетродотоксина было проведено множество реакций получения его производных. Обработка тетродотоксина (**1**) (см. схему реакции 1) спиртовым раствором гидроксида калия при нагревании приводила к производному хиназолина **2**, что позволило получить представление об основном скелете тетродотоксина. Механизм реакции можно описать следующим образом. Сначала тетродотоксин гидролизуется с образованием карбоксилата **3**. Затем под действием основания отщепляется выделенная рамкой гидроксильная группа, образуя промежуточное соединение **D**. В результате ретроальдной реакции **D** происходит разрыв связи углерод–углерод с образованием промежуточных соединений **E** и **F**. Наконец, дегидратация и ароматизация **E** приводят к производному хиназолина **2**.

7.2 Изобразите структуры предполагаемых промежуточных соединений **D**, **E** и **F**.

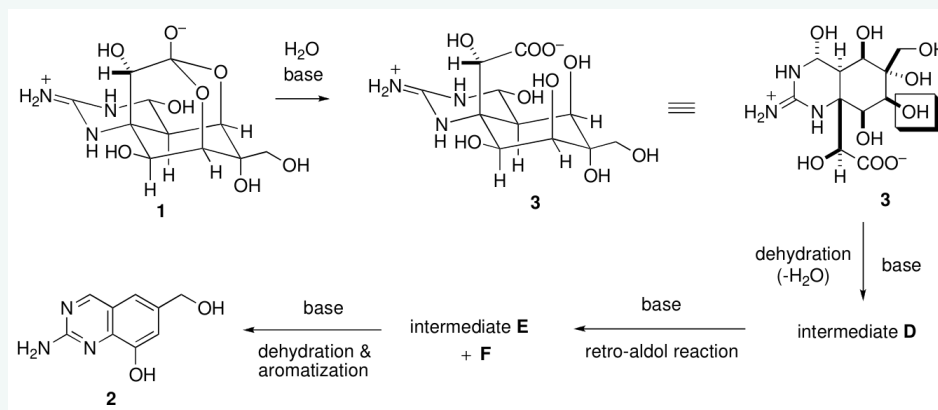
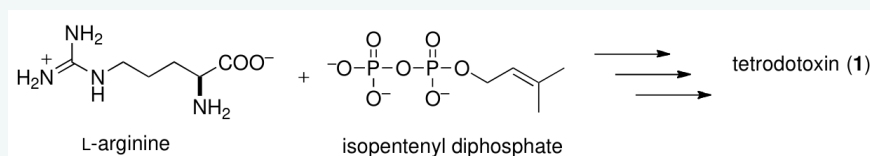


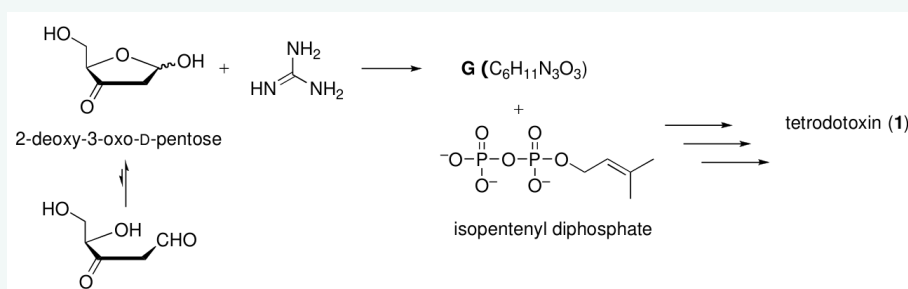
Схема реакции 1

Хотя биосинтез тетродотоксина ещё предстоит выяснить, предполагается, что тетродотоксин может синтезироваться в живых организмах из L-аргинина и изопентенилдифосфата.



7.3 Среди атомов углерода тетродотоксина обведите все те, которые, предположительно, происходят из L-аргинина.

В 1990-х годах был предложен альтернативный путь биосинтеза тетродотоксина. Конденсация 2-дезоксизаксидеозы с гуанидином приводит к промежуточному соединению **G**, содержащему циклический гуанидиновый фрагмент (молекулярная формула C₆H₁₁N₃O₃). Тетродотоксин может синтезироваться в живых организмах из промежуточного соединения **G** и изопентенилдифосфата.



7.4 Изобразите структуру предполагаемого промежуточного соединения **G**, указав стереохимию.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 7.1 Две оставшиеся резонансные структуры **двузамещённого иона гуанидиния**:

B: двойная связь и положительный заряд на атоме азота, несущем R^1 :

NC(=[NH+])([*:1])N[*:2]

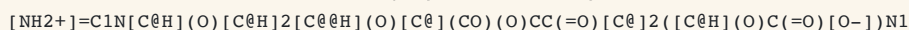
C: двойная связь и положительный заряд на атоме азота, несущем R^2 :

NC(N[*:1])=[NH+]([*:2])

Здесь $[*:1]$ и $[*:2]$ обозначают R^1 и R^2 .

- 7.2 При использовании приведённой ниже нумерации атомов:

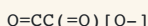
D — дегидратированный карбоксилат, таутомер с кетогруппой при C8:



E — продукт ретроальдольной реакции, таутомер с енольной группой при C8:



F — глиоксилат (2-оксоацетат), $\text{OHC}-\text{COO}^-$:



- **7.3** Обведите **шесть атомов углерода**: гуанидиниевый атом углерода **C2**, а также **C4, C4a, C8a, C9 и C10**. Это гуанидиниевый атом углерода и пятиуглеродная цепь, заканчивающаяся карбоксилатным атомом углерода в **3**.
- **7.4 G — 2-амино-6-[(1S)-1,2-дигидроксиэтил]-3,4-дигидропиримидин-4-ол**, циклический гуанидиновый полуаминаль:
 $\text{NC}1=\text{NC}([\text{C}\equiv\text{N}](\text{O})\text{CO})=\text{CC}(\text{O})\text{N}1$

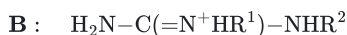
Сtereоцентр боковой цепи сохраняет конфигурацию исходного сахара. Конфигурация вновь образовавшегося полуаминального центра в кольце не определена; изобразите его связь с гидроксильной группой волнистой линией.

Решение

7.1 — Резонанс в ионе гуанидиния

В **A** положительный заряд находится на атоме азота экзоциклической двойной связи. Любой из двух других атомов азота может предоставить свою неподелённую электронную пару центральному атому углерода, при этом электроны существующей двойной связи переходят к первоначально положительно заряженному атому азота.

Получаются следующие резонансные структуры:



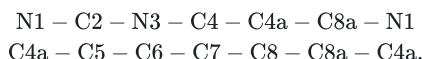
и



Таким образом, каждая резонансная структура содержит одну двойную связь углерод–азот, а положительный заряд находится на атоме азота, участвующем в этой двойной связи. Все атомы сохраняют октеты. Атомы водорода и заместители остаются связанными с теми же атомами азота: это резонансные структуры, поэтому переноса протона не происходит.

7.2 — Дегидратация, ретроальдольное расщепление и ароматизация

Для точного обозначения связей используем нумерацию хиназолина, соответствующую продукту **2**. Два конденсированных кольца образованы следующими последовательностями атомов:



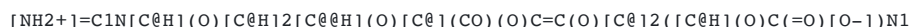
В карбоксилате **3** обозначим несущий гидроксильную группу атом углерода боковой цепи, связанный с C8a, как **C9**, карбоксилатный атом углерода этой цепи — как **C10**, а атом углерода гидроксиметильной группы, связанной с C6, — как **C11**.

Исходный **карбоксилат 3, полученный гидролизом тетродотоксина**, имеет вид:



Образование D. Выделенная рамкой гидроксильная группа связана с C7. Из соседних атомов углерода C6 не имеет атома водорода, тогда как C8 имеет. Поэтому при элиминировании удаляются гидроксильная группа при C7 и атом водорода при C8, что приводит к енолу C7=C8.

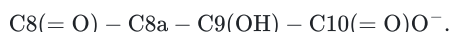
Этот **первоначальный енольный таутомер D** имеет вид:



Кето-енольная таутомеризация приводит к **кетону D с карбонильной группой при C8**, приведённому в разделе «Ответы». Чтобы изобразить его на основе **3**:

- Замените C7–ОН метиленовой группой в положении C7.
- Замените C8–ОН и C8–Н карбонильной группой при C8.
- Сохраните остальные заместители и стереохимию.

Образование E и F. В кетонном таутомере **D** соответствующая последовательность атомов имеет вид



Это β-гидроксикарбонильный фрагмент. Основание отщепляет протон гидроксильной группы при C9; образовавшаяся неподелённая электронная пара кислорода формирует карбонильную группу при C9, при этом **связь C8a–C9 разрывается**. Циклический фрагмент превращается в енолят.

Отщепившийся двухуглеродный фрагмент — **глиоксилат F**, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Протонирование циклического енолята по кислороду даёт приведённый выше **енол E**.

Чтобы изобразить **E**, удалите из **D** всю боковую цепь C9–C10, замените карбонильную группу при C8 на C8–ОН и изобразите двойную связь C8=C8a. Остальные стереоцентры сохраняют свои конфигурации.

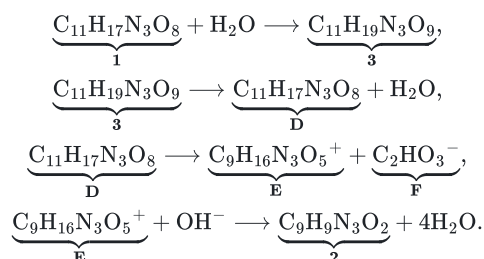
Образование 2. Продукт представляет собой **2-амино-6-(гидроксиметил)хиназолин-8-ол**, Nc1ncsc2cc(CO)cc(O)c2n1.

Для енольной формы **E** три стадии дегидратации имеют следующий вид:

Удаляемая гидроксильная группа	Удаляемый атом водорода	Образующаяся двойная связь
C4–ОН	N3–H	N3=C4
C5–ОН	C4a–H	C4a=C5
C6–ОН	C7–H	C6=C7

Уже имеющаяся связь C8=C8a дополняет систему ненасыщенных связей углеродного кольца. Депротонирование и перераспределение π-связей гуанидиниевого фрагмента приводят к ароматическому хиназолину.

Для показанных состояний протонирования уравнения, сбалансированные по атомам и зарядам, имеют вид



Здесь вода обозначена как O, а гидроксид-ион — как [OH[−]]. Последнее уравнение включает три молекулы воды, образующиеся при дегидратации, и одну молекулу воды, образующуюся при нейтрализации.

Следовательно, суммарная реакция имеет вид



7.3 — Атомы углерода, происходящие из L-аргинина

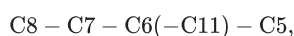
L-Аргинин в состоянии протонирования, изображённом в условии задачи, имеет следующую запись SMILES:

NC(=[NH2+])NCCC[C@H](N)C(=O)[O-]

Его гуанидиниевому атому углерода и непрерывной пятиуглеродной цепи можно сопоставить атомы тетродотоксина без разрыва этой цепи:

Атом углерода в L-аргinine	Соответствующий атом углерода в тетродотоксине
Гуанидиниевый атом углерода	C2
Атом углерода боковой цепи, соседний с атомом азота гуанидиновой группы, C _δ	C4
C _γ	C4a
C _β	C8a
C _α аминокислоты	C9
Карбоксилатный атом углерода	C10

Оставшийся пятиуглеродный фрагмент представляет собой разветвлённую цепь



что соответствует порядку соединения атомов углерода в доноре пренильной группы.

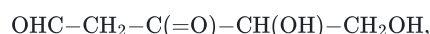
На исходном рисунке тетродотоксина обведите:

1. Атом углерода, связанный со всеми тремя атомами азота.
2. Несущий гидроксильную группу атом углерода, непосредственно связанный с верхней кольцевой группой NH.
3. Соседний с ним метиновый атом углерода C4a.
4. Соседний четвертичный атом углерода C8a, связанный с другой кольцевой группой NH.
5. Несущий гидроксильную группу метиновый атом углерода C9, расположенный над этим четвертичным атомом углерода.
6. Атом углерода C10, несущий отрицательно заряженный атом кислорода.

Гидролиз **1** с образованием **3** изменяет порядок соединения атомов кислорода, но сохраняет эти связи углерод–углерод, поэтому отнесение атомов одинаково на обоих рисунках.

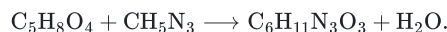
7.4 — Образование и стереохимия G

2-Дезокси-3-оксо-D-пентоза с открытой цепью имеет вид



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

Гуанидин имеет запись N=C(N)N. Из молекулярных формул следует



Отщепляется только **одна молекула воды**. При полной конденсации по обеим карбонильным группам вместо этого отщепились бы две молекулы воды и образовалось бы соединение $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, что не соответствует указанной формуле.

Циклическое промежуточное соединение может образоваться в результате конденсации по кетонной группе с последующим внутримолекулярным присоединением другого атома азота гуанидина к альдегидной группе. При этом замыкается шестичленное кольцо, а кислород альдегидной группы сохраняется в виде полуаминальной гидроксильной группы. Переносы протонов приводят к енаминному таутомеру **G**, указанному в разделе «Ответы».

Чтобы точно изобразить этот таутомер, используйте следующую последовательность атомов кольца:



где заместителем при C6 является дигидроксиэтильная группа с определённой стереохимией, заданной в записи



Стереос центр исходного сахара сохраняет свою пространственную конфигурацию. В проекции Фишера боковой цепи:

- Гетероциклическое кольцо расположено над стереос центром.
- Концевая гидроксиметильная группа расположена под ним.
- Гидроксильная группа находится справа, а атом водорода — слева.

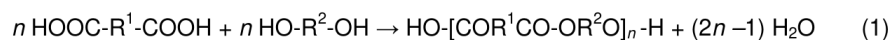
Его дескриптор — **S в G**, хотя соответствующий центр в исходном сахаре имеет дескриптор **R**. Это изменение обусловлено изменением приоритетов по правилам Кана–Ингольда–Прелога (CIP), когда кетонный атом углерода становится частью азотсодержащего кольца; оно **не** означает обращения конфигурации.

Стереохимия вновь образовавшегося полуаминального атома углерода не определена, что соответствует изображению его связи с гидроксильной группой волнистой линией.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Поликонденсация и степень полимеризации

В результате реакции этерификации между бифункциональными молекулами путём поликонденсации (часто называемой «конденсационной полимеризацией») образуется один из типичных линейных полимеров, как показано в уравнении (1). Регулирование условий и способов проведения полимеризации определяет длину полимерных цепей, то есть среднюю степень полимеризации, X (обратите внимание, что в данном случае $X = 2n$). Поскольку X (как и n) представляет собой среднее значение, оно не обязательно является целым числом и может иметь дробную часть.



X можно оценить по расходу функциональных групп (в данном случае $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$). Определим степень превращения, p , как $p = (N_0 - N)/N_0$ (≤ 1), где N_0 и N обозначают общее число функциональных групп до и после полимеризации соответственно. Для функциональных групп молекул дикарбоновой кислоты (**A**) и молекул диола (**B**) добавим индексы «A» или «B» соответственно: N_{A0} , N_{B0} , N_A или N_B , то есть $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ и $N = N_A + N_B$. Если исходная смесь не является стехиометрической, например $N_{A0} \leq N_{B0}$, то X выражается через p_A и r , как показано в уравнении 2, где $r = N_{A0}/N_{B0}$ (≤ 1) и $p_A = (N_{A0} - N_A)/N_{A0}$. Если $r = 1$, то p_A совпадает с p , а уравнение 2 превращается в уравнение Карозерса.

$$X = \frac{1+r}{1+r-2p_A r} \quad (2)$$

Образец нейлона-6,6 получили поликонденсацией эквимольной смеси адипиновой кислоты (гександиовой кислоты) и гексаметилендиамина (гексан-1,6-диамина).

8.1 Изобразите химическую структуру этого образца нейлона-6,6.

[Внимание: какими будут концевые группы, если поликонденсацию проводили, исходя из эквимольной смеси?]

8.2 Если средняя молярная масса, M , этого образца нейлона-6,6 составляет $5507.25 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$, рассчитайте его значение X с точностью до второго знака после запятой.

8.3 Укажите значение p , необходимое для получения указанного выше образца нейлона-6,6, с точностью до пятого знака после запятой. Если вы не получили численного ответа в **8.2**, используйте вместо него значение 52.50.

Низкомолекулярный сложный полиэфир (олигоэфир) получают из смеси 36.54 г адипиновой кислоты (гександиовой кислоты) и неизвестного количества $[W \text{ (г)}]$ бутан-1,4-диола (Bdiol). При условии $p_A \rightarrow 1$ получают олигоэфир с $X = 11.00$, содержащий звенья Bdiol на обоих концах цепи.

8.4 Изобразите точную химическую структуру этого олигоэфира с $X = 11.00$.

8.5 Рассчитайте неизвестное количество, $W \text{ (г)}$, с точностью до первого знака после запятой.

Условие переведено с официального английского текста.

[illegible]

8.5: $W = 27.0 \text{ g}$.

Для численных расчётов используем значения атомных масс с двумя знаками после запятой:

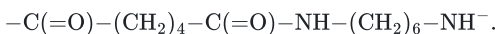
$$A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{N}) = 14.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00.$$

Мономеры:

- Карбоксильная группа и аминогруппа вступают в реакцию конденсации с образованием амидной связи и выделением **воды**, H_2O , SMILES **O**. Для соединения n молекул каждого мономера в одну линейную цепь необходимо образование $2n - 1$ амидных связей. Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Таким образом, искомая представительная цепь **нейлона-6,6** имеет одну концевую группу —COOH и одну концевую группу —NH₂. Последовательность связей в её повторяющемся фрагменте имеет вид



В приведённой выше записи SMILES повторяющегося фрагмента символ [*] обозначает присоединение к соседним звеньям. Для любого положительного целого n запись SMILES полной цепи с указанными концевыми группами строится следующим образом: сначала записывают O, а затем n последовательных копий C(=O)CCCC(=O)NCCCCCN. Одна обычная молекулярная запись SMILES не может описать распределение длин цепей или нецелое среднее значение n .

Строго говоря, эквимольярный состав исходной смеси обеспечивает равенство **общего** числа остаточных карбоксильных групп и аминогрупп во всём образце. Это не означает, что каждая отдельная цепь обязательно имеет разные концевые группы; изображённая цепь представляет стехиометрически сбалансированный состав.

Молярные массы мономеров и воды равны

$$\begin{aligned} M_{\text{адипиновой кислоты}} &= 6(12.01) + 10(1.01) + 4(16.00) = 146.16 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{диамина}} &= 6(12.01) + 16(1.01) + 2(14.01) = 116.24 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{воды}} &= 2(1.01) + 16.00 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Используя уравнение конденсации с расставленными коэффициентами, получаем

$$\begin{aligned} M &= n(146.16) + n(116.24) - (2n - 1)(18.02) \\ &= 226.36n + 18.02 \quad (\text{g mol}^{-1}). \end{aligned}$$

Слагаемое 18.02 g mol^{-1} учитывает концевые группы цепи. Следовательно,

$$n = \frac{5507.25 - 18.02}{226.36} = 24.25.$$

Поскольку X учитывает остатки **обоих** мономеров,

$$\boxed{X = 2n = 48.50}.$$

Нецелое значение n является средним, как указано в условии задачи.

Для эквимольной смеси $r = 1$ и $p_A = p$. Из уравнения (2) получаем

$$X = \frac{2}{2-2p} = \frac{1}{1-p}.$$

Следовательно,

$$p = 1 - \frac{1}{X} = 1 - \frac{1}{48.50} = 0.979381443\dots,$$

поэтому с точностью до пяти знаков после запятой

$$p = 0.97938.$$

8.4

Диол — **бутан-1,4-диол**, $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, SMILES OSCCCO.

В пределе $p_A \rightarrow 1$ все карбоксильные группы этерифицированы. В линейной цепи, оканчивающейся остатками диола, звенья должны чередоваться следующим образом:



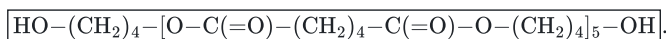
Если она содержит a остатков кислоты и b остатков диола, то

$$b = a + 1, \quad a + b = 11.$$

Следовательно,

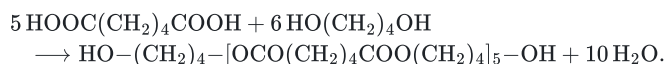
$$a = 5, \quad b = 6.$$

Таким образом, искомая точная структура из 11 звеньев имеет вид



Этот **олиго(бутиленадипат) с концевыми гидроксильными группами** содержит пять остатков адипиновой кислоты, чередующихся с шестью остатками диола. На обоих концах находятся группы $-\text{CH}_2\text{OH}$, а все десять карбоксильных групп превратились в сложноэфирные группы. Его полная запись SMILES приведена в разделе **Ответы 8.4**.

Уравнение конденсации с расставленными коэффициентами имеет вид



Продукт имеет молекулярную формулу $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$. Поскольку X представляет собой среднее значение, образец может содержать цепи разной длины; приведённая выше структура представляет искомую цепь из 11 звеньев.

8.5

Оба мономера бифункциональны, поэтому исходное отношение числа их функциональных групп равно их молярному отношению:

$$r = \frac{N_{\text{A0}}}{N_{\text{B0}}} = \frac{n_{\text{кислоты}}}{n_{\text{диола}}}.$$

При $p_A \rightarrow 1$

$$11.00 = \frac{1 + r}{1 - r},$$

откуда

$$r = \frac{11 - 1}{11 + 1} = \frac{5}{6}.$$

Количество вещества адипиновой кислоты равно

$$n_{\text{кислоты}} = \frac{36.54 \text{ g}}{146.16 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2500 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{диола}} = \frac{6}{5}(0.2500) = 0.3000 \text{ mol}.$$

Для бутан-1,4-диола

$$M_{\text{диола}} = 4(12.01) + 10(1.01) + 2(16.00) = 90.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$W = (0.3000 \text{ mol})(90.14 \text{ g mol}^{-1}) = 27.042 \text{ g},$$

а с точностью до одного знака после запятой

$$\boxed{W = 27.0 \text{ g}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 9: α-Циклодекстрин

α-Циклодекстрин (αCyD), представляющий собой циклический олигосахарид из шести звеньев α-D-глюкопиранозиды, соединённых α(1→4)-связями, топологически можно представить в виде тора (рисунок 1). Звенья α-D-глюкопиранозиды в αCyD обычно находятся в наиболее устойчивой конформации кресла.

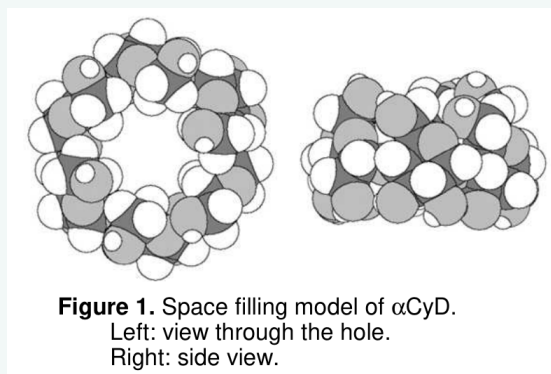
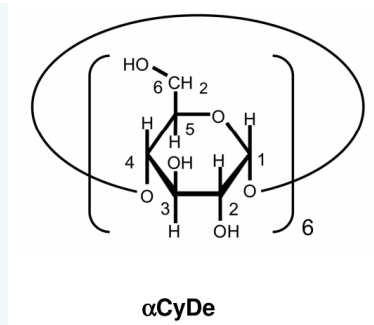


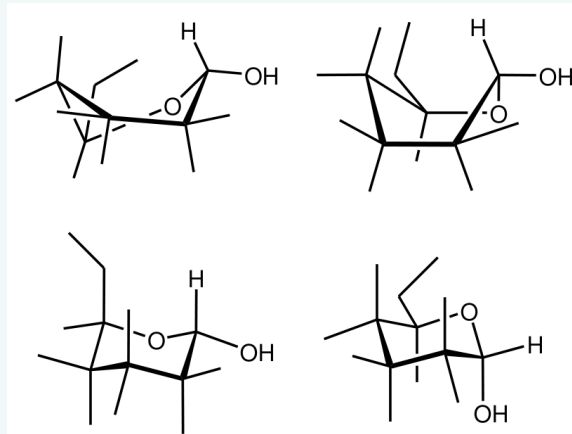
Рисунок 1. Модель α CyD с заполнением пространства.

Слева: вид через отверстие.

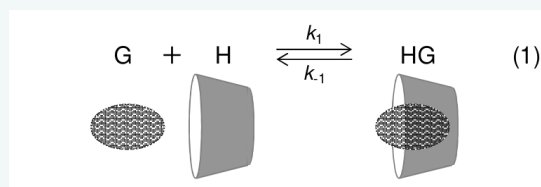
Справа: вид сбоку.

9.1 Укажите абсолютную конфигурацию (*R* или *S*) стереогенных атомов углерода C-2 и C-5 в D-глюкозе. Также изобразите стереохимическую структуру открытой формы D-глюкозы.

9.2 Выберите наиболее устойчивую конформацию из следующих четырёх неполных формул α -D-глюкопиранозы. Также добавьте четыре группы OH и четыре атома H, чтобы завершить формулу α -D-глюкопиранозы.



В воде α CyD способен включать в свою полость гидрофобные молекулы. При стехиометрическом соотношении хозяин : гость (H : G), равном 1 : 1, образование комплекса включения можно описать следующим равновесием.



Здесь k_1 и k_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно. Образование комплекса молекулы-гостя с α CyD вызывает изменение химического сдвига в спектрах ЯМР ^1H .

На рисунке 2 приведена часть спектров ЯМР ^1H (сигналы H-1 α CyD), показывающая изменение химического сдвига в присутствии различных количеств BTAD (диiodида 1,10-бис(триметиламмоний)декана). Дублет при 5.06 м.д. соответствует H-1 свободного α CyD, а дублет при 5.14 м.д. — H-1 α CyD, связанного в комплекс с BTAD. (Обратите внимание, что спектры, приведённые на рисунке 2, измерены в состоянии равновесия комплексообразования.)

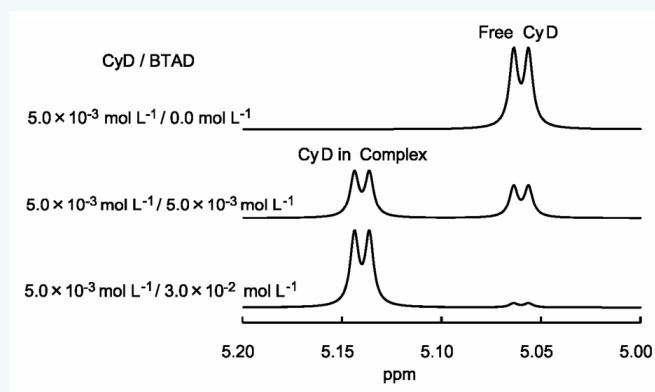
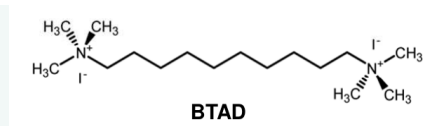


Рисунок 2.

Увеличенные участки спектров ЯМР ^1H (сигналы H-1 αCyD) растворов с концентрацией αCyD , равной $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, и концентрацией BTAD от 0 до $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

9.3 Рассмотрите раствор, в котором концентрации как αCyD , так и BTAD равны $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, а относительные площади дублетов при 5.06 и 5.14 м.д. составляют 0.41 и 0.59 соответственно. Рассчитайте (до 2 значащих цифр) концентрационную константу равновесия K образования комплекса включения $\alpha\text{CyD} / \text{BTAD}$.

Образование комплекса αCyD с бромидом гексилтриметиламмония (HTAB) проявляется в спектрах ЯМР иначе, чем образование комплекса $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$. На рисунке 3 приведена часть спектров ЯМР ^1H (сигнал H-6 HTAB) в растворах $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$. Сигнал представляет собой один триплет (а не два триплета), который в зависимости от концентрации αCyD смещается от положения свободного HTAB к положению $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ пропорционально доле комплекса в растворе. Сигналы H-6 свободного HTAB и HTAB, связанного в комплекс с αCyD , представляют собой триплеты при 0.740 м.д. и 0.815 м.д. соответственно.

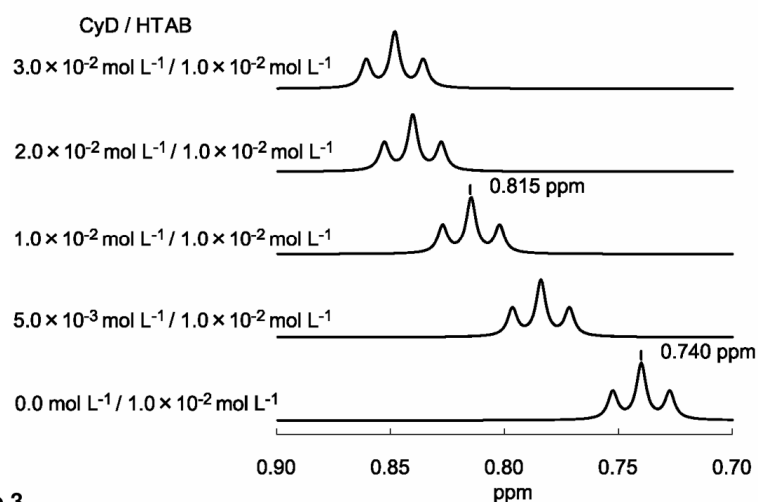
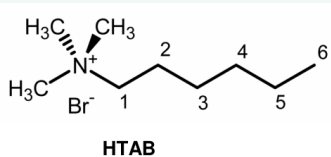


Figure 3.

Рисунок 3.

Увеличенные участки спектров ЯМР ^1H (сигнал H-6 HTAB) растворов с концентрацией HTAB, равной $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, и концентрацией αCyD от 0 до $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

9.4 Сигнал HTAB в растворах $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ представляет собой один триплет, который смещается в зависимости от концентрации αCyD . Выберите обоснованную интерпретацию (или интерпретации), исходя только из этих спектров.

Подсказка: Когда молекула-гость быстро и многократно входит в полость αCyD и выходит из неё, наблюдается только один сигнал гостя при средневзвешенном значении химических сдвигов свободного гостя и гостя, включённого в αCyD .

а) k_1 для $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB} > k_1$ для $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$

- b) k_1 для $\alpha\text{CuD/HTAB} < k_1$ для $\alpha\text{CuD/BTAD}$
 c) K для $\alpha\text{CuD/HTAB} > K$ для $\alpha\text{CuD/BTAD}$
 d) K для $\alpha\text{CuD/HTAB} < K$ для $\alpha\text{CuD/BTAD}$

9.5 Сигналы HTAB в растворе с концентрациями как αCuD , так и HTAB, равными $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, расположены при 0.815 м.д. Рассчитайте (до 2 значащих цифр) значение K образования комплекса $\alpha\text{CuD/HTAB}$.

9.6 При 40.0 °C и 60.0 °C значения K образования комплекса $\alpha\text{CuD/HTAB}$ равны $3.12 \cdot 10^2$ и $2.09 \cdot 10^2$ соответственно. Рассчитайте (до 2 значащих цифр) изменение энтальпии $\Delta H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$ и изменение энтропии $\Delta S^\circ [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$. (Пренебрегите температурной зависимостью ΔH° и ΔS° .)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 9.1: C-2: R; C-5: R.** D-глюкоза с открытой цепью: $\text{O}=\text{C}[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@H}](\text{O})\text{CO}$. В её проекции Фишера группа СНО находится сверху, CH_2OH — снизу, а группы ОН при C-2–C-5 расположены **справа, слева, справа, справа**.
- 9.2:** Выберите **структуру внизу справа**, кресло ${}^4C_1$ α -D-глюкопиранозы: $\text{OC}[\text{C@H}]1\text{O}[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}]1\text{O}$. Группа ОН при C-1 расположена аксиально и направлена вниз; группы ОН при C-2, C-3 и C-4 и группа CH_2OH при C-5 расположены экваториально. Дополните обозначения, как указано ниже.
- 9.3:** $K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 9.4: a)** — предполагаемая качественная интерпретация характера обмена. Количественные данные о долях частиц также подтверждают **d)**; см. уточнение ниже.
- 9.5:** $K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 9.6:** $\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

Решение

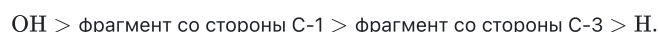
9.1

В требуемой проекции Фишера D-глюкозы с открытой цепью углеродная цепь расположена вертикально, альдегидная группа СНО — сверху, а CH_2OH — внизу.

Стереогенный атом углерода	Заместитель слева	Заместитель справа
C-2	H	ОН
C-3	ОН	H
C-4	H	ОН
C-5	H	ОН

В проекции Фишера горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него.

При **C-2** порядок старшинства по правилам CIP следующий:



При сравнении альдегидный атом углерода рассматривают как связанный с (О, О, Н), тогда как C-3 связан с (О, С, Н). Поэтому фрагмент со стороны альдегидной группы имеет более высокое старшинство. С учётом того, что атом водорода на горизонтальной связи направлен к наблюдателю, получаем **R**.

При **C-5** порядок старшинства следующий:



Со стороны C-4 присоединёнными атомами являются (О, С, Н), тогда как для C-6 — (О, Н, Н). Аналогичный анализ проекции Фишера даёт **R**.

Таким образом,



Полная конфигурация открытой формы — (2R, 3S, 4R, 5R).

9.2

На **рисунке внизу справа** изображено устойчивое кресло ${}^4C_1$. Дополните его в соответствии с этой таблицей; «вверх» и «вниз» обозначают направления к двум сторонам кольца.

Атом углерода	Кислородсодержащий заместитель	Водород
C-1	ОН: аксиально, вниз	Экваториально, вверх
C-2	ОН: экваториально, вниз	Аксиально, вверх
C-3	ОН: экваториально, вверх	Аксиально, вниз

Атом углерода	Кислородсодержащий заместитель	Водород
C-4	ОН: экваториально, вниз	Аксиально, вверх
C-5	CH ₂ ОН: экваториально, вверх	Аксиально, вниз

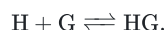
В частности, добавьте четыре недостающих обозначения ОН при **C-2, C-3, C-4** и **на конце боковой цепи C-6**. Добавьте четыре недостающих обозначения Н при **C-2, C-3, C-4** и **C-5**.

В этом кресле три неаномерные гидроксильные группы кольца и гидроксиметильная группа занимают экваториальные положения, что сводит к минимуму неблагоприятные аксиальные взаимодействия. У α-аномера аномерная гидроксильная группа находится с противоположной стороны кольца по отношению к гидроксиметильной группе при C-5, поэтому в этом кресле она расположена аксиально и направлена вниз.

Приведённая выше запись SMILES задаёт стереоизомер; конформация кресла и аксиальное/экваториальное расположение заместителей указаны в таблице.

9.3

Обозначим хозяина через H, гостя через G, а их комплекс включения состава 1:1 — через HG:



Концентрационная константа равновесия равна

$$K = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}][\text{G}]}.$$

Каждая свободная или связанная в комплекс молекула хозяина содержит одинаковое число протонов H—1. Следовательно, интегральные площади пиков дают доли хозяина в двух состояниях:

$$f_{\text{free}} = 0.41, \quad f_{\text{complexed}} = 0.59.$$

При общих концентрациях хозяина и гостя, обеих равных $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$,

$$[\text{HG}] = 0.59(5.0 \times 10^{-3}) = 2.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{H}] = 0.41(5.0 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Стехиометрия 1:1 и равенство общих концентраций дают

$$[\text{G}] = 5.0 \times 10^{-3} - 2.95 \times 10^{-3} = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$K_{\text{BTAD}} = \frac{2.95 \times 10^{-3}}{(2.05 \times 10^{-3})^2} = 701.96 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

или, до двух значащих цифр,

$$K_{\text{BTAD}} = 7.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

9.4

Для HTAB единственный триплет при промежуточном химическом сдвиге указывает на **быстрый обмен между свободным и связанным состояниями в шкале времени ЯМР**. Его наблюдаемый сдвиг равен

$$\delta_{\text{obs}} = (1 - f)\delta_{\text{free}} + f\delta_{\text{bound}},$$

где f — доля связанного гостя.

Для BTAD остаются видимыми отдельные дублеты свободного хозяина и хозяина, связанного в комплекс, что указывает на **медленный обмен в шкале времени ЯМР**.

Таким образом, предполагаемая качественная кинетическая интерпретация — **a)**: более быстрое связывание/обмен для HTAB.

Усреднённый сигнал сам по себе не свидетельствует о более сильном или более слабом равновесном связывании. При равновесии

$$k_1[\text{H}][\text{G}] = k_{-1}[\text{HG}], \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Как прямой, так и обратный обмен может ускоряться без увеличения отношения их констант скорости. Поэтому **ни c), ни d) не следуют лишь из различия между усреднёнными и раздельными сигналами**.

Однако при использовании количественных данных о долях частиц пункты 9.3 и 9.5 устанавливают, что

$$K_{\text{HTAB}} < K_{\text{BTAD}},$$

так что **d) также подтверждается, если учитывать численную информацию, содержащуюся в спектрах**.

9.5

Пусть f — доля HTAB, находящегося в составе комплекса. Средневзвешенный химический сдвиг даёт

$$0.815 = (1 - f)(0.740) + f(0.860).$$

Отсюда

$$f = \frac{0.815 - 0.740}{0.860 - 0.740} = \frac{0.075}{0.120} = 0.625.$$

Общая концентрация гостя равна $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, поэтому

$$[\text{HG}] = 0.625(1.0 \times 10^{-2}) = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Поскольку общие концентрации хозяина и гостя равны,

$$[\text{H}] = [\text{G}] = 1.0 \times 10^{-2} - 6.25 \times 10^{-3} = 3.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$K_{\text{HTAB}} = \frac{6.25 \times 10^{-3}}{(3.75 \times 10^{-3})^2} = 444.44 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

что даёт

$$\boxed{K_{\text{HTAB}} = 4.4 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

9.6

Переведём температуры в кельвины:

$$T_1 = 313.15 \text{ K}, \quad T_2 = 333.15 \text{ K}.$$

Для логарифмов в термодинамических выражениях используем безразмерную константу $K^\circ = Kc^\circ$, где $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Её численные значения, следовательно, равны 312 и 209.

В предположении независимости ΔH° от температуры интегральная форма уравнения Вант-Гоффа имеет вид

$$\ln \left(\frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Используя $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, получаем

$$\Delta H^\circ = -\frac{R \ln(209/312)}{1/333.15 - 1/313.15} = -1.73773 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Отрицательный знак согласуется с уменьшением K при повышении температуры.

Далее,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

поэтому

$$\Delta S^\circ = R \ln K^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{T}.$$

Используя T_1 и сохраняя неокруглённое значение энтальпии, получаем

$$\Delta S^\circ = (8.31446) \ln 312 + \frac{-17377.3}{313.15} = -7.7419 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\Delta S^\circ = -7.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

Решение проверено по официальному решению.