

52 Международная олимпиада школьников по химии



52nd IChO 2020
International Chemistry Olympiad

Тренировочная олимпиада

Теоретический тур

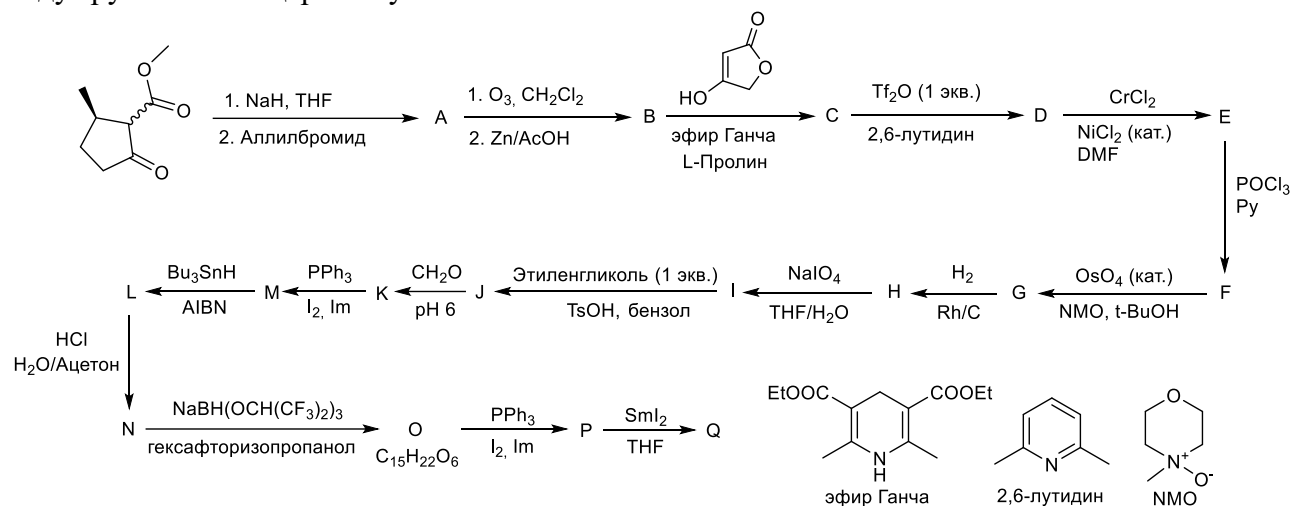
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

23 ноября 2019 г.

Задача 1. Синтез терпеноида (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	Всего:
Очки	17	1	2	20
Оценка				

Ниже приведен фрагмент полного синтеза некоторого терпеноида, осуществленный в 2006 году группой швейцарских ученых.

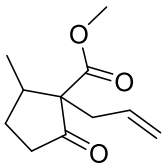
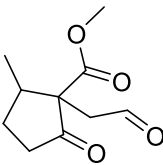
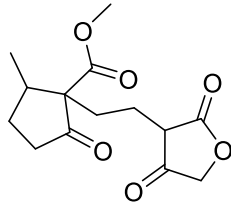
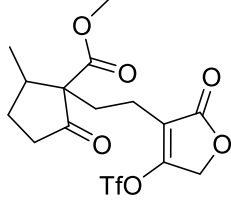
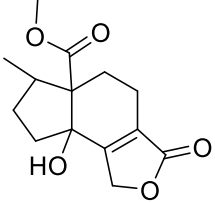
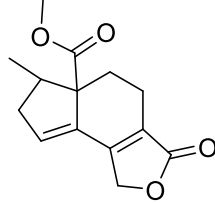
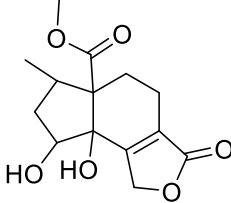
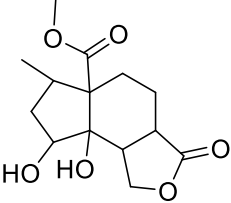
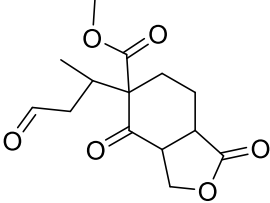
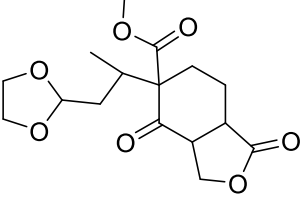
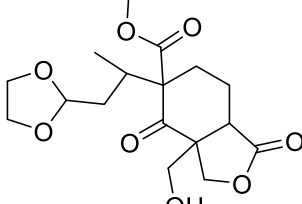
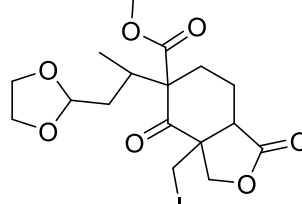
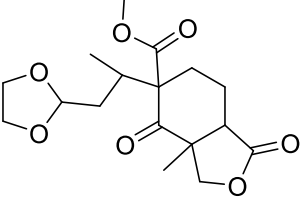
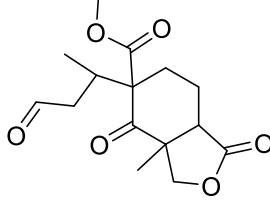
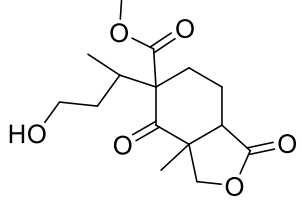
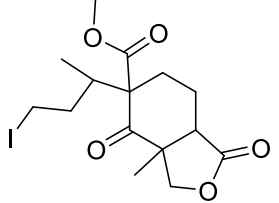
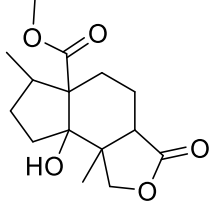


1. Определите неизвестные вещества **A–Q**, если известно, что эфир Ганча на третьей стадии восстанавливает продукт конденсации Кневенагеля.

2. На стадии получения вещества **O** используется достаточно специфический восстановитель. Почему в данном случае нельзя использовать классические боргидридные восстановители: NaBH_4 , NaBH_3CN , NaBH(OAc)_3 ?

3. Приведите механизм превращения **D** в **E**.

Решение

A	B	C
		 <p data-bbox="1069 548 1372 577">можно енольную форму</p>
D	E	F
		
G	H	I
		
J	K	L
		
M	N	O
		
P	Q	
		

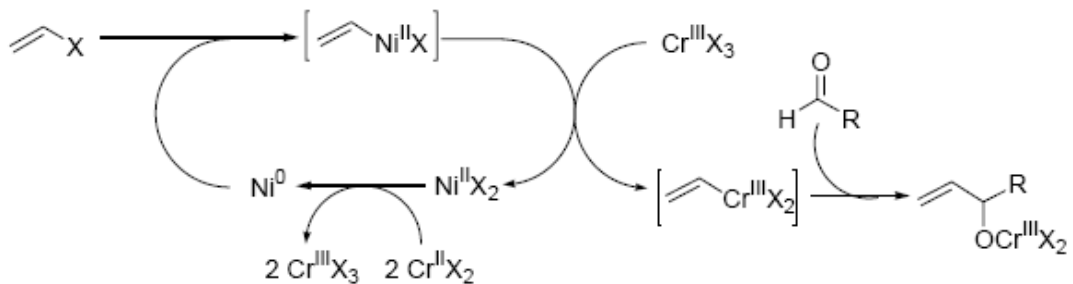
Фамилия _____

2. Причина использования $\text{NaBH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3$

Данный восстановитель позволяет селективно восстановить альдегидную группу в присутствии кетонной. NaBH_4 восстановит обе группы, а цианоборгидрид и триацетоксиборгидрид будут неактивны.

3. Механизм превращения D в E:

Реакция Нозаки-Хиямы-Киши



Задача 2. Гидрид урана (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	Сумма
Очки	3	1	4	8
Оценка				

Уран образует стехиометричный гидрид UH_3 , который разлагается при нагревании на простые вещества. Зависимость равновесного давления водорода над смесью твердого урана и UH_3 от температуры имеет следующий вид:

$$\ln p_{\text{H}_2} = 69.32 - \frac{14.64 \cdot 10^3}{T} - 5.65 \ln T,$$

где давление выражено в паскалях, а температура – в кельвинах.

1. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ реакции $2\text{UH}_{3(\text{тв.})} \rightleftharpoons 2\text{U}_{(\text{тв.})} + 3\text{H}_{2(\text{г.})}$ при температуре 500 К.

При 500 К:

$$\ln(p_{\text{H}_2}) = 69.32 - \frac{14.64 \cdot 10^3}{500} - 5.65 \ln 500 = 4.927, \quad p_{\text{H}_2} = e^{4.927} = 138 \text{ Па} = 1.38 \cdot 10^{-3} \text{ бар}$$

$$K = p_{\text{H}_2}^3 = 2.63 \cdot 10^{-9} \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K = 82127 \text{ Дж/моль} \approx \mathbf{82.13 \text{ кДж/моль}}$$

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln p_{\text{H}_2}^3}{dT} = 3 \frac{d \ln p_{\text{H}_2}}{dT} = 3 \frac{d \ln \frac{p_{\text{H}_2} / \text{Па}}{10^5}}{dT} = 3 \frac{d \ln p_{\text{H}_2} / \text{Па}}{dT} = 3 \cdot \left(\frac{14.64 \cdot 10^3}{T^2} - \frac{5.65}{T} \right)$$

$$\Delta_r H^\circ = 365150 - 140.9T = 365150 - 140.9 \cdot 500 = \mathbf{294.7 \text{ кДж/моль}}$$

$$\Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) / T = \mathbf{425 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}}.$$

2. Рассчитайте теплоемкость гидрида урана при той же температуре.

Справочная информация: $C_p(\text{U}_{(\text{тв.})}) = 27.67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $C_p(\text{H}_{2(\text{г.})}) = 29.26 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

$$\Delta_r H^\circ = 365150 - 140.9T \Rightarrow \Delta_r c_p = -140.9 = 3c_p(\text{H}_2) + 2c_p(\text{U}) - 2c_p(\text{UH}_3)$$

$$c_p(\text{UH}_3) = (3c_p(\text{H}_2) + 2c_p(\text{U}) - \Delta_r c_p) : 2 = \mathbf{142 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}}.$$

Оказалось, что дейтерид урана UD_3 имеет несколько иные термодинамические характеристики, что дает возможность использовать уран для разделения и обогащения смесей водорода и дейтерия. Коэффициент разделения

$$S = \frac{(n_{\text{D}} / n_{\text{H}})_{\text{газ}}}{(n_{\text{D}} / n_{\text{H}})_{\text{тв.}}} = 1.33,$$

где n_{D} и n_{H} – количество атомов дейтерия и водорода в соответствующей фазе, слабо зависит от температуры и состава газовой фазы.

Фамилия _____

3. В сосуд объемом 30 мл, содержащий твердый уран, при 1 атм и 298 К ввели водород, в котором количества протия и дейтерия равны. После нагревания до 600 К и установления равновесия твердая фаза представляла собой смесь U и $\text{UH}_{1.64}\text{D}_{1.36}$, а газ – равновесную смесь H_2 , HD и D_2 . Рассчитайте мольные доли атомов протия и дейтерия и количества H_2 , HD и D_2 в газовой фазе. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ при 600 К равна 3.73.

Из формулы смешанного гидрида $\text{UH}_{1.64}\text{D}_{1.36}$ $(n_{\text{D}} / n_{\text{H}})_{\text{тв.}} = 0.829$.

Значит, $(n_{\text{D}} / n_{\text{H}})_{\text{газ}} = 1.33 \cdot 0.829 = 1.103$.

Мольные доли атомов протия и дейтерия:

$$x(\text{H}) = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}} + n_{\text{D}}} = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}} + 1.103n_{\text{H}}} = \frac{1}{2.103} = 0.4755 = \mathbf{47.6\%}, \quad x(\text{D}) = 1 - x(\text{H}) = \mathbf{52.4\%}.$$

Количество водорода, введенного в сосуд: $n = \frac{pV}{RT} = 1.227$ ммоль. Все молекулы –

двухатомные, протия и дейтерия в исходной смеси поровну, значит до реакции с ураном было по 1.227 ммоль атомов H и D в газовой фазе. Если образовалось x моль $\text{UH}_{1.64}\text{D}_{1.36}$, то

$$\frac{1.227 - 1.36x}{1.227 - 1.64x} = 1.103 \Rightarrow x = 0.282 \text{ моль}$$

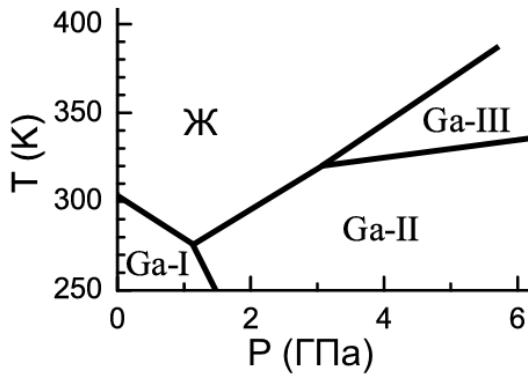
Тогда после реакции с ураном в газе осталось 0.844 ммоль атомов D и 0.765 ммоль H. Учтем также, что константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ может быть записана через количества веществ без изменения численного значения.

$$\begin{cases} 8.44 \cdot 10^{-4} = n_{\text{HD}} + 2n_{\text{H}_2} \\ 7.65 \cdot 10^{-4} = n_{\text{HD}} + 2n_{\text{D}_2} \\ \frac{n_{\text{HD}}^2}{n_{\text{D}_2} n_{\text{H}_2}} = 3.73 \end{cases}$$

Решив систему, получаем:

$$n(\text{HD}) = \mathbf{3.94 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}, \quad n(\text{H}_2) = \mathbf{2.25 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}, \quad n(\text{D}_2) = \mathbf{1.86 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}.$$

Задача 3. Фазовая диаграмма галлия (5 баллов)



Вопрос	1	Всего:
Очки	5	5
Оценка		

При умеренных температурах галлий может существовать в виде четырех конденсированных фаз: жидкой и трех твердых, обозначенных на приведенной фазовой диаграмме как Ga-I, Ga-II и Ga-III. В окрестности тройной точки ж – Ga-I – Ga-II (с координатами 277 К и 1.24 ГПа) зависимости давления (в ГПа) равновесного фазового перехода от температуры (в К) имеют вид:

$$\text{ж} - \text{Ga-I} \quad p = 1.24 - 0.0856 (T - 277)$$

$$\text{ж} - \text{Ga-II} \quad p = 1.24 + 0.0657 (T - 277)$$

$$\text{Ga-I} - \text{Ga-II} \quad p = 1.24 - 0.0143 (T - 277)$$

Рассчитайте ΔH фазового перехода Ga-I \rightarrow Ga-II. Энтальпия плавления галлия при нормальном давлении равна 5.59 кДж/моль.

Для переходов между конденсированными фазами справедливо уравнение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

В окрестности тройной точки (при давлении, измеряемом в ГПа):

$$\Delta H(\text{I} \rightarrow \text{ж}) = -277 \cdot 0.0856 \quad \Delta V(\text{I} \rightarrow \text{ж}) = -23.71 \cdot \Delta V(\text{I} \rightarrow \text{ж})$$

$$\Delta H(\text{ж} \rightarrow \text{II}) = 277 \cdot 0.0657 \quad \Delta V(\text{ж} \rightarrow \text{II}) = 18.19 \Delta V(\text{ж} \rightarrow \text{II})$$

$$\Delta H(\text{I} \rightarrow \text{II}) = -277 \cdot 0.0143 \quad \Delta V(\text{I} \rightarrow \text{II}) = -3.96 \Delta V(\text{I} \rightarrow \text{II})$$

$$\text{Так как } \Delta V(\text{I} \rightarrow \text{II}) = \Delta V(\text{I} \rightarrow \text{ж}) + \Delta V(\text{ж} \rightarrow \text{II}),$$

то

$$\Delta H(\text{I} \rightarrow \text{II}) = -3.96 (\Delta H(\text{ж} \rightarrow \text{II})/18.19 - \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{ж})/23.71)$$

По закону Гесса,

$$\Delta H(\text{ж} \rightarrow \text{II}) = \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{II}) - \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{ж})$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{II}) &= -3.96 (\Delta H(\text{I} \rightarrow \text{II})/18.19 - \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{ж})/18.19 - \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{ж})/23.71) = \\ &= -0.218 \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{II}) + 0.385 \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{ж}) \end{aligned}$$

$$\Delta H(\text{I} \rightarrow \text{II}) = 0.385 \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{ж})/1.218 = 0.316 \Delta H(\text{I} \rightarrow \text{ж}) = 0.316 \cdot 5590 = 1.77 \text{ кДж/моль.}$$

Фамилия _____

Задача 4. Кинетика гидролиза сложных эфиров (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего:
Очки	1	2	1	1.5	1	1.5	8
Оценка							

Сложные эфиры гидролизуются в водной среде, причём этот процесс катализируется как кислотами, так и основаниями.

1. Запишите уравнения реакций гидролиза сложного эфира R_1COOR_2 в присутствии кислоты и основания.

В кислой среде: $R_1COOR_2 + H_2O \rightarrow R_1COOH + R_2OH$
 В щелочной среде: $R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + R_2OH$

В таблице приведена зависимость концентрации метилацетата в воде от времени. Начальный раствор получен смешением ~20 мл эфира ($\rho_{ester} = 0.933$ кг/л), 980 мл воды и каталитического количества серной кислоты (рН ~ 2, поддерживается постоянным, объёмом кислоты пренебрегите).

Время, мин	10	150	400	720	1010
[MeCOOMe], М	0.269	0.246	0.211	0.173	0.144

2. Установите порядок реакции по эфиру и рассчитайте эффективную константу скорости (с указанием размерности). *Указание:* рассчитать k_{obs} для каждой точки, а затем усреднить.

Порядок – первый.

Поскольку начальная концентрация не известна точно, в качестве «начальной» точки нужно взять точку $t = 10$ минут. Тогда

$$k_{obs} = \frac{1}{t - t_{нач}} \ln \frac{C(t_{нач})}{C(t)}$$

t , мин	150	400	720	1010
k_{obs} , мин ⁻¹	$6.38 \cdot 10^{-4}$	$6.23 \cdot 10^{-4}$	$6.22 \cdot 10^{-4}$	$6.25 \cdot 10^{-4}$

$k_{obs} = 6.27 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ (1 балл)

При замене метилацетата на метилбутират (25 мл эфира, $\rho_{ester} = 0.90$ кг/л, 975 мл воды и кислота) ситуация качественно изменяется: в первые 14.5 часов концентрация эфира в воде найдена 0.157 М и не меняется, а затем убывает.

Фамилия _____

3. Кратко объясните причину такого эффекта.

Из-за ограниченной растворимости метилбутирата взятое количество эфира не полностью смешивается с водой, остаётся органическая фаза. Таким образом, гидролиз проходит, но в водной фазе поддерживается равновесная концентрация эфира.

4. Рассчитайте константу скорости гидролиза метилбутирата, а также его концентрацию через сутки от начала эксперимента.

$$r = -\frac{dC_{\text{эфир}}}{dt} = -\frac{\Delta v_{\text{эфир}}}{V\tau} = \frac{25 \cdot \frac{0.9}{102} - 0.157 \cdot 0.975}{0.975 \cdot 870} = 7.96 \cdot 10^{-5} = k[\text{эфир}]$$

$$k_{obs} = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$$

Когда концентрация становится меньше растворимости, наблюдается обычная кинетика первого порядка: $C(24) = C(14.5) \exp(-5.1 \cdot 10^{-4} \cdot 9.5 \cdot 60) = 0.117 \text{ M}$

Если pH раствора равен ~ 1.5 , концентрация метилбутирата остаётся постоянной в течение 4.5 часов.

5. Как зависит наблюдаемая константа скорости от кислотности среды?

$$\frac{\tau'}{\tau''} = \frac{[\text{H}^+]''}{[\text{H}^+]'} \rightarrow k_{obs} = k_{new}[\text{H}^+]$$

При гидролизе метилацетата в присутствии основания (50% избыток) получены следующие данные:

Время, мин	0	0.5	1	1.75
[MeCOOMe], M	0.500	0.338	0.246	0.165
r, M/c	$7.39 \cdot 10^{-3}$	$3.91 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$

6. Установите порядок реакции по эфиру в этом случае и рассчитайте константу скорости (с указанием размерности).

Фамилия _____

$$[\text{OH}^-] = 0.25 + [\text{эфир}]$$
$$r = k'[\text{эфир}]^a[\text{OH}^-]^b$$
$$\ln \frac{r_0}{r_{0.5}} = a \cdot \ln \frac{0.5}{0.338} + b \cdot \ln \frac{0.75}{0.588}$$
$$\ln \frac{r_0}{r_1} = a \cdot \ln \frac{0.5}{0.246} + b \cdot \ln \frac{0.75}{0.496}$$

Решение системы: $a = 1, b = 1$

Порядок по эфиру = 1

$$k_{\text{obs}} = 1.97 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Задача 5. Структуры олигосахаридов (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего:
Очки	3	6	6	3	8	26
Оценка						

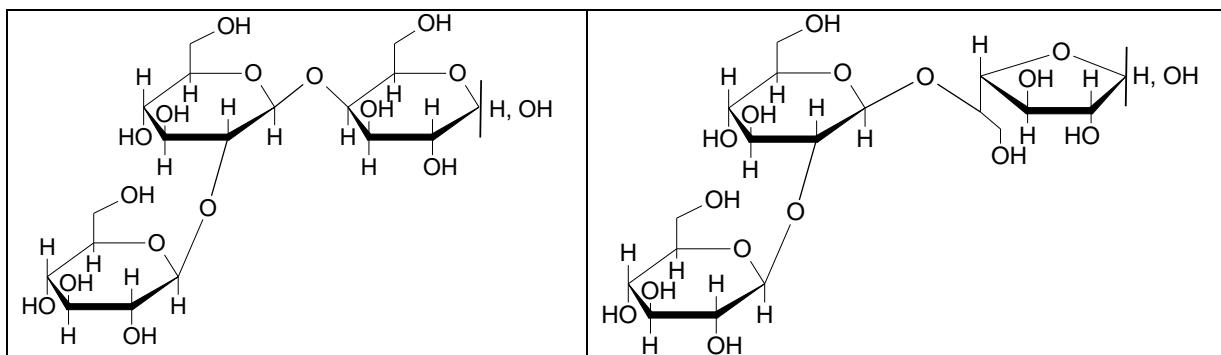
В химии углеводов разработаны разнообразные подходы к установлению структуры олигосахаридов, главным образом, размера циклов моносахаридных остатков и положений, через которые они соединяются друг с другом. Одним из методов является исчерпывающее метилирование с последующим гидролизом всех гликозидных связей.

1. В каком положении в олигосахариде должен был находиться моносахаридный остаток, если в результате полного метилирования и последующего гидролиза образовалось метильное производное моносахарида, в котором:
- А) нет ни одной неметилированной спиртовой группы (полуацетальный гидроксил в их число не входит);
 - Б) одна неметилированная спиртовая группа;
 - В) две неметилированных спиртовых группы?

А) на нередуцирующем конце;
 Б) внутри последовательности или на редуцирующем конце;
 В) в точке разветвления

Трисахарид **X** состоит из последовательно (слева направо) соединенных звеньев **A**, **B** и **C**. Полное метилирование **X** и его последующий гидролиз приводят к 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозе, 3,4,6-три-О-метил-D-глюкозе и 1,2,3,6-тетра-О-метил-D-галактозе. Полученные данные не позволяют сделать однозначный вывод о структуре **X**.

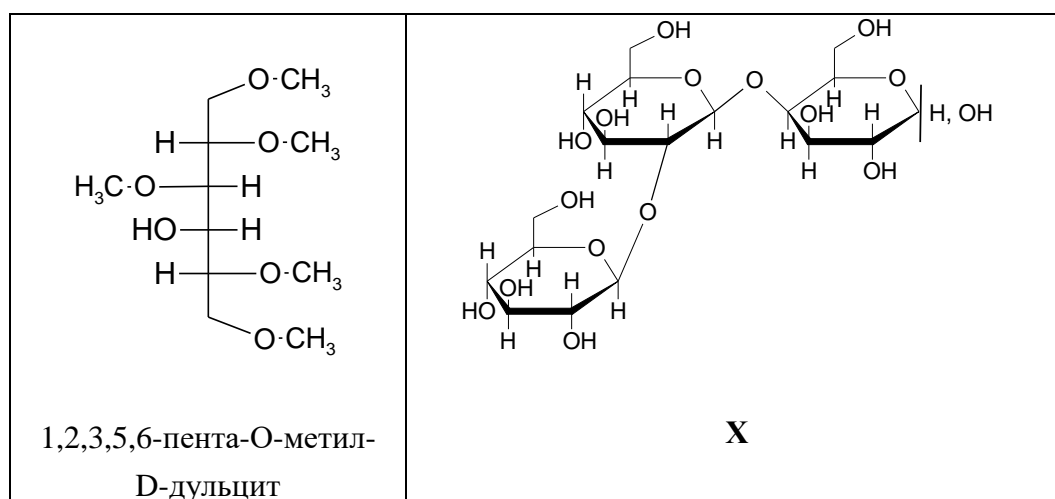
2. Изобразите все возможные структуры **X**, отвечающие описанному выше набору продуктов. Учтите, что все звенья в **X** соединены β-гликозидными связями.



Фамилия _____

Для однозначного определения структуры **X** был предварительно подвергнут восстановлению с последующим полным метилированием и гидролизом. В результате были получены 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкоза, 3,4,6-три-О-метил-D-глюкоза и 1,2,3,5,6-пента-О-метил-D-дульцит (дульцит – продукт восстановления галактозы).

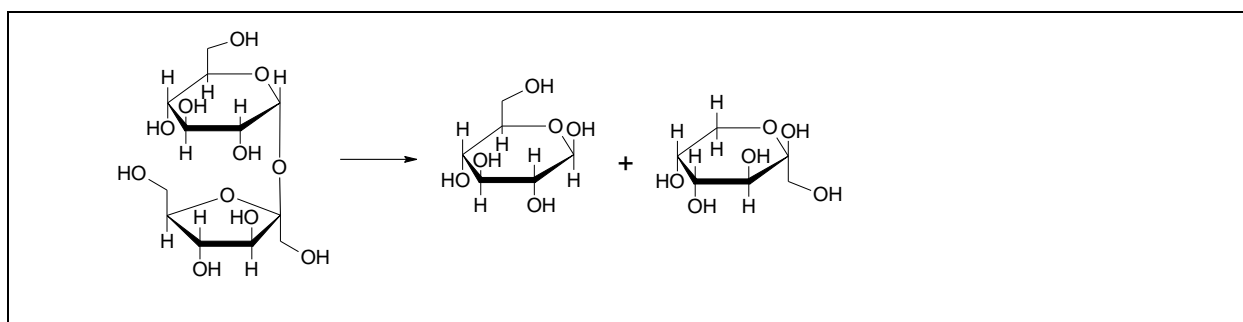
3. Изобразите 1,2,3,5,6-пента-О-метил-D-дульцит и окончательно установленную структуру **X**.



В желудочно-кишечном тракте большинства животных и человека фермент α -галактозидаза, отщепляющий концевые α -галактозильные остатки от олигосахаридов, практически отсутствует, что затрудняет переваривание таких соединений, как олигосахарид **Y**. После обработки **Y** препаратом α -галактозидазы в лаборатории образовались два продукта **E** и **F** (в мольном соотношении 2:1), которые легко усваиваются организмом.

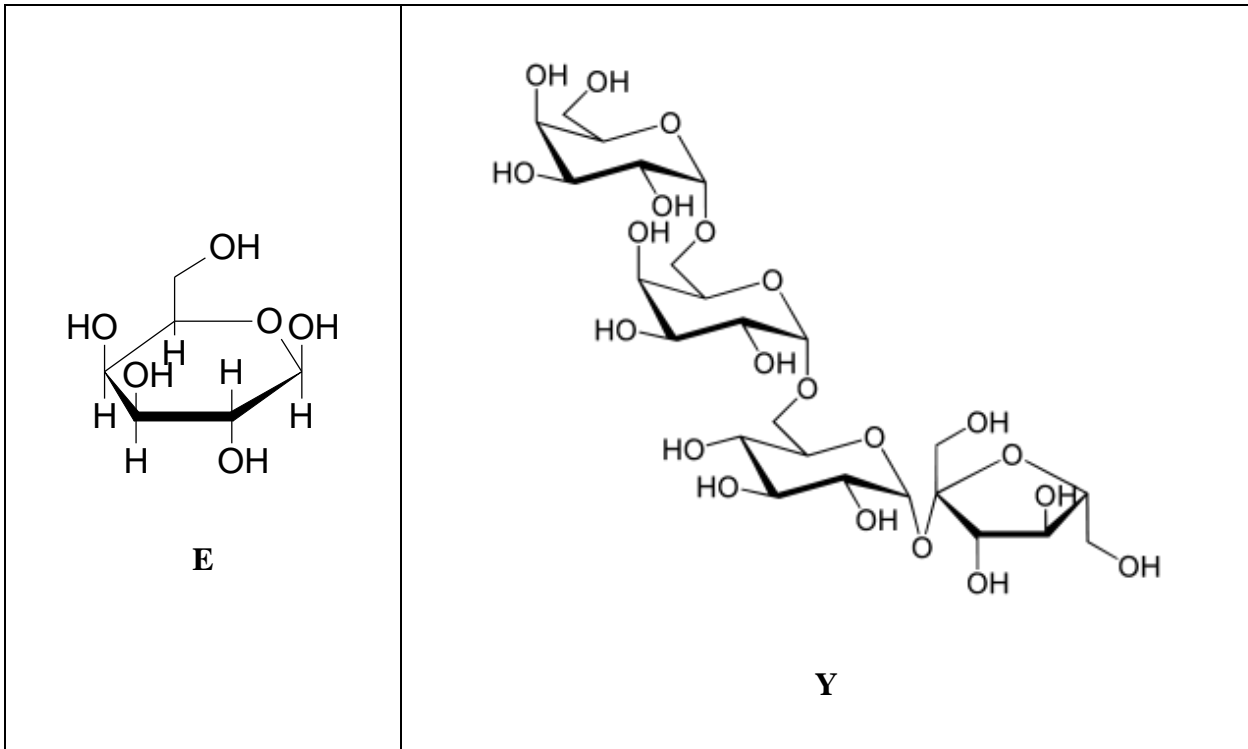
F не реагирует с реактивом Толленса, а при умеренном нагревании в слабокислой среде образует продукты **G** и **H** в эквимольном соотношении, причем один из них является основным звеном полисахарида, образующего клеточную стенку растений, а препаративный переход между **G** и **H** может быть осуществлен через промежуточное образование озаона и озона. Окисление **E** концентрированной азотной кислотой приводит к оптически неактивной дикарбоновой кислоте. **E** относится к семейству трезоз.

4. Запишите уравнение образования **G** и **H** из **F**.



Фамилия _____

5. Изобразите структуры **Е** и **У**.



Фамилия _____

Задача 6. Катионы гидридов благородных газов (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	2	4	2	3	1	13
Оценка							

Катионы гидридов благородных газов, такие как HeH^+ , NeH^+ и ArH^+ , представляют большой интерес для астрофизики и астрохимии. Считается, что один из этих гидридных катионов был одной из первых двухатомных частиц, которые образовались после Большого взрыва.

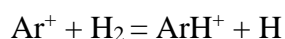
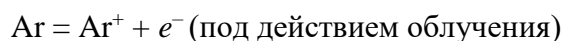
1. О какой из названных частиц идёт речь? Почему она образовалась одной из первых? Какие частицы могли образоваться одновременно с ней?

Эта частица – HeH^+ . После Большого взрыва из кварков и глюонов формировались протоны и нейтроны, а затем – лёгкие атомы. Первым был атом водорода, затем гелия, после чего стала возможной их рекомбинация. Принимаются любые комбинации из атомов гелия и водорода, например, H_2 , H_3^+ , HeH .

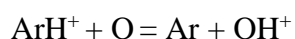
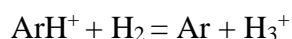
Сравнительно недавно в Крабовидной туманности были обнаружены линии, соответствующие колебательным и вращательным переходам изотомера $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$.

2. Предложите механизмы образования и разрушения этой частицы. Считайте, что туманность преимущественно состоит из атомов благородных газов, молекул H_2 , а также атомов некоторых лёгких элементов, например, O и C.

Образование:



Разрушение:



(принимается любая из двух реакций разрушения катиона или другие реакции с участием молекул и атомов, указанных в условии)

Фамилия _____

Было показано, что для $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ энергия колебательного перехода из нулевого в первое состояние равна $E_{01} = 2592.7 \text{ см}^{-1}$, а из первого во второе – $E_{12} = 2473.5 \text{ см}^{-1}$.

3. Рассчитайте волновое число ω_e и постоянную ангармоничности $\omega_e x_e$ для частицы $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$. Ответ приведите в см^{-1} .

$$E_{01} = E_1 - E_0 = \omega_e - 2\omega_e x_e = 2592.7 \text{ см}^{-1}$$

$$E_{12} = E_2 - E_1 = \omega_e - 4\omega_e x_e = 2473.5 \text{ см}^{-1}$$

Решая систему уравнений, получаем:

$$\omega_e = 2711.9 \text{ см}^{-1}$$

$$\omega_e x_e = 59.6 \text{ см}^{-1}$$

4. Рассчитайте энергии перехода из второго в третье колебательное состояние, E_{23} , и из третьего в четвертое, E_{34} . Ответ приведите в см^{-1} .

$$E_{23} = E_3 - E_2 = \omega_e - 6\omega_e x_e = 2354.3 \text{ см}^{-1}$$

$$E_{34} = E_4 - E_3 = \omega_e - 8\omega_e x_e = 2235.1 \text{ см}^{-1}$$

$$E_{23} = 2354.3 \text{ см}^{-1}$$

$$E_{34} = 2235.1 \text{ см}^{-1}$$

Энергия диссоциации $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$, находящегося в нулевом колебательном состоянии составляет $D_0 = 31309 \text{ см}^{-1}$. Какова будет энергия диссоциации, если катион находится в первом (D_1) или во втором колебательных состояниях (D_2). Облучение светом с какой длиной волны способно вызвать диссоциацию частицы, находящуюся в первом или втором колебательных состояниях? Ответы приведите в см^{-1} и в нм.

$$D_1 = D_0 - E_{01} = 28716 \text{ см}^{-1}$$

$$D_1 = D_0 - E_{01} - E_{12} = 26243 \text{ см}^{-1}$$

$$D_1 = 28716 \text{ см}^{-1}$$

$$D_2 = 26243 \text{ см}^{-1}$$

$$\lambda_1 = 348 \text{ нм}$$

$$\lambda_2 = 381 \text{ нм}$$

5. Аргон имеет три стабильных изотопа: ^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar . В таблице приведены энергии перехода из нулевого в первое колебательные состояния для различных изотопомеров ArH^+ . Предположите, каким изотопам аргона и водорода соответствует каждая из энергий.

Фамилия _____

$E_{01}, \text{см}^{-1}$	Изотоп Ar	Изотоп H
2589.3	40	1
1880.9	38	2
1883.5	36	2
2590.9	38	1
1878.6	40	2

Энергия ангармонического осциллятора

$E_n = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$, где n – номер колебательного уровня ($n = 0, 1, \dots$),

$\omega_e (\text{см}^{-1})$ – волновое число, $\omega_e x_e (\text{см}^{-1})$ – постоянная ангармоничности.

Волновое число ω_e обратно пропорционально корню из приведённой массы молекулы, а постоянная ангармоничности $\omega_e x_e$ обратно пропорциональна приведённой массе μ :

$$\omega_e \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad \omega_e x_e \sim \frac{1}{\mu}.$$

Справочная информация

$$m(^1\text{H}) = 1.008 \text{ а.е.м}$$

$$m(^2\text{D}) = 2.014 \text{ а.е.м}$$

$$m(^{36}\text{Ar}) = 35.968 \text{ а.е.м}$$

$$m(^{38}\text{Ar}) = 37.963 \text{ а.е.м}$$

$$m(^{40}\text{Ar}) = 39.962 \text{ а.е.м}$$

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

Фамилия _____

Задача 7. О цинке и железе (8 баллов)

Вопрос	А.1	А.2	А.3	А.4	А.5	А.6	Б.1	Б.2	Б.3	Б.4	Всего
Очки	12	10	16	10	12	2	4	4	26	4	100
Оценка											

А. Кое-что о гидроксиде цинка

Произведение растворимости гидроксида цинка равно $K_{SP} = 1.80 \cdot 10^{-17}$.

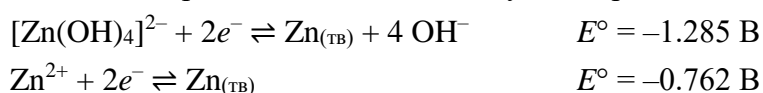
А.1. Рассчитайте молярную растворимость гидроксида цинка в воде.

$$\begin{aligned}
 [\text{Zn}^{2+}] &= S & [\text{OH}^-] &= 2S \\
 [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 &= K_{SP} & S \cdot (2S)^2 &= 1.80 \cdot 10^{-17} & S &= 1.65 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}
 \end{aligned}$$

А.2. Рассчитайте величину рН насыщенного раствора гидроксида цинка, не принимая во внимание возможное образование комплексов.

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= 2S = 3.30 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} & \text{pOH} &= -\lg(3.30 \cdot 10^{-6}) = 5.48 \\
 \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 8.52
 \end{aligned}$$

Даны стандартные потенциалы следующих реакций:



А.3. Рассчитайте константу устойчивости тетрагидроксоцинката, используя уравнение Нернста.

$$\begin{aligned}
 \text{Zn}_{(тв)} + 4 \text{OH}^- &\rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2e^- & E_1^\circ &= +1.285 \text{ В} & \Delta G_1^\circ &= -zFE_1^\circ = -247.97 \text{ кДж/моль} \\
 \text{Zn}^{2+} + 2e^- &\rightleftharpoons \text{Zn}_{(тв)} & E_2^\circ &= -0.762 \text{ В} & \Delta G_2^\circ &= -zFE_2^\circ = 147.04 \text{ кДж/моль} \\
 \Delta G &= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = -100.92 \text{ кДж/моль} \\
 K &= e^{\frac{\Delta G}{RT}} = e^{\frac{100923}{8.314 \cdot 298.15}} = 4.81 \cdot 10^{17}
 \end{aligned}$$

Можно также использовать уравнение Нернста:

$$E_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}^0}^\circ = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^\circ - \frac{0.0591}{2} \lg \beta_4$$

Фамилия _____

$$-1.285 = -0.762 - \frac{0.0591}{2} \lg \beta_4,$$

откуда $\beta_4 = 5.00 \cdot 10^{17}$.

А.4. Рассчитайте молярную растворимость гидроксида цинка при $\text{pH} = 9.58$, не принимая во внимание возможное образование тетрагидроксицинка.

$$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1.80 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{pH} = 9.58 \quad \text{pOH} = 4.42$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4.42} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1.80 \cdot 10^{-17}}{(10^{-4.42})^2} = 1.25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

А.5. Теперь рассчитайте молярную растворимость гидроксида цинка при $\text{pH} = 9.58$, принимая во внимание возможное образование тетрагидроксицинка.

$$4.81 \cdot 10^{17} = \frac{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^4}$$

$$[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] = 4.81 \cdot 10^{17} \cdot 1.25 \cdot 10^{-8} \cdot (10^{-4.42})^4 = 1.25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] = 2.50 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

А.6. Сравните результаты из п. А.4 и А.5, прокомментируйте не более, чем двумя предложениями.

С учётом образования комплекса получаем в два раза большую растворимость.

Б. Определение железа

Для количественного определения Fe^{2+} используют образование его комплекса с 2,2'-бипиридином (bipy).



Комплекс поглощает при $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$ и его молярный коэффициент поглощения составляет $\varepsilon = 8.377 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для спектрофотометрического определения использовали кювету толщиной 1.00 см . Исходные концентрации в растворе для измерения до достижения равновесия составляют: $c(\text{Fe}^{2+}) = 1.000 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ и $c(\text{bipy}) = 2.667 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Фамилия _____

Б.1. Подходят ли выбранные концентрации для достоверного определения концентрации Fe^{2+} ? Ответ подтвердите расчётом.

Ожидаемая оптическая плотность лежит в диапазоне 0.12 – 1.2, что соответствует достоверному определению элемента методом спектрофотометрии. В таком интервале оптических плотностей относительная погрешность измерений не превышает удвоенной минимальной, т.е. $(\Delta A / A) \cdot 100\% < 2\%$.

$$A = \varepsilon lc = 1.000 \cdot 10^{-4} \cdot 8.377 \cdot 10^3 \cdot 1 = 0.8377 \text{ или } 8.89 \cdot 10^{-5} \cdot 8.377 \cdot 10^3 \cdot 1 = 0.745$$

Однако железо находится в избытке по отношению к бипиридину, т.е. не весь ион металла будет связан в комплекс. Оставшийся ион металла также поглощает, что будет искажать результаты определения.

Б.2. Используя приведенную информацию, укажите примерное значение концентрации окрашенного комплекса, не учитывая расчёты, связанные с равновесием.

Поскольку железо в избытке, то примерная концентрация комплекса составляет:

$$[[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}] = \frac{2.667 \cdot 10^{-4}}{3} = 8.89 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Б.3. Запишите выражение для константы устойчивости, обозначив за x неизвестную концентрацию комплекса. Решение полученного выражения возможно методом приближения:

а) многократно встречающаяся переменная x будет оставлена один раз как неизвестная, а для всех остальных x введено оценочное значение (здесь целесообразно использовать результат из Б.2.);

б) затем переменная x вычисляется и выдает новое приближенное значение, которое снова используется таким же образом. Выполните два шага итерации и тем самым попытайтесь рассчитать концентрацию окрашенного комплекса с максимально возможной точностью.

$$\frac{x}{(10^{-4} - x) \cdot (2.667 \cdot 10^{-4} - 3x)^3} = 10^{17.58}$$
$$\frac{8.89 \cdot 10^{-5}}{(10^{-4} - 8.89 \cdot 10^{-5}) \cdot (2.667 \cdot 10^{-4} - 3x)^3} = 10^{17.58}$$
$$\frac{8.89 \cdot 10^{-5}}{(10^{-4} - 8.89 \cdot 10^{-5}) \cdot 10^{17.58}} = (2.667 \cdot 10^{-4} - 3x)^3$$
$$\sqrt[3]{\frac{8.89 \cdot 10^{-5}}{(10^{-4} - 8.89 \cdot 10^{-5}) \cdot 10^{17.58}}} = 2.667 \cdot 10^{-4} - 3x$$
$$x = 8.798 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Фамилия _____

$$\frac{8.798 \cdot 10^{-5}}{(10^{-4} - 8.798 \cdot 10^{-5}) \cdot (2.667 \cdot 10^{-4} - 3x)^3} = 10^{17.58}$$
$$x = 8.801 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Б.4. А теперь рассчитайте оптическую плотность, используя результат п. Б.3.

$$A = \varepsilon l c = 8.801 \cdot 10^{-5} \cdot 8.377 \cdot 10^3 \cdot 1 = 0.737$$

Задача 8. Фторид лития (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Очки	4	1	2	5	12
Оценка					

1. Используя нижеприведенные данные ($T = 298 \text{ K}$), рассчитайте $E^\circ(\text{Li}^+(\text{p-p})/\text{Li}(\text{тв.}))$.

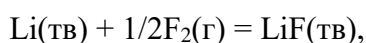
$$\Delta_f H^\circ(\text{LiF}(\text{тв.})) = -612.1 \text{ кДж/моль},$$

$$E^\circ(\text{F}_2(\text{г.})/\text{F}^-(\text{p-p})) = 2.87 \text{ В},$$

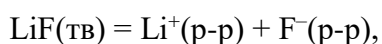
$$\text{ПР}(\text{LiF}) = 1.7 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta_r S^\circ(\text{Li}(\text{тв.}) + 1/2 \text{F}_2(\text{г.}) = \text{LiF}(\text{тв.})) = -94 \text{ Дж/К}.$$

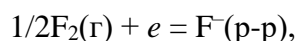
Изменением энтальпии при разбавлении раствора пренебречь.



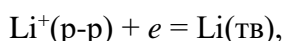
$$\Delta_r G^\circ(1) = \Delta_f H^\circ(\text{LiF}) - T \Delta_r S^\circ = -584088 \text{ Дж/моль}$$



$$\Delta_r G^\circ(2) = -RT \ln(\text{ПР}) = 15800 \text{ Дж/моль}$$



$$\Delta_r G^\circ(3) = -nFE^\circ(\text{F}_2(\text{г.})/\text{F}^-(\text{p-p})) = -276955 \text{ Дж/моль}$$

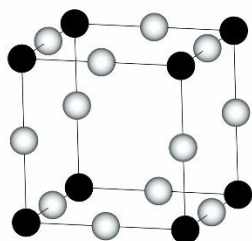


$$\Delta_r G^\circ(4) = -nFE^\circ(\text{Li}^+(\text{p-p})/\text{Li}(\text{тв.}))$$

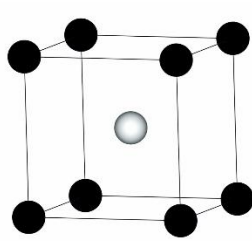
$$\Delta_r G^\circ(4) = \Delta_r G^\circ(3) - \Delta_r G^\circ(2) - \Delta_r G^\circ(1) = 291333 \text{ Дж/моль},$$

$$E^\circ(\text{Li}^+(\text{p-p})/\text{Li}(\text{тв.})) = -291333 / 96500 = -3.02 \text{ В}$$

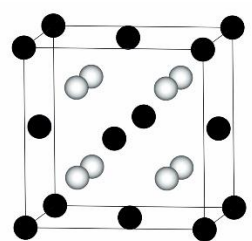
2. Дайте **мотивированный** ответ, какая из элементарных ячеек 1) – 4) соответствует структуре LiF.



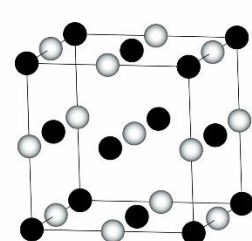
1)



2)



3)



4)

Правильный ответ – 4).

По отношению атомов подходят элементарные ячейки 2) и 4), в них отношение 1 к 1. В ячейке 1) отношение – 1 к 3, а в ячейке 3) отношение – 1 к 2.

В элементарной ячейке 4) координационные числа равны 6, а в 2) – 8. Последнее невозможно для иона лития. Фторид лития имеет структуру NaCl, элементарная ячейка – 4).

Фамилия _____

3. Для выбранной структуры укажите координационные числа и полиэдры катиона и аниона.

Катион		Анион	
КЧ	Полиэдр	КЧ	Полиэдр
6	октаэдр	6	октаэдр

При взаимодействии расплава фторида лития с титанатом бария образуются бесцветный газ Б, бинарное кристаллическое вещество В со структурой флюорита и кристаллическое вещество А со структурой шпинели. В спектре отражения вещества А присутствует полоса при 430 нм. При обработке 0.87 г вещества А одним литром воды образовался раствор, рН которого примерно равен 12.

4. Установите формулы неизвестных веществ (подтвердите расчетом) и напишите уравнения обеих реакций.

А	Б	В
LiTi_2O_4	O_2	BaF_2
$16 \text{LiF} + 8 \text{BaTiO}_3 = 4 \text{LiTi}_2\text{O}_4 + 8 \text{BaF}_2 + 6 \text{Li}_2\text{O}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$		
полоса при 430 нм – титан(+3)		
LiTi_2O_4 – шпинель А		
$\text{LiTi}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + 2 \text{TiO}_2 + 1/2 \text{H}_2$		
$n(\text{LiTi}_2\text{O}_4) = 0.87 / 167 = 0.0052$ моль		
$c(\text{OH}^-) = 0.0052 \text{ M}$		
$\text{pH} = 11.7 \approx 12$		