

Ответы и пояснения к заданиям USU Chemical Contest 2018

№1. Зеленый цвет пламени, заметный при сгорании этого топлива, позволяет включить в круг рассмотрения только определенные элементы. Наиболее вероятны бор, барий, медь.

Поскольку нам известна плотность паров вещества **X** при 100 °С и 1 атм, можно использовать уравнение Менделеева-Клапейрона для расчета его молярной массы. Для этого выразим количество вещества как отношение массы и молярной массы, а массу найдем через объем и плотность:

$$\rho V = \nu RT = mRT/M = \rho VRT/M$$

Отсюда

$$M = \rho VRT / \rho V = \rho RT / \rho = 2,09 \cdot 8,31 \cdot 373 / 101000 = 6,414 \cdot 10^{-2} \text{ (кг/моль)},$$

т. е. 64 г/моль.

По количеству вещества воды, образовавшейся при сгорании 5,5 г топлива, найдем количество водорода в этом образце:

$$\nu_x = 5,5 \text{ г} / 64 \text{ г/моль} = 0,0859 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 6,96 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 0,3866 \text{ моль.}$$

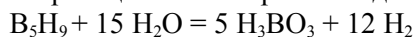
$$\nu_{\text{H}} = 2 \cdot \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7732 \text{ моль.}$$

$$\text{Отношение } \nu_{\text{H}} : \nu_x = 0,7732 / 0,0859 = 9 : 1,$$

т. е. соединение **X** содержит как минимум 9 атомов H. Остается под другие элементы: 64 - 9 = 55 г/моль.

Барий и медь имеют молярные массы большие, чем 55 г/моль, остается бор. Возможные сочетания бора с кислородом также не удастся подобрать, т. к. уравнение $11x + 16y = 55$ не имеет решений в целых числах. В пользу бора говорит и кратность этого остатка его молярной массе — 55 г/моль как раз соответствуют пяти атомам бора. В итоге, получается брутто-формула B_5H_9 . Такое вещество есть — это пентаборан, один из ряда гидридов бора. Подтвердим это предположение анализом его превращений.

Какая кислота **Z** может образовываться по реакции пентаборана с водяным паром? По-видимому, борная:



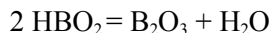
При нагревании до 150-160 °С борная кислота разлагается на метаборную, теряя воду:



Потеря массы равна:

$$\Delta m = M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_3\text{BO}_3} \cdot 100\% = 18/62 \cdot 100\% = 29,03\%,$$

что согласуется с условиями. При прокаливании в дальнейшем метаборная кислота превращается в оксид бора (III):

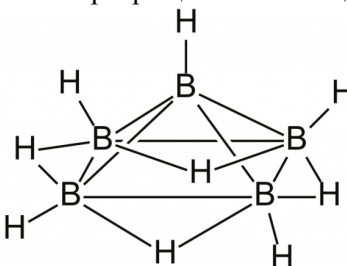


Поскольку одна молекула воды отщепляется от двух частиц метаборной кислоты, потеря массы при этом составляет (по отношению к исходной борной)

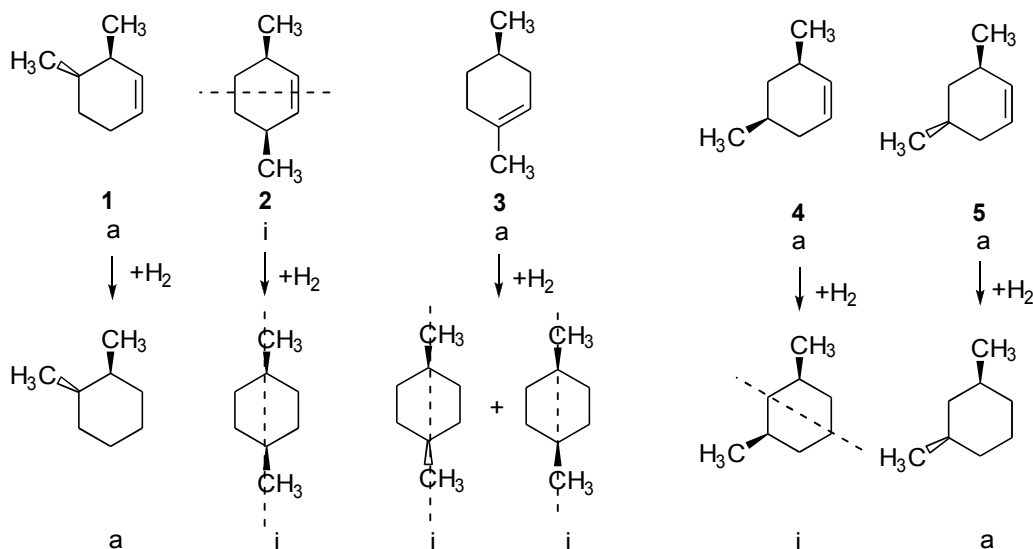
$$\Delta m_2 = \frac{1}{2} \cdot 18/62 \cdot 100\% = 14,51\%.$$

Ответ: **X** это B_5H_9 , **Y** — B_2O_3 , **Z** — H_3BO_3 , **Z1** — HBO_2 .

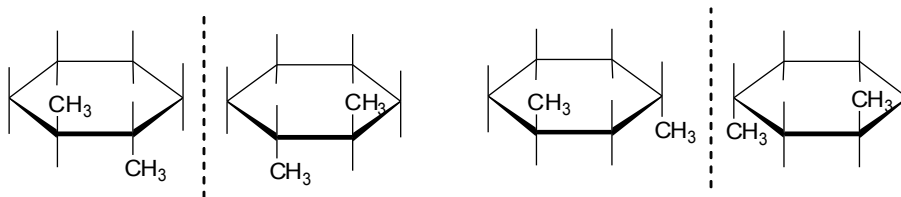
Водорода в пентаборане больше, чем позволяет валентность. Оставаться стабильным ему помогает наличие трехцентровых связей B-H-B (как в B_2H_6).



№2. Оптическая активность может быть обнаружена по структуре молекулы: если невозможно совместить молекулу и ее зеркальное отображение, вещество будет оптически активно. Для определения отсутствия оптической активности достаточно найти в рассматриваемой молекуле плоскость симметрии — если она есть, вещество не будет оптически активным. Например, в мезо-винной кислоте есть плоскость симметрии (см. проекцию Фишера справа), и она инактивна.

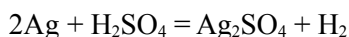


По условиям задачи, исходное вещество должно быть активно, а продукт гидрирования — нет. Для решения задачи лучше всего рассмотреть как исходные, так и продукты, и поискать в них плоскости симметрии. Если таковых нет, не будет лишним для надежности проверить, совместятся ли зеркальные отображения с исходными структурами. Итак, среди пяти исходных веществ оптически активными (а) являются все, кроме **2**, в котором имеется плоскость симметрии (см. схему выше). Среди продуктов неактивны (i) **2**, **3** и **4**. Продукты гидрирования веществ **1** и **5** не совмещаются со своими зеркальными отображениями (см. проекции Хеурса ниже), т. е., это будут разные молекулы — пары энантиомеров, и, значит, гидрированные **1** и **5** будут также оптически активными.

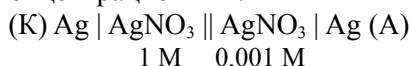


Следовательно, условиям задачи удовлетворяют только вещества **3** и **4**.

№3. Чистый сульфат серебра в данных условиях может быть получен только по одной реакции — растворения серебра в серной кислоте:



Разумеется, сама по себе эта реакция с нашей (разбавленной) серной кислотой не пойдет, поскольку серебро находится после водорода в ряду напряжений. Но растворить серебро в ней всё же можно — для этого необходимо приложить разность потенциалов, достаточную для протекания полуреакции окисления $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$. Откуда же взять эту разность потенциалов? Пользуясь только перечисленными в наборе предметами и растворами (поскольку все пластинки серебряные, нет пластинок из другого металла), можно составить только один вид гальванического элемента — концентрационный:



На аноде окисляется серебро, на катоде оно же восстанавливается. Рассчитаем ЭДС этого элемента:

$$E = RT/F \cdot \ln(C_1/C_2) = 8,31 \cdot 298/96500 \cdot \ln 1000 = 0,177 \text{ В}$$

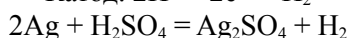
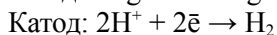
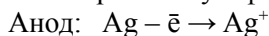
Что касается электролитического растворения серебра, нам также нужно знать потенциалы анода и катода. В растворе 0,5 М серной кислоты содержится 1 моль/л ионов H^+ , следовательно, потенциал полуреакции восстановления водорода $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ будет равен:

$$\varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + RT/2F \cdot \ln 1 = 0.$$

Перенапряжение всегда действует против протекания электролиза, т. е. оно увеличивает минимальное напряжение, необходимое для начала его протекания, поэтому его нужно прибавить к $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$ для получения этого минимального напряжения:

$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \eta = 0,80 \text{ В} + 0,34 \text{ В} = 1,14 \text{ В}.$$

В качестве катода и анода будут выступать серебряные пластины, а в качестве анолита и католита можно использовать 0,5 М серную кислоту. Тогда при электролизе сульфат серебра будет получаться чистым:



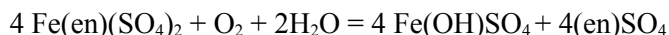
Осталось рассчитать количество гальванических элементов, необходимое для протекания электролиза. Если каждый из них дает 0,177 В, а нужно 1,14 В, то достаточно разделить одно на другое и округлить в большую сторону:

$$n = 1,14/0,177 = 6,4,$$

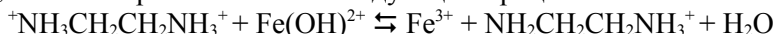
т. е., нужно взять минимум 7 гальванических элементов, соединенных последовательно.

№4. Методика взята из кн. *Г. Шварценбах, Г. Флашка. Комплексонометрическое титрование*, с. 311.

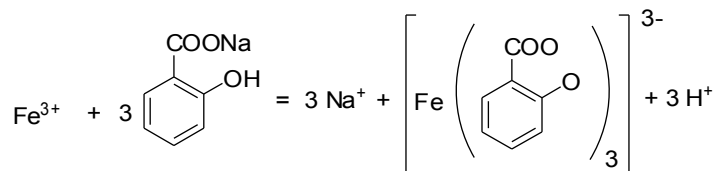
Железо (II) — хороший восстановитель. Титруют после проведения всех описанных манипуляций комплекс, содержащий железо (III). Следовательно, по методике определяется какой-то окислитель. На это указывает и замечание «особенно важно, чтобы комплекс сульфата этилендиамина с Fe (II) был совершенно свободен от ионов Fe^{III} », т. к. иначе результаты анализа будут искажены. Указание на то, что анализируется вода («метод определения растворимого ...а в воде»), а также предложение «сосуд сразу закрывают, и притом так, чтобы над жидкостью не оставалось пузырьков газа» наводят на предположение, что, вероятно, по этой методике определяют растворенный в воде кислород (остальные газы воздуха не являются окислителями). Уравнения следующие:



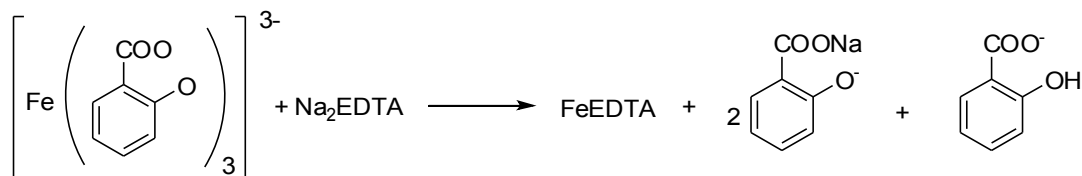
где en = $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$. Может протекать также следующий процесс:



Железо (III) связывается в окрашенный салицилатный комплекс. В зависимости от кислотности среды, он может включать разное количество салицилатных остатков. В данном случае из условий этого не понять, и можно указать любое разумное число (от 1 до 3), например:



Этот комплекс менее прочен, чем комплекс с ЭДТА, и поэтому может быть оттитрован. ЭДТА обычно образует с металлами комплексы состава 1:1, и комплекс с железом — не исключение:



Трис-(оксиметил)аминометан — это вещество, применяемое для создания буферного раствора. Оно необходимо, т. к. кроме окислительно-восстановительных процессов протекают и кислотно-основные взаимодействия (см. уравнения), и кислотность среды изменяется, что может повлиять на результат анализа.

Малеиновая кислота также используется для регулировки кислотности среды. В частности, она подавляет гидролиз солей железа (III).

Если на титрование ушло 26,8 мл 0,02 М р-ра ЭДТА, то содержание

кислорода в воде можно рассчитать по закону эквивалентов. Число эквивалентов кислорода равно:

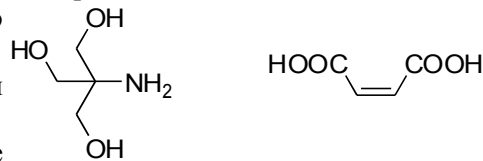
$$\mathcal{E}_{\text{O}_2} = (NV)_{\text{EDTA}}$$

Имея в виду, что эквивалент кислорода равен $\frac{1}{4}$, масса одного экв. будет равна $32 \cdot \frac{1}{4} = 8$ г/моль*экв. Считаем, не забывая перевести объем в литры:

$$\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 0,02 \cdot 0,0268 = 0,000536 \text{ (моль*экв.)}$$

Масса кислорода равна:

$$m_{\text{O}_2} = \mathcal{E}_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{экв.}}(\text{O}_2) = 0,000536 \cdot 8 = 0,00428 \text{ (г)}$$



№5. Разбавленная серная кислота не обладает свойствами окислителя, поэтому наиболее вероятный газ, выделившийся при обработке смеси простых веществ кислотой — водород. Один из компонентов смеси для этого должен быть металлом, а второй, нерастворившийся, — вероятно, неметалл, или же металл, стоящий в ряду напряжений после водорода.

При нагревании образца смеси до 900 °С без доступа воздуха между этими простыми веществами, по-видимому, происходит какая-то химическая реакция:



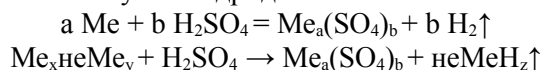
На это указывает и плотность газа, выделившегося при последующей обработке кислотой. Если рассчитать его молярную массу, получится:

$$M = D_{\text{возд.}} \cdot M(\text{возд.}) = 0,604 \cdot 29 \text{ г/моль} = 17,516 \text{ г/моль}$$

Такого газа не существует. Газу с мол. массой 17 соответствует аммиак, но азот в виде простого вещества сам по себе газ, и потому не подходит под условия (лежать в образце смеси он не будет — улетит). К тому же, молярная масса получается нецелой, а хлора в веществе также быть не может ($35,5 > 17,5$). Все эти размышления приводят к мысли, что этот газ — на самом деле смесь газов, и мы получили его «среднюю молярную массу». Если это была смесь двух газов, то «средняя молярная масса» равна:

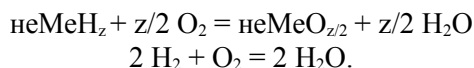
$$M_{\text{ср.}} = \varphi_1 \cdot M_1 + \varphi_2 \cdot M_2$$

Откуда могла взяться смесь газов? Такое возможно, если один из компонентов смеси, а именно, металл (т. к. неметалл с кислотой не реагирует), был взят в избытке. Второй газ, по-видимому, должен содержать неметалл. В этих условиях это может быть только летучий гидрид:



Поскольку это смесь разных газов, один из них обязательно должен быть более легким, а другой более тяжелым. На роль «легкого» (т. е., с мол. массой 17 или менее) подходит водород. Что могло быть «тяжелым»? Не зная объемных долей φ_1 и φ_2 , нам никак не удастся вычислить его молярную массу.

Задействуем другие данные. Нам известно, что при сжигании смеси получается 2,53 г воды и 2,88 бинарного вещества. Последнее может быть только оксидом неметалла, а горение смеси газов можно тогда выразить уравнениями:



Можно заметить, что мы можем вычислить массу газовой смеси, получившейся после обработки второго образца кислотой. В самом деле, нам известен ее объем (2,079 л) и плотность (0,604 по воздуху), и также нам известны массы всех продуктов сгорания. Для вычисления массы нужно перевести плотность в г/л. Возьмем 1 моль смеси: он будет весить M_{cp} г, а его объем при н. у. будет V_m . Тогда:

$$\rho = m/V = M_{cp} / V_m = 17,516 \text{ г/моль} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,7819 \text{ г/л},$$

$$m_{см.} = \rho * V = 0,7819 \text{ г/л} * 2,079 \text{ л} = 1,6255 \text{ г}.$$

Можно найти, сколько из этой массы составлял элемент водород. Т.к. образовалось 2,53 г воды:

$$m_H = \omega_{H/H_2O} * m_{H_2O} = 2/18 * 2,53 \text{ г} = 0,2811 \text{ г}.$$

Вычитая из массы смеси массу водорода, получим массу элемента-неметалла:

$$m_{неМе} = 1,6255 - 0,2811 = 1,3443 \text{ г}.$$

Масса кислорода в оксиде также может быть найдена по разности масс оксида и элемента-неметалла:

$$m_o = m_{неМеOz/2} - m_{неМе} = 2,88 \text{ г} - 1,3443 \text{ г} = 1,5357 \text{ г}.$$

Количество кислорода:

$$\nu_o = m_o / M_o = 1,5357 / 16 = 0,0959 \text{ моль}.$$

Теперь, исходя из возможных формул оксидов, можно вывести молярную массу неметалла:

Формула	неМе ₂ O	неМеO	неМе ₂ O ₃	неМеO ₂	неМе ₂ O ₅	неМеO ₃	неМе ₂ O ₇	неМеO ₄
Кол-во неМе, моль	0,1919	0,0959	0,6397	0,4798	0,0384	0,3199		
Экв. масса, г/моль-экв	7	14	21	28	35	42	49	56
Э	Li	N	-	Si	35,5 – Cl?	-	-	Fe
Оксид	-	NO	-	SiO ₂	Cl ₂ O ₅	-	-	FeO ₄
Подходит?	-	нет	-	да	нет	-	-	нет

Подходит только кремний.

Осталось выяснить, откуда взялись и что представляют собой 0,2772 г нерастворившегося остатка. Он не может быть металлом и не может быть другим бинарным соединением, т. к. кремний образует с металлами только один вид бинарных соединений — силициды. Остается предположить, что после взаимодействия осталась непрореагировавшая часть неметалла — кремния. Как это могло произойти, ведь чтобы в смеси газов был водород, должен остаться и непрореагировавший металл? Объяснение этому может быть только одно — при нагревании смеси до 900 °С реакция не прошла до конца, и получившаяся смесь содержала металл, силицид металла и кремний.

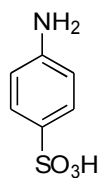
Таким образом, в образце массой 5 г было $m_{неМе} + m_{ост.} = 1,3443 + 0,2772 \text{ г} = 1,6215 \text{ г}$ кремния. Молярную массу металла вычислить теперь просто: первый образец смеси дал 3,155 л водорода и в нем было 5 - 1,6215 = 3,3785 г металла. Масса эквивалента металла:

$$M_{Ме-экв.} = m_{Ме} / (2 * \nu_{H_2}) = 3,3785 / (2 * 3,155/22,4) = 11,99 \approx 12 \text{ (г/моль-экв)}$$

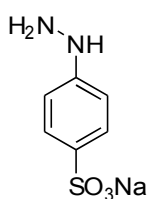
Перебирая возможные металлы ($12 * n$, где n - целое), находим при $n=2$: 24 (Mg) и при $n=4$: 48 (Ti). Титан не подходит, поскольку разбавленная серная кислота на него не действует.

В итоге, смесь состояла из 3,3785 г Mg и 1,6215 г Si.

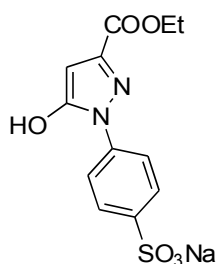
№6. В этой задаче приведена схема промышленного синтеза пищевого красителя тартразина (E 102). Продукт А сульфирования анилина — *p*-аминобензолсульфоновая кислота, она же сульфаниловая. Обработка ее азотистой кислотой, получающейся при подкислении нитритов, на холоду ведет к диазотированию и образованию соли диазония, которая затем восстанавливается сульфитом натрия в соответствующий фенилгидразин Б. Образование Б можно установить по массовой доле серы: все другие теоретически возможные продукты имеют иные брутто-формулы и потому отбрасываются.



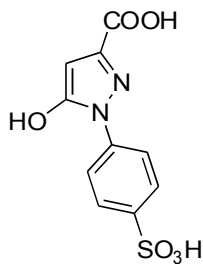
А



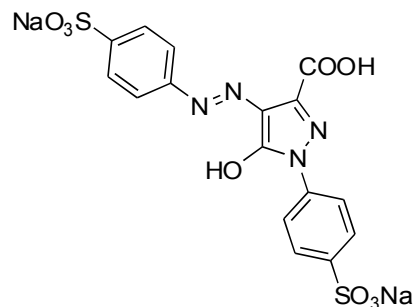
Б



В

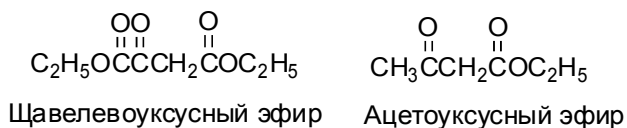


Г



Д

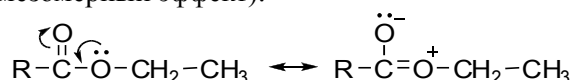
Структуру щавелевоуксусного эфира можно вывести из брутто-формулы по аналогии с ацетоуксусным эфиром:



Реакция щавелевоуксусного эфира с **Б** идет с отщеплением воды и этанола: следовательно, один из азотов реагирует с кето-группой, а другой — с карбоксиэтильной. Но карбоксиэтильных групп в этом эфире две — с какой пойдет реакция? Второй вопрос — региохимия реакции: какой из азотов фенилгидразина будет реагировать с кето-группой, а какой — с карбоксиэтильной?

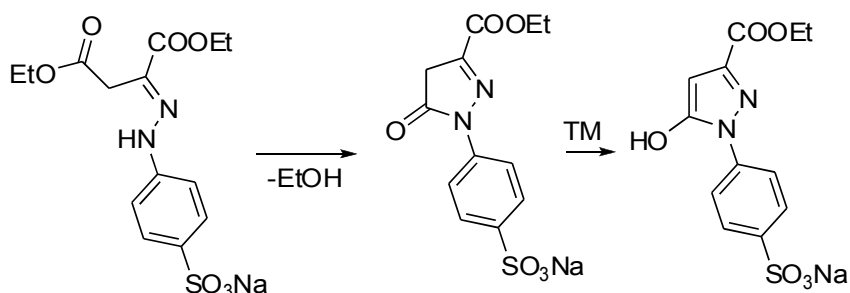
В фенилгидразине азоты существенно различаются по реакционной способности: один, поближе к кольцу, близок по свойствам к аминогруппе анилина: из-за сопряжения с кольцом его основность (и нуклеофильность) снижены. Второй же более основан (и нуклеофилен) и по активности напоминает азот в гидразине.

Что касается щавелевоуксусного эфира, в его карбоксиэтильных группах погашение частичного положительного заряда на углероде происходит за счет кислородов алкокси-групп, пары электронов которых участвуют в погашении заряда (мезомерный эффект):



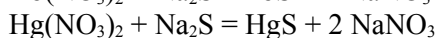
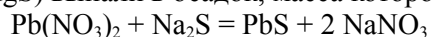
В кето-группе такого погашения нет, да она еще и находится рядом с электроноакцепторным заместителем — собственно, карбоксиэтильной группой. Поэтому углерод кето-группы будет иметь наибольший δ^+ и именно она будет наиболее активной в реакциях с нуклеофилами.

Получается, дальний от кольца азот гидразина реагирует с кето-группой (логично, что в первую очередь реагируют между собой наиболее активные группы). Выделяется вода, а получающийся интермедиат циклизуется с участием второго атома азота фенилгидразина и одной из карбоксиэтильных групп. Почему именно с образованием изображенного продукта? В этом случае замыкается пятичленный цикл (более термодинамически устойчивый), в отличие от второго возможного варианта, где цикл получился бы четырехчленным.

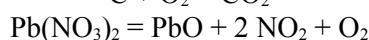
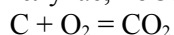


Последнее — это таутомерный (ТМ) переход в ароматический оксипиразол, который и будет продуктом **В**. Следующая стадия — кислотный гидролиз оставшейся карбоксиэтильной группы и образование **Г**. Последнее превращение, как видно из условий, опять протекает с образованием диазосоли из вещества **А** — сульфаниловой кислоты. Но в этот раз эта соль диазония действует на продукт **Г**. Последний является гетероциклическим аналогом фенола, т. к. гидроксогруппа соединена с ароматическим пиразольным кольцом — а фенолы, как известно, могут вступать в реакции азосочетания. По какому положению пойдет азосочетание в данном случае установить нетрудно, т. к. водород в пиразольном кольце есть только в одном месте — соседнем с гидроксогруппой. В нем повышена электронная плотность, как и в орто-положении фенола, так что протекание электрофильной атаки диазония вполне возможно. В результате азосочетания и последующего подщелачивания образуется тартразин **Д**.

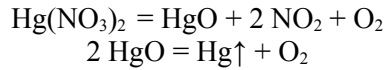
№7. Активированный уголь — один из наиболее распространенных сорбентов. В том числе, он сорбирует из растворов и ионы тяжелых металлов, таких как ртуть и свинец. Образец угля обработали раствором нитратов этих металлов, и часть из них сорбировалась, а часть осталась в растворе. Далее к фильтрату добавили Na_2S , в результате чего оба сульфида (PbS и HgS) выпали в осадок, масса которого известна.



Отфильтрованный уголь сожгли. Оба условия сжигания (температура 800°C и наличие тока кислорода) довольно важны для решения. Так, от температуры зависит оставшаяся форма, в которой будет находиться свинец: Pb_3O_4 (устойчив до 600°C) или, в данном случае, PbO :



Со ртутью же ситуация даже сложнее: нитрат тоже легко разлагается до оксида, однако образовавшийся оксид разлагается на кислород и металл:



Металлическая ртуть кипит уже при 356 °С, поэтому в этих условиях (и в токе кислорода) она улетучивается. Таким образом, в остатке получается только оксид свинца (II), оранжевый порошок, масса которого дана. Поскольку в его составе был свинец, сорбированный углем, можно рассчитать сорбционную емкость по свинцу:

$$\text{С.Е.}(\text{Pb}) = m_{\text{Pb}} / m_{\text{угля}} = m_{\text{PbO}} * \omega_{\text{Pb/PbO}} / m_{\text{угля}} = 0,446 * 0,9283 / 2 = 0,2070 \text{ (г/г сорбента)}.$$

Со ртутью сложнее: поскольку она испарилась и улетела, оценить, сколько ее сорбировалось, напрямую невозможно, и придется делать это косвенным путем. Мы знаем, что часть свинца сорбировалась (и потом перешла в PbO), а часть осталась и перешла в фильтрат и затем в PbS, образовав смесь с HgS, также получившимся из несорбированной ртути. Масса этой смеси нам известна, и мы также знаем, сколько было изначально ртути (0,050 л * 0,1 моль/л = 5*10⁻³ моль) и свинца (столько же).

Количество сорбированной ртути можно, таким образом, вычислить как разность общей и несорбированной, а несорбированную (в виде сульфида), в свою очередь, — как разность масс смеси сульфидов и сульфида свинца в ней. Наконец, количество свинца в сульфиде можно найти опять же как разность общего количества вещества свинца и количества его в оксиде:

$$v_{\text{Pb}}(\text{несорб.}) = v_{\text{Pb}}(\text{общ.}) - v_{\text{Pb}}(\text{сорб.}) = v_{\text{Pb}}(\text{общ.}) - m_{\text{PbO}} / M_{\text{PbO}} = 0,005 - 0,446 / 223 = 0,003 \text{ моль}$$

$$m_{\text{HgS}} = m_{\text{см.}} - m_{\text{PbS}} = m_{\text{см.}} - v_{\text{Pb}}(\text{несорб.}) * M_{\text{PbS}} = 0,950 - 0,003 * 239 = 0,233 \text{ (г)}$$

$$v_{\text{Hg}}(\text{сорб.}) = v_{\text{Hg}}(\text{общ.}) - v_{\text{Hg}}(\text{несорб.}) = v_{\text{Hg}}(\text{общ.}) - m_{\text{HgS}} / M_{\text{HgS}} = 0,005 - 0,233 / 233 = 0,004 \text{ моль}$$

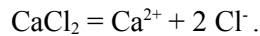
$$\text{С.Е.}(\text{Hg}) = v_{\text{Hg}}(\text{сорб.}) * M_{\text{Hg}} / m_{\text{угля}} = 0,004 * 201 / 2 = 0,402 \text{ (г/г сорбента)}.$$

В данном эксперименте измерялась статическая сорбционная емкость.

№8. Для решения этой задачи необходимо хорошо разбираться в сути процесса возникновения осмотического давления, а также понимать, что такое изотонические растворы и изотонический коэффициент. Осмотическое давление зависит (при T=const) только от молярной концентрации частиц растворенного вещества в растворе:

$$\pi = CRT$$

Изотонический коэффициент показывает, сколько частиц образуется из одной формульной единицы (в данном случае CaCl₂) при диссоциации. Хлорид кальция — сильный электролит, и если он диссоциирует нацело, его изотонический коэффициент будет равен 3, т. к. образуются 3 иона, влияющих на осмотическую силу раствора:



В реальных растворах полной диссоциации, однако, не происходит, а реальную степень диссоциации (и реальный изотонический коэффициент) можно как раз установить путем измерения осмотического давления:

$$\pi_1 = i C_1 RT$$

То есть, из общих соображений, изотонический коэффициент должен быть числом между 2 и 3. Теперь рассмотрим, как вычислить его точно. Для начала представим, что было бы, если бы в левом колене трубки была налита вода (см. рис. справа). Уровень жидкости в колене с CaCl₂ поднимался бы до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости не уравновесило бы его:

$$\pi_1 = \rho g \Delta h$$

Тогда можно было бы найти осмотический коэффициент, подставив вместо π его выражение.

Однако, по условиям задачи, в левое колено налита не вода, а раствор глюкозы. Что изменится в этом случае? Глюкоза растворяется и, хоть и не диссоциирует на ионы, дает растворы, которые также обладают осмотической силой: просто ее изотонический коэффициент будет равен 1. Осмотическое давление раствора глюкозы может быть найдено через молярную концентрацию по обычной формуле для π .

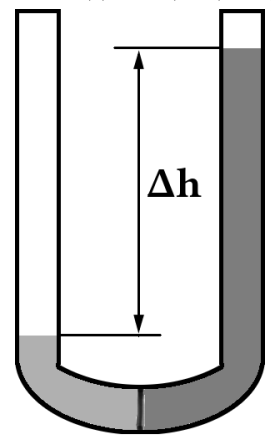
Получается, в левом колене будет собственное осмотическое давление $\pi_2 = C_2 RT$, стремящееся перевести воду через мембрану из правого колена в левое, так же как и гидростатическое давление. Общее выражение для равновесия всех трех давлений будет выглядеть следующим образом:

$$\pi_1 = \rho g \Delta h + \pi_2$$

$$i C_1 RT = \rho g \Delta h + C_2 RT$$

$$i = \frac{\rho g \Delta h + C_2 RT}{C_1 RT} = \frac{\rho g \Delta h}{C_1 RT} + \frac{C_2}{C_1}$$

Теперь важно не запутаться с концентрациями, т. к. часть воды к моменту достижения состояния равновесия перелилась в правое колено, а это значит, что концентрации всех веществ в равновесии уже не равны исходным. Объем перелившейся воды легко вычислить, зная площадь сечения трубки и Δh . Общий объем



ВОДА CaCl₂

воды должен остаться неизменным, а разница уровней составила 60 см: это значит, что в одном колене она опустилась на 30 см, а во втором поднялась на ту же высоту, и объем перелившейся воды будет равен:

$$\Delta V = S \cdot \Delta h / 2 = 1 \cdot 60 / 2 = 30 \text{ см}^3.$$

В левом колене к моменту равновесия стало $V_2 = V - \Delta V = 20$ мл, а в правом $V_1 = V + \Delta V = 80$ мл.

Изначально оба раствора были 0,6%-ные: это можно использовать для нахождения количеств вещества глюкозы и хлорида кальция — они нам понадобятся для расчета конечных молярных концентраций (молекулы глюкозы и ионы через мембрану не проходят, следовательно, количества вещества всех веществ в равновесии равны исходным). Найдем их через плотность и массовую долю:

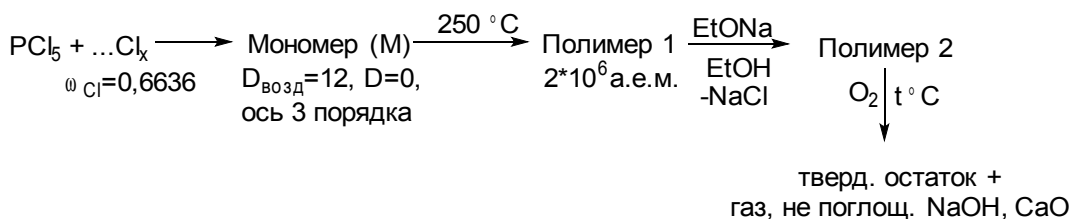
$$v_{\text{CaCl}_2} = \omega_{\text{CaCl}_2} \cdot m_{\text{р-ра}} / M_{\text{CaCl}_2} = \omega_{\text{CaCl}_2} \cdot \rho \cdot V^0 / M_{\text{CaCl}_2} = 0,006 \cdot 1 \text{ г/мл} \cdot 50 \text{ мл} / 111 \text{ г/моль} = 0,00270 \text{ моль}.$$

$$v_{\text{гл}} = \omega_{\text{гл}} \cdot \rho \cdot V^0 / M_{\text{гл}} = 0,006 \cdot 1 \text{ г/мл} \cdot 50 \text{ мл} / 180 \text{ г/моль} = 0,00166 \text{ моль}.$$

Подставляем это, следя за единицами измерения и заменяя $C_i = v_i/V_i$, в выражение для изотонического коэффициента:

$$i = \rho g \Delta h / C_1 R T + C_2 / C_1 = \rho g \Delta h V_1 / v_1 R T + v_2 V_1 / (v_1 V_2) = 1000 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,8 \text{ Н/кг} \cdot 0,6 \text{ м} \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / (0,00270 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 273 \text{ К}) + 0,00166 \text{ моль} \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / (0,00270 \text{ моль} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3) = 2,55.$$

№9. Чтобы разобраться в превращениях, описываемых в задаче, разумно составить схему наподобие:



Далее можно выдвинуть несколько предположений.

Во-первых, в состав полимера наверняка входит фосфор, и поэтому твердый остаток после сгорания, расплывающийся на воздухе, с высокой степенью вероятности будет являться P_2O_5 .

Во-вторых, зная, какие обычно поглотители применяются в элементном анализе (для улавливания воды — ангидрон $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, углекислого газа — аскарит, NaOH на асбесте), можно порассуждать, какой газ может через них проходить. Действительно, все летучие кислотные оксиды и галогеноводороды, способные образоваться при горении, поглощаются щелочью. Несолеобразующие оксиды, такие как NO и CO в кислороде догорают до NO_2 и CO_2 , соответственно. Инертных газов в исходном полимере быть не могло. Получается, на роль такого газа подходит только N_2 .

Откуда азот мог взяться в полимере? Из схемы видно, что он не мог войти в него на каком-либо этапе; следовательно, он был там изначально, и второе исходное соединение его содержало. Можно подбирать молярные этого соединения по массовой доле хлора — в зависимости от количества атомов хлора в нем, получим:

1 атом Cl	$M = 35,5 / 0,6636 = 53,5$ г/моль	за вычетом Cl: 18 г/моль	за вычетом N: 4 г/моль
2 атома Cl	$M = 71 / 0,6636 = 107$ г/моль	за вычетом Cl: 36 г/моль	за вычетом N: 22 г/моль
			за вычетом 2N: 8 г/моль

Можно заметить, что в случае одного атома хлора если счесть 4 г/моль остатка 4 атомами водорода, получается хлорид аммония NH_4Cl .

Рассмотрим теперь превращение Полимера 1 в Полимер 2, а также сжигание последнего и попытаемся установить, какие элементы входили в Полимер 1 и в каком количестве. Если твердый остаток после сжигания — это оксид фосфора (V), то его количество:

$$v_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0,612 \text{ г} / 142 \text{ г/моль} = 0,0043 \text{ моль}.$$

Количество фосфора в нем равно удвоенному количеству оксида, $v_{\text{P}} = 0,0086$ моль.

При действии на Полимер 1 этилата натрия в этаноле выделяется NaCl. Это означает, что в нем был хлор; рассчитаем его количество:

$$v_{\text{Cl}} = v_{\text{NaCl}} = 1,008 \text{ г} / 58,5 \text{ г/моль} = 0,0172 \text{ моль}.$$

$$\text{Соотношение } v_{\text{P}} : v_{\text{Cl}} = 0,0086 : 0,0172 = 1 : 2.$$

Было ли еще что-нибудь в Полимере 1, и если да, то какой массой оно обладало, можно найти, вычитая из массы образца массы фосфора и хлора:

$$m_{\text{ост}} = 1 \text{ г} - 0,0086 \text{ моль} \cdot 31 \text{ г/моль} - 0,0172 \text{ моль} \cdot 35,5 \text{ г/моль} = 0,1228 \text{ г}.$$

Этот остаток может представлять из себя азот, либо азот и водород, поскольку других элементов входить туда не может, судя по исходным веществам. Предположим, что это азот и попробуем вывести отношение его количества вещества к другим известным элементам:

$$v_{\text{N}} = 0,1228 \text{ г} / 14 \text{ г/моль} = 0,0088 \text{ моль},$$

Соотношение

$$v_{\text{N}} : v_{\text{P}} : v_{\text{Cl}} = 0,0088 : 0,0086 : 0,0172 \approx 1 : 1 : 2.$$

Простейшая брутто-формула звена Полимера 1, которая следует из всего этого — PNCl_2 .

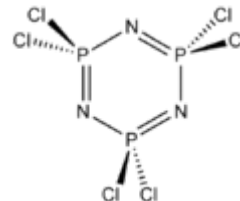
Теперь попробуем установить, что за вещество могло быть мономером. Его молярную массу можно рассчитать, исходя из плотности паров по воздуху:

$$M_M = D_{\text{возд.}} * M_{\text{возд.}} = 12 * 29 \text{ г/моль} = 348 \text{ г/моль.}$$

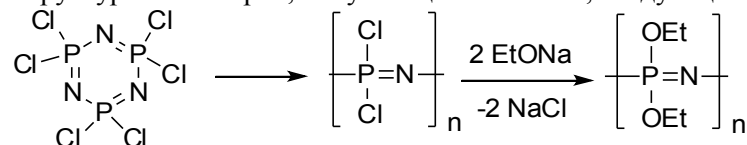
Учитывая такую большую молярную массу, наличие оси третьего порядка (т. е. переход молекулы в саму себя при повороте на $360/3 = 120^\circ$ вокруг этой оси), можно предположить, что это тример, а не мономер. Если это так, то, поскольку полимеризация проходила без выделения низкомолекулярных веществ, молярная масса этого мономера-тримера должна быть кратна молярной массе звена PNC_2 , и притом быть в точности в 3 раза меньше. Проверим и убедимся, что так оно и есть:

$$M_M : M_{\text{PNC}_2} = 348 : 116 = 3.$$

Выходит, брутто-формула мономера-тримера $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$. Выглядит странно, но такое вещество существует: это гексахлорциклотрифосфазен. Он имеет циклическую структуру (см. рис. справа) и обладает осью симметрии 3-го порядка.



Структуры полимеров, получающихся из него, следующие:



Степень полимеризации можно рассчитать как обычно, разделив молекулярную массу полимера на молярную массу его звена:

$$n = 2000000 \text{ г/моль} / 116 \text{ г/моль} \approx 17241.$$

№10. ОПЫТ. Основываясь на массовой доле хлора можно, не видя опыта, получить брутто-формулу продукта реакции. В нем могут по условиям задачи содержаться только C, H и Cl. Соответственно, вещество с минимальной брутто-формулой, удовлетворяющей условиям, будет иметь молярную массу:

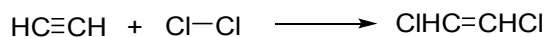
$$M(\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z) = 35,5 / 0,732 = 48,5 \text{ г/моль.}$$

Легко видеть, что это соответствует в его составе одному моллю хлора (35,5), одному — углерода (12) и одному — водорода (1), т. е. брутто-формуле CHCl .

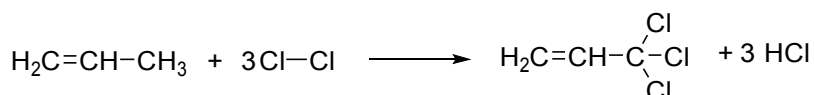
Естественно, такого вещества не существует. Но не будем забывать, что можнократно увеличивать содержание всех элементов в полученной брутто-формуле: от этого массовая доля хлора изменяться не будет.

Теперь обратим внимание на агрегатные состояния веществ, участвовавших в реакции: углеводород был жидким, а продукт — твердым кристаллическим веществом. Это позволит нам отбросить неподходящие варианты.

Удвоим брутто-формулу: $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. Это соответствует дихлорэтилену. Чтобы получить дихлорэтилен, в колбу должны добавлять ацетилен:

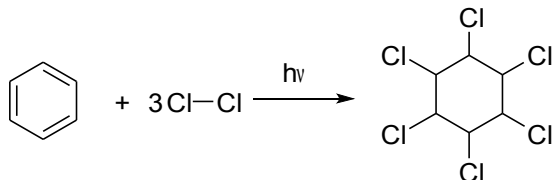


Но ацетилен — газ, и поэтому как решение дихлорэтилен не подходит. Дальнейшее кратное увеличение брутто-формулы приводит к $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_5$. Для первого можно подобрать разумный продукт хлорирования — 3,3,3-трихлорпропен:



однако, пропен — тоже газ, а такая реакция (реакция Львова) протекает при 300°C .

Больше разумных вариантов нет. Если продолжать кратное увеличивать брутто-формулу, придем к $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$. Этой формуле соответствует гексахлорциклогексан, получающийся при хлорировании бензола:



Бензол — жидкость при обычных условиях и вполне подходит под условия.

Это одна из немногих реакций присоединения, идущих с нарушением ароматичности. Продукт такого хлорирования действительно применялся (и кое где, наверное, еще применяется) в качестве инсектицида.

Свет вызывает диссоциацию молекул хлора на атомарный хлор, который более активен (является радикалом).

