

IChO 1990

Теоретические задачи и решения · Париж, Франция · 7 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1990/

Задача 1: Фосфорная кислота

Фосфор встречается в природе в виде фосфата в сложном минерале апатите. Помимо фосфата, этот минерал содержит кремнезём и следующие ионы: Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} и F^- .

Предположим, что этот минерал представляет собой смесь фосфата кальция, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, сульфата кальция, фторида кальция, карбоната кальция и кремнезёма.

Для использования в качестве удобрения получают растворимый в воде дигидрофосфат кальция, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Для этого апатит обрабатывают смесью фосфорной и серной кислот. При этом также удаляется большая часть примесей.

Элементный анализ образца апатита дал следующие результаты; за исключением фтора, содержание элементов выражено в пересчёте на соответствующие оксиды:

	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	SO ₃	CO ₂
Массовая доля, %	47.3	28.4	3.4	3.4	3.5	6.1

Операция 1 - Навеску этого минерала массой m_0 обрабатывают 50.0 см³ раствора, содержащего фосфорную кислоту с концентрацией 0.500 mol dm⁻³ и серную кислоту с концентрацией 0.100 mol dm⁻³. Смесь полностью обезвоживают нагреванием примерно до 70 °C, не допуская повышения температуры выше 90 °C. Эту операцию проводят в вытяжном шкафу, поскольку выделяются токсичные газообразные вещества. Сухой остаток измельчают и взвешивают; масса полученного остатка равна m_1 .

В этих условиях образуется только дигидрофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, а кремнезём и силикат не реагируют.

Операция 2 - 1.00 g этого остатка обрабатывают 50.0 см³ воды при 40 °C, затем фильтруют, сушат и взвешивают. Масса полученного остатка равна m_2 . Этот новый остаток в основном содержит гипс, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворимость которого можно считать постоянной в интервале от 20 °C до 50 °C и равной 2.3 g dm⁻³.

1.1 Напишите уравнения протекающих реакций и расставьте коэффициенты.

1.2 Какую исходную массу апатита следует взять, если все реакции протекают стехиометрически?

Из исходной навески данного апатита массой m_0 получают остаток массой $m_1 = 5.49\text{ g}$.

1.3 Какую массу следует получить теоретически?

1.4 Этот результат обусловлен присутствием продуктов, которые не предполагалось обнаружить в остатке. Укажите два таких продукта, присутствие которых в данных экспериментальных условиях могло бы объяснить полученные данные.

Традиционно в промышленности результаты анализа и выход выражают в процентах в пересчёте на оксид. Содержание фосфора выражают в пересчёте на P_2O_5 .

Если n_2 — количество полученного растворимого продукта, n_1 — количество вещества, добавленного в виде кислоты, а n_0 — количество добавленного апатита, то выход равен:

$$r_{\text{exp}} = \frac{n_2}{n_1 + n_0} 100$$

На фильтре получают остаток массой $m_2 = 0.144$ g.

1.5 Рассчитайте r_{exp} .

1.6 Экспериментальный выход превышает 100%. Рассчитайте значение r , более близкое к истинному выходу.

Относительные атомные массы: P: 31; Ca: 40; O: 16; H: 1; F: 19; C: 12; Si: 28; S: 32.

Значения pK :

$$\frac{HSO_4^-}{SO_4^{2-}} = 2 \quad \frac{HF}{F^-} = 3 \quad \frac{H_3PO_4}{H_2PO_4^-} = 2 \quad \frac{H_2PO_4^-}{HPO_4^{2-}} = 7 \quad \frac{HPO_4^{2-}}{PO_4^{3-}} = 12$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1** При обработке кислотами образуются дигидрофосфат кальция, сульфат кальция, фтороводород и углекислый газ. При промывании растворяется дигидрофосфат кальция и частично растворяется гипс. Уравнения реакций с расставленными коэффициентами и SMILES приведены в пункте 1.1 решения.
- **1.2** $m_0 = 2.79$ g, согласно балансу кислотных эквивалентов.
- **1.3** $m_{1,\text{theor}} = 5.39$ g, согласно общему балансу масс, при условии, что неотнесённая к указанным компонентам часть минерала сохраняется как нелетучее вещество.
- **1.4** Два вероятных продукта — **гипс**, $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, $[Ca+2] . O=S(=O) ([O-]) [O-] . O . O$, и **моногидрат дигидрофосфата кальция**, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $[Ca+2] . O=P(O)(O) [O-] . O=P(O)(O) [O-] . O$.
- **1.5** $r_{\text{exp}} \approx 111.1\%$.
- **1.6** Непосредственное вычитание массы растворившегося гипса даёт приближённое скорректированное значение $r \approx 96.2\%$. Явный учёт кристаллизационной воды даёт около 99% , если избыточная масса в операции 1 целиком обусловлена сохранившейся водой. Различие между этими значениями и ограничения приведённых в условии данных поясняются ниже.

Решение

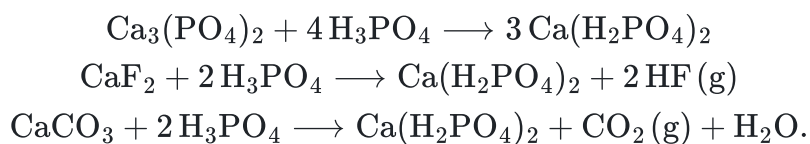
1.1 — Реакции

Следующие представления задают молекулярные частицы и ионные формульные единицы, используемые ниже. Для кристаллических солей SMILES с несвязанными фрагментами не определяют кристаллическую решётку или координационную геометрию.

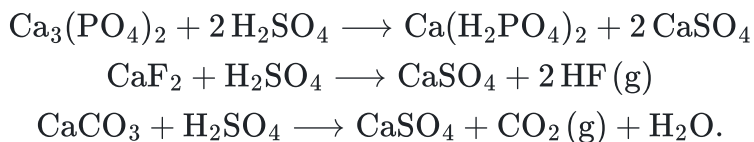
Вещество	SMILES
Фосфорная кислота, H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
Серная кислота, H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
Фосфат кальция, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	<chem>[Ca+2].[Ca+2].[Ca+2].O=P([O-])([O-])[O-].O=P([O-])([O-])[O-]</chem>
Дигидрофосфат кальция, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	<chem>[Ca+2].O=P(O)(O)[O-].O=P(O)(O)[O-]</chem>
Сульфат кальция, CaSO_4	<chem>[Ca+2].O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
Фторид кальция, CaF_2	<chem>[Ca+2].[F-].[F-]</chem>
Карбонат кальция, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>
Фтороводород, HF	<chem>[H]F</chem>
Углекислый газ, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Вода, H_2O	<chem>O</chem>
Ион кальция, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Дигидрофосфат-ион, H_2PO_4^-	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>
Сульфат-ион, SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>

Кремнезём — твёрдое вещество с протяжённой сетчатой структурой; отдельная молекулярная запись SMILES не отражала бы его структуру. Здесь P_2O_5 — форма пересчёта результатов анализа, а не молекулярный продукт реакций.

Уравнения реакций с фосфорной кислотой с расставленными коэффициентами имеют вид



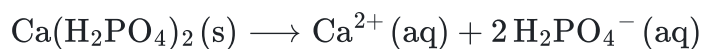
Соответствующие реакции с серной кислотой:



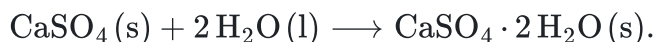
Эти уравнения описывают альтернативные стехиометрические вклады в реакцию со смесью кислот; каждый компонент не обязательно реагирует исключительно с одной кислотой.

Приведённые значения pK обосновывают учёт одного кислотного протона на молекулу фосфорной кислоты и двух на молекулу серной кислоты в этих превращениях. Фосфатные группы превращаются в дигидрофосфатные, фторид — во фтороводород, а карбонат выделяет углекислый газ и воду. Удаление летучих продуктов способствует протеканию превращений. В рамках указанной модели опасным газообразным продуктом является фтороводород.

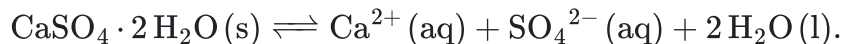
В ходе операции 2



и происходит гидратация сульфата кальция:



Гипс растворяется в ограниченной степени:



Кремнезём и силикат, как указано в условии, не реагируют.

1.2 — Необходимая масса апатита

Количество добавленных кислот составляет

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = (0.0500 \text{ dm}^3)(0.500 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0250 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0500 \text{ dm}^3)(0.100 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.00500 \text{ mol}.$$

Таким образом, доступное количество кислотных эквивалентов равно

$$N_{\text{acid}} = 0.0250 + 2(0.00500) = 0.0350 \text{ mol}.$$

Потребность в кислоте непосредственно следует из результатов анализа содержания фосфата, фторида и карбоната:

Компонент	Количество на грамм минерала	Необходимое число кислотных эквивалентов на моль
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\frac{0.284}{142} = 0.002000 \text{ mol g}^{-1}$	4
CaF_2	$\frac{0.034}{38} = 0.00089474 \text{ mol g}^{-1}$	2
CaCO_3	$\frac{0.061}{44} = 0.00138636 \text{ mol g}^{-1}$	2

Один моль фосфата кальция содержит столько же фосфора, сколько один моль P_2O_5 . В этой модели сульфат кальция и кремнезём не расходуют кислоту.

Следовательно,

$$m_0 \left[4 \frac{0.284}{142} + 2 \frac{0.034}{38} + 2 \frac{0.061}{44} \right] = 0.0350.$$

Выражение в скобках равно $0.0125622 \text{ mol g}^{-1}$, откуда

$$m_0 = 2.78614 \text{ g} \approx 2.79 \text{ g}.$$

Приведённые результаты анализа не соответствуют полностью согласованному пятикомпонентному составу. В последующих расчётах неотнесённая к указанным компонентам масса минерала рассматривается как нелетучее вещество.

1.3 — Теоретическая масса остатка

Суммарная масса добавленных растворённых кислот составляет

$$m_{\text{acids}} = (0.0250)(98) + (0.00500)(98) = 2.940 \text{ g}.$$

При полном превращении выделяются фтороводород, углекислый газ и вода, образующаяся при реакции карбоната:

$$n(\text{HF}) = \frac{0.034m_0}{19} = 0.00498572 \text{ mol},$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = \frac{0.061m_0}{44} = 0.00386260 \text{ mol}.$$

Их массы равны

$$m(\text{HF}) = 0.0997143 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.169954 \text{ g},$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = 0.0695268 \text{ g}.$$

Вода, служащая растворителем, также испаряется и не вносит вклада в конечную сухую массу. Следовательно,

$$\begin{aligned} m_{1,\text{theor}} &= m_0 + m_{\text{acids}} - m(\text{HF}) - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} \\ &= 2.78614 + 2.940 - 0.0997143 - 0.169954 - 0.0695268 \\ &= \boxed{5.38694 \text{ g} \approx 5.39 \text{ g}}. \end{aligned}$$

Измеренная масса остатка больше на

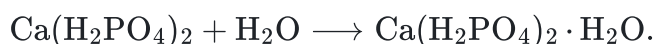
$$\Delta m = 5.49 - 5.38694 = 0.10306 \text{ g}.$$

1.4 — Два вероятных неожиданных продукта

При нагревании примерно до 70 °C свободная вода может удаляться, тогда как кристаллизационная вода сохраняется. Два вероятных продукта — гидраты, указанные в разделе «Ответы»:



и



Сохраняющаяся в них вода увеличивает измеренную массу по сравнению с расчётом для безводных веществ.

Если весь избыток массы обусловлен водой, её количество составляет всего

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{retained}} = \frac{0.10306}{18} = 5.73 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

И сульфата кальция, и дигидрофосфата кальция достаточно, чтобы частичная гидратация любого из них объясняла этот избыток массы. Одно лишь взвешивание не позволяет установить, какой гидрат или какая смесь гидратов присутствует.

1.5 — Кажущийся экспериментальный выход

При исходной гравиметрической интерпретации всю убыль массы навески 1.00 g относят к дигидрофосфату кальция:

$$m_{\text{soluble, sample}} = 1.00 - 0.144 = 0.856 \text{ g}.$$

Для всей порции массой 5.49 g

$$m_{\text{soluble, batch}} = \frac{5.49}{1.00} (0.856) = 4.69944 \text{ g}.$$

Соответствующие молярные массы равны

$$M(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 234 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{P}_2\text{O}_5) = 142 \text{ g mol}^{-1}.$$

Каждый моль дигидрофосфата кальция содержит количество фосфора, эквивалентное одному молю P_2O_5 . Поэтому кажущееся количество извлечённого фосфора, выраженное в виде массы оксида, равно

$$m_{P_2O_5, \text{apparent}} = 4.69944 \frac{142}{234} = 2.85180 \text{ g.}$$

Общее количество внесённого фосфора включает фосфор минерала и добавленной фосфорной кислоты:

$$\begin{aligned} m_{P_2O_5, \text{input}} &= 0.284m_0 + \frac{n(H_3PO_4)}{2}(142) \\ &= (0.284)(2.78614) + \frac{0.0250}{2}(142) \\ &= 2.56626 \text{ g.} \end{aligned}$$

Таким образом,

$$r_{\text{exp}} = \frac{2.85180}{2.56626} 100 = 111.13\% \approx 111.1\%.$$

Это кажущийся выход, поскольку растворившееся вещество не состоит исключительно из дигидрофосфата кальция.

1.6 — Поправка на растворившийся гипс

Масса гипса, соответствующая его растворимости в 50.0 cm^3 , равна

$$m_{\text{gypsum, dissolved}} = (2.3 \text{ g dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.115 \text{ g.}$$

Сульфата в навеске достаточно для достижения этого количества: вся порция содержит

$$n_{\text{sulphate, total}} = 0.00500 + \frac{0.035m_0}{80} = 0.00621893 \text{ mol,}$$

что эквивалентно приблизительно 0.195 g гипса на навеску массой 1.00 g .

Простая непосредственная поправка по массе заключается в вычитании растворившегося гипса из кажущейся массы растворимого вещества:

$$m_{\text{phosphate, sample}} \approx 0.856 - 0.115 = 0.741 \text{ g.}$$

Тогда получаем

$$r \approx \frac{(5.49)(0.741)(142/234)}{2.56626} 100 = 96.20\% \approx 96.2\%.$$

Это устраняет основную причину превышения выхода над 100% , однако из-за кристаллизационной воды такая гравиметрическая поправка является приближённой.

При явном учёте воды 0.115 g растворившегося гипса соответствует лишь

$$0.115 \frac{136}{172} = 0.0909302 \text{ g}$$

безводного сульфата кальция. Вычитание только этой массы даёт 99.32% .

Более полный баланс может также учитывать объяснение через образование гидратов из пункта 1.4. Предположим, что:

- избыток массы 0.10306 g в операции 1 целиком обусловлен сохранившейся водой;

- сульфат, оставшийся на фильтре, представляет собой гипс;
- прочие нефосфатные вещества нерастворимы.

Для всей порции количество растворившегося сульфата равно

$$n_{\text{sulphate,dissolved}} = \frac{5.49}{1.00} \frac{0.115}{172} = 0.00367064 \text{ mol.}$$

Следовательно, масса растворившегося безводного сульфата кальция составляет

$$m_{\text{sulphate,dissolved}} = (136)(0.00367064) = 0.499207 \text{ g.}$$

Масса воды, сохранившейся в конечных гипсовых осадках на фильтрах, равна

$$\begin{aligned} m_{\text{water,filter}} &= 36 (0.00621893 - 0.00367064) \\ &= 0.0917386 \text{ g.} \end{aligned}$$

Таким образом, убыль массы включает растворившийся фосфат, растворившийся безводный сульфат и суммарную потерю кристаллизационной воды. Выражая массу безводного фосфата, получаем

$$\begin{aligned} m_{\text{phosphate,dissolved}} &= 4.69944 - 0.499207 - 0.103059 + 0.0917386 \\ &= 4.18891 \text{ g.} \end{aligned}$$

Таким образом, при этих дополнительных предположениях

$$r = \frac{4.18891(142/234)}{2.56626} 100 = 99.05\% \approx 99.1\%.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Ионные растворы — водные растворы солей меди

Эта часть посвящена кислотным свойствам гидратированного иона Cu^{2+} и осаждению гидроксида.

Рассмотрим раствор нитрата меди(II) с концентрацией $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Значение pH этого раствора равно 4.65.

2.1 Напишите уравнение образования сопряжённого основания гидратированного иона Cu^{2+} .

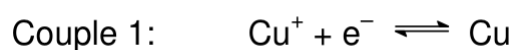
2.2 Рассчитайте pK_a соответствующей кислотно-основной пары.

Произведение растворимости гидроксида меди(II) равно $K_{sp} = 1 \times 10^{-20}$.

2.3 При каком значении pH из рассматриваемого раствора выпадает в осадок гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Обоснуйте свой расчёт, показав, что сопряжённое основание этого гидратированного иона Cu^{2+} присутствует в пренебрежимо малом количестве.

Диспропорционирование ионов меди(I)

Ион Cu^+ входит в состав двух окислительно-восстановительных пар:



Стандартный электродный потенциал $E_1^0 = +0.52 \text{ V}$



Стандартный электродный потенциал $E_2^0 = +0.16 \text{ V}$

2.4 Напишите уравнение диспропорционирования ионов меди(I) и рассчитайте соответствующую константу равновесия.

2.5 Рассчитайте состав раствора (в mol dm^{-3}), полученного при растворении $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ меди(I) в 1.0 dm^3 воды.

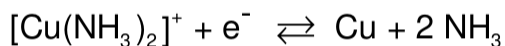
2.6 Помимо ионов Cu^+ , назовите две химические частицы, которые также диспропорционируют в водном растворе; напишите уравнения и опишите экспериментальные условия, при которых наблюдается диспропорционирование.

Рассмотрим устойчивость оксида меди(I), Cu_2O , в контакте с раствором ионов Cu^{2+} с концентрацией $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Произведение растворимости оксида меди(I) равно $K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-15}$

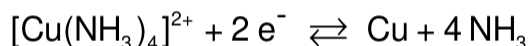
2.7 Рассчитайте значение pH, при котором Cu_2O становится устойчивым. Приведите простой опыт, позволяющий наблюдать выпадение Cu_2O в осадок.

Комплексообразование с участием ионов Cu^+ и Cu^{2+}

2.8 Константа диссоциации комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $K_D = 1 \times 10^{-11}$. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары:



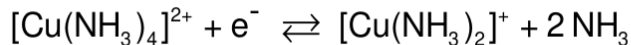
2.9 Стандартный электродный потенциал пары



$E_3^0 = -0.02 \text{ V}$.

Рассчитайте константу диссоциации комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2.10 На основании полученного результата определите стандартный электродный потенциал пары:



Происходит ли диспропорционирование катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Основные численные ответы получены с использованием обычных приближений для комнатной температуры: $pK_w = 14.00$ и $2.303RT/F = 0.060$ V. Результаты, полученные с использованием 0.05916 V, также приведены в таблице в разделе «Решение». Там же собраны названия и SMILES.

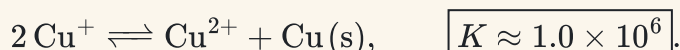
- 2.1



- 2.2 $pK_a = 7.30$.

- 2.3 $\text{pH} = 5.00$. Доля сопряжённого основания составляет приблизительно 0.50% растворённой меди(II).

- 2.4

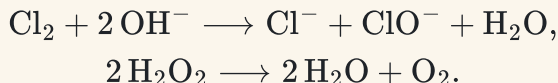


- 2.5 В модели, учитывающей только диспропорционирование,

$$[\text{Cu}^+] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Выделяется приблизительно 5.0×10^{-3} mol металлической меди.

- 2.6 Два примера — хлор в холодном разбавленном водном растворе щёлочи и пероксид водорода при нагревании:

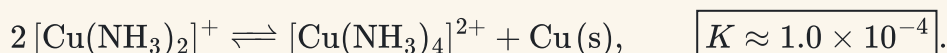


- 2.7 $\text{pH} = 3.00$; выше этой границы оксид меди(I) становится устойчивым к диспропорционированию. При нагревании свежееосаждённого гидроксида меди(II) с этаналем в щелочной водной среде образуется кирпично-красный оксид меди(I).

- 2.8 $E^\circ = -0.14$ V.

- 2.9 $K_D = 1.0 \times 10^{-12}$.

- 2.10 $E^\circ = +0.10$ V. Диспропорционирование сильно подавлено:

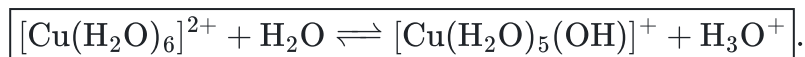


Решение

Активности приближённо принимаются равными концентрациям, отнесённым к $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; активности чистых твёрдых веществ и воды равны единице. Следовательно, в приведённые ниже выражения для равновесия подставляются численные значения концентраций в mol dm^{-3} . При использовании простой формулы иона меди его гидратация подразумевается.

2.1 — Образование сопряжённого основания

Записывая гидратированный ион меди(II) обычным образом как гексааквакомплекс, получаем



Координированная молекула воды теряет протон. Её атом кислорода остаётся координированным в составе гидроксолиганда, поэтому заряд комплекса уменьшается с +2 до +1. Медь сохраняет степень окисления +2.

Таким образом, сопряжённое основание — это **ион пентааквагидроксомеди(II)**.

2.2 — Константа кислотной диссоциации

Пусть $C = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Из измеренного значения pH получаем

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.65} = 2.2387 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

При каждом акте гидролиза образуются один ион сопряжённого основания и один ион гидроксония. Автоионизация воды даёт лишь

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{h} = 4.47 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3},$$

поэтому концентрация сопряжённого основания практически равна h , а концентрация оставшейся кислоты — $C - h$. Таким образом,

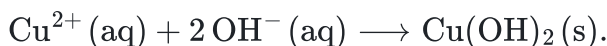
$$K_a \simeq \frac{h^2}{C - h} = \frac{(2.2387 \times 10^{-5})^2}{1.00 \times 10^{-2} - 2.2387 \times 10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-8}.$$

Следовательно,

$$pK_a = -\log_{10} K_a = 7.30.$$

2.3 — Осаждение гидроксида меди(II)

Реакция осаждения имеет вид



В момент начала осаждения

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{sp}.$$

Первоначально принимая концентрацию свободных ионов меди(II) равной $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, получаем

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Отсюда

$$p\text{OH} = 9.00, \quad p\text{H} = 5.00.$$

Для проверки приближения воспользуемся кислотно-основным равновесием:

$$\frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.02 \times 10^{-8}}{10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-3}.$$

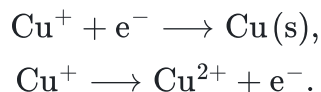
Следовательно, доля сопряжённого основания составляет

$$\frac{5.02 \times 10^{-3}}{1 + 5.02 \times 10^{-3}} \approx 0.0050 = 0.50\%.$$

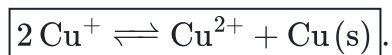
Его концентрацией можно пренебречь при расчёте осаждения. Его учёт изменяет рассчитанное значение pH начала осаждения лишь до приблизительно 5.001.

2.4 — Диспропорционирование меди(I)

Две соответствующие полуреакции, записанные в направлении диспропорционирования, имеют вид



Их сумма равна



Стандартная ЭДС элемента равна

$$E_{\text{disp}}^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0.52 - 0.16 = 0.36 \text{ V}.$$

В реакции, записанной в таком виде, переносится один электрон, поэтому $n = 1$. Используя

$$\log_{10} K = \frac{nE_{\text{disp}}^\circ}{0.060},$$

получаем

$$\log_{10} K = 6.00, \quad \boxed{K = 1.0 \times 10^6}.$$

Выражение для константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}^2}.$$

Большое значение объясняет, почему не связанная в комплексы медь(I) в водном растворе диспропорционирует в значительной степени.

2.5 — Состав после диспропорционирования

Используем равновесие диспропорционирования, введённое в этом подразделе, при начальной концентрации меди(I)

$$C_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Если образуется $x \text{ mol dm}^{-3}$ меди(II), то образуется такое же количество металлической меди, а меди(I) расходуется $2x$:

$$[\text{Cu}^{2+}] = x, \quad [\text{Cu}^+] = C_0 - 2x.$$

Следовательно,

$$10^6 = \frac{x}{(0.0100 - 2x)^2}.$$

Решение даёт

$$\begin{aligned}[\text{Cu}^+] &= 7.046 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 4.965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Таким образом, с надлежащей точностью,

$$\boxed{[\text{Cu}^+] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}},$$

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

В 1.0 dm^3 выделяется приблизительно $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ металлической меди.

Сам по себе гидролиз меди(II) затронул бы лишь около 0.3% растворённой меди(II), поэтому здесь им пренебрегают. Этот расчёт не учитывает осаждение оксида.

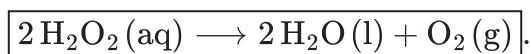
2.6 — Другие реакции диспропорционирования

Хлор. Пропустите хлор через холодный разбавленный водный раствор щёлочи:



Степень окисления хлора изменяется с 0 одновременно до -1 в хлориде и до $+1$ в гипохлорите. Низкая температура и разбавленный раствор благоприятствуют образованию гипохлорита как продукта окисления.

Пероксид водорода. Нагрейте водный раствор пероксида водорода:



Степень окисления кислорода изменяется с -1 в пероксиде до -2 в воде и 0 в газообразном кислороде. Выделение кислорода служит наблюдаемым признаком разложения.

2.7 — Устойчивость и осаждение оксида меди(I)

На границе между диспропорционированием и устойчивостью концентрация меди(I) удовлетворяет соотношению

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}.$$

При $[\text{Cu}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^6}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

В условии задачи произведение растворимости оксида явно определено как

$$[\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}.$$

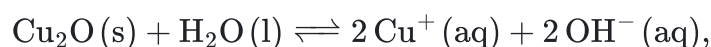
Следовательно,

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-15}}{10^{-4}} = 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

и

$$\text{pH} = 14.00 - 11.00 = 3.00.$$

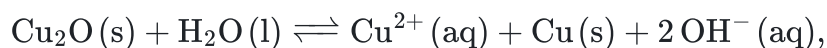
Направление, в котором достигается устойчивость, можно также установить из полных уравнений реакций. Растворение оксида описывается уравнением



константа равновесия которого равна квадрату заданного произведения:

$$K_{\text{diss}} = (10^{-15})^2 = 10^{-30}.$$

Добавление реакции диспропорционирования меди(I) даёт

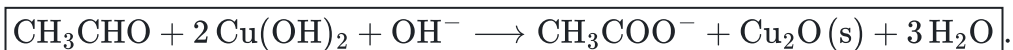


причём

$$K_{\text{overall}} = 10^{-30} \times 10^6 = 10^{-24}.$$

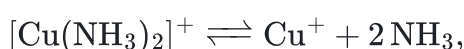
При pH выше 3 повышенная концентрация гидроксид-ионов смещает равновесие влево. Таким образом, оксид меди(II) устойчив к этому разложению.

Для проведения опыта нагрейте свежесозданный голубой гидроксид меди(II) с **этаналем** в щелочной водной среде. Этаналь отдаёт электроны, необходимые для восстановления меди(II) до меди(0), в результате чего образуется кирпично-красный оксид меди(II):



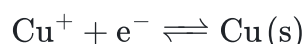
2.8 — Потенциал восстановления диамминмеди(II)

Комплекс диссоциирует согласно уравнению

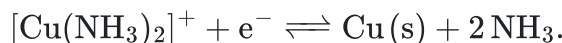


$$K_{D,I} = \frac{a_{\text{Cu}^{+}} a_{\text{NH}_3}^2}{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+}}} = 10^{-11}.$$

Сложение этой реакции диссоциации с



даёт требуемую полуреакцию:



Складывая стандартные энергии Гиббса, получаем

$$-FE_8^{\circ} = -RT \ln K_{D,I} - FE_1^{\circ}.$$

Следовательно,

$$E_8^{\circ} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{D,I} = 0.52 + 0.060 \log_{10}(10^{-11}),$$

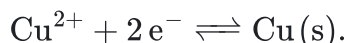
откуда

$$E_8^{\circ} = -0.14 \text{ V}.$$

Комплексообразование стабилизирует медь(II), делая её восстановление до металла менее выгодным.

2.9 — Константа диссоциации тетраамминмеди(II)

Сначала найдём стандартный потенциал для



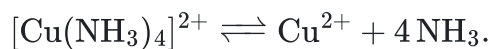
Две последовательные одноэлектронные реакции восстановления имеют потенциалы 0.16 и 0.52 V. Сложение их энергий Гиббса даёт

$$-2FE^{\circ} = -F(0.16) - F(0.52),$$

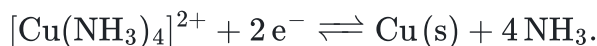
откуда

$$E^{\circ} = \frac{0.16 + 0.52}{2} = 0.34 \text{ V}.$$

Диссоциация комплекса описывается уравнением



Сложение этой реакции с двухэлектронным восстановлением даёт



Таким образом,

$$E_3^\circ = 0.34 + \frac{0.060}{2} \log_{10} K_{D,\text{II}}.$$

Подстановка $E_3^\circ = -0.02 \text{ V}$ даёт

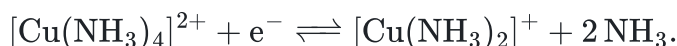
$$\log_{10} K_{D,\text{II}} = \frac{2(-0.02 - 0.34)}{0.060} = -12.$$

Следовательно,

$$K_{D,\text{II}} = 1.0 \times 10^{-12}.$$

2.10 — Потенциал пары комплексов и диспропорционирование

Искомая полуреакция имеет вид



Её сложение с полуреакцией из 2.8 даёт двухэлектронную полуреакцию из 2.9. Следовательно,

$$-2FE_3^\circ = -FE_{10}^\circ - FE_8^\circ,$$

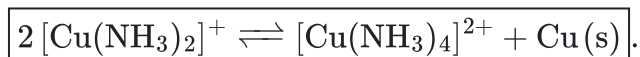
откуда

$$E_{10}^\circ = 2E_3^\circ - E_8^\circ = 2(-0.02) - (-0.14).$$

Следовательно,

$$E_{10}^\circ = +0.10 \text{ V}.$$

Диспропорционирование комплекса меди(II) описывалось бы уравнением



Стандартная ЭДС соответствующего элемента равна

$$E_{\text{disp,amm}}^\circ = E_8^\circ - E_{10}^\circ = -0.14 - 0.10 = -0.24 \text{ V},$$

что даёт

$$\log_{10} K_{\text{disp,amm}} = \frac{-0.24}{0.060} = -4,$$

$$K_{\text{disp,amm}} = 10^{-4}.$$

Таким образом, **в стандартных условиях заметного диспропорционирования не ожидается.**

Это означает, что диспропорционирование сильно подавлено; при этом равновесная концентрация продукта не обязана быть строго равной нулю.

В качестве независимой проверки,

$$K_{\text{disp,amm}} = K_{\text{disp}} \frac{K_{D,\text{I}}^2}{K_{D,\text{II}}} = 10^6 \frac{(10^{-11})^2}{10^{-12}} = 10^{-4}.$$

Влияние использования более точного коэффициента в уравнении Нернста

При последовательном использовании $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$ при 25°C получаются следующие значения. Химические выводы остаются неизменными.

Часть	Результат при 0.05916 V
2.4	$K = 1.2 \times 10^6$
2.5	$[\text{Cu}^+] = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
2.7	$\text{pH} = 3.04$
2.8	$E_8^\circ \approx -0.13 \text{ V}$
2.9	$K_{D,\text{II}} = 6.8 \times 10^{-13}$
2.10	$E_{10}^\circ \approx +0.09 \text{ V}$, $K_{\text{disp,amm}} = 1.8 \times 10^{-4}$

Химические названия и SMILES

Каждая частица указана ниже один раз. Стрелки в SMILES комплексов обозначают донорно-акцепторные связи в расширении нотации SMILES.

Формула	Название	SMILES
H_2O	Вода	O
H_3O^+	Ион гидроксония	[OH3+]
OH^-	Гидроксид-ион	[OH-]
NO_3^-	Нитрат-ион	[O-][N+](=O)[O-]
Cu^+	Ион меди(I)	[Cu+]
Cu^{2+}	Ион меди(II)	[Cu+2]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Ион гексааквамеди(II)	[OH2]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	Ион пентааквагидроксомеди(II)	[OH-]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]
Cl_2	Хлор	ClCl
Cl^-	Хлорид-ион	[Cl-]
ClO^-	Гипохлорит-ион	[O-]Cl
H_2O_2	Пероксид водорода	OO
O_2	Молекулярный кислород	O=O
CH_3CHO	Этаналь	CC=O
CH_3COO^-	Этаноат-, или ацетат-ион	CC(=O)[O-]
NH_3	Аммиак	N
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ион диамминмеди(I)	[NH3]->[Cu+]<-[NH3]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Ион тетраамминмеди(II)	[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]
Cu(s)	Металлическая медь	[Cu]
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$	Гидроксид меди(II)	[Cu+2].[OH-].[OH-]
$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	Оксид меди(I)	[Cu+].[Cu+].[O-2]

Представления твёрдых веществ задают атом или формальную ионную формульную единицу; они не описывают кристаллическую решётку. В SMILES отдельных ионов гидратация не отражена.

Для явно записанных аквакомплексов используется модель искажённого октаэдра с координационным числом шесть. Диамминмедь(I) имеет приблизительно линейное строение. В водном растворе тетраамминмеди(II) четыре донорные молекулы аммиака обычно располагаются приблизительно в вершинах квадрата в экваториальной плоскости, а в аксиальных положениях дополнительно координируются молекулы воды. Эти геометрические особенности не задаются SMILES. Аналогично, O_2 не фиксирует торсионный угол пероксида водорода, а $\text{O}=\text{O}$ не кодирует триплетное спиновое состояние молекулярного кислорода.

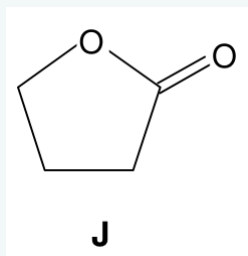
Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 3: Органический синтез — синтез галоперидола

Галоперидол — сильнодействующий нейролептик, назначаемый при психомоторных расстройствах и для лечения различных психозов. Предлагается способ синтеза этого соединения.

3.1 Приведите схему получения метил-4-хлорбензоата из бензола и любых необходимых неорганических веществ. В вашем синтезе должен быть использован диазометан (H_2CN_2).

γ -Бутиролактон (**J**) — циклический сложный эфир, изображённый ниже.



3.2 Как можно превратить γ -бутиролактон **J** в 4-гидроксипутановую кислоту (**K**)?

3.3 Превратите **K** в хлорангидрид 4-хлорбутановой кислоты (**L**).

Описанные ниже реакции не соответствуют реакциям, используемым в промышленном синтезе галоперидола, схема которого довольно сложна.

Метил-4-хлорбензоат обрабатывают избытком винилмагнийбромида в безводном эфире. После гидролиза получают **M**. При обработке **M** избытком бромоводорода в безводных условиях в присутствии пероксида бензоила получают **N**. **N** реагирует с аммиаком с образованием 4-(4-хлорфенил)-4-гидроксипиперидина (**O**).

3.4 Напишите структурные формулы **M**, **N** и **O** и укажите механизм реакции, приводящей к **M**.

В присутствии умеренного количества хлорида алюминия **L** реагирует с фторбензолом с образованием преимущественно кетона **P** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OFCl}$).

3.5 Изобразите структуру **P** и укажите механизм реакции.

3.6 Предложите химический и физический методы обнаружения карбонильной группы. Как можно убедиться, что карбонильная группа не входит в состав альдегидной группы?

P реагирует с **O** в щелочной среде в молярном соотношении 1 : 1 с образованием **H**, содержащего только один атом хлора, находящийся в ароматическом кольце.

3.7 Приведите структуру **H**, представляющего собой галоперидол.

3.8 Укажите мультиплетность каждого сигнала в спектре ЯМР ^1H соединения **K**. Считайте, что все константы спин-спинового взаимодействия между протонами при соседних атомах углерода одинаковы.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1** Провести хлорирование бензола; нитрование и выделение пара-изомера; восстановление нитрогруппы; диазотирование; замещение диазониевой группы цианогруппой; гидролиз нитрила; метилирование диазометаном. Продукт — **метил-4-хлорбензоат**, $\text{COC}(=\text{O})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$.
- **3.2** Гидролизовать **J** водным раствором гидроксида натрия, затем подкислить для получения **K**, **4-гидроксипентановой кислоты**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCCCO}$.
- **3.3** Обработать **K** избытком пентахлорида фосфора для получения **L**, **хлорангидрида 4-хлорпентановой кислоты**, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{CCCCl}$.
- **3.4**
 - **M**: **3-(4-хлорфенил)пента-1,4-диен-3-ол**, $\text{C}=\text{CC}(\text{O})(\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1})\text{C}=\text{C}$.
 - **N**: **1,5-дибром-3-(4-хлорфенил)пентан-3-ол**, $\text{OC}(\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1})(\text{CCBr})\text{CCBr}$.
 - **O**: **4-(4-хлорфенил)пиперидин-4-ол**, $\text{OC1}(\text{c2ccc}(\text{Cl})\text{cc2})\text{CCNCC1}$.
- Образование **M** включает два последовательных присоединения реактива Гриньяра с отщеплением метоксид-иона после первого присоединения и последующим протонированием.
- **3.5 P** — **4-хлор-1-(4-фторфенил)бутан-1-он**, $\text{O}=\text{C}(\text{CCCCl})\text{c1ccc}(\text{F})\text{cc1}$, образующийся при ацилировании по Фриделю — Крафтсу в пара-положение.
- **3.6** Положительная проба с **2,4-динитрофенилгидразином** подтверждает наличие альдегидной или кетонной карбонильной группы; в ИК-спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения карбонильной группы вблизи 1700 cm^{-1} . Отрицательная проба Толленса, подкреплённая отсутствием альдегидного протона в спектре ЯМР ^1H , позволяет отнести карбонильную группу к кетонной.
- **3.7 H**, **галоперидол**, — **4-[4-(4-хлорфенил)-4-гидроксипиперидин-1-ил]-1-(4-фторфенил)бутан-1-он**, $\text{O}=\text{C}(\text{CCCN1CCC}(\text{O})(\text{c2ccc}(\text{Cl})\text{cc2})\text{CC1})\text{c1ccc}(\text{F})\text{cc1}$.
- **3.8** Для **K**, записанного как $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, три сигнала метиленовых групп представляют собой соответственно **триплет, квинтет, триплет**. Протоны спиртовой и карбоксильной групп обычно дают **два уширенных синглета**, если предположить быстрый протонный обмен.

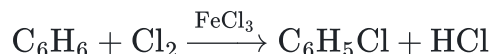
Решение

3.1 — Получение метил-4-хлорбензоата

В схеме синтеза через ароматический нитрил атом углерода карбоксильной группы поступает из неорганического цианида. Метильная группа сложного эфира поступает из диазометана, применение которого требуется по условию.

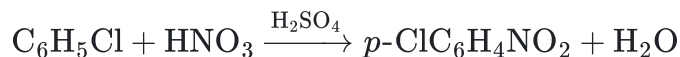
1. Хлорирование бензола.

Бензол, $c1ccccc1$, реагирует с хлором, $ClCl$, в присутствии хлорида железа(III) в качестве катализатора с образованием хлорбензола, $Clc1ccccc1$:



2. Нитрование и выделение пара-изомера.

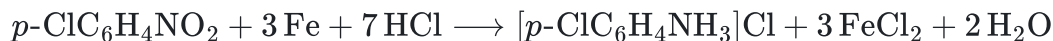
Хлор дезактивирует кольцо, но направляет электрофильное замещение в орто- и пара-положения. Поэтому при нитровании образуется смесь, из которой выделяют **1-хлор-4-нитробензол**, $O=[N+](O-)c1ccc(Cl)cc1$:



Разделение необходимо: уравнение отражает желаемое направление с образованием пара-изомера, а не реакцию, селективно протекающую исключительно в пара-положение.

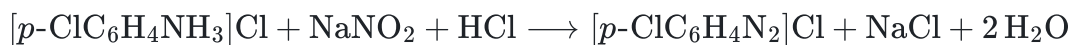
3. Восстановление нитрогруппы.

Железо и соляная кислота восстанавливают нитрогруппу. В кислой среде продуктом является **хлорид 4-хлоранилина**, $[NH_3^+]c1ccc(Cl)cc1.[Cl-]$:



4. Диазотирование.

При действии нитрита натрия и соляной кислоты при температуре приблизительно $0-5^\circ C$ образуется **хлорид 4-хлорбензолдiazония**, $N=[N+]c1ccc(Cl)cc1.[Cl-]$:



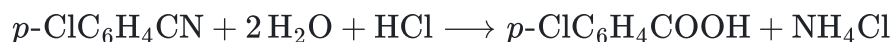
5. Цианирование по Зандмейеру.

При действии цианида меди(I), $[Cu+].[C-]\#N$, diaзониевая группа замещается нитрильной группой с образованием **4-хлорбензонитрила**, $N\#Cc1ccc(Cl)cc1$:



6. Гидролиз нитрила.

Нагревание с водным раствором кислоты приводит к образованию **4-хлорбензойной кислоты**, $O=C(O)c1ccc(Cl)cc1$:



7. Этерификация диазометаном.

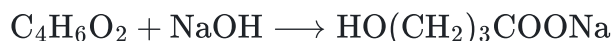
Диазометан, $C=[N^+]=[N^-]$, превращает кислоту в **метил-4-хлорбензоат**, $COC(=O)c1ccc(Cl)cc1$, с выделением азота:



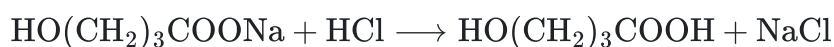
Все вводимые реагенты в этой схеме являются неорганическими, за исключением диазометана, применение которого прямо предписано условием.

3.2 — Раскрытие лактонного кольца

J, γ -бутиролактон, или оксолан-2-он, $O=C1CCC(=O)O1$, представляет собой циклический сложный эфир. Водный раствор гидроксида натрия, $[Na^+].[OH^-]$, раскрывает его кольцо в результате омыления сложноэфирной группы:



Продукт — **4-гидроксibuтаноат натрия**, $[Na^+].[O=C([O^-])CCCO]$. Подкисление приводит к получению **K**, **4-гидроксibuтановой кислоты**, $O=C(O)CCCO$:



По механизму реакции гидроксид-ион атакует карбонильный атом углерода сложноэфирной группы. При распаде тетраэдрического промежуточного соединения разрывается связь между ацильным атомом углерода и атомом кислорода кольца; перенос протона приводит к образованию гидроксикарбоксилата.

Щелочной гидролиз способствует раскрытию кольца благодаря образованию карбоксилата. Подкисление следует проводить в мягких условиях, поскольку свободная гидроксикислота может снова циклизироваться в лактон, особенно при нагревании.

3.3 — Получение бифункционального хлорпроизводного

Используют избыток **пентахлорида фосфора**, $ClP(Cl)(Cl)Cl$. Он замещает хлором как спиртовую гидроксильную группу, так и гидроксильную группу карбоксила:



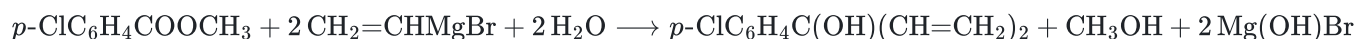
Таким образом, **L** — **хлорангидрид 4-хлорбутановой кислоты**, $O=C(Cl)CCCCl$.

Фосфорсодержащий продукт — **хлорид фосфора**, $O=P(Cl)Cl$.

Два атома хлора играют разные роли: один входит в состав хлорангидридной группы, а другой связан с концевым первичным атомом углерода.

3.4 — Структуры M, N и O и механизм образования M

Образование M. Винилмагнийбромид, $C=[Mg]Br$, служит источником винильной группы с нуклеофильным атомом углерода. На одну молекулу сложного эфира присоединяются два эквивалента:



Это уравнение отражает присоединение и последующую обработку водой. Другие продукты — **метанол**, CO , и гидроксидбромид магния, представленный в ионной форме как $[Mg+2].[OH^-].[Br^-]$.

Механизм следующий; противоионы магния в SMILES промежуточных соединений опущены.

1. Атом углерода, связанный с магнием, атакует карбонильный атом углерода сложноэфирной группы, а π -электроны карбонильной связи переходят на кислород. Образующийся **тетраздрический промежуточный алколят** имеет структуру $C=CC([O-])(OC)c1ccc(Cl)cc1$.
2. Неподелённая электронная пара кислорода вновь образует карбонильную связь, а связь с кислородом метоксигруппы разрывается с отщеплением **метоксид-иона**, $C[O-]$. Промежуточный кетон — **1-(4-хлорфенил)проп-2-ен-1-он**, $C=CC(=O)c1ccc(Cl)cc1$.
3. Вторая молекула винилмагнийбромида атакует карбонильный атом углерода этого кетона. При этом образуется **3-(4-хлорфенил)пента-1,4-диен-3-олят**, $C=CC([O-])(c1ccc(Cl)cc1)C=C$.
4. Обработка водой приводит к протонированию алколята с образованием **М, 3-(4-хлорфенил)пента-1,4-диен-3-ола**, $C=CC(O)(c1ccc(Cl)cc1)C=C$.

Таким образом, центральный атом углерода **М** несёт гидроксильную группу, пара-хлорфенильную группу и две винильные группы.

Образование N. Бромоводород, Br , в присутствии **пероксида бензоила**,

$O=C(c1ccccc1)OOC(=O)c1ccccc1$, присоединяется к каждой винильной группе по радикальному механизму против правила Марковникова:

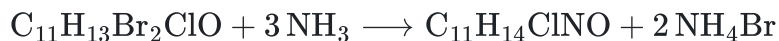


Радикал брома присоединяется к концевому атому углерода каждой двойной связи с образованием радикала на более замещённом атоме углерода. Отрыв атома водорода от другой молекулы бромоводорода завершает присоединение и регенерирует радикал брома.

Следовательно, предполагаемый продукт **N** — **1,5-дибром-3-(4-хлорфенил)пентан-3-ол**, $OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr$.

Образование O. Аммиак, N , замещает один концевой атом брома. Образовавшаяся аминогруппа затем внутримолекулярно атакует другой концевой атом углерода, замыкая шестичленное кольцо. Депротонирование приводит к получению вторичного амина.

С учётом того, что избыток аммиака также нейтрализует образующуюся кислоту, уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид:



Соль — **бромид аммония**, $[NH_4+] \cdot [Br-]$.

O — **4-(4-хлорфенил)пиперидин-4-ол**, $OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1$. Чтобы изобразить его структуру, нарисуйте шестичленное насыщенное кольцо с одним атомом азота, несущим атом водорода; атом углерода напротив азота несёт одновременно гидроксильную и пара-хлорфенильную группы.

3.5 — Ацилирование по Фриделю — Крафтсу

L ацилирует **фторбензол**, $Fc1ccccc1$, в присутствии **хлорида алюминия**, $Cl[Al](Cl)Cl$:



Фтор дезактивирует ароматическое кольцо за счёт индуктивного эффекта, но направляет электрофильное замещение в орто- и пара-положения благодаря донорному участию неподелённой электронной пары. Преобладает менее пространственно затруднённый пара-продукт.

Следовательно, **P** — **4-хлор-1-(4-фторфенил)бутан-1-он**, $O=C(CCCCl)C1CC(F)CC1$.

Чтобы изобразить **P**, нарисуйте бензольное кольцо, несущее фтор и $-COCH_2CH_2CH_2Cl$ в пара-положениях. Его формула:

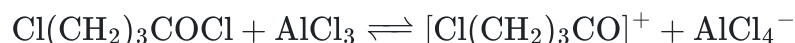


что согласуется с формулой, приведённой в условии.

Механизм включает три основные стадии.

1. Образование ацильного электрофила.

Хлорид алюминия принимает хлорид-ион хлорангидрида:



4-Хлорбутаноильный ацилий-ион имеет резонансные структуры $O=[C^+]CCCCl$ и $ClCCCC#[O^+]$. Противоион — **тетрахлороалюминат**, $[Al^-](Cl)(Cl)(Cl)Cl$.

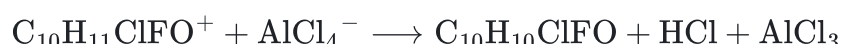
2. Атака ароматического кольца.

π -Электроны ароматического кольца атакуют атом углерода ацилий-иона из положения, пара-ориентированного относительно фтора. При этом образуется неароматический **арениевый ион**; одна из его резонансных структур — $O=C(CCCCl)C1C=C[C^+](F)C=C1$.



3. Восстановление ароматичности.

Тетрахлороалюминат отщепляет протон от атома углерода, при котором произошло замещение. Электроны связи углерод–водород восстанавливают ароматическую π -систему:



Кислород кетонной группы может координироваться с хлоридом алюминия; обработка водой высвобождает **P** из этого комплекса.

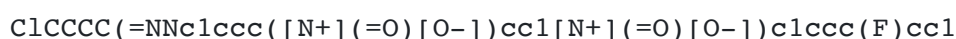
3.6 — Обнаружение карбонильной группы

Химическая проба: 2,4-динитрофенилгидразин.

2,4-Динитрофенилгидразин, $NNc1ccc([N^+](=O)[O-])cc1[N^+](=O)[O-]$, реагирует с альдегидом или кетоном с образованием осадка гидразона, обычно жёлтого или оранжевого цвета:



Продукт — **2,4-динитрофенилгидразон P**:



Для этой качественной пробы не требуется определённая *E/Z*-конфигурация гидразона.

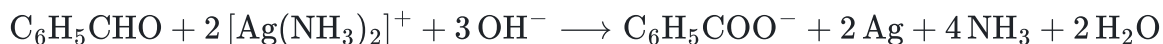
Физический метод: инфракрасная спектроскопия.

Ожидается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы вблизи 1700 cm^{-1} , приблизительно $1685\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ для данного кетона, сопряжённого с ароматическим кольцом.

Исключение альдегида: проба Толленса.

Альдегид восстанавливает реактив Толленса до металлического серебра; **P** должен давать отрицательную пробу. Реагирующий комплекс — **ион диамминсеребра(I)**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{NH}_3]$; стрелки в этой записи SMILES обозначают координационные связи от азота к серебру.

Например, **бензальдегид**, $\text{O}=\text{Cc1ccccc1}$, даёт **бензоат**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{c1ccccc1}$, и серебро:



В контрольной пробе с альдегидом, подтверждающей работоспособность реактива, должно выделяться серебро, тогда как в пробе с **P** — нет. Отсутствие сигнала альдегидного протона, обычно расположенного около $\delta 9\text{--}10\text{ ppm}$, служит дополнительной спектроскопической проверкой.

3.7 — Образование галоперида

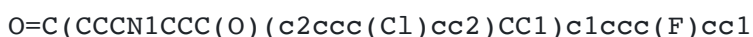
Атом азота вторичной аминогруппы **O** атакует концевой первичный атом углерода, несущий хлор, в **P** по механизму S_N2 . Основание отщепляет связанный с азотом протон, в результате чего образуется третичный амин.

Если в качестве основания взять гидроксид натрия, суммарное уравнение имеет вид:



Продукт **H**, **галоперидол**, представляет собой:

4-[4-(4-хлорфенил)-4-гидроксипиперидин-1-ил]-1-(4-фторфенил)бутан-1-он



Чтобы изобразить его структуру, возьмите за основу структуру пиперидина **O** и замените связанный с азотом водород на $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$, причём фтор в этом кольце должен находиться в пара-положении относительно места присоединения карбонильной группы. Гидроксильная группа и пара-хлорфенильный заместитель при атоме углерода 4 пиперидинового кольца сохраняются.

Хлор, первоначально находившийся при концевом атоме углерода **P**, замещается. Единственный атом хлора, остающийся в **H**, — это хлор в ароматическом кольце, как и требуется.

3.8 — Мультиплетность сигналов в протонном спектре ЯМР К

Запишем **K** следующим образом:



При обычном рассмотрении в приближении первого порядка и быстром обмене гидроксильных протонов:

Группа протонов	Интегральная интенсивность	Взаимодействующие соседние протоны, связанные с углеродом	Мультиплетность
<i>a</i> : метиленовая группа рядом с карбоксильной группой	2	Два протона <i>b</i>	Триплет, 1 : 2 : 1
<i>b</i> : средняя метиленовая группа	2	Два протона <i>a</i> и два протона <i>c</i>	Квинтет, 1 : 4 : 6 : 4 : 1
<i>c</i> : метиленовая группа рядом с гидроксильной группой	2	Два протона <i>b</i>	Триплет, 1 : 2 : 1
Протон спиртовой гидроксильной группы	1	Взаимодействие обычно усредняется вследствие обмена	Уширенный синглет
Протон карбоксильной группы	1	Обычно разрешаемое расщепление отсутствует	Уширенный синглет

В общем случае сигнал средней метиленовой группы расщеплялся бы каждой из двух соседних метиленовых групп по отдельности. Здесь по условию их константы спин-спинового взаимодействия одинаковы, поэтому линии совпадают, образуя квинтет:

$$(1+x)^2(1+x)^2 = (1+x)^4 = 1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4.$$

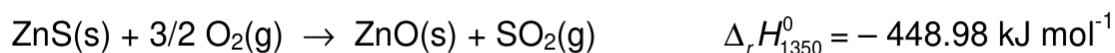
Суммарная интегральная интенсивность соответствует $2 + 2 + 2 + 1 + 1 = 8$ протонам, что согласуется с $C_4H_8O_3$.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Химическая термодинамика

Получение цинка из сульфида цинка протекает в две стадии: обжиг сульфида цинка на воздухе и восстановление образовавшегося оксида цинка монооксидом углерода. В этой задаче мы рассмотрим обжиг сульфида цинка.

Эта операция заключается в сжигании сульфида цинка на воздухе. Уравнение протекающей реакции имеет следующий вид:



В промышленности эту реакцию проводят при 1350 K.

4.1 Покажите, что реакция может быть самоподдерживающейся, т. е. что выделяющейся теплоты достаточно для нагревания реагентов от температуры окружающей среды до температуры реакции.

Предположим, что цинксодержащий минерал содержит только сульфид цинка, ZnS .

4.2 Для исходной стехиометрической смеси одного моля чистой цинковой обманки и необходимого количества воздуха при 298 K рассчитайте температуру, до которой смесь нагреется за счёт теплоты, выделяющейся при обжиге минерала при 1350 K и стандартном давлении. Является ли реакция самоподдерживающейся? Считайте воздух смесью кислорода и азота в объёмном отношении 1 : 4.

В действительности цинковая обманка никогда не бывает чистой и всегда смешана с пустой породой, которую можно считать состоящей исключительно из кремнезёма SiO_2 .

4.3 Предполагая, что пустая порода не вступает в реакции при обжиге, рассчитайте минимальное содержание ZnS в минерале, при котором реакция была бы самоподдерживающейся при 1350 K, несмотря на присутствие кремнезёма. Ответ выразите в граммах ZnS на сто граммов цинковой обманки.

Данные:

Стандартные молярные теплоёмкости, усреднённые по рассматриваемому интервалу температур (в $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$):

ZnS (твёрдый):	58.05	ZnO (твёрдый):	51.64
SO_2 (газ):	51.10	O_2 (газ):	34.24
N_2 (газ):	30.65	SiO_2 (твёрдый):	72.50

Молярные массы (в g mol^{-1}):

ZnS	SiO_2
97.5	60.1

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** Да. Для нагревания стехиометрической исходной смеси от 298 до 1350 K требуется **308.56 кДж на моль ZnS** , тогда как при обжиге выделяется **448.98 кДж**.
- **4.2:** Если считать, что указанная теплота реакции расходуется на нагревание исходной смеси реагентов, получается **1829 K**, поэтому реакция является самоподдерживающейся. Если под искомой температурой понимается **конечная температура продуктов после адиабатического протекания реакции**, она составляет **1840 K**.
- **4.3:** При идеальном тепловом балансе минимальное содержание составляет **46.8 г ZnS на 100 г минерала**.

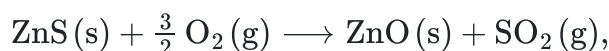
Решение

Будем использовать приведённые средние теплоёмкости как постоянные величины, примем температуру окружающей среды равной 298 K и пренебрежём тепловыми потерями и фазовыми переходами.

Участвующие в процессе молекулярные газы — кислород, O_2 , $O=O$; азот, N_2 , $N\equiv N$; и диоксид серы, SO_2 , $O=S=O$. Сульфид цинка, оксид цинка и кремнезём представляют собой твёрдые вещества с протяжённой структурой, поэтому SMILES отдельных молекул не описывают их объёмную структуру.

4.1

Уравнение реакции обжига с расставленными коэффициентами:



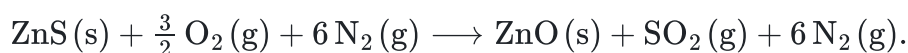
причём

$$\Delta_r H_{1350}^\circ = -448.98 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

На один моль ZnS стехиометрически требуется 1.5 моль кислорода. Поскольку объёмное отношение кислорода к азоту равно 1 : 4, количество сопутствующего азота составляет

$$n(N_2) = 4(1.5) = 6.0 \text{ mol}.$$

Таким образом, с учётом инертного азота,



Суммарная теплоёмкость этой исходной смеси равна

$$\begin{aligned} C_R &= (1)(58.05) + (1.5)(34.24) + (6)(30.65) \\ &= 293.31 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

Для её нагревания от 298 до 1350 К требуется

$$\begin{aligned} Q_{\text{preheat}} &= C_R(1350 - 298) \\ &= (293.31)(1052) \\ &= 308\,562.12 \text{ J} \\ &= 308.56 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$Q_{\text{released}} - Q_{\text{preheat}} = 448.98 - 308.56212 = 140.42 \text{ kJ} > 0.$$

При реакции выделяется достаточно теплоты для нагревания вновь поступающих реагентов, включая азот воздуха, до 1350 К. **После инициирования идеальный процесс обжига может быть самоподдерживающимся.**

4.2

Если понимать вопрос как расчёт нагревания исходной смеси, то теплота, выделяющаяся при обжиге одного моля при 1350 К, нагревает исходную стехиометрическую смесь от 298 К до T_{heat} :

$$C_R(T_{\text{heat}} - 298) = 448\,980 \text{ J}.$$

Отсюда

$$T_{\text{heat}} = 298 + \frac{448\,980}{293.31} = \boxed{1828.74 \text{ K} \approx 1829 \text{ K}}.$$

Поскольку эта температура превышает 1350 К, реакция является самоподдерживающейся.

Иной результат получается, если в вопросе имеется в виду конечная температура после **полного адиабатического протекания реакции**. Конечная смесь состоит из одного моля ZnO , одного моля SO_2 и шести молей N_2 . Её теплоёмкость равна

$$\begin{aligned} C_P &= 51.64 + 51.10 + 6(30.65) \\ &= 286.64 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

Для расчёта изменения энтальпии рассмотрим путь, включающий нагревание реагентов до 1350 K, проведение реакции при 1350 K и последующее нагревание продуктов до T_{ad} . Для адиабатического процесса при постоянном давлении

$$308\,562.12 - 448\,980 + 286.64(T_{\text{ad}} - 1350) = 0.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} T_{\text{ad}} &= 1350 + \frac{448\,980 - 308\,562.12}{286.64} \\ &= \boxed{1839.88 \text{ K} \approx 1840 \text{ K}}. \end{aligned}$$

Эти два расчёта описывают разные величины: **1829 K — температура, до которой указанная теплота реакции может нагреть исходную смесь; 1840 K — конечная температура продуктов при адиабатическом протекании реакции.**

4.3

Проведём расчёт для одного моля ZnS , стехиометрически необходимого количества воздуха и n молей инертного кремнезёма.

При минимальном содержании ZnS всей доступной теплоты реакции как раз достаточно для нагревания исходной смеси и пустой породы от 298 до 1350 K. Поэтому теплота, доступная для нагревания кремнезёма, составляет

$$Q_{\text{silica,max}} = 448\,980 - 308\,562.12 = 140\,417.88 \text{ J}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{max}} = \frac{140\,417.88 \text{ J}}{(72.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1052 \text{ K})} = 1.84106 \text{ mol}.$$

Соответствующая масса кремнезёма равна

$$m(\text{SiO}_2) = (1.84106)(60.1) = 110.648 \text{ g}.$$

Один моль ZnS имеет массу 97.5 g, поэтому при предельном составе общая масса минерала составляет

$$97.5 + 110.648 = 208.148 \text{ g}$$

всего. Минимальная массовая доля ZnS в процентах равна

$$100 \frac{97.5}{208.148} = 46.8417.$$

Следовательно,

$$\boxed{46.8 \text{ g of ZnS per 100 g of mineral}}.$$

При меньшем содержании ZnS выделяющейся теплоты было бы недостаточно для нагревания стехиометрической исходной смеси и содержащейся в ней кремнезёмной пустой породы до 1350 К.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Химическая кинетика

Нитрамид NO_2NH_2 медленно разлагается в водном растворе по реакции:



Экспериментально установленное кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

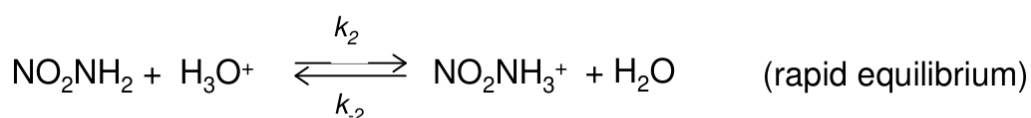
5.1 Каков кажущийся порядок этой реакции в буферном растворе?

5.2 Какой из следующих механизмов наиболее подходит для объяснения этого кинетического уравнения? Обоснуйте свой ответ.

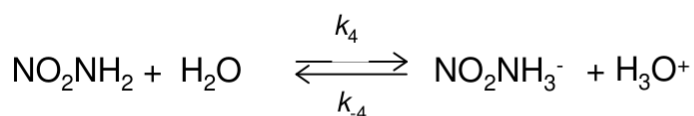
Mechanism 1:



Mechanism 2:



Mechanism 3:



5.3 Установите связь между экспериментально наблюдаемой константой скорости и константами скоростей выбранного механизма.

5.4 Покажите, что гидроксид-ионы катализируют разложение нитрамида.

Разложение изучают в буферном растворе постоянного объёма V при постоянной температуре, измеряя парциальное давление газа N_2O , который считают нерастворимым в воде, в постоянном объёме над раствором, равном тому же значению V . Получены следующие результаты:

$t(\text{мин})$	0	5	10	15	20	25
$p(\text{Па})$	0	6800	12400	17200	20800	24000

По истечении достаточно длительного времени давление стабилизируется на уровне 40000 Па.

5.5 Выразите давление p как функцию времени и константы k' , определяемой соотношением

$$k' = \frac{k}{[H_3O^+]}$$

5.6 Проверьте графически, что эти экспериментальные результаты подтверждают кинетическое уравнение.

5.7 Вычислите k' , указав единицы измерения.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** Первый порядок с постоянной кажущейся константой скорости $k' = k/[H_3O^+]$.
- **5.2: Механизм 3**, включающий нитраимидат-ион $[NH-][N^+](=O)[O-]$.
- **5.3:** Если использовать константы скоростей элементарных реакций по закону действующих масс для реакций в записанном виде,

$$k = \frac{k_4 k_5}{k_{-4}} [H_2O]$$

Если концентрация воды включена в $\tilde{k}_4 = k_4[H_2O]$, то $k = \tilde{k}_4 k_5 / k_{-4}$.

- **5.4:** Гидроксид-ионы $[OH-]$ ускоряют реакцию и регенерируются:

$$v = \frac{k}{K_w} [NO_2NH_2][OH^-]$$

- **5.5:**

$$p(t) = (40000 \text{ Па}) (1 - e^{-k't})$$

- **5.6:** График зависимости $\ln[p_\infty/(p_\infty - p)]$ от времени представляет собой приблизительно прямую линию, проходящую через начало координат, как и предсказывается.
- **5.7:**

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Решение

Используемые ниже химические частицы имеют следующие названия и записи SMILES. Стереохимия здесь не рассматривается.

Формула	Название	SMILES
NO_2NH_2	Нитрамид	<chem>N[N+](=O)[O-]</chem>
NO_2NH^-	Нитрамидат-ион, сопряжённое основание нитрамида	<chem>[NH-][N+](=O)[O-]</chem>
NO_2NH_3^+	N-протонированный нитрамид	<chem>[NH3+][N+](=O)[O-]</chem>
N_2O	Заись азота, или монооксид диазота	<chem>N#[N+][O-]</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
H_3O^+	Ион гидроксония	<chem>[OH3+]</chem>
OH^-	Гидроксид-ион	<chem>[OH-]</chem>

5.1 — Кажущийся порядок реакции

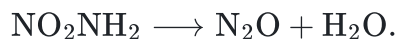
Буфер поддерживает приблизительно постоянную концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Следовательно,

$$v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \underbrace{\frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}_{k'} [\text{NO}_2\text{NH}_2].$$

Скорость пропорциональна первой степени концентрации нитрамида. Таким образом, реакция имеет **кажущийся первый порядок**, или псевдопервый порядок, с константой скорости k' .

5.2 — Выбор механизма

В **механизме 1** единственная элементарная стадия имеет вид

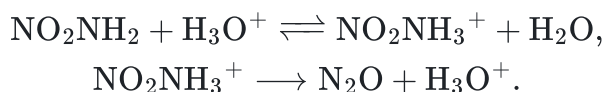


Из неё следует

$$v = k_1 [\text{NO}_2\text{NH}_2],$$

что не объясняет экспериментально наблюдаемую обратную зависимость от $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

В **механизме 2** стадии имеют вид



На первой стадии быстро устанавливается равновесие. При постоянной концентрации воды

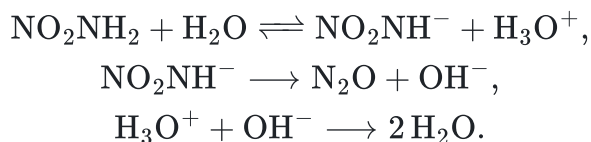
$$[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Поэтому для медленной второй стадии получаем

$$v = k_3 [\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+],$$

что предсказывает положительный первый порядок по концентрации ионов гидроксония. Это противоречит наблюдаемой обратной зависимости.

В **механизме 3** уравнения стадий с расставленными коэффициентами имеют вид



Здесь первое равновесие исправлено так, чтобы оно содержало NO_2NH^- .

Быстро устанавливающееся кислотно-основное равновесие при постоянной концентрации воды даёт

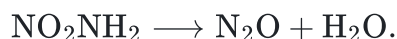
$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Поскольку разложение этого аниона является лимитирующей стадией,

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Таким образом, **механизм 3 воспроизводит экспериментальное кинетическое уравнение.**

Сложение трёх его стадий и сокращение промежуточных частиц также даёт правильное суммарное уравнение реакции:



5.3 — Связь между константами скоростей

Применяя приближение быстрого предравновесия к первой стадии механизма 3, получаем

$$k_4[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] = k_{-4}[\text{NO}_2\text{NH}^-][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Следовательно,

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Подстановка в выражение для скорости медленной стадии даёт

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4 k_5 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Сравнение с экспериментальным уравнением даёт

$$k = \frac{k_4 k_5 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}}.$$

Вода является растворителем, поэтому её концентрация практически постоянна. Если она уже включена в константу скорости прямой реакции, определённую как

$$\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}],$$

то тот же результат записывается в виде

$$k = \frac{\tilde{k}_4 k_5}{k_{-4}}.$$

Константа скорости быстрой нейтрализации k_6 не входит в кинетическое уравнение.

5.4 — Катализ гидроксид-ионами

При постоянной температуре, используя выражение ионного произведения воды через концентрации, получаем

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

Отсюда

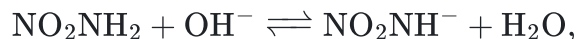
$$\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_w},$$

и экспериментальное уравнение принимает вид

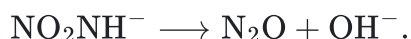
$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

Следовательно, увеличение концентрации гидроксид-ионов увеличивает скорость.

Каталитический цикл можно представить как

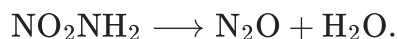


после чего следует



На первой стадии гидроксид-ион принимает протон от атома азота аминогруппы нитрамида; электронная пара разрываемой связи N–H остаётся на атоме азота. Образовавшийся нитрамидат-ион разлагается на медленной стадии, регенерируя гидроксид-ион. Сами по себе записи SMILES не отражают эти процессы переноса протона и регенерации.

Сокращение гидроксид-иона и нитрамидат-иона даёт



Гидроксид-ион ускоряет реакцию и при этом регенерируется, что подтверждает его каталитическую роль.

5.5 — Давление как функция времени

Пусть $a(t)$ — концентрация неразложившегося нитрамида, а a_0 — её начальное значение. В буферном растворе

$$-\frac{da}{dt} = k'a,$$

поэтому

$$a(t) = a_0 e^{-k't}.$$

Из одного моля нитрамида образуется один моль закиси азота. Используя уравнение идеального газа при одинаковых объёмах жидкости и газа V , получаем

$$\frac{p(t)V}{RT} = V(a_0 - a(t)).$$

При полном разложении

$$\frac{p_\infty V}{RT} = Va_0.$$

Деление даёт

$$\frac{p(t)}{p_\infty} = 1 - \frac{a(t)}{a_0} = 1 - e^{-k't}.$$

Следовательно,

$$p(t) = p_\infty (1 - e^{-k't}) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't}).$$

Единицы измерения t должны соответствовать единицам, используемым для k' .

5.6 — Графическая проверка

Преобразование уравнения для давления даёт

$$\frac{p_{\infty} - p}{p_{\infty}} = e^{-k't},$$

откуда

$$y = \ln\left(\frac{p_{\infty}}{p_{\infty} - p}\right) = k't.$$

Аргумент логарифма безразмерен. По результатам измерений:

t / мин	$p_{\infty} - p$ / Па	$y = \ln[p_{\infty}/(p_{\infty} - p)]$
0	40000	0.00000
5	33200	0.18633
10	27600	0.37106
15	22800	0.56212
20	19200	0.73397
25	16000	0.91629

На графике отложите **время в минутах по горизонтальной оси** и y по вертикальной оси.

Шесть точек лежат очень близко к прямой, поднимающейся от начала координат примерно до точки (25, 0.916).

Аппроксимация методом наименьших квадратов без ограничений даёт

$$y = 0.00338 + (0.03666 \text{ min}^{-1})t, \quad R^2 = 0.9998.$$

Малый свободный член и почти линейная зависимость подтверждают предсказанное кинетическое уравнение первого порядка в пределах точности измерений.

5.7 — Численное значение k'

Угловым коэффициентом графика равен k' . Используя начальное и конечное измерения, получаем

$$k' = \frac{\ln\left(\frac{40000}{40000 - 24000}\right)}{25 \text{ min}} = \frac{\ln(2.5)}{25 \text{ min}} = 0.03665 \text{ min}^{-1}.$$

Это согласуется с угловым коэффициентом, полученным по всем шести измерениям. При переходе к секундам

$$k' = \frac{0.03665}{60} \text{ s}^{-1} = 6.109 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

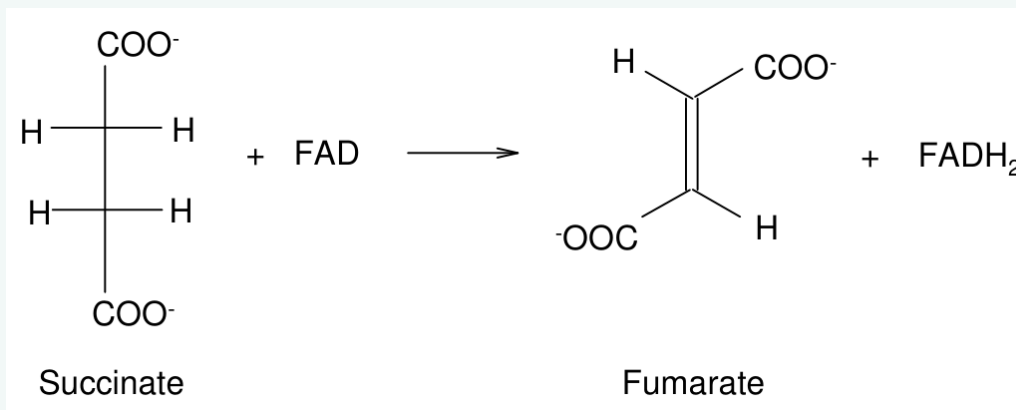
С разумным числом значащих цифр

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

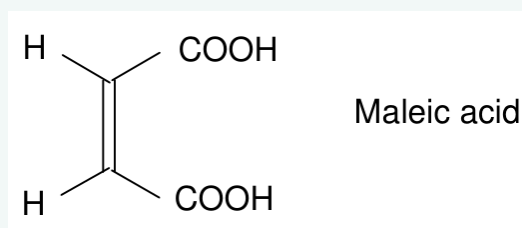
Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Биоорганическая химия

Реакция дегидрирования сукцината до фумарата является одной из стадий цикла трикарбоновых кислот Кребса и катализируется ферментом сукцинатдегидрогеназой. Флавинадениндинуклеотид, FAD, выступает в качестве кофермента. Уравнение процесса:



Была изучена стереохимия дегидрирования сукцината до фумарата. Рассмотрите ферментативную реакцию с 2,3-дидейтеросукцинатами, соответствующими кислотам или полученными каталитическим дейтерированием (в присутствии палладия на угле) фумаровой и малеиновой кислот.



6.1 Используя проекции Фишера, запишите структуры всех возможных стереоизомеров, получаемых при каталитическом дейтерировании малеиновой и фумаровой кислот. Сколько существует изомеров? Укажите оптически активные изомеры. Установите стереохимическое соотношение между ними (сравните изомеры попарно). Используя проекции Ньюмена, покажите наиболее устойчивую конформацию каждого изомера.

Доля дидейтерированного фумарата (получаемого при проведении ферментативной реакции с каждым из указанных выше 2,3-дидейтерированных сукцинатов) составляет 4 % при использовании фумаровой кислоты в качестве исходного вещества и 48.5 % при использовании малеиновой кислоты.

Предполагается, что в активном центре ферментативное дегидрирование сукцината протекает в наиболее устойчивой конформации, предложенной в 6.1. Стереохимия дегидрирования может быть *син* или *анти*.

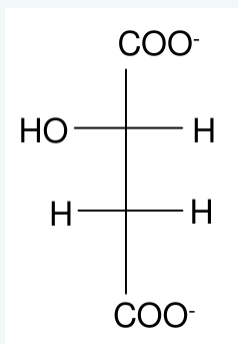
6.2 На основании проекций Ньюмена наиболее устойчивых конформаций каждого изомера и приведённых выше данных определите процентную долю дидейтерированного фумарата, образующегося при *син*- и *анти*-дегидрировании.

(Примите, что процентные доли дидейтерированного фумарата составляют соответственно 0 или 50 %.)

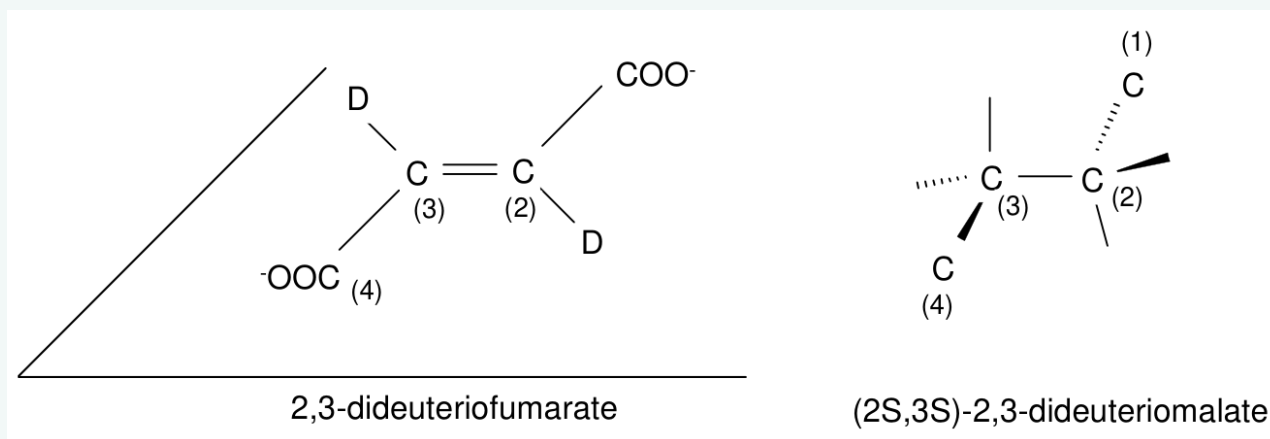
6.3 Покажите стереохимию ферментативного дегидрирования.

На следующей стадии цикла Кребса в присутствии фермента фумаразы фумарат присоединяет молекулу воды с образованием (*S*)-малата (также называемого L-малатом).

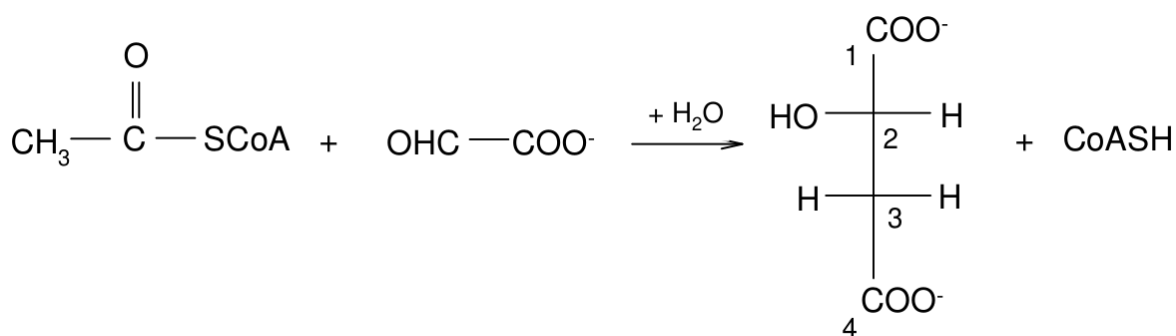
Проекция Фишера (*S*)-малата:



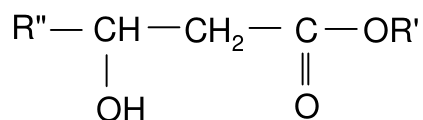
6.4 2,3-Дидейтерофумарат под действием фумаразы превращается в (*2S*, *3S*)-2,3-дидейтеромалат (путём присоединения воды). Покажите стереохимический путь реакции. Для ответа на этот вопрос используйте приведённый ниже схематический рисунок.



Ацетилкофермент А, CH_3COSCoA , реагирует с глиоксилатом, $\text{OHC}-\text{CO}_2^-$, в присутствии фермента малатсинтазы с образованием (*S*)-малата.



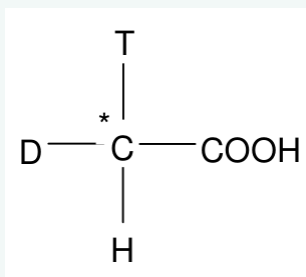
Аналогичная реакция может протекать между сложным эфиром $\text{CH}_3\text{COOR}'$ (аналогичным тиоэфиру CH_3COSCoA) и альдегидом $\text{R}''\text{CHO}$ (аналогичным глиоксилату) в присутствии ионов $\text{R}'-\text{O}^-$. Она приводит к образованию β-гидроксиэфира.



($\text{R}' - \text{O}^-$ вступают в реакцию в качестве основания, образуя промежуточный карбанион из сложного эфира)

6.5 Запишите стадии механизма.

Ферментативную реакцию проводят с использованием ацетилкофермента А, полученного из уксусной кислоты CH_3COOH , имеющей *R*-конфигурацию.



(третий $\text{T} = {}^3_1\text{H}$, дейтерий $\text{D} = {}^2_1\text{H}$)

Образовавшийся (*S*)-малат дегидратируют (реакция, обратная реакции в вопросе 6.4) посредством ферментативной реакции.

6.6 Какой фермент можно использовать?

Основным продуктом является монотритированный фумарат (79%), наряду с которым образуется 21 % фумарата, не содержащего трития.

6.7 Запишите проекции Фишера двух возможных структур основного продукта — (*S*)-малата, образующегося из ацетилкофермента А, содержащего меченую ацетильную группу с *R*-конфигурацией.

6.8 Какие продукты образуются, если исходное вещество содержит меченую ацетильную группу с *S*-конфигурацией?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 6.1:** Существуют **три стереоизомера**: мезо- $(2R, 3S)$, $(2R, 3R)$ и $(2S, 3S)$. Малеиновая кислота даёт мезо-соединение; фумаровая кислота даёт рацемическую смесь двух других изомеров. Последние представляют собой оптически активные в индивидуальном виде энантиомеры; каждый из них является диастереомером мезо-соединения. Наиболее устойчивые конформации — заторможенные, с карбоксильными группами в анти-положении.
- 6.2:** Из малеиновой кислоты: **0% дидейтерофумарата при син-дегидрировании, 50% при анти-дегидрировании**. Из фумаровой кислоты: **50% при син, 0% при анти**.
- 6.3:** Сукцинатдегидрогеназа осуществляет **анти-дегидрирование**.

- **6.4:** Фумараза присоединяет гидроксильную группу и водород по типу **анти**, образуя $(2S, 3S)$ -2,3-дидейтеромалат. В его вертикальной проекции Фишера у верхнего центра гидроксильная группа расположена слева, дейтерий — справа, а у нижнего центра водород расположен слева, дейтерий — справа.
- **6.5:** Механизм: **образование енолята сложного эфира → атака на альдегид → протонирование образовавшегося алкоголята.**
- **6.6:** Фумараза, также называемая фумаратгидратазой.
- **6.7:** Два возможных варианта с сохранением трития — $(2S, 3S)$ -3-трיתיомалат и $(2S, 3S)$ -3-дейтерио-3-трיתיомалат. В проекции Фишера с гидроксильной группой слева при C2 **третий расположен справа при C3**, напротив водорода или дейтерия.
- **6.8:** Соответствующие основные малаты имеют конфигурацию $(2S, 3R)$: тритий расположен слева при C3 и отщепляется фумаразой. При предполагаемом стереоспецифическом сравнении доли фумаратов меняются местами: **79% не содержащего трития и 21% монотритированного.**

Решение

Во всём тексте [2H] обозначает дейтерий, а [3H] — тритий в SMILES. В проекции Фишера горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него. В приведённых ниже явных записях SMILES кофакторов используются протонированные фосфатные группы.

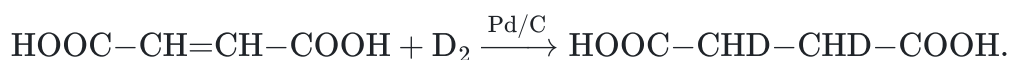
6.1 — Продукты каталитического дейтерирования

Исходные соединения:

- Малеиновая кислота, *Z*-изомер: O=C(O)/C=C\C(=O)O.
- Фумаровая кислота, *E*-изомер: O=C(O)/C=C/C(=O)O.
- Молекулярный дейтерий: [2H][2H].

Каталитическое присоединение на палладии протекает по типу **син**: оба атома дейтерия присоединяются с одной стороны двойной связи.

Уравнение присоединения с расставленными коэффициентами:



Каждый продукт имеет стереогенные центры при C2 и C3, поскольку D и H различимы. Порядок приоритетов по правилам CIP:

карбоксильный атом углерода > соседний метиновый атом углерода > D > H.

Из четырёх формальных конфигураций $(2R, 3S)$ и $(2S, 3R)$ описывают одно и то же мезо-соединение. Таким образом, существуют **три стереоизомера**.

Для требуемых проекций Фишера расположите C1 сверху, а C4 снизу, с концевой группой COOH на каждом конце:

Продукт	Изомерический SMILES	C2: слева, справа	C3: слева, справа
мезо- $(2R, 3S)$ -2,3-дидейтероянтарная кислота	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	H, D

Продукт	Изомерический SMILES	C2: слева, справа	C3: слева, справа
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,3-дидейтероянтарная кислота	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	D, H
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-2,3-дидейтероянтарная кислота	<chem>O=C(O)[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	D, H	H, D

Следовательно:

- **Малеиновая кислота + син-присоединение** даёт **мезо**-соединение.
- **Фумаровая кислота + син-присоединение** даёт равные количества соединений *RR* и *SS*, поскольку обе её стороны эквивалентны на ахиральном катализаторе.

Соединения *RR* и *SS* являются энантиомерами и в индивидуальном виде оптически активны. Их рацемическая смесь оптически неактивна. Мезо-соединение ахирально и оптически неактивно; оно является диастереомером каждого члена энантиомерной пары.

Для проекций Ньюмена смотрите **от C2 к C3**. Расположите переднюю карбоксильную группу в положении **12 часов**, а заднюю карбоксильную группу — в положении **6 часов**. Следующие положения на циферблате задают все три проекции:

Изомер	Заместители при переднем C2	Заместители при заднем C3
мезо-(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	D на 4 часах; H на 8 часах	D на 10 часах; H на 2 часах
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	D на 4 часах; H на 8 часах	D на 2 часах; H на 10 часах
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	D на 8 часах; H на 4 часах	D на 10 часах; H на 2 часах

Эти конформации заторможенные, с двугранным углом между карбоксильными группами 180°. Они минимизируют взаимодействие между двумя объёмными карбоксильными группами; в дианионах они также удаляют отрицательные заряды друг от друга.

Соответствующие субстраты ферментативной реакции:

- мезо-(2*R*, 3*S*)-2,3-дидейтеросукцинат: O=C([O-])[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)[O-].
- (2*R*, 3*R*)-2,3-дидейтеросукцинат: O=C([O-])[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)[O-].
- (2*S*, 3*S*)-2,3-дидейтеросукцинат: O=C([O-])[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)[O-].

6.2 — Предсказанные процентные доли дидейтерофумарата

Возможные фумаратные продукты:

- Немеченый фумарат: O=C([O-])/C=C/C(=O)[O-].
- Монодейтерофумарат: O=C([O-])/C([2H])=C/C(=O)[O-].
- 2,3-Дидейтерофумарат: O=C([O-])/C([2H])=C([2H])/C(=O)[O-].

Дидейтерофумарат образуется только при **отщеплении обоих атомов обычного водорода**, когда оба атома дейтерия остаются в алкене.

Для мезо-субстрата проекция Ньюмена показывает пару H/H в анти-положении и пару D/D в анти-положении. Поэтому при анти-элиминировании могут сохраняться либо оба атома дейтерия, либо ни один из них. В рамках заданной идеализации это даёт 50%

дидейтерированного продукта. При син-элиминировании отщепляются один атом водорода и один атом дейтерия с образованием монодейтерофумарата.

Для субстратов *RR/SS* анти-пары содержат один атом водорода и один атом дейтерия. Поэтому анти-элиминирование не даёт дидейтерофумарата. Формальный альтернативный путь син-элиминирования даёт дополняющий результат — 50%.

Исходная кислота	Полученный дейтерированный сукцинат	Дидейтерофумарат при син-элиминировании	Дидейтерофумарат при анти-элиминировании
Малеиновая кислота	мезо	0%	50%
Фумаровая кислота	рацемический <i>RR + SS</i>	50%	0%

Эти процентные доли рассчитаны с использованием предписанного в условии приближения 0/50%.

6.3 — Стереохимия действия сукцинатдегидрогеназы

Экспериментально:

субстрат из малеиновой кислоты: $48.5\% \approx 50\%$,
субстрат из фумаровой кислоты: $4\% \approx 0\%$.

Это соответствует столбцу **анти**.

В указанной выше проекции Ньюмена мезо-соединения покажите отщепление переднего атома водорода в положении **8 часов** и заднего атома водорода в положении **2 часов**. Двугранный угол между ними равен 180° ; оба атома дейтерия остаются в образующемся фумарате.

Для немеченого сукцината, $\text{O}=\text{C}(\text{[O-]})\text{CCC}(=\text{O})\text{[O-]}$, суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид

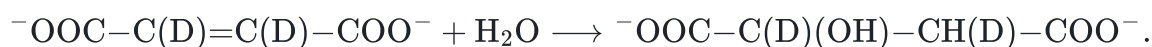


Структуры кофакторов:

- Флавинадениндинуклеотид, FAD: CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3=NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O.
- Восстановленный флавинодениндинуклеотид, FADH₂:
CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3=NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O.

6.4 — Стереохимия гидратации под действием фумаразы

Вода, *o*, присоединяется к 2,3-дидейтерофумарату согласно уравнению



Указанный продукт — (*2S, 3S*)-**2,3-дидейтеромалат**:



Для сравнения, обычный (*S*)-малат:



Проекция Фишера продукта имеет вертикальную цепь C1–C2–C3–C4:

Центр	Левый заместитель	Правый заместитель
C2	ОН	D
C3	H	D

Обе концевые группы — COO^- .

Чтобы заполнить **конкретный рисунок с клиновидными и штриховыми связями**, приведённый в условии:

- При **C3** поместите **D** на обычную связь, направленную вверх, а **H** — на штриховую связь, направленную влево.
- При **C2** поместите **ОН** на сплошной клин, направленный вправо, а **D** — на обычную связь, направленную вниз.
- Оставьте уже обозначенные связи с C1 и C4 без изменений.

Вновь присоединённый водород находится за плоскостью рисунка, а вновь присоединённая гидроксильная группа — перед ней. Следовательно, гидратация протекает по типу **анти**.

Конфигурации определяются следующим порядком приоритетов:

C2: ОН > карбоксильная группа C1 > цепь C3 > D,

C3: карбоксильная группа C4 > цепь C2 > D > H.

Оба центра имеют конфигурацию *S*, как и требуется.

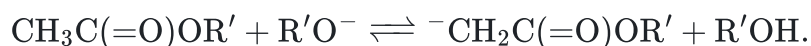
6.5 — Механизм реакции сложного эфира с альдегидом

Это **присоединение енолята сложного эфира к альдегиду по типу альдольной реакции**.

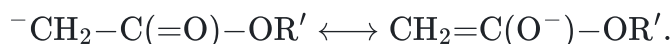
В приведённых ниже обобщённых записях SMILES [$*:1$] обозначает R' , а [$*:2$] обозначает R'' .

Частица	Название или описание	SMILES
CH_3COOR'	Сложный эфир уксусной кислоты	<chem>CC(=O)O[*:1]</chem>
$R'O^-$	Алколюэтное основание	<chem>[O-][*:1]</chem>
$R'OH$	Соответствующий спирт	<chem>O[*:1]</chem>
$R''CHO$	Альдегид	<chem>O=C[*:2]</chem>
$^-CH_2COOR'$	Резонансная структура енолята с зарядом на углероде	<chem>[CH2-]C(=O)O[*:1]</chem>
$CH_2=C(O^-)OR'$	Резонансная структура енолята с зарядом на кислороде	<chem>C=C([O-])O[*:1]</chem>
$R''CH(O^-)CH_2COOR'$	Алколюэты — продукт присоединения	<chem>[*:2]C([O-])CC(=O)O[*:1]</chem>
$R''CH(OH)CH_2COOR'$	β -Гидроксиэфир	<chem>[*:2]C(O)CC(=O)O[*:1]</chem>

Стадия 1: Отщепление α -водорода.

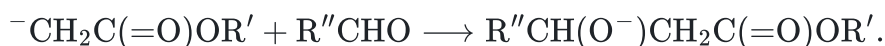


Неподелённая электронная пара кислорода основания атакует α -водород, а электроны связи C–H остаются в енолятной системе сложного эфира:



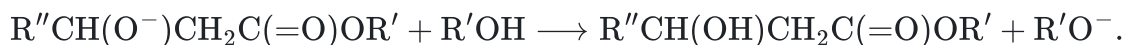
Это резонансные структуры одного промежуточного соединения.

Стадия 2: Образование связи углерод–углерод.



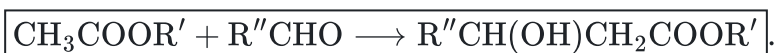
Атом углерода енолята атакует карбонильный атом углерода альдегида. π-Электроны карбонильной группы альдегида переходят на кислород.

Стадия 3: Протонирование.



Образовавшийся алкоголь отнимает протон у спирта, регенерируя основание.

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:

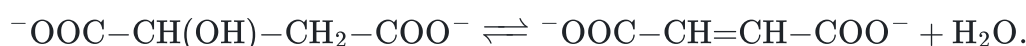


Для этой общей реакции не задана единственная конфигурация продукта. В ферментативном аналоге малатсинтаза определяет конфигурацию вновь образующегося центра, несущего гидроксильную группу, обеспечивая *S*-конфигурацию.

6.6 — Фермент для дегидратации

Используйте **фумаразу**, тот же фермент, который катализирует гидратацию в 6.4.

Катализируемая ею реакция обратима:

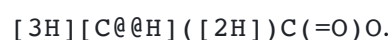


Принцип микроскопической обратимости требует, чтобы дегидратация протекала по обратному стереохимическому пути.

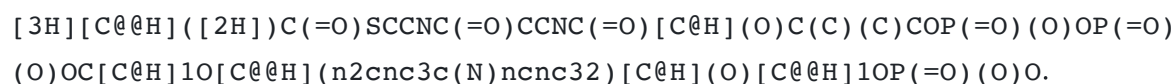
В проекции Фишера с гидроксильной группой при C2 **слева** фумараза отщепляет эту гидроксильную группу вместе с изотопом водорода, расположенным **слева при C3**. Именно это определение положения является ключевым для 6.7 и 6.8.

6.7 — Малаты, полученные из меченой ацетильной группы с *R*-конфигурацией

Явно указанная исходная кислота — (*R*)-[2-дейтерио,2-тритио]уксусная кислота:



Соответствующий ей **меченый ацетил-КоА с *R*-конфигурацией**:



Другой углеродный субстрат — **глиоксилат**, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Его карбоксильный и альдегидный атомы углерода становятся соответственно C1 и C2 малата. Метильный атом углерода ацетильной группы становится C3, а карбонильный атом углерода ацетильной группы — C4.

Для образования связи C–C необходимо отщепление одного изотопа из меченой метильной группы:

- При отщеплении H при C3 малата остаются D и T.
- При отщеплении D при C3 малата остаются H и T.

Основной фумаратный продукт сохраняет тритий. Поскольку фумараза отщепляет **изотоп, расположенный слева при C3**, малат, дающий этот фумарат, должен содержать **третий справа**.

Следовательно, две требуемые проекции Фишера имеют концевые группы COO^- , гидроксильную группу слева и водород справа при C2, а также следующие заместители при C3:

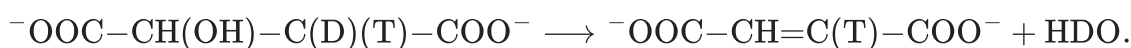
Малат, сохраняющий тритий	C3 слева	C3 справа	Изомерический SMILES
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-третиомалат	H	T	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@H]([3H])C(=O)[O-]</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-дейтерио-3-третиомалат	D	T	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@]([2H])([3H])C(=O)[O-]</chem>

При C3 порядок приоритетов таков: карбоксильный атом углерода > атом углерода C2 > T > H или D, что в обоих случаях даёт 3*S*.

Формальные уравнения дегидратации с соблюдением изотопного баланса:



и

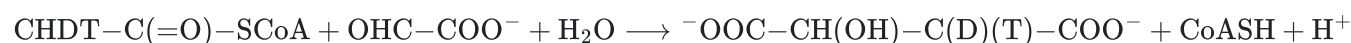


Здесь:

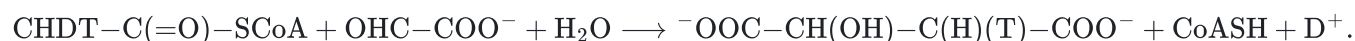
- Монотретированный фумарат — O=C([O-])/C([3H])=C/C(=O)[O-].
- Монодейтерированная вода, HDO, — [2H]O.

Таким образом, оба малата дают один и тот же тритийсодержащий фумарат. Указанное сохранение трития на уровне 79% позволяет установить положение сохраняемого трития, но **не** определяет отдельные количества этих двух изотопологов малата.

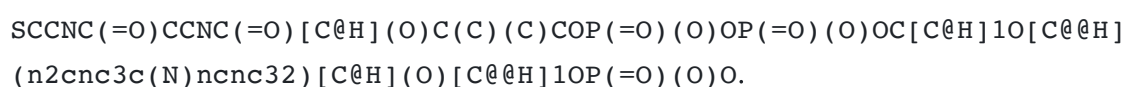
Для полноты, при использованных выше формах карбоксилатных групп уравнения синтеза с соблюдением баланса можно записать как



или

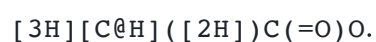


Протон и дейтрон — [H+] и [2H+]. Кофермент A, CoASH:



6.8 — Продукты из меченой ацетильной группы с *S*-конфигурацией

Исходная кислота с противоположной конфигурацией, (*S*)-[2-дейтерио,2-третио]уксусная кислота:



Соответствующий меченый ацетил-КоА с *S*-конфигурацией:

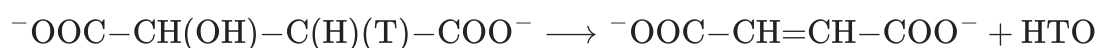
[3H][C@H]([2H])C(=O)SCCNC(=O)CCNC(=O)[C@H](O)C(C)(C)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(N)ncnc32)[C@H](O)[C@@H]1OP(=O)(O)O.

При предполагаемом стереоспецифическом сравнении изменение конфигурации ацетильной группы на противоположную меняет расположение изотопов при C3 на противоположное. Фермент по-прежнему образует при C2 центр с гидроксильной группой в конфигурации *S*.

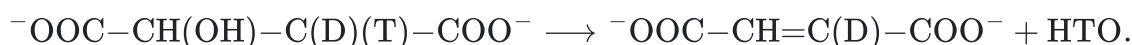
Таким образом, соответствующие основные малаты являются **эпимерами по C3**, с гидроксильной группой слева и водородом справа при C2 и следующими заместителями:

Малат	C3 слева	C3 справа	Изомерический SMILES
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-3-тритиомалат	T	H	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@@H]([3H])C(=O)[O-]</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)-3-дейтерио-3-тритиомалат	T	D	<chem>O=C([O-])[C@@H](O)[C@@]([2H])([3H])C(=O)[O-]</chem>

Теперь фумараза отщепляет тритий:



или



Монотритированная вода, HTO, — [3H]O. Поэтому фумаратными продуктами являются соответственно немеченый фумарат или монодейтерофумарат; оба **не содержат трития**.

При неизменных долях разветвления реакции каналы с сохранением и потерей трития меняются местами:

$$f_{\text{T retained}}(S) = 1 - f_{\text{T retained}}(R) = 1 - 0.79 = 0.21.$$

Следовательно, ожидаемое распределение фумаратов:

79% фумарата без трития, 21% монотритированного фумарата.

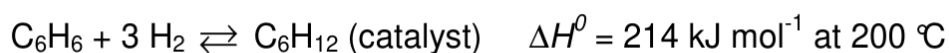
В условии не указано, как доля, не содержащая трития, распределяется между немеченым и монодейтерированным фумаратом.

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

Задача 7: Гидрирование бензола в реакторах непрерывного действия

В этой задаче отметьте соответствующую клетку в таблицах бланка ответов.

Гидрирование бензола до циклогексана проводят в реакторах непрерывного действия. Реакция протекает следующим образом:



Рассматриваются два основных типа реакторов непрерывного действия: проточный реактор идеального вытеснения и проточный реактор идеального смешения.

Проточный реактор идеального вытеснения (рис. 1)

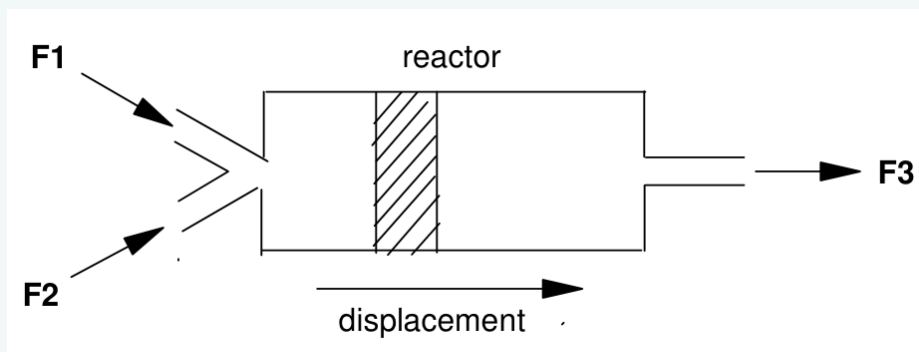


Рис. 1

Реагенты подаются и смешиваются на входе в реактор (потоки F1 и F2). Каждый слой реакционной среды (выделенная область на схеме) движется вдоль реактора идеального вытеснения, не смешиваясь с другими слоями, и выходит из реактора (поток F3). После установления стационарного режима течения концентрации и условия не зависят от времени, но зависят от положения в реакторе.

Проточный реактор идеального смешения (рис. 2)

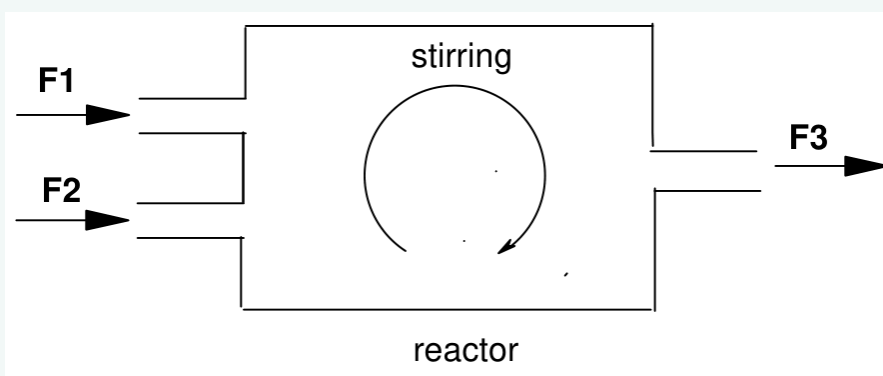


Рис. 2

Реагенты подаются в реактор (потоки F1 и F2). Внутри реактора они мгновенно и полностью перемешиваются. После установления стационарного режима течения концентрации и условия не зависят от времени и одинаковы во всех точках реактора.

Дифференциальный выход гидрирования (Y) определяется выражением

$$Y = -\frac{d([C_6H_{12}])}{d([C_6H_6])}.$$

Доля уже гидрированного бензола определяется выражением

$$p = \frac{[C_6H_{12}]}{[C_6H_{12}] + [C_6H_6]}.$$

Зависимость между p и Y показана на рис. 3.

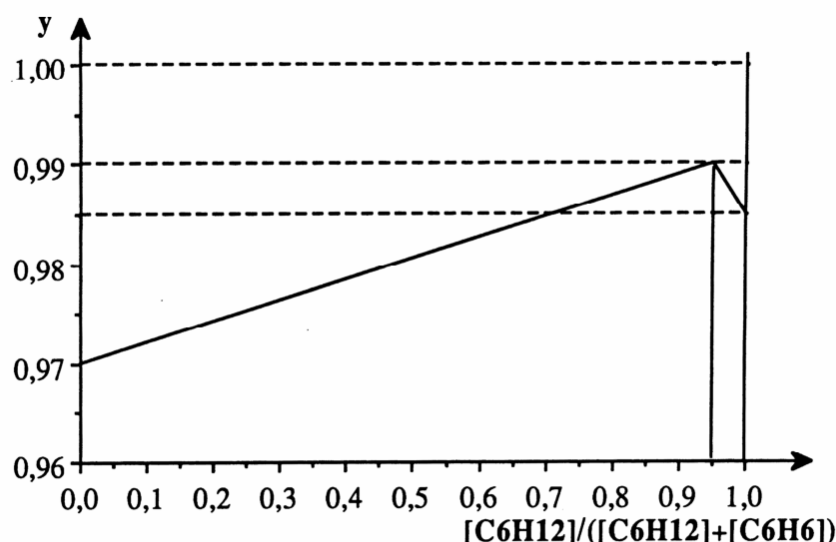


Рис. 3

Цель состоит в том, чтобы гидрировать почти весь бензол, т. е. достичь $0.9 \leq p \leq 1$, с наилучшим средним выходом

$$Y = - \frac{\Delta[C_6H_{12}]}{\Delta[C_6H_6]}.$$

7.1 При каком значении p в проточном реакторе идеального смешения достигается максимальный средний выход гидрирования? Чему равно максимальное значение Y ?

7.2 Для проточного реактора идеального вытеснения укажите приближённое значение Y при $0.9 \leq p \leq 1$:

$Y = 0.97, 0.98, 0.99$ или 1.00 ?

7.3 Покажите серой заливкой на графике (рис. 3) количества бензола, теряемого в установке Р (реактор идеального вытеснения) и установке МР (реактор идеального смешения + реактор идеального вытеснения).

7.4 Укажите годовые потери бензола в установках Р и МР, предполагая, что годовой расход бензола составляет 100 000 тонн.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 7.1:** $p \approx 0.95$; максимальный средний выход $Y_{\max} \approx 0.99$, или **99%**.
- 7.2:** $Y \approx 0.98$, или **98%**.

- **7.3:** Для **P** закрасьте область между $Y = 1$ и изображённой на графике кривой на интервале $0 \leq p \leq 1$. Для **MP** закрасьте область между $Y = 1$ и $Y = 0.99$ на интервале $0 \leq p \leq 0.95$, а затем между $Y = 1$ и нисходящим участком изображённой на графике кривой на интервале $0.95 \leq p \leq 1$.
- **7.4:** Годовые потери бензола составляют приблизительно 2.0×10^3 тонн для **P** и 1.0×10^3 тонн для **MP**.

Решение

Целевая реакция имеет вид



Участвующие вещества — бензол c1ccccc1, водород [H][H] и циклогексан C1CCCCC1. В целевой реакции из одного моля бензола образуется один моль циклогексана. Поэтому дифференциальный выход ниже единицы означает, что часть израсходованного бензола не превращается в циклогексан.

Будем обозначать **средний выход** через $\bar{Y}$, отличая его от дифференциального выхода $Y(p)$.

7.1

В реакторе идеального смешения состав однороден. Поэтому вся реакция протекает при одном и том же p , с одним и тем же дифференциальным выходом. Следовательно,

$$\bar{Y}_{\text{stirred}} = Y(p).$$

Максимум изображённой на графике кривой достигается приблизительно при

$$p = 0.95, \quad \bar{Y}_{\text{max}} = 0.99.$$

7.2

В реакторе идеального вытеснения каждый слой вещества последовательно проходит через состояния с составами от входного значения $p = 0$ до выходного значения. Поэтому его средний выход представляет собой усреднение дифференциальных выходов на этом пути.

Точнее, если X — доля израсходованного бензола от его количества на входе, то

$$\bar{Y}_P = \frac{1}{X_f} \int_0^{X_f} Y(p(X)) \, dX.$$

Поскольку выходы близки к единице, приближение $p \approx X$ достаточно для требуемой графической оценки. На основном восходящем участке средний выход составляет приблизительно

$$\bar{Y}_P \approx \frac{0.97 + 0.99}{2} = 0.98.$$

Изменение выходного значения в пределах $0.9 \leq p \leq 1$ лишь незначительно влияет на этот результат. Следовательно, следует выбрать

$$\bar{Y}_P \approx 0.98.$$

7.3

Величина $1 - Y$ представляет собой долю малого приращения количества израсходованного бензола, которая не даёт циклогексана. При использовании приближения $p \approx X$ её интеграл служит графической оценкой потерь бензола.

Для сравнения примем, что в обеих установках конечное значение составляет $p = 1$, а степень идеального смешения в установке МР работает при оптимальном значении $p = 0.95$.

- **Установка Р:** Закрасьте всю область под горизонтальной прямой $Y = 1$ и над исходной кривой выхода, от $p = 0$ до $p = 1$. Её нижняя граница поднимается от $(0, 0.97)$ до $(0.95, 0.99)$, затем опускается до $(1, 0.985)$.
- **Установка МР:** На ступени идеального смешения реакция протекает при $Y = 0.99$, поэтому закрасьте прямоугольник, ограниченный прямыми $p = 0$, $p = 0.95$, $Y = 0.99$ и $Y = 1$. Для последующей ступени идеального вытеснения добавьте область между $Y = 1$ и нисходящим участком кривой от $p = 0.95$ до $p = 1$.

Иными словами, закрашенная область для МР представляет собой полосу высотой 0.01 на всём интервале $0 \leq p \leq 1$ вместе с небольшим треугольником под ней на интервале $0.95 \leq p \leq 1$.

7.4

Считывание значений с графика даёт

$$Y(0) \approx 0.970, \quad Y(0.95) \approx 0.990, \quad Y(1) \approx 0.985.$$

Для **Р** закрашенная область состоит из двух трапеций:

$$\begin{aligned} A_P &= \frac{(1 - 0.970) + (1 - 0.990)}{2} (0.95) \\ &\quad + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.019 + 0.000625 \\ &= 0.019625. \end{aligned}$$

Поэтому графическая оценка годовых потерь составляет

$$m_{\text{loss},P} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.019625 = 1962.5 \text{ t yr}^{-1}.$$

С точностью, которую позволяет график,

$$m_{\text{loss},P} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

Для **МР** закрашенная область представляет собой прямоугольник, за которым следует та же конечная трапеция:

$$\begin{aligned} A_{MP} &= (1 - 0.990)(0.95) + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.0095 + 0.000625 \\ &= 0.010125. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$m_{\text{loss},MP} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.010125 = 1012.5 \text{ t yr}^{-1},$$

или после соответствующего округления,

$$m_{\text{loss,MP}} \approx 1.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

Это массы **потерянного бензола**, поэтому пересчёт с использованием отношения молярных масс бензола и циклогексана не требуется.

Метод закрашенных площадей является приближением для малых потерь: строго говоря, p не учитывает вещество, потерянное вследствие образования других продуктов, и поэтому немного отличается от фактической степени превращения бензола X . Это различие не меняет приведённых округлённых ответов.

Решение проверено по официальному решению.