

IChO 1991

Теоретические задачи и решения · Лодзь, Польша · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1991/

Задача 1: Растворение Ti_2S и CuS в кислотах

1.1 Покажите, что 0.1 моль Ti_2S растворяется в 1 М растворе любой сильной одноосновной кислоты, анион которой не образует координационных соединений.

1.2 Покажите, что 0.1 CuS растворяется в 1 М растворе HNO_3 , но не в 1 М растворе HCl .

Данные:

Считайте, что ионы Cu^{2+} не образуют устойчивых комплексов с хлорид-ионами в водных растворах.

$$E^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ V} \quad E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{aq})) = 0.96 \text{ V}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{S}) = 7 \quad pK_a(\text{HS}^-) = 13$$

$$K_{sp}(\text{Ti}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-20} \quad K_{sp}(\text{CuS}) = 1 \times 10^{-35}$$

Растворимость NO в воде (298 К): $2.53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Растворимость H_2S в воде (298 К): 0.1 mol dm^{-3}

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96\,487 \text{ C mol}^{-1}$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Для численного обоснования используется 1.00 dm^3 **каждой кислоты с начальной концентрацией 1 М**, поскольку в печатном условии задачи объём не указан.

- 1.1:** Все 0.1 mol Ti_2S растворяются. После полного растворения произведение концентраций его ионов составляет 6.3×10^{-23} , что меньше $K_{sp} = 10^{-20}$.
- 1.2:** Все 0.1 mol CuS растворяются в азотной кислоте за счёт окисления сульфида до серы и восстановления нитрата до монооксида азота. Общая константа равновесия составляет приблизительно 1.4×10^{41} . В соляной кислоте его равновесная растворимость составляет лишь $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

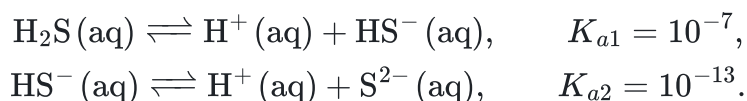
Решение

Примем $T = 298 \text{ K}$, приближённо заменим активности отношениями концентраций к стандартной концентрации 1 mol dm^{-3} и примем активности чистых твёрдых веществ и воды равными единице. Концентрации, подставляемые ниже в реакционные отношения,

представляют собой численные значения в mol dm^{-3} . Изменениями объёма раствора пренебрежём.

1.1 — Растворение сульфида таллия(I)

Равновесия кислотной диссоциации имеют вид



Следовательно,

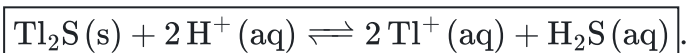
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-20}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Таким образом, сильная кислота резко снижает концентрацию свободных сульфид-ионов.

Сложение реакции растворения



с реакцией протонирования сульфид-иона даёт



Константа равновесия этой реакции равна

$$K_{\text{Tl}} = \frac{K_{sp}(\text{Tl}_2\text{S})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-20}}{10^{-20}} = 1.$$

Проверим возможность полного растворения 0.1 mol в 1.00 dm^3 кислоты с начальной концентрацией 1 M . Полученные концентрации были бы приблизительно равны

$$\begin{aligned}[\text{Tl}^+] &= 0.20 \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}_2\text{S}] &= 0.10 \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}^+] &= 1.00 - 2(0.10) = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Концентрация сероводорода достигает указанной растворимости; любое удаление этого газа дополнительно способствовало бы растворению.

Соответствующая концентрация сульфид-ионов равна

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-20}(0.10)}{(0.80)^2} = 1.56 \times 10^{-21} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Поэтому

$$Q_{sp} = [\text{Tl}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (0.20)^2(1.56 \times 10^{-21}) = 6.25 \times 10^{-23} < 10^{-20}.$$

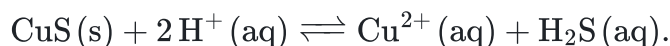
Даже после растворения всего твёрдого вещества раствор остаётся ненасыщенным по отношению к Tl_2S . **Следовательно, полное растворение термодинамически выгодно.**

В рамках принятой модели сильная одноосновная кислота, анион которой не образует координационных соединений, обеспечивает необходимые ионы водорода, а её анион не участвует в этом равновесии. Поэтому вывод не зависит от природы этого аниона.

1.2 — Растворение сульфида меди(II)

В соляной кислоте

Соответствующая реакция растворения под действием кислоты имеет вид



Константа равновесия этой реакции равна

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-35}}{10^{-20}} = 10^{-15}.$$

Пусть s — молярная растворимость в соляной кислоте с начальной концентрацией 1 М.

Практически весь растворённый сульфид присутствует в виде сероводорода, поэтому

$$[\text{Cu}^{2+}] \simeq [\text{H}_2\text{S}] \simeq s, \quad [\text{H}^+] \simeq 1.$$

Отсюда

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \simeq s^2,$$

что даёт

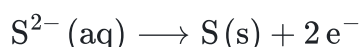
$$s \simeq \sqrt{10^{-15}} = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

При такой концентрации расход протонов пренебрежимо мал, что подтверждает справедливость приближения. Концентрация сероводорода также значительно ниже указанной растворимости.

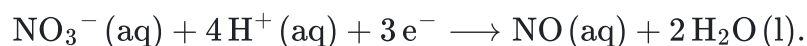
Таким образом, в 1.00 dm^3 растворяется лишь около $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$. В силу оговорённого отсутствия устойчивых хлоридных комплексов меди комплексообразование не создаёт дополнительной движущей силы. **Указанные 0.1 mol не растворяются в этом объёме соляной кислоты.**

В азотной кислоте

Нитрат-ион обеспечивает дополнительный путь растворения, окисляя сульфид до элементной серы. Соответствующие полуреакции имеют вид



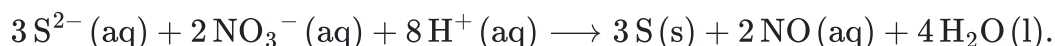
и



Стандартная ЭДС элемента равна

$$E_{\text{cell}}^0 = 0.96 - (-0.48) = 1.44 \text{ V}.$$

После уравнивания числа передаваемых электронов получаем



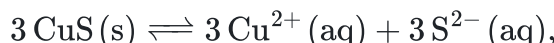
Передаются шесть электронов, поэтому

$$\ln K_{\text{redox}} = \frac{6FE_{\text{cell}}^0}{RT},$$

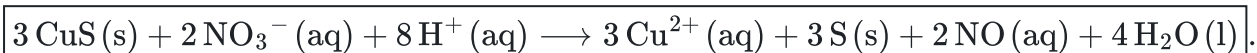
или

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{6(96487)(1.44)}{(8.314)(298) \ln 10} = 146.13.$$

Это окисление должно также преодолеть низкую растворимость твёрдого вещества. Добавление трёх реакций растворения,



даёт суммарную реакцию



При сложении реакций их константы равновесия перемножаются:

$$K_{\text{overall}} = K_{sp}(\text{CuS})^3 K_{\text{redox}} = (10^{-35})^3 10^{146.13}.$$

Следовательно,

$$K_{\text{overall}} \simeq 1.4 \times 10^{41}.$$

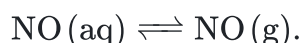
Для непосредственной проверки возможности полного растворения учтём, что 0.1 mol CuS расходует

$$n(\text{H}^+) = \frac{8}{3}(0.1) = 0.267 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_3^-) = \frac{2}{3}(0.1) = 0.0667 \text{ mol}.$$

Поэтому в выбранном объёме 1.00 dm³ конечные концентрации составили бы

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.100, \quad [\text{H}^+] = 0.733, \quad [\text{NO}_3^-] = 0.933 \text{ mol dm}^{-3}.$$

В результате реакции образуется 0.0667 mol монооксида азота. В условиях, для которых приведена растворимость газа, в этом объёме может остаться растворённым лишь 0.0253 mol; избыток газа может выделяться из раствора:



Используя указанную концентрацию растворённого газа в качестве верхней границы, получаем

$$Q_{\text{overall}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^8} \leq \frac{(0.100)^3 (0.0253)^2}{(0.933)^2 (0.733)^8} \simeq 8.8 \times 10^{-6}.$$

Поскольку

$$Q_{\text{overall}} \ll K_{\text{overall}},$$

все 0.1 mol сульфида меди(II) растворяются в азотной кислоте, причём остаётся значительный избыток кислоты.

Названия химических частиц и SMILES

Формула	Название	SMILES
Tl ₂ S	Сульфид таллия(I)	[Tl+] . [Tl+] . [S-2]
CuS	Сульфид меди(II)	[Cu+2] . [S-2]
Tl ⁺	Ион таллия(I)	[Tl+]
Cu ²⁺	Ион меди(II)	[Cu+2]
H ⁺	Ион водорода, протон	[H+]
S ²⁻	Сульфид-ион	[S-2]
HS ⁻	Гидросульфид-ион	[SH-]

Формула	Название	SMILES
H ₂ S	Сероводород	S
HNO ₃	Азотная кислота	O=[N+]([O-])O
HCl	Хлороводород; в воде — соляная кислота	Cl
NO ₃ ⁻	Нитрат-ион	[O-][N+](=O)[O-]
Cl ⁻	Хлорид-ион	[Cl-]
NO	Монооксид азота, оксид азота(II)	[N]=O
H ₂ O	Вода	O
S ₈	Циклооктасера, молекулярная форма обычной твёрдой серы	S1SSSSSSS1

SMILES твёрдых сульфидов отражают формальный ионный состав, используемый в равновесной модели; они не описывают характер связей или геометрию кристалла. SMILES кислот изображают нейтральные молекулы, тогда как в расчётах сильные кислоты диссоциированы. Гидратация протона подразумевается. В уравнениях реакций элементная сера записана как S(s) в расчёте на один атом серы; SMILES для S₈ задаёт порядок соединения атомов в кольце, не указывая его конформацию «корона».

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

Задача 2: Строение углеводородного полимера и продуктов его деструкции

Полимер **X** содержит 88.25 % C и 11.75 % H. В разбавленных растворах он реагирует с бромом и озоном. При термической деструкции **X** образуется летучая жидкость **Y** с выходом 58 %. **Y** начинает кипеть при 34 °C и содержит 88.25 % C и 11.72 % H. Некоторые более высококипящие продукты образуются как при крекинге **X**, так и при циклизации **Y** по типу реакции Дильса—Альдера. Плотность паров **Y** в 34 раза превышает плотность водорода.

При бромировании **Y** образуется соединение, содержащее 82.5 % брома по массе. Озонолиз **Y** с последующим мягким восстановлением дал **A** и **B** в молярном отношении **A** : **B** = 2 : 1. Только соединение **B** дало положительную йодоформную реакцию.

2.1 Определите молекулярную формулу и молярную массу **Y**.

2.2 Приведите структурные формулы соединений **Y**, **A** и **B**.

2.3 Напишите уравнение реакции **Y** с бромом.

При каталитическом гидрировании 13.6 г **X** было поглощено 0.2 моль водорода. Озонолиз **X** с последующим мягким восстановлением дал соединение **Z** (60.0 % C, 8.0 % H).

2.4 Укажите молекулярную формулу **Z** и степень ненасыщенности **X**.

Соединение **Z** дало положительную реакцию с реактивом Фелинга. При мягком окислении **Z** образовалась кислота **C**. Раствор кислоты **C** титровали водным раствором КОН (индикатор — фенолфталеин). Для нейтрализации 0.116 г **C** потребовалось 0.001 моль КОН.

В йодоформной реакции из навески 2.90 г **C** получили 9.85 г йодоформа. Кроме того, при подкислении щелочного фильтрата получили соединение **D**.

2.5 Какова молярная масса **C** и какие функциональные группы присутствуют в **Z**?

При нагревании **D** отщепляет воду с образованием **E**. Как **D**, так и **E** реагируют с избытком подкисленного этанола с образованием **F** ($C_8H_{14}O_4$).

2.6 Изобразите структурные формулы **C**, **D**, **E**, **F** и **Z**.

2.7 **X** существует в стереорегулярных изомерных формах. Приведите структурные формулы (содержащие не менее 3 мономерных звеньев) двух возможных стереоизомеров **X**.

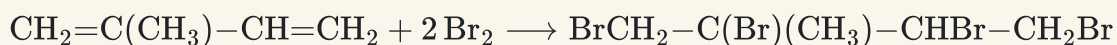
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1** **Y**: C_5H_8 , с $M = 68 \text{ g mol}^{-1}$.

- **2.2** **Y** — **изопрен (2-метилбута-1,3-диен)**, $C=C(C)C=C$. **A** — **метаналь (формальдегид)**, $C=O$. **B** — **2-оксопропаналь (метилглиоксаль)**, $CC(=O)C=O$.

- **2.3**



Продукт — **1,2,3,4-тетрабром-2-метилбутан**, $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$; его стереохимия не определяется приведёнными данными.

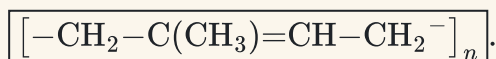
- **2.4** **Z**: $C_5H_8O_2$. **X** содержит одну связь $C=C$ на C_5H_8 звено.

- **2.5** $M(C) = 116 \text{ g mol}^{-1}$. **Z** содержит **одну альдегидную группу и одну метилкетонную группу**.

- **2.6**

Соединение	Название	SMILES
C	4-Оксопентановая кислота, или левулиновая кислота	<chem>CC(=O)CCC(=O)O</chem>
D	Бутандиовая кислота, или янтарная кислота	<chem>O=C(O)CCC(=O)O</chem>
E	Янтарный ангидрид	<chem>O=C1CCC(=O)O1</chem>
F	Диэтилбутандиоат, или диэтилсукцинат	<chem>CCOC(=O)CCC(=O)OCC</chem>
Z	4-Оксопентаналь	<chem>CC(=O)CCC=O</chem>

- **2.7** **X** — **1,4-полиизопрен**, с повторяющимся звеном



Фрагменты двух стереорегулярных форм, содержащие по три повторяющихся звена:

цис-1,4-Полиизопрен: $*C/C(C)=C\backslash CC/C(C)=C\backslash CC/C(C)=C\backslash C*$

транс-1,4-Полиизопрен: $*C/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C(C)=C/C*$

Здесь * обозначает продолжение полимерной цепи. Заместители, образующие основную цепь, находятся по одну сторону от каждой двойной связи в цис-форме и по разные стороны в транс-форме.

Решение

В расчётах используются общепринятые округлённые атомные массы 12, 1, 16, 80, 127 для углерода, водорода, кислорода, брома и йода соответственно.

2.1 — Молекулярная формула и молярная масса Y

При одинаковых температуре и давлении плотности газов пропорциональны их молярным массам. Газом сравнения служит молекулярный водород, H_2 , $[H][H]$, поэтому

$$M(Y) = 34M(H_2) = 34(2) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

Элементный анализ даёт

$$n(C) : n(H) = \frac{88.25}{12} : \frac{11.72}{1} = 7.354 : 11.72 \simeq 5 : 8.$$

Таким образом, простейшая формула — C_5H_8 , её формульная масса равна

$$5(12) + 8(1) = 68.$$

Следовательно, она является и молекулярной формулой:

$$Y = C_5H_8, \quad M(Y) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

Сумма приведённых процентных содержаний составляет 99.97%; это небольшое расхождение не влияет на формулу.

2.2 — Установление строения Y, A и B

Степень ненасыщенности Y равна

$$DBE = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

Пусть x — число молей брома, присоединяющихся к одному молю Y. Из массовой доли брома в продукте присоединения получаем

$$\frac{160x}{68 + 160x} = 0.825,$$

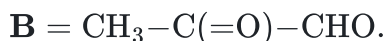
откуда $x \simeq 2$. Вместе со способностью вступать в реакцию Дильса—Альдера и результатами озонлиза это позволяет установить, что Y является диеном.

При озонлизе образуются две молекулы A и одна молекула B, содержащие в общей сложности пять атомов углерода. Поскольку карбонильное соединение, дающее положительную йодоформную реакцию, должно содержать не менее двух атомов углерода, A должно содержать один атом углерода, а B — три.

Следовательно, одноуглеродный карбонильный продукт — **метаналь**, $C=O$:



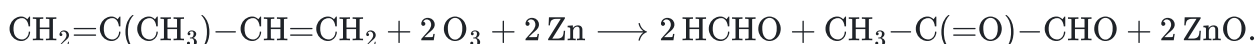
При расщеплении двух двойных связей образуются в общей сложности четыре карбонильных атома кислорода. После учёта двух молекул метанала оставшийся продукт имеет формулу $C_3H_4O_2$. Положительная йодоформная реакция этого продукта указывает на наличие метилкетонной группы. Следовательно, **В** — **2-оксопропаналь**, $CC(=O)CHO$:



Воссоединяя каждый из его карбонильных атомов углерода с концевой метиленовой группой, восстанавливаем структуру **изопрена**, $C=C(C)C=C$:



Суммарное уравнение озонлиза с расставленными коэффициентами, если в качестве мягкого восстановителя выбран цинк:



Оно даёт в точности наблюдаемое отношение **A** : **B** = 2 : 1.

2.3 — Бромирование Y

Избыток брома, $BrBr$, присоединяется по обоим двойным связям:



Продукт — **1,2,3,4-тетрабром-2-метилбутан**, $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$, с формулой $C_5H_8Br_4$. Содержание брома в нём составляет

$$w(Br) = \frac{4(80)}{68 + 4(80)} \times 100\% = 82.47\% \simeq 82.5\%.$$

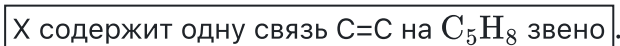
Таким образом, указанный продукт соответствует полному присоединению двух эквивалентов брома.

2.4 — Формула Z и ненасыщенность X

Состав **X** соответствует повторяющимся звеньям C_5H_8 , каждое из которых имеет молярную массу 68 g mol^{-1} . Таким образом, 13.6 г содержит

$$n(\text{повторяющихся звеньев}) = \frac{13.6 \text{ g}}{68 \text{ g mol}^{-1}} = 0.200 \text{ mol}.$$

Это количество поглощает 0.2 моль водорода. Поскольку на каждую двойную связь углерод-углерод расходуется одна молекула водорода,



Для **Z** процентное содержание кислорода составляет

$$100.0 - 60.0 - 8.0 = 32.0\%.$$

Отношение числа атомов элементов в нём равно

$$\frac{60.0}{12} : \frac{8.0}{1} : \frac{32.0}{16} = 5 : 8 : 2,$$

что даёт простейшую формулу $C_5H_8O_2$.

При расщеплении последовательных двойных связей основной цепи образуются фрагменты с двумя карбонильными концами. На каждый повторяющийся участок из пяти атомов углерода приходится одна такая двойная связь, поэтому фрагмент содержит одну единицу простейшей формулы:

$$\boxed{\mathbf{Z} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2}, \quad M(\mathbf{Z}) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

В этих расчётах для полимера концевыми группами пренебрегают. Измеренная ненасыщенность относится к одному повторяющемуся звену; для определения общей степени ненасыщенности DBE всей цепи необходимы длина цепи и строение концевых групп.

2.5 — Молярная масса **C** и функциональные группы в **Z**

Озонолиз с восстановительной обработкой приводит к образованию карбонильных групп. Положительная реакция Фелинга показывает, что по меньшей мере одна из двух карбонильных групп в **Z** является альдегидной.

Пусть q — число альдегидных групп, окисленных до карбоксильных. При каждом таком окислении добавляется один атом кислорода без изменения числа атомов углерода или водорода, поэтому

$$M(\mathbf{C}) = 100 + 16q.$$

Титрование даёт молярную массу эквивалента кислоты:

$$\frac{M(\mathbf{C})}{q} = \frac{0.116 \text{ g}}{0.001 \text{ mol}} = 116 \text{ g mol}^{-1}$$

в расчёте на один моль нейтрализованных карбоксильных групп. Следовательно,

$$100 + 16q = 116q, \quad q = 1.$$

Таким образом, **Z** содержит одну альдегидную группу и одну кетонную группу, и

$$\boxed{M(\mathbf{C}) = 116 \text{ g mol}^{-1}}, \quad \mathbf{C} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3.$$

Йодоформ, или **трийодметан**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$, имеет молярную массу

$$M(\text{CHI}_3) = 12 + 1 + 3(127) = 394 \text{ g mol}^{-1}.$$

Экспериментальные количества вещества составляют

$$n(\mathbf{C}) = \frac{2.90}{116} = 0.0250 \text{ mol},$$

$$n(\text{CHI}_3) = \frac{9.85}{394} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Таким образом, каждая молекула **C** даёт одну молекулу йодоформа, что устанавливает наличие одной метилкетонной группы. При мягком окислении эта кетонная группа сохраняется, поэтому **Z** содержит

$$\boxed{\text{одну } -\text{CHO} \text{ группу и одну } -\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \text{ группу}}.$$

2.6 — Строение **C**, **D**, **E**, **F** и **Z**

Галоформная реакция превращает метилкетонную группу **C** в карбоксильную группу, при этом её метильный атом углерода удаляется в составе йодоформа. Следовательно, после подкисления **D** представляет собой четырёхуглеродную дикарбоновую кислоту.

Образование диэтилового эфира **F**, $C_8H_{14}O_4$, согласуется с формулой



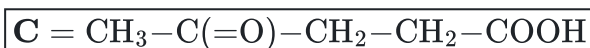
поскольку замена двух кислотных атомов водорода этильными группами в сумме добавляет C_4H_8 .

Отщепление воды при нагревании позволяет установить, что **D** — **янтарная кислота**, $O=C(O)CCC(=O)O$:

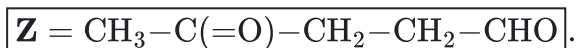


Её две карбоксильные группы образуют устойчивый пятичленный циклический ангидрид. Для другой четырёхуглеродной дикарбоновой кислоты, **метилмалоновой кислоты**, $CC(C(=O)O)C(=O)O$, при нагревании характерно декарбоксилирование.

Восстанавливая исходные структуры по строению янтарной кислоты, получаем:

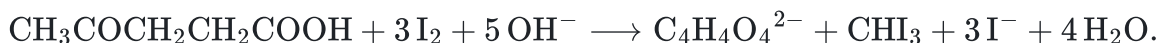


и



Таким образом, **C** — **левулиновая кислота**, $CC(=O)CCC(=O)O$, а **Z** — **4-оксопентаналь**, $CC(=O)CCC=O$.

Уравнение галоформной реакции в щелочном растворе с расставленными коэффициентами:



Продукт $C_4H_4O_4^{2-}$ — **сукцинат-ион**, $O=C([O-])CCC(=O)[O-]$. Подкисление даёт **D**:

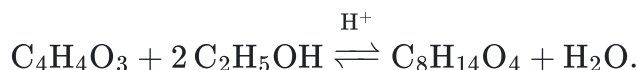
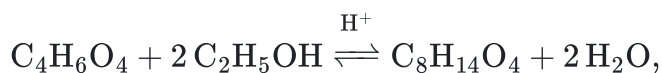


При нагревании образуется **янтарный ангидрид E**, $O=C1CCC(=O)O1$:

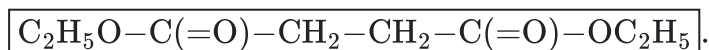


Чтобы изобразить **E**, нарисуйте пятичленное кольцо, последовательно содержащее один атом кислорода, карбонильный атом углерода, два метиленовых атома углерода и второй карбонильный атом углерода, который замыкает кольцо, соединяясь с атомом кислорода.

Как **D**, так и **E** при взаимодействии с избытком подкисленного **этанола**, CCO , дают **диэтилсукцинат F**, $CCOC(=O)CCC(=O)OCC$:



Структура **F**:

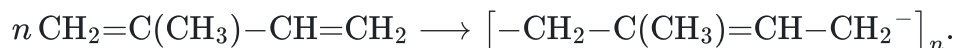


2.7 — Две стереорегулярные структуры X

Продукт озонлиза



показывает, что последовательные двойные связи в **X** разделены двумя метиленовыми группами. Один атом углерода двойной связи несёт водород, а другой — метильную группу. Воссоединение последовательных карбонильных концов, таким образом, даёт **1,4-полиизопрен**:



Его две стереорегулярные формы:

- **цис-1,4-Полиизопрен**, основной полимер натурального каучука:



У каждой двойной связи изобразите два метиленовых заместителя основной цепи по **одну сторону**. Эти двойные связи имеют *Z*-конфигурацию в продолжающейся полимерной цепи.

- **транс-1,4-Полиизопрен**, основной полимер гуттаперчи:



У каждой двойной связи изобразите два метиленовых заместителя основной цепи по **разные стороны**. Эти двойные связи имеют *E*-конфигурацию.

Каждая запись SMILES содержит три полных пятиуглеродных повторяющихся звена. Звёздочки обозначают продолжение цепи; записи SMILES задают конфигурацию двойных связей, не фиксируя определённую пространственную конформацию цепи.

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

Задача 3: Хлорсеребряный и каломельный электроды

Электроды второго рода, состоящие из металла, покрытого малорастворимой солью этого металла, погружают в раствор растворимой соли, содержащий анион малорастворимой соли. Примерами таких электродов являются хлорсеребряный (Ag , AgCl/Cl^-) и каломельный (Hg , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) электроды. Стандартная ЭДС гальванического элемента, составленного из этих электродов, $(-)\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^- \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}(+)$, равна $E^0 = 0.0455 \text{ V}$ при $T = 298 \text{ K}$. Температурный коэффициент ЭДС этого элемента составляет $dE^0/dT = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$.

3.1 Запишите уравнения реакций, протекающих на обоих электродах элемента, и суммарной реакции в элементе.

3.2 Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG^0) для процесса, протекающего в элементе при 298 K . Что означает знак этой величины?

3.3 Рассчитайте изменение энтальпии для процесса, протекающего при 298 K .

$$\Delta S = n F \Delta E / \Delta T.$$

3.4 Зная, что стандартный потенциал электрода Ag/Ag^+ равен $E^0 = 0.799 \text{ V}$, а произведение растворимости AgCl составляет $K_{sp} = 1.73 \times 10^{-10}$, рассчитайте стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода. Выведите выражение,

связывающее $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ и $E^0(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$.

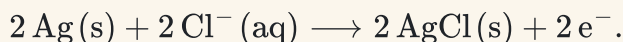
3.5 Рассчитайте произведение растворимости Hg_2Cl_2 , зная, что стандартный потенциал каломельного электрода равен $E^0 = 0.798 \text{ V}$.

$$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T = 298 \text{ K}$$

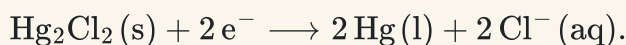
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

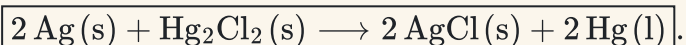
- **3.1** Отрицательный электрод, окисление:



Положительный электрод, восстановление:



Суммарная реакция:



- **3.2** $\Delta G^\circ = -8.78 \text{ kJ mol}^{-1}$. Прямая реакция термодинамически самопроизвольна в стандартных условиях при 298 K.

- **3.3** $\Delta H^\circ = +10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Реакция эндотермическая.

- **3.4**

$$E_{\text{AgCl}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}) = 0.222 \text{ V}.$$

- **3.5** Приведённое в условии значение потенциала противоречит предыдущим данным.

Если 0.798 V обозначает $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ$, результат равен

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.12 \times 10^{-18}.$$

Решение

Все приведённые ниже электродные потенциалы даны в соответствии с соглашением о восстановительных потенциалах. Изменения термодинамических величин отнесены к одному молю суммарной реакции, записанной в **3.1**. Произведения растворимости выражены через безразмерные активности.

Химические частицы и вещества и их представления SMILES:

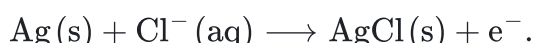
Частица или вещество	SMILES
Серебро, Ag	[Ag]
Ртуть, Hg	[Hg]
Хлорид-ион, Cl ⁻	[Cl-]
Ион серебра(I), Ag ⁺	[Ag+]

Частица или вещество	SMILES
Димерный ион ртути(II), Hg_2^{2+}	<chem>[Hg+][Hg+]</chem>
Хлорид серебра(II), AgCl	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
Хлорид ртути(II) (каломель), Hg_2Cl_2	<chem>Cl[Hg][Hg]Cl</chem>

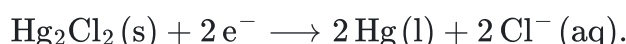
Эти записи SMILES представляют атомы, ионы или связность формульной единицы, а не структуру металлической или кристаллической фазы. Представление каломели не кодирует линейную геометрию её структурной единицы $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$.

3.1 Электродные реакции и суммарная реакция

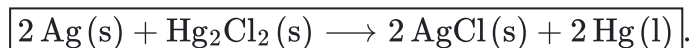
Отрицательный электрод этого гальванического элемента — анод, на котором происходит окисление. Степень окисления серебра изменяется от 0 до +1 с образованием нерастворимого хлорида серебра(II):



На положительном электроде, катоде, ртуть(II) в составе каломели восстанавливается до металлической ртути. Каждая формульная единица содержит два атома ртути, каждому из которых для восстановления требуется один электрон:



Умножая полуреакцию серебра на два и складывая полуреакции, сокращаем как электроны, так и хлорид-ионы:



Таким образом, число переносимых электронов для этой реакции равно $n = 2$.

3.2 Изменение энергии Гиббса

Для обратимого электрохимического элемента

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -2(96487 \text{ C mol}^{-1})(0.0455 \text{ V}) \\ &= -8780.317 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-8.78 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Отрицательный знак означает, что реакция в записанном направлении протекает самопроизвольно в термодинамическом смысле в стандартных условиях при 298 K и может совершать электрическую работу.

3.3 Изменение энтальпии

Используя заданный температурный коэффициент,

$$\Delta S^\circ = nF \frac{dE_{\text{cell}}^\circ}{dT}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 2(96487)(3.38 \times 10^{-4}) \\ &= 65.2252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

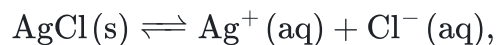
Поскольку $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \\ &= -8780.317 + (298)(65.2252) \\ &= 10656.8 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+10.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Реакция эндотермическая. Положительное изменение энтропии делает величину $T\Delta S^\circ$ достаточно большой, чтобы обеспечить отрицательное значение ΔG° .

3.4 Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода

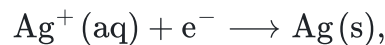
Равновесие растворения описывается уравнением



причём

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

Для реакции восстановления



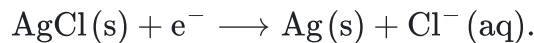
уравнение Нернста имеет вид

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

Подстановка $a_{\text{Ag}^+} = K_{sp}/a_{\text{Cl}^-}$ даёт

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Реакция восстановления на хлорсеребряном электроде имеет вид



Его стандартный потенциал получают при $a_{\text{Cl}^-} = 1$. Таким образом, в обозначениях условия задачи,

$$\boxed{E^0(\text{Ag, AgCl/Cl}^-) = E^0(\text{Ag/Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl})}.$$

Численно

$$\begin{aligned}E_{\text{AgCl}}^\circ &= 0.799 + \frac{(8.314)(298)}{96487} \ln(1.73 \times 10^{-10}) \\ &= 0.2218218 \text{ V} \\ &= \boxed{0.222 \text{ V}}.\end{aligned}$$

3.5 Произведение растворимости каломели

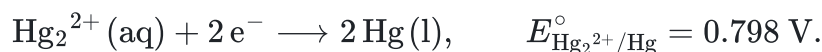
Прежде всего, заданная ЭДС элемента определяет потенциал каломельного электрода:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{AgCl}}^\circ.$$

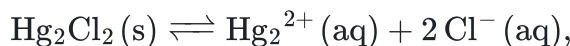
Следовательно,

$$E_{\text{calomel}}^\circ = 0.0455 + 0.2218218 = 0.2673218 \text{ V}.$$

Это противоречит значению 0.798 V, которое в пункте 3.5 прямо названо потенциалом каломельного электрода. Согласованный расчёт возможен, если это значение вместо этого относится к реакции



При такой интерпретации каломель растворяется согласно уравнению



поэтому

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Сложение этой реакции растворения с реакцией восстановления ртути(II) даёт реакцию каломельного электрода. Следовательно, соответствующие стандартные энергии Гиббса удовлетворяют соотношению

$$-2FE_{\text{calomel}}^\circ = -RT \ln K_{sp} - 2FE_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ.$$

После преобразования

$$K_{sp} = \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ) \right].$$

Используя неокруглённое промежуточное значение потенциала,

$$\begin{aligned} K_{sp} &= \exp \left[\frac{2(96487)}{(8.314)(298)} (0.2673218 - 0.798) \right] \\ &= \boxed{1.12 \times 10^{-18}}. \end{aligned}$$

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

Задача 4: Энергетические уровни атома водорода, серия Лаймана и фотоэффект

Энергия стационарных состояний атома водорода задаётся выражением:

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} / n^2 \text{ [J]}$$

где n обозначает главное квантовое число.

4.1 Вычислите разности энергий между $n = 2$ (первое возбуждённое состояние) и $n = 1$ (основное состояние), а также между $n = 7$ и $n = 1$.

4.2 В какой области спектра находится серия Лаймана?

4.3 Может ли один фотон, испущенный в первой и/или шестой линии серии Лаймана, ионизировать:

a) другой атом водорода в основном состоянии?

b) атом меди в кристалле Cu?

Работа выхода электрона из Cu составляет $\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}$.

4.4 Вычислите длины волн де Бройля электронов, испускаемых кристаллом меди при облучении фотонами первой и шестой линий серии Лаймана.

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}; \quad m_e = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}; \quad c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1** $E_2 - E_1 = 1.64 \times 10^{-18} \text{ J}$; $E_7 - E_1 = 2.14 \times 10^{-18} \text{ J}$.
- **4.2** **Ультрафиолетовая область**, а именно вакуумный ультрафиолет: приблизительно 91.1–121 nm, причём 91.1 nm — граница серии.
- **4.3(a)** **Ни один** из этих фотонов не может ионизировать атом водорода в основном состоянии.
- **4.3(b)** **Оба** фотона могут выбить электрон из кристалла меди.
- **4.4** Первая линия: $\lambda_e = 5.20 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.520 \text{ nm}$. Шестая линия: $\lambda_e = 4.16 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.416 \text{ nm}$. Эти значения соответствуют фотоэлектронам с максимальной энергией.

Решение

4.1 — Разности энергий

Для возбуждённого уровня n превышение его энергии над энергией основного состояния составляет

$$\Delta E_{n,1} = E_n - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ J}.$$

Таким образом,

$$\Delta E_{2,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} \approx 1.64 \times 10^{-18} \text{ J},$$

а

$$\Delta E_{7,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{49} \right) = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} \approx 2.14 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Эти положительные разности энергий равны энергиям фотонов, испускаемых при переходах на нижний уровень. Изменения энергии атома при испускании имеют противоположный знак.

4.2 — Спектральная область серии Лаймана

Серия Лаймана состоит из переходов с $n = 2, 3, \dots$ на $n = 1$. Следовательно, её первая линия соответствует переходу $2 \rightarrow 1$, а шестая — переходу $7 \rightarrow 1$.

Используя $E_\gamma = hc/\lambda_\gamma$, находим, что наибольшая длина волны соответствует первой линии:

$$\lambda_{\gamma,1} = \frac{(6.6256 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{1.635 \times 10^{-18}} = 1.21486 \dots \times 10^{-7} \text{ m} \approx 121 \text{ nm}.$$

При $n \rightarrow \infty$ энергия фотона стремится к 2.18×10^{-18} J, что даёт коротковолновую границу:

$$\lambda_{\text{limit}} = \frac{hc}{2.18 \times 10^{-18}} = 9.11148 \dots \times 10^{-8} \text{ m} \approx 91.1 \text{ nm}.$$

Таким образом, вся серия лежит в **ультрафиолетовой области**, а именно в области вакуумного ультрафиолета.

4.3 — Могут ли фотоны вызвать ионизацию?

(a) Водород в основном состоянии

Для ионизации необходимо перевести электрон с уровня $E_1 = -2.18 \times 10^{-18}$ J в непрерывный спектр при нулевой энергии. Следовательно, необходимая энергия равна

$$E_{\text{ion}} = 0 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Энергии обоих фотонов меньше этой величины:

$$\begin{aligned} E_{\gamma,1} &= 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}, \\ E_{\gamma,6} &= 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}. \end{aligned}$$

Следовательно, **ни один из этих фотонов не может ионизировать атом водорода в основном состоянии**. Они могут возбудить его до соответствующего связанного уровня.

(b) Кристалл меди

Для испускания электрона из кристалла меди пороговая энергия определяется работой выхода:

$$\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Поскольку

$$E_{\gamma,1} > \Phi_{\text{Cu}} \quad \text{и} \quad E_{\gamma,6} > \Phi_{\text{Cu}},$$

оба фотона могут выбить электрон в результате фотоэффекта. Приведённая работа выхода характеризует удаление электрона из твёрдого тела.

4.4 — Длины волн де Бройля испущенных электронов

Уравнение фотоэффекта даёт максимальную кинетическую энергию:

$$K_{\text{max}} = E_{\gamma} - \Phi_{\text{Cu}}.$$

Для нерелятивистского электрона

$$K = \frac{p^2}{2m_e}, \quad \lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e K}}.$$

При облучении излучением **первой линии Лаймана**

$$K_{\text{max},1} = 1.635 \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 8.91 \times 10^{-19} \text{ J},$$

поэтому

$$\lambda_{e,1} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(8.91 \times 10^{-19})}} = \boxed{5.20 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

При облучении излучением **шестой линии Лаймана**, сохраняя неокруглённые промежуточные значения, получаем

$$K_{\text{max},6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 1.391510 \dots \times 10^{-18} \text{ J},$$

$$\lambda_{e,6} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(1.391510 \dots \times 10^{-18})}} = \boxed{4.16 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

Это минимальные длины волн де Бройля, соответствующие максимальным кинетическим энергиям. Фотоэлектроны, испускаемые с меньшей кинетической энергией, имеют большие длины волн.

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

Задача 5: Галогенпроизводные углеводов

После пропускания 0.25 моль углеводорода **A** над нагретой пемзой (950 K) в железной трубе были получены соединение **B** с выходом 80 % (т. е. 15.4 г) и 2.4 дм³ водорода (295 K, 102 кПа).

B и водород — единственные продукты реакции. При взаимодействии **B** с галогеном в присутствии кислоты Льюиса образуется смесь галогенпроизводных **C**, **D**, **E**, **F** и **G**. Каждое из соединений от **C** до **G** содержит на один атом галогена больше, чем предыдущее соединение. Для соединений от **C** до **F** образуется только один из возможных изомеров. Для соединения **G** такой избирательности нет, и в смеси присутствуют три его изомера **G**₁, **G**₂ и **G**₃. Соединения от **C** до **F** легко рацемизируются, поэтому оптическая изомерия не наблюдается. Однако рацемизация **G**₁, **G**₂ и особенно **G**₃ затруднена. В масс-спектре **E** наблюдались только три изотопных пика. Их относительные интенсивности составляют 1: 1: 0.3.

Данные:

- В соединении **B** $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$.
- Влияние первого атома галогена в кольце: $k_{\text{para}} > k_{\text{ortho}}$.
- Соединения **D** и **F** в одной из своих конформаций имеют центр симметрии.
- Вклад изотопов углерода и водорода в масс-спектр **E** пренебрежимо мал.
- Природная распространённость изотопов галогенов:

$$^{19}\text{F} = 100 \%;$$

$$^{35}\text{Cl} = 75.53 \%; \ ^{37}\text{Cl} = 24.47 \%;$$

$$^{79}\text{Br} = 50.54 \%; \ ^{81}\text{Br} = 49.46 \%;$$

$$^{127}\text{I} = 100 \%.$$

5.1 Приведите структуры **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**₁, **G**₂ и **G**₃.

5.2 Объясните свой выбор галогена.

5.3 Нарисуйте и обозначьте стереоформулы поворотных изомеров **D** для $\Phi = 0, \pi/2, \pi$, и $3\pi/2$, где Φ обозначает двугранный, или торсионный, угол в радианах, а $\vartheta = 0$ описывает конфигурацию с максимальной энергией.

5.4 Нарисуйте профили изменения энергии в зависимости от угла поворота вокруг связи C—C для соединений **C** и **D**.

5.5 Расположите **G₁**, **G₂**, **G₃** в порядке возрастания трудности рацемизации. Объясните свой ответ.

5.6 Нарисуйте стереоформулы энантиомеров **G₃**.

5.7 Предложите химическую реакцию или биологический метод, с помощью которых можно разрушить подобные соединения.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 5.1** Структуры приведены ниже. Пронумеруем два кольца бифенила, начиная с атомов, образующих соединяющую их связь, 1 и 1'. Обозначим через **G₁**, **G₂**, **G₃** соединения, получаемые добавлением пятого атома хлора к **F** в положения 3, 4, 6 соответственно.

Соединение	Название	SMILES
A	Бензол	<chem>c1ccccc1</chem>
B	Бифенил	<chem>c1(-c2ccccc2)ccccc1</chem>
C	2-Хлорбифенил	<chem>c1(-c2ccccc2)c(Cl)ccccc1</chem>
D	2,2'-Дихлорбифенил	<chem>c1(-c2c(Cl)ccccc2)c(Cl)ccccc1</chem>
E	2,2',5-Трихлорбифенил	<chem>c1(-c2c(Cl)ccccc2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
F	2,2',5,5'-Тетрахлорбифенил	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
G₁	2,2',3,5,5'-Пентахлорбифенил	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)c(Cl)cc(Cl)c1</chem>
G₂	2,2',4,5,5'-Пентахлорбифенил	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1</chem>
G₃	2,2',5,5',6-Пентахлорбифенил, равнозначное название — 2,2',3,5',6- пентахлорбифенил	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl</chem>

- 5.2** Галоген — **хлор**. Три атома хлора дают следующее соотношение интенсивностей изотопных пиков:

$$1 : 0.972 : 0.315 : 0.0340.$$

Первые три пика соответствуют указанному соотношению 1 : 1 : 0.3; предсказывается слабый четвёртый пик.

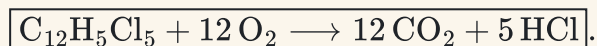
- 5.3** Для **D**: 0 — компланарная конформация с двумя атомами хлора в орто-положениях по одну сторону, наибольшая энергия; $\pi/2$ — один из энантиомеров с повернутыми относительно друг друга кольцами; π — компланарная конформация с атомами хлора по противоположным сторонам, имеющая центр инверсии; $3\pi/2$ — зеркальный энантиомер с повернутыми относительно друг друга кольцами.

- **5.4** У **C** эквивалентные барьеры, соответствующие компланарным конформациям, находятся при 0, π , 2π . У **D** более высокие барьеры находятся при 0, 2π , а более низкий барьер, соответствующий компланарной конформации, — при π . В обоих случаях между ними расположены области более низкой энергии с некомпланарными кольцами.

- **5.5** При введённых выше обозначениях трудность рацемизации возрастает в ряду

$$G_2 < G_1 < G_3.$$

- **5.6** G_3 имеет два аксиальных энантиомера. Если зафиксировать переднее кольцо, перпендикулярные ориентации заднего кольца при $+\pi/2$ и $-\pi/2$ дают конкретную пару зеркальных изомеров, описанную ниже. Их обычная запись SMILES, задающая связность, совпадает с приведённой для G_3 .
- **5.7** Контролируемое полное сжигание разрушает эти соединения. Для пентахлорбифенила:



Решение

5.1 — Определение углеводородов и схем замещения

Количество вещества водорода, газообразного водорода $[H][H]$, равно

$$n(H_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(102 \text{ kPa})(2.4 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(295 \text{ K})} = 0.0998 \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

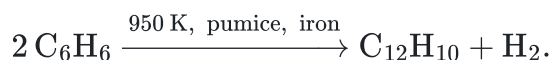
При выходе 80 % количество вещества **A**, превратившегося в указанные продукты, составляет

$$n_{\text{converted}}(\mathbf{A}) = 0.80(0.25 \text{ mol}) = 0.20 \text{ mol}.$$

Масса водорода составляет приблизительно 0.20 g. Поскольку **B** и водород — единственные продукты, из баланса масс получаем

$$M(\mathbf{A}) = \frac{15.4 \text{ g} + 0.20 \text{ g}}{0.20 \text{ mol}} \approx 78 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это согласуется с бензолом, C_6H_6 . Ароматическое замещение и вращение вокруг связи, соединяющей два кольца, позволяют определить **B** как бифенил, образующийся при дегидрогенизационном сочетании:



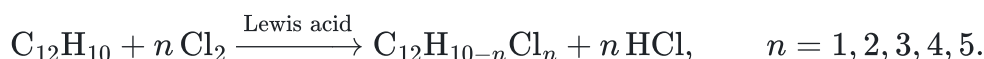
Расчётные количество вещества и масса бифенила составляют

$$n(\mathbf{B}) = \frac{0.80(0.25)}{2} = 0.10 \text{ mol},$$

$$m(\mathbf{B}) = (0.10 \text{ mol})(154 \text{ g mol}^{-1}) = 15.4 \text{ g}.$$

Таким образом, и масса **B**, и объём водорода согласуются с предложенной реакцией.

Как установлено в **5.2**, заместителем является хлор. Хлор, ClCl , вступает в последовательные реакции электрофильного ароматического замещения в присутствии кислоты Льюиса с образованием хлороводорода, HCl . Сбалансированное суммарное уравнение для каждой степени замещения имеет вид



Последовательность замещения следует из данных об ориентирующем влиянии заместителей и симметрии:

1. **C**: В бифениле указанное соотношение $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ определяет замещение в положении 2. Следовательно, **C** — **2-хлорбифенил**.
2. **D**: Центр инверсии в середине межкольцевой связи должен переводить друг в друга кольца с одинаковым набором заместителей. Поэтому второй атом хлора занимает эквивалентное орто-положение в другом кольце, образуя **2,2'-дихлорбифенил**. Его компланарная конформация с атомами хлора по противоположным сторонам имеет требуемый центр инверсии.
3. **E**: Теперь каждое кольцо содержит один атом хлора. Следующий атом хлора вступает в пара-положение относительно уже имеющегося атома хлора: в положение 5, находящееся в пара-положении к положению 2. До этого замещения два кольца эквивалентны, поэтому **E** — **2,2',5-трихлорбифенил**.
4. **F**: Условие наличия центра инверсии требует одинаковых схем замещения в двух кольцах. Поэтому четвёртый атом хлора вступает в положение 5', образуя **2,2',5,5'-тетрахлорбифенил**.
5. **G**: В **F** оставшиеся положения в каждом кольце — 3, 4, 6. Перестановка колец не даёт дополнительных структурных изомеров. Таким образом, существуют ровно три возможности:

$$\mathbf{G}_1 : 2, 2', 3, 5, 5',$$

$$\mathbf{G}_2 : 2, 2', 4, 5, 5',$$

$$\mathbf{G}_3 : 2, 2', 5, 5', 6.$$

Это структуры и записи SMILES, приведённые в разделе **Ответы**.

5.2 — Определение галогена по изотопной картине

E содержит три атома галогена. Согласно приведённым данным о природной распространённости, фтор и иод имеют лишь по одному изотопу, поэтому ни один из них не может давать наблюдаемую группу изотопных пиков, обусловленную галогеном.

Для хлора положим

$$p = 0.7553, \quad q = 0.2447.$$

Вероятности включения нуля, одного, двух или трёх атомов ^{37}Cl задаются членами разложения

$$(p + q)^3 = p^3 + 3p^2q + 3pq^2 + q^3.$$

Следовательно,

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} : I_{M+6} = p^3 : 3p^2q : 3pq^2 : q^3.$$

Нормировка на первый пик даёт

$$1 : 3 \frac{q}{p} : 3 \left(\frac{q}{p} \right)^2 : \left(\frac{q}{p} \right)^3 = \boxed{1 : 0.9719 : 0.3149 : 0.03401}.$$

Для **E**, C₁₂H₇Cl₃, им соответствуют номинальные массы молекулярных ионов 256, 258, 260, 262.

Первые три интенсивности после округления дают указанное соотношение 1 : 1 : 0.3. Четвёртая значительно меньше, хотя математически она не равна нулю.

Напротив, три атома брома при указанных природных распространённости изотопов дали бы приблизительно

$$1 : 2.936 : 2.873 : 0.937,$$

что не соответствует данным. Таким образом, **искомый галоген — хлор**.

5.3 — Поворотные изомеры **D**

Используем следующие точные соглашения для вида вдоль оси связи:

- Смотрим вдоль межкольцевой связи от *C1* без штриха к *C1'* со штрихом.
- Фиксируем переднее кольцо так, чтобы атом хлора при *C2* находился в положении **12 часов**, а атом водорода при *C6* — в положении **6 часов**.
- Принимаем $\Phi = 0$, когда атом хлора при *C2'* заднего кольца также находится в положении 12 часов.
- Увеличиваем Φ , поворачивая заднее кольцо по часовой стрелке при таком направлении взгляда.

Тогда требуемые рисунки имеют следующие особенности:

Φ	Атом хлора при <i>C2'</i> заднего кольца	Атом водорода при <i>C6'</i> заднего кольца	Конформация и стереохимическое обозначение
0	12 часов	6 часов	Компланарная; атомы хлора по одну сторону оси; ахиральная; наибольшая пространственная затруднённости и максимальная энергия
$\pi/2$	3 часа	9 часов	Плоскости колец перпендикулярны; хиральный конформер I
π	6 часов	12 часов	Компланарная; атомы хлора по противоположным сторонам; ахиральная; центр инверсии в середине межкольцевой связи
$3\pi/2$	9 часов	3 часа	Плоскости колец перпендикулярны; хиральный конформер II, зеркальное отражение I

При $\Phi = 0$ атомы хлора в орто-положениях непосредственно сближаются друг с другом. При $\Phi = \pi$ каждый атом хлора в орто-положении вместо этого сближается с атомом водорода в орто-положении. Поэтому прохождение через вторую компланарную конформацию связано с более низким стерическим барьером.

Запись SMILES для **D** задаёт связность; приведённые описания углов задают его конформации.

5.4 — Профили торсионной энергии C и D

Отложим энергию по вертикали, а Φ от 0 до 2π — по горизонтали, используя соглашения из 5.3.

Для **C** орто-положения незамещённого кольца эквивалентны. Его поворот на π приводит к эквивалентному расположению, поэтому

$$E_C(\Phi + \pi) = E_C(\Phi).$$

Компланарные расположения при 0, π , 2π характеризуются одинаковыми стерическими взаимодействиями и, следовательно, одинаковой высотой барьеров. Между последовательными барьерами, соответствующими компланарным конформациям, следует изобразить эквивалентные области более низкой энергии с некомпланарными кольцами.

Для **D** два компланарных расположения различаются:

- При 0 и 2π напротив атома хлора в орто-положении находится другой атом хлора в орто-положении: более высокий барьер.
- При π оба тесных контакта представляют собой контакты хлор–водород: более низкий барьер.
- Между этими компланарными расположениями находятся две зеркально связанные энергетические ямы, соответствующие некомпланарным конформациям.

Таким образом, качественный график, учитывающий стерические взаимодействия, имеет следующий вид:

Угол	0	Вблизи $\pi/2$	π	Вблизи $3\pi/2$	2π
C	Высокая энергия	Низкая энергия	Столь же высокая энергия	Столь же низкая энергия	Высокая энергия
D	Наибольшая энергия	Низкая энергия	Более низкий локальный максимум	Столь же низкая энергия	Наибольшая энергия

Для **D** симметрия относительно отражения требует

$$E_D(\Phi) = E_D(2\pi - \Phi).$$

Это качественные профили. Сопряжение благоприятствует компланарности, тогда как стерическое отталкивание благоприятствует повороту колец, поэтому углы, соответствующие минимумам, не обязательно в точности равны $\pi/2$ и $3\pi/2$; приведённые данные не позволяют определить численные значения энергии или тонкие детали кривых.

5.5 — Возрастание трудности рацемизации

Для этих аксиально хиральных бифенилов взаимопревращение энантиомеров требует вращения с прохождением через компланарное расположение. Поэтому следует сравнивать стерические затруднения при наиболее лёгком прохождении через компланарную конформацию.

- **G₂** с дополнительным атомом хлора в положении 4 сохраняет лишь два атома хлора в орто-положениях относительно межкольцевой связи. Добавленный атом хлора находится относительно далеко от этой связи.
- **G₁** с дополнительным атомом хлора в положении 3 также имеет два атома хлора в орто-положениях, но атом хлора в положении 3 создаёт пространственные затруднения для

соседнего атома хлора в положении 2. Этот **эффект подпираия** увеличивает стерические препятствия вращению.

- **G₃** с дополнительным атомом хлора в положении 6 имеет три атома хлора в орто-положениях. Теперь в одном кольце атомы хлора расположены по обе стороны межкольцевой связи. Поэтому прохождение через любую из двух компланарных конформаций сближает атом хлора в орто-положении одного кольца с атомом хлора в орто-положении другого.

Следовательно, ожидаемый порядок, обусловленный стерическими факторами, таков:



5.6 — Энантиомеры G₃

Сохраним общую нумерацию, использованную выше: кольцо без штрихов имеет атомы хлора в положениях 2, 5, 6, а кольцо со штрихами — в положениях 2', 5'.

Два аксиальных энантиомера **2,2',5,5',6-пентахлорбифенила** — равнозначное название **2,2',3,5',6-пентахлорбифенил** — имеют следующую запись связности в SMILES:

c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl.

Обычная запись SMILES здесь не различает фиксированные аксиальные конфигурации. Следующие описания вида вдоль оси связи задают конкретную пару энантиомеров.

Смотрим от C1 без штриха к C1' со штрихом. Зафиксируем переднее кольцо вертикально, с C2 в положении 12 часов и C6 в положении 6 часов. Его атом хлора при C5 находится со стороны C6.

Характеристика	Энантиомер I	Энантиомер II
Переднее кольцо	Зафиксировано, как описано выше	Та же фиксированная ориентация
C2' заднего кольца, несущий хлор	3 часа	9 часов
C6' заднего кольца, несущий водород	9 часов	3 часа
C5' заднего кольца, несущий хлор	Со стороны C6', слева	Со стороны C6', справа
Торсионный угол между плоскостями колец	$+\pi/2$	$-\pi/2$

Отражение в плоскости переднего кольца превращает I в II. Они представляют собой несовмещаемые зеркальные отражения: аксиальную пару R_a/S_a .

Хотя в обоих орто-положениях переднего кольца находятся атомы хлора, два пути обхода этого кольца различаются: путь через C6 проходит через атом хлора при C5, тогда как путь через C2 проходит через атом водорода при C3. В кольце со штрихами пути через C2' и C6' также неэквивалентны. Таким образом, эта схема замещения обеспечивает аксиальную хиральность.

5.7 — Разрушение

Подходящий химический метод — **контролируемое высокотемпературное сжигание в избытке кислорода** с достаточным временем пребывания для полного окисления и улавливанием образующегося хлороводорода.

Для любого из изомеров пентахлорбифенила:



Реагент — один из перечисленных выше пентахлорбифенилов; остальные молекулярные вещества — кислород $\text{O}=\text{O}$, диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и хлороводород ClH .

Уравнение сбалансировано по всем атомам: двенадцать атомов углерода образуют двенадцать молекул диоксида углерода, а пять атомов водорода и пять атомов хлора образуют пять молекул хлороводорода.

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

Задача 6: Производство серной кислоты и олеума

Серную кислоту получают путём каталитического окисления SO_2 до SO_3 , поглощения SO_3 концентрированной серной кислотой с образованием олеума (содержащего 20 % SO_3 по массе) и последующего разбавления до требуемой концентрации. Газ, выходящий из контактного аппарата, содержит азот, кислород, следовые количества SO_2 и 10 % (по объёму) SO_3 . Триоксид серы SO_3 превращают в серную кислоту (98 % по массе) и/или олеум.

6.1 Предполагая, что единственным получаемым продуктом является олеум, рассчитайте массу воды, необходимую для переработки 1000 m^3 газа, выходящего из контактного аппарата (273 K, 101.3 kPa).

6.2 Предполагая, что получают только 98 % серную кислоту, рассчитайте необходимую массу воды и массу получаемого при этом продукта.

6.3 В промышленности олеум и 98 % серную кислоту получают одновременно в массовом соотношении $x = m_1/m_2$, где m_1 обозначает массу олеума, а m_2 — массу 98 % серной кислоты. Найдите выражение $y = f(x)$, описывающее зависимость массы воды, расходуемой на переработку 1000 m^3 газа (обозначенной y), от значения x . Покажите, что результаты 6.1) и 6.2) хорошо согласуются с полученным математическим выражением.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** Необходимая масса воды: 61.5 kg.
- **6.2:** Необходимая масса воды: 89.3 kg; масса полученной 98 % серной кислоты: 446 kg.

- 6.3: При $x = m_1/m_2 \geq 0$,

$$y \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

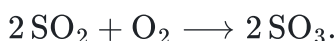
Получению только 98 % кислоты соответствует $x = 0$, что даёт $y = 89.3 \text{ kg}$.

Получению только олеума соответствует $x \rightarrow \infty$, что даёт $y \rightarrow 61.5 \text{ kg}$.

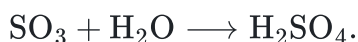
Решение

В реакциях участвуют диоксид серы ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), кислород ($\text{O}=\text{O}$), триоксид серы ($\text{O}=\text{S}(\text{=O})=\text{O}$), серная кислота ($\text{OS}(\text{=O})(\text{=O})\text{O}$) и вода (O).

При каталитическом окислении образуется триоксид серы:



Суммарная реакция, в которой расходуется вода при производстве кислоты, имеет вид



Используем молярные массы

$$M(\text{SO}_3) = 80.0, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0, \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \quad \text{kg kmol}^{-1}.$$

Составим баланс всего процесса, поэтому циркулирующая серная кислота сокращается во входном и выходном потоках. Указанный состав олеума означает, что при аналитическом представлении состава по массе на избыточный SO_3 приходится 20 %, а на H_2SO_4 — 80 %. Олеум и водный раствор серной кислоты являются смесями, поэтому для них не существует единой молекулярной записи SMILES.

6.1

Если считать газ идеальным, объёмная доля SO_3 равна его мольной доле. Используя

$$R = 8.314 \text{ kPa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

получаем количество имеющегося триоксида серы:

$$n(\text{SO}_3) = \frac{0.10 pV}{RT} = \frac{0.10(101.3)(1000)}{8.314(273)} = 4.4631 \text{ kmol}.$$

Таким образом, его масса, обозначенная S , равна

$$S = 4.4631(80.0) = 357.048 \text{ kg}.$$

Пусть y_1 — необходимая масса воды, а m_1 — масса полученного олеума. Вся добавленная вода вступает в реакцию, образуя $(98/18)y_1$ килограммов серной кислоты. Поскольку олеум содержит 80 % серной кислоты,

$$\frac{98}{18}y_1 = 0.80m_1.$$

Общий материальный баланс имеет вид

$$m_1 = S + y_1.$$

Объединяя эти уравнения, получаем

$$98y_1 = 14.4(S + y_1),$$

откуда

$$y_1 = \frac{14.4}{83.6} S = \frac{36}{209} (357.048) = 61.501 \text{ kg}.$$

Следовательно,

$$m_{\text{воды}} = 61.5 \text{ kg}.$$

6.2

Теперь весь триоксид серы вступает в реакцию с образованием серной кислоты. Масса образовавшейся чистой кислоты равна

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.4631(98.0) = 437.384 \text{ kg}.$$

Поскольку она составляет 98 % продукта,

$$m_2 = \frac{437.384}{0.98} = 446.310 \text{ kg}.$$

Необходимая масса воды складывается из двух составляющих: воды, вошедшей в состав серной кислоты, и воды, остающейся в 98 % растворе:

$$\begin{aligned} y_2 &= n(\text{SO}_3)M(\text{H}_2\text{O}) + 0.02m_2 \\ &= 4.4631(18.0) + 0.02(446.310) \\ &= 80.336 + 8.926 \\ &= 89.262 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$m_{\text{воды}} = 89.3 \text{ kg}, \quad m_{98 \% \text{ кислоты}} = 446 \text{ kg}.$$

6.3

При получении олеума массой m_1 поступающий триоксид серы обеспечивает как избыточный SO_3 массой $0.20m_1$, так и SO_3 , входящий в состав серной кислоты массой $0.80m_1$. Таким образом, его суммарная масса составляет

$$\left(0.20 + 0.80 \frac{80}{98}\right) m_1 = \frac{209}{245} m_1.$$

Для получения 98 % серной кислоты массой m_2 необходимая масса триоксида серы равна

$$0.98 \frac{80}{98} m_2 = \frac{4}{5} m_2.$$

Следовательно, баланс триоксида серы имеет вид

$$S = \frac{209}{245} m_1 + \frac{4}{5} m_2.$$

Из общего материального баланса получаем массу подаваемой воды:

$$y = m_1 + m_2 - S = \frac{36}{245} m_1 + \frac{1}{5} m_2.$$

Подставляя $m_1 = xm_2$, получаем

$$S = \left(\frac{209}{245}x + \frac{4}{5}\right) m_2, \quad y = \left(\frac{36}{245}x + \frac{1}{5}\right) m_2.$$

Исключая m_2 , находим

$$y = S \frac{36x + 49}{209x + 196} \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

Предельные случаи воспроизводят полученные ранее ответы:

- **Только 98 % серная кислота:** $m_1 = 0$, поэтому $x = 0$:

$$y(0) = S \frac{49}{196} = \frac{S}{4} = 89.3 \text{ kg}.$$

Масса продукта равна $m_2 = S + y = 446 \text{ kg}$, что согласуется с **6.2**.

- **Только олеум:** $m_2 \rightarrow 0$, поэтому $x \rightarrow \infty$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = S \frac{36}{209} = 61.5 \text{ kg},$$

что согласуется с **6.1**.

Решение проверено по официальному решению.