

IChO 1992

Теоретические задачи и решения · Питтсбург, США · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1992/

Задача 1: Диатомовые водоросли, киты и круговорот углерода

Диатомовые водоросли — микроскопические организмы, служащие обильным источником пищи в океанах и образующие углеводы из углекислого газа и воды посредством фотосинтеза:



1.1 В течение первых пяти лет жизни синие киты, питаясь крилем, прибавляют в массу по 75 кг в день. Каждый день кит должен потреблять массу криля, в десять раз превышающую эту прибавку. Для образования 1.0 кг криля необходимо потребление им 10.0 кг диатомовых водорослей. Предполагая, что прибавка массы в первые годы жизни кита обусловлена потреблением углеводов ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), рассчитайте объём CO_2 при стандартных условиях (0 °C, 101 кПа), который должен быть использован диатомовыми водорослями для образования углеводов, потребляемых синим китом за первые пять лет жизни.

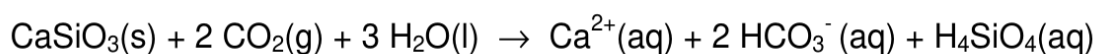
1.2 В одном литре морской воды содержится 0.23 см^3 растворённого CO_2 (при 24 °C и 101 кПа).

i) Если диатомовые водоросли способны полностью извлекать углекислый газ из перерабатываемой ими воды, какой объём воды они должны переработать для образования углеводов, необходимых синему киту в течение первых пяти лет жизни?

ii) Какая доля общего объёма океанов потребуется для обеспечения углекислым газом роста 1000 синих китов в течение первых пяти лет жизни? Объём океанов составляет $1.37 \times 10^{18} \text{ м}^3$.

1.3 Три процента массы взрослого кита массой $9.1 \times 10^4 \text{ кг}$ составляет азот. Когда синий кит массой $9.1 \times 10^4 \text{ кг}$ погибает, какая максимальная масса NH_4^+ может стать доступной другим морским организмам?

1.4 Восемнадцать процентов массы кита массой $9.1 \times 10^4 \text{ кг}$ составляет углерод. Углерод может возвращаться в атмосферу в виде CO_2 , а затем удаляться из неё при выветривании горных пород, содержащих силикат кальция.



Какова максимальная масса CaSiO_3 в граммах, которая может подвергнуться выветриванию под действием углекислого газа, образующегося при разложении 1000 синих китов — их предполагаемого числа, погибающего ежегодно?

Ответы

- **1.1:** $1.0 \times 10^7 \text{ m}^3$ углекислого газа при стандартных условиях, что эквивалентно $1.0 \times 10^{10} \text{ L}$.
- **1.2 i):** $4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3$ морской воды, что эквивалентно $4.9 \times 10^{13} \text{ L}$.
- **1.2 ii):** 3.5×10^{-5} объёма океанов, или приблизительно 0.0035%.
- **1.3:** $3.5 \times 10^3 \text{ kg}$ ионов аммония, NH_4^+ .
- **1.4:** $7.9 \times 10^{10} \text{ g}$ силиката кальция, CaSiO_3 .

Решение

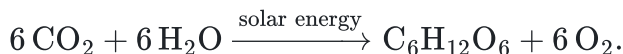
Примем продолжительность года равной 365 дням, пренебрегая дополнительными днями високосных лет. Используем уравнение состояния идеального газа с

$$R = 8.314 \text{ L kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

В промежуточных значениях сохраняем дополнительные цифры; окончательные результаты округляем приблизительно до двух значащих цифр.

1.1 — Углекислый газ, необходимый для фотосинтеза

Уравнение фотосинтеза с расставленными коэффициентами имеет вид



Вещества в этом уравнении — углекислый газ ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), вода (O), углевод класса гексоз, например глюкоза (SMILES, описывающий связность атомов открытой цепи: $\text{O}=\text{CC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$), и молекулярный кислород ($\text{O}=\text{O}$). Стереохимия углевода не задана и не влияет на этот расчёт.

Суточное потребление криля китом составляет

$$10(75 \text{ kg d}^{-1}) = 750 \text{ kg d}^{-1}.$$

Для образования этого количества криля требуется

$$750 \text{ kg d}^{-1} \times \frac{10.0 \text{ kg diatoms}}{1.0 \text{ kg krill}} = 7500 \text{ kg diatoms d}^{-1}.$$

Таким образом, при принятом в условии допущении об учёте массы в виде углеводов необходимая масса углеводов за пять лет равна

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (7500 \text{ kg d}^{-1})(5 \times 365 \text{ d}) = 1.36875 \times 10^7 \text{ kg}.$$

Используя $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g mol}^{-1}$ и учитывая, что на один моль углевода требуется шесть молей углекислого газа, получаем

$$n(\text{CO}_2) = 6 \left(\frac{1.36875 \times 10^{10} \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 4.5625 \times 10^8 \text{ mol}.$$

При $T = 273.15 \text{ K}$ и $P = 101 \text{ kPa}$

— —

$$\begin{aligned}
 V_0(\text{CO}_2) &= \frac{nRT}{P} \\
 &= \frac{(4.5625 \times 10^8)(8.314)(273.15)}{101} \text{ L} \\
 &= 1.02587 \times 10^{10} \text{ L}.
 \end{aligned}$$

Следовательно,

$$V_0(\text{CO}_2) \approx 1.0 \times 10^7 \text{ m}^3.$$

1.2 i) — Объём перерабатываемой морской воды

Содержание растворённого углекислого газа выражено как объём газа при 24 °C, поэтому необходимый объём углекислого газа сначала нужно пересчитать на эту температуру. При неизменном давлении

$$\frac{V_{24}}{V_0} = \frac{297.15}{273.15}.$$

Отсюда

$$V_{24} = (1.02587 \times 10^{10} \text{ L}) \frac{297.15}{273.15} = 1.11601 \times 10^{10} \text{ L} = 1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3.$$

Каждый литр морской воды даёт 0.23 cm³ углекислого газа при этих условиях. Поэтому при полном извлечении требуется

$$\begin{aligned}
 V_{\text{морская вода}} &= \frac{1.11601 \times 10^{13} \text{ cm}^3}{0.23 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} \\
 &= 4.85221 \times 10^{13} \text{ L} \\
 &= 4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3.
 \end{aligned}$$

Следовательно,

$$V_{\text{морская вода}} \approx 4.9 \times 10^{10} \text{ m}^3.$$

1.2 ii) — Доля объёма океанов для 1000 китов

Используя неокруглённый объём воды из пункта i), получаем

$$f = \frac{1000(4.85221 \times 10^{10} \text{ m}^3)}{1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3} = 3.54176 \times 10^{-5}.$$

Таким образом,

$$f \approx 3.5 \times 10^{-5},$$

что эквивалентно приблизительно 0.0035% объёма океанов.

1.3 — Максимальная масса ионов аммония

Ион аммония имеет формулу NH₄⁺, SMILES [NH4+].

В организме кита содержится

$$m(\text{N}) = 0.03(9.1 \times 10^4 \text{ kg}) = 2.73 \times 10^3 \text{ kg}$$

азота.

Максимум достигается, когда весь этот азот переходит в ионы аммония. Каждый ион аммония содержит один атом азота, поэтому

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{N}).$$

Используя $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$ и $M(\text{NH}_4^+) = 18 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$m(\text{NH}_4^+) = (2.73 \times 10^3 \text{ kg}) \frac{18}{14} = 3.510 \times 10^3 \text{ kg}.$$

Дополнительная масса обусловлена водородом, входящим в состав ионов аммония. Следовательно,

$$m_{\max}(\text{NH}_4^+) \approx 3.5 \times 10^3 \text{ kg}.$$

1.4 — Максимальная масса силиката кальция, подвергающегося выветриванию

Уравнение реакции выветривания с расставленными коэффициентами имеет вид



Продуктами реакции в водном растворе являются ионы кальция(II) ($[\text{Ca}+2]$), гидрокарбонат-ионы, или бикарбонат-ионы ($\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$), и ортокремниевая кислота ($\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O})\text{O}$). Формальная запись SMILES для формульной единицы силиката кальция — $[\text{Ca}+2].[O-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$; она отражает его состав, а не протяжённую кристаллическую решётку или координационную геометрию.

Масса углерода в 1000 китах составляет

$$\begin{aligned} m(\text{C}) &= 1000(9.1 \times 10^4 \text{ kg})(0.18) \\ &= 1.638 \times 10^7 \text{ kg} = 1.638 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

Для достижения максимума весь углерод, содержащийся в китах, должен превратиться в углекислый газ. Каждый моль углерода даёт один моль углекислого газа:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.638 \times 10^{10} \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 1.365 \times 10^9 \text{ mol}.$$

Согласно уравнению выветривания, на один моль силиката кальция расходуется два моля углекислого газа:

$$n(\text{CaSiO}_3) = \frac{1.365 \times 10^9}{2} = 6.825 \times 10^8 \text{ mol}.$$

При

$$M(\text{CaSiO}_3) = 40 + 28 + 3(16) = 116 \text{ g mol}^{-1},$$

максимальная масса, подвергающаяся выветриванию, равна

$$\begin{aligned} m(\text{CaSiO}_3) &= (6.825 \times 10^8 \text{ mol})(116 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 7.917 \times 10^{10} \text{ g}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$m_{\max}(\text{CaSiO}_3) \approx 7.9 \times 10^{10} \text{ g}.$$

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

Задача 2: Кислотный шахтный дренаж: окисление пирита

Многие ручьи отводят воду из районов добычи угля или металлических руд. Вода в этих ручьях стала кислой и содержит высокие концентрации растворённого железа и сульфатов вследствие контакта серосодержащих руд с атмосферой или с насыщенными кислородом водами. Наиболее распространённый серосодержащий минерал — пирит, FeS_2 , в котором степень окисления железа равна +2. При смешении богатых железом вод ручьёв с другими водами растворённое железо осаждается в виде гётита, $\text{FeO}(\text{OH})$, который покрывает дно ручья, тогда как вода остаётся кислой.

2.1 Изобразите электронно-точечную структуру, иллюстрирующую связь в ионе S_2^{2-} , показав все валентные электроны.

2.2 Напишите уравнение химической реакции с расставленными коэффициентами, показывающее, как образуются ионы водорода (H^+) при окислении пирита с образованием раствора, содержащего ионы железа(II) и сульфат-ионы.

2.3 Напишите уравнение реакции с расставленными коэффициентами, показывающее, сколько дополнительных молей ионов водорода образуется при окислении ионов железа(II) с образованием минерала гётита, $\text{FeO}(\text{OH})$.

2.4 Рассчитайте, сколько молей пирита потребовалось бы для доведения pH 1.0 dm^3 чистой воды до 3.0, если бы пирит полностью превращался в $\text{FeO}(\text{OH})$ и ионы H^+ . Пренебрегите образованием HSO_4^- .

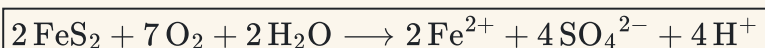
2.5 Концентрация железа в форме $\text{Fe}(\text{II})$ в ручье составляет 0.00835 M . В очень узком месте ручей впадает в большой пруд с расходом воды 20.0 л в минуту. Вода в этом ручье достаточно насыщена кислородом, так что 75 % $\text{Fe}(\text{II})$ окисляется до $\text{Fe}(\text{III})$. pH пруда достаточно высок (> 7), чтобы железо(III) немедленно осаждалось в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который при старении превращается в Fe_2O_3 . Какая масса Fe_2O_3 отложится на дне пруда за два года?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

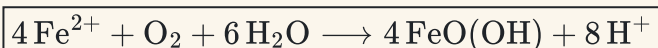
- 2.1** Дисульфид-ион, $[\text{S}-][\text{S}-]$, имеет одну одинарную связь между атомами серы и **по три неподелённые электронные пары на каждом атоме серы**. Формальный заряд каждого атома серы равен -1 ; всего имеется **14 валентных электронов**.

- 2.2**



При этом образуется **2 моль ионов водорода на моль пирита**.

- 2.3**



При этом образуется **дополнительно 2 моль ионов водорода на моль железа(II)**.

- 2.4

$$n(\text{FeS}_2) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- 2.5 Приблизительно

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}$$

или 11 t при округлении до двух значащих цифр.

Решение

Приведённые ниже названия и записи SMILES обозначают химические частицы и вещества, используемые далее. Для твёрдых веществ с протяжённой структурой записи SMILES с несвязанными фрагментами описывают **только ионные формульные единицы**; они не отражают кристаллические решётки или геометрию координационного окружения железа.

Частица или вещество	SMILES
Дисульфид-ион, S_2^{2-}	[S-][S-]
Молекулярный кислород, O_2	O=O
Вода, H_2O	O
Ион водорода (протон), H^+	[H+]
Ион железа(II), Fe^{2+}	[Fe+2]
Ион железа(III), Fe^{3+}	[Fe+3]
Сульфат-ион, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Гидроксид-ион, OH^-	[OH-]
Пирит, FeS_2	[Fe+2].[S-][S-]
Гётит, $\text{FeO}(\text{OH})$	[Fe+3].[O-2].[OH-]
Гидроксид железа(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
Оксид железа(III), Fe_2O_3	[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]

2.1

Каждый атом серы вносит шесть валентных электронов, а двойной отрицательный заряд добавляет ещё два:

$$N_{\text{valence}} = 2(6) + 2 = 14.$$

На одинарную связь расходуются два электрона. Оставшиеся двенадцать электронов образуют шесть неподелённых пар, по три на каждом атоме серы, обеспечивая обоим атомам завершённые октеты.

Формальный заряд каждого атома серы равен

$$\text{FC} = 6 - \left(6 + \frac{2}{2} \right) = -1.$$

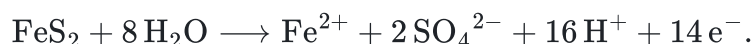
Чтобы изобразить электронно-точечную структуру, расположите рядом два символа серы с **одной общей парой точек между ними**. Разместите три неподелённые пары вокруг каждого атома серы: одну сверху, одну снизу и одну с внешней стороны. Заключите всю структуру в

квадратные скобки с обозначением заряда 2—. Запись SMILES отражает связь и заряды; неподелённые пары необходимо явно показать на рисунке.

2.2

Поскольку степень окисления железа в пирите равна +2, сумма степеней окисления двух атомов серы равна -2, поэтому степень окисления каждого атома серы равна -1. В сульфате степень окисления серы равна +6. Таким образом, каждый атом серы теряет семь электронов, а каждая формульная единица пирита отдаёт четырнадцать электронов. Степень окисления железа остаётся равной +2.

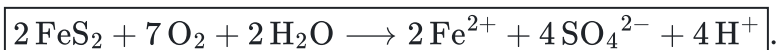
Полуреакция окисления имеет вид



Кислород восстанавливается согласно уравнению



Умножая первую полуреакцию на 2, а вторую на 7, затем складывая их и сокращая одинаковые члены, получаем



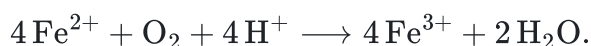
Следовательно,

$$\frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{FeS}_2)} = 2.$$

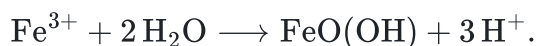
2.3

В гётите на каждый атом железа приходится один оксид-ион и один гидроксид-ион, поэтому степень окисления железа в нём равна +3.

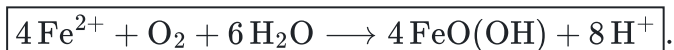
Окисление железа(II) кислородом описывается уравнением



При образовании гётита из железа(III) выделяются ионы водорода:



Умножая второе уравнение на 4 и складывая уравнения, получаем



При окислении расходуется один ион водорода на каждый ион железа, тогда как при образовании гётита выделяются три. Следовательно, в результате образуются **два дополнительных иона водорода на каждый ион железа**, или 2 mol на моль исходного пирита.

2.4

Объединяя реакции из 2.2 и 2.3, получаем суммарное уравнение превращения:



Таким образом, при полном превращении образуются **четыре моля ионов водорода на моль пирита**.

Используя приближение разбавленного раствора, получаем

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3}.$$

В 1.0 dm^3 требуемое количество вещества составляет

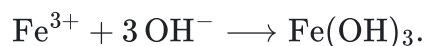
$$n(\text{H}^+) = (10^{-3.0} \text{ mol dm}^{-3})(1.0 \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

При этом pH автоионизация воды пренебрежимо мала, а протонированием сульфат-ионов пренебрегаем согласно условию. Поэтому

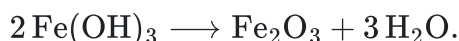
$$n(\text{FeS}_2) = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

2.5

Окисленное железо осаждается в виде гидроксида железа(III):



При старении осадка



Следовательно, из каждых двух молей осаждённого железа образуется один моль оксида железа(III).

Принимая продолжительность года равной 365 суткам, получаем время

$$t = 2(365)(24)(60) = 1\,051\,200 \text{ min}.$$

Количество вещества железа, поступающего в пруд, равно

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe, in}} &= (0.00835 \text{ mol L}^{-1})(20.0 \text{ L min}^{-1})(1\,051\,200 \text{ min}) \\ &= 175\,550.4 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Окисляется и осаждается только 75%, поэтому

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0.75}{2} n_{\text{Fe, in}} = 65\,831.4 \text{ mol}.$$

Используя стандартные молярные массы атомов, равные 55.85 g mol^{-1} для железа и 16.00 g mol^{-1} для кислорода, получаем

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= (65\,831.4 \text{ mol})(159.70 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1.051327 \times 10^7 \text{ g} \\ &\approx \boxed{1.05 \times 10^4 \text{ kg} = 10.5 \text{ t}}. \end{aligned}$$

Округление до двух значащих цифр, как в заданном значении 75%, даёт $1.1 \times 10^4 \text{ kg}$, или 11 t.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Кониферилловый спирт: строение и стереоизомеры его дибромида

Кониферилловый спирт имеет молекулярную формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Его выделяют из сосен. Кониферилловый спирт нерастворим в воде и водном растворе NaHCO_3 . Раствор Br_2 в CCl_4 обесцвечивается при добавлении к кониферилловому спирту с образованием **A** (

$C_{10}H_{12}O_3Br_2$). При восстановительном озолизе кониферилового спирта образуются ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и **В** ($C_2H_4O_2$). Конифериловый спирт реагирует с бензоилхлоридом (C_6H_5COCl) в присутствии основания с образованием **С** ($C_{24}H_{20}O_5$). Этот продукт быстро обесцвечивает водный раствор $KMnO_4$ и нерастворим в разбавленном растворе $NaOH$.

Конифериловый спирт реагирует с холодным HBr с образованием **Д** ($C_{10}H_{11}O_2Br$). Горячий HI превращает $ArOR$ в $ArOH$ и RI . Конифериловый спирт реагирует с избытком горячего HI с образованием **Е** ($C_9H_9O_2I$) и CH_3I . В водном растворе основания CH_3I реагирует с конифериловым спиртом с образованием **F** ($C_{11}H_{14}O_3$), который нерастворим в растворе сильного основания, но обесцвечивает раствор Br_2/CCl_4 .

3.1 Изобразите структурные формулы кониферилового спирта и соединений **A - F**.

3.2 Соединение **A** имеет несколько стереоизомеров. Изобразите структурную формулу соединения **A**. Отметьте каждый хиральный центр в соединении **A** звёздочкой (*). Для всех стереоизомеров изобразите проекции Фишера и обозначьте каждый хиральный центр соответствующим символом *R* или *S*, указывающим его абсолютную конфигурацию.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1.** Структуры приведены ниже. Геометрия двойной связи не указана, поскольку описанные эксперименты не позволяют её определить.

Соединение	Название	SMILES
Конифериловый спирт	3-(4-Гидрокси-3-метоксифенил)проп-2-ен-1-ол	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
A	2,3-Дибром-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропан-1-ол	<chem>OCC(Br)C(Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
B	2-Гидроксиэтаналь, также называемый гликолевым альдегидом	<chem>O=CCO</chem>
C	Дибензоат кониферилового спирта: 3-[4-(бензоилокси)-3-метоксифенил]проп-2-ен-1-илбензоат	<chem>O=C(OCC=Cc1cc(OC)c(OC(=O)c2ccccc2)cc1)c1ccccc1</chem>
D	4-(3-Бромпроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенол	<chem>BrCC=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
E	4-(3-Иодпроп-1-ен-1-ил)бензол-1,2-диол	<chem>ICC=Cc1cc(O)c(O)cc1</chem>
F	3-(3,4-Диметоксифенил)проп-2-	<chem>OCC=Cc1cc(OC)c(OC)cc1</chem>

Соединение	Название	SMILES
	ен-1-ол	

- **3.2.** Пронумеруем боковую цепь со стороны спиртовой группы: C1 — атом углерода гидроксиметильной группы, C2 — средний атом углерода, а C3 связан с ароматическим кольцом. **C2 и C3 — два хиральных центра. Существуют четыре стереоизомера; мезо-форма отсутствует.**

Следующая таблица однозначно задаёт их проекции Фишера. Расположите **4-гидрокси-3-метоксифенильную группу вверху**, затем **C3**, затем **C2** и, наконец, **CH₂OH** внизу. Горизонтальные связи направлены к наблюдателю; вертикальные — от наблюдателя.

Сtereoизомер A	C3: слева / справа	C2: слева / справа	Изомерический SMILES
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	Br / H	H / Br	<chem>OC[C@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	H / Br	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	H / Br	H / Br	<chem>OC[C@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	Br / H	Br / H	<chem>OC[C@H](Br)[C@@H](Br)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>

Решение

3.1. Установление строения кониферилового спирта и A–F

Степень ненасыщенности кониферилового спирта равна

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 12}{2} = 5.$$

Бензольное кольцо соответствует четырём единицам ненасыщенности, поэтому остаётся ещё одна двойная связь.

Ванилин — это **4-гидрокси-3-метоксибензальдегид**, O=Cc1cc(OC)c(O)cc1. Его образование при восстановительном озоноллизе устанавливает наличие ароматического фрагмента с гидроксильной и метоксильной группами в положениях 4 и 3 относительно боковой цепи. Следовательно, исходная боковая цепь содержит фрагмент **Ar–CH=**, где **Ar** обозначает 4-гидрокси-3-метоксифенильную группу.

Бензоилирование даёт ещё одно существенное ограничение. При замещении атома водорода в **O–H** бензоильной группой суммарный состав увеличивается на **C₇H₄O**. Наблюдаемое изменение формулы составляет

$$\Delta = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 = 2 \times \text{C}_7\text{H}_4\text{O}.$$

Таким образом, **бензоилируются две гидроксильные группы**. Одна из них — фенольный гидроксил, наличие которого установлено по образованию ванилина; другая должна быть спиртовым гидроксидом. Вместе с двухуглеродным фрагментом, образующимся при озоноллизе, это позволяет установить структуру исходного соединения:



Нерастворимость в растворе гидрокарбоната согласуется с наличием фенольной группы, кислотность которой недостаточна для обычной реакции карбоновых кислот с гидрокарбонатом.

Образование А: присоединение брома.

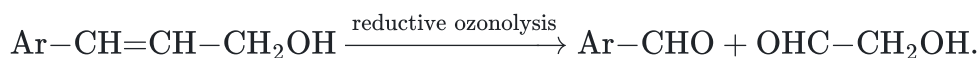
Бром присоединяется по двойной связи боковой цепи:



При этом образуется **A** с сохранением всех двенадцати атомов водорода и присоединением двух атомов брома, что в точности соответствует формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$.

Образование В: восстановительный озонлиз.

При расщеплении двойной связи из фрагмента со стороны ароматического кольца образуется ванилин, а из фрагмента со стороны спиртовой группы — гликолевый альдегид:



Чтобы записать суммарное уравнение с явно расставленными коэффициентами, в качестве реагента для восстановительной обработки можно выбрать диметилсульфид, $\text{CS}(\text{C})$; продуктом его окисления является диметилсульфоксид, $\text{CS}(\text{C})=\text{O}$:



Следовательно, второй органический продукт — **B**, гликолевый альдегид, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Образование С: бензоилирование обеих гидроксильных групп.

Как фенольная, так и первичная спиртовая гидроксильная группа образуют сложные эфиры бензойной кислоты. Если в качестве основания указать гидроксид натрия, уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



В **C** заместитель —OH в кольце превращается в —OCOC₆H₅, а концевая группа боковой цепи —CH₂OH — в —CH₂OCOC₆H₅. Метоксильная группа и двойная связь сохраняются.

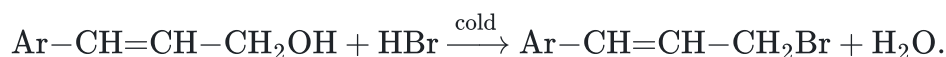
Отсутствие свободного фенольного гидроксила объясняет нерастворимость в разбавленном растворе гидроксида натрия. Сохранение двойной связи объясняет быстрое обесцвечивание перманганата. В обычных мягких условиях проведения пробы в щелочной среде типичную реакцию можно представить следующим уравнением с расставленными коэффициентами:



Здесь органический продукт — **2,3-дигидрокси-3-[4-(бензоилокси)-3-метоксифенил]пропилбензоат**, $\text{O}=\text{C}(\text{OCC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{c1cc}(\text{OC})\text{c}(\text{OC}(=\text{O})\text{c2ccccc2})\text{cc1})\text{c1ccccc1}$. В условии сообщается только о наблюдаемом обесцвечивании, поэтому для установления строения **C** не требуется указывать конкретный выделенный продукт окисления.

Образование D: замещение спиртового гидроксила бромом.

Изменение формулы соответствует отщеплению OH и введению Br:



Таким образом, **D** — аллильный бромид. При простом присоединении бромоводорода по двойной связи сохранились бы все три атома кислорода, что не соответствовало бы указанной формуле.

Образование E: расщепление простой эфирной связи и замещение спиртового гидроксила.

Избыток горячего иодоводорода вызывает два превращения:

1. Метоксильная группа при ароматическом кольце превращается в гидроксильную с выделением **иодметана (метилюдида)**, CI .
2. Спиртовой гидроксил боковой цепи замещается иодом.

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Следовательно, **E** содержит соседние фенольные гидроксильные группы и боковую цепь $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$. Его формула требует сохранения двойной связи.

Образование F: метилирование фенольного гидроксила.

В водном растворе основания преимущественно депротонируется и метилируется фенольный гидроксил. Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Поэтому продукт **F** содержит две метоксильные группы при ароматическом кольце и сохраняет первичную спиртовую группу. Из-за отсутствия свободного фенольного гидроксила он не приобретает обычной растворимости в водном растворе сильного основания, обусловленной образованием фенолята.

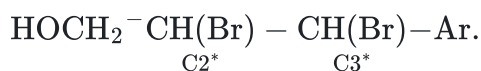
Сохранившаяся двойная связь реагирует с бромом:



Продукт присоединения — **2,3-дибром-3-(3,4-диметоксифенил)пропан-1-ол**, $\text{OCC}(\text{Br})\text{C}(\text{Br})\text{c1cc}(\text{OC})\text{c}(\text{OC})\text{cc1}$.

3.2. Хиральные центры, проекции Фишера и абсолютные конфигурации

Атомы углерода в **A**, отмеченные звёздочками:



У каждого из них четыре разных заместителя. Атом углерода гидроксиметильной группы не является хиральным, поскольку связан с двумя атомами водорода.

Старшинство заместителей по правилам Кана—Ингольда—Прелога:

- При **C2**:



Два углеродных лиганда различаются по атомам, связанным с ними на следующем уровне: $(\text{Br}, \text{C}, \text{H})$ имеет более высокий приоритет, чем $(\text{O}, \text{H}, \text{H})$.

- При **C3**:



У атома углерода боковой цепи в следующей сфере сравнения имеется бром, поэтому он имеет более высокий приоритет, чем ароматический атом углерода.

Это старшинство заместителей даёт проекции Фишера, указанные в таблице раздела «Ответы». В каждой приведённой проекции водород расположен на горизонтальной связи и направлен к наблюдателю, поэтому видимое направление последовательности $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ — по часовой стрелке или против неё — необходимо обратить.

Существуют

$$2^2 = \boxed{4}$$

конфигурационных стереоизомера. Различие ароматического и гидроксиметильного концов молекулы исключает наличие внутреннего элемента симметрии, который мог бы обусловить существование мезо-формы. Энантиомерные пары:



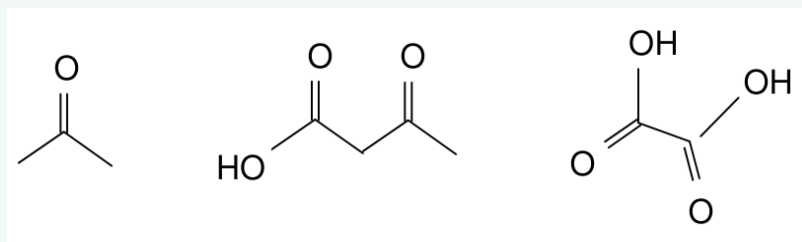
Представители разных пар являются диастереомерами. Анти-присоединение брома к одному геометрическому изомеру алкена обычно даёт одну энантиомерную пару; в задаче требуется указать **все** стереоизомеры дибромида.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Гераниол из розового масла

Розовое масло — это эфирное масло, получаемое перегонкой растительного сырья из роз с водяным паром. Оно содержит ряд терпенов, одним из которых является гераниол, $C_{10}H_{18}O$ (**A**). При окислении гераниола может образоваться либо альдегид с десятью атомами углерода, либо карбоновая кислота с десятью атомами углерода. При реакции с двумя молями брома образуется тетрабромпроизводное ($C_{10}H_{18}OBr_4$) (**B**). Гераниол реагирует с HBr с образованием двух бромпроизводных состава $C_{10}H_{17}Br$.

При окислении гераниола в жёстких условиях образуются три продукта:



4.1 Приведите структурную формулу гераниола **A**.

4.2 Приведите структурную формулу соединения **B**.

4.3 Приведите структурные формулы двух бромпроизводных состава $C_{10}H_{17}Br$.

4.4 Укажите, какое из двух бромпроизводных образуется в большей доле.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Ниже приведены предполагаемые ответы для гераниола. В изображении среднего продукта окисления имеется несоответствие числа атомов углерода, которое объясняется ниже.

- **4.1 Гераниол**, (2*E*)-3,7-диметилокта-2,6-диен-1-ол:
 $\text{OC/C=C(C)/CCC=C(C)C}$
 $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
- **4.2 В**, 2,3,6,7-тетрабром-3,7-диметилоктан-1-ол:
 $\text{OCC(Br)C(Br)(C)CCC(Br)C(Br)(C)C}$
Эта последовательность соединения атомов соответствует смеси стереоизомеров.
 $\text{HOCH}_2-\text{CHBr}-\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$
- **4.3** Два структурно-изомерных продукта замещения:
- **Геранилбромид**, (2*E*)-1-бром-3,7-диметилокта-2,6-диен:
 $\text{BrC/C=C(C)/CCC=C(C)C}$
- **Линалилбромид**, рацемический 3-бром-3,7-диметилокта-1,6-диен:
 $\text{C=CC(Br)(C)CCC=C(C)C}$
- **4.4 Линалилбромид** — ожидаемый основной продукт в рамках предполагаемой в задаче модели аллильного карбокатиона.

Решение

4.1 — Установление строения гераниола

Степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2.$$

Присоединение двух эквивалентов брома указывает на наличие двух двойных связей углерод–углерод, на которые приходятся обе единицы ненасыщенности.

Окисление до альдегида или карбоновой кислоты с сохранением всех десяти атомов углерода указывает на **первичный спирт**, $-\text{CH}_2\text{OH}$.

В напечатанной схеме окислительного расщепления имеется ошибка:

Положение на рисунке	Фактически изображённый продукт	SMILES	Число атомов углерода
Слева	Пропан-2-он, ацетон	CC(=O)C	3
Посередине	3-Оксобутановая кислота, ацетоуксусная кислота	CC(=O)CC(=O)O	4
Справа	Этандиовая кислота, щавелевая кислота	O=C(O)C(=O)O	2

Эти фрагменты содержат $3 + 4 + 2 = 9$ атомов углерода. При обычном окислительном расщеплении гераниола, содержащего десять атомов углерода, средним продуктом должна быть **4-оксопентановая кислота, левулиновая кислота**, CC(=O)CCC(=O)O . Её структура содержит

дополнительную группу CH_2 .

С учётом этой явно указанной поправки по фрагментам можно восстановить строение молекулы:

- **Ацетон** указывает на концевой алкеновый фрагмент вида $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: атом углерода двойной связи, не связанный с водородом, даёт кетон.
- **Щавелевая кислота** указывает на концевой фрагмент со спиртовой группой $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{}$. Первичная спиртовая группа превращается в одну карбоксильную группу, а при окислительном расщеплении по атому углерода двойной связи, несущему водород, образуется другая.
- **Левулиновая кислота**, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, указывает на промежуточный фрагмент $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$.

Соединяя эти фрагменты, получаем

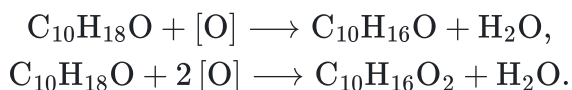


Название **гераниол** определяет *E*-конфигурацию двойной связи $\text{C}2=\text{C}3$. Таким образом, группа CH_2OH и продолжающаяся углеродная цепь находятся по разные стороны этой двойной связи. Связь $\text{C}6=\text{C}7$ не имеет *E/Z*-конфигурации, поскольку $\text{C}7$ несёт две одинаковые метильные группы.

Продукты окисления в мягких условиях:

- **Гераниаль**, (*2E*)-3,7-диметилокта-2,6-диеналь:
 $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$
- **Гераниевая кислота**, (*2E*)-3,7-диметилокта-2,6-диеновая кислота:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$

Обозначая через $[\text{O}]$ один эквивалент атомарного кислорода, предоставляемый неуказанным окислителем, получаем уравнения с расставленными коэффициентами:



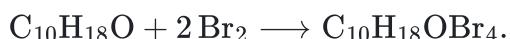
Здесь SMILES воды — O .

Уравнение окисления в жёстких условиях с расставленными коэффициентами, **с исправленным средним продуктом**, имеет вид

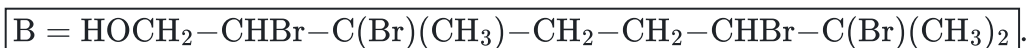


4.2 — Образование тетрабромпроизводного

Бром, BrBr , присоединяется по каждой двойной связи, причём к каждому из атомов углерода, ранее образовывавших двойную связь, присоединяется один атом брома:

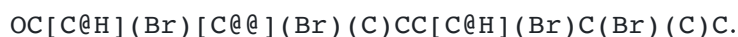


Следовательно,



Обычное электрофильное бромирование протекает через образование бромониевых ионов с последующей атакой бромид-иона, $[\text{Br}^-]$, с противоположной стороны. Поэтому происходит **анти-присоединение**.

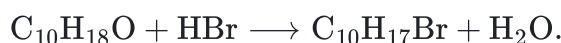
Продукт имеет стереогенные центры при C2, C3 и C6; C7 не является стереогенным центром, поскольку несёт две метильные группы. Один из допустимых стереоизомеров **В** представлен записью



Его зеркальное отражение и соответствующие эпимеры по C6 дают четыре возможных стереоизомера, образующих две пары энантиомеров. Их относительные доли в задаче не указаны.

4.3 — Образование двух бромпроизводных

Формула продукта указывает на замещение гидроксильной группы бромом с отщеплением воды. Для каждого из двух структурно-изомерных продуктов суммарное уравнение реакции с бромоводородом, $[\text{H}]\text{Br}$, с расставленными коэффициентами имеет вид



Протонирование даёт **протонированный гераниол**,
 $[\text{OH}_2^+]\text{C}/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}.$

Затем электронная пара связи C–O уходит вместе с водой, в результате чего образуется аллильный карбокатион. Его две резонансные структуры представлены следующим образом:

- **Резонансная структура геранильного катиона**, с зарядом на C1:
 $[\text{CH}_2^+]/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$
- **Резонансная структура линалильного катиона**, с зарядом на C3:
 $\text{C}=\text{C}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}=\text{C}(\text{C})\text{C}$

Это два способа изображения одного и того же делокализованного иона. Смещение π -электронной пары связи $\text{C}_2=\text{C}_3$ к C1 приводит к образованию связи $\text{C}_1=\text{C}_2$ и переносу положительного заряда на C3.

Неподелённая электронная пара бромид-иона может атаковать любой из двух концов этой аллильной системы:

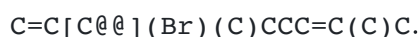
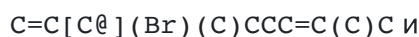
1. **Атака по C1** даёт **геранилбромид**:



2. **Атака по C3** даёт **линалилбромид**, причём первая двойная связь смещается в положение $\text{C}_1=\text{C}_2$:



Атака по плоскому центру C3 может происходить с любой стороны. Поэтому в ахиральной среде линалилбромид образуется в виде рацемата; SMILES двух его энантиомеров:



4.4 — Основное бромпроизводное

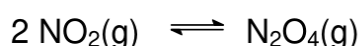
В резонансной структуре с положительным зарядом на C3 заряд находится на **третичном** атоме углерода; в структуре с зарядом на C1 — на **первичном** атоме углерода. Структура с третичным карбокатионным центром лучше стабилизирована окружающими алкильными группами.

Таким образом, предполагаемое качественное рассуждение предсказывает преимущественное присоединение бромид-иона к С3 с образованием **линалилбромида в качестве основного продукта**. Из предоставленной информации нельзя получить численное соотношение продуктов.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Равновесие и кинетика в системе диоксид азота — тетраоксид диазота

Диоксид азота NO_2 — один из оксидов азота, присутствующих в нашей атмосфере. Он может димеризоваться с образованием $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$:

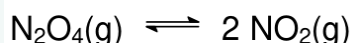


5.1 С помощью схемы покажите связи в $\text{NO}_2(\text{g})$, при необходимости используя представление о резонансе. Диоксид азота NO_2 парамагнитен.

5.2 С помощью схем химических связей покажите, как две молекулы $\text{NO}_2(\text{g})$ соединяются с образованием молекулы $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, которая не является парамагнитной.

5.3 При 298 К величина ΔG° образования $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ составляет 98.28 кДж, а для $\text{NO}_2(\text{g})$ — 51.84 кДж. Исходя из одного моля $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ при 1.0 атм и 298 К, рассчитайте, какая его доля разложится, если общее давление поддерживается постоянным и равным 1.0 атм, а температура — равной 298 К.

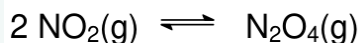
5.4 Если ΔH° реакции



составляет 58.03 кДж, при какой температуре доля разложившегося N_2O_4 будет вдвое больше рассчитанной в пункте 5.3?

5.5 Диссоциация $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ с образованием $\text{NO}_2(\text{g})$ представляет собой процесс первого порядка с константой скорости $5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ при 298 К. Сколько секунд потребуется для разложения 20 % исходного N_2O_4 , если начальная концентрация составляет 0.10 М?

5.6 Ассоциация $\text{NO}_2(\text{g})$ с образованием $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ представляет собой процесс второго порядка с константой скорости $9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при 298 К. Рассчитайте концентрационную константу равновесия K_c при 298 К для реакции



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1** Диоксид азота, $[\text{O}-][\text{N}^+]=\text{O}$, представляет собой радикал углового строения с одним неспаренным электроном. Две эквивалентные резонансные структуры обуславливают эквивалентность связей $\text{N}-\text{O}$ с формальным средним порядком связи 1.5.
- **5.2** Тетраоксид диазота, $[\text{O}-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}-]$, образует одинарную связь $\text{N}-\text{N}$ за счёт спаривания неспаренных электронов двух радикалов. Все электроны спарены, поэтому он диамагнитен.
- **5.3** Доля разложившегося вещества составляет 0.166 , то есть приблизительно 16.6% .
- **5.4** $T \approx 318 \text{ K}$ при давлении, поддерживаемом равным 1.0 atm .
- **5.5** $t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s}$, при использовании кинетического закона диссоциации первого порядка и пренебрежении обратной ассоциацией.
- **5.6** $K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ с точностью до двух значащих цифр; расчётное значение составляет $184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Решение

5.1

Диоксид азота имеет

$$5 + 2(6) = 17$$

валентных электронов. Нечётное число электронов означает наличие неспаренного электрона, что объясняет его парамагнетизм.

Две основные резонансные структуры Льюиса имеют вид



Чтобы точно изобразить их:

- Нарисуйте угловой остов $\text{O}-\text{N}-\text{O}$.
- В первой структуре изобразите одну двойную связь $\text{N}=\text{O}$ и одну одинарную связь $\text{N}-\text{O}^-$. Укажите у атома азота положительный формальный заряд и одну точку, обозначающую неспаренный электрон.
- У атома кислорода, связанного двойной связью, изобразите две неподелённые электронные пары, а у атома кислорода, связанного одинарной связью, — три.
- Во второй структуре поменяйте местами одинарную и двойную связи и соответствующие формальные заряды атомов кислорода.

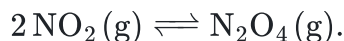
Реальная молекула представляет собой резонансный гибрид: две её связи $\text{N}-\text{O}$ эквивалентны, а формальный средний порядок связи равен

$$\frac{2 + 1}{2} = 1.5.$$

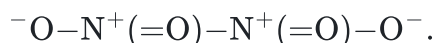
Запись SMILES [O-][N+]=O представляет одну из структур с разделением зарядов. Она не отражает угловую геометрию или делокализованное вследствие резонанса распределение электронов.

5.2

Уравнение реакции димеризации с расставленными коэффициентами имеет вид



Каждый радикал предоставляет свой неспаренный электрон для образования новой двухэлектронной сигма-связи N—N. Одна из структур Льюиса продукта имеет вид



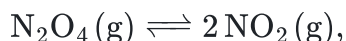
Для построения схемы связей изобразите центральную одинарную связь N—N. Присоедините к каждому атому азота два атома кислорода: один двойной связью, другой — одинарной. Каждый атом азота имеет формальный заряд +1, а каждый атом кислорода, связанный одинарной связью, — формальный заряд −1. Теперь каждый атом азота имеет октет электронов.

Перестановка одинарной и двойной связей N—O в каждой из двух групп даёт в общей сложности четыре резонансные структуры. Все электроны спарены, что делает продукт диамагнитным.

Тетраоксид диазота имеет плоскую равновесную структуру с приблизительно тригонально-плоской координацией вокруг каждого атома азота. Его запись SMILES, [O-][N+](=O)[N+](=O)[O-], не задаёт эту конформацию.

5.3

Для диссоциации



стандартная энергия Гиббса реакции равна

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= 2\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) \\ &= 2(51.84) - 98.28 \\ &= 5.40 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Используя $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5400}{8.314(298)}\right) = 0.11309.$$

Пусть α — доля исходного моля вещества, которая диссоциирует. При равновесии

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - \alpha) \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 2\alpha \text{ mol},$$

поэтому

$$n_{\text{tot}} = (1 + \alpha) \text{ mol}.$$

При общем давлении P

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P.$$

Принимая стандартное давление равным $p^\circ = 1 \text{ atm}$, получаем

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\circ)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{p^\circ}.$$

Здесь $P/p^\circ = 1$, следовательно,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}} = \sqrt{\frac{0.11309}{4.11309}} = 0.16582.$$

Таким образом,

$$\alpha \approx 0.166, \quad 16.6\% \text{ разложилось.}$$

5.4

Предположим, что общее давление остаётся равным 1.0 atm, а $\Delta_r H^\circ$ постоянна в рассматриваемом интервале температур.

Требуемая степень диссоциации равна

$$\alpha_2 = 2\alpha_1 = 0.33164.$$

Следовательно, требуемая константа равновесия равна

$$K_{p,2} = \frac{4\alpha_2^2}{1 - \alpha_2^2} = \frac{4(0.33164)^2}{1 - (0.33164)^2} = 0.49429.$$

Уравнение Вант-Гоффа в интегральной форме даёт

$$\ln \left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Подстановка значений даёт

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298} - \frac{8.314}{58030} \ln \left(\frac{0.49429}{0.11309} \right),$$

откуда

$$T_2 = 318.03 \text{ K} \approx 318 \text{ K.}$$

Повышение температуры согласуется с эндотермическим характером диссоциации.

5.5

Для указанного в условии расчёта диссоциации первого порядка

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k_d[\text{N}_2\text{O}_4],$$

интегральная форма этого уравнения имеет вид

$$\ln \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}{[\text{N}_2\text{O}_4]_t} \right) = k_d t.$$

После разложения 20% вещества

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_t = 0.80(0.10) = 0.080 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$t = \frac{\ln(0.10/0.080)}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} = 4.2103 \times 10^{-6} \text{ s}.$$

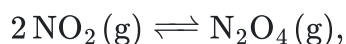
Следовательно,

$$t = 4.2 \times 10^{-6} \text{ s} = 4.2 \mu\text{s}.$$

Начальная концентрация сокращается, поскольку время достижения заданной степени превращения в процессе первого порядка зависит только от k_d .

5.6

Для ассоциации



используем скорости реакций

$$r_a = k_a[\text{NO}_2]^2, \quad r_d = k_d[\text{N}_2\text{O}_4].$$

При равновесии скорости образования и диссоциации димера равны:

$$k_a[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 = k_d[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2} \\ &= \frac{k_a}{k_d} \\ &= \frac{9.8 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}} \\ &= 184.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, с точностью до двух значащих цифр

$$K_c \approx 1.8 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Дополнительный множитель два отсутствует: r_a характеризует скорость образования димера. Соответствующая скорость расходования мономера равна $2r_a$.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Диоксид углерода в атмосфере и в воде

Концентрация диоксида углерода в атмосфере существенно возросла в течение этого столетия и, согласно прогнозам, будет продолжать расти. Ожидается, что в 2020 году $[\text{CO}_2]$ составит около 440 ppm ($440 \times 10^{-6} \text{ atm}$).

6.1 Рассчитайте концентрацию (в mol dm^{-3}) CO_2 , растворённого в дистиллированной воде, находящейся в равновесии с атмосферой в 2020 году.

6.2 Рассчитайте значение pH раствора из пункта 6.1.

6.3 Рассчитайте энтальпию реакции между $\text{CO}_2(\text{aq})$ и H_2O .

6.4 Если повысить температуру равновесного раствора CO_2 , поддерживая постоянной концентрацию растворённого диоксида углерода, pH раствора может измениться. Предскажите, повысится или понизится pH .

Данные:

Константа закона Генри для CO_2 при 298 К: $0.0343 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

Термодинамические величины в кДж/моль при 298 К:

	$\Delta_f G^0$	$\Delta_f H^0$
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-386.2	-412.9
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.2	-285.8
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-587.1	-691.2
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.00	0.00

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

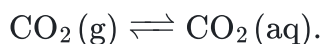
- 6.1: $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ при 298 К.
- 6.2: $\text{pH} = 5.59$.
- 6.3: $\Delta_r H^\circ = +7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ для $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$; реакция эндотермическая.
- 6.4: pH понижается.

Решение

Рассматриваемые химические частицы — диоксид углерода, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; вода, H_2O , O ; гидрокарбонат-ион (бикарбонат-ион), HCO_3^- , $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$; и ион водорода, H^+ , $[\text{H}^+]$. В воде ион водорода сольватирован; его гидратация не отражена в записи $[\text{H}^+]$.

6.1

Равновесие растворения имеет вид



По закону Генри

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = k_H p_{\text{CO}_2}.$$

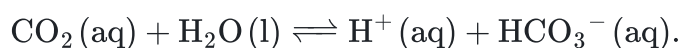
Для этого уравнения приведённое числовое значение константы интерпретируется как $k_H = 0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$. Таким образом,

$$\begin{aligned} &= (0.0343 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1})(440 \times 10^{-6} \text{ atm}) \\ &= 1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{1.51 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

Это концентрация растворённого диоксида углерода в молекулярной форме. Равновесие с атмосферой поддерживает эту концентрацию, тогда как часть растворённого диоксида углерода реагирует с водой.

6.2

Приведённые термодинамические данные описывают суммарную реакцию кислотной диссоциации:



Стандартное изменение энергии Гиббса этой реакции равно

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \sum \Delta_f G^\circ(\text{продукты}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{реагенты}) \\ &= [0.00 + (-587.1)] - [(-386.2) + (-237.2)] \\ &= +36.3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Используя $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, где $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$K = \exp\left(-\frac{36.3 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 4.33 \times 10^{-7}.$$

Принимая активность воды равной единице и считая раствор идеальным, получаем

$$K \simeq \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Пренебрегая автоионизацией воды и дальнейшей диссоциацией гидрокарбонат-иона, из условия электронейтральности получаем

$$[\text{H}^+] \simeq [\text{HCO}_3^-] = x.$$

Следовательно,

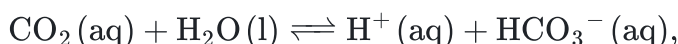
$$\begin{aligned}x &= \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ} \\ &= \sqrt{(4.33 \times 10^{-7})(1.5092 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(1 \text{ mol dm}^{-3})} \\ &= 2.56 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Отсюда

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = 5.59}.$$

6.3

Для той же реакции с расставленными стехиометрическими коэффициентами,



по закону Гесса получаем

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum \Delta_f H^\circ(\text{продукты}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{реагенты}) \\ &= [0.00 + (-691.2)] - [(-412.9) + (-285.8)] \\ &= \boxed{+7.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Таким образом, образование ионов водорода и гидрокарбонат-ионов из растворённого диоксида углерода и воды является **эндотермическим** процессом.

6.4

Уравнение Вант-Гоффа даёт

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0.$$

Таким образом, повышение температуры увеличивает константу равновесия эндотермической реакции. Поскольку концентрация растворённого диоксида углерода поддерживается постоянной,

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K[\text{CO}_2]c^\circ}$$

возрастает с увеличением K . Следовательно, **pH понижается**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Определение хлоридов в воде Чесапикского залива

Когда после обильных весенних дождей впадающие в Чесапикский залив пресноводные реки разливаются, увеличение количества пресной воды в заливе приводит к снижению солёности в местах обитания устриц. Минимальная концентрация хлорид-ионов, необходимая для нормального роста устриц в устричных банках, составляет 8 ppm (8 mg dm^{-3}).

После недели обильных дождей проводят следующий анализ воды из залива. К пробе воды из залива объёмом 50.00 cm^3 добавляют несколько капель раствора K_2CrO_4 . Затем пробу титруют, затрачивая 16.16 cm^3 0.00164 M раствора AgNO_3 . После добавления раствора AgNO_3 к пробе образуется яркий красно-оранжевый осадок.

7.1 Какова молярная концентрация хлоридов в пробе?

7.2 Содержит ли вода достаточно хлоридов для нормального роста устриц? Приведите расчёт.

7.3 Напишите уравнение реакции определяемого вещества с титрантом и расставьте коэффициенты.

7.4 Напишите сокращённое ионное уравнение реакции, вызывающей изменение окраски в конечной точке титрования, и расставьте коэффициенты. Какое соединение обуславливает кирпично-красную окраску?

7.5 Концентрация хромат-ионов в конечной точке титрования составляет 0.020 M . Рассчитайте концентрацию хлорид-ионов в растворе в момент образования красного осадка.

7.6 Для наиболее эффективного проведения этого титрования титруемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным. Напишите уравнение конкурирующей реакции, которая протекала бы в кислой среде и влияла бы на наблюдаемую конечную точку этого титрования, и расставьте коэффициенты.

Обычно, если исходная проба имеет кислую реакцию, для регулирования pH к титруемому раствору добавляют буфер. Предположим, что pH пробы воды из залива составлял 5.10, то есть проба была слишком кислой для точного проведения анализа.

7.7 Выберите из списка буфер, который позволит установить и поддерживать pH 7.20 в водной среде. Приведите расчёты, обосновывающие ваш выбор.

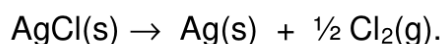
	Буферные системы	K_a слабой кислоты
1.	0.10 M молочная кислота / 0.10 M лактат натрия	1.4×10^{-4}
2.	0.10 M уксусная кислота / 0.10 M ацетат натрия	1.8×10^{-5}

	Буферные системы	K_a слабой кислоты
3.	0.10 М дигидрофосфат натрия / / 0.10 М гидрофосфат натрия	6.2×10^{-8}
4.	0.10 М хлорид аммония / 0.10 М аммиак	5.6×10^{-10}

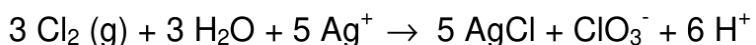
7.8 Используя выбранную буферную систему, рассчитайте массы (в г) слабой кислоты и сопряжённого основания, которые необходимо растворить в дистиллированной воде для приготовления 500 cm^3 запасного буферного раствора с pH 7.2.

7.9 Концентрацию хлоридов в другой пробе воды из залива объёмом 50.00 cm^3 определили методом Фольгарда. В этом методе к пробе добавляют избыток AgNO_3 . Избыток Ag^+ титруют стандартизованным раствором KSCN , при этом образуется осадок AgSCN . О достижении конечной точки свидетельствует образование красновато-коричневого комплекса FeSCN^{2+} , который возникает после полного расходования Ag^+ . Если на титрование избытка Ag^+ , оставшегося после добавления к пробе воды 50.00 cm^3 0.00129 M раствора AgNO_3 , потребовалось 27.46 cm^3 $1.41 \times 10^{-3} \text{ M}$ раствора KSCN , рассчитайте концентрацию хлоридов в пробе воды из залива.

В природных водах со значительно более высокой концентрацией Cl^- содержание Cl^- можно определить гравиметрически, осаждая Cl^- в виде AgCl . Осложняющим обстоятельством при использовании этого метода является то, что AgCl подвержен фотохимическому разложению, как показано следующей реакцией:



Кроме того, если это фотохимическое разложение происходит в присутствии избытка Ag^+ , протекает следующая дополнительная реакция:



Если 0.010 г из образца AgCl массой 3.000 г , загрязнённого избытком Ag^+ , подвергается фотохимическому разложению согласно приведённым выше уравнениям

7.10 Будет ли кажущаяся масса AgCl завышенной или заниженной? Объясните свой ответ, указав, на сколько граммов будут различаться эти два значения.

Данные:

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.78 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.00 \times 10^{-12}$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 7.1** $[\text{Cl}^-] = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, при обычном приближении, согласно которому конечная точка титрования соответствует стехиометрической эквивалентности.
- 7.2 Да.** Концентрация хлоридов составляет 18.8 mg dm^{-3} , что превышает 8 mg dm^{-3} .

- 7.3 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$.
- 7.4 $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$. Кирпично-красную окраску обуславливает **хромат серебра**.
- 7.5 $[\text{Cl}^-] \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- 7.6 $2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- 7.7 Буфер 3, пара дигидрофосфат/гидрофосфат:

$$pK_a = 7.208, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0.983.$$

- 7.8 Для безводных солей, задав концентрацию кислотного компонента равной 0.100 М, следует взять приблизительно $6.00 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$ и $6.97 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ и довести объём раствора до 500 cm^3 . При номинальном составе с одинаковыми концентрациями 0.10 М берут соответственно 6.00 g и 7.10 g, что даёт $\text{pH } 7.208 \approx 7.2$.
- 7.9 $[\text{Cl}^-] = 5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, что соответствует 18.3 mg dm^{-3} .
- 7.10 Кажущаяся масса **завышена** на 0.0059 g ; масса взвешиваемой твёрдой фазы составляет приблизительно 3.006 g .

Решение

Приведённые ниже записи SMILES с фрагментами, разделёнными точками, задают ионный состав солей. Их кристаллические решётки этими строками не описываются. Записи SMILES для оксоанионов показывают один из формальных вариантов распределения связей и зарядов; реальное строение связей включает резонансную делокализацию.

7.1

Хлорид-ион, $[\text{Cl}^-]$, реагирует с ионом серебра(I), $[\text{Ag}^+]$, в молярном соотношении 1 : 1. Используя обычное приближение, согласно которому наблюдаемая конечная точка титрования соответствует стехиометрической эквивалентности, получаем

$$\begin{aligned} n(\text{Cl}^-) &= n(\text{Ag}^+) \\ &= (0.00164 \text{ mol dm}^{-3})(16.16 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 2.65024 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Исходный объём пробы равен $50.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$, поэтому

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.65024 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = 5.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

7.2

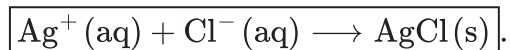
Используя $M(\text{Cl}) = 35.45 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned} \rho(\text{Cl}^-) &= (5.30048 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(35.45 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 0.0187902 \text{ g dm}^{-3} \\ &= 18.8 \text{ mg dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Поскольку $18.8 > 8$, проба содержит достаточно хлоридов для нормального роста устриц согласно критерию, указанному в условии задачи.

7.3

Определяемым веществом является хлорид-ион, а реагирующей частицей титранта — ион серебра(I). Они образуют нерастворимый хлорид серебра, $[Ag^+] \cdot [Cl^-]$:

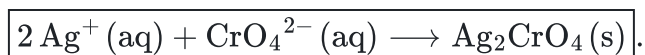


Это сокращённое ионное уравнение справедливо независимо от противоионов, первоначально присутствовавших в пробе вместе с хлорид-ионами.

7.4

Индикатор служит источником хромат-ионов, $[O^-][Cr](=O)(=O)[O^-]$. В хромат-ионе атомы кислорода располагаются вокруг хрома приблизительно тетраэдрически.

По мере повышения концентрации свободных ионов серебра(I) выпадает осадок хромата серебра:



Кирпично-красное твёрдое вещество — **хромат серебра**, $[Ag^+] \cdot [Ag^+] \cdot [O^-][Cr](=O)(=O)[O^-]$.

7.5

В момент начала осаждения хромата серебра

$$K_{sp}(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}].$$

Следовательно,

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-12}}{0.020}} = 7.071 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Твёрдый хлорид серебра также присутствует, поэтому равновесие его растворения требует выполнения условия

$$K_{sp}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-].$$

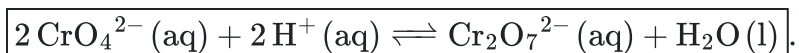
Таким образом,

$$\begin{aligned} &= \frac{1.78 \times 10^{-10}}{7.071 \times 10^{-6}} \\ &= 2.517 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \\ &\approx \boxed{2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

Это концентрация растворённых хлорид-ионов в титруемой смеси в момент начала образования красного осадка.

7.6

Кислота превращает хромат в дихромат:



Здесь появляются следующие частицы: ион водорода (протон), $[H^+]$; вода, H_2O ; и дихромат-ион, $[O^-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O^-]$. Дихромат-ион состоит из двух хром-кислородных тетраэдров с одним общим атомом кислорода.

Повышение кислотности смещает это равновесие вправо, снижая концентрацию хромат-ионов. Поскольку для осаждения необходимо, чтобы

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}}$$

уменьшение концентрации хромат-ионов означает, что для образования осадка индикатора требуется более высокая концентрация ионов серебра(I). Поэтому конечная точка титрования достигается с запаздыванием.

7.7

Буфер действует наиболее эффективно, когда концентрации кислоты и сопряжённого основания сопоставимы, поэтому его pK_a должен быть близок к требуемому pH.

Из $pK_a = -\log_{10} K_a$ получаем:

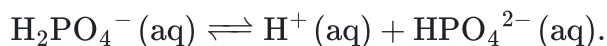
Номер буфера	pK_a	Требуемое отношение основание/кислота при pH 7.20
1	3.854	2.22×10^3
2	4.745	2.85×10^2
3	7.208	0.983
4	9.252	8.88×10^{-3}

Эти отношения следуют из уравнения Гендерсона–Хассельбаха,

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{сопряжённое основание}]}{[\text{слабая кислота}]}$$

Следовательно, выбираем **буфер 3**. Его слабая кислота — дигидрофосфат-ион, $O=P(O)(O)[O^-]$, а сопряжённое основание — гидрофосфат-ион, $O=P(O)([O^-])[O^-]$. В обоих ионах окружение фосфора приблизительно тетраэдрическое.

Равновесие между ними описывается уравнением



При pH 7.20

$$\begin{aligned} \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} &= \frac{K_a}{[H^+]} \\ &= \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-7.20}} \\ &= \boxed{0.9826 \approx 0.983}. \end{aligned}$$

Почти равные количества обеспечивают эффективное буферное действие. Основной компонент нейтрализует добавленную кислоту по реакции



7.8

Предположим, что используются безводные соли:

- Дигидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$, с $M = 119.98 \text{ g mol}^{-1}$.
- Гидрофосфат натрия, Na_2HPO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$, с $M = 141.96 \text{ g mol}^{-1}$.

Примем концентрацию кислоты равной $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, согласно номинальной концентрации в таблице. Для $500 \text{ cm}^3 = 0.500 \text{ dm}^3$

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0.100)(0.500) = 0.0500 \text{ mol}.$$

Необходимое количество основания составляет

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.9826(0.0500) = 0.04913 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0.0500)(119.98) \approx \boxed{6.00 \text{ g}},$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = (0.04913)(141.96) \approx \boxed{6.97 \text{ g}}.$$

Растворите обе соли в дистиллированной воде и доведите **конечный объём раствора** до 500 cm^3 .

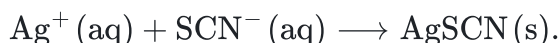
Если непосредственно использовать указанный в таблице состав 0.10 M/0.10 M, потребуется по 0.0500 mol каждого компонента. Соответствующие массы равны 6.00 g и 7.10 g, причём

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} 1 = 7.208 \approx 7.2.$$

Таким образом, этот номинальный состав также соответствует значению pH, указанному в 7.8 с точностью до одного знака после десятичного разделителя.

7.9

Тиоцианат-ион, $[\text{S}-]\text{C}\equiv\text{N}$, осаждает избыток ионов серебра(I) в виде тиоцианата серебра, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}-]\text{C}\equiv\text{N}$:



Как осаждение хлорид-ионов, так и это обратное титрование имеют стехиометрию 1 : 1.

Следовательно,

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{добавленное серебро}) - n(\text{оставшееся серебро}).$$

Количество добавленного серебра составляет

$$n_{\text{added}} = (50.00 \times 10^{-3})(0.00129) = 6.450 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Титрованием тиоцианатом определяется

$$n_{\text{remaining}} = (27.46 \times 10^{-3})(1.41 \times 10^{-3}) = 3.87186 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n(\text{Cl}^-) = 6.450 \times 10^{-5} - 3.87186 \times 10^{-5} = 2.57814 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Используя исходный объём пробы воды, получаем

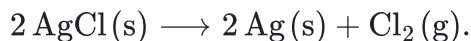
$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.57814 \times 10^{-5}}{50.00 \times 10^{-3}} = \boxed{5.16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Соответствующая массовая концентрация равна

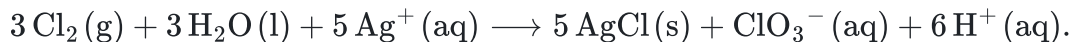
$$(5.15628 \times 10^{-4})(35.45)(10^3) = \boxed{18.3 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

7.10

При фотохимическом разложении образуются металлическое серебро, представленное на атомном уровне как $[\text{Ag}]$, и хлор, ClCl :



Затем хлор реагирует с избытком ионов серебра(I):



Растворимым хлорсодержащим продуктом является хлорат-ион, $[\text{O}-][\text{Cl}](=\text{O})=\text{O}$.

На каждые шесть молей хлорида серебра, подвергшегося фотохимическому разложению, образуется три моля хлора. Из них образуется пять молей нового хлорида серебра. Суммарное уравнение, учитывающее эти превращения, имеет вид



Как металлическое серебро, так и вновь осаждённый хлорид серебра остаются во взвешиваемой твёрдой фазе.

Используя

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

получаем количество вещества, первоначально подвергшегося фотохимическому разложению:

$$n_{\text{decomp}} = \frac{0.010}{143.32} = 6.98 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Масса оставшегося в твёрдой фазе металлического серебра равна

$$m(\text{Ag}) = \frac{0.010}{143.32}(107.87) = 0.00753 \text{ g}.$$

Масса вновь образовавшегося хлорида серебра равна

$$m(\text{AgCl})_{\text{new}} = \frac{5}{6} \left(\frac{0.010}{143.32} \right) (143.32) = 0.00833 \text{ g}.$$

Таким образом, изменение массы составляет

$$\begin{aligned} \Delta m &= m(\text{Ag}) + m(\text{AgCl})_{\text{new}} - m(\text{AgCl})_{\text{decomposed}} \\ &= 0.007526 + 0.008333 - 0.010 \\ &= +0.00586 \text{ g}. \end{aligned}$$

Следовательно, кажущаяся масса **завышена приблизительно на 0.0059 g**:

$$m_{\text{apparent}} = 3.000 + 0.00586 = 3.00586 \text{ g} \approx \boxed{3.006 \text{ g}}.$$

Увеличение массы происходит потому, что в собранную твёрдую фазу включается дополнительное серебро из раствора.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Диаграммы Пурбе для воды, азота и марганца

Диаграммы Пурбе для воды, азота и марганца представлены на рис. 1.

8.1 Напишите формулу преобладающей химической формы азота

- i) в озёрах, богатых O_2 , при $pH \approx 6$,
- ii) в озёрах с очень низким содержанием O_2 , сильно загрязнённых кислотными дождями ($pH \approx 3$),

8.2 Какая химическая форма марганца преобладает

- i) в озёрах, богатых O_2 , при $pH \approx 6$,
- ii) в озёрах с очень низким содержанием O_2 , сильно загрязнённых основаниями ($pH \approx 12$)?

8.3 Часто можно наблюдать, как из прозрачной слабокислой ($pH \approx 5$) колодезной воды при стоянии в чаше унитаза выпадает чёрный твёрдый осадок, содержащий марганец.

- i) Напишите химическую формулу этого чёрного твёрдого вещества.
- ii) Напишите формулу химической формы марганца, присутствующей в колодезной воде, пока она ещё находится под землёй.

8.4 Согласно диаграммам Пурбе, две химические формы азота должны окислять $Mn(s)$ до $Mn^{2+}(aq)$.

- i) Напишите формулы этих двух химических форм азота.
- ii) Какая из этих двух химических форм азота на практике не окисляет $Mn(s)$ при комнатной температуре?

8.5 Согласно диаграммам Пурбе, некоторые химические формы марганца должны окислять $NH_3(aq)$ или $NH_4^+(aq)$ до $N_2(g)$.

Выберите из следующего списка формы Mn, которые должны осуществлять такое окисление:



8.6 Перманганат аммония, NH_4MnO_4 , — хорошо известная соль, тогда как манганат аммония, $(NH_4)_2MnO_4$, — малоизвестная соль.

- i) Ожидается ли, что NH_4MnO_4 термодинамически устойчив? (ДА или НЕТ)
- ii) Ожидается ли, что $(NH_4)_2MnO_4$ термодинамически устойчив? (ДА или НЕТ)
- iii) Напишите и уравняйте уравнение разложения NH_4MnO_4 с образованием MnO_2 и N_2 .
- iv) Напишите и уравняйте уравнение разложения $(NH_4)_2MnO_4$ с образованием Mn и N_2 .

8.7 Согласно диаграммам Пурбе, опасно ли совместно растирать в ступке пестиком

- i) нитрат калия и металлический марганец,
- ii) нитрат калия и диоксид марганца?

8.8 Стандартный потенциал восстановления, E^0 , для восстановления MnO_4^- до MnO_2 равен 1.692 V. Применяя уравнение Нернста, рассчитайте потенциал восстановления, E , для восстановления раствора с концентрацией 0.00100 M MnO_4^- при $pH = 4.0$.

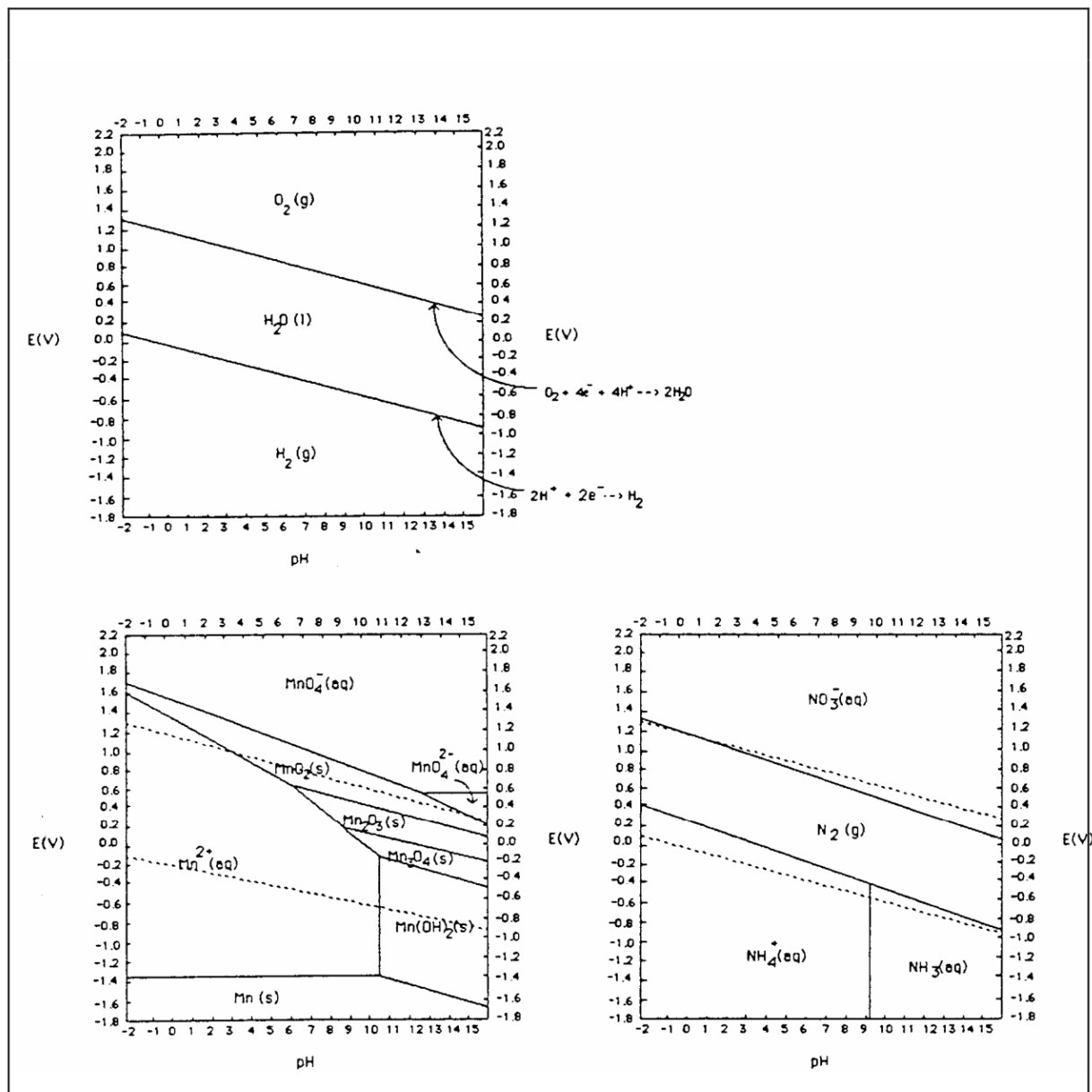


Рисунок 1

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

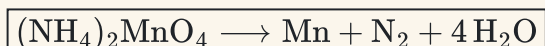
Названия и SMILES приведены при первом указании соответствующего вещества или иона. Оксиды марганца, гидроксид марганца и металлический марганец представляют собой твёрдые вещества с протяжёнными структурами, поэтому для них нет SMILES отдельных молекул, которые представляли бы их структуру в твёрдом состоянии.

- **8.1(i):** Нитрат-ион, NO_3^- , $O=[N^+]([O^-]) [O^-]$.
- **8.1(ii):** Ион аммония, NH_4^+ , $[NH_4^+]$.
- **8.2(i):** Оксид марганца(IV) (диоксид марганца), $MnO_2(s)$.
- **8.2(ii):** Гидроксид марганца(II), $Mn(OH)_2(s)$.
- **8.3(i):** Диоксид марганца, $MnO_2(s)$.

- **8.3(ii):** Ион марганца(II), $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $[\text{Mn}+2]$.
- **8.4(i):** Нитрат-ион, NO_3^- , и молекулярный азот, N_2 , $\text{N}\#\text{N}$.
- **8.4(ii):** Молекулярный азот, N_2 .
- **8.5:** Оксид марганца(II,III), Mn_3O_4 ; оксид марганца(III), Mn_2O_3 ; диоксид марганца, MnO_2 ; манганат(VI)-ион, MnO_4^{2-} , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; и перманганат-ион, MnO_4^- , $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.
- **8.6(i):** НЕТ.
- **8.6(ii):** НЕТ.
- **8.6(iii):**



- **8.6(iv):**



- **8.7(i):** Да.
- **8.7(ii):** Нет, согласно окислительно-восстановительному критерию диаграмм.
- **8.8:** $E \approx 1.32\text{ V}$ относительно стандартного водородного электрода, при условии температуры 25°C .

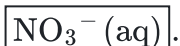
Решение

Диаграмма Пурбе показывает термодинамически преобладающие химические формы в зависимости от pH и потенциала восстановления. Более высокие потенциалы благоприятствуют окисленным формам, более низкие — восстановленным. В вопросах об озёрах условия с высоким содержанием кислорода рассматривают вблизи верхней границы области устойчивости воды, а условия с очень низким содержанием кислорода трактуют как сильно восстановительные, вблизи нижней границы.

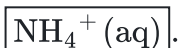
Вода — это H_2O , SMILES o, а молекулярный кислород — O_2 , SMILES o=o. Приведённые выше SMILES кислородсодержащих анионов марганца задают формальные связи между атомами и заряды; в обоих анионах атомы кислорода расположены тетраэдрически, однако эти строки не отображают их пространственное расположение.

8.1

i) При $\text{pH} \approx 6$ граница кислород/вода проходит в области нитрат-иона на диаграмме азота. Следовательно, при высоком содержании кислорода преобладающей химической формой азота является

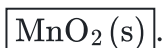


ii) При $\text{pH} \approx 3$ сильно восстановительные условия соответствуют области ниже границы между газообразным азотом и ионом аммония. Кислая среда также благоприятствует иону аммония по сравнению с аммиаком. Поэтому



8.2

i) При $pH \approx 6$ потенциал, соответствующий воде с высоким содержанием кислорода, находится в области устойчивости диоксида марганца:



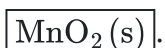
ii) При $pH \approx 12$ сильно восстановительная часть области устойчивости воды попадает в область гидроксида марганца(II):



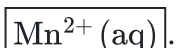
Хотя металлический марганец устойчив при ещё более низких потенциалах, его область лежит ниже нижней границы области устойчивости воды.

8.3

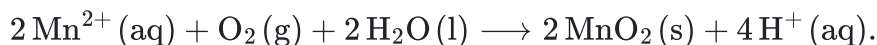
i) Когда колодезная вода стоит в контакте с воздухом, растворённый кислород повышает её окислительно-восстановительный потенциал. При $pH \approx 5$ это благоприятствует образованию нерастворимого чёрного диоксида марганца:



ii) Под землёй вода содержит мало кислорода и имеет более низкий окислительно-восстановительный потенциал. При этом pH растворённый марганец присутствует преимущественно в форме



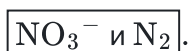
Выпадение осадка при аэрации можно представить уравнением



Здесь H^+ — ион водорода, SMILES [H+]; в воде он представляет собой сольватированный протон.

8.4

i) Химическая частица термодинамически способна окислять металлический марганец, если её потенциал восстановления лежит выше границы Mn^{2+}/Mn при том же pH. И нитрат-ион, и газообразный азот удовлетворяют этому условию:



Нитрат-ион может принимать электроны, восстанавливаясь до более низкой степени окисления азота. Газообразный азот может принимать электроны, восстанавливаясь до иона аммония; например, соответствующая термодинамически возможная реакция с марганцем имеет вид



ii) Химическая форма, которая практически не окисляет марганец при комнатной температуре, — это

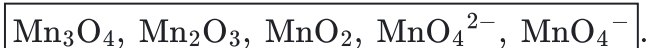


Восстановление азота требует активации его прочной тройной связи и характеризуется высоким кинетическим барьером. Диаграмма Пурбе предсказывает термодинамическую выгодность, а не скорость реакции.

8.5

Азот имеет степень окисления -3 как в аммиаке, NH_3 , SMILES N , так и в ионе аммония. При превращении в N_2 , где степень окисления азота равна 0 , каждый атом азота отдаёт три электрона.

Следовательно, химическая форма марганца должна принимать электроны при потенциале выше границы азот/аммиак или азот/ион аммония. Сравнение диаграмм позволяет выбрать



В этих химических формах марганец хотя бы частично находится в степени окисления выше $+2$:

Химическая форма	Степень окисления марганца
Mn_3O_4	Один Mn(II) и два Mn(III) на формульную единицу
Mn_2O_3	$+3$
MnO_2	$+4$
MnO_4^{2-}	$+6$
MnO_4^-	$+7$

Соответствующие границы их восстановления лежат выше границы азот/ $\text{N}(-III)$.

Остальные варианты не подходят. Металлический марганец является восстановленной формой, а восстановление Mn^{2+} или $\text{Mn}(\text{OH})_2$ до металла требует потенциалов ниже границы азот/аммиак–ион аммония.

8.6

SMILES составляющих перманганат аммония ионов имеет вид $[\text{NH}_4+] \cdot [\text{O-}][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.

SMILES составляющих манганат аммония ионов имеет вид $[\text{NH}_4+] \cdot [\text{NH}_4+] \cdot [\text{O-}][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$. Эти SMILES с несвязанными фрагментами описывают ионный состав, а не упаковку в кристалле.

i) НЕТ. Области устойчивости иона аммония и перманганат-иона не перекрываются. Ион аммония может окисляться, а перманганат-ион — восстанавливаться, поэтому разложение за счёт внутренней окислительно-восстановительной реакции термодинамически выгодно.

ii) НЕТ. Ион аммония и манганат-ион также не имеют общей области устойчивости и термодинамически несовместимы.

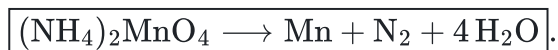
Возможность выделить соль не доказывает её термодинамическую устойчивость: активационный барьер может замедлять разложение.

iii) В перманганате аммония степень окисления азота меняется от -3 до 0 , при этом каждый атом азота отдаёт три электрона. Степень окисления марганца меняется от $+7$ до $+4$, при этом каждый атом марганца принимает три электрона. Две формульные единицы дают два атома азота, необходимые для образования одной молекулы азота:



Обе части уравнения содержат два атома азота, восемь атомов водорода, два атома марганца и восемь атомов кислорода.

iv) В манганате аммония каждый из двух атомов азота отдаёт три электрона. Атом марганца принимает все шесть электронов, переходя из степени окисления +6 в 0. Для продуктов, указанных в условии,



Обе части уравнения содержат два атома азота, восемь атомов водорода, один атом марганца и четыре атома кислорода.

8.7

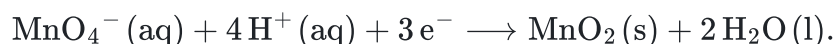
Нитрат калия, KNO_3 , имеет SMILES составляющих его ионов $[\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$.

i) **Да.** Нитрат-ион является окислителем, а металлический марганец — восстановителем. Большое расстояние между их окислительно-восстановительными границами указывает на выгодность окислительно-восстановительной реакции. Растирание обеспечивает тесный контакт между ними и может способствовать началу реакции.

ii) **Нет, согласно диаграммам.** Окисление диоксида марганца до манганат-иона или перманганат-иона требует более высокого потенциала, чем обеспечивает восстановление нитрат-иона при том же pH. Таким образом, диаграммы не предсказывают термодинамически выгодной окислительно-восстановительной реакции между нитратом калия и диоксидом марганца.

8.8

Сначала уравняем полуреакцию восстановления:



Следовательно, $n = 3$. Принимая активности твёрдого диоксида марганца и жидкой воды равными единице, получаем

$$Q = \frac{1}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^4}.$$

Используя приближение активности перманганат-иона через его концентрацию и определение pH, получаем

$$a_{\text{MnO}_4^-} \approx 1.00 \times 10^{-3}, \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-4.0}.$$

Поэтому

$$Q = \frac{1}{(10^{-3})(10^{-4})^4} = 10^{19}.$$

Уравнение Нернста при 25°C имеет вид

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q.$$

Подстановка даёт

$$\begin{aligned} E &= 1.692 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{3} (19) \\ &= 1.31732 \text{ V}. \end{aligned}$$

С учётом точности заданного значения pH,

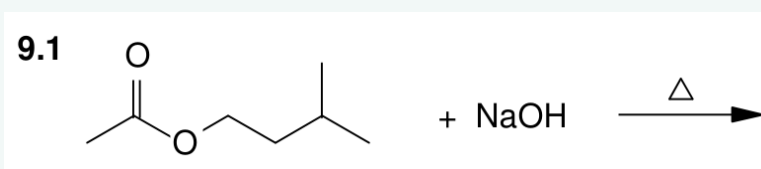
$$E \approx 1.32 \text{ V}.$$

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

Задача 9: Реакции феромонов насекомых

Феромоны — это химические вещества или смеси определённых химических веществ, выделяемые насекомыми и некоторыми животными для коммуникации. Они вызывают определённые реакции у другой особи того же вида. В приведённой ниже задаче рассматривается ряд феромонов, вступающих в реакции, которые использовались для установления их строения. В каждом случае укажите структурную формулу или структурные формулы образующихся продуктов. Там, где это необходимо, покажите геометрические (цис/транс) изомеры (в пункте (9.5)). Другими видами стереоизомерии можно пренебречь.

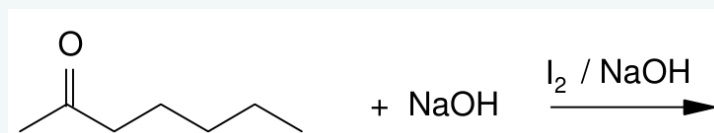
9.1



изоамилацетат,
феромон тревоги пчёл

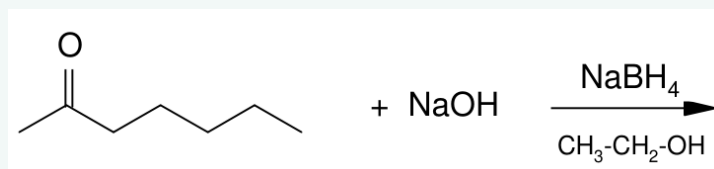
9.2

i)

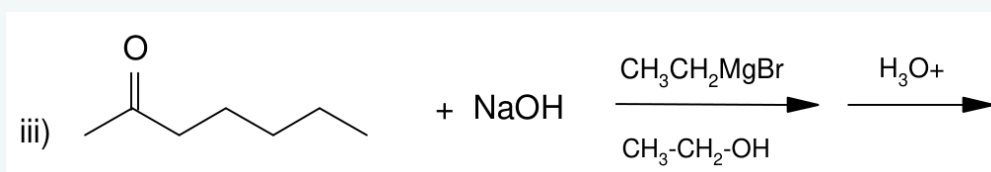


гептан-2-он
феромон тревоги муравьёв

ii)

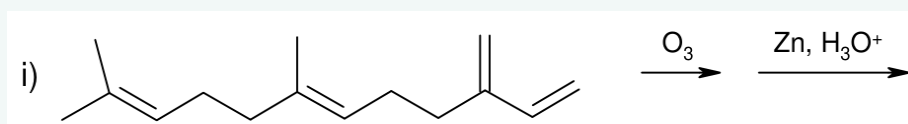


iii)



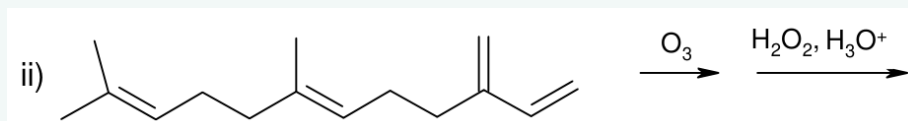
9.3

i)



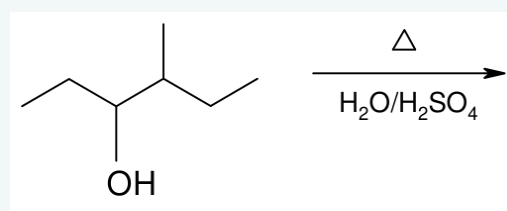
феромон зелёной
персиковой тли

ii)

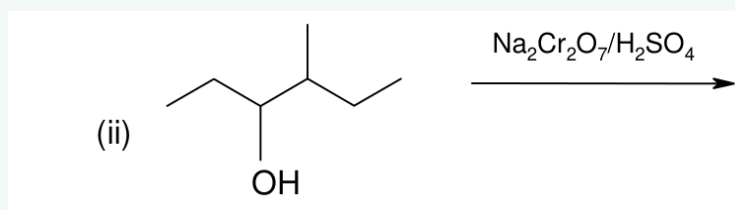


9.4

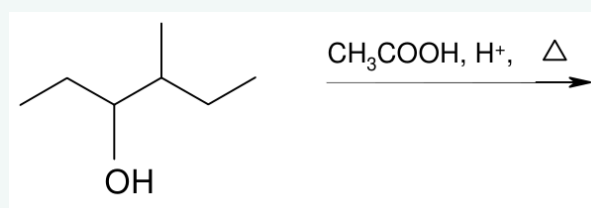
(i)



(ii)

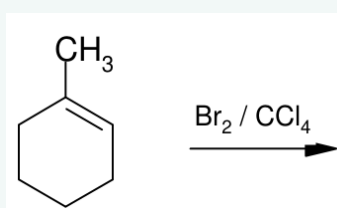


(iii)

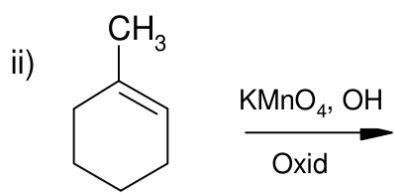


9.5

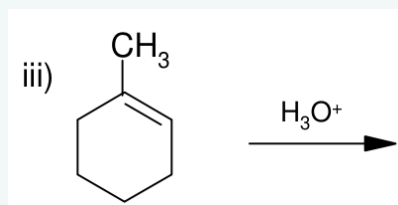
i)



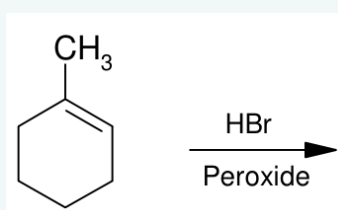
ii)



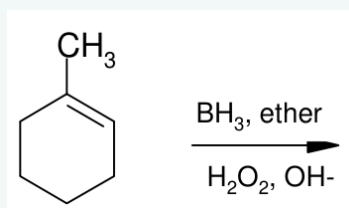
iii)



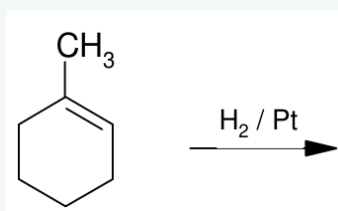
iv)



v)



vi)



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Там, где приведены стереохимические SMILES, показан один представитель каждой требуемой относительной конфигурации; его зеркальное отражение отдельно приводить не требуется.

- **9.1:** Этанонат натрия (ацетат натрия), CC(=O)[O-].[Na+], и 3-метилбутан-1-ол (изоамиловый спирт), CC(C)CCO.
- **9.2(i):** Гексаноат натрия, CCCCC(=O)[O-].[Na+], и трийодметан (иодоформ), CI(I)I.

- **9.2(ii):** Гептан-2-ол, $\text{CC}(\text{O})\text{CCCCC}$.
- **9.2(iii):** В условиях, указанных в исходной схеме, этанол разлагает реактив Гриньяра с образованием этана, CC , а гептан-2-он, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCCCC}$, остаётся в реакционной смеси. Если подразумевались обычные условия реакции Гриньяра в сухом эфире с последующей кислотной обработкой, продуктом является **3-метилоктан-3-ол**, $\text{CCC}(\text{C})(\text{O})\text{CCCCC}$.
- **9.3(i):** На одну молекулу феромона:
 - одна молекула пропан-2-она (ацетона), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$;
 - одна молекула 4-оксопентанала, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$;
 - одна молекула 2-оксопентандиала, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$;
 - две молекулы метанала (формальдегида), $\text{C}=\text{O}$.
- **9.3(ii):** При обычном окислении альдегидов до карбоновых кислот:
 - одна молекула пропан-2-она, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$;
 - одна молекула 4-оксопентановой кислоты (левулиновой кислоты), $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$;
 - одна молекула 2-оксопентандиовой кислоты (α -кетоглутаровой кислоты), $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$;
 - две молекулы метановой кислоты (муравьиной кислоты), $\text{O}=\text{CO}$.

Дальнейшее окисление может превратить одноуглеродные продукты в диоксид углерода, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; дополнительное окисление пероксидом обсуждается ниже.

- **9.4(i):** Непосредственная дегидратация даёт:
 - 3-метилгекс-3-ен: $E \text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{CC}$; $Z \text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{CC}$;
 - 4-метилгекс-2-ен: $E \text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{C}(\text{C})\text{CC}$; $Z \text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}(\text{C})\text{CC}$.

Энергетически выгодная перегруппировка с гидридным сдвигом также допускает образование: - 3-метилгекс-2-ена: $E \text{C}/\text{C}=\text{C}(\text{C})/\text{CCC}$; $Z \text{C}/\text{C}=\text{C}(\text{C})\backslash\text{CCC}$; - 2-этилпент-1-ена, $\text{C}=\text{C}(\text{CC})\text{CCC}$.

- **9.4(ii):** 4-Метилгексан-3-он, $\text{CCC}(=\text{O})\text{C}(\text{C})\text{CC}$.
- **9.4(iii):** Этанوات (ацетат) 4-метилгексан-3-ила, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{CC})\text{C}(\text{C})\text{CC}$.
- **9.5(i): транс-1,2-Дибром-1-метилциклогексан**, $\text{C}[\text{C@H}]1(\text{Br})[\text{C@H}]1(\text{Br})\text{CCCC1}$. Атомы брома расположены по разные стороны кольца.
- **9.5(ii): цис-1-Метилциклогексан-1,2-диол**, $\text{C}[\text{C@H}]1(\text{O})[\text{C@H}]1(\text{O})\text{CCCC1}$. Гидроксильные группы расположены по одну сторону кольца.
- **9.5(iii): 1-Метилциклогексан-1-ол**, $\text{CC1}(\text{O})\text{CCCCC1}$.
- **9.5(iv):** Как **цис-1-бром-2-метилциклогексан**, $\text{C}[\text{C@H}]1[\text{C@H}]1(\text{Br})\text{CCCC1}$, так и **транс-1-бром-2-метилциклогексан**, $\text{C}[\text{C@H}]1[\text{C@H}]1(\text{Br})\text{CCCC1}$. Здесь цис/транс характеризует положение брома относительно метильной группы.
- **9.5(v): транс-2-Метилциклогексан-1-ол**, $\text{C}[\text{C@H}]1[\text{C@H}]1(\text{O})\text{CCCC1}$. Гидроксильная и метильная группы расположены по разные стороны кольца.

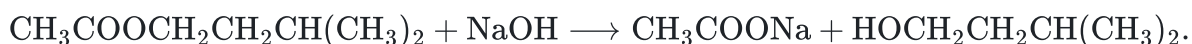
- **9.5(vi): Метилциклогексан, CC1CCCCC1.**

Решение

Приведённые ниже уравнения представляют собой уравненные молекулярные или сокращённые ионные уравнения реакций. Часто встречающиеся частицы: вода, O ; ион водорода, $[\text{H}^+]$; гидроксид-ион, $[\text{OH}^-]$; и ион гидроксония, $[\text{OH}_3^+]$. Металлы и твёрдые оксиды металлов представлены своими химическими формулами.

9.1

Исходное вещество — этаноат 3-метилбутила, обычно называемый изоамилацетатом, $\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}(\text{C})\text{C}$. Нагревание с гидроксидом натрия, $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$, вызывает омыление сложного эфира:



Гидроксид-ион атакует карбонильный атом углерода сложного эфира. Распад тетраэдрического промежуточного соединения и перенос протона приводят к образованию спирта и резонансно-стабилизированного ацетат-иона. В щелочной среде карбоксильный продукт находится в виде натриевой соли.

9.2(i)

Гептан-2-он, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCCCC}$, содержит метилкетонную группу CH_3CO^- , поэтому вступает в иодоформную реакцию:



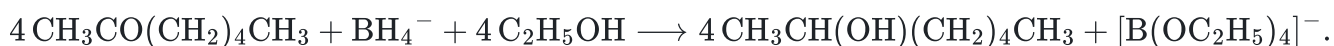
Иод записывается как I_2 , а образующаяся неорганическая соль — иодид натрия, $[\text{Na}^+][\text{I}^-]$.

Три атома водорода метильной группы, соседней с карбонильной, последовательно замещаются иодом. Затем гидроксид-ион вызывает расщепление связи между этим атомом углерода и карбонильным атомом углерода. Углерод метильной группы переходит в иодоформ; оставшийся шестиуглеродный фрагмент превращается в гексаноат.

9.2(ii)

Борогидрид натрия, $[\text{Na}^+][\text{BH}_4^-]$, восстанавливает карбонильную группу кетона до вторичного спирта. Этанол, CCO , служит источником протона для первоначально образующегося алкоголят-иона.

Идеализированное уравненное уравнение реакции в этаноле имеет вид



Здесь борсодержащий остаток представлен в виде тетраэтоксбората, $[\text{B}^-](\text{OCC})(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$; его реальный состав зависит от содержания воды.

Гидрид-ион присоединяется к карбонильному атому углерода, а протонирование кислорода приводит к образованию гептан-2-ола. Конфигурацию вновь образовавшегося стереоцентра указывать не требуется.

9.2(iii)

В исходной схеме имеется существенная несовместимость: этилмагнийбромид, CC[Mg]Br , указан в этаноле.

Реактив Гриньяра быстро вступает с этанолом в реакцию переноса протона:



Продуктами являются этан и этоксимангнийбромид, представленный как CCO[Mg]Br . Эта запись SMILES магнийорганического соединения задаёт порядок связей; она не описывает координацию растворителя или агрегацию.

Последующая кислотная обработка гидролизует этоксид магния:

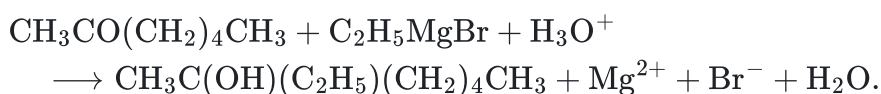


Ион магния(II) записывается как $[\text{Mg}+2]$, а бромид-ион — как $[\text{Br}-]$. Указанный в исходной схеме гидроксид-ион также нейтрализуется:



Таким образом, условия, указанные в исходной схеме, не позволяют осуществить обычное присоединение реактива Гриньяра.

Если подразумевалась реакция в сухом эфире — например, в диэтиловом эфире, CCOCC , без указанного в исходной схеме гидроксид-иона, — этильная группа присоединяется к карбонильной группе кетона. Последующая кислотная обработка даёт третичный спирт. Суммарное уравнение этих **последовательных** операций имеет вид

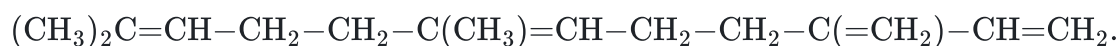


Самая длинная цепь, содержащая атом углерода с гидроксильной группой, включает восемь атомов углерода. И гидроксильная, и метильная группы находятся при атоме углерода 3, поэтому соединение называется **3-метилоктан-3-ол**.

9.3(i)

Исходное вещество — (*E*)-β-фарнезен, систематическое название — (6*E*)-7,11-диметил-3-метилендододека-1,6,10-триен, $\text{CC}(\text{C})=\text{CCC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{CCC}(=\text{C})\text{C}=\text{C}$.

Порядок связей в его молекуле можно записать в виде

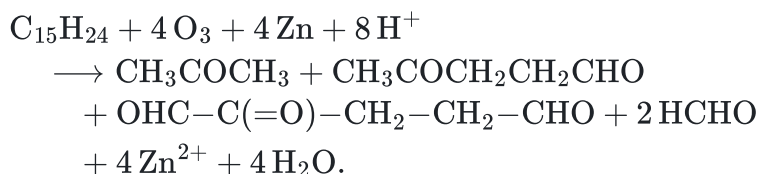


Озон, $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$, расщепляет все четыре двойные связи. При восстановительной обработке цинком:

- атом углерода алкена, не несущий атомов водорода, становится атомом углерода кетонной карбонильной группы;
- атом углерода алкена, несущий один атом водорода, становится атомом углерода альдегидной карбонильной группы;
- концевой атом углерода $=\text{CH}_2$ превращается в формальдегид.

Если последовательно рассмотреть фрагменты вдоль исходного скелета, получаются ацетон, 4-оксопентаналь, 2-оксопентандиаль и две молекулы формальдегида.

Уравненное уравнение имеет вид



Ион цинка(II) записывается как $[\text{Zn}^{2+}]$.

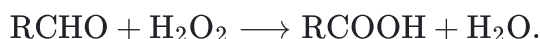
Проверка числа атомов углерода:

$$3 + 5 + 5 + 2(1) = 15.$$

Всего образуется восемь карбонильных групп, как и следует ожидать при расщеплении четырёх двойных связей.

9.3(ii)

Пероксид водорода, O_2 , обеспечивает окислительную обработку. При стандартном окислении до карбоновых кислот каждая альдегидная группа окисляется согласно уравнению

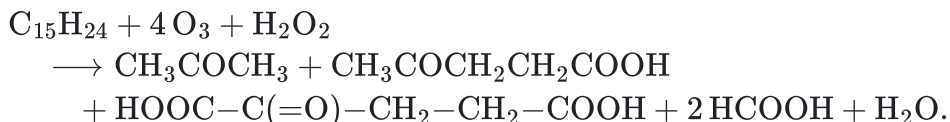


Кетонные карбонильные группы сохраняются в формальных продуктах расщепления.

Следовательно:

- ацетон остаётся ацетоном;
- 4-оксопентаналь превращается в 4-оксопентановую кислоту;
- обе альдегидные группы 2-оксопентандиоля превращаются в карбоксильные группы с образованием 2-оксопентандиовой кислоты;
- каждая молекула формальдегида превращается в муравьиную кислоту.

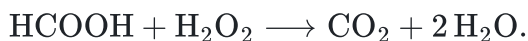
Уравненное суммарное уравнение для этой степени окисления имеет вид



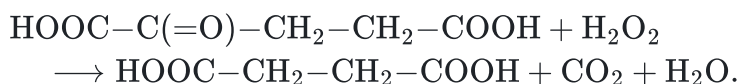
Это суммарный материальный баланс; он не задаёт избыток окислителя, используемый в лаборатории.

Возможность дальнейшего окисления требует уточнения конечной степени окисления.

Муравьиная кислота может окисляться до диоксида углерода:



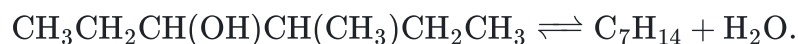
α -Кетокислота также может подвергаться окислительному декарбоксилированию под действием пероксида с образованием бутандиовой кислоты (янтарной кислоты), $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$:



Таким образом, перечень кислот в разделе **Ответы** представляет собой общепринятый ответ о продуктах расщепления с учётом превращений функциональных групп; для определения продуктов исчерпывающего окисления необходимы дополнительные предположения об условиях обработки.

9.4(i)

Исходный спирт — 4-метилгексан-3-ол, $\text{CCC}(\text{O})\text{C}(\text{C})\text{CC}$. Серная кислота, $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, и нагревание способствуют дегидратации. Для каждого пути образования алкена материальный баланс имеет вид



Протонирование гидроксильной группы с последующим отщеплением воды даёт вторичный 4-метилгексан-3-ильный карбокатион, $\text{CC}[\text{CH}^+]\text{C}(\text{C})\text{CC}$.

Отщепление β -водорода от любого из двух соседних атомов углерода даёт два продукта прямого элиминирования:

- отщепление от атома углерода 2 даёт **4-метилгекс-2-ен**;
- отщепление от атома углерода 4 даёт **3-метилгекс-3-ен** после изменения нумерации.

Из них 3-метилгекс-3-ен является более замещённым алкеном — продуктом по правилу Зайцева.

1,2-Гидридный сдвиг от соседнего метинового атома углерода приводит к образованию более устойчивого третичного 3-метилгексан-3-ильного карбокатиона, $\text{CC}[\text{C}^+](\text{C})\text{CCC}$.

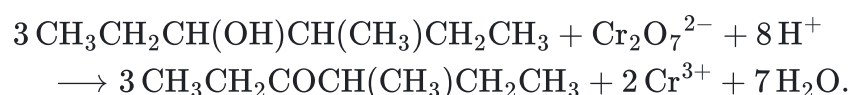
Элиминирование с участием трёх соседних углеродных групп даёт:

- снова 3-метилгекс-3-ен;
- **3-метилгекс-2-ен**;
- **2-этилпент-1-ен**.

Для всех трёх структур алкенов с внутренней двойной связью возможна *E/Z*-изомерия; их явные записи SMILES приведены в разделе **Ответы**. Продукт с концевой метиленовой группой не имеет пары *E/Z*-изомеров. Указанные в исходной схеме условия не определяют соотношение продуктов или степень последующего установления равновесия между алкенами.

9.4(ii)

Дихромат в кислой среде окисляет вторичный спирт до кетона. Углеродный скелет сохраняется:

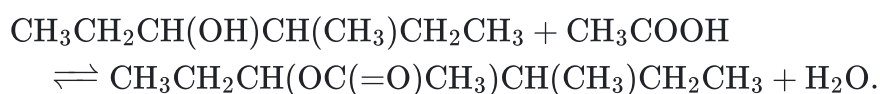


Ион-реагент — дихромат, $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$; восстановленная форма хрома — хром(III), $[\text{Cr}+3]$.

Каждая молекула спирта теряет два атома водорода, образуя **4-метилгексан-3-он**.

9.4(iii)

Этановая кислота (уксусная кислота), $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, реагирует со спиртом в катализируемой кислотой реакции этерификации Фишера:



Протонирование карбонильной группы облегчает атаку атома кислорода спирта; переносы протонов и отщепление воды приводят к образованию **ацетата 4-метилгексан-3-ила**. Реакция обратима.

9.5

Во всех случаях исходным веществом в этой части является **1-метилциклогекс-1-ен**, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. Для описания присоединения обозначим атом углерода двойной связи, несущий метильную группу, как C1, а соседний атом углерода двойной связи — как C2.

9.5(i)

Бром, Br_2 , в тетрахлорметане, CCl_4 , присоединяется по двойной связи:

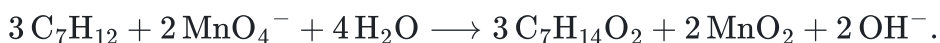


Мостиковый бромониевый промежуточный ион раскрывается при атаке бромид-иона с противоположной стороны, что приводит к **анти-присоединению**. Поэтому продуктом является **транс-1,2-дибром-1-метилциклогексан**.

Чтобы изобразить его, покажите связь с одним атомом брома сплошным клином, а с соседним атомом брома — штриховым клином.

9.5(ii)

В обычных мягких щелочных условиях перманганат, $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, вызывает **син-дигидроксилирование**:



Неорганический осадок — оксид марганца(IV), MnO_2 .

Оба атома кислорода присоединяются с одной и той же стороны алкена через циклическое промежуточное соединение. Продуктом является **цис-1-метилциклогексан-1,2-диол**.

Изобразите связи с обеими гидроксильными группами сплошными клиньями или обе — штриховыми клиньями.

9.5(iii)

Суммарное уравнение катализируемой кислотой гидратации имеет вид

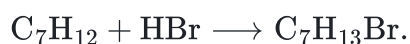


Протонирование, при котором карбокатионный центр оказывается на атоме углерода, несущем метильную группу, даёт более устойчивый третичный карбокатион. Вода атакует этот атом углерода, а депротонирование даёт продукт присоединения по правилу Марковникова — **1-метилциклогексан-1-ол**.

Изобразите метильную и гидроксильную группы, присоединённые к одному и тому же атому углерода кольца. Для этого продукта не существует отдельной пары цис/транс-изомеров.

9.5(iv)

Бромоводород, HBr , в присутствии пероксида присоединяется по радикально-цепному механизму:



Радикал брома, $[\text{Br}\cdot]$, присоединяется к C2, в результате чего на C1 образуется более замещённый радикальный центр. Последующий отрыв атома водорода от другой молекулы бромоводорода завершает присоединение против правила Марковникова.

Эта последовательность радикальных стадий не является стереоспецифичной. Образуются оба продукта:

- **цис-1-бром-2-метилциклогексан**, в котором метильная группа и бром находятся по одну сторону кольца;
- **транс-1-бром-2-метилциклогексан**, в котором метильная группа и бром находятся по разные стороны кольца.

9.5(v)

Боран, $[\text{BH}_3]$, вступает в согласованное **син-присоединение**: бор присоединяется к менее замещённому атому углерода C2, а водород — к C1. При окислении связь углерод–бор заменяется связью углерод–кислород с сохранением конфигурации.

Уравненное суммарное уравнение в щелочном растворе имеет вид



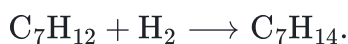
Борсодержащий продукт — тетрагидроксоборат, $[\text{B}^-](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$.

Вновь присоединённый атом водорода при C1 и гидроксильная группа при C2 находятся в **син-положении**. Поскольку исходная метильная группа при C1 расположена с противоположной стороны относительно вновь присоединённого атома водорода, **метильная и гидроксильная группы находятся в транс-положении**.

Поэтому продуктом является **транс-2-метилциклогексан-1-ол**. Изобразите связь с метильной группой сплошным клином, а с гидроксильной — штриховым клином или изобразите зеркальное отражение такого расположения.

9.5(vi)

Водород, $[\text{H}][\text{H}]$, присоединяется на платиновом катализаторе:



При гидрировании двойная связь исчезает и образуется **метилциклогексан**. Хотя при гидрировании на поверхности катализатора водород присоединяется в син-положении, продукт не имеет отдельных цис/транс-изомеров.

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