

IChO 1996

Теоретические задачи и решения · Москва, Российская Федерация · 7 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1996/

Задача 1: Хлороалюминаты теллура из системы Te - TeCl₄/AlCl₃

Стереорегулярную полимеризацию непредельных углеводородов обычно считают одним из важнейших процессов промышленной органической химии. В качестве катализаторов этих процессов обычно используют соли крупных нелинейных катионов, обладающих достаточно высоким зарядом для атаки электронной плотности, распределённой вдоль π -связей молекул олефинов. В качестве анионов обычно используют хлороалюминат-анионы (например, AlCl_4^-), обладающие сильно делокализованным отрицательным зарядом. Необходимость разработки новых катализаторов такого типа побудила химиков изучить взаимодействие в системе A - B, где A = Te(cryst.), а B = (TeCl₄ + 4 AlCl₃). Вторым компонент B рассматривали как аналог хлороалюмината Te(IV) Te[AlCl₄]₄, который, однако, невозможно выделить в виде индивидуального соединения. Было установлено, что взаимодействие компонентов A и B может приводить к образованию трёх новых соединений (I, II и III) в системах, исходно содержащих соответственно 77.8, 87.5 и 91.7 мол. % компонента A. Было также отмечено, что, если в случае соединений II и III побочные продукты не образуются, то образование I сопровождается выделением 1 моль летучего TeCl₄ на каждые два моля I.

Особый интерес исследователей вызвали соединения I и II. Оба имеют розовато-пурпурную окраску и, как показали исследования электропроводности в расплавленном NaAlCl₄, диссоциируют на три иона. Криоскопические измерения в расплаве NaAlCl₄ позволили определить молярные массы этих соединений, равные $1126 \pm 43 \text{ g mol}^{-1}$ и $867 \pm 48 \text{ g mol}^{-1}$ для I и II соответственно. В ИК-спектрах обоих соединений наблюдается лишь одна полоса, которую можно отнести к колебанию связи, образованной атомом Te. Эта полоса расположена при 133 cm^{-1} , то есть соответствует настолько низкой энергии, что данная связь, несомненно, представляет собой взаимодействие Te – Te. Данные ЯМР ²⁷Al для комплексов I и II показывают, что в каждом соединении присутствует только один тип тетраэдрически координированного алюминия. Однако наблюдаемые химические сдвиги алюминия для соединений I и II различаются, что указывает на различие атомов Al в этих соединениях.

1.1 Определите минимальное атомное отношение Te : Al : Cl для комплексов I, II и III.

1.2 Напишите молекулярные формулы соединений I и II.

1.3 Напишите формулы анионов и катионов в соединениях I и II.

1.4 Изобразите стереохимические формулы катионов и анионов в структурах I и II, предполагая, что катионы в I и II являются примерами неорганических ароматических систем.

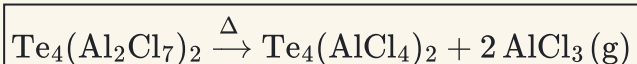
1.5 Какое соединение обладает более высокой термической устойчивостью, I или II, если учесть, что AlCl_3 — чрезвычайно летучее соединение?

1.6 Если одно из соединений I или II можно превратить в другое нагреванием, напишите соответствующее уравнение реакции.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1** Минимальные отношения $\text{Te} : \text{Al} : \text{Cl}$: I: 2 : 2 : 7; II: 2 : 1 : 4; III: 3 : 1 : 4.
- **1.2** I: $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$, или, эквивалентно, $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$. II: $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$, или, эквивалентно, $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$.
- **1.3** Оба содержат **дикатион циклотетрателлура**, Te_4^{2+} , SMILES $[\text{Te}+]1=[\text{Te}+][\text{Te}][\text{Te}]1$. Анионы:
 - **I: гептахлородиалюминат(1-)**, Al_2Cl_7^- , SMILES $\text{Cl}[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})[\text{Cl}+][\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
 - **II: тетрахлооралюминат(1-)**, AlCl_4^- , SMILES $[\text{Al}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
- **1.4** Общий для обоих соединений катион представляет собой **плоское квадратное ароматическое кольцо с шестью π -электронами**. Анион II имеет тетраэдрическое строение; анион I состоит из **двух тетраэдров с одной общей вершиной, занятой хлорид-ионом**.
- **1.5** По указанному критерию летучести II обладает более высокой термической устойчивостью.
- **1.6**



Записи SMILES отражают порядок соединения атомов и локализованные формальные заряды. В действительности связи в катионе делокализованы; его геометрия и координационная геометрия анионов описаны ниже в 1.4.

Решение

1.1 — Минимальные атомные отношения

Отношения количеств компонентов следуют из

$$n_A : n_B = x_A : (1 - x_A).$$

С учётом округления приведённых значений

$$\begin{aligned}\text{I} : 77.8 : 22.2 &\simeq 7 : 2, \\ \text{II} : 87.5 : 12.5 &= 7 : 1, \\ \text{III} : 91.7 : 8.3 &\simeq 11 : 1.\end{aligned}$$

Один моль компонента В, $\text{TeCl}_4 + 4 \text{AlCl}_3$, содержит 1 моль атомов Те, 4 моль атомов Al и 16 моль атомов Cl.

Молекулярными реагентами являются **тетрахлорид теллура**, TeCl_4 , SMILES $\text{Cl}[\text{Te}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, и **трихлорид алюминия**, AlCl_3 , SMILES мономера $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$.

Для I необходимо учесть летучий побочный продукт. Пусть его формула содержит t атомов Те, a атомов Al и c атомов Cl. В расчёте на один моль I:

- Согласно балансу алюминия требуется $a/4$ моль В.
- Согласно соотношению исходных компонентов требуется $7a/8$ моль А.
- Указанный побочный продукт образуется в количестве $1/2$ моль TeCl_4 .

Следовательно,

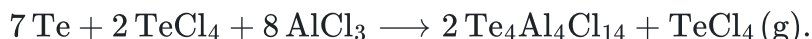
$$t = \frac{7a}{8} + \frac{a}{4} - \frac{1}{2} = \frac{9a - 4}{8}, \quad c = 16\frac{a}{4} - 4\frac{1}{2} = 4a - 2.$$

Целочисленность числа атомов требует $a = 4, 12, 20, \dots$ Наименьший возможный вариант:

$$(t, a, c) = (4, 4, 14),$$

молярная масса которого согласуется с экспериментом, что проверяется в 1.2. Следующий возможный вариант, $\text{Te}_{13}\text{Al}_{12}\text{Cl}_{46}$, имел бы молярную массу, превышающую 3600 g mol^{-1} , поэтому он исключается.

Соответствующее уравнение образования с расставленными коэффициентами:



Оно воспроизводит как соотношение компонентов $7 : 2$, так и выделение одного моля TeCl_4 на каждые два моля I. Таким образом,

$$\boxed{\text{I: Te : Al : Cl} = 2 : 2 : 7.}$$

Для II и III все атомы исходных компонентов входят в состав продуктов:

Соединение	Исходные компоненты	Атомы Те	Атомы Al	Атомы Cl	Минимальное отношение
II	$7A + B$	$7 + 1 = 8$	4	16	$2 : 1 : 4$
III	$11A + B$	$11 + 1 = 12$	4	16	$3 : 1 : 4$

Следовательно,

$$\boxed{\text{II} : 2 : 1 : 4, \quad \text{III} : 3 : 1 : 4.}$$

1.2 — Молекулярные формулы

Используя стандартные молярные массы атомов

$$M_{\text{Te}} = 127.60, \quad M_{\text{Al}} = 26.98, \quad M_{\text{Cl}} = 35.45 \quad (\text{g mol}^{-1}),$$

получаем молярные массы, соответствующие простейшим формулам:

$$M_{\text{emp},I} = 2(127.60) + 2(26.98) + 7(35.45) \\ = 557.31 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M_{\text{emp},II} = 2(127.60) + 26.98 + 4(35.45) \\ = 423.98 \text{ g mol}^{-1}.$$

Отношения измеренных молярных масс к массам, соответствующим простейшим формулам:

$$\frac{1126 \pm 43}{557.31} = 2.02 \pm 0.08, \quad \frac{867 \pm 48}{423.98} = 2.04 \pm 0.11.$$

В обоих случаях получаем целочисленный множитель 2. Следовательно,



Их рассчитанные молярные массы составляют

$$M_I = 1114.62 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{II} = 847.96 \text{ g mol}^{-1},$$

и обе лежат в соответствующих экспериментальных интервалах.

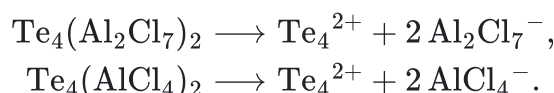
1.3 — Идентификация ионов

При степени окисления алюминия +3 и хлора −1 суммарный заряд теллурического фрагмента должен составлять

$$\text{I} : 14 - 4(3) = +2, \\ \text{II} : 8 - 2(3) = +2.$$

Низкочастотная полоса в ИК-спектре подтверждает наличие кластера из связанных между собой атомов теллура. Следовательно, оба соединения содержат указанный выше катион Te_4^{2+} .

Каждая формульная единица образует три иона. Поэтому одному катиону Te_4^{2+} должны соответствовать два однозарядных хлороалюминат-аниона:



Заряды анионов также находятся непосредственно:

$$2(+3) + 7(-1) = -1, \quad (+3) + 4(-1) = -1.$$

Таким образом, полные формулы солей и их SMILES с отдельными ионными компонентами имеют вид:

- **I — бис(гептахлоридоалюминат) тетрателлура(2+),** $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$:
[Te+]1=[Te+][Te][Te]1.Cl[Al-](Cl)(Cl)[Cl+][Al-](Cl)(Cl)Cl.Cl[Al-](Cl)(Cl)[Cl+][Al-](Cl)(Cl)Cl
- **II — бис(тетрахлороалюминат) тетрателлура(2+),** $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$:
[Te+]1=[Te+][Te][Te]1.[Al-](Cl)(Cl)(Cl)Cl.[Al-](Cl)(Cl)(Cl)Cl

1.4 — Стереохимические структуры и ароматичность

Для общего для обоих соединений **дикатиона циклотетрателлура** изобразите четыре атома Te в вершинах квадрата, соедините соседние вершины и поместите внутри кольца окружность, обозначающую делокализацию. Заключите кольцо в квадратные скобки и укажите общий заряд 2+. Четыре атома лежат в одной плоскости, а четыре связи в кольце эквивалентны.

Число валентных электронов составляет

$$4(6) - 2 = 22.$$

На четыре σ -связи кольца приходится 8 электронов, а на одну неподелённую пару в плоскости кольца у каждого атома Te — ещё 8. Оставшиеся

$$22 - 8 - 8 = 6$$

электронов занимают сопряжённую систему четырёх p -орбиталей, перпендикулярных плоскости кольца. Это удовлетворяет условию ароматичности Хюккеля:

$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

Высокая симметрия согласуется с наличием единственной наблюдаемой полосы валентных колебаний Te–Te. Локализованная двойная связь в SMILES представляет одну из резонансных структур.

Для II изобразите **тетрахлороалюминат-анион**, AlCl_4^- , в виде тетраэдра: Al в его центре и четыре атома Cl в вершинах. На клиновидно-штриховом рисунке две связи лежат в плоскости страницы, одна изображается сплошным клином, а одна — штриховым клином. Заключите его в квадратные скобки и укажите заряд -1 .

Для I изобразите **гептахлородиалюминат-анион**, Al_2Cl_7^- , в виде двух тетраэдров с одной общей вершиной:

- Один хлорид-ион образует мостик между двумя атомами Al.
- Каждый атом Al также имеет три концевых хлоридных лиганда.
- Таким образом, каждый атом Al окружён четырьмя хлоридными лигандами в тетраэдрической координации.

Это даёт в общей сложности $3 + 1 + 3 = 7$ хлоридных лигандов. Два центра Al эквивалентны, что объясняет наличие единственного типа окружения алюминия в I. Их окружение содержит мостиковый хлоридный лиганд, тогда как в II вокруг Al находятся четыре концевых хлоридных лиганда; этим объясняются различия химических сдвигов ^{27}Al .

1.5 — Сравнение термической устойчивости

Гептахлородиалюминат-анион может выделять летучий трихлорид алюминия:

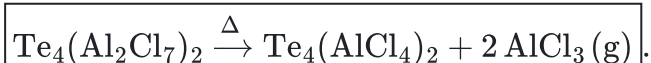


По сравнению с II соединение I содержит две дополнительные единицы AlCl_3 на один катион теллура. Нагревание позволяет им улетучиться, при этом остаётся II. Следовательно, по указанному критерию летучести,

II обладает более высокой термической устойчивостью.

1.6 — Термическое превращение

Применяя превращение аниона дважды на каждую формульную единицу, получаем



В уравнении сохраняются четыре атома Te, четыре атома Al и четырнадцать атомов Cl. Таким образом, **I превращается в II при потере трихлорида алюминия.**

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Предел обнаружения висмута: гравиметрический и мультипликативный методы

Предел обнаружения — один из основных параметров количественного анализа следовых количеств элементов. Предел обнаружения выражают как наименьшую массу элемента, которую можно определить данным методом с заданной точностью.

В качестве примера рассмотрим метод определения микроколичеств висмута. В 1927 году немецкий химик Берг предложил осаждать висмут в виде практически нерастворимой соли: тетраиодовисмутата 8-гидроксихинолиния $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$ ($M_r = 862.7$).

2.1 а) Изобразите структурные формулы катиона и аниона этой соли.

б) Какова степень окисления атома Bi в этом соединении?

2.2 Оцените наименьшую массу висмута (в мг), которую можно достоверно определить методом Берга, если наименьшая масса осадка, которую можно достоверно измерить, составляет 50.0 мг.

Для определения следовых количеств висмута Р. Белчер и его сотрудники из Бирмингема разработали мультипликативный метод. В этом методе проводят цепочку реакций с последующим титрованием конечного продукта. Ниже приведено подробное описание.

Этап 1: К небольшому объёму ($\approx 2 \text{ см}^3$) холодного подкисленного раствора, содержащего следовые количества Bi^{3+} , на холоду добавляют 50 мг гексатиоцианатохромата(III) калия ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$), что приводит к практически количественному осаждению висмута.

2.3 Напишите сокращённое ионное уравнение этой реакции, расставив коэффициенты.

Этап 2: Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и обрабатывают 5 см^3 10 %-ного раствора гидрокарбоната натрия. При такой обработке исходный осадок превращается в осадок карбоната оксовисмута(III) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, а ионы гексатиоцианатохромата(III) переходят в раствор.

2.4 Напишите сокращённое ионное уравнение этой реакции, расставив коэффициенты.

Этап 3: К слегка подкисленному фильтрату, перенесённому в делительную воронку, добавляют 0.5 см^3 насыщенного раствора иода в хлороформе и энергично встряхивают смесь. Иод окисляет лиганд комплексного иона до ICN и сульфат-иона.

2.5 Напишите сокращённое ионное уравнение этой реакции, расставив коэффициенты.

Этап 4: Через 5 минут к смеси добавляют 4 см^3 2 М раствора H_2SO_4 . Подкисление приводит к реакции сопропорционирования с выделением молекулярного иода.

2.6 Напишите сокращённое ионное уравнение реакции, протекающей при подкислении, расставив коэффициенты.

Этап 5: Иод количественно экстрагируют четырьмя порциями хлороформа. Водный слой переносят в колбу, в которую добавляют 1 cm^3 бромной воды, и перемешивают смесь в течение 5 минут.

2.7 Напишите сокращённые ионные уравнения реакций, протекающих при добавлении бромной воды, расставив коэффициенты. Учтите, что избыток брома может реагировать с циановодородом с образованием BrCN , а иодид окисляется до IO_3^- .

Этап 6: Для удаления избытка молекулярного брома к смеси добавляют 3 cm^3 90 %-ной метановой (муравьиной) кислоты.

2.8 Напишите сокращённое ионное уравнение этой реакции, расставив коэффициенты.

Этап 7: К слабокислому раствору добавляют избыток (1.5 г) иодида калия.

2.9 Напишите сокращённые ионные уравнения реакций, протекающих при добавлении KI , расставив коэффициенты и учитывая, что иодид реагирует с BrCN аналогично его реакции с ICN , с образованием молекулярного иода.

Этап 8: Полученный раствор титруют стандартным 0.00200 M раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Полученные результаты используют для расчёта содержания висмута в пробе, взятой для анализа.

2.10 а) Сколько молей тиосульфата эквивалентно 1 молю висмута в исходной пробе?

б) Какова наименьшая масса висмута, которую можно определить этим методом (считайте, что для достоверного определения требуется не менее 1 cm^3 стандартного 0.00200 M раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)?

2.11 Во сколько раз описанный мультипликативный метод чувствительнее гравиметрического метода Берга?

Условие переведено с официального английского текста.

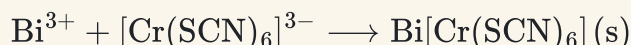
Ответы

- **2.1(a)** Катион: **8-гидроксихинолиний**, $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^+$, Oc1cccc2ccc[nH+]c12: хинолин, протонированный по атому азота в кольце, с группой OH в положении 8. Анион: **тетраиодовисмутат(III)**, $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{Bi}-](\text{I})(\text{I})(\text{I})\text{I}$: центральный атом Bi связан с четырьмя атомами иода, общий заряд равен -1 .

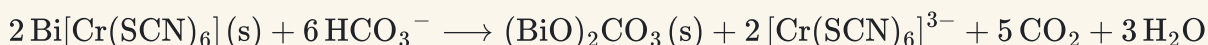
- **2.1(b)** Степень окисления Bi равна $+3$.

- **2.2** 12.1 mg Bi .

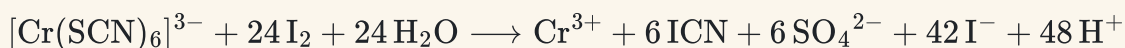
- **2.3**



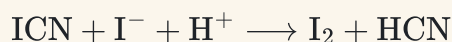
- **2.4**



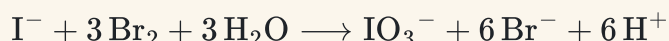
- **2.5**



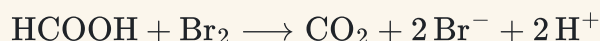
• 2.6



• 2.7



• 2.8



• 2.9



• 2.10(a) 228 mol thiosulphate per mol Bi.

• 2.10(b) $1.83 \times 10^{-3} \text{ mg Bi} = 1.83 \mu\text{g Bi}$.

• 2.11 $6.61 \times 10^3 \text{ раз}$.

Названия и SMILES для частиц, участвующих в этих уравнениях, приведены в конце решения.

Решение

В расчётах используется $M(\text{Bi}) = 209.0 \text{ g mol}^{-1}$. Приведённая относительная формульная масса соответствует молярной массе осадка 862.7 g mol^{-1} .

2.1(a) Строение ионов

Катион — **8-гидроксихинолиний**, Oc1cccc2ccc[nH+]c12.

Чтобы изобразить его, нарисуйте два конденсированных ароматических шестичленных кольца хинолина. Атом азота занимает положение 1 в пиридиновом кольце; присоедините к этому атому азота атом водорода и укажите на нём положительный заряд. Присоедините нейтральную гидроксильную группу к атому углерода 8 в бензольном кольце. Конденсированный ароматический скелет плоский. Протонирование происходит по атому азота; фенольный атом кислорода сохраняет свой атом водорода.

Анион — **тетраиодовисмутат(III)**, [Bi-](I)(I)(I)I.

В его структуре Льюиса центральный атом Bi образует четыре одинарные связи Bi–I и имеет одну неподелённую электронную пару; общий заряд иона равен -1 . Каждый атом иода имеет три неподелённые электронные пары. Заключите ион в квадратные скобки и укажите отрицательный заряд снаружи. Такое изображение описывает порядок соединения атомов и распределение электронов; эмпирическая формула не позволяет установить подробную геометрию координационного окружения в твёрдой соли.

Отрицательный формальный заряд, приписанный Bi в этом ковалентном представлении SMILES, **не является** его степенью окисления.

2.1(b) Степень окисления висмута

Каждый иодидный лиганд имеет степень окисления -1 . Если степень окисления Bi равна x , то

$$x + 4(-1) = -1,$$

откуда

$$\boxed{x = +3}.$$

2.2 Предел обнаружения гравиметрического метода

На одну формульную единицу осадка приходится один атом Bi. Поэтому массовая доля висмута в нём равна

$$w_{\text{Bi}} = \frac{209.0}{862.7} = 0.2423.$$

Таким образом, минимальная измеримая масса осадка 50.0 mg содержит

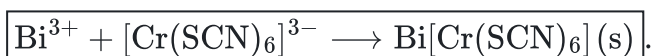
$$m_{\text{Bi},\text{min}} = (50.0 \text{ mg}) \frac{209.0}{862.7} = \boxed{12.1 \text{ mg}}.$$

2.3 Осаждение гексатиоцианатохроматом(III)

Хром имеет степень окисления $+3$, а каждый из шести тиоцианатных лигандов имеет заряд -1 . Поэтому заряд комплекса равен

$$+3 + 6(-1) = -3.$$

Он соединяется с Bi^{3+} в соотношении 1 : 1, образуя нейтральную нерастворимую соль:

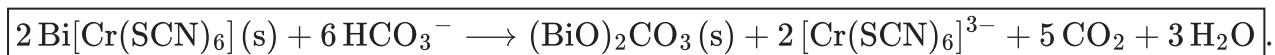


Следовательно, на каждый моль осаждённого висмута в последующие реакции поступает **шесть молей тиоцианатных лигандов**. Промывание удаляет избыток растворимого реагента-осадителя.

2.4 Превращение в карбонат оксовисмута(III)

Гидрокарбонат превращает висмутсодержащую твёрдую фазу в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, тогда как комплекс хрома переходит в раствор в неизменном виде. Избыток гидрокарбоната также нейтрализует кислотность, возникающую при образовании оксовисмутовых групп.

Уравнивание числа атомов висмута, комплексных ионов, атомов водорода, кислорода, углерода и зарядов даёт



Суммарный заряд каждой части уравнения равен -6 . Из двух молей исходного осадка высвобождаются два моля комплексного аниона, поэтому соотношение 1 : 1 между исходным Bi и выделенным комплексом хрома сохраняется.

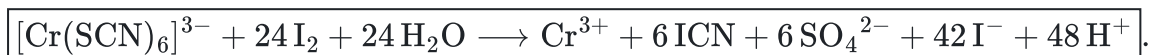
2.5 Окисление тиоцианатных лигандов иодом

В каждом тиоцианатном лиганде сера превращается в сульфат, а углерод и азот образуют иодциан.

Сначала уравниваем реакцию для одного лиганда. Четыре молекулы воды дают четыре атома кислорода сульфата, а восемь протонов уравнивают число атомов водорода. Для баланса зарядов тогда требуется семь иодид-ионов. Вместе с атомом иода в иодциане для их образования нужны четыре молекулы иода:



На один комплекс приходится шесть лигандов, а степень окисления хрома остаётся равной +3. Таким образом,

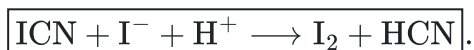


На один моль исходного висмута при этом образуется



2.6 Реакция при подкислении

Иодциан реагирует с иодидом с выделением молекулярного иода. Кислота превращает цианидный фрагмент в циановодород:



Таким образом, шесть молей иодциана расходуют шесть из 42 молей иодида. В расчёте на один моль исходного Bi водный раствор теперь содержит



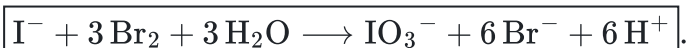
и



Образовавшийся здесь молекулярный иод вместе с избытком иода, оставшимся после этапа 3, затем экстрагируют хлороформом. Поэтому он **не учитывается при конечном титровании**.

2.7 Реакции с бромной водой

Иодид окисляется: степень окисления иода изменяется от -1 до $+5$ в иодате, при этом отдаётся шесть электронов. Три молекулы брома принимают эти шесть электронов:



Циановодород также реагирует с бромом, образуя бромциан:

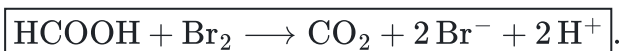


Соответственно, на один моль исходного висмута теперь приходятся следующие аналитические продукты:



2.8 Удаление избытка брома

Муравьиная кислота окисляется до диоксида углерода. Степень окисления её атома углерода изменяется от $+2$ до $+4$, что обеспечивает два электрона, необходимые для восстановления одной молекулы брома:



Удаление избытка брома предотвращает выделение им дополнительного количества иода при добавлении иодида калия.

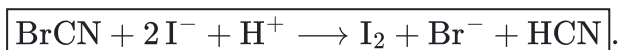
2.9 Выделение иода при добавлении иодида

Иодат реагирует с иодидом в кислом растворе:



Таким образом, каждый моль иодата даёт три моля молекулярного иода.

Бромциан также окисляет иодид. Его бром превращается в бромид, а цианидный фрагмент — в циановодород:



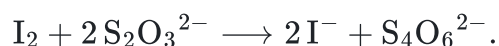
Следовательно, каждый моль бромциана даёт один моль молекулярного иода.

2.10(a) Количество тиосульфата, эквивалентное висмуту

Полный баланс в расчёте на один моль исходного висмута:

Стадия	Количества, получаемые из 1 mol исходного Bi
Выделение комплекса хрома	1 mol $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, содержащего шесть тиоцианатных лигандов
Окисление иодом	6 mol $\text{ICN} + 42\text{ mol I}^-$
Подкисление и экстракция иода	Остаются 6 mol $\text{HCN} + 36\text{ mol I}^-$
Обработка бромом	6 mol $\text{BrCN} + 36\text{ mol IO}_3^-$
Добавление избытка иодида	$6 + 3(36) = 114\text{ mol I}_2$

Реакция титрования иода тиосульфатом:



На каждый моль иода расходуется два моля тиосульфата. Следовательно,

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{n(\text{Bi})} = 2[6 + 3(36)] = \boxed{228}.$$

Иными словами, каждый тиоцианатный лиганд в конечном счёте даёт 19 молекул иода и расходует 38 тиосульфат-ионов; шесть лигандов дают $6(38) = 228$.

2.10(b) Предел обнаружения мультипликативного метода

Минимальный объём титранта равен

$$1\text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-3}\text{ L}.$$

Соответствующее количество тиосульфата равно

$$n_{\min}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00200\text{ mol L}^{-1})(1 \times 10^{-3}\text{ L}) = 2.00 \times 10^{-6}\text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n_{\min}(\text{Bi}) = \frac{2.00 \times 10^{-6}}{228} = 8.77 \times 10^{-9}\text{ mol}.$$

Минимальная масса висмута равна

$$\begin{aligned}
 m_{\min}(\text{Bi}) &= (8.77 \times 10^{-9} \text{ mol})(209.0 \text{ g mol}^{-1}) \\
 &= 1.83 \times 10^{-6} \text{ g} \\
 &= \boxed{1.83 \times 10^{-3} \text{ mg} = 1.83 \mu\text{g}}.
 \end{aligned}$$

2.11 Относительная чувствительность

Здесь чувствительность сравнивают по величинам, обратным пределам обнаружения.

Коэффициент повышения чувствительности равен

$$F = \frac{m_{\min, \text{Berg}}}{m_{\min, \text{multiplicative}}}.$$

Используя рассчитанные массы без округления, получаем

$$F = \frac{12.1131 \text{ mg}}{0.00183333 \text{ mg}} = 6607.16.$$

Таким образом, мультипликативный метод

$$\boxed{6.61 \times 10^3 \text{ раз чувствительнее}}.$$

Названия и SMILES для частиц, участвующих в реакциях

Приведённые ниже координационные SMILES комплексов хрома используют общепринятое октаэдрическое представление с координацией через N: хром окружён шестью донорными атомами азота тиоцианатных лигандов. Стрелки обозначают связи от донора к металлу, но не октаэдрическую геометрию. SMILES с компонентами, разделёнными точками, для ионных твёрдых веществ описывают состав формульной единицы, а не их кристаллические решётки.

Частица	Название	SMILES
$[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$	Тетраиодовисмутат(III) 8-гидроксифинолина	<chem>Oc1cccc2ccc[nH+]c12.[Bi-](I)(I)(I)I</chem>
Bi^{3+}	Ион висмута(III)	<chem>[Bi+3]</chem>
Cr^{3+}	Ион хрома(III)	<chem>[Cr+3]</chem>
SCN^-	Тиоцианат-ион	<chem>N#[S-]</chem>
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	Гексатиоцианатохромат(III)-ион	<chem>[Cr+3](<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])</chem>
$\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$	Гексатиоцианатохромат(III) висмута(III)	<chem>[Bi+3].[Cr+3](<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])(<-N#[S-])</chem>
HCO_3^-	Гидрокарбонат-ион	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	Карбонат оксовисмута(III)	<chem>[Bi+3].[Bi+3].[O-2].[O-2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
CO_2	Диоксид углерода	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
I_2	Молекулярный иод	<chem>II</chem>
I^-	Иодид-ион	<chem>[I-]</chem>
H^+	Ион водорода	<chem>[H+]</chem>

Частица	Название	SMILES
SO_4^{2-}	Сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]
ICN	Иодциан	IC#N
HCN	Циановодород	C#N
Br_2	Молекулярный бром	BrBr
Br^-	Бромид-ион	[Br-]
BrCN	Бромциан	BrC#N
IO_3^-	Иодат-ион	[O-]I(=O)=O
HCOOH	Метановая (муравьиная) кислота	C(=O)O
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Тетратионат-ион	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
CHCl_3	Хлороформ	ClC(Cl)Cl
H_2SO_4	Серная кислота	OS(=O)(=O)O
K^+	Ион калия, противоион, не участвующий в реакции	[K+]
Na^+	Ион натрия, противоион, не участвующий в реакции	[Na+]

В галогенцианах и циановодороде тяжёлые атомы расположены линейно. Для используемых здесь частиц стереохимическая спецификация не требуется.

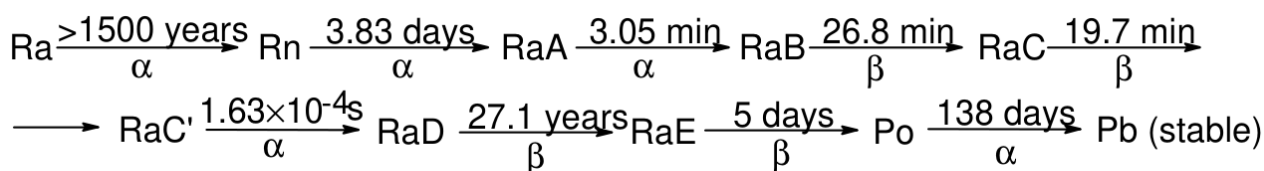
Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Число Авогадро по данным о распаде радия

В 1908 году Резерфорд совместно с Г. Гейгером измерил скорость испускания α -частиц (x) радием (в природе этот элемент представлен единственным нуклидом $^{226}_{88}\text{Ra}$) и установил, что 1.00 г радия испускает $x = 3.42 \times 10^{10}$ α -частиц в секунду.

В 1911 году Резерфорд и американский физикохимик Б. Болтвуд измерили скорость образования гелия из радия. Этот эксперимент позволил получить наиболее точное на тот момент значение числа Авогадро, поскольку значение молярного объёма идеального газа было хорошо известно. Для этого образец соли радия, очищенный от продуктов распада и содержащий $m = 192$ мг Ra, поместили в прибор и измеряли объём выделявшегося гелия. За 83 дня ($t = 83.0$ суток) эксперимента было собрано 6.58 mm^3 He ($V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3$, приведённый к 0°C и 1 атм).

Для понимания результатов этого эксперимента нам понадобится кинетическая схема радиоактивного распада Ra, приведённая ниже (периоды полураспада указаны над стрелками, тип распада — под стрелками).



(RaA - RaE — промежуточные продукты распада радона).

3.1 Запишите первые шесть радиоактивных распадов в современных обозначениях, указав атомные и массовые числа всех участвующих ядер.

В грубом первом приближении периоды полураспада всех продуктов распада радия, кроме RaD и Po, можно считать пренебрежимо малыми по сравнению со временем измерения t . Используя это приближение, выполните следующие расчёты.

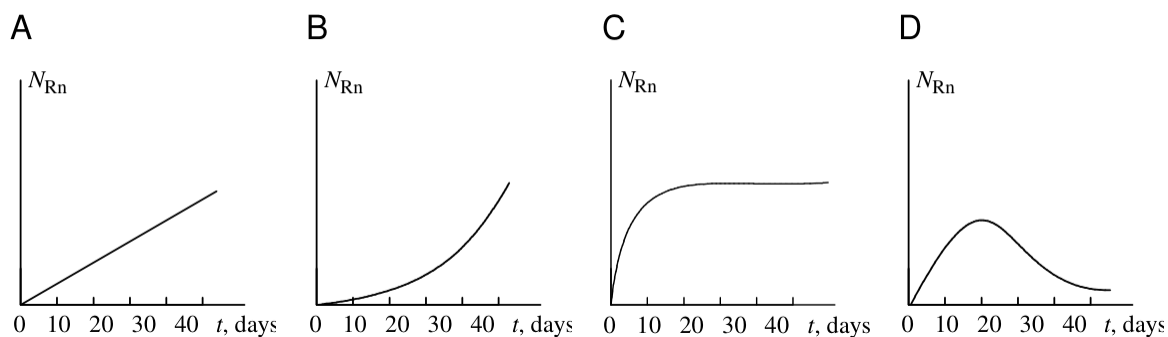
3.2 а) Сколько атомов гелия образовалось из каждого распавшегося атома радия за 83 дня?

б) Сколько всего атомов гелия образовалось за время эксперимента?

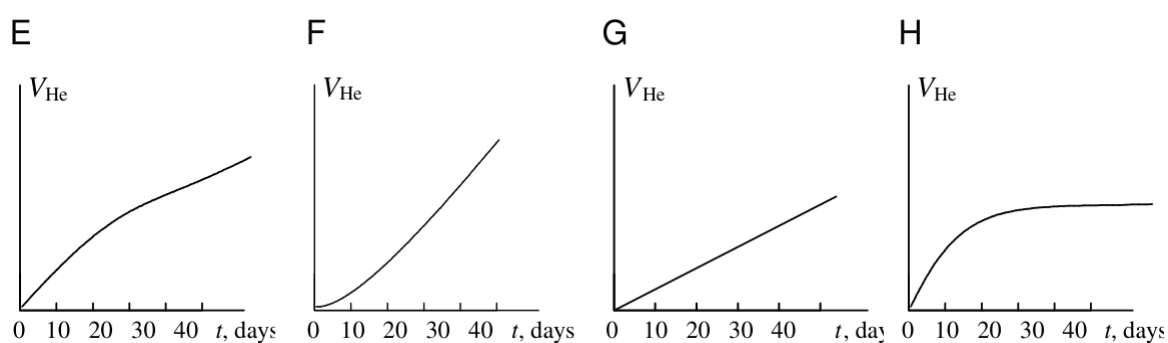
3.3 Рассчитайте приближённое значение числа Авогадро по приведённым выше данным.

Для более точного вычисления числа Авогадро нельзя пренебрегать периодом полураспада радона $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3.83$ суток, поскольку он сопоставим с продолжительностью эксперимента t и не все атомы радона распались к концу эксперимента.

3.4 Выберите, какой из приведённых ниже графиков показывает зависимость числа атомов радона N_{Rn} от времени в ходе эксперимента.

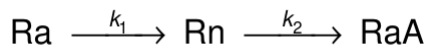


3.5 Выберите, какой из приведённых ниже графиков показывает зависимость объёма гелия от времени в ходе эксперимента.



3.6 Выберите соотношение между константой скорости распада k любого данного нуклида и его периодом полураспада $T_{1/2}$.

3.7 а) Используя сокращённую кинетическую схему



(где k_1 и k_2 — константы скорости соответствующих реакций) и график, выбранный вами в вопросе 4, запишите соотношение между числом атомов радона в конце эксперимента N'_{Rn} и числом атомов радия N_{Ra} .

б) Рассчитайте N'_{Rn} , используя приведённую выше скорость распада радия ($x = 3.42 \times 10^{10}$ α -частиц на грамм радия в секунду).

3.8 Сколько атомов гелия могло бы образоваться из атомов радона, оставшихся в конце эксперимента, N'_{Rn} , если бы все эти атомы распались до RaD?

3.9 Используя решения предыдущих вопросов, рассчитайте более точные приближённые значения:

а) числа образовавшихся атомов гелия;

б) числа Авогадро.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** Первые шесть распадов — $\alpha, \alpha, \alpha, \beta^-, \beta^-, \alpha$, при этом последовательно образуются $^{222}_{86}\text{Rn}$, $^{218}_{84}\text{Po}$, $^{214}_{82}\text{Pb}$, $^{214}_{83}\text{Bi}$, $^{214}_{84}\text{Po}$ и $^{210}_{82}\text{Pb}$. Сбалансированные уравнения приведены ниже.
- **3.2(a):** 4 атома гелия на каждый распавшийся атом радия.
- **3.2(b):** 1.88×10^{17} атомов гелия.
- **3.3:** $N_A \approx 6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- **3.4:** График **C**.
- **3.5:** График **F**.
- **3.6:** $k = \ln 2 / T_{1/2}$.
- **3.7(a):** $k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}}$, следовательно, $N'_{\text{Rn}} \approx (k_1 / k_2) N_{\text{Ra}}$.
- **3.7(b):** $N'_{\text{Rn}} = 3.13 \times 10^{15}$ атомов радона.
- **3.8:** $3N'_{\text{Rn}} = 9.40 \times 10^{15}$ дополнительных атомов гелия.
- **3.9(a):** 1.79×10^{17} атомов гелия.
- **3.9(b):** $N_A \approx 6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Численные значения постоянной Авогадро получены с использованием $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ при 0°C и 1 атм.

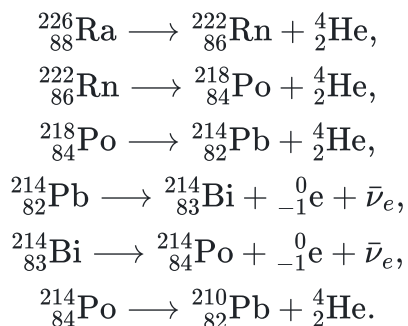
Решение

3.1 — Первые шесть радиоактивных распадов

При α -распаде массовое число уменьшается на четыре, а атомное число — на два. При β^- -распаде массовое число остаётся неизменным, а атомное число увеличивается на единицу. Последовательное применение этих правил даёт:

Историческое обозначение	Современное обозначение нуклида	Название
Ra	$^{226}_{88}\text{Ra}$	Радий-226
Rn	$^{222}_{86}\text{Rn}$	Радон-222
RaA	$^{218}_{84}\text{Po}$	Полоний-218
RaB	$^{214}_{82}\text{Pb}$	Свинец-214
RaC	$^{214}_{83}\text{Bi}$	Висмут-214
RaC'	$^{214}_{84}\text{Po}$	Полоний-214
RaD	$^{210}_{82}\text{Pb}$	Свинец-210

Сбалансированные уравнения ядерных реакций имеют вид



Здесь $\bar{\nu}_e$ — электронное антинейтрино. В каждом уравнении сохраняются массовое число и электрический заряд.

α -Частица представляет собой ядро гелия-4, $^4\text{He}^{2+}$, SMILES [4He+2]. Присоединив два электрона, оно превращается в нейтральный атом гелия-4, ^4He , SMILES [4He]. Таким образом, каждой испущенной α -частице соответствует один собранный атом гелия.

3.2(a) — Число атомов гелия на каждый распавшийся атом радия

В первом приближении превращения от радия до RaD происходят практически мгновенно. На этом участке цепочки происходят четыре α -распада:

- Радий-226 превращается в радон-222.
- Радон-222 превращается в полоний-218.
- Полоний-218 превращается в свинец-214.
- Полоний-214 превращается в свинец-210.

Период полураспада RaD составляет 27.1 года, что намного больше 83 дней, поэтому при такой точности дальнейшим распадом пренебрегают. Следовательно,

4 атома гелия на каждый распавшийся атом радия.

3.2(b) — Общее число атомов гелия в первом приближении

Период полураспада радия превышает 1500 лет, поэтому его активность в течение 83 дней практически постоянна. Скорость распада радия в образце равна

$$R = mx = (0.192 \text{ g})(3.42 \times 10^{10} \text{ g}^{-1}\text{s}^{-1}) = 6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

Продолжительность составляет

$$t = 83.0 \times 24 \times 3600 = 7.1712 \times 10^6 \text{ s}.$$

Таким образом, число распавшихся атомов радия равно

$$D = Rt = (6.5664 \times 10^9)(7.1712 \times 10^6) = 4.708896768 \times 10^{16}.$$

Умножая на четыре, получаем

$$N_{\text{He}}^{(0)} = 4D = 1.8835587072 \times 10^{17},$$

или, с точностью до трёх значащих цифр,

$$N_{\text{He}}^{(0)} = 1.88 \times 10^{17} \text{ атомов.}$$

3.3 — Первое приближение для числа Авогадро

Используем стандартный молярный объём идеального газа при указанных условиях:

$$V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}, \quad V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3 = 6.58 \times 10^{-6} \text{ L}.$$

Количество вещества собранного гелия равно

$$n_{\text{He}} = \frac{V_{\text{He}}}{V_m} = \frac{6.58 \times 10^{-6}}{22.4} = 2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$N_{\text{A}}^{(0)} = \frac{N_{\text{He}}^{(0)}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.8835587072 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = 6.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

3.4 — Зависимость числа атомов радона от времени

Изначально очищенный образец не содержит радона. Радий образует радон с приблизительно постоянной скоростью R , а радон распадается со скоростью $k_2 N_{\text{Rn}}$. Поэтому

$$\frac{dN_{\text{Rn}}}{dt} = R - k_2 N_{\text{Rn}}, \quad N_{\text{Rn}}(0) = 0.$$

Решение имеет вид

$$N_{\text{Rn}}(t) = \frac{R}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

Число атомов радона первоначально равно нулю, затем возрастает со всё меньшей скоростью и приближается к постоянному значению R/k_2 . Таким образом, правильный график —

$$\boxed{\text{C}}.$$

3.5 — Зависимость объёма гелия от времени

Каждый распад радия сразу даёт один атом гелия. Каждый распад радона с последующими превращениями короткоживущих промежуточных продуктов вплоть до RaD даёт ещё три. Таким образом,

$$\frac{dN_{\text{He}}}{dt} = R + 3k_2 N_{\text{Rn}} = R(4 - 3e^{-k_2 t}).$$

Скорость образования гелия возрастает от начального значения R до $4R$, когда число атомов радона достигает равновесного значения. В частности,

$$\frac{d^2 N_{\text{He}}}{dt^2} = 3Rk_2 e^{-k_2 t} > 0.$$

Объём гелия пропорционален N_{He} , поэтому он возрастает по кривой с положительной второй производной, которая со временем становится почти прямой. Этому соответствует график

F.

Идеализированная кривая имеет ненулевой начальный наклон, поскольку сам радий испускает α -частицы с самого начала.

3.6 — Константа распада и период полураспада

Радиоактивный распад подчиняется закону

$$N(t) = N(0)e^{-kt}.$$

Через один период полураспада

$$\frac{N(T_{1/2})}{N(0)} = \frac{1}{2} = e^{-kT_{1/2}}.$$

Логарифмируя, получаем

$$k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}.$$

3.7(a) — Соотношение между числами атомов радона и радия

Скорость образования радона равна

$$R = k_1 N_{\text{Ra}}.$$

В приближении постоянного числа атомов материнского нуклида соотношение для конечного времени имеет вид

$$N'_{\text{Rn}} = \frac{k_1 N_{\text{Ra}}}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}).$$

Через 83.0 суток

$$e^{-k_2 t} = 2^{-83.0/3.83} = 2.99 \times 10^{-7},$$

поэтому число атомов радона практически достигает равновесного постоянного значения. Следовательно, скорости образования и распада равны:

$$k_1 N_{\text{Ra}} \approx k_2 N'_{\text{Rn}},$$

или

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{k_1}{k_2} N_{\text{Ra}}.$$

3.7(b) — Число оставшихся атомов радона

Константа распада радона равна

$$k_2 = \frac{\ln 2}{3.83 \times 86400 \text{ s}} = 2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

Следовательно,

$$N'_{\text{Rn}} \approx \frac{R}{k_2} = \frac{6.5664 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}{2.09466 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}} = \boxed{3.13 \times 10^{15} \text{ атомов}}.$$

Учёт множителя, связанного с конечной продолжительностью эксперимента, не изменяет этот округлённый результат.

3.8 — Гелий, который ещё можно получить из оставшегося радона

При превращении радона-222 в RaD происходят три α -распада. Поэтому каждый оставшийся атом радона при превращении в RaD дал бы три дополнительных атома гелия.

Используя неокруглённое число атомов радона, получаем

$$N_{\text{He,additional}} = 3N'_{\text{Rn}} = 3(3.13483 \times 10^{15}) = \boxed{9.40 \times 10^{15} \text{ атомов}}.$$

Исходная α -частица, образующаяся при превращении радия в радон, уже испущена, поэтому она не включается в этот дополнительный выход.

3.9(a) — Уточнённое число образовавшихся атомов гелия

В первом приближении на каждый распад радия учитывались четыре атома гелия. Поэтому в него входили три ещё не образовавшихся атома гелия на каждый атом радона, оставшийся к концу эксперимента.

Вычитая это число ещё не образовавшихся атомов, получаем

$$N_{\text{He}} = 4Rt - 3N'_{\text{Rn}}.$$

Численно

$$N_{\text{He}} = 1.8835587072 \times 10^{17} - 9.4044986 \times 10^{15} = 1.7895137 \times 10^{17}.$$

Таким образом,

$$\boxed{N_{\text{He}} = 1.79 \times 10^{17} \text{ атомов.}}$$

3.9(b) — Уточнённое значение постоянной Авогадро

Измеренное количество вещества гелия остаётся равным $2.9375 \times 10^{-7} \text{ mol}$. Следовательно,

$$N_{\text{A}} = \frac{N_{\text{He}}}{n_{\text{He}}} = \frac{1.7895137 \times 10^{17}}{2.9375 \times 10^{-7}} = \boxed{6.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

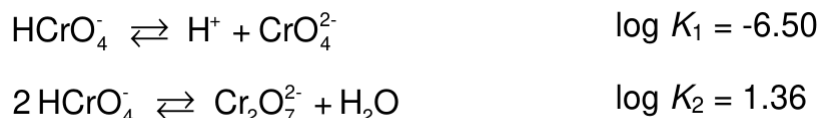
Здесь учтено конечное время жизни радона при сохранении принятых в задаче приближений для остальных продуктов распада.

Решение проверено по официальному решению.

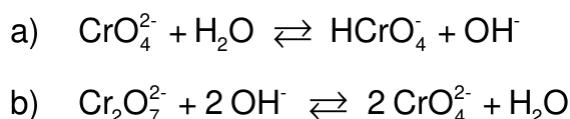
Задача 4: Хромат-дихроматные равновесия и осаждение

Осаждение широко используется в классических методах количественного и качественного анализа для разделения ионов. Возможность разделения определяется равновесными концентрациями всех частиц в анализируемом растворе.

Дихромат калия — один из наиболее широко используемых осадителей. В водных растворах Cr(VI) устанавливаются следующие равновесия.



4.1 Рассчитайте константы равновесия



Ионное произведение воды $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$.

4.2 В какую сторону сместится равновесие 1b при добавлении следующих реагентов к водному раствору дихромата калия?

- a) KOH
- b) HCl
- c) BaCl₂
- d) H₂O

Произведение растворимости BaCrO₄ равно 1.2×10^{-10} . BaCr₂O₇ хорошо растворим в воде.

4.3 Рассчитайте pH следующих растворов

- a) 0.010 M K₂CrO₄
- b) 0.010 M K₂Cr₂O₇
- c) 0.010 M K₂Cr₂O₇ + 0.100 M CH₃COOH

Константа диссоциации уксусной кислоты $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

4.4 Рассчитайте равновесные концентрации следующих ионов в растворе 0.010 M K₂Cr₂O₇ + 0.100 M CH₃COOH

- a) CrO₄²⁻
- b) Cr₂O₇²⁻

Pb²⁺ и Ag⁺ образуют малорастворимые соединения с хромат- и дихромат-ионами.

Произведения растворимости этих соединений приведены ниже.

PbCrO_4	$K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14}$
Ag_2CrO_4	$K_{s2} = 1.3 \times 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$K_{s3} = 1.1 \times 10^{-10}$

К водному раствору смеси $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Pb(NO}_3)_2$ и $2.0 \times 10^{-4} \text{ M AgNO}_3$ добавили равный объём 0.020 M раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в $0.200 \text{ M CH}_3\text{COOH}$.

4.5 а) Будут ли ионы Pb^{2+} осаждаться?

б) Будут ли ионы Ag^+ осаждаться?

с) Будет ли таким образом достигнуто количественное разделение ионов Pb^{2+} и Ag^+ ?

Осаждение считается количественным, если остаточная концентрация осаждаемого иона не превышает $1 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1(a): $K = 3.2 \times 10^{-8}$.
- 4.1(b): $K = 4.4 \times 10^{13}$.
- 4.2(a): Вправо, в сторону образования хромата.
- 4.2(b): Влево, в сторону образования дихромата.
- 4.2(c): Вправо, поскольку хромат бария выпадает в осадок.
- 4.2(d): Вправо; разбавление повышает pH и увеличивает долю хрома, находящегося в форме хромата.
- 4.3(a): $\text{pH} = 9.25$.
- 4.3(b): $\text{pH} = 4.20$.
- 4.3(c): $\text{pH} = 2.87$.
- 4.4(a): $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- 4.4(b): $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- 4.5(a): Да, в виде хромата свинца(II), PbCrO_4 .
- 4.5(b): Нет; ни хромат серебра, ни дихромат серебра не выпадают в осадок.
- 4.5(c): Да. Остаточная концентрация $[\text{Pb}^{2+}] \approx 4.9 \times 10^{-9} \text{ M}$ с учётом влияния осаждения на равновесия в растворе; серебро остаётся в растворе.

Решение

Растворы считаются идеальными: активности растворённых частиц принимаются равными их концентрациям, а активность воды — единице. Все логарифмы десятичные.

Используемые ниже молекулы и ионы:

Частица	Название	SMILES
CrO_4^{2-}	Хромат-ион	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
HCrO_4^-	Гидрохромат-ион	<chem>O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>

Частица	Название	SMILES
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Дихромат-ион	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
H^+	Ион водорода, обозначающий протон в водном растворе	<chem>[H+]</chem>
OH^-	Гидроксид-ион	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
CH_3COOH	Уксусная кислота	<chem>CC(=O)O</chem>
CH_3COO^-	Ацетат-ион	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
K^+	Ион калия	<chem>[K+]</chem>
Ba^{2+}	Ион бария(II)	<chem>[Ba+2]</chem>
Pb^{2+}	Ион свинца(II)	<chem>[Pb+2]</chem>
Ag^+	Ион серебра(I)	<chem>[Ag+]</chem>
Cl^-	Хлорид-ион	<chem>[Cl-]</chem>
NO_3^-	Нитрат-ион	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>

Записи SMILES оксоанионов хрома задают связность атомов и одно из представлений с локализованными связями. Каждый атом хрома имеет тетраэдрическое окружение из атомов кислорода; дихромат состоит из двух тетраэдров с общим атомом кислорода. SMILES не задают эту геометрию или сольватацию протона в воде. Приведённые ниже записи SMILES солей с компонентами, разделёнными точками, задают состав формульной единицы, а не кристаллическую структуру.

Обозначим

$$h = [\text{H}^+], \quad x = [\text{HCrO}_4^-], \quad y = [\text{CrO}_4^{2-}], \quad z = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].$$

Данные в условии равновесия имеют вид

$$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}, \quad K_1 = \frac{hy}{x} = 10^{-6.50} = 3.1623 \times 10^{-7},$$

и

$$2 \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}, \quad K_2 = \frac{z}{x^2} = 10^{1.36} = 22.9087.$$

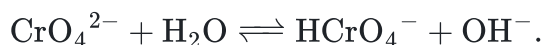
Материальный баланс по хрому:

$$C_{\text{Cr}} = x + y + 2z,$$

где C_{Cr} выражает количество молей атомов хрома в одном литре.

4.1(a)

Реакция, для которой требуется найти константу:



Складывая первое из данных равновесий, записанное в обратном направлении, с



получаем

$$K_b = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-6.50}} = 10^{-7.50}.$$

Таким образом,

$$\boxed{K_b = 3.2 \times 10^{-8}}.$$

4.1(b)

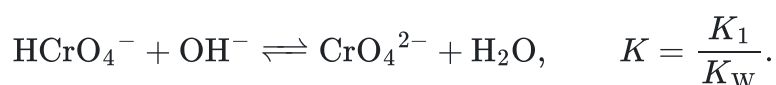
Реакция, для которой требуется найти константу:



Сложим



с удвоенным уравнением



Следовательно,

$$K = \frac{1}{K_2} \left(\frac{K_1}{K_w} \right)^2,$$

откуда

$$\log K = -1.36 + 2(-6.50 + 14.00) = 13.64,$$

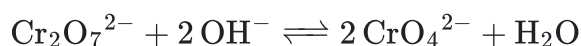
и

$$\boxed{K = 4.4 \times 10^{13}}.$$

4.2(a)

Направления смещения указаны для реакции в том виде, в котором она записана в **4.1(b)**.

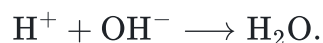
Добавление гидроксида калия увеличивает $[\text{OH}^-]$, смещая равновесие



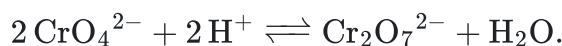
вправо.

4.2(b)

Соляная кислота вносит ионы водорода, которые связывают гидроксид-ионы:

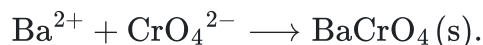


Равновесие смещается **влево**. При действии кислоты его можно записать в виде



4.2(c)

Ионы бария выводят хромат-ионы из раствора в виде осадка:



Твёрдая фаза — **хромат бария**, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{O}^-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Удаление хромат-ионов смещает равновесие **вправо**. Указанная в условии растворимость дихромата бария исключает в данном рассмотрении конкурирующее осаждение дихромата.

4.2(d)

Разбавление смещает равновесие **вправо**.

Раствор дихромата калия имеет кислую реакцию. Разбавление уменьшает h , повышает pH и, следовательно, увеличивает

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{h}.$$

Этот вывод можно также проверить непосредственно с помощью совместного рассмотрения балансов. Для раствора, содержащего только дихромат калия,

$$[\text{K}^+] = C_{\text{Cr}} = x + y + 2z.$$

Условие электронейтральности даёт

$$[\text{K}^+] + h = x + 2y + 2z + [\text{OH}^-],$$

откуда

$$h = y + \frac{K_W}{h}.$$

Таким образом, $y = h - K_W/h$. Вместе с соотношениями

$$x = \frac{hy}{K_1}, \quad z = K_2x^2,$$

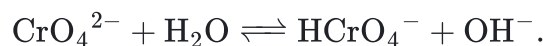
баланс по хрому показывает, что уменьшение C_{Cr} приводит к уменьшению h и y . Однако отношение

$$\frac{y}{z} = \frac{K_1^2}{K_2h^2y}$$

возрастает. Следовательно, отношение концентраций хромата и дихромата увеличивается. Разбавление уменьшает абсолютную концентрацию хромата, одновременно увеличивая его долю в общем содержании хрома.

4.3(a)

В 0.010 M растворе хромата калия гидролиз приводит к образованию приблизительно равных концентраций гидрохромат- и гидроксид-ионов:



Пусть $t = [\text{OH}^-]$. Сначала пренебрежём небольшим уменьшением концентрации хромата вследствие гидролиза:

$$K_b \simeq \frac{t^2}{0.010}.$$

Тогда

$$t \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-8})(0.010)} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Следовательно,

$$\text{pOH} = 4.75, \quad \boxed{\text{pH} = 9.25}.$$

Степень гидролиза составляет всего около 0.18%. Кроме того,

$$z \simeq K_2 t^2 \approx 7.2 \times 10^{-9} \text{ M},$$

поэтому образованием дихромата здесь можно пренебречь. Решение полной системы уравнений баланса даёт $\text{pH} = 9.2498$.

4.3(b)

Для 0.010 M раствора дихромата калия

$$C_{\text{Cr}} = 0.020 \text{ M}.$$

Как показано в 4.2(d),

$$h = y + [\text{OH}^-] \simeq y.$$

Следовательно, из равновесия кислотной диссоциации получаем

$$h^2 \simeq K_1 x.$$

Поскольку y мало по сравнению с общей концентрацией хрома, сначала решим уравнение

$$x + 2K_2 x^2 \simeq 0.020.$$

Его положительный корень:

$$x \simeq \frac{\sqrt{1 + 8K_2(0.020)} - 1}{4K_2} = 1.2658 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

Отсюда

$$h \simeq \sqrt{(3.1623 \times 10^{-7})(1.2658 \times 10^{-2})} = 6.33 \times 10^{-5} \text{ M},$$

и

$$\boxed{\text{pH} = 4.20}.$$

Учёт всех частиц в уравнениях баланса даёт $h = 6.3196 \times 10^{-5} \text{ M}$ и $\text{pH} = 4.1993$.

4.3(c)

Уксусная кислота диссоциирует по уравнению



Её общая концентрация равна $C_A = 0.100 \text{ M}$, поэтому

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_a C_A}{K_a + h}.$$

Концентрации хрома и калия по-прежнему равны

$$C_{\text{Cr}} = [\text{K}^+] = 0.020 \text{ M}.$$

Совместное рассмотрение материальных балансов и баланса зарядов даёт

$$h = y + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_W}{h}.$$

Обычная оценка для слабой кислоты:

$$h \simeq \sqrt{K_a C_A} = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})(0.100)} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Для проверки с учётом распределения хрома между различными формами решим систему

$$x + \frac{K_1 x}{h} + 2K_2 x^2 = 0.020,$$

$$h = \frac{K_1 x}{h} + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_w}{h}.$$

Получаем

$$h = 1.33418 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad x = 1.26570 \times 10^{-2} \text{ M},$$

и, следовательно,

$$\boxed{\text{pH} = 2.87}.$$

4.4(a)

Используя равновесные значения из 4.3(c), получаем

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_1 x}{h} = \frac{(3.1623 \times 10^{-7})(1.26570 \times 10^{-2})}{1.33418 \times 10^{-3}}.$$

Таким образом,

$$\boxed{[\text{CrO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

4.4(b)

Аналогично,

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2 x^2 = 22.9087(1.26570 \times 10^{-2})^2 = 3.66998 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Таким образом,

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

4.5(a)

При смешивании равных объёмов все аналитические концентрации уменьшаются вдвое. До осаждения

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{Ag}^+]_0 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Формальные концентрации дихромата и уксусной кислоты становятся равными соответственно 0.010 M и 0.100 M, что соответствует условиям 4.4.

Для хромата свинца начальное произведение концентраций ионов равно

$$Q_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{CrO}_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-4})(3.0 \times 10^{-6}) = 1.5 \times 10^{-9}.$$

Поскольку

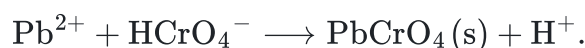
$$Q_{\text{Pb}} \gg K_{s1} = 1.2 \times 10^{-14},$$

свинец осаждается:



Твёрдая фаза — **хромат свинца(II)**, $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$.

По мере расходования хромат-ионов их количество восполняется за счёт равновесий соединений хрома. Например, суммарная реакция с участием гидрохромат-иона имеет вид

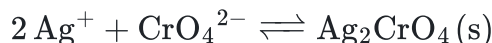


4.5(b)

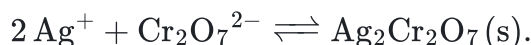
Возможно образование двух осадков солей серебра:

- **Хромат серебра(I)**, $[Ag^+] \cdot [Ag^+] \cdot [O^-][Cr](=O)(=O)[O^-]$.
- **Дихромат серебра(I)**, $[Ag^+] \cdot [Ag^+] \cdot [O^-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O^-]$.

Их равновесия осаждения:



и



Для хромата серебра

$$Q_{Ag,Cr} = [Ag^+]_0^2[CrO_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2(3.0 \times 10^{-6}) = 3.0 \times 10^{-14} < 1.3 \times 10^{-12}.$$

Для дихромата серебра

$$Q_{Ag,Di} = [Ag^+]_0^2[Cr_2O_7^{2-}] = (1.0 \times 10^{-4})^2(3.670 \times 10^{-3}) = 3.67 \times 10^{-11} < 1.1 \times 10^{-10}.$$

Таким образом, **ни одна из солей серебра не выпадает в осадок**. Приведённая ниже проверка конечного равновесия подтверждает это и после осаждения свинца.

4.5(c)

В приближении избытка реагента остаточная концентрация свинца равна

$$[Pb^{2+}] \simeq \frac{K_{s1}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1.2 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}.$$

Это уже значительно ниже требуемого значения $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Для более полной проверки учтём как удаление хрома, так и выделение ионов водорода при осаждении. Пусть

$$p = [Pb^{2+}], \quad s = 5.0 \times 10^{-4} - p,$$

где s — количество хромата свинца, выпавшего в осадок, в расчёте на один литр.

Конечный баланс по хрому и условие растворимости соединения свинца имеют вид

$$x + y + 2z = 0.020 - s, \quad py = K_{s1}.$$

Условие электронейтральности с учётом ионов, не участвующих в реакции, даёт

$$h = s + y + \frac{K_a(0.100)}{K_a + h} + \frac{K_W}{h}.$$

Вместе с $y = K_1x/h$ и $z = K_2x^2$ эти уравнения дают

$$h = 1.609 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ y = 2.442 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad z = 3.536 \times 10^{-3} \text{ M},$$

и

$$p = 4.9 \times 10^{-9} \text{ M} < 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

Поскольку концентрация серебра остаётся равной $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, конечные произведения концентраций ионов для его солей равны

$$Q_{\text{Ag,Cr}} = 2.44 \times 10^{-14} < K_{s2}, \quad Q_{\text{Ag,Di}} = 3.54 \times 10^{-11} < K_{s3}.$$

Следовательно, **свинец осаждается количественно, а серебро остаётся в растворе**, что обеспечивает требуемое разделение.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Потенциометрия и спектрофотометрия железа и его цианидных комплексов

Потенциометрические и спектрофотометрические методы широко применяются для определения равновесных концентраций и констант равновесия в растворе. Оба метода часто используют совместно для одновременного определения нескольких химических форм.

Раствор I содержит смесь FeCl_2 (водн.) и FeCl_3 (aq), а раствор II содержит смесь $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Концентрации железосодержащих частиц удовлетворяют соотношениям $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{II}}$ и $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{II}}$. Потенциал платинового электрода, погружённого в раствор I, составляет 0.652 В, а потенциал платинового электрода, погружённого в раствор II, — 0.242 В. Коэффициент пропускания раствора II, измеренный относительно раствора I при 420 нм, составляет 10.7 % (длина оптического пути $l = 5.02$ mm). Комплексы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ не поглощают свет при 420 нм.

Молярный коэффициент поглощения при этой длине волны $\epsilon([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]) = 1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ равен 0.771 В.

Множитель перед логарифмом в уравнении Нернста равен 0.0590.

5.1 Запишите уравнения Нернста для окислительно-восстановительных систем

- раствора I,
- раствора II.

5.2 В каких единицах выражается множитель 0.0590 перед логарифмом в уравнении Нернста?

5.3 Рассчитайте отношение констант устойчивости $\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$.

5.4 Каков полный диапазон изменения следующих физических величин:

- коэффициента пропускания T ;
- оптической плотности A .

5.5 Изобразите схематически графики зависимостей от концентрации, соответствующих закону Бугера — Ламберта — Бера, для

- оптической плотности A ;
- коэффициента пропускания T ;
- молярного коэффициента поглощения ϵ .

5.6 Рассчитайте концентрации

- a) Fe^{2+} в растворе I;
- b) Fe^{3+} в растворе II.

5.7 При смешивании растворов I и II появляется интенсивная синяя окраска. Для какого вещества характерна эта окраска? Запишите уравнение реакции.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 5.1(a)

$$E_I = 0.771 \text{ V} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I}.$$

- 5.1(b)

$$E_{II} = E_{\text{CN}}^\circ + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{II}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{II}}, \quad E_{\text{CN}}^\circ = 0.361 \text{ V}.$$

- 5.2 Вольты, V.

- 5.3

$$\frac{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{\beta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 8.90 \times 10^6.$$

- 5.4(a) $0 \leq T \leq 1$, или от 0% до 100%.
- 5.4(b) $0 \leq A < \infty$; $A \rightarrow +\infty$ при $T \rightarrow 0^+$.
- 5.5(a) $A = \varepsilon l c$: прямая, проходящая через начало координат, с угловым коэффициентом εl .
- 5.5(b) $T = 10^{-\varepsilon l c}$: убывающая экспоненциальная кривая, выпуклая вниз, начинающаяся при $T = 1$ и приближающаяся к нулю.
- 5.5(c) ε не зависит от концентрации: горизонтальная прямая.
- 5.6(a)

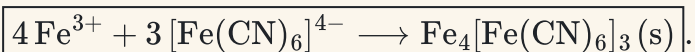
$$[\text{Fe}^{2+}]_I = 0.183 \text{ M}.$$

- 5.6(b) Определённая концентрация феррицианида равна

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_{II} = 1.76 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Это концентрация железа(III), **связанного в феррицианиде**. Концентрацию свободных ионов $[\text{Fe}^{3+}]_{II}$, если понимать вопрос буквально, невозможно определить по приведённым данным.

- **5.7** Берлинская лазурь, гексацианоферрат(II) железа(III), обычно представляемая формулой $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



Решение

Используем десятичные логарифмы и уравнение Нернста в концентрационной форме, подразумеваемой в задаче. В водном растворе сокращённые обозначения Fe^{2+} и Fe^{3+} относятся к гидратированным ионам.

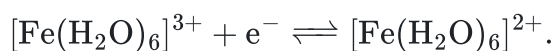
Названия и SMILES используемых ниже частиц:

Частица	Название	SMILES
Fe^{2+}	Ион железа(II)	[Fe+2]
Fe^{3+}	Ион железа(III)	[Fe+3]
H_2O	Вода	O
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Ион гексаакважелеза(II)	[Fe+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Ион гексаакважелеза(III)	[Fe+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
CN^-	Цианид-ион	[C-]#N
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Гексацианоферрат(II), ферроцианид	[Fe+2](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Гексацианоферрат(III), феррицианид	[Fe+3](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)

В этих SMILES координационных соединений донорно-акцепторные связи обозначены стрелками. Комплексы с координационным числом шесть имеют октаэдрическое строение; цианидные лиганды связываются с центральным атомом железа через атом углерода. Приведённые SMILES не задают октаэдрическую геометрию.

5.1 — Уравнения Нернста

(a) Раствор I. Полуреакция восстановления имеет вид

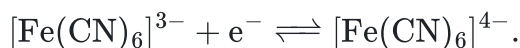


Переносится один электрон, поэтому

$$E_I = E_{\text{aq}}^\circ + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I},$$

где $E_{\text{aq}}^\circ = 0.771 \text{ V}$.

(b) Раствор II. Соответствующая полуреакция имеет вид



Следовательно,

$$E_{\text{II}} = E_{\text{CN}}^{\circ} + (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]_{\text{II}}}.$$

Из заданных равенств концентраций следует, что отношения концентраций окисленной и восстановленной форм в обоих растворах одинаковы. Вычитая одно уравнение Нернста из другого, получаем

$$E_{\text{I}} - E_{\text{II}} = E_{\text{aq}}^{\circ} - E_{\text{CN}}^{\circ},$$

откуда

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = 0.771 - (0.652 - 0.242) = \boxed{0.361 \text{ V}}.$$

5.2 — Единицы множителя перед логарифмом

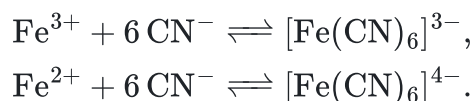
Логарифм безразмерен, поэтому коэффициент перед ним должен выражаться в тех же единицах, что и электродный потенциал: в **вольтах**.

То же самое можно показать, учитывая, что для одноэлектронной реакции коэффициент равен $2.303RT/F$ и имеет единицы

$$\frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} = \text{J C}^{-1} = \text{V}.$$

5.3 — Отношение констант устойчивости

Используя сокращённые обозначения ионов в водном растворе, запишем равновесия комплексообразования:



Определим их общие константы образования следующим образом:

$$\beta_{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^{-}]^6}, \quad \beta_{\text{II}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^{-}]^6}.$$

Деление и преобразование дают

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} \frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_{\text{III}}}.$$

Подстановка в уравнение Нернста для акваионов показывает, что

$$E_{\text{CN}}^{\circ} = E_{\text{aq}}^{\circ} - (0.0590 \text{ V}) \log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}}.$$

Следовательно,

$$\log_{10} \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = \frac{0.771 - 0.361}{0.0590} = 6.94915,$$

и

$$\boxed{\frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} = 8.90 \times 10^6}.$$

Таким образом, цианид стабилизирует железо(III) относительно его свободного иона в водном растворе значительно сильнее, чем железо(II), понижая потенциал восстановления пары комплексных ионов.

5.4 — Диапазоны коэффициента пропускания и оптической плотности

(a) Коэффициент пропускания — это отношение интенсивности прошедшего света к интенсивности падающего света:

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

Для поглощающего образца

$$0 \leq T \leq 1.$$

Граничные значения соответствуют полному ослаблению и полному пропусканию света.

(b) Оптическая плотность равна

$$A = -\log_{10} T.$$

Таким образом, при $T = 1$ получаем $A = 0$, а при приближении T к нулю A неограниченно возрастает:

$$0 \leq A < \infty.$$

При строго нулевом пропускании оптическая плотность бесконечна в предельном смысле.

5.5 — Графики зависимостей от концентрации

При фиксированных длине волны и длине оптического пути закон Бугера — Ламберта — Бера имеет вид

$$A = \varepsilon lc, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon lc}.$$

На каждом графике отложите концентрацию c по горизонтальной оси.

(a) Оптическая плотность. По вертикальной оси откладывается безразмерная величина A . Проведите через точку $(0, 0)$ возрастающую прямую с угловым коэффициентом εl .

(b) Коэффициент пропускания. По вертикальной оси откладывается T , выраженный либо долей единицы, либо в процентах. Проведите плавную убывающую кривую, начинающуюся в точке $(0, 1)$ или $(0, 100\%)$. Она выпукла вниз и асимптотически приближается к $T = 0$, не достигая нуля ни при какой конечной концентрации.

(c) Молярный коэффициент поглощения. По вертикальной оси откладывается ε в $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Проведите горизонтальную прямую, поскольку ε не зависит от концентрации в области применимости закона Бугера — Ламберта — Бера. Для феррицианида при 420 нм эта прямая проходит на уровне

$$\varepsilon = 1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

5.6 — Концентрации

При указанной длине волны поглощает только феррицианид. Поэтому при заданных допущениях раствор I служит непоглощающим раствором сравнения.

Преобразуем экспериментальные величины:

$$T = \frac{10.7}{100} = 0.107, \quad l = 5.02 \text{ mm} = 0.502 \text{ cm}.$$

Оптическая плотность равна

$$A = -\log_{10}(0.107) = 0.970616.$$

Следовательно, концентрация феррицианида равна

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_{\text{II}} = \frac{A}{\varepsilon l} = \frac{0.970616}{(1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(0.502 \text{ cm})} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Согласно заданному равенству,

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = 1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

(а) Железо(II) в растворе I. Из уравнения Нернста для этого раствора получаем

$$\log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = \frac{0.652 - 0.771}{0.0590} = -2.01695,$$

поэтому

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}} = 9.61725 \times 10^{-3}.$$

Следовательно,

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = \frac{1.75773 \times 10^{-3} \text{ M}}{9.61725 \times 10^{-3}} = 0.182768 \text{ M},$$

или

$$\boxed{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = 0.183 \text{ M}}.$$

(b) Железо(III) в растворе II. Каждый феррицианид-ион содержит один центр железа(III).

Поэтому концентрация железа(III), **содержащегося в феррицианиде**, равна

$$\boxed{1.76 \times 10^{-3} \text{ M}}.$$

Однако это не концентрация свободных ионов Fe^{3+} в водном растворе. При буквальном прочтении вопроса в его исходной формулировке данных недостаточно для однозначного ответа. Потенциал раствора II определяет лишь отношение концентраций свободных ионов:

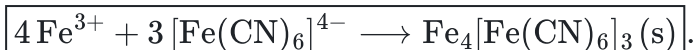
$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{II}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}} = 10^{(0.242 - 0.771)/0.0590} = 1.08 \times 10^{-9}.$$

Ни одна из концентраций свободных ионов не задана независимо. Приведённое равенство связывает $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}}$ с концентрацией **ферроцианида** в растворе II, а не свободных ионов $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{II}}$. Для определения концентраций этих свободных ионов потребовались бы абсолютное значение константы комплексообразования и достаточные сведения о равновесиях с участием лиганда.

Если вместо «раствор II» подразумевался «раствор I», то искомая концентрация свободных ионов железа(III) также была бы равна $1.76 \times 10^{-3} \text{ M}$.

5.7 — Идентификация синего продукта

Ионы железа(III) из раствора I реагируют с ферроцианид-ионами из раствора II с образованием **берлинской лазури**, гексацианоферрата(II) железа(III). Её общепринятая идеализированная формула для безводного вещества — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



Уравнение сбалансировано по заряду: $4(+3) + 3(-4) = 0$.

Берлинская лазурь — твёрдое вещество с протяжённой координационной структурой, содержащей центры железа(II), связанные с атомами углерода и соединённые через цианидные группы с центрами железа(III), связанными с атомами азота. Перенос заряда между этими центрами железа с разными степенями окисления обуславливает интенсивную синюю окраску.

SMILES формульной единицы с несвязанными фрагментами, отражающий только идеализированный состав:

```
[Fe+3].[Fe+3].[Fe+3].[Fe+3].[Fe+2](<-[C-]#N)<-[C-]#N(<-[C-]#N)<-[C-]#N(<-[C-]#N)<-[C-]#N)<-[C-]#N.[Fe+2](<-[C-]#N)<-[C-]#N(<-[C-]#N)<-[C-]#N(<-[C-]#N)<-[C-]#N)<-[C-]#N.[Fe+2](<-[C-]#N)<-[C-]#N(<-[C-]#N)<-[C-]#N(<-[C-]#N)<-[C-]#N)<-[C-]#N
```

Это не молекулярная структура твёрдого вещества: такая запись не кодирует цианидные мостики к дополнительным центрам железа(III), протяжённую решётку, её гидратацию и вакансии.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Два изомерных алкена: озонолиз, окисление, бромирование и эпексидирование

Два изомерных углеводорода А и В содержат 85.7 % углерода по массе.

6.1 Напишите общую формулу, удовлетворяющую этому условию.

Углеводороды А и В обладают следующими свойствами. При реакции каждого из соединений с озоном с последующей обработкой продукта цинковой пылью в присутствии кислоты образуется единственный органический продукт С. Окисление соединения С приводит к единственному продукту — карбоновой кислоте D. Согласно спектральным данным, все атомы водорода в этой кислоте, кроме атома водорода карбоксильной группы, входят в состав метильных групп. Плотность паров D, приведённая к нормальным условиям (0 °C, 1 атм), составляет 9.1 g dm^{-3} .

Соединение А более реакционноспособно, чем соединение В, в реакции с холодным нейтральным раствором перманганата калия. Из А образуется единственное соединение F, а из В — смесь изомеров G1 и G2 в соотношении 1 : 1.

6.2 Изобразите структурные формулы соединения D в водном растворе и в паровой фазе.

6.3 Напишите формулу соединения С.

6.4 Изобразите структуры изомеров А и В.

6.5 а) Напишите реакции превращения А или В в С и D.

б) Напишите реакции превращения А и В в F, G1 и G2.

6.6 Соединения G1 и G2 легко реагируют с ацетоном в присутствии кислот, образуя соединения H1 и H2. Изобразите структуры H1 и H2.

6.7 Соединения А и В реагируют с бромом. Один из продуктов этих реакций неполярен (дипольный момент его молекулы практически равен нулю) и оптически неактивен. Изобразите стереохимическую формулу этого продукта и напишите реакцию его образования. Определите абсолютную конфигурацию хиральных атомов в этой молекуле (если они есть) и обозначьте их согласно номенклатуре *R*, *S* буквами *R* или *S*.

Алкены реагируют с пероксикислотами: кислород присоединяется по двойной связи с образованием трёхчленного кислородсодержащего цикла. Эта реакция эпексидирования обладает высокой стереоспецифичностью и сохраняет взаимное расположение заместителей при связи, к которой присоединяется атом кислорода.

Эпексидирование соединения А пероксоуксусной кислотой приводит к единственному соединению К. В тех же условиях В даёт смесь изомеров L1 и L2 (в соотношении 1:1).

6.8 Оптически активно ли соединение К? Изобразите стереохимическую формулу К. Оптически активны ли индивидуальные соединения L1 и L2? Изобразите стереохимические формулы L1 и L2.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** C_nH_{2n} . Для А и В $n = 10$.
- **6.2:** D — **2,2-диметилпропановая кислота (пивалиновая кислота)**, $(CH_3)_3CCOOH$. В водном растворе её нейтральная молекулярная форма имеет вид $CC(C)(C)C(=O)O$. В паровой фазе она образует **циклический димер, связанный водородными связями**, $CC(C)(C)C(=O)O \cdot CC(C)(C)C(=O)O$, с двумя взаимными водородными связями $O-H \cdots O=C$. Эти водородные связи не кодируются записью SMILES с разделением точкой.
- **6.3:** C — **2,2-диметилпропаналь (пивалиновый альдегид)**, $(CH_3)_3CCHO$, молекулярная формула $C_5H_{10}O$, $CC(C)(C)C=O$.
- **6.4:**
A: **(3Z)-2,2,5,5-тетраметилгекс-3-ен**, $CC(C)(C)/C=C \backslash C(C)(C)C$; две трет-бутильные группы находятся по одну сторону двойной связи.
B: **(3E)-2,2,5,5-тетраметилгекс-3-ен**, $CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C$; две трет-бутильные группы находятся по разные стороны.
- **6.5(a):** Восстановительный озонлиз как А, так и В даёт **две молекулы С на одну молекулу алкена**. Окисление С даёт D. Уравнения с расставленными коэффициентами приведены ниже.
- **6.5(b):** Син-дигидроксилирование даёт:

F: **мезо-(3R,4S)-2,2,5,5-тетраметилгексан-3,4-диол**, $CC(C)(C)[C@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C$, из А.

G1: (3R,4R)-2,2,5,5-тетраметилгексан-3,4-диол, CC(C)(C)[C@@H](O)[C@H](O)C(C)(C)C.

G2: (3S,4S)-2,2,5,5-тетраметилгексан-3,4-диол, CC(C)(C)[C@H](O)[C@@H](O)C(C)(C)C.

В даёт G1 и G2 в виде **рацемической смеси 1:1**.

• **6.6:**

H1: (4R,5R)-4,5-ди-трет-бутил-2,2-диметил-1,3-диоксолан, CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@@H](C(C)(C)C)O1.

H2: (4S,5S)-4,5-ди-трет-бутил-2,2-диметил-1,3-диоксолан, CC1(C)O[C@@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.

Это энантиомерные циклические ацетали, в которых две трет-бутильные группы находятся в **транс-положении**.

- **6.7:** Анти-бромирование В даёт **мезо-(3R,4S)-3,4-дибром-2,2,5,5-тетраметилгексан**, CC(C)(C)[C@@H](Br)[C@H](Br)C(C)(C)C. Он оптически неактивен. Его заторможенная конформация, в которой каждая пара одинаковых групп находится в анти-положении, имеет центр инверсии и в силу симметрии обладает нулевым дипольным моментом.

• **6.8:**

K: мезо-(2R,3S)-2,3-ди-трет-бутилоксиран, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C.

Его трет-бутильные группы находятся в **цис-положении**; он **оптически неактивен**.

L1: (2R,3R)-2,3-ди-трет-бутилоксиран, CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)(C)C.

L2: (2S,3S)-2,3-ди-трет-бутилоксиран, CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C.

В L1 и L2 трет-бутильные группы находятся в **транс-положении**. Каждый чистый энантиомер оптически активен; их смесь 1:1 оптически неактивна.

Решение

Обозначения G1/G2 и L1/L2 здесь присвоены указанным энантиомерам. Перестановка обозначений внутри любой из пар столь же допустима, если H1 и H2 остаются соотнесены с соответствующими диолами.

6.1 — Общая формула

Для углеводорода C_xH_y , используя обычные значения атомных масс 12 и 1, получаем

$$\frac{12x}{12x + y} = 0.857, \quad \frac{y}{x} = 12 \left(\frac{1}{0.857} - 1 \right) \simeq 2.00.$$

Следовательно, простейшая формула — CH_2 , а общая молекулярная формула —

$$C_nH_{2n}.$$

Степень ненасыщенности равна

$$DBE = \frac{2n + 2 - 2n}{2} = 1.$$

Озонолиз показывает, что эта ненасыщенность обусловлена двойной связью углерод–углерод.

6.2 — Установление строения и структуры D

При нормальных условиях молярный объём идеального газа составляет приблизительно $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Поэтому кажущаяся молярная масса частиц в паровой фазе равна

$$\begin{aligned} M_{\text{пар}} &= \rho V_m \\ &= (9.1 \text{ g dm}^{-3})(22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 203.84 \text{ g mol}^{-1} \simeq 2.0 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Карбоновые кислоты в паровой фазе ассоциируют посредством двух водородных связей с образованием циклических димеров. Если принять, что частицы в паровой фазе представляют собой такие димеры, молярная масса мономера оказывается близка к 102 g mol^{-1} .

Поскольку исходные углеводороды являются ациклическими моноалкенами, кислота, образующаяся из альдегидного продукта озонлиза, представляет собой насыщенную монокарбоновую кислоту с общей формулой $C_m H_{2m} O_2$. Следовательно,

$$M_D = (14m + 32) \text{ g mol}^{-1},$$

и

$$14m + 32 \simeq \frac{204}{2} = 102, \quad m = 5.$$

Таким образом, молекулярная формула D — $C_5H_{10}O_2$. Девять из десяти атомов водорода должны принадлежать метильным группам. Эти девять атомов водорода образуют три метильные группы, все из которых связаны с оставшимся атомом углерода, не входящим в карбоксильную группу:



Это **2,2-диметилпропановая кислота**, $CC(C)(C)C(=O)O$.

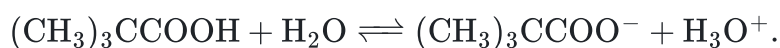
Предполагаемый димер имеет молярную массу 204 g mol^{-1} , что даёт

$$\rho_{\text{расчётная}} = \frac{204 \text{ g mol}^{-1}}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 9.11 \text{ g dm}^{-3} \simeq 9.1 \text{ g dm}^{-3},$$

в согласии с заданной плотностью.

Для требуемых изображений:

- **Водный раствор:** изобразите одну сольватированную молекулу $(CH_3)_3C-C(=O)-OH$. Также происходит обычная для слабой кислоты ионизация:



Образующиеся ионы — **2,2-диметилпропаноат (пивалат)**, $CC(C)(C)C(=O)[O^-]$, и **гидроксоний**, $[OH_3^+]$; вода — H_2O .

- **Паровая фаза:** изобразите две молекулы кислоты, карбоксильные группы которых обращены друг к другу. Каждый гидроксильный атом водорода направлен к карбонильному атому кислорода другой молекулы. Две взаимные водородные связи образуют восьмичленный цикл с водородными связями, если учитывать два атома

водорода; трет-бутильные группы направлены наружу. SMILES димера — CC(C)(C)C(=O)O.CC(C)(C)C(=O)O. Эта запись представляет два молекулярных компонента, но не кодирует их водородные связи или конформацию.

6.3 — Установление строения С

При окислении альдегида его альдегидный атом водорода замещается гидроксильной группой с сохранением углеродного скелета:

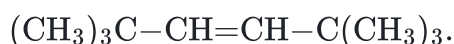


Следовательно, С — **2,2-диметилпропаналь**, CC(C)(C)C=O:



6.4 — Установление строения А и В

При восстановительном озоноллизе каждый атом углерода двойной связи алкена превращается в карбонильный атом углерода. Поскольку единственным органическим продуктом является (CH_3)_3CCHO, каждый исходный атом углерода двойной связи должен был быть связан с одним атомом водорода и одной трет-бутильной группой:



Молекулярная формула — C_{10}H_{20}, что согласуется с равенством

$$100 \frac{10(12)}{10(12) + 20(1)} = 85.7\%.$$

Холодный нейтральный раствор перманганата присоединяет две гидроксильные группы по механизму **син-присоединения**, то есть с одной стороны плоскости двойной связи.

Для этого симметричного алкена:

- **Цис-**, или *Z*-изомер, даёт единственный мезо-диол.
- **Транс-**, или *E*-изомер, даёт диолы *R, R* и *S, S* в равных количествах.

Следовательно,

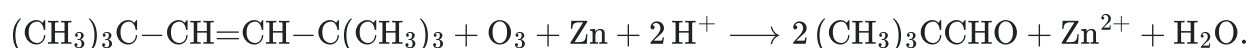


А — **(3Z)-2,2,5,5-тетраметилгекс-3-ен**, CC(C)(C)/C=C\C(C)(C)C; В — **(3E)-2,2,5,5-тетраметилгекс-3-ен**, CC(C)(C)/C=C/C(C)(C)C.

Чтобы изобразить А, расположите трет-бутильные группы по одну сторону двойной связи, а атомы водорода — по другую. Для В расположите трет-бутильные группы по разные стороны. Более высокая реакционная способность А согласуется со стерическим напряжением, вызванным расположением двух объёмных групп по одну сторону двойной связи.

6.5(a) — Превращение в С и D

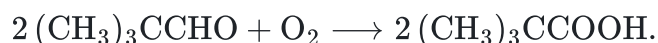
Суммарное сокращённое ионное уравнение восстановительного озоноллиза с расставленными коэффициентами, включая обработку цинком в кислой среде, имеет вид



Оно применимо как к А, так и к В. Каждая молекула алкена даёт **две одинаковые молекулы С**.

Низкомолекулярные частицы в этом уравнении — **озон**, $O=[O^+][O^-]$; **цинк**, $[Zn]$; **ион водорода**, $[H^+]$; **ион цинка(II)**, $[Zn^{2+}]$; и **вода**, H_2O .

Окислитель, используемый для превращения C в D, не указан. Если использовать **молекулярный кислород**, $O=O$, для выражения суммарной стехиометрии окисления, получим

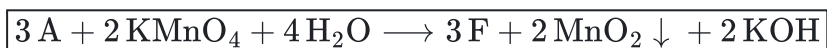


Таким образом, альдегид C окисляется до пивалиновой кислоты D без изменения углеродного скелета.

6.5(b) — Образование F, G1 и G2

Холодный нейтральный раствор перманганата образует вицинальный диол путём син-присоединения через циклическое марганецсодержащее промежуточное соединение с последующим гидролизом.

Здесь A и B имеют формулу $C_{10}H_{20}$, а F, G1 и G2 — формулу $C_{10}H_{22}O_2$ каждое. Уравнения с расставленными коэффициентами и указанными обозначениями соединений имеют вид

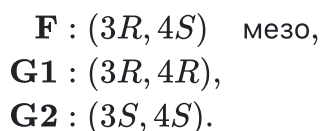


и



Неорганические вещества — **перманганат калия**, $[K^+].[O^-][Mn](=O)(=O)=O$; **оксид марганца(IV)**, $[Mn^{4+}].[O-2].[O-2]$; и **гидроксид калия**, $[K^+].[OH^-]$. Эти ионные SMILES представляют формульные единицы, а не кристаллические структуры.

Конфигурации имеют вид



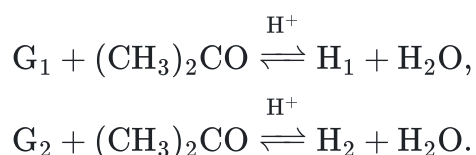
Для точных проекций Фишера расположите последовательность трет-бутил–C3–C4–трет-бутил вертикально, направив вертикальные связи от наблюдателя:

- **F**: обе гидроксильные группы слева, оба атома водорода справа.
- **G1**: гидроксильная группа при C3 слева, а гидроксильная группа при C4 справа.
- **G2**: гидроксильная группа при C3 справа, а гидроксильная группа при C4 слева.

Присоединение с любой стороны плоскости A даёт одну и ту же мезо-молекулу F. Присоединение с двух сторон плоскости B даёт два энантиомера G1 и G2; в ахиральных условиях реакции они образуются в равных количествах.

6.6 — Структуры H1 и H2

Вицинальный диол реагирует с **ацетоном**, $CC(=O)C$, в условиях кислотного катализа с образованием пятичленного циклического кетала, обычно называемого **ацетонидом**:



В обоих уравнениях баланс молекулярных формул имеет вид



Два атома кислорода диола образуют связи с бывшим карбонильным атомом углерода ацетона. Конфигурации связей при исходных стереогенных атомах углерода сохраняются.

Для изображения структур постройте пятичленный цикл в порядке O1–C2–O3–C4–C5–O1.

Расположите две метильные группы при C2, а при каждом из атомов C4 и C5 — одну трет-бутильную группу и один атом водорода. Трет-бутильные группы находятся в **транс-положении**: одна над плоскостью цикла, другая под ней.

- **H1:** (4*R*, 5*R*), CC1(C)O[C@H](C(C)(C)C)[C@@H](C(C)(C)C)O1.
- **H2:** (4*S*, 5*S*), CC1(C)O[C@@H](C(C)(C)C)[C@H](C(C)(C)C)O1.

Это энантиомеры **4,5-ди-трет-бутил-2,2-диметил-1,3-диоксолана**.

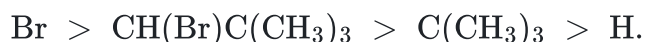
6.7 — Неполярный, оптически неактивный продукт бромирования

Бромирование протекает путём **анти-присоединения**: за образованием промежуточного бромониевого иона следует атака с противоположной стороны. Анти-присоединение к *E*-алкену В даёт мезо-дибромид:



Здесь исходное вещество — **В**, бром — BrBr, а продукт — **мезо-(3*R*,4*S*)-3,4-дибром-2,2,5,5-тетраметилгексан**, CC(C)(C)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(C)(C)C.

При каждом стереоцентре порядок старшинства по правилам CIP имеет вид



Соседний стереогенный атом углерода имеет более высокий приоритет, чем атом углерода трет-бутильной группы, поскольку списки связанных с ними атомов следующего уровня составляют соответственно (Br, C, H) и (C, C, C).

В точной проекции Фишера последовательность трет-бутил–C3–C4–трет-бутил расположена вертикально, а **при обоих центрах Br находится слева, H — справа**. Это задаёт конфигурации



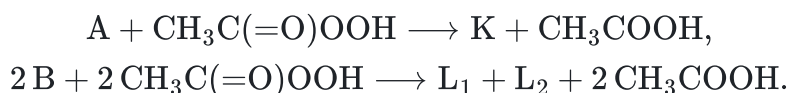
Молекула является мезо-формой и поэтому оптически неактивна, несмотря на наличие двух стереогенных атомов углерода.

Чтобы представить её неполярную конформацию, изобразите заторможенную проекцию Ньюмена вдоль связи C3–C4, расположив две трет-бутильные группы в анти-положении, два атома брома в анти-положении и два атома водорода в анти-положении. Эта конформация имеет центр инверсии в середине связи C3–C4, поэтому вклады дипольных моментов связей взаимно компенсируются. Стереохимическая запись SMILES задаёт конфигурацию, но не фиксирует эту конформацию.

6.8 — Эпоксиды K, L1 и L2

При эпоксидировании кислород стереоспецифично переносится на двойную связь с сохранением взаимного расположения заместителей. Реагент и сопутствующий продукт — **пероксоуксусная кислота (надуксусная кислота)**, CC(=O)OO, и **уксусная кислота**, CC(=O)O.

Поскольку K, L1 и L2 имеют формулу C₁₀H₂₀O каждое, уравнения реакций с расставленными коэффициентами имеют вид



Для точных стереохимических изображений расположите треугольник оксиранового цикла в плоскости страницы: O сверху, C2 снизу слева и C3 снизу справа. Сплошной клин направлен к наблюдателю, штриховой клин — от наблюдателя.

Соединение	Трет-бутильная группа при C2	Трет-бутильная группа при C3	Конфигурация	Оптическая активность
K	Сплошной клин	Сплошной клин	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>), цис, мезо	Неактивно
L1	Сплошной клин	Штриховой клин	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>), транс	Активно в виде чистого энантиомера
L2	Штриховой клин	Сплошной клин	(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>), транс	Активно в виде чистого энантиомера

При каждом атоме углерода атом водорода направлен в сторону, противоположную его трет-бутильной группе.

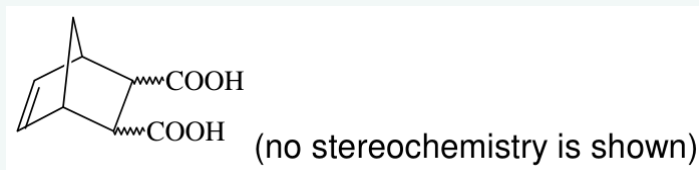
K — **мезо-(2*R*,3*S*)-2,3-ди-трет-бутилоксиран**, CC(C)(C)[C@H]1O[C@H]1C(C)(C)C. Его плоскость симметрии проходит через атом кислорода и середину связи углерод–углерод перпендикулярно плоскости цикла. Следовательно, K ахирален и оптически неактивен.

L1 и L2 — соответственно **(2*R*,3*R*)-** и **(2*S*,3*S*)-2,3-ди-трет-бутилоксиран**, CC(C)(C)[C@H]1O[C@@H]1C(C)(C)C и CC(C)(C)[C@@H]1O[C@H]1C(C)(C)C. Они являются несовмещаемыми зеркальными отражениями. Каждый энантиомер по отдельности оптически активен, тогда как смесь 1:1, образующаяся из B, имеет нулевое суммарное оптическое вращение.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Стереохимия 5-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот

Стереохимию органических соединений иногда можно установить, изучая их химические свойства. Стереохимическая конфигурация одного из изомеров 5-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот (соединение X)



была установлена с помощью следующих экспериментов.

При нагревании это вещество разлагается с образованием воды и нового соединения **Y**. Соединение **Y** медленно растворяется в избытке водного раствора NaOH с образованием продукта X_1 , такого же, как и при реакции **X** с NaOH. Полученный раствор X_1 обрабатывают I_2 , при этом образуются соединения, содержащие иод. Подкисление раствора приводит к образованию смеси двух изомерных соединений **A** и **B** в соотношении 3 : 1. На титрование 0.3913 г соединения **A** водным раствором NaOH с концентрацией 0.1000 М в присутствии фенолфталеина расходуется 12.70 см³ щёлочи. Такое же количество раствора NaOH с концентрацией 0.1000 М требуется для титрования 0.3913 г соединения **B**. При нагревании соединение **A** медленно превращается в соединение **C**, которое не содержит иода и способно реагировать с водой. В тех же условиях соединение **B** не претерпевает такого превращения, но при нагревании с соляной кислотой медленно превращается в **A**.

Все реакции необходимо записать в виде уравнений с расставленными коэффициентами. Механизмы не требуются.

- 7.1** Отметьте звёздочками (*) асимметрические атомы углерода в структуре 5-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот.
- 7.2** Изобразите стереохимические формулы всех стереоизомеров соединения **X**, а также структуры продуктов их дегидратации в тех случаях, когда она возможна.
- 7.3** Напишите реакции NaOH со стереоизомером **X** и стереоизомером **Y**.
- 7.4** Рассчитайте молярную массу соединения **A**. Напишите реакции, приводящие от X_1 к **A**.
- 7.5** Напишите реакцию образования **C** из **A** и реакцию **C** с водой.
- 7.6** Изобразите стереохимическую формулу соединения **X**, удовлетворяющую всем данным условия задачи.
- 7.7** Напишите реакции, приводящие от **B** к **A**.
- 7.8** Являются ли соединения **A** и **B** диастереомерами?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1:** Отметьте **C1, C2, C3 и C4**, включая оба атома углерода в головах мостиков.
- **7.2:** Существуют **четыре стереоизомера**: мезо-формы цис-эндо,эндо и цис-экзо,экзо, а также пара транс-энантиомеров. Каждая цис-форма образует соответствующий пятичленный циклический ангидрид; ни одна транс-форма не может образовать его без изменения конфигурации. Их стереохимические SMILES приведены ниже.
- **7.3:** И дикарбоновая кислота, и её ангидрид расходуют два эквивалента гидроксида натрия с образованием одного и того же динатриевого дикарбоксилата X_1 .
- **7.4:** $M(A) = 308.1 \text{ g mol}^{-1}$. **A** представляет собой пятичленный иодолактон с одной оставшейся карбоксильной группой.

- **7.5:** **A** отщепляет иодоводород с образованием **2,6:3,5-дилактона C**. При полном гидролизе **C** расходуются две молекулы воды и образуется соответствующая эндо,эндо-дигидроксидикарбоновая кислота.
- **7.6:** **X** — **цис-эндо,эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоновая кислота**, $O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2$.
- **7.7:** При кислотнo-катализируемом гидролизе раскрывается шестичленный лактонный цикл **B**; последующая этерификация с участием другой карбоксильной группы приводит к образованию пятичленного лактона **A**.
- **7.8:** **Нет**. **A** и **B** — структурные изомеры, различающиеся тем, какая карбоксильная группа образует лактон.

Решение

Везде будем использовать исходную нумерацию норборнена: атомы в головах мостиков — **C1** и **C4**, а три мостика имеют вид



Карбоксильные группы присоединены к **C2** и **C3**. Карбоксильная группа в положении **эндо** направлена к другому двухуглеродному мостику каркаса; группа в положении **экзо** направлена от него.

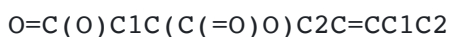
Например, обозначение **2,6-лактон** означает, что карбоксильная группа, присоединённая к **C2**, образует сложноэфирную связь с атомом кислорода, присоединённым к **C6**. Карбоксильный атом углерода — это дополнительный атом, а не сам **C2**.

Для **A**, **B**, их натриевых солей и приведённого ниже иодгидроксипромежуточного соединения каждая запись SMILES задаёт один энантиомер. Реакции, исходящие из ахирального **X**, дают соответствующие рацемические продукты.

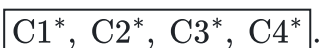
Малые молекулы и соли, используемые в уравнениях: вода **O**; гидроксид натрия $[Na^+] \cdot [OH^-]$; иод **I₂**; иодид натрия $[Na^+] \cdot [I^-]$; соляная кислота, представленная в ионной форме в водном растворе, $[H^+] \cdot [Cl^-]$; хлорид натрия $[Na^+] \cdot [Cl^-]$; и иодоводород **I**.

7.1 — Асимметрические атомы углерода

Исходное соединение — **5-норборнен-2,3-дикарбоновая кислота** с неуказанной стереохимией:



Звёздочками следует отметить



Каждый из атомов **C2** и **C3** связан с водородом, карбоксильной группой и двумя различными путями по каркасу. Каждый из атомов в головах мостиков, **C1** и **C4**, связан с водородом и тремя различными углеродными путями.

C5 и **C6** — тригональные атомы углерода алкенового фрагмента; **C7** несёт два атома водорода.

7.2 — Все стереоизомеры и продукты их дегидратации

Жёсткая система мостиков ограничивает конфигурации атомов в их головах; четыре асимметрических атома углерода не дают 2^4 независимо реализуемых конфигураций.

Сtereoизомер 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты	Сtereoхимическое описание	SMILES
цис-эндо,эндо	Обе карбоксильные группы в положении эндо; мезо-форма	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@@H]2C=C[C@H]1C2</chem>
цис-экзо,экзо	Обе карбоксильные группы в положении экзо; мезо-форма	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
транс-эндо,экзо	Карбоксильная группа при C2 в положении эндо, а при C3 — экзо в фиксированном пронумерованном каркасе	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>
транс-экзо,эндо	Зеркальное отражение предыдущего транс-изомера	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)[C@H]2C=C[C@@H]1C2</chem>

Таким образом, существуют **два ахиральных цис-изомера и два энантиомерных транс-изомера**.

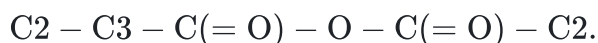
В каждом из цис-изомеров соседние карбоксильные группы могут образовать пятичленный циклический ангидрид. Исходные конфигурации при C2 и C3 сохраняются.

Исходная кислота	Продукт дегидратации	SMILES
цис-эндо,эндо	Ангидрид цис-эндо,эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, $Y_{\text{эндо}}$	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@H]1C=C[C@@H]2C1</chem>
цис-экзо,экзо	Ангидрид цис-экзо,экзо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, $Y_{\text{экзо}}$	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2C1</chem>

Для каждого цис-изомера уравнение дегидратации с расставленными коэффициентами имеет вид



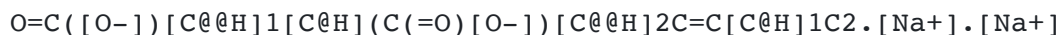
Чтобы изобразить любой из продуктов, соедините два карбонильных атома углерода карбоксильных групп через один ангидридный атом кислорода, получив следующую последовательность атомов в цикле:



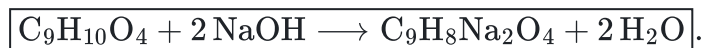
Карбоксильные группы в транс-положениях находятся по разные стороны и не могут образовать этот малый ангидридный цикл без изменения конфигурации.

7.3 — Реакции с гидроксидом натрия

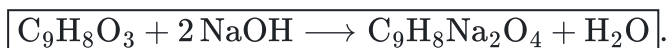
Выберем цис-эндо,эндо-кислоту и её ангидрид. Оба соединения образуют **динатриевый цис-эндо,эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоксилат** X_1 :



Нейтрализация дикарбоновой кислоты протекает по уравнению



Гидролиз и нейтрализация ангидрида протекают по уравнению



Соответствующие экзо-кислота и экзо-ангидрид аналогично дают один и тот же экзо-дикарбоксилат.

7.4 — Молярная масса А и его образование из X_1

Иодирование делает возможным внутримолекулярное образование лактона: одна карбоксильная группа превращается в сложноэфирную, а другая остаётся доступной для кислотно-основного титрования. Таким образом, А и В — одноосновные иодолактоны.

Количество израсходованного гидроксида натрия составляет

$$n(NaOH) = (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(12.70 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Поскольку при кислотно-основном титровании до конечной точки один моль А расходует один моль гидроксида натрия,

$$M(A) = \frac{0.3913 \text{ g}}{1.270 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{308.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Строго говоря, титрование сначала даёт эквивалентную массу кислоты; её равенство молярной массе следует из наличия **одной свободной карбоксильной группы**.

Формула соединения — $C_9H_9IO_4$, что согласуется с присоединением одного атома иода к исходной дикарбоновой кислоте и потерей одного карбоксильного атома водорода при иодолактонизации.

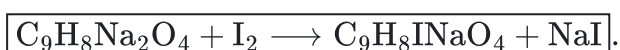
Структуры, установленные последующими опытами с нагреванием и гидролизом:

Соединение	Название и точный порядок соединения атомов	SMILES
A	2,6-Лактон экзо-5-иод-эндо-6-гидроксинорборнан-эндо-2,эндо-3-дикарбоновой кислоты. Пятичленный γ -лактон; карбоксильная группа при C3 остаётся свободной.	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@@H]1[C@H]3C(=O)O</chem>
B	3,6-Лактон экзо-5-иод-эндо-6-гидроксинорборнан-эндо-2,эндо-3-дикарбоновой кислоты. Шестичленный δ -лактон; карбоксильная группа при C2 остаётся свободной.	<chem>O=C(O)[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@@H]31</chem>

Соединение	Название и точный порядок соединения атомов	SMILES
A_{Na}	Натриевая соль карбоксильной группы А	<chem>O=C1O[C@@H]2[C@@H](I)[C@H]3C[C@@H]2[C@@H]1[C@H]3C(=O)[O-].[Na+]</chem>
B_{Na}	Натриевая соль карбоксильной группы В	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@H]2C[C@@H]3[C@H](I)[C@H]2OC(=O)[C@@H]31.[Na+]</chem>

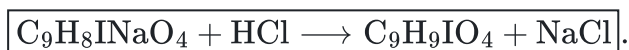
В А лактонный цикл содержит C2, C1, C6, сложноэфирный атом кислорода и карбоксильный атом углерода группы при C2: **пять атомов**. В В соответствующий цикл, проходящий через C3, C2, C1 и C6, содержит **шесть атомов**.

Образование натриевой соли иодолактона из X_1 описывается уравнением с расставленными коэффициентами



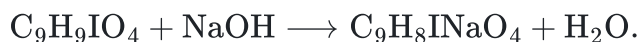
Органический продукт в правой части — A_{Na} или B_{Na} в зависимости от того, какая карбоксильная группа замыкает цикл.

Используя соляную кислоту для явной записи подкисления, получаем



Полученное соотношение А:В равно указанному в условии **3:1**.

Для каждого из выделенных иодолактонов кислотно-основное титрование описывается уравнением



Следовательно, оба соединения имеют одинаковую молярную массу и при равных массах расходуют одинаковое количество щёлочи.

7.5 — Образование С и его реакция с водой

В А оставшаяся эндо-карбоксильная группа при C3 расположена подходящим образом для образования второго пятичленного лактона с участием C5. Атом иода в положении экзо при C5 замещается сложноэфирным атомом кислорода в положении эндо с отщеплением иодоводорода.

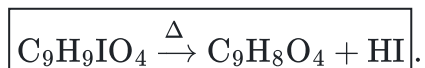
Продукт **С** представляет собой **2,6:3,5-дилактон эндо-5,эндо-6-дигидроксинорборнан-эндо-2,эндо-3-дикарбоновой кислоты**:



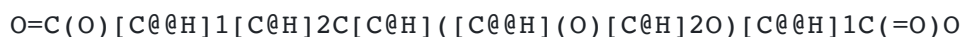
Он имеет формулу $C_9H_8O_4$. Две его лактонные связи соединяют:

- карбоксильную группу при C2 с эндо-атомом кислорода при C6;
- карбоксильную группу при C3 с эндо-атомом кислорода при C5.

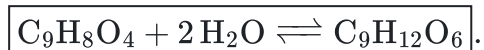
Уравнение термической реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



При полном гидролизе раскрываются оба сложноэфирных цикла с образованием **эндо-5,эндо-6-дигидроксинорборнан-эндо-2,эндо-3-дикарбоновой кислоты**, обозначенной **E**:



Уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами имеет вид



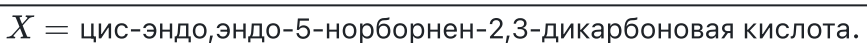
На рисунке E обе гидроксильные группы и оба карбоксильных заместителя находятся в положении эндо.

7.6 — Идентификация X

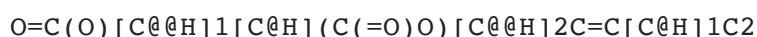
Образование ангидрида устанавливает, что две карбоксильные группы находятся в **цис-положении**, оставляя варианты эндо,эндо и экзо,экзо.

Для образования лактонных связей с C5 и C6 карбоксильные группы должны быть направлены внутрь, к этому мостику. Образование второго лактона в C устанавливает также необходимую ориентацию оставшейся карбоксильной группы.

Следовательно,



Его стереохимическая запись SMILES:



Чтобы изобразить X, сохраните исходный скелет норборнена и его двойную связь C5=C6, расположите **обе карбоксильные группы в положении эндо**, а атомы водорода при C2 и C3 — в положении экзо. Продукт его дегидратации — $Y_{\text{эндо}}$ из пункта 7.2.

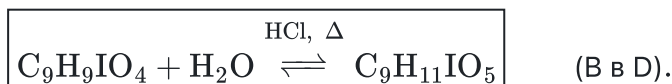
7.7 — Превращение B в A

B уже содержит **3,6-лактонную** связь. Его свободная карбоксильная группа при C2 расположена неподходящим образом для образования второго пятичленного лактона, образующегося из A, что объясняет различие в поведении при нагревании.

В горячем водном растворе соляной кислоты B может сначала подвергнуться гидролизу лактонного цикла. При этом образуется **экзо-5-иод-эндо-6-гидроксинорборнан-эндо-2,эндо-3-дикарбоновая кислота**, обозначенная **D**:



Раскрытие цикла B описывается уравнением с расставленными коэффициентами



Затем карбоксильная группа при C2 в D может этерифицировать эндо-гидроксильную группу при C6 с образованием пятичленного 2,6-лактона A:



В суммарном уравнении превращения вода сокращается, а соляная кислота действует как катализатор. Положение иода и конфигурации атомов углерода каркаса сохраняются; меняется карбоксильная группа, участвующая в образовании сложноэфирной связи.

7.8 — Являются ли А и В диастереомерами?

Нет. Диастереомеры должны иметь одинаковый порядок соединения атомов.

В А карбоксильная группа при **C2** образует сложноэфирную связь с атомом кислорода при C6. В В эту связь образует карбоксильная группа при **C3**. Поэтому их лактонные циклы содержат соответственно пять и шесть атомов.

Таким образом, А и В — **структурные изомеры**, а именно региоизомерные иодолактоны.

Решение проверено по официальному решению.