

IChO 1997

Теоретические задачи и решения · Монреаль, Канада · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1997/

Задача 1: Строение трисахарида из хлопкового шрота

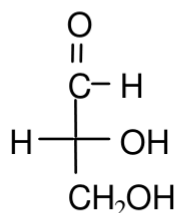
Соединение **X** — трисахарид, встречающийся главным образом в хлопковом шроте. Соединение **X** не реагирует с растворами Бенедикта и Фелинга и не подвергается мутаротации.

При кислотном катализом гидролизе образуются три различные D-гексозы: **A**, **B** и **C**. Соединения **A** и **B**, а также соединение **1** (см. ниже) при взаимодействии с избытком фенилгидразина в кислой среде дают один и тот же осазон. Соединение **C** реагирует с азотной кислотой с образованием оптически неактивного соединения **D**. Для установления конфигурационной связи между D-глицеральдегидом и **C** используют метод Килиани–Фишера. Промежуточная альдотетроза, из которой получают **C**, при окислении азотной кислотой не даёт мезосоединения. При обработке **A** азотной кислотой образуется оптически активная дикарбоновая кислота (альдаровая кислота). Как **A**, так и **B** реагируют с 5 молями HIO_4 ; один моль **A** даёт 5 молей метановой (муравьиной) кислоты и один моль метанала (формальдегида), тогда как один моль **B** даёт 3 моля метановой (муравьиной) кислоты, 2 моля метанала (формальдегида) и один моль диоксида углерода. Как **A**, так и **B** конфигурационно связаны с одной и той же альдотетрозой, являющейся диастереоизомером той альдотетрозы, с которой связано **C**. Метилирование **X** с последующим гидролизом даёт 2,3,4-три-O-метил-D-гексозу (**E**) (производное **A**), 1,3,4,6-тетра-O-метил-D-гексозу (**F**) (производное **B**) и 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-гексозу (**G**) (производное **C**).

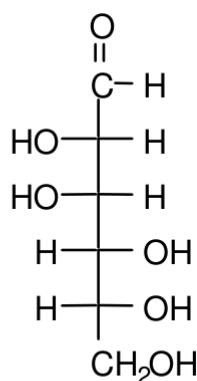
1.1 На листе ответов изобразите проекционные формулы Фишера для **A**, **B**, **C** и **D**.

1.2 На листе ответов дополните соответствующие проекционные формулы Хеуорса так, чтобы они ясно показывали размер цикла и абсолютную стереохимию **E**, **F** и **G**. В качестве ответа принимается любая из аномерных форм.

1.3 На листе ответов подчеркните правильное изображение последовательности соединения трёх моносахаридов, входящих в состав трисахарида **X**.



D-Glyceraldehyde



Compound 1

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1: Предполагаемые соответствия: **A = D-глюкоза**, **B = D-фруктоза**, **C = D-галактоза** и **D = мезо-галактаровая кислота (слизевая кислота)**. Их проекции Фишера и стереохимические SMILES приведены ниже.
- 1.2: **E = 2,3,4-три-O-метил-D-глюкопираноза**, **F = 1,3,4,6-тетра-O-метил-D-фруктофураноза** и **G = 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-галактопираноза**. Явные указания для построения изображений β -аномеров и их SMILES приведены ниже.
- 1.3: **C – A – B**, или эквивалентно **B – A – C**: **галактоза–глюкоза–фруктоза**, с глюкозой в середине. Это последовательность моносахаридов в раффинозе.

Решение

1.1 — Идентификация моносахаридов и построение их проекций Фишера

Приведённое соединение **1** — **D-манноза**; её гидроксильные группы при C2–C5 в проекции Фишера расположены слева–слева–справа–справа:

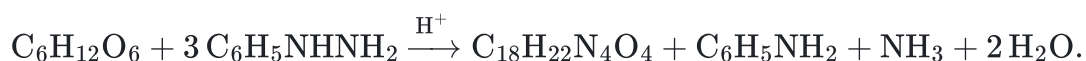


Образование оозона изменяет C1 и C2, сохраняя конфигурации при C3, C4 и C5. Поэтому D-глюкоза, D-манноза и D-фруктоза дают один и тот же оозон. Сохраняющаяся последовательность расположения его гидроксильных групп при C3–C5 в проекции Фишера — слева–справа–справа.

Общий для них **D-глюкозозон**, без указания геометрии гидразонных групп, имеет SMILES:

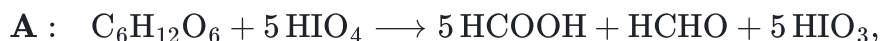


Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Здесь фенилгидразин — NNc1ccccc1 , анилин — Nc1ccccc1 , аммиак — N , а вода — O .

Результаты периодатного окисления позволяют отличить альдозу **A** от кетозы **B**. Уравнения реакций с расставленными коэффициентами:



Йодная кислота — $\text{OI}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; йодноватая кислота — $\text{OI}(=\text{O})=\text{O}$. Углеродсодержащие продукты — метановая кислота $\text{O}=\text{CO}$, метаналь $\text{C}=\text{O}$ и диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

При полном окислительном расщеплении разрываются все пять связей углерод–углерод:

- В случае **A** альдегидный атом углерода и четыре атома углерода вторичных спиртовых групп дают 5 mol метановой кислоты на моль сахара. Единственная концевая первичная спиртовая группа даёт 1 mol метанала.
- В случае **B** две концевые первичные спиртовые группы дают 2 mol метанала, три атома углерода вторичных спиртовых групп дают 3 mol метановой кислоты, а кетонный атом углерода даёт 1 mol диоксида углерода.

Таким образом, **B — D-фруктоза**. Если считать отдельно обозначенное соединение **1** отличным от **A**, предполагаемое соответствие — **A = D-глюкоза**.

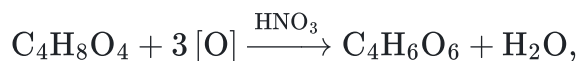
Для идентификации **C** рассмотрим удлинение цепи **D-глицеральдегида**, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$.

Удлинение цепи по Килиани–Фишеру добавляет атом углерода с альдегидного конца, сохраняя имеющиеся стереоцентры. Две возможные D-альдотетрозы ведут себя при окислении по-разному:

Альдотетроза	Положения OH в проекции Фишера, C2–C3	SMILES	Продукт окисления азотной кислотой
D-Эритроза	Справа, справа	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$	Мезо-винная кислота , $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$
D-Треоза	Слева, справа	$\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$	(2S,3S)-Винная кислота , $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, которая хиральна

Азотная кислота, $\text{O}=[\text{N}^+]([\text{O}-])\text{O}$, окисляет обе концевые группы до карбоксильных групп.

Уравнения окисления с расставленными коэффициентами, в которых $[\text{O}]$ обозначает эквивалент окисляющего кислорода:



Поскольку тетроза, из которой получают **C**, даёт кислоту, не являющуюся мезоформой, она должна быть **D-треозой**. Её конфигурация слева–справа становится конфигурацией при C4–C5 соединения **C**.

Альдаровая кислота **D** должна быть мезоформой. При одинаковых карбоксильных группах на обоих концах требуемая симметричная последовательность расположения гидроксильных групп в проекции Фишера имеет вид

C2–C5: справа–слева–слева–справа.

Это позволяет идентифицировать **C** как **D-галактозу**, а **D** как **галактаровую кислоту**, обычно называемую **слизевой кислотой**.

Требуемые проекции Фишера полностью заданы в следующей таблице. Изобразите углеродную цепь вертикально, расположив C1 вверху. При каждом стереоцентре поместите атом водорода напротив указанной гидроксильной группы.

Обозначение и название	Верхняя и нижняя группы	Положения OH в проекции Фишера	Стереохимический SMILES
A: D-Глюкоза	Вверху CHO; внизу CH ₂ OH	C2 справа; C3 слева; C4 справа; C5 справа	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
B: D-Фруктоза	Вверху CH ₂ OH; C2 — C=O; внизу CH ₂ OH	C3 слева; C4 справа; C5 справа	<chem>OCC(=O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
C: D-Галактоза	Вверху CHO; внизу CH ₂ OH	C2 справа; C3 слева; C4 слева; C5 справа	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D: мезо-Галактаровая кислота (слизевая кислота)	На обоих концах COOH	C2 справа; C3 слева; C4 слева; C5 справа	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O</chem>

Для проверки согласованности отметим, что окисление **A** даёт хиральную **D-глюкаровую кислоту (сахарную кислоту)**:



Последовательность расположения её гидроксильных групп не обладает симметрией, характерной для **D**. Конфигурации при C4–C5 как у **A**, так и у **B** соответствуют D-эритрозе — требуемому диастереоизомеру D-треозы.

1.2 — Анализ методом метилирования и проекции Хеурса

Полное метилирование превращает свободные гидроксильные группы **X** в метиловые эфирные группы. Атомы кислорода, уже участвующие в гликозидных связях или входящие в состав цикла, не метилируются. Последующий гидролиз восстанавливает гидроксильные группы в положениях образования гликозидных связей.

Продукт	Метилированные положения	Интерпретация для X
E , из A	C2, C3, C4	Кислород при C5 образует пиранозный цикл; C1 и C6 участвуют в гликозидных связях
F , из B	C1, C3, C4, C6	Кислород при C5 образует фуранозный цикл; C2 участвует в гликозидной связи
G , из C	C2, C3, C4, C6	Кислород при C5 образует пиранозный цикл; C1 участвует в гликозидной связи

Следовательно, **E** и **G** имеют шестичленные пиранозные циклы, тогда как **F** имеет пятичленный фуранозный цикл.

Для приведённых ниже точных описаний проекций Хеурса:

- Изображайте каждую пиранозу с O5 справа сверху и C1 справа, продолжая обход по часовой стрелке через C2, C3, C4 и C5.
- Изображайте фуранозу с O5 сверху и C2 справа, продолжая обход по часовой стрелке через C3, C4 и C5.
- «Вверх» и «вниз» означают над и под плоскостью цикла. Неуказанные атомы водорода направлены противоположно указанному заместителю.

Выбор допустимых β -аномеров даёт:

Продукт и название	Заместители, направленные вверх	Заместители, направленные вниз	Стереохимический SMILES
E: 2,3,4-три-O-метил-β-D-глюкопираноза	C1-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OH	C2-OMe; C4-OMe	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F: 1,3,4,6-тетра-O-метил-β-D-фруктофураноза	C2-OH; C3-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃ , содержащий C6	C2-CH ₂ OCH ₃ , содержащий C1; C4-OMe	<chem>CO[C@@H]1(O)O[C@H](CO)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
G: 2,3,4,6-тетра-O-метил-β-D-галактопираноза	C1-OH; C3-OMe; C4-OMe; C5-CH ₂ OCH ₃	C2-OMe	<chem>CO[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H]1OC</chem>

Здесь OMe обозначает OCH₃. Чтобы изобразить соответствующий α -аномер, поменяйте направления двух заместителей только при аномерном атоме углерода. Проекция Хеурса задают относительную ориентацию; они не подразумевают, что реальные циклы плоские.

1.3 — Последовательность соединения

Отсутствие восстанавливающих свойств и мутаротации показывает, что все три аномерных центра блокированы гликозидными связями.

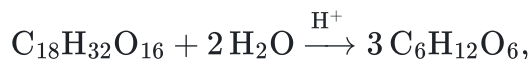
Метилирование выявляет два положения присоединения у **A**, C1 и C6, но лишь по одному у **B** и **C** — соответственно C2 и C1. Поэтому **A должен быть центральным остатком**, что даёт



или, в обозначениях задачи,

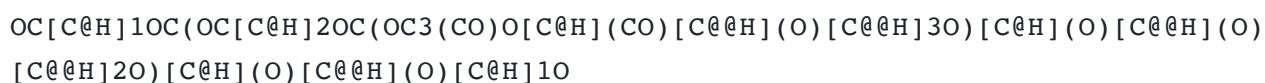


При образовании двух гликозидных связей отщепляются две молекулы воды, поэтому молекулярная формула и уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами имеют вид



где три молекулы продуктов — **A**, **B** и **C**.

С полученными данными согласуется **схема связей раффинозы**, D-галактопиранозил-(1→6)-D-глюкопиранозил-(1↔2)-D-фруктофуранозид. Если намеренно не указывать конфигурации трёх аномерных центров, её SMILES имеет вид:

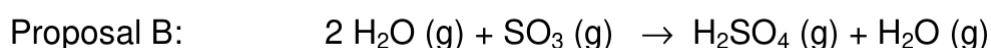
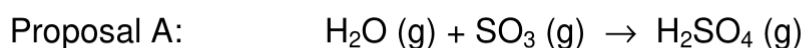


Искомая **последовательность** непосредственно следует из приведённых данных. Для установления именно такого попарного соединения положений присоединения требуется дополнительная идентификация: альтернативное соединение C1(**C**)–C1(**A**) и C2(**B**)–C6(**A**) также сохраняет те же результаты метилирования и невосстанавливающие свойства.

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

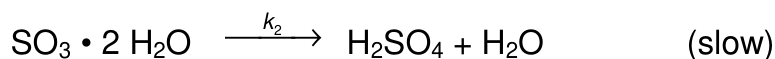
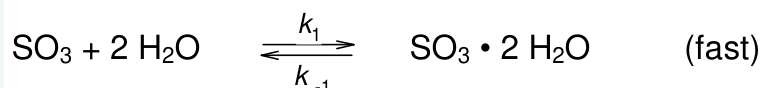
Задача 2: Образование серной кислоты в атмосфере: кинетика

Профессор Молина из Массачусетского технологического института получил Нобелевскую премию по химии за 1995 год за исследования в области химии атмосферы. Одна из реакций, которую он подробно изучал, — это реакция, приводящая к кислотным дождям и образованию H_2SO_4 в атмосфере. Он предложил два возможных стехиометрических уравнения реакции:



2.1 Какие порядки реакции следует ожидать для вариантов А и В исходя из простой теории столкновений?

Предполагается, что вариант В реализуется в виде следующего двухстадийного процесса:



($\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — комплекс, стабилизированный водородными связями, и $k_2 \ll k_1$ или k_{-1})

2.2 Применяя принцип стационарных состояний, выведите соответствующее кинетическое уравнение и определите из него порядок реакции для двухстадийного механизма варианта В.

2.3 Недавние квантово-химические расчёты показали, что энергии активации суммарной реакции для двух вариантов составляют:

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ для варианта А}$$

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ для варианта В}$$

Запишите зависимость константы скорости от температуры (уравнение Аррениуса) для каждого варианта и предскажите характер температурной зависимости констант скорости для каждого варианта.

2.4 Образование H_2SO_4 происходит быстрее в верхних слоях атмосферы ($T = 175 \text{ K}$), чем у поверхности Земли ($T = 300 \text{ K}$). Какой из предложенных путей реакции должен преобладать в верхних слоях атмосферы, если учитывать энергии активации из пункта (iii) и ваше понимание уравнения Аррениуса?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** Вариант А: первый порядок по каждому реагенту, **второй общий порядок**.
Вариант В: первый порядок по SO_3 , второй порядок по H_2O , **третий общий порядок**.

- **2.2:**

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2 \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Реакция по этому механизму имеет **третий общий порядок**.

- **2.3:**

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right), \quad k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

При повышении температуры k_A увеличивается, а k_B уменьшается.

- **2.4: Вариант В** — преобладающий путь реакции, на который указывает указанное ускорение при более низкой температуре.

Решение

Ниже используются следующие химические частицы:

Название	Формула	SMILES
Вода	H_2O	<chem>O</chem>
Триоксид серы	SO_3	<chem>O=S(=O)=O</chem>
Серная кислота	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Комплекс триоксида серы с двумя молекулами воды	$\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	<chem>O=S(=O)=O.O.O</chem>

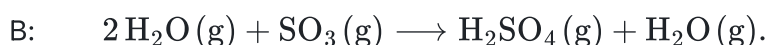
Запись SMILES комплекса с несвязанными компонентами указывает его молекулярные составляющие; она не кодирует водородные связи между ними или их пространственное расположение.

2.1

Предложенные уравнения реакций с расставленными коэффициентами имеют вид



и



В простой модели столкновений частота столкновений заданного типа пропорциональна произведению концентраций всех участвующих молекул.

В варианте А одна молекула воды сталкивается с одной молекулой триоксида серы:

$$v_A = k_A [\text{H}_2\text{O}] [\text{SO}_3].$$

Реакция имеет первый порядок по каждому реагенту, поэтому общий порядок равен $1 + 1 = \boxed{2}$.

В варианте В участвуют две молекулы воды и одна молекула триоксида серы:

$$v_B = k_B [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{SO}_3].$$

Реакция имеет второй порядок по воде и первый порядок по триоксиду серы, поэтому общий порядок равен $2 + 1 = \boxed{3}$.

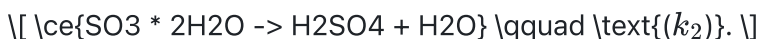
Хотя в варианте В одна молекула воды образуется вновь, в предполагаемом столкновении участвуют обе молекулы воды. Поэтому сокращение воды в суммарном уравнении не устраняет её кинетическую роль. Эти порядки следуют из принятой модели столкновений; в общем случае одна лишь суммарная стехиометрия не определяет порядок реакции.

2.2

Предложенные элементарные стадии имеют вид



и



Пусть $c = [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Комплекс образуется на прямой стадии ассоциации и расходуется как при диссоциации, так и при образовании продуктов:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1} c - k_2 c.$$

Применяя приближение стационарного состояния,

$$\frac{dc}{dt} \simeq 0,$$

получаем

$$c \simeq \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Серная кислота образуется на второй стадии, поэтому

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2 c.$$

Следовательно,

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

В указанном предельном случае медленного превращения, $k_2 \ll k_{-1}$, это выражение принимает вид

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{SO}_3] [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Таким образом, эффективная константа скорости равна

$$k_B = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}},$$

а реакция имеет **первый порядок по триоксиду серы, второй порядок по воде и третий общий порядок**.

Если концентрации выражены в mol L^{-1} , а время — в секундах, единицы измерения k_B — $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, тогда как единицы измерения k_A — $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

2.3

Уравнение Аррениуса имеет вид

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, а R — газовая постоянная. Считая A не зависящим от температуры в рассматриваемом интервале, получаем

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Для варианта А

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} = +80\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

поэтому

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{80\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Поскольку $E_A > 0$, $d \ln k_A / dT > 0$: k_A **увеличивается с повышением температуры**.

Для варианта В

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} = -20\,000 \text{ J mol}^{-1},$$

поэтому

$$k_B = A_B \exp\left(+\frac{20\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Поскольку $E_B < 0$, $d \ln k_B / dT < 0$: k_B **уменьшается с повышением температуры**, или увеличивается при охлаждении.

Это отрицательное значение представляет собой эффективную энергию активации суммарного механизма. Оно согласуется с тем, что понижение температуры способствует образованию комплекса с водородными связями настолько сильно, что этот эффект перевешивает замедление его последующего превращения.

2.4

Для любого из двух путей реакции уравнение Аррениуса даёт

$$\frac{k(175 \text{ K})}{k(300 \text{ K})} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{175 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}}\right)\right].$$

Разность обратных температур равна

$$\frac{1}{175 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} = \frac{1}{420} \text{ K}^{-1}.$$

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

$$\frac{k_A(175 \text{ K})}{k_A(300 \text{ K})} = \exp\left(-\frac{80\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 1.1 \times 10^{-10},$$

тогда как

$$\frac{k_B(175 \text{ K})}{k_B(300 \text{ K})} = \exp\left(+\frac{20\,000}{8.314 \times 420}\right) \approx 3.1 \times 10^2.$$

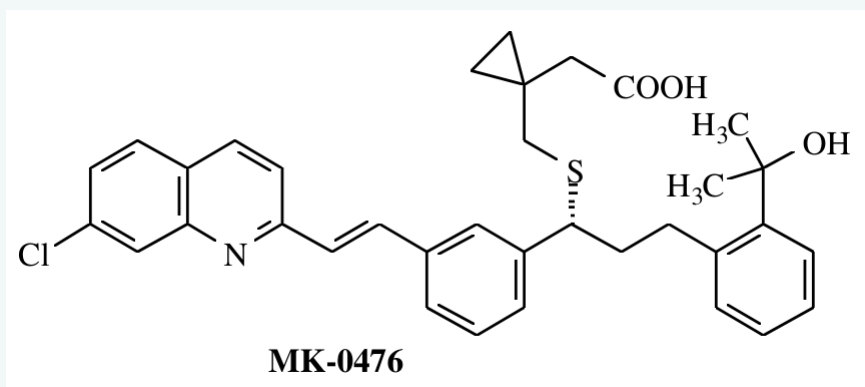
Таким образом, охлаждение сильно замедляет реакцию по пути А, но ускоряет её по пути В. При подразумеваемом в задаче сравнении, в котором влияние температуры оценивается при постоянных концентрациях реагентов, более быстрое образование при 175 К требует

преобладания варианта В в верхних слоях атмосферы.

Решение проверено по официальному решению.

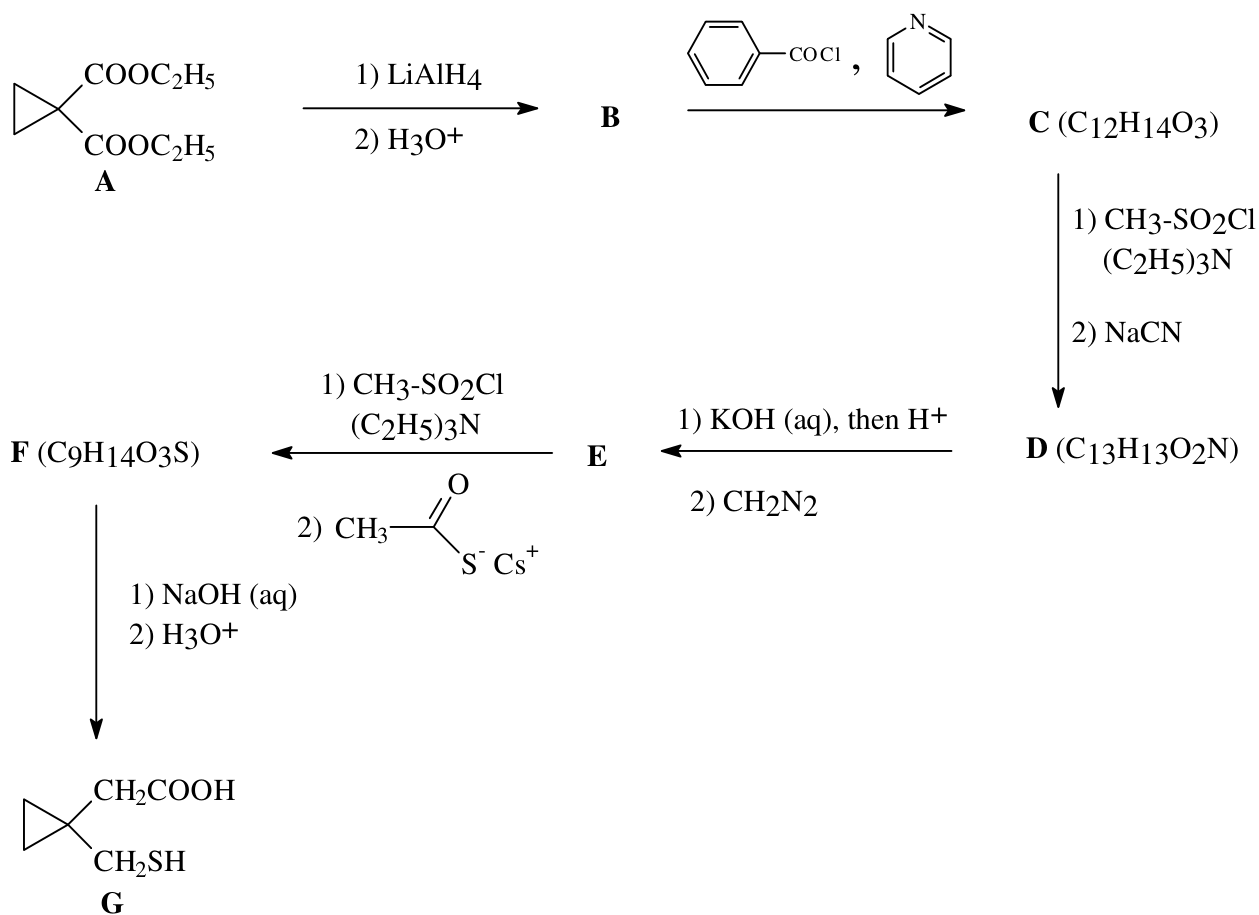
Задача 3: Синтез тиольной боковой цепи противоастматического препарата МК-0476

Химики компании Merck Frosst Canada в Монреале разработали перспективный препарат для лечения астмы. Структура МК-0476 показана ниже.

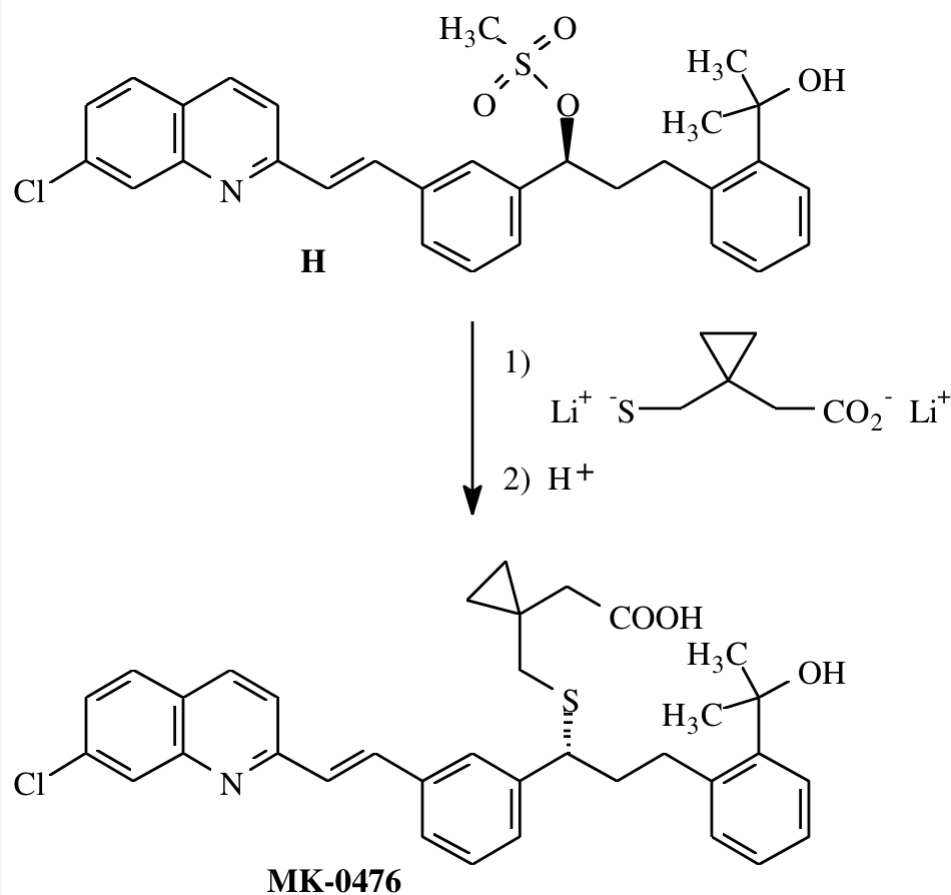


В ходе исследования они разработали простой и эффективный способ синтеза тиолсодержащего фрагмента МК-0476 из диэтилового эфира **A**, представленный ниже.

3.1 Приведите структуры промежуточных продуктов **B - F**, полученных в ходе этого синтеза.



На одной из последних стадий синтеза МК-0476 дилитиевую соль указанной выше тиолсодержащей кислоты (**G**) соединили с боковой цепью остальной части молекулы, как показано ниже.



3.2 Исходя из наблюдаемой стереохимии приведённой выше реакции, укажите обозначение механизма этого процесса соединения фрагментов.

3.3 Если процесс протекает по предложенному вами механизму, как изменится общая скорость реакции при одновременном увеличении концентраций тиолятной соли и субстрата **H** в три раза?

3.4 Для отработки приведённой выше реакции соединения фрагментов были проведены модельные исследования реакции нуклеофильного замещения с использованием бромэтана в качестве субстрата. Изобразите только структуру основного продукта реакции одного молярного эквивалента бромэтана с:

- G** в присутствии двух молярных эквивалентов основания
- G** в присутствии одного молярного эквивалента основания

3.5 Побочной реакцией **G** является его окислительная димеризация.

Изобразите структуру димерного продукта, указав все несвязывающие электроны.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1.** Циклопропановое кольцо сохраняется во всех промежуточных соединениях.

Продукт	Название	SMILES
B	1,1-Бис(гидроксиметил)циклопропан	<chem>OCC1(CC1)CO</chem>
C	[1-(Гидроксиметил)циклопропил]метилбензоат	<chem>OCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
D	[1-(Цианометил)циклопропил]метилбензоат	<chem>N#CCC1(CC1)COC(=O)c1ccccc1</chem>
E	Метил-2-[1-(гидроксиметил)циклопропил]ацетат	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CO</chem>
F	Метил-2-[1-[(ацетилсульфанил)метил]циклопропил]ацетат	<chem>COC(=O)CC1(CC1)CSC(=O)C</chem>

- **3.2.** S_N2 , бимолекулярное нуклеофильное замещение с обращением конфигурации реагирующего стереоцентра: **H** имеет *S*-конфигурацию, а МК-0476 — *R*-конфигурацию.
- **3.3.** Скорость реакции становится **в девять раз** больше исходной.
- **3.4(a).** Этилируется атом серы с образованием **2-[1-[(этилсульфанил)метил]циклопропил]ацетата**, CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-]. Это непосредственный продукт реакции в основной среде. При подкислении образуется **2-[1-[(этилсульфанил)метил]циклопропил]уксусная кислота**, CCSCC1(CC1)CC(=O)O.
- **3.4(b).** Этилируется атом кислорода карбоксилатной группы с образованием **этил-2-[1-(сульфанилметил)циклопропил]ацетата**, CCOC(=O)CC1(CC1)CS.
- **3.5.** Продукт — **бис{[1-(карбоксиметил)циклопропил]метил}дисульфид**, O=C(O)CC1(CC1)CSSCC2(CC2)CC(=O)O. Изобразите **по две неподелённые электронные пары на каждом атоме серы и кислорода**: всего двенадцать неподелённых пар, или двадцать четыре несвязывающих электрона.

Решение

3.1 — Определение структур В–F

Исходное вещество **A** — диэтилциклопропан-1,1-дикарбоксилат, CCOC(=O)C1(CC1)C(=O)OCC. Обе его сложноэфирные группы присоединены к одному и тому же атому углерода циклопропанового кольца.

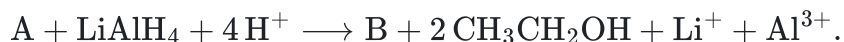
В приведённых ниже уравнениях последовательные операции объединены там, где это уместно. Буквенные обозначения соединений относятся к структурам, указанным выше; противоионы, не участвующие в превращении, опущены.

A → B: восстановление обеих сложноэфирных групп.

Алюмогидрид лития, $[Li^+].[AlH_4^-]$, восстанавливает каждую сложноэфирную группу до первичной спиртовой группы:



Таким образом, **B** содержит две гидроксиметильные группы при одном и том же атоме углерода кольца. Этоксигруппы превращаются в этанол, CCO. Суммарное уравнение, сбалансированное по атомам и заряду и включающее обработку кислой средой, имеет вид



Молекулярная формула **B** — $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

B → C: защита одной спиртовой группы в виде бензоата.

Бензоилхлорид, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{c1ccccc1}$, этерифицирует одну из двух эквивалентных гидроксильных групп. Пиридин, n1ccccc1 , связывает выделяющийся протон с образованием иона пиридиния, c1cc[nH+]cc1 :



При монобензоилировании к составу **B** добавляется $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$, что даёт

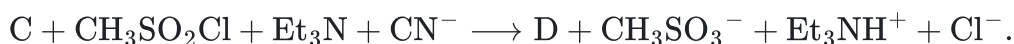


в соответствии с приведённой формулой **C**. Следовательно, **C** содержит одну свободную группу $-\text{CH}_2\text{OH}$ и одну защищённую группу $-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$.

C → D: превращение свободной спиртовой группы в нитрильную.

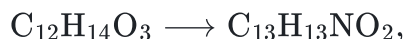
Метансульфонилхлорид, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{Cl}$, и триэтиламин, $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$, сначала превращают свободную спиртовую группу в метансульфонатный эфир. Затем цианид-ион, $[\text{C-}]\#\text{N}$, атакует первичный атом углерода своим углеродным концом, замещая уходящую группу и образуя $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$.

Объединённое суммарное уравнение имеет вид



Здесь Et_3NH^+ — ион триэтиламмония, $\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC}$, а CH_3SO_3^- — метансульфонат-ион, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

В ходе превращения OH замещается на CN , поэтому



что согласуется с приведённой формулой **D**.

D → E: гидролиз с последующим образованием метилового эфира.

Водный раствор гидроксида калия гидролизует обе функциональные группы:

- Нитрильная группа превращается в карбоксилатную.
- Бензоатная защитная группа отщепляется с восстановлением первичной спиртовой группы.

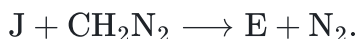
После подкисления соответствующим промежуточным соединением является **2-[1-(гидроксиметил)циклопропил]уксусная кислота**, обозначенная здесь как **J**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CO}$.

Суммарное уравнение гидролиза и последующей обработки кислой средой можно записать в сбалансированном виде:



Дополнительными продуктами являются бензойная кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}$, и ион аммония, $[\text{NH}_4^+]$.

Затем диазометан, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N-}]$, превращает карбоновую кислоту в её метиловый эфир:



Выделяется газообразный азот, $\text{N}\#\text{N}$. Спиртовая группа остаётся свободной, поэтому **E** представляет собой указанный выше метиловый эфир гидроксикислоты с формулой $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$.

E → F: введение защищённой тиольной группы.

Мезилирование активирует оставшуюся спиртовую группу. Затем атом серы тиацетат-иона замещает уходящую группу. Реагентом служит тиацетат цезия, $\text{CS}(=\text{O})[\text{S}^-] \cdot [\text{Cs}^+]$.

Объединённое суммарное уравнение имеет вид



Боковая цепь превращается из $-\text{CH}_2\text{OH}$ в $-\text{CH}_2\text{SC}(=\text{O})\text{CH}_3$. Следовательно, продукт содержит метиловую сложноэфирную группу и тиольную группу, защищённую *S*-ацетильной группой. Его формула



совпадает с приведённой формулой **F**.

F → G: подтверждение структуры по заключительному гидролизу.

При гидролизе расщепляются как метиловая сложноэфирная группа, так и ацетильная группа при атоме серы. Подкисление даёт **G**, 2-[1-(сульфанилметил)циклопропил]уксусную кислоту, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CS}$.

Сбалансированное суммарное уравнение реакции имеет вид



Другими продуктами являются метанол, CO , и уксусная кислота, $\text{CS}(=\text{O})\text{O}$. При этом образуются именно те два заместителя, которые показаны для **G**: $-\text{CH}_2\text{COOH}$ и $-\text{CH}_2\text{SH}$ при одном и том же атоме углерода циклопропанового кольца.

3.2 — Механизм и стереохимия

Органический компонент дилитиевой соли представляет собой **тиолят-карбоксилатный дианион G**, $[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{C}[\text{S}^-]$, которому соответствуют два иона лития, $[\text{Li}^+]$.

Атом серы тиолятной группы атакует стереогенный атом углерода **H** со стороны, противоположной связи углерод–кислород. Его неподелённая электронная пара образует новую связь углерод–сера одновременно с разрывом связи углерод–кислород, причём электронная пара этой связи переходит к атому кислорода уходящего метансульфонат-иона.

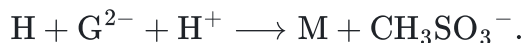
Это согласованное замещение приводит к **обращению конфигурации**, как и ожидается для механизма $\text{S}_{\text{N}}2$.

Для ясности приведём полные стереохимические структуры:

- **H**, (1*S*)-1-{3-[(*E*)-2-(7-хлорхинолин-2-ил)этилен]фенил}-3-[2-(2-гидроксипропан-2-ил)фенил]пропилметансульфонат:
 $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{CCc1ccccc1C}(\text{C})(\text{C})\text{O})\text{c1cccc}(/C=C/c2ccc3ccc(\text{Cl})cc3n2)\text{c1}$
- **МК-0476**, образующийся тиаэфир с *R*-конфигурацией:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC1}(\text{CC1})\text{CS}[\text{C}@\text{H}](\text{CCc1ccccc1C}(\text{C})(\text{C})\text{O})\text{c1cccc}(/C=C/c2ccc3ccc(\text{Cl})cc3n2)\text{c1}$

У реагирующего центра кислород в **H** и сера в продукте имеют наивысший приоритет. Непосредственно присоединённая арильная группа имеет более высокий приоритет, чем метиленовая цепь, а водород — самый низкий приоритет. Таким образом, показанное обращение конфигурации соответствует $S \rightarrow R$.

Обозначим МК-0476 через M . С учётом заключительного протонирования его карбоксилатной группы суммарная реакция имеет вид



Запись SMILES отражает конфигурации, однако **атака с тыльной стороны и одновременное образование и разрыв связей** — это сведения о механизме, содержащиеся в приведённом выше объяснении.

3.3 — Влияние утроения обеих концентраций

Для предложенной элементарной реакции S_N2

$$v = k[H][G^{2-}].$$

После утроения обеих концентраций

$$v' = k(3[H])(3[G^{2-}]) = 9k[H][G^{2-}] = 9v.$$

Следовательно, скорость возрастает **в девять раз**. Этот множитель является точным. Если концентрации выражены в mol L^{-1} , а скорость — в $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, то единицы измерения k — $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.4 — Продукты реакций с бромэтаном

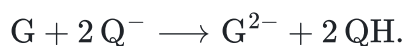
В этих реакциях замещения бромэтан, CCBr , служит источником этильной группы, а бромид-ион, $[\text{Br}^-]$, отщепляется.

Карбоксильная группа **G** обладает большей кислотностью, чем его тиольная группа. Поэтому один эквивалент сильного основания даёт карбоксилат, а два эквивалента — тиолят-карбоксилатный дианион.

Обозначим неуказанное основание через Q^- , а сопряжённую с ним кислоту — через QH .

(а) Два эквивалента основания

Отщепляются оба кислотных протона:



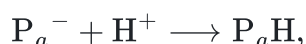
Атом серы тиолятной группы является более эффективным нуклеофилом по отношению к бромэтану и подвергается этилированию:



Здесь P_a^- — **2-[1-[(этилсульфанил)метил]циклопропил]ацетат**, $\text{CCSCC1(CC1)CC(=O)[O-]}$.

На требуемом рисунке сохраните циклопропановое кольцо и расположите $-\text{CH}_2\text{COO}-$ и $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ при одном и том же атоме углерода кольца.

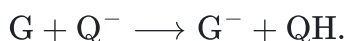
При последующей обработке кислой средой



где P_aH — соответствующая нейтральная кислота, $\text{CCSCC1(CC1)CC(=O)O}$.

(b) Один эквивалент основания

Депротонируется только карбоксильная группа:



Этот **карбоксилатный моноанион G** имеет структуру O=C([O-])CC1(CC1)CS. Атом кислорода его карбоксилатной группы атакует бромэтан:



Продукт P_b — **этил-2-[1-(сульфанилметил)циклопропил]ацетат**, CCOC(=O)CC1(CC1)CS.

На рисунке расположите -CH_2COOCH_2CH_3 и -CH_2SH при одном и том же атоме углерода циклопропанового кольца.

3.5 — Окислительная димеризация

При окислении атомы серы двух молекул **G** соединяются одинарной связью S-S с отщеплением двух тиольных атомов водорода.

Поскольку окислитель не указан, сбалансированная полуреакция окисления имеет вид



Продукт P_{SS} , **бис{[1-(карбоксиметил)циклопропил]метил}дисульфид**, имеет структуру



и формулу $C_{12}H_{18}O_4S_2$.

Чтобы точно изобразить его структуру, соедините две молекулы **G** по атомам серы, заменив две их связи S-H одной связью S-S. Обе карбоксильные группы сохраняются.

В записи SMILES неподелённые электронные пары явно не показаны. Добавьте:

- По две неподелённые электронные пары на каждый атом серы: четыре пары.
- По две неподелённые электронные пары на каждый из четырёх атомов кислорода: восемь пар.

Таким образом, всего имеется **двенадцать неподелённых электронных пар**, содержащих **двадцать четыре несвязывающих электрона**. Формальные заряды всех атомов в нейтральном дисульфиде равны нулю.

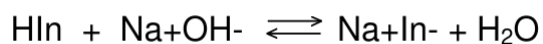
Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Спектрофотометрия кислотно-основного индикатора

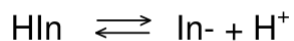
Для выполнения этого задания предоставляется миллиметровая бумага, которой вы можете воспользоваться по желанию.

Если вы решите ею воспользоваться, напишите печатными буквами своё имя и идентификационный код в правом верхнем углу листа миллиметровой бумаги.

HIn — индикатор, являющийся слабой кислотой.



что также записывают как

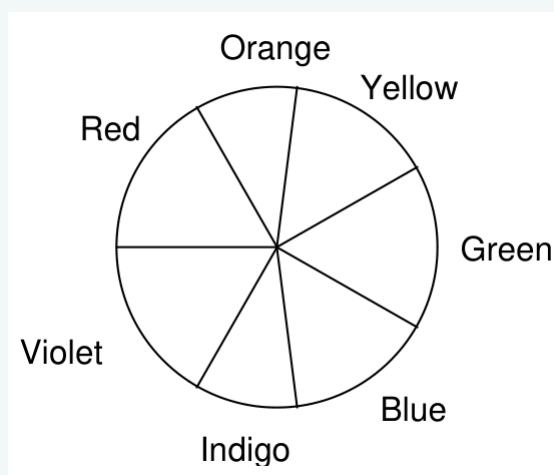


При обычных температурах константа кислотной диссоциации этого индикатора составляет $K_a = 2.93 \times 10^{-5}$.

В следующей таблице приведены значения оптической плотности (кюветы толщиной 1.00 см) растворов этого индикатора с концентрацией $5.00 \times 10^{-4} \text{ M (mol dm}^{-3}\text{)}$ в сильнокислой и сильнощелочной средах.

Данные по оптической плотности (A)

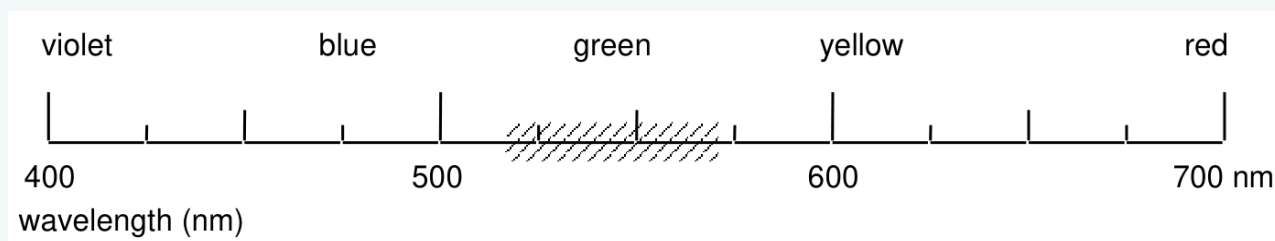
$\lambda, \text{ нм}$	$pH = 1.00$	$pH = 13.00$
400	0.401	0.067
470	0.447	0.050
485	0.453	0.052
490	0.452	0.054
505	0.443	0.073
535	0.390	0.170
555	0.342	0.342
570	0.303	0.515
585	0.263	0.648
615	0.195	0.816
625	0.176	0.823
635	0.170	0.816
650	0.137	0.763
680	0.097	0.588



4.1 Предскажите наблюдаемую окраску а) кислотной и б) основной форм индикатора.

Заштрихуйте на шкале длин волн в бланке ответов соответствующую область в виде «полосы шириной 50 нм», которая отвечала бы окраске индикатора при значениях pH , приведённых в таблице.

Например, если наблюдаемая окраска зелёная, ваш ответ должен выглядеть так:



4.2 Между источником света и образцом установлен светофильтр. Светофильтр какого цвета наиболее подходит для фотометрического анализа индикатора в сильноокислой среде?

4.3 Какой диапазон длин волн наиболее подходит для фотометрического анализа индикатора в сильнощелочной среде?

4.4 Какова будет оптическая плотность раствора основной формы индикатора с концентрацией $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) при измерении на длине волны 545 нм в кювете толщиной 2.50 см?

4.5 Растворы индикатора были приготовлены в сильноокислой среде (HCl , $pH = 1$) и в сильнощелочной среде (NaOH , $pH = 13$). В обеих средах наблюдались строго линейные зависимости оптической плотности от концентрации при 490 нм и 625 нм соответственно.

Молярные коэффициенты поглощения на двух длинах волн составляют:

	$\lambda = 490 \text{ nm}$	$\lambda = 625 \text{ nm}$
$\text{HIn} (\text{HCl})$	$9.04 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$3.52 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{In}^- (\text{NaOH})$	$1.08 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$1.65 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)

Рассчитайте оптическую плотность (кювета толщиной 1.00 см) на этих двух длинах волн для водного раствора индикатора HIn с концентрацией $1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$ (mol dm^{-3}).

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1** а) Кислотная форма: **оранжевая**; заштрихуйте полосу шириной 50 нм приблизительно в диапазоне **600–650 нм**. б) Основная форма: **синяя**; заштрихуйте приблизительно **450–500 нм**.
- 4.2** **Синий светофильтр**, пропускающий свет вблизи **485–490 нм**.
- 4.3** Область максимума поглощения около **625 нм**, предпочтительно приблизительно **615–635 нм**.
- 4.4** $A_{545} \approx 0.128 \approx 0.13$, с использованием линейной интерполяции.

- 4.5 $A_{490} = 1.46, \quad A_{625} = 0.913$.

Оптическая плотность — безразмерная величина.

Решение

4.1

Кислотная форма индикатора, HIn , и анион сопряжённого основания, In^- , обозначены условно: в условии не приведено строение молекулы, по которому можно было бы определить конкретное химическое название или структурную запись SMILES.

Равновесие между ними описывается уравнением



где H^+ — протон, SMILES $[\text{H}^+]$. Таким образом,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}.$$

При $pH = 1.00$

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{2.93 \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 2.93 \times 10^{-4},$$

поэтому спектр практически совпадает со спектром кислотной формы. При $pH = 13.00$ это отношение равно 2.93×10^8 , поэтому спектр практически совпадает со спектром основной формы.

Наблюдаемая окраска определяется прошедшим светом и приблизительно соответствует цвету, дополнительному к преимущественно поглощаемому.

- **а) Кислотная форма:** Максимум поглощения находится вблизи 485 nm, в синей области спектра. Поглощение уменьшается при переходе к более длинным волнам, что обуславливает **оранжевую** окраску. В бланке ответов заштрихуйте интервал шириной 50 нм в оранжевой области, приблизительно **600–650 нм**.
- **б) Основная форма:** Поглощение наиболее интенсивно около 625 nm, в оранжево-красной области, тогда как синий свет хорошо пропускается. Поэтому раствор имеет **синюю** окраску. Заштрихуйте приблизительно **450–500 нм**.

4.2

Закон Бугера–Ламберта–Бера имеет вид

$$A = \epsilon bc,$$

где ϵ — молярный коэффициент поглощения, b — длина оптического пути, а c — концентрация. Чувствительность к изменению концентрации максимальна там, где ϵ имеет наибольшее значение.

Для кислотной формы наибольшее табличное значение оптической плотности соответствует 485 nm:

$$A_{485} = 0.453.$$

Следовательно, следует использовать **синий светофильтр**, пропускающий свет вблизи **485–490 нм**.

4.3

Для основной формы

$$A_{615} = 0.816, \quad A_{625} = 0.823, \quad A_{635} = 0.816.$$

Область **615–635 нм** с центром при **625 нм** сочетает высокое поглощение с относительно плоским максимумом. Поэтому она обеспечивает высокую чувствительность к изменению концентрации и снижает чувствительность к небольшим погрешностям установки длины волны.

4.4

Сначала оценим оптическую плотность при 545 нм для исходного раствора, концентрация которого и длина оптического пути равны

$$c_{\text{ref}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b_{\text{ref}} = 1.00 \text{ cm}.$$

Линейная интерполяция между 535 и 555 нм даёт

$$A_{545, \text{ref}} \approx 0.170 + \frac{545 - 535}{555 - 535} (0.342 - 0.170) = 0.256.$$

При фиксированной длине волны и неизменной химической форме оптическая плотность пропорциональна bc . Следовательно,

$$\begin{aligned} A_{545} &= A_{545, \text{ref}} \frac{bc}{b_{\text{ref}} c_{\text{ref}}} \\ &\approx 0.256 \left(\frac{2.50 \text{ cm}}{1.00 \text{ cm}} \right) \left(\frac{1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}{5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \right) \\ &= \boxed{0.128 \approx 0.13}. \end{aligned}$$

4.5

Водный раствор содержит обе формы индикатора, поскольку слабая кислота частично диссоциирует. Пусть

$$C = 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

— аналитическая концентрация индикатора. Пренебрегая вкладом воды в концентрацию протонов, положим

$$[\text{In}^-] = [\text{H}^+] = x, \quad [\text{HIn}] = C - x.$$

Тогда

$$K_a = \frac{x^2}{C - x},$$

откуда

$$x^2 + K_a x - K_a C = 0.$$

Физически осмысленный корень равен

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \\
 &= \frac{-2.93 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.93 \times 10^{-5})^2 + 4(2.93 \times 10^{-5})(1.80 \times 10^{-3})}}{2} \\
 &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 [\text{In}^-] &= 2.15469 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\
 [\text{HIn}] &= 1.80 \times 10^{-3} - 2.15469 \times 10^{-4} = 1.58453 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

Диссоциировано приблизительно 12.0% индикатора, поэтому при расчёте равновесия следует сохранять выражение $C - x$.

Оптические плотности двух форм складываются:

$$A_\lambda = b (\epsilon_{\text{HIn},\lambda} [\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}^-, \lambda} [\text{In}^-]).$$

Используя $b = 1.00 \text{ cm}$, заданные молярные коэффициенты поглощения в $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ и концентрации в M , получаем:

$$\begin{aligned}
 A_{490} &= (1.00) [(9.04 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.08 \times 10^2)(2.15469 \times 10^{-4})] \\
 &= 1.45569 \\
 &= \boxed{1.46}.
 \end{aligned}$$

Аналогично,

$$\begin{aligned}
 A_{625} &= (1.00) [(3.52 \times 10^2)(1.58453 \times 10^{-3}) + (1.65 \times 10^3)(2.15469 \times 10^{-4})] \\
 &= 0.913278 \\
 &= \boxed{0.913}.
 \end{aligned}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Аллотропные модификации железа и плотность мартенсита

Металлическое железо плавится при 1811 К. В интервале от комнатной температуры до температуры плавления металлическое железо может существовать в различных аллотропных, или кристаллических, модификациях. От комнатной температуры до 1185 К металлическое железо имеет объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решётку; эта модификация называется α -железом. От 1185 К до 1667 К решётка становится гранецентрированной кубической (ГЦК), и эта модификация называется γ -железом. Выше 1667 К и вплоть до температуры плавления железо вновь приобретает ОЦК-структуру, аналогичную структуре α -железа. Эта последняя фаза называется δ -железом.

Известно, что плотность чистого металлического железа при 293 К составляет 7.874 g cm^{-3} :

5.1 Рассчитайте атомный радиус железа (в см).

5.2 Рассчитайте его плотность (в g cm^{-3}) при 1250 К.

Примечания: пренебрегайте небольшими эффектами, обусловленными тепловым расширением металла.

Чётко определите все используемые обозначения, например: r = атомный радиус Fe.

Сталь — это сплав железа и углерода, в котором часть междоузлий («пустот») кристаллической решётки железа занята небольшими атомами углерода. Содержание углерода в ней обычно составляет от 0.1 % до 4.0 %. В доменной печи плавление железа облегчается, если оно содержит 4.3 % углерода по массе. Если эту смесь охлаждать слишком быстро, атомы углерода остаются распределёнными внутри фазы α -железа. Это новое твёрдое вещество, называемое мартенситом, чрезвычайно твёрдое и хрупкое. Хотя элементарная ячейка этого твёрдого вещества (мартенсита) слегка искажена, её размер совпадает с размером элементарной ячейки α -железа (ОЦК).

Предполагая, что атомы углерода равномерно распределены в структуре железа:

5.3 Рассчитайте среднее число атомов углерода на элементарную ячейку α -железа в мартенсите, содержащем 4.3 % C по массе.

5.4 Рассчитайте плотность (в g cm^{-3}) этого материала.

Молярные массы и постоянные:

$$M(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}) = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** $r = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}$.
- **5.2:** $\rho_\gamma = 8.572 \text{ g cm}^{-3}$ при 1250 К.
- **5.3:** 0.42 атома углерода на элементарную ячейку в среднем (расчётное значение 0.4178).
- **5.4:** $\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}$.

Решение

5.1 Атомный радиус железа

Пусть r — атомный радиус железа, a_α — длина ребра кубической элементарной ячейки α -железа, а ρ_α — его плотность. $M(\text{Fe})$ — молярная масса железа, а N_A — постоянная Авогадро.

При 293 К железо имеет ОЦК-структуру. Его обычная элементарная ячейка содержит восемь атомов в вершинах, каждый из которых принадлежит одновременно восьми ячейкам, и один атом, целиком находящийся внутри ячейки:

$$\text{Число атомов железа в ячейке} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

Следовательно,

$$\rho_\alpha = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A a_\alpha^3},$$

откуда

$$a_\alpha = \left[\frac{2M(\text{Fe})}{N_A \rho_\alpha} \right]^{1/3} = \left[\frac{2(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(7.874 \text{ g cm}^{-3})} \right]^{1/3} = 2.866561 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

В ОЦК-решётке атомы соприкасаются вдоль пространственной диагонали. Длина этой диагонали равна $\sqrt{3} a_\alpha$ и составляет четыре атомных радиуса:

$$\sqrt{3} a_\alpha = 4r.$$

Поэтому

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a_\alpha = 1.241 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

5.2 Плотность при 1250 К

Поскольку $1185 < 1250 < 1667 \text{ K}$, металл представляет собой γ -железо и имеет ГЦК-структуру. Пусть a_γ — длина ребра его элементарной ячейки, а ρ_γ — его плотность.

ГЦК-ячейка содержит восемь атомов в вершинах и шесть атомов в центрах граней, причём каждый атом в центре грани принадлежит одновременно двум ячейкам:

$$\text{Число атомов железа в ячейке} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4.$$

Атомы соприкасаются вдоль диагонали грани, поэтому

$$\sqrt{2} a_\gamma = 4r, \quad a_\gamma = 2\sqrt{2} r.$$

Используя тот же атомный радиус и пренебрегая тепловым расширением, получаем

$$a_\gamma = 3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Таким образом,

$$\rho_\gamma = \frac{4M(\text{Fe})}{N_A a_\gamma^3} = \frac{4(55.847 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3.510806 \times 10^{-8} \text{ cm})^3},$$

$$\boxed{\rho_\gamma = 8.572 \text{ g cm}^{-3}}.$$

5.3 Среднее число атомов углерода на элементарную ячейку

Пусть x — среднее число атомов углерода на элементарную ячейку мартенсита, а $w_C = 0.043$ — массовая доля углерода.

Углерод занимает междоузлия, поэтому в ячейке сохраняются два атома железа. Следовательно, средние массы железа и углерода в ней равны

$$m_{\text{Fe}} = \frac{2M(\text{Fe})}{N_A}, \quad m_C = \frac{xM(\text{C})}{N_A}.$$

Массовая доля углерода составляет

$$w_C = \frac{m_C}{m_{Fe} + m_C} = \frac{xM(C)}{2M(Fe) + xM(C)}.$$

Решая уравнение относительно x , получаем

$$x = \frac{2M(Fe)w_C}{M(C)(1 - w_C)} = \frac{2(55.847)(0.043)}{(12.011)(0.957)} = 0.417837.$$

Следовательно,

$$x \approx 0.42 \text{ атома углерода на элементарную ячейку}.$$

Это дробное значение является средним по многим ячейкам; отдельные ячейки содержат целое число атомов углерода.

5.4 Плотность мартенсита

В условии задачи указано, что объём элементарной ячейки остаётся равным a_α^3 . Масса железа в ячейке также остаётся неизменной, а углерод увеличивает её массу.

Поскольку массовая доля железа равна $1 - w_C = 0.957$, полная масса ячейки составляет $m_{Fe}/(1 - w_C)$. Поэтому

$$\rho_{\text{martensite}} = \frac{m_{Fe}}{(1 - w_C)a_\alpha^3} = \frac{\rho_\alpha}{1 - w_C} = \frac{7.874}{0.957} \text{ g cm}^{-3} = 8.227795 \text{ g cm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$\rho_{\text{martensite}} = 8.23 \text{ g cm}^{-3}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Аффинаж платиновых металлов; хлорид элемента главной подгруппы и аммиак

6.1 Значительную часть мирового производства металлов платиновой группы получают из шламов, образующихся при электролитическом рафинировании меди и никеля. На следующей странице приведена технологическая схема выделения платины и палладия.

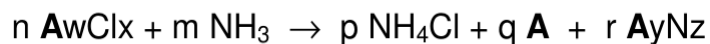
i) Чётко изобразите пространственное строение (геометрию) обоих анионов: PtCl_6^{2-} и PdCl_4^{2-} .

ii) Чётко изобразите все возможные стереоизомерные структуры мономерного $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Подпишите изображённые структуры правильными стереохимическими дескрипторами.

iii) Какова роль FeSO_4 на второй стадии технологической схемы? Напишите уравнение реакции с участием FeSO_4 на этой стадии и расставьте коэффициенты.

iv) Напишите полное уравнение прокаливания $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ на воздухе с образованием металлического Pd и расставьте коэффициенты. Что в этой реакции окисляется, а что восстанавливается?

6.2 При реакции хлорида элемента главной подгруппы (24.71 г) с аммиаком (10.90 г) образовалась смесь продуктов, состоящая из NH_4Cl (25.68 г), твёрдого простого вещества **A** (2.57 г) и жёлтого кристаллического нитрида этого элемента (7.37 г), согласно приведённому ниже уравнению.



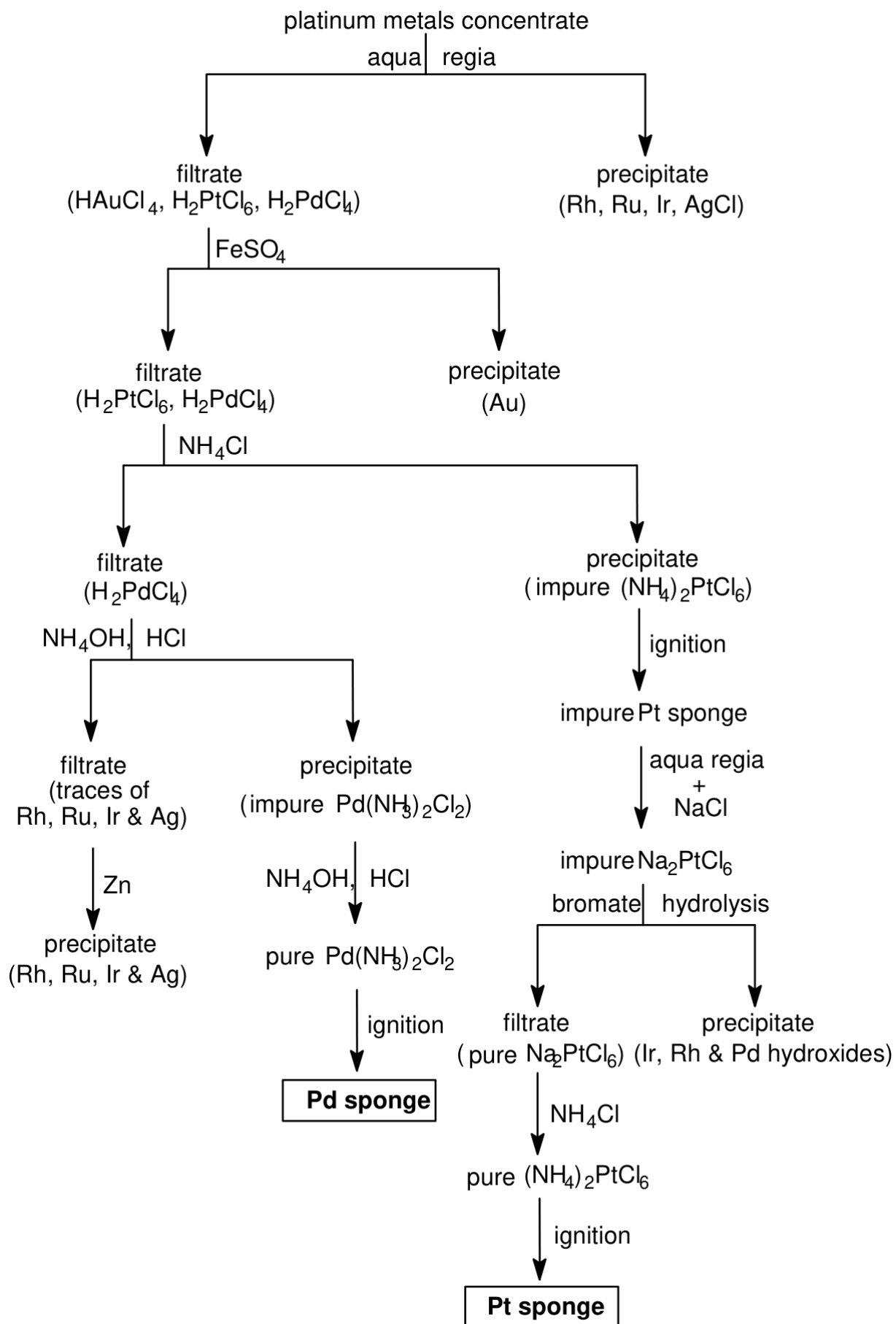
(где n, m, p, q, r, w, x, y и z — коэффициенты, которые необходимо определить)

Образец нитрида сильно взрывался при ударе молотком, но при нагревании подвергался контролируемой полимеризации с образованием волокнистого твёрдого вещества бронзового цвета, обладающего металлической проводимостью. Простое вещество **A** при нагревании также полимеризуется с образованием высокомолекулярного линейного полимера.

Молярные массы:

$$M(\text{Cl}) = 35.453 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{N}) = 14.007 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$$

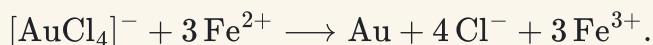
- i) Определите элемент **A**.
- ii) Напишите полное уравнение реакции хлорида с аммиаком и расставьте коэффициенты.
- iii) Используя общепринятые степени окисления, напишите уравнения окислительно-восстановительных полуреакций, протекающих в этой реакции, и расставьте коэффициенты.



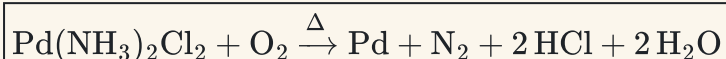
Способ очистки платины и палладия

Ответы

- **6.1(i)** $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ имеет **октаэдрическое** строение; $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ — **плоское квадратное**.
- **6.1(ii)** Существуют **два** стереоизомера: **цис-диамминдихлоридопалладий(II)** и **транс-диамминдихлоридопалладий(II)**. Одинаковые лиганды занимают соседние положения в цис-изомере и противоположные положения в транс-изомере.
- **6.1(iii)** FeSO_4 является **восстановителем**, осаждающим золото:

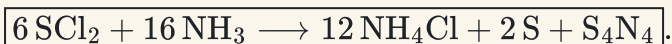


- **6.1(iv)**



Азот аммиачных лигандов окисляется; палладий(II) и кислород восстанавливаются.

- **6.2(i)** **A — сера.**
- **6.2(ii)** Хлорид — **дихлорид серы**, SCl_2 , а нитрид — **тетранитрид тетрасеры**, S_4N_4 :



Таким образом,

$$(n, m, p, q, r) = (6, 16, 12, 2, 1), \quad (w, x, y, z) = (1, 2, 4, 4).$$

- **6.2(iii)** Сера диспропорционирует из степени окисления +2 до +3 и 0. Уравнения полуреакций с расставленными коэффициентами:



и



Названия и представления SMILES приведены ниже в соответствующих частях решения.

Решение

6.1(i)

В приведённых ниже координационных представлениях SMILES стрелки обозначают связи, образованные за счёт донорных электронных пар лигандов, направленных к металлу.

Пространственная геометрия явно указана словами.

Ион	Название и SMILES	Геометрия и точное описание рисунка
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Гексахлоридоплатинат(IV), $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Pt}+4] (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-])$	Октаэдрическая: поместите платину в центр, четыре хлоридных лиганда — в вершины экваториального квадрата, а два аксиальных хлоридных лиганда — непосредственно над центром и под ним.
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Тетрахлоридопалладат(II), $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Pd}+2] (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-]) (<-[\text{Cl}-])$	Плоская квадратная: поместите палладий в центр квадрата, а четыре хлоридных лиганда — в

Ион	Название и SMILES	Геометрия и точное описание рисунка
		его вершины; все они находятся в одной плоскости.

Степени окисления металлов следуют из баланса зарядов:

$$[\text{PtCl}_6]^{2-} : x + 6(-1) = -2 \Rightarrow x = +4,$$

$$[\text{PdCl}_4]^{2-} : x + 4(-1) = -2 \Rightarrow x = +2.$$

Это обычная октаэдрическая геометрия с координационным числом шесть для платины(IV), иона d^6 , и плоская квадратная геометрия с координационным числом четыре для палладия(II), иона d^8 .

6.1(ii)

Комплекс палладия(II) имеет плоское квадратное строение. При наличии двух одинаковых амминных лигандов и двух одинаковых хлоридных лигандов различаются только соседнее и противоположное расположения.

Стереизомер	SMILES	Точное описание рисунка
цис-Диамминдихлоридопалладий(II)	<chem>[NH3]->[Pd@SP1+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	Поместите палладий в центр, амминные лиганды — сверху и справа, а хлоридные лиганды — снизу и слева. Каждая пара одинаковых лигандов образует угол 90° .
транс-Диамминдихлоридопалладий(II)	<chem>[NH3]->[Pd@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	Поместите палладий в центр, амминные лиганды — сверху и снизу, а хлоридные лиганды — справа и слева. Каждая пара одинаковых лигандов образует угол 180° .

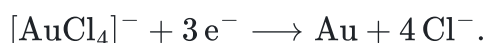
Все четыре донорных атома лежат в одной плоскости. Для указанного порядка атомов дескрипторы расширенного формата SMILES @SP1 и @SP2 различают цис- и транс-конфигурации соответственно. Ни один из изомеров не обладает оптической активностью.

6.1(iii)

Сульфат железа(II), FeSO_4 , SMILES [Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-], служит источником ионов железа(II), которые восстанавливают растворённое золото(III) до металлического золота. Это позволяет удалить золото из раствора, содержащего платину и палладий.

Реагирующий комплекс золота — тетрахлоридаурат(III), $[\text{AuCl}_4]^-$, SMILES [Cl-]->[Au+3](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-].

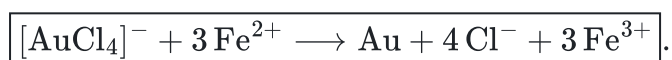
Полуреакция его восстановления:



Железо(II) окисляется:



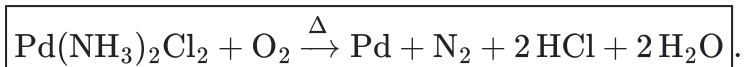
Умножая вторую полуреакцию на три и складывая уравнения, получаем



Здесь ион железа(II) обозначается $[\text{Fe}^{+2}]$, ион железа(III) — $[\text{Fe}^{+3}]$, а хлорид-ион — $[\text{Cl}^{-}]$. Сульфат-ион не участвует в реакции.

6.1(iv)

Полное прокаливание на воздухе описывается уравнением



Молекулярный реагент, поступающий из воздуха, — **молекулярный кислород**, $\text{O}=\text{O}$.

Молекулярные продукты — **молекулярный азот**, $\text{N}\equiv\text{N}$; **хлороводород**, Cl_2 ; и **вода**, O .

Изменения степеней окисления:

Участвующие атомы	Изменение	Электронный баланс на один комплекс
Два атома азота аммиачных лигандов	$-3 \rightarrow 0$	Отдают в общей сложности $6e^-$
Палладий	$+2 \rightarrow 0$	Принимает $2e^-$
Два атома кислорода	$0 \rightarrow -2$	Принимают в общей сложности $4e^-$

Таким образом, азот окисляется, а палладий и кислород восстанавливаются. Степень окисления хлора остаётся равной -1 , а водорода — $+1$.

6.2(i)

Качественные наблюдения позволяют определить **серу**. Простое вещество сера обычно состоит из **циклооктасеры**, S_8 , SMILES s1ssssssss1 . Её кольца в форме короны при нагревании раскрываются с образованием длинных серных цепей; SMILES отражает порядок соединения атомов в кольце, а не его конформацию короны.

Жёлтый нитрид, чувствительный к удару, — **тетранитрид тетрасеры**, S_4N_4 , с локализованным представлением клеточной структуры $\text{s12=ns3=ns2=ns3=n1}$. Его реальная структура представляет собой неплоскую клетку с делокализованными связями сера–азот и слабыми трансаннулярными взаимодействиями сера–сера. Его превращение в проводящий материал на основе серы и азота согласуется с оставшимся наблюдением.

Данные о массах позволяют провести количественную проверку. Из приведённых молярных масс получаем

$$\begin{aligned} M(\text{NH}_3) &= 14.007 + 3(1.008) = 17.031 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{NH}_4\text{Cl}) &= 14.007 + 4(1.008) + 35.453 = 53.492 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= \frac{10.90}{17.031} = 0.6400 \text{ mol}, \\ n(\text{NH}_4\text{Cl}) &= \frac{25.68}{53.492} = 0.4801 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Атомы азота, не вошедшие в хлорид аммония, должны находиться в нитриде. Сохраняя дополнительные разряды при расчёте, получаем

$$n(\text{атомов N в нитриде}) = 0.15994 \text{ mol}.$$

Их масса составляет

$$m(\text{N в нитриде}) = (0.15994)(14.007) = 2.240 \text{ g}.$$

Следовательно,

$$m(\text{A в нитриде}) = 7.37 - 2.240 = 5.130 \text{ g.}$$

Для общей формулы из условия задачи

$$\frac{y}{z}M(\text{A}) = \frac{5.130 \text{ g}}{0.15994 \text{ mol}} = 32.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

Отношение числа атомов серы к числу атомов азота 1:1 в идентифицированном нитриде даёт расчётную молярную массу серы приблизительно 32.1 g mol^{-1} , что согласуется с серой.

Количественный состав задаёт ограничения на эмпирическую формулу; для установления молекулярной формулы нитрида S_4N_4 также используются описанные химические свойства.

6.2(ii)

Весь хлор из исходного хлорида переходит в хлорид аммония. Таким образом,

$$n(\text{атомов Cl}) = 0.48007 \text{ mol},$$

и

$$m(\text{Cl}) = (0.48007)(35.453) = 17.020 \text{ g.}$$

Следовательно, масса серы в исходном хлориде составляет

$$m(\text{S в хлориде}) = 24.71 - 17.020 = 7.690 \text{ g.}$$

Используя рассчитанную молярную массу серы, получаем

$$n(\text{S в хлориде}) \simeq \frac{7.690}{32.07} = 0.2398 \text{ mol.}$$

Следовательно,

$$\frac{n(\text{атомов Cl})}{n(\text{атомов S})} \simeq \frac{0.4801}{0.2398} = 2.002 \simeq 2.$$

Хлорид — **дихлорид серы**, SCl_2 , SMILES ClSCl.

Остальные вещества — **аммиак**, NH_3 , SMILES N, и **хлорид аммония**, NH_4Cl , SMILES [NH4+].[Cl-].

Количества продуктов приблизительно равны

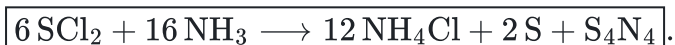
$$n(\text{атомов S в простом веществе}) = \frac{2.57}{32.07} = 0.0801 \text{ mol},$$

$$n(\text{S}_4\text{N}_4) = \frac{0.15994}{4} = 0.03998 \text{ mol.}$$

Деля все количества на приблизительно 0.0400 mol , получаем

$$\begin{aligned} n(\text{SCl}_2) : n(\text{NH}_3) : n(\text{NH}_4\text{Cl}) : n(\text{атомов S в простом веществе}) : n(\text{S}_4\text{N}_4) \\ \simeq 6 : 16 : 12 : 2 : 1. \end{aligned}$$

Таким образом, уравнение с расставленными коэффициентами в обозначениях условия имеет вид



Символ S обозначает серу как простое вещество в макроскопическом количестве. При явной записи через S_8 тот же баланс имеет вид



Искомые коэффициенты:

$$n = 6, m = 16, p = 12, q = 2, r = 1, w = 1, x = 2, y = 4, z = 4.$$

Суммарная масса реагентов по условию составляет 35.61 g, тогда как суммарная масса продуктов равна 35.62 g. Эта разница в 0.01 g согласуется с указанной точностью масс.

6.2(iii)

В дихлориде серы хлор имеет степень окисления -1 , поэтому степень окисления серы равна $+2$.

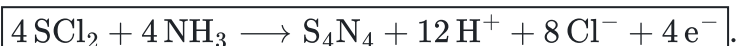
В тетранитриде тетрасеры при общепринятом приписывании азоту степени окисления -3 получаем

$$4x + 4(-3) = 0 \Rightarrow x = +3$$

для серы. Сера в простом веществе имеет степень окисления 0 .

Следовательно, четыре атома серы окисляются из степени окисления $+2$ до $+3$, отдавая четыре электрона, а два атома серы восстанавливаются из степени окисления $+2$ до 0 , принимая четыре электрона. Степень окисления азота остаётся равной -3 .

Уравнение полуреакции окисления с расставленными коэффициентами:



Соответствующая полуреакция восстановления:



Ион водорода, H^+ , имеет SMILES $[\text{H}^+]$. Эти протоны являются формальными промежуточными частицами, используемыми при составлении баланса: дополнительный аммиак связывает их с образованием **иона аммония**, NH_4^+ , SMILES $[\text{NH}_4^+]$:



Складывая эти уравнения и объединяя ионы аммония и хлорид-ионы в хлорид аммония, вновь получаем



Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Термодинамика расширения хлора и амминных и этилендиаминовых комплексов никеля

7.1 Один моль Cl_2 (g), который можно считать идеальным газом, первоначально находившийся при температуре 300 K и давлении 1.01325×10^7 Па, расширяется против постоянного внешнего давления 1.01325×10^5 Па до конечного давления 1.01325×10^5 Па. В результате расширения газ охладился до температуры 239 K (нормальной температуры кипения Cl_2), и 0.100 моль Cl_2 сконденсировалось.

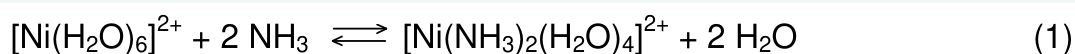
Энтальпия испарения Cl_2 (l) при нормальной температуре кипения составляет 20.42 кДж моль⁻¹, молярная теплоёмкость Cl_2 (g) при постоянном объёме равна $C_v = 28.66$ Дж К⁻¹ моль⁻¹, а плотность Cl_2 (l) составляет 1.56 г см⁻³ (при 239 К). Считайте, что молярная теплоёмкость Cl_2 (g) при постоянном давлении равна $C_p = C_v + R$.

(1 атм = 1.01325×10^5 Па, $R = 8.314510$ Дж К⁻¹ моль⁻¹ = 0.0820584 л атм К⁻¹ моль⁻¹)

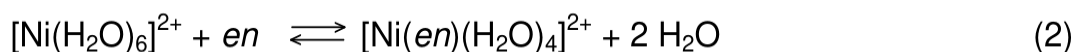
i) Изобразите полную энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей или запишите полную электронную конфигурацию Cl_2 . Определите порядок связи в Cl_2 и на этом основании укажите, является ли эта молекула диамагнитной, ферромагнитной или парамагнитной.

ii) Для описанных выше изменений рассчитайте изменение внутренней энергии (ΔE) и изменение энтропии (ΔS_{sys}) системы.

7.2 Для следующих реакций, протекающих в разбавленном водном растворе при 298 К:



$\ln K_c = 11.60$ и $\Delta H^0 = -33.5$ кДж моль⁻¹

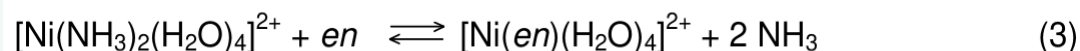


$\ln K_c = 17.78$ и $\Delta H^0 = -37.2$ кДж моль⁻¹

Примечание: *en* — этилендиамин (нейтральный бидентатный лиганд)

($R = 8.314510$ Дж К⁻¹ моль⁻¹ = 0.0820584 л атм К⁻¹ моль⁻¹)

Рассчитайте ΔG^0 , ΔS^0 и K_c при 298 К для реакции [3], протекающей в разбавленном водном растворе:



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 7.1(i)** Хлор, Cl_2 , SMILES ClCl, имеет приведённую ниже полную конфигурацию занятых молекулярных орбиталей; ось *z* направлена вдоль связи. Каждая запись $(\pi n p_{x,y})^4$ обозначает две вырожденные орбитали, содержащие по два электрона.

$$\begin{aligned} &(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 \\ &(\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_u 2p_{x,y})^4 (\pi_g^* 2p_{x,y})^4 (\sigma_u^* 2p_z)^2 \\ &(\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u^* 3s)^2 (\sigma_g 3p_z)^2 (\pi_u 3p_{x,y})^4 (\pi_g^* 3p_{x,y})^4. \end{aligned}$$

Порядок связи равен 1, молекула диамагнитна.

- 7.1(ii)** Для всей системы:

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ кДж}}, \quad \boxed{\Delta S_{\text{sys}} = +21.34 \text{ Дж К}^{-1}}.$$

- 7.2 Для реакции (3) при 298 K:

$$\Delta G^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta S^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$K_c = 4.83 \times 10^2.$$

Константа равновесия записана с использованием обычного соглашения о стандартной концентрации.

Решение

7.1(i): Электронная конфигурация, порядок связи и магнитные свойства

Каждый атом хлора содержит 17 электронов, поэтому в Cl_2 имеется 34 электрона. Полная конфигурация в разделе «Ответы» учитывает все 34 электрона; разрыхляющая орбиталь $\sigma_u^*(3p_z)$ пуста.

20 электронов внутренних оболочек занимают одинаковое число связывающих и разрыхляющих орбиталей, поэтому их вклады в порядок связи взаимно компенсируются. Из 14 валентных электронов:

- Восемь занимают связывающие орбитали: два — $\sigma_g(3s)$, два — $\sigma_g(3p_z)$ и четыре — две орбитали $\pi_u(3p)$.
- Шесть занимают разрыхляющие орбитали: два — $\sigma_u^*(3s)$ и четыре — две орбитали $\pi_g^*(3p)$.

Следовательно,

$$\text{порядок связи} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = \boxed{1}.$$

На каждой занятой орбитали находятся два электрона. Неспаренных электронов нет, поэтому молекула **диамагнитна**.

7.1(ii): Изменения внутренней энергии и энтропии

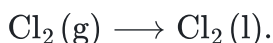
В конечном состоянии система содержит

$$n_g = 0.900 \text{ mol}, \quad n_l = 0.100 \text{ mol},$$

при $T_f = 239 \text{ K}$ и $P_f = 1 \text{ atm}$.

Внутренняя энергия и энтропия являются функциями состояния. Поэтому их изменения можно рассчитать для следующего вспомогательного обратимого пути:

1. Изотермически расширить исходный 1 моль газа при 300 K от 100 атм до 1 атм.
2. Охладить этот моль газа при 1 атм от 300 K до 239 K.
3. Обратимо сконденсировать 0.100 моль при 239 K и 1 атм:



Необходимая молярная теплоёмкость равна

$$C_p = C_v + R = 28.66 + 8.314510 = 36.974510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Внутренняя энергия

Для идеального газа на изотермическом этапе $\Delta E_1 = 0$. Вклад охлаждения составляет

$$\Delta E_2 = nC_v(T_f - T_i) = (1.000)(28.66)(239 - 300) = -1748.26 \text{ J}.$$

Чтобы перейти от энтальпии испарения к изменению внутренней энергии, используем соотношение

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta U_{\text{vap}} + P_f(\bar{V}_g - \bar{V}_l).$$

Поскольку $P_f \bar{V}_g = RT_f$,

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l.$$

При конденсации знак меняется на противоположный. Таким образом,

$$\Delta E = nC_v(T_f - T_i) - n_l \left(\Delta H_{\text{vap}} - RT_f + P_f \bar{V}_l \right).$$

Для небольшой поправки на объём жидкости, используя общепринятое значение молярной массы $M(\text{Cl}_2) \simeq 70.90 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$\bar{V}_l = \frac{M}{\rho} = \frac{70.90}{1.56} = 45.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 4.545 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$n_l P_f \bar{V}_l \simeq 0.461 \text{ J}.$$

Складывая вклады, получаем

$$\begin{aligned} \Delta E &= -1748.26 - (0.100) [20420 - (8.314510)(239)] - 0.461 \\ &= -3592.00 \text{ J}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{\Delta E = -3.59 \text{ kJ}}.$$

Энтропия

Для обратимого изотермического расширения

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = (1.000)(8.314510) \ln 100 = 38.2897 \text{ J K}^{-1}.$$

Для охлаждения при постоянном давлении

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} = (1.000)(36.974510) \ln \frac{239}{300} = -8.40501 \text{ J K}^{-1}.$$

При нормальной температуре кипения обратимая конденсация сопровождается выделением скрытой теплоты при постоянной температуре:

$$\Delta S_3 = -\frac{n_l \Delta H_{\text{vap}}}{T_f} = -\frac{(0.100)(20420)}{239} = -8.54393 \text{ J K}^{-1}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= 38.2897 - 8.40501 - 8.54393 \\ &= \boxed{+21.34 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

Увеличение энтропии при расширении превышает уменьшение энтропии при охлаждении и конденсации. Вспомогательный обратимый путь позволяет получить разность энтропий между фактическими начальным и конечным состояниями, хотя само расширение необратимо.

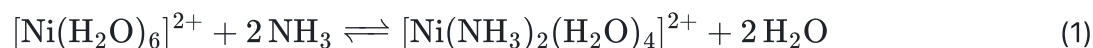
7.2: Равновесия комплексов никеля

Ниже указаны частицы, участвующие в реакциях. В координационных SMILES стрелками обозначены связи, направленные от донора к металлу.

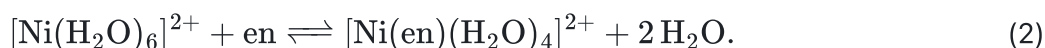
Частица и название	SMILES
H ₂ O, вода	O
NH ₃ , аммиак	N
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ , этилендиамин (этан-1,2-диамин), сокращённо <i>en</i>	NCCN
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ , ион гексаакваникеля(II)	[Ni+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Ni(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] ²⁺ , ион диамминтетраакваникеля(II)	[Ni+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
[Ni(en)(H ₂ O) ₄] ²⁺ , ион тетрааква(этан-1,2-диамин)никеля(II)	[Ni+2]1(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[NH2]CC[NH2]->1

Эти комплексы имеют октаэдрическую координацию. Этилендиамин связывается обоими атомами азота в соседних координационных положениях, образуя пятичленный хелатный цикл. SMILES задают связность без указания конкретного октаэдрического стереоизомера; в задаче не проводится различие между цис- и транс-формами диамминного комплекса.

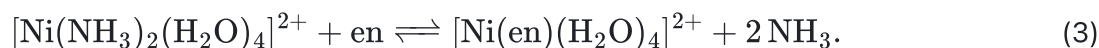
Уравнения реакций с расставленными коэффициентами имеют вид



и



При сложении реакции (2) с обратной реакцией (1) гексааквакомплекс и вода сокращаются, и получается



Соответственно,

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0, \quad \Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad K_{c,3} = \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}.$$

Константа равновесия

$$\ln K_{c,3} = 17.78 - 11.60 = 6.18,$$

поэтому

$$K_{c,3} = e^{6.18} = 4.83 \times 10^2.$$

Здесь подразумеваются концентрации, отнесённые к стандартной концентрации, как того требует безразмерность аргумента логарифма.

Стандартное изменение энергии Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta G_3^0 &= -RT \ln K_{c,3} \\ &= -(8.314510)(298)(6.18) \\ &= -15312.3 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\Delta G_3^0 = -15.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Стандартное изменение энтропии

Сначала находим

$$\Delta H_3^0 = (-37.2) - (-33.5) = -3.7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Используя $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, получаем

$$\begin{aligned}\Delta S_3^0 &= \frac{\Delta H_3^0 - \Delta G_3^0}{T} \\ &= \frac{-3700 - (-15312.3)}{298} \\ &= 38.9676 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta S_3^0 = +39.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Благоприятное изменение энтропии согласуется с хелатным эффектом: при связывании одной свободной молекулы этилендиамина высвобождаются две свободные молекулы аммиака. Обмен также является слабозэкзотермическим.

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

Задача 8: Электроосаждение монослоёв меди на Pt(100)

Электролит приготовлен из H_2SO_4 , CuSO_4 и дистиллированной воды; его объём составляет 100.0 cm^3 . Концентрации H^+ и Cu^{2+} в электролите равны соответственно $c(\text{H}^+) = 1.000 \text{ M (mol dm}^{-3})$ и $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.000 \times 10^{-2} \text{ M (mol dm}^{-3})$. В электролит погружены два кубических платиновых электрода. Оба электрода представляют собой монокристаллы, у которых с электролитом контактирует только одна грань (100) (остальные пять граней физически закрыты изолятором, устойчивым в электролите). Площадь открытой поверхности каждого электрода равна 1.000 cm^2 . В ходе электролиза между катодом и анодом проходит суммарный заряд 2.0000 C . На катоде одновременно протекают два процесса: осаждение эпитаксиального (формирующегося слой за слоем) слоя Cu и выделение газообразного H_2 . На аноде выделяется газообразный O_2 . Газообразный H_2 собирают в колбу при следующих условиях (считайте газ идеальным):

$T = 273.15 \text{ K}$ и $P(\text{H}_2) = 1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$; объём H_2 равен 2.0000 cm^3

8.1 Запишите уравнения процессов, протекающих на электродах.

8.2 Рассчитайте количество вещества газообразного H_2 , выделившегося на катоде, и количество вещества Cu, осаждённого на электроде.

8.3 Рассчитайте число монослоёв Cu, образовавшихся на катоде Pt (100).

Учтите, что параметр решётки Pt равен $a(\text{Pt}) = 3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Как Pt, так и Cu имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую структуру.

Молярные массы и константы:

$$M(\text{H}) = 1.00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cu}) = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m = 22.4141 \text{ dm}^3$$

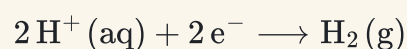
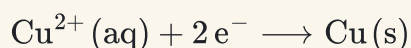
$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

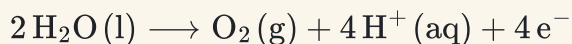
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 8.1 Катод:



Анод:



Молекулярные и ионные частицы: ион меди(II) [Cu²⁺], ион водорода [H⁺], молекулярный водород [H₂], вода H₂O и молекулярный кислород O₂.

- 8.2

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol},$$

$$n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

- 8.3

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ монослоёв} \approx 668 \text{ монослоёв}.$$

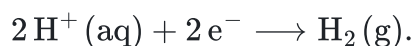
Решение

8.1

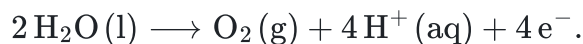
На катоде происходит восстановление. Каждый ион меди(II) принимает два электрона, при этом степень окисления меди изменяется с +2 до 0 и осаждается металлическая медь:



Одновременно ионы водорода восстанавливаются до молекулярного водорода. Для образования одной молекулы два иона водорода должны принять два электрона:



На аноде происходит окисление. Источником выделяющегося кислорода служит вода; степень окисления кислорода изменяется с -2 в воде до 0 в молекулярном кислороде. Баланс атомов и заряда в кислом электролите даёт:



8.2

Указанное давление водорода составляет $1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$, что соответствует 0.100000 atm . Переведём объём газа в единицы СИ:

$$V = 2.0000 \text{ cm}^3 = 2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

Используя уравнение состояния идеального газа, получаем

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(1.01325 \times 10^4 \text{ Pa})(2.0000 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} \\ &= 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Здесь $\text{Pa m}^3 = \text{J}$, поэтому результат выражается в молях. Следовательно,

$$n(\text{H}_2) = 8.9230 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

На образование каждого моля водорода и осаждение каждого моля меди расходуется по два моля электронов. Следовательно, баланс заряда на катоде имеет вид

$$Q = 2F n(\text{H}_2) + 2F n(\text{Cu}).$$

Через анод проходит тот же суммарный заряд; заряд, проходящий через него, не является дополнительным слагаемым в этом балансе заряда на катоде. Таким образом,

$$\begin{aligned} n(\text{Cu}) &= \frac{Q}{2F} - n(\text{H}_2) \\ &= \frac{2.0000 \text{ C}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} - 8.9229558 \times 10^{-6} \text{ mol} \\ &= 1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Округляя после вычитания, получаем

$$n(\text{Cu}) = 1.441 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Для проверки согласованности результата найдём исходное количество вещества ионов меди(II):

$$(1.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})(0.1000 \text{ dm}^3) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

что с большим запасом достаточно для образования такого осадка.

8.3

В принятой в задаче модели эпитаксиального слоя монослой меди занимает поверхностные узлы решётки Pt(100).

Рассмотрим квадрат со стороной a на грани (100) ГЦК-решётки. Он содержит четыре угловых атома, каждый из которых принадлежит четырём таким квадратам, и один атом в центре грани, целиком находящийся внутри квадрата. Поэтому число атомов на один квадрат равно

$$4\left(\frac{1}{4}\right) + 1 = 2.$$

Следовательно, поверхностная плотность атомов равна

$$\sigma_{(100)} = \frac{2}{a^2} = \frac{2}{(3.9236 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}.$$

Медь осаждается только на открытой грани катода. При её площади $A = 1.000 \text{ cm}^2$ один полный монослой содержит

$$N_1 = \sigma_{(100)} A = 1.2991537 \times 10^{15} \text{ атомов.}$$

Общее число осаждённых атомов меди, вычисленное с использованием неокруглённого значения количества вещества, равно

$$\begin{aligned} N_{\text{dep}} &= n(\text{Cu}) N_A \\ &= (1.4413173 \times 10^{-6} \text{ mol})(6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 8.6798144 \times 10^{17} \text{ атомов.} \end{aligned}$$

Таким образом, количество осаждённой меди, выраженное в монослоях, составляет

$$L = \frac{N_{\text{dep}}}{N_1} = \frac{n(\text{Cu}) N_A a^2}{2A} = 668.11296.$$

Следовательно,

$$L = 6.681 \times 10^2 \text{ монослоёв} \approx 668 \text{ монослоёв}.$$

ГЦК-решётка и её ориентация (100) описывают протяжённый металлический кристалл; молекулярные SMILES не кодируют эту геометрию поверхности.

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