

IChO 2008

Теоретические задачи и решения · Будапешт, Венгрия · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2008/

Задача 1: Раствор кислоты с повреждённой этикеткой

Этикетка на бутылке с разбавленным водным раствором кислоты оказалась повреждена. Прочитать можно было только концентрацию раствора. Рядом находился pH -метр, и быстрое измерение показало, что концентрация ионов водорода равна значению, указанному на этикетке.

1.1 Приведите формулы четырёх кислот, которые могли находиться в растворе, если после десятикратного разбавления pH изменился на одну единицу.

1.2 Мог ли разбавленный раствор содержать серную кислоту?

Серная кислота: $pK_{a2} = 1.99$

☐ Да ☐ Нет

Если да, рассчитайте pH (или хотя бы попытайтесь оценить его) и приведите расчёты.

1.3 Мог ли раствор содержать уксусную кислоту?

Уксусная кислота: $pK_a = 4.76$

☐ Да ☐ Нет

Если да, рассчитайте pH (или хотя бы попытайтесь оценить его) и приведите расчёты.

1.4 Мог ли раствор содержать ЭДТА (этилендиаминтетрауксусную кислоту)? Можно использовать обоснованные приближения.

ЭДТА: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

☐ Да ☐ Нет

Если да, рассчитайте концентрацию.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1** Четыре подходящих примера: соляная кислота, HCl , Cl ; бромоводородная кислота, HBr , Br ; иодоводородная кислота, HI , I ; и азотная кислота, HNO_3 , $O=[N^+]$ ($[O^-]$) O . Значение pH **увеличивается на одну единицу**.
- 1.2** Для разбавленного раствора серной кислоты — **нет**.
- 1.3** **Да**. При $25^\circ C$ $pH \approx 6.25$.

- 1.4 Да. $c(\text{EDTA}) \approx 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, что соответствует $pH \approx 2.15$.

Решение

Обозначим аналитическую концентрацию кислоты через C , а $h = [\text{H}^+]$. Из данных на этикетке и результата измерения следует

$$h = C.$$

Дополнительное условие о разбавлении относится к 1.1. В пунктах 1.2–1.4 проверяется исходное равенство.

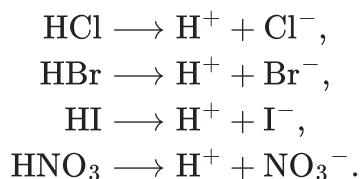
Будем использовать уравнения равновесий для идеального разбавленного раствора, а для численных расчётов с учётом воды — стандартное значение при 25°C ,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Здесь ион водорода, H^+ , имеет SMILES `[H+]`; гидроксид-ион, OH^- , — `[OH-]`; а вода, H_2O , — `O`. Обозначение H^+ соответствует протону в водном растворе; эти записи SMILES не отражают его гидратацию.

1.1 — Четыре подходящие кислоты

Сильная одноосновная кислота диссоциирует практически полностью. Для четырёх примеров из ответа диссоциация протекает следующим образом:



Сопряжёнными основаниями являются хлорид-ион, `[Cl-]`; бромид-ион, `[Br-]`; иодид-ион, `[I-]`; и нитрат-ион, `[O-][N+](=O)[O-]`.

Если вкладом воды можно пренебречь как до, так и после разбавления,

$$[\text{H}^+] \approx C, \quad [\text{H}^+]_{\text{после разбавления}} \approx \frac{C}{10}.$$

Следовательно,

$$\Delta pH = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{после разбавления}}}{[\text{H}^+]_{\text{исходная}}} \right) = -\log_{10} \frac{1}{10} = \boxed{+1}.$$

Таким образом, все четыре кислоты согласуются с наблюдениями в рамках обычного приближения для сильных кислот.

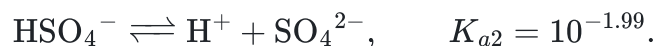
1.2 — Серная кислота

Серная кислота, H_2SO_4 , имеет SMILES `OS(=O)(=O)O`. Её ионы — гидросульфат-ион, HSO_4^- , `OS(=O)(=O)[O-]`, и сульфат-ион, SO_4^{2-} , `[O-]S(=O)(=O)[O-]`.

В разбавленном растворе диссоциация по первой ступени протекает практически полностью:



Диссоциация по второй ступени также приводит к образованию ионов водорода:



Если пренебречь недиссоциированной серной кислотой, уравнение материального баланса имеет вид

$$C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}],$$

тогда как условие электронейтральности требует

$$h = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Вычитая, получаем

$$h - C = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] > 0.$$

В частности, ненулевая степень диссоциации по второй ступени приводит к образованию сульфат-ионов и дополнительных ионов водорода. Поэтому в данной модели разбавленного раствора равенство $h = C$ выполняться не может.

Нет

1.3 — Уксусная кислота

Уксусная кислота, CH_3COOH , имеет SMILES `CC(=O)O`; ацетат-ион, CH_3COO^- , имеет SMILES `CC(=O)[O-]`.

Соответствующие равновесия имеют вид



и



Здесь необходимо учитывать автоионизацию воды. Уравнения материального баланса и баланса зарядов имеют вид

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

и

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

При условии $C = h$ получаем

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h},$$

а следовательно,

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

Подставляя в выражение для константы диссоциации кислоты,

$$K_a = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{h(h - K_w/h)}{K_w/h},$$

получаем

$h^3 - K_w h - K_a K_w = 0$.

При $K_a = 10^{-4.76}$ положительный корень, имеющий физический смысл, равен

$$h = C \approx 5.64 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

так что

$$pH \approx 6.25.$$

Полезную оценку можно получить, пренебрегая членом $K_w h$ в кубическом уравнении:

$$h \approx (K_a K_w)^{1/3},$$

откуда

$$pH \approx \frac{pK_a + pK_w}{3} = \frac{4.76 + 14.00}{3} = 6.253.$$

Численно найденный корень также даёт

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= [\text{OH}^-] \approx 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &\approx 5.46 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

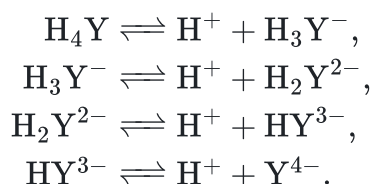
Таким образом, концентрация недиссоциированной кислоты в точности равна концентрации гидроксид-ионов, что позволяет общей концентрации ионов водорода быть равной аналитической концентрации кислоты.

Да

1.4 — ЭДТА

Обозначим этилендиаминтетрауксусную кислоту как H_4Y . Общепринятая структурная запись SMILES её нейтральной формы — O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O.

Последовательные равновесия имеют вид



Названия и примеры записей SMILES для ионов:

Ион	Название	Пример записи SMILES
H_3Y^-	Тригидроэдетат	<chem>O=C(O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	Дигидроэдетат	<chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
HY^{3-}	Гидроэдетат	<chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Y^{4-}	Эдетат	<chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>

У ЭДТА существуют цвиттер-ионные микросостояния протонирования. Обозначения в уравнениях равновесий соответствуют суммарной концентрации форм на каждой ступени протонирования; приведённые макроскопические значения pK_a не определяют единственного расположения протонов.

Сначала пренебрежём диссоциацией по третьей и четвёртой ступеням и автоионизацией воды; ниже эти приближения будут проверены. Уравнение материального баланса принимает вид

$$C = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}],$$

а уравнение баланса зарядов имеет вид

$$h = [\text{H}_3\text{Y}^-] + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2-}].$$

Поскольку $h = C$, вычитание даёт

$$\boxed{[\text{H}_4\text{Y}] = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}.$$

Первые две константы диссоциации удовлетворяют соотношениям

$$K_{a1} = \frac{h[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]}, \quad K_{a2} = \frac{h[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]}.$$

Перемножая и используя полученное выше равенство,

$$K_{a1}K_{a2} = h^2 \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]} = h^2.$$

Следовательно,

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.70 + 2.60}{2} = 2.15.$$

Так как $C = h$,

$$C = 10^{-2.15} \text{ mol dm}^{-3} \approx \boxed{7.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Вклад ступеней диссоциации, которыми мы пренебрегли, действительно мал:

$$\frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{h} = 10^{-6.30+2.15} \approx 7.1 \times 10^{-5},$$
$$\frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} = \frac{K_{a4}}{h} = 10^{-10.60+2.15} \approx 3.5 \times 10^{-9}.$$

Кроме того,

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} \approx 1.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3},$$

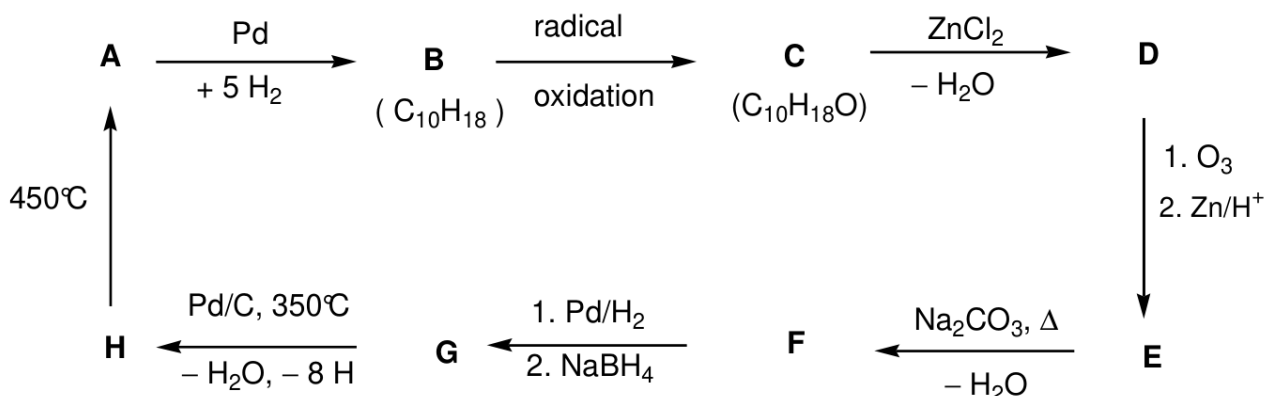
чем можно пренебречь. Таким образом, использованное приближение вполне оправданно.

Да

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: От ароматического углеводорода к соединениям А-Н

Определите строение соединений **А - Н** (указывать стереохимию не требуется), используя информацию, приведённую в следующей схеме реакций:



Подсказки:

- **A** — хорошо известный ароматический углеводород.
- Раствор **C** в гексане реагирует с натрием (наблюдается выделение газа), однако **C** не реагирует с хромовой кислотой.
- Спектроскопия ЯМР ^{13}C показывает, что **D** и **E** содержат лишь два типа групп CH_2 .
- При нагревании раствора **E** с карбонатом натрия сначала образуется неустойчивое промежуточное соединение, которое при дегидратации даёт **F**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Задача 2 — структуры A–H:

- **A**: Нафталин — c1cccc2ccccc2c1
- **B**: Декалин (бицикло[4.4.0]декан) — C1CCC2CCCCC2C1
- **C**: Бицикло[4.4.0]декан-1-ол — OC1CCCCC1CCCC2
- **D**: Бицикло[4.4.0]дек-1(6)-ен — C1CCCC2=C1CCCC2
- **E**: Циклодекан-1,6-дион — O=C1CCCCC(=O)CCCC1
- **F**: Бицикло[5.3.0]дек-1(7)-ен-2-он — O=C1CCCCC2=C1CCC2
- **G**: Бицикло[5.3.0]декан-2-ол — OC1CCCCC2C1CCC2
- **H**: Азулен — C1=CC=C2C=CC=C2C=C1

Стереохимия не указана в соответствии с условием. Запись SMILES для **H** представляет его ароматическую структуру в форме Кекуле.

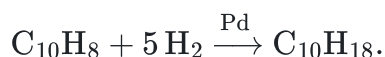
Решение

A и B — ароматический углеводород и полное гидрирование

Присоединение пяти эквивалентов водорода даёт $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, поэтому молекулярная формула **A** — C_{10}H_8 . Его степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 8}{2} = 7.$$

В нафталине эти семь единиц ненасыщенности обусловлены двумя циклами и пятью двойными связями. Полное гидрирование даёт **В**, декалин, с сохранением двух конденсированных шестичленных циклов:



Приведённые ниже данные ЯМР и озонлиза подтверждают такой выбор углеродного скелета; одна лишь молекулярная формула не позволила бы однозначно установить, что это нафталин.

С — окисление в узловом положении

Реакция с натрием, сопровождающаяся выделением водорода, указывает на спирт. Устойчивость к действию хромовой кислоты позволяет определить его как **третичный спирт**, у которого атом углерода, несущий гидроксильную группу, не имеет атома водорода, необходимого для обычного окисления спирта.

Единственные третичные атомы углерода в декалине — два эквивалентных узловых атома. Следовательно, **С** — бицикло[4.4.0]декан-1-ол, в котором гидроксильная группа находится при узловом атоме углерода.

Если обозначить через [O] один атомный эквивалент кислорода, предоставляемый неуказанным радикальным окислителем, превращение имеет вид



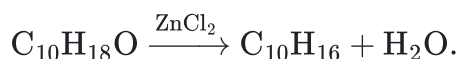
Его реакция с натрием имеет вид



Органический продукт — бицикло[4.4.0]декан-1-олят натрия, [Na+].[O-]C12CCCCC1CCCC2; газ — водород, [H][H].

D — дегидратация и подсказка о симметрии

Хлорид цинка способствует дегидратации:



Отщепление гидроксильной группы от одного узлового атома углерода и водорода от другого приводит к образованию двойной связи **на месте связи, общей для двух шестичленных циклов**. Таким образом, **D** — бицикло[4.4.0]дек-1(6)-ен.

Такое положение двойной связи объясняют данные ЯМР. Восемь атомов углерода метиленовых групп образуют ровно два набора эквивалентных атомов:

- Четыре атома углерода метиленовых групп, непосредственно соседствующие с атомом углерода двойной связи.
- Четыре остальных атома углерода метиленовых групп, расположенные на одно положение дальше.

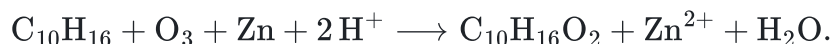
Двойная связь между узловым атомом углерода и соседним неузловым атомом углерода нарушила бы эту симметрию.

Е — восстановительный озонлиз

При озонлизе расщепляется общая для двух циклов двойная связь соединения **D**. Ни один из атомов углерода двойной связи не несёт водорода, поэтому оба превращаются в атомы углерода кетонных карбонильных групп.

При разрыве общей связи внешний контур из десяти атомов углерода сохраняется в виде одного цикла. Карбонильные группы занимают положения 1 и 6, что позволяет определить **E** как циклодекан-1,6-дион.

С учётом последующей обработки цинком в кислой среде уравненное суммарное уравнение имеет вид



Данные ЯМР вновь согласуются со структурой: четыре метиленовые группы, соседствующие с карбонильными группами, эквивалентны, а остальные четыре образуют второй набор эквивалентных групп.

Е — внутримолекулярная альдольная конденсация

Пронумеруем цикл **E** так, чтобы атомы углерода карбонильных групп имели номера C1 и C6. В основной среде образование енолята в положении C2 позволяет этому атому углерода атаковать карбонильный атом углерода C6. Электроны карбонильной π -связи переходят к атому кислорода, а протонирование приводит к образованию гидроксильной группы.

Новая связь C2–C6 образует:

- Пятичленный цикл: C2–C3–C4–C5–C6.
- Семичленный цикл: C2–C1–C10–C9–C8–C7–C6.

Таким образом, неустойчивое промежуточное альдольное соединение — **7-гидроксибицикло[5.3.0]декан-2-он**, $\text{O}=\text{C1CCCCC2(O)C1CCC2}$.

При дегидратации отщепляются гидроксильная группа при C6 и атом водорода при C2, если использовать исходную нумерацию **E**. При этом образуется связь C2=C6, сопряжённая с оставшейся карбонильной группой. Полученный енон — **F**, бицикло[5.3.0]дек-1(7)-ен-2-он.

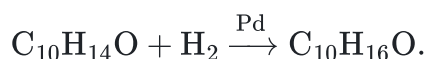
Суммарное уравнение конденсации имеет вид



Таким образом, двойная связь **F** расположена на общем ребре пяти- и семичленного циклов, а карбонильная группа находится в семичленном цикле рядом с этим ребром.

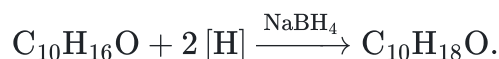
Г — гидрирование с последующим восстановлением карбонильной группы

Гидрирование в присутствии палладиевого катализатора восстанавливает двойную связь **F**:



Промежуточное соединение — **бицикло[5.3.0]декан-2-он**, $\text{O}=\text{C1CCCCC2C1CCC2}$.

Затем борогидрид натрия восстанавливает кетон до вторичного спирта, давая **G**, бицикло[5.3.0]декан-2-ол. Если обозначить через $[\text{H}]$ формальный восстановительный эквивалент, соответствующий одному атому водорода,



Углеродный скелет из конденсированных пяти- и семичленного циклов сохраняется на обеих стадиях.

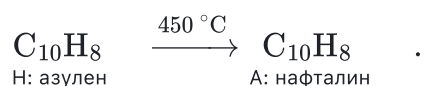
Н — ароматизация и возвращение к А

При нагревании **Г** над палладием на угле отщепляются вода и восемь атомов водорода, что соответствует четырём молекулам водорода:



Продукт сохраняет конденсированные пяти- и семичленные циклы и содержит пять двойных связей. Следовательно, это **Н**, азулен, небензоидный ароматический углеводород с делокализованной десяти-π-электронной системой.

Наконец, нагревание азулена до 450 °С вызывает перегруппировку его углеродного скелета с образованием двух конденсированных шестичленных циклов нафталина:

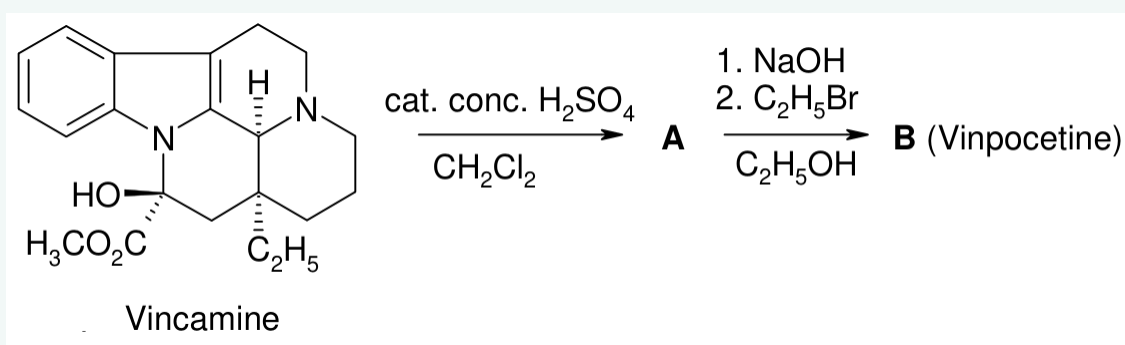


Это замыкает последовательность реакций и подтверждает установленные структуры.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Винпоцетин и его метаболиты

Винпоцетин (Кавинтон®, Калан®) — один из наиболее продаваемых оригинальных лекарственных препаратов, разработанных в Венгрии. Его получение основано на использовании природного предшественника, (+)-винкамина ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$), который выделяют из стелющегося растения барвинка малого (*vinca minor*). Превращение (+)-винкамина в винпоцетин осуществляется в две стадии, показанные ниже.



Все соединения (от **A** до **F**) энантиомерно чистые.

- Элементный состав **A**: С 74.97%, Н 7.19%, N 8.33%, О 9.55%.
- **B** имеет 3 других стереоизомера.

3.1 Предложите структуры промежуточного соединения **A** и винпоцетина (**B**).

Изучение метаболизма любого лекарственного препарата составляет существенную часть его документации. Существуют четыре основных метаболита, каждый из которых образуется из винпоцетина (**B**): **C** и **D** образуются в реакциях гидролиза или гидратации, тогда как **E** и **F** являются продуктами окисления.

Подсказки:

- Кислотность метаболитов уменьшается в ряду **C** >> **E** >> **D**. **F** не содержит кислотного атома водорода.
- **C** и **E** имеют по 3 других стереоизомера, тогда как **D** и **F** имеют по 7 других стереоизомеров.
- **F** — пентациклический цвиттер-ион, имеющий тот же элементный состав, что и **E**: C 72.11 %, H 7.15 %, N 7.64 %, O 13.10 %.
- Образование **E** из **B** протекает по электрофильному механизму.
- Образование **D** из **B** протекает как региоселективно, так и стереоселективно.

3.2 Предложите по одной возможной структуре для каждого из метаболитов **C**, **D**, **E** и **F**!

3.3 Изобразите резонансную структуру **B**, которая объясняет региоселективное образование **D** и, в частности, отсутствие другого региоизомера.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Приведённые ниже SMILES сохраняют два углеродных стереоцентра, остающихся от заданной структуры винкамина.

• 3.1

A — Метилаповинкаминат (аповинкамин), $C_{21}H_{24}N_2O_2$:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccccc41

B — Винпоцетин (этилаповинкаминат), $C_{22}H_{26}N_2O_2$:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccccc41

• 3.2

C — Аповинкаминовая кислота, $C_{20}H_{22}N_2O_2$:

O=C(O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccccc41

D — Этилвинкаминат, $C_{22}H_{28}N_2O_3$, с выбранной конфигурацией спиртового стереоцентра, показанной для исходного винкамина:

CCOC(=O)[C@@]1(O)C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccccc41

E — 10-Гидроксивинпоцетин, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, один из возможных фенольных продуктов окисления:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCc4c([C@@H]32)n1c1ccc(O)cc41

F — N-оксид винпоцетина, $C_{22}H_{26}N_2O_3$, с выбранной одной из конфигураций окисленного атома азота третичной аминогруппы:

CCOC(=O)C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCC4C([C@@H]32)n1c1cccc41

• 3.3

Енаминная резонансная структура винпоцетина с разделёнными зарядами:

CCOC(=O)C1[CH-][C@]2(CC)CCCN3CCC4=C([C@@H]32)[N+]=1c1cccc14

На рисунке сделайте связь между индольным атомом азота и атомом углерода алкена, несущим сложноэфирную группу, двойной, исходную алкеновую связь — одинарной, и поместите положительный заряд на этот атом азота, а отрицательный заряд — на другой атом углерода алкена. Сохраните остальной скелет и стереохимию углеродных центров.

Решение

3.1 — Установление структур А и В

Используя стандартные атомные молярные массы 12.011 , 1.008 , 14.007 , $15.999 \text{ g mol}^{-1}$ для углерода, водорода, азота и кислорода соответственно, для образца **A** массой 100.00 g получаем соотношение атомов

$$n_C : n_H : n_N : n_O = \frac{74.97}{12.011} : \frac{7.19}{1.008} : \frac{8.33}{14.007} : \frac{9.55}{15.999} \\ = 6.242 : 7.133 : 0.5947 : 0.5969 \approx 21 : 24 : 2 : 2.$$

Таким образом, **A** имеет молекулярную формулу $C_{21}H_{24}N_2O_2$ и молярную массу приблизительно $336.44 \text{ g mol}^{-1}$. По сравнению с винкамином оно потеряло одну молекулу воды:



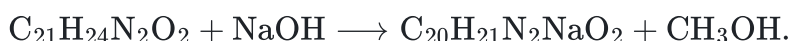
Исходный (+)-винкамин представлен записью

CCOC(=O)[C@@]1(O)C[C@]2(CC)CCCN3CCC4C([C@@H]32)n1c1cccc41.

При кислотнo-катализируемой дегидратации отщепляются гидроксильная группа от атома углерода, несущего метиловую сложноэфирную группу, и атом водорода от соседнего метиленового атома углерода. Образующаяся двойная связь располагается между этими двумя атомами углерода. В результате получается **A**, метилаповинкаминат.

При образовании алкена стереоцентр, несущий гидроксильную группу, исчезает. Два других углеродных стереоцентра сохраняют свои конфигурации.

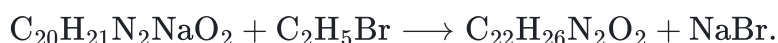
Затем гидроксид натрия гидролизует метиловый эфир:



Промежуточное соединение — **аповинкаминат натрия**:

[Na+].O=C([O-])C1=C[C@]2(CC)CCCN3CCC4C([C@@H]32)n1c1cccc41.

Его карбоксилатный атом кислорода алкилируется бромэтаном с образованием этилового эфира **B**:



Следовательно, **B** — **винпоцетин, этилаповинкаминат**. Два его углеродных стереоцентра дают

$$2^2 = 4$$

стереоизомера, то есть три других помимо указанного энантиомера. Эндоциклическая двойная связь в шестичленном кольце не создаёт независимой пары геометрических изомеров.

При изображении структуры сохраните исходные штриховые связи с мостиковым атомом водорода и этильной группой, замените фрагмент, содержащий спиртовую группу, на алкеновый, а для **B** замените метильную группу сложного эфира на этильную.

Используемые здесь низкомолекулярные вещества — вода O , гидроксид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, метанол CO , бромэтан CCBr и бромид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$. Указанные катализатор и растворители — серная кислота $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, дихлорметан ClCCl и этанол CCO .

3.2 — Установление структур C, D, E и F

Одинаковые результаты элементного анализа **E** и **F** дают

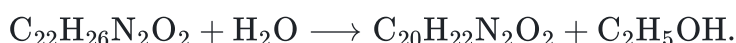
$$\frac{72.11}{12.011} : \frac{7.15}{1.008} : \frac{7.64}{14.007} : \frac{13.10}{15.999} \approx 22 : 26 : 2 : 3.$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{E, F : C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3}, \quad M \approx 366.46 \text{ g mol}^{-1}.$$

Каждое из этих соединений образуется присоединением одного атома кислорода к **B** без изменения общего числа атомов водорода.

C: гидролиз сложного эфира. Гидролиз этилового эфира даёт аповинкаминую кислоту:



Наличие карбоксильной группы объясняет, почему **C** является наиболее кислотным метаболитом. Гидролиз не затрагивает два углеродных стереоцентра, что даёт в общей сложности четыре стереоизомера.

D: гидратация алкена. Присоединение воды даёт



Гидроксильная группа должна присоединяться к тому атому углерода алкена, который уже связан с индольным атомом азота и сложноэфирной группой. Соседний атом углерода алкена превращается в метиленовую группу. При этом образуется **один** новый углеродный стереоцентр, так что всего их становится три, что даёт восемь стереоизомеров.

Выбранное соединение **D** — этилвинкаминат. Изобразите его аналогично исходному винкамину, заменив метиловый эфир этиловым: связь с гидроксильной группой направлена к наблюдателю, а связь со сложноэфирной группой — за плоскость рисунка.

Присоединение гидроксильной группы к другому атому углерода алкена сделало бы **оба** бывших алкеновых атома углерода стереогенными. Такой альтернативный продукт имел бы четыре углеродных стереоцентра, что не согласуется с указанными восемью стереоизомерами.

E: гидроксилирование ароматического кольца. Его промежуточная кислотность указывает на фенол. Электрофильное гидроксилирование ароматического кольца вводит один атом кислорода, заменяя ароматический атом водорода гидроксильной группой; общее число атомов водорода не изменяется.

Одна из возможных структур — **10-гидроксивинпоцетин**. На приведённом рисунке поместите гидроксильную группу у верхнего левого атома углерода бензольного кольца, в пара-положении к атому углерода сочленения бензольного кольца, непосредственно связанному с индольным атомом азота. При этом новый стереоцентр не образуется, поэтому **E** имеет четыре стереоизомера.

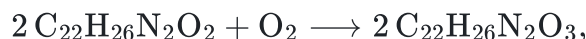
F: окисление третичного амина. Окисление насыщенного атома азота третичной аминогруппы даёт аминоксид, содержащий связь с формальными зарядами $N^+ - O^-$.

Такое отнесение объясняет все его свойства:

- Присоединяется один атом кислорода без изменения числа атомов водорода.
- Сохраняются все пять колец.
- Это цвиттер-ион с нулевым суммарным зарядом.
- Не появляются ни гидроксильная группа, ни атом водорода, связанный с азотом.
- Тетраэдрический атом азота аминоксида имеет четыре различающихся заместителя и становится конфигурационно устойчивым стереоцентром.

Таким образом, **F** имеет два углеродных стереоцентра и один азотный стереоцентр, что даёт восемь стереоизомеров. В приведённой выше записи SMILES для этого атома азота выбрана конфигурация *S*.

Для каждого из двух процессов окисления формальное уравнение с соблюдением баланса атомов имеет вид



где продуктом является соответственно **E** или **F**. Это выражает суммарное изменение элементного состава; биологический окислитель в условии не указан. Молекулярный кислород — $O=O$.

Предложенные структуры согласуются с числом стереоизомеров:

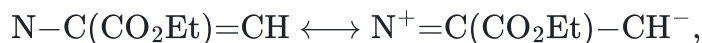
Соединение	Характерная группа	Конфигурационно устойчивые стереоцентры	Общее число стереоизомеров
C	Карбоксильная группа	2 углеродных	4
D	Третичная спиртовая группа	3 углеродных	8
E	Фенольная группа	2 углеродных	4
F	N-оксид третичного амина	2 углеродных + 1 азотный	8

Порядок кислотности следует из стабилизации сопряжённых оснований: карбоксилат сильно стабилизирован делокализацией по двум атомам кислорода, феноксид стабилизирован делокализацией в ароматическом кольце, а алкоголят, образующийся из спирта, не обладает сопоставимой резонансной стабилизацией. Поэтому



3.3 — Резонанс и региоселективность гидратации

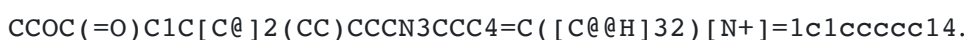
Обозначим атом углерода алкена, несущий сложноэфирную группу, как C_α , а соседний атом углерода алкена — как C_β . Соответствующее локальное резонансное соотношение имеет вид



где остальные связи колец подразумеваются.

Исходя из структуры Кекуле, переместите неподелённую электронную пару индольного атома азота на связь с C_α , а пару π -электронов алкена — на C_β . Полная резонансная структура с разделёнными зарядами приведена в разделе **Ответы 3.3**.

Эта резонансная структура показывает, что C_β — богатый электронами конец алкенового фрагмента. Его протонирование даёт ион иминия, положительный заряд которого стабилизирован за счёт донорного участия азота. Этот **ион иминия, образующийся из винпоцетина**, имеет вид



Вода атакует его электрофильный атом C_α ; последующее депротонирование приводит к **D** с гидроксильной группой у атома углерода, несущего сложноэфирную группу.

При протонировании в противоположном направлении положительный заряд оказался бы на C_β , а ставший насыщенным атом C_α прервал бы сопряжение с азотом. Этот путь лишён стабилизации за счёт образования иона иминия, что объясняет наблюдаемую региоселективность гидратации и отсутствие другого региоизомера.

Решение проверено по официальному решению.

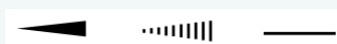
Задача 4: Раскрытие цикла оксиранов

Одним из основных путей превращения оксиранов (эпоксидов) является раскрытие цикла. Оно может осуществляться различными способами.

При кислотном катализе реакции протекают через частицы катионного характера (подобные карбениевым ионам). Для замещённых оксиранов направление раскрытия цикла (то, какая связь $C-O$ разрывается) зависит от устойчивости промежуточного карбениевого иона. Чем устойчивее промежуточный карбениевый ион, тем вероятнее его образование. Однако открытый карбениевый ион (с плоской структурой) образуется только в том случае, если он третичный, бензильный или аллильный.

При основном катализе преимущественно разрывается стерически менее затруднённая связь $C-O$.

Учитывайте стереохимию на протяжении всей задачи. Для её изображения используйте там, где это необходимо, только следующие

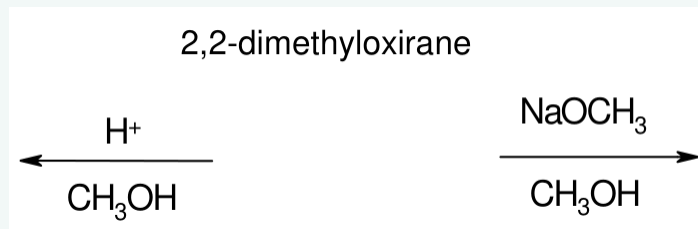


обозначения связей и никакие другие.

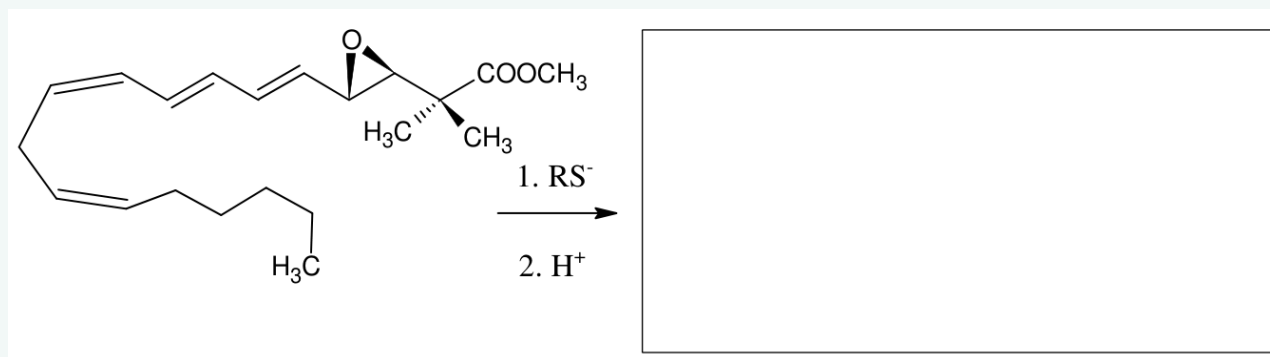
4.1 Изобразите структуру исходного вещества и преимущественно образующихся продуктов реакции 2,2-диметилоксирана (1,2-эпокси-2-метилпропана) с метанолом при низких температурах в присутствии в качестве катализатора

(i) серной кислоты

(ii) NaOCH_3 .



4.2 Изобразите структуру преимущественно образующегося продукта раскрытия эпоксидного цикла следующего производного лейкотриена под действием тиолята (RS^-).



Для катализа превращений алкилоксиранов также можно использовать различные пористые алюмосиликаты с кислотными свойствами. Установлено, что наряду с раскрытием цикла основным путём реакции является циклическая димеризация, приводящая преимущественно к производным 1,4-диоксана (шестичленным насыщенным циклам с двумя атомами кислорода в положениях 1,4).

4.3 Изобразите структуру (структуры) наиболее вероятного производного (производных) 1,4-диоксана, если исходным соединением является (S)-2-метилоксиран ((S)-1,2-эпоксипропан). Приведите также структуру исходного вещества.

4.4 Изобразите структуру (структуры) замещённого 1,4-диоксана (замещённых 1,4-диоксанов), если в реакцию вступает (R)-1,2-эпокси-2-метилбутан ((R)-2-этил-2-метилоксиран). Приведите также структуру исходного вещества.

4.5 Приведите структуру (структуры) замещённого 1,4-диоксана (замещённых 1,4-диоксанов), если эту реакцию проводят с рацемическим 1,2-эпокси-2-метилбутаном (2-этил-2-метилоксираном).

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1** Исходное вещество: **2,2-диметилоксиран**, CC1(C)CO1 .

- (i) Кислотный катализ: **2-метокси-2-метилпропан-1-ол**, $\text{COC}(\text{C})(\text{C})\text{CO}$, со структурой $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$.
- (ii) Основной катализ: **1-метокси-2-метилпропан-2-ол**, $\text{COC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$, со структурой $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
- **4.2** В продукте **гидроксильная группа находится при C3, а SR — при C4**, конфигурация — **(3S,4R)**. Его название — **метил-(3S,4R,5E,7E,9Z,12Z)-3-гидрокси-2,2-диметил-4-(органилсульфанил)октадека-5,7,9,12-тетраеноат**.
SMILES: COC(=O)C(C)(C)[C@H](O)[C@H](S*)/C=C/C=C/C=C\C/C=C\CCCCC
Здесь * обозначает неуточнённую органическую группу R.
- **4.3** Исходное вещество: **(S)-2-метилоксиран**, C[C@H]1CO1.
Продукт: **цис-(2R,5R)-2,5-диметил-1,4-диоксан**, O1[C@H](C)CO[C@H](C)C1.
- **4.4** Исходное вещество: **(R)-2-этил-2-метилоксиран**, CC[C@H]1(C)CO1. Продуктами являются три стереоизомера **2,5-диэтил-2,5-диметил-1,4-диоксана**:

Продукт	SMILES
цис-(2R,5R)	<chem>O1[C@H](C)(CC)CO[C@H](C)(CC)C1</chem>
цис-(2S,5S)	<chem>O1[C@@H](C)(CC)CO[C@@H](C)(CC)C1</chem>
транс, мезо-(2R,5S), идентичный (2S,5R)	<chem>O1[C@H](C)(CC)CO[C@@H](C)(CC)C1</chem>

Здесь обозначения **цис/транс** описывают взаимное расположение двух метильных групп; две этильные группы имеют такое же взаимное расположение цис/транс.

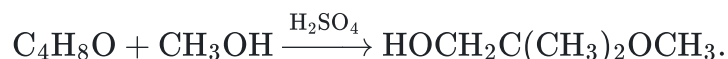
- **4.5** Продуктами являются **те же три стереоизомера, которые перечислены в 4.4**: энантиомерная пара (2R,5R)/(2S,5S) и мезо-соединение (2R,5S).

Решение

4.1

Исходное вещество представляет собой трёхчленный цикл, содержащий атом кислорода, атом углерода метиленовой группы и атом углерода, несущий две метильные группы. Реагенты: метанол, CO ; серная кислота, $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$; и метоксид натрия, $[\text{Na}^+]\cdot\text{C}[\text{O}^-]$.

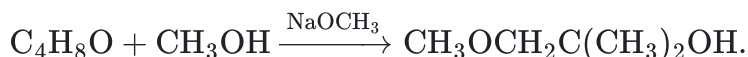
(i) Кислотный катализ. Протонирование активирует эпоксид. Разрыв связи у атома углерода, несущего две метильные группы, предпочтителен, поскольку при этом образуется третичный карбониевый центр. Исходный атом кислорода эпоксида остаётся связанным с атомом углерода метиленовой группы. Метанол атакует третичный центр своим атомом кислорода, а депротонирование приводит к продукту:



Таким образом, метоксигруппа присоединяется к более замещённому атому углерода, а гидроксильная группа — к атому углерода метиленовой группы.

(ii) Основной катализ. Метоксид атакует менее затруднённый атом углерода метиленовой группы по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$. Электроны разрывающейся связи этого атома с кислородом эпоксида переходят к кислороду. Последующий перенос протона от метанола приводит к

образованию спирта и регенерации метоксида:

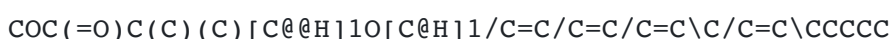


Ни один из продуктов не имеет стереогенного центра, поскольку замещённый атом углерода несёт две одинаковые метильные группы.

4.2

Пронумеруем цепь, начиная с карбонильного атома углерода сложноэфирной группы, C1. Геминальные метильные группы находятся при C2, а эпоксидный цикл включает C3 и C4.

Приведённое исходное вещество с конфигурацией транс-(3S,4S) — **метил-(3S,4S,5E,7E,9Z,12Z)-3,4-эпокси-2,2-диметилоктадека-5,7,9,12-тетраеноат**:



Органический тиолят-ион, $[\text{S}^-]$, атакует **C4**. Атом C3 более стерически затруднён, поскольку расположен рядом с атомом углерода, несущим две метильные группы и сложноэфирный заместитель.

Атака происходит со стороны, противоположной разрывающейся связи C4–кислород, что приводит к обращению конфигурации при C4. Связь C3–кислород остаётся неповреждённой, поэтому C3 сохраняет свою конфигурацию. При кислотной обработке кислород присоединяет протон, $[\text{H}^+]$.

Следовательно:



Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами, в котором R остаётся неизменной, имеет вид



Чтобы изобразить продукт, замените эпоксидный мостик гидроксильной группой при C3 и группой SR при C4, используя сплошные и штриховые клинья в соответствии с конфигурацией **(3S,4R)**. Сохраните конфигурации четырёх двойных связей: **5E, 7E, 9Z и 12Z**. Указанное анти-расположение относится к направлению атаки относительно разрывающейся связи; образующаяся открытая цепь может вращаться вокруг своих одинарных связей.

4.3

Атом кислорода одного эпоксида атакует более замещённый атом углерода второго эпоксида, активированного кислотой. Последующая внутримолекулярная атака замыкает шестичленный цикл, вновь раскрывая эпоксидный цикл у более замещённого атома углерода.

Образующийся цикл содержит два последовательных звена вида

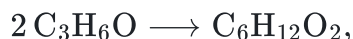


поэтому метильные группы занимают **положения 2 и 5** в цикле 1,4-диоксана.

Каждый атакуемый атом углерода является вторичным. Согласно правилам, приведённым в условии задачи, открытый плоский карбениевый ион не образуется, и каждое раскрытие цикла протекает с обращением конфигурации. Поэтому конфигурации обоих исходных стереогенных

центров обращаются. Соответствующий порядок старшинства заместителей остаётся следующим: кислород, атом углерода метиленовой группы цикла, метил, водород; следовательно, оба центра **S** превращаются в центры **R**.

Уравнение димеризации с расставленными коэффициентами имеет вид



а катализатором служит алюмосиликат с кислотными свойствами.

Продукт — **цис-(2R,5R)-2,5-диметил-1,4-диоксан**. Изобразите шестичленный цикл с атомами кислорода в положениях 1 и 4 и метильными группами в положениях 2 и 5, расположенными **по одну сторону** цикла, с абсолютными конфигурациями (2R,5R). В каждой из двух конформаций кресла одна метильная группа занимает аксиальное положение, а другая — экваториальное.

4.4

Предпочтительное раскрытие цикла вновь происходит у более замещённого атома углерода эпоксида, что приводит к образованию **скелета 2,5-замещённого диоксана**.

Однако здесь этот атом углерода связан с тремя углеродными группами: метильной, этильной и метиленовой группой цикла. Поэтому раскрытие цикла может приводить к образованию **плоского третичного карбениевого центра**. Новая связь углерод–кислород может образовываться с любой из двух сторон, поэтому исходная конфигурация **R** утрачивается.

Это происходит у обоих замещённых центров. Возможны следующие сочетания конфигураций:

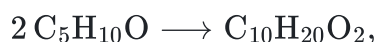


Последние два сочетания соответствуют одному и тому же соединению, поскольку положения 2 и 5 связаны симметрией. Таким образом, существуют **три различных стереоизомера**:

- **(2R,5R)** и **(2S,5S)** образуют энантиомерную пару. В каждом из них метильные группы расположены по одну сторону цикла, а этильные группы — по другую.
- **(2R,5S)** является **мезо-соединением**. Его метильные группы расположены по разные стороны цикла, как и этильные группы.

При изображении с помощью сплошных и штриховых клиньев две цис-структуры являются зеркальными отражениями друг друга. Для мезо-структуры изобразите связь с одной метильной группой сплошным клином, а с другой — штриховым, расположив каждую этильную группу напротив метильной группы при том же атоме углерода.

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



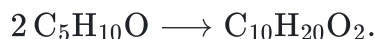
а катализатором служит алюмосиликат с кислотными свойствами. В условии задачи не указаны относительные количества трёх стереоизомеров.

4.5

Рацемическое исходное вещество содержит равные количества **(R)-2-этил-2-метилоксирана**, $\text{CC}[\text{C}@@]1(\text{C})\text{CO}1$, и **(S)-2-этил-2-метилоксирана**, $\text{CC}[\text{C}@@]1(\text{C})\text{CO}1$.

Как и в 4.4, предпочтительные пути раскрытия цикла проходят через плоские третичные карбениевые центры, что приводит к утрате исходных конфигураций. Поэтому рацемическое исходное вещество даёт **те же три продукта**: (2R,5R), (2S,5S) и мезо-(2R,5S).

Суммарное уравнение димеризации с расставленными коэффициентами остаётся прежним:



Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Два белых кристаллических вещества

A и **B** — белые кристаллические вещества. Оба хорошо растворимы в воде и выдерживают умеренное нагревание (до 200 °C) без изменений, но при более высоких температурах разлагаются. Если водный раствор 20.00 г **A** (слабощелочной, $pH \approx 8.5-9$) добавить к водному раствору 11.52 г **B** (слабокислому, $pH \approx 4.5-5$), образуется белый осадок **C**, масса которого после фильтрования, промывания и высушивания составляет 20.35 г. Фильтрат практически нейтрален и при взаимодействии с подкисленным раствором KI даёт бурую окраску. При кипячении фильтрат испаряется без образования какого-либо остатка.

Белое твёрдое вещество **D** можно получить нагреванием **A** без доступа воздуха. В результате экзотермической реакции **D** с водой образуется бесцветный раствор. При хранении этого раствора в открытом сосуде из него медленно выпадает белое твёрдое вещество **E**, и остаётся вода. При длительном контакте с воздухом при комнатной температуре твёрдое вещество **D** также превращается в **E**. Однако при нагревании **D** на воздухе при 500 °C образуется другое белое вещество **F**, которое малорастворимо в воде и масса которого составляет лишь 85.8% от массы **E**, полученного из такого же количества **D**. При взаимодействии с подкисленным раствором KI вещество **F** даёт бурую окраску.

E можно снова превратить в **D**, но для этого требуется прокаливание при температуре выше 1400 °C. При реакции **B** и **D** в воде образуется осадок **C** и появляется характерный запах.

5.1 Приведите формулы веществ **A - F**

5.2 Напишите уравнения всех упомянутых реакций и расставьте коэффициенты. (Уравнение термического разложения **B** не требуется.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 5.1

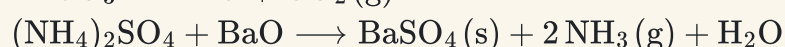
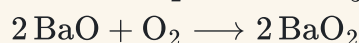
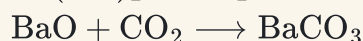
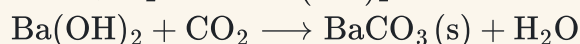
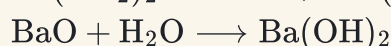
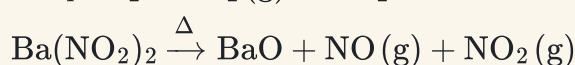
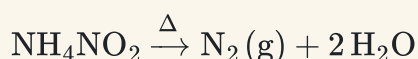
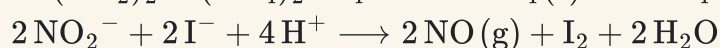
Вещество	Формула	Название	SMILES
A	$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	Нитрит бария	[Ba+2] . [O-]N=O . [O-]N=O
B	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Сульфат аммония	[NH4+] . [NH4+] . [O-]S(=O)(=O)[O-]
C	BaSO_4	Сульфат бария	[Ba+2] . [O-]S(=O)(=O)[O-]
D	BaO	Оксид бария	[Ba+2] . [O-2]

Вещество	Формула	Название	SMILES
E	BaCO ₃	Карбонат бария	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]
F	BaO ₂	Пероксид бария	[Ba+2].[O-][O-]

Ионные записи SMILES описывают формульные единицы; они не отображают протяжённые кристаллические решётки. Многоатомные анионы представлены одной из резонансных форм.

• 5.2

Требуемые уравнения с расставленными коэффициентами:



Здесь **A** нагревают без доступа воздуха; образование пероксида происходит на воздухе при 500 °C; для разложения карбоната требуется нагревание выше 1400 °C.

Альтернативное суммарное уравнение термолитиза **A** обсуждается ниже.

Решение

5.1 — Определение веществ A–F

Определение металла по веществам D, E и F.

Экзотермическая реакция **D** с водой и последующее выпадение осадка при контакте с воздухом позволяют предположить, что это основной оксид металла, образующий растворимый гидроксид. Затем углекислый газ воздуха приводит к образованию нерастворимого карбоната. Таким образом, для двухвалентного металла вероятны следующие формулы:



При нагревании оксида на воздухе образуется соединение **F**, обладающее окислительными свойствами. Предположение о том, что это пероксид MO_2 , объясняет его способность окислять иодид в кислой среде.

При одинаковых исходных количествах **D** карбонат и пероксид содержат одинаковые количества металла. Если x — молярная масса металла, то

$$\frac{m(F)}{m(E)} = \frac{x + 32.00 \text{ g mol}^{-1}}{x + 60.01 \text{ g mol}^{-1}} = 0.858.$$

Следовательно,

$$x \approx 137 \text{ g mol}^{-1},$$

что позволяет определить металл: это **барий**.

Используя обычные значения атомных масс, получаем

$$\frac{M(\text{BaO}_2)}{M(\text{BaCO}_3)} \approx \frac{169.33}{197.33} = 0.8581,$$

что согласуется с указанными 85.8%. Следовательно,

$$\boxed{D = \text{BaO}, \quad E = \text{BaCO}_3, \quad F = \text{BaO}_2}.$$

Высокая температура, необходимая для обратного получения **D**, также согласуется с термической устойчивостью карбоната бария.

Определение В и С.

Характерный запах при реакции **B** с основным оксидом **D** указывает на аммиак. Следовательно, **B** содержит ионы аммония. Это также объясняет слабокислую реакцию его водного раствора.

Количества **A** и **B** должны практически соответствовать стехиометрическому соотношению: заметный избыток любой из исходных солей оставил бы остаток при кипячении. При образовании **C** один ион бария замещает два иона аммония, а анион, входящий в состав осадка, сохраняется. Таким образом,

$$n(\text{Ba}) = \frac{m(C) - m(B)}{M(\text{Ba}) - 2M(\text{NH}_4^+)}.$$

Используя $M(\text{Ba}) = 137.327 \text{ g mol}^{-1}$ и $M(\text{NH}_4^+) = 18.039 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n(\text{Ba}) = \frac{20.35 - 11.52 \text{ g}}{137.327 - 2(18.039) \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.08721 \text{ mol}.$$

Следовательно, вклад аниона в массу **C** в расчёте на один моль бария составляет

$$\frac{20.35 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} - 137.327 \text{ g mol}^{-1} \approx 96.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это согласуется с сульфат-ионом, молярная масса которого приблизительно равна 96.06 g mol^{-1} . Следовательно,

$$\boxed{B = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \quad C = \text{BaSO}_4}.$$

Определение А и состава фильтрата.

На одну формульную единицу **A** приходится один атом бария, поэтому

$$M(A) \approx \frac{20.00 \text{ g}}{0.08721 \text{ mol}} = 229.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Вычитая вклад бария, получаем приблизительно

$$229.3 - 137.3 = 92.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

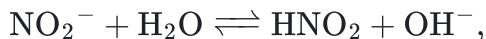
Это соответствует двум нитрит-ионам, молярная масса каждого из которых составляет приблизительно 46.0 g mol^{-1} . Таким образом,

$$\boxed{A = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2}.$$

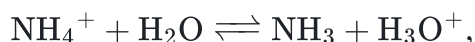
Следовательно, фильтрат представляет собой раствор нитрита аммония. Это объясняет оба оставшихся наблюдения:

- Нитрит окисляет иодид в кислом растворе до иода, придающего раствору бурую окраску.
- Нитрит аммония при нагревании разлагается на азот и воду, не оставляя твёрдого остатка.

Кисотно-основные свойства также согласуются с установленным составом:



что объясняет слабощелочную реакцию раствора **A**, и



что объясняет слабокислую реакцию раствора **B**. Фильтрат не содержит избытка сильной кислоты или сильного основания; «практически нейтрален» не обязательно означает в точности $\text{pH} = 7$.

Численная проверка осаждения.

Вещество	Молярная масса / g mol^{-1}	Количество вещества, рассчитанное по указанной массе / mol
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	229.337	0.0872079
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.139	0.0871812
BaSO_4	233.388	0.0871939

Эти количества согласуются в пределах округления приведённых масс. Если принять указанные массы реагентов за точные значения, расчётная масса осадка составляет

$$m(\text{BaSO}_4) = 0.0871812 \text{ mol} \times 233.388 \text{ g mol}^{-1} = 20.3471 \text{ g} \approx \boxed{20.35 \text{ g}}.$$

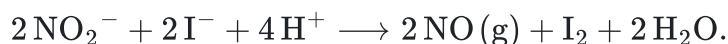
5.2 — Объяснение реакций

Осаждение и свойства фильтрата.

При смешивании **A** и **B** выпадает осадок сульфата бария, а в растворе остаётся нитрит аммония:



При проведении пробы с подкисленным раствором иодида азот в нитрит-ионе восстанавливается из степени окисления $+3$ до $+2$, а иодид окисляется до иода:



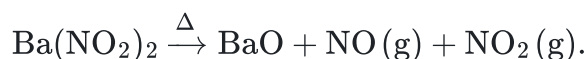
При кипячении нитрит аммония вступает во внутримолекулярную окислительно-восстановительную реакцию:



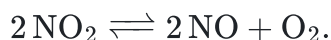
Оба его атома азота, исходно имеющие степени окисления -3 и $+3$, в итоге приобретают степень окисления 0 .

Получение и гидратация **D**.

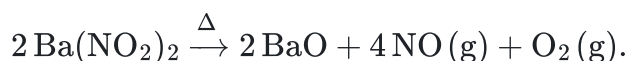
Суммарное уравнение термолитического разложения нитрита бария с расставленными коэффициентами имеет вид



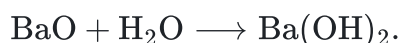
При высокой температуре диоксид азота может диссоциировать:



Учёт этой диссоциации даёт альтернативное суммарное уравнение:

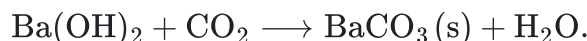


Полученный оксид бария реагирует с водой с выделением теплоты:

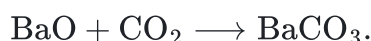


Образование E из раствора или непосредственно из D.

Углекислый газ воздуха осаждает карбонат бария из раствора гидроксида:



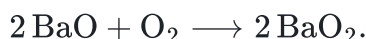
Суммарное превращение твёрдого оксида при длительном контакте с воздухом описывается уравнением



Влага может способствовать этому превращению благодаря гидратации с последующей карбонизацией.

Образование F и его реакция с иодидом.

При 500 °C кислород превращает оксид бария в пероксид бария:



В кислом растворе атомы кислорода пероксида восстанавливаются из степени окисления -1 до -2 , окисляя иодид:



Обратное получение D и реакция B с D.

При температуре выше 1400 °C



Наконец, оксид бария нейтрализует ионы аммония с одновременным выпадением осадка сульфата бария:



Характерный запах — это запах **аммиака**.

Для полноты ниже приведены названия и SMILES остальных молекул и ионов, использованных в решении:

Частица	Название	SMILES
NH_4NO_2	Нитрит аммония	[NH4+] . [O-]N=O
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Гидроксид бария	[Ba+2] . [OH-] . [OH-]
Ba^{2+}	Ион бария(II)	[Ba+2]
NH_4^+	Ион аммония	[NH4+]
NO_2^-	Нитрит-ион	[O-]N=O
SO_4^{2-}	Сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HNO_2	Азотистая кислота	O=NO
OH^-	Гидроксид-ион	[OH-]

Частица	Название	SMILES
H_3O^+	Ион гидроксония	[OH3+]
H^+	Ион водорода, формально представленный как протон	[H+]
I^-	Иодид-ион	[I-]
I_2	Иод	I I
H_2O	Вода	O
CO_2	Диоксид углерода	O=C=O
O_2	Молекулярный кислород	O=O
N_2	Молекулярный азот	N#N
NH_3	Аммиак	N
NO	Монооксид азота, оксид азота(II)	[N]=O
NO_2	Диоксид азота	[O-][N+]=O

Обозначение протона в уравнениях реакций в водном растворе отражает кислотность, обусловленную сольватированными ионами водорода. Запись SMILES для молекулярного кислорода указывает связи между атомами, но не кодирует его триплетное основное состояние.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Клатратные гидраты хлора и метана

Если пропускать газообразный хлор через воду при температуре, близкой к температуре её замерзания, можно наблюдать образование зеленоватого твёрдого осадка с перистой структурой. Подобные осадки образуются и с другими газами, например метаном и благородными газами. Эти вещества представляют интерес, поскольку предполагается, что в природе существуют огромные количества так называемых гидратов метана (сопоставимые по объёму с другими месторождениями природного газа).

Все эти осадки имеют родственные структуры. При температуре немного выше температуры замерзания молекулы воды образуют структуру, связанную водородными связями. Молекулы газа стабилизируют этот каркас, заполняя довольно крупные полости в структуре воды и образуя клатраты. Кристаллы клатратов хлора и метана имеют одинаковую структуру. Их основными структурными элементами являются додекаэдры, образованные 20 молекулами воды. Элементарную ячейку кристалла можно представить как объёмно-центрированную кубическую структуру, построенную из этих додекаэдров, имеющих почти сферическую форму. Додекаэдры соединены дополнительными молекулами воды, расположенными на гранях элементарной ячейки. На каждой грани элементарной ячейки находятся две молекулы воды. Длина ребра элементарной ячейки составляет 1.182 нм.

В этой структуре имеются полости двух типов. Один тип — внутреннее пространство додекаэдров (**A**). Эти полости несколько меньше полостей другого типа (**B**), которых в каждой элементарной ячейке имеется 6.

6.1 Сколько полостей типа **A** содержится в элементарной ячейке?

6.2 Сколько молекул воды содержится в элементарной ячейке?

6.3 Если каждая полость содержит гостевую молекулу, каково отношение числа молекул воды к числу гостевых молекул?

6.4 Гидрат метана со структурой, описанной в **с)**, образуется при температурах 0-10 °С. Какова плотность клатрата?

6.5 Плотность гидрата хлора составляет 1.26 g/cm³. Каково отношение числа молекул воды к числу гостевых молекул в кристалле?

Какие полости, вероятнее всего, заполнены в идеальном кристалле гидрата хлора? Отметьте один или несколько вариантов.

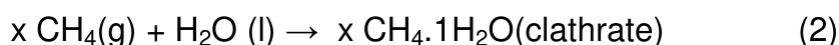
☐ Некоторые **A** ☐ Некоторые **B** ☐ Все **A** ☐ Все **B**

Ковалентные радиусы отражают межатомные расстояния, когда атомы связаны ковалентной связью. Нековалентные, или ван-дер-ваальсовы, радиусы характеризуют размеры атомов, не связанных ковалентной связью (в модели твёрдых сфер).

Атом	Ковалентный радиус (пм)	Нековалентный радиус (пм)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

6.6 На основании ковалентных и нековалентных радиусов этих атомов оцените, где это возможно, нижние и верхние границы средних радиусов полостей. Обоснуйте свой ответ.

Рассмотрим следующие процессы



6.7 Каковы знаки следующих молярных величин для этих реакций в указанном направлении при 4 °С? Укажите –, 0 или +.

	знак
$\Delta G_{\text{m}}(1)$	
$\Delta G_{\text{m}}(2)$	
$\Delta H_{\text{m}}(1)$	
$\Delta H_{\text{m}}(2)$	
$\Delta S_{\text{m}}(1)$	
$\Delta S_{\text{m}}(2)$	
$\Delta S_{\text{m}}(2) - \Delta S_{\text{m}}(1)$	
$\Delta H_{\text{m}}(2) - \Delta H_{\text{m}}(1)$	

Ответы

- **6.1:** 2 полости типа **A** на элементарную ячейку.
- **6.2:** 46 молекул воды на элементарную ячейку.
- **6.3:** Вода : гостевые молекулы = $46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1$.
- **6.4:** $\rho = 0.962 \text{ g cm}^{-3}$.
- **6.5:** Вода : хлор = $46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1$. Выберите только **Все B**; в предполагаемой идеальной структуре полости типа **A** пусты.
- **6.6:** В приближении вписывания молекул в сферические полости радиусы свободного пространства полостей удовлетворяют условиям

$$234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}, \quad r_B \geq 279 \text{ pm}.$$

Размеры гостевых молекул не позволяют установить верхнюю границу для r_B .

- **6.7:** В порядке, приведённом в вопросе:

$$+, -, -, -, -, -, -, -.$$

Эти знаки соответствуют условиям образования гидрата, описанным в задаче.

Решение

Рассматриваемые молекулярные вещества — вода, H_2O , SMILES o; метан, CH_4 , SMILES c; и хлор, Cl_2 , SMILES c1c1. Молекула метана имеет тетраэдрическую форму, а хлор представляет собой линейную двухатомную молекулу. Лёд состоит из молекул воды. Запись SMILES не указывает агрегатные состояния этих веществ или протяжённую клеточную структуру клатрата, образованную водородными связями.

6.1

В объёмно-центрированной кубической структуре имеются восемь позиций в вершинах, каждая из которых принадлежит восьми элементарным ячейкам, и одна позиция, целиком находящаяся внутри ячейки. Каждый додекаэдр содержит одну полость **A**. Следовательно,

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = \boxed{2}.$$

Здесь N_A обозначает число полостей **A**, а не постоянную Авогадро.

6.2

Два додекаэдра дают

$$2(20) = 40$$

молекул воды на элементарную ячейку.

Кроме того, на каждой из шести граней находятся две дополнительные молекулы воды. Каждая грань принадлежит двум соседним ячейкам, поэтому их вклад составляет

$$6(2) \left(\frac{1}{2} \right) = 6.$$

Таким образом,

$$N_{\text{water}} = 40 + 6 = \boxed{46}.$$

6.3

Имеются две полости **A** и шесть полостей **B**:

$$N_{\text{guest}} = 2 + 6 = 8.$$

Если в каждой полости находится одна гостевая молекула,

$$N_{\text{water}} : N_{\text{guest}} = 46 : 8 = 23 : 4 = 5.75 : 1.$$

6.4

При полном заполнении метаном одна элементарная ячейка содержит 46 молекул воды и восемь молекул метана.

Используем стандартные значения констант

$$N_{\text{Av}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{CH}_4) = 16.043 \text{ g mol}^{-1}.$$

Длина ребра и объём элементарной ячейки равны

$$a = 1.182 \text{ nm} = 1.182 \times 10^{-7} \text{ cm},$$

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 1.651400568 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

Масса одной ячейки составляет

$$m_{\text{cell}} = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + 8M(\text{CH}_4)}{N_{\text{Av}}} = \frac{957.034 \text{ g mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.5892 \times 10^{-21} \text{ g}.$$

Следовательно,

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = 0.96233 \text{ g cm}^{-3} \approx \boxed{0.962 \text{ g cm}^{-3}}.$$

6.5

Пусть n — число молекул хлора в элементарной ячейке. Водный каркас по-прежнему содержит 46 молекул воды. При

$$M(\text{Cl}_2) = 70.90 \text{ g mol}^{-1},$$

плотность удовлетворяет соотношению

$$\rho = \frac{46M(\text{H}_2\text{O}) + nM(\text{Cl}_2)}{N_{\text{Av}}a^3}.$$

Следовательно,

$$n = \frac{\rho N_{\text{Av}}a^3 - 46M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Cl}_2)} = 5.986 \approx 6.$$

Небольшое отклонение от шести согласуется с точностью указанного значения плотности: ровно шесть молекул хлора дали бы 1.261 g cm^{-3} , что округляется до 1.26 g cm^{-3} .

Таким образом, идеальному составу соответствует

$$N_{\text{water}} : N_{\text{Cl}_2} = 46 : 6 = 23 : 3 \approx 7.67 : 1.$$

Более крупных полостей **B** имеется ровно шесть. Предполагаемая интерпретация, основанная на избирательном заполнении по размеру, состоит в том, что хлор занимает эти более крупные полости, оставляя меньшие полости **A** пустыми. Поэтому в листе ответов следует отметить:

☐ Некоторые **A** ☐ Некоторые **B** ☐ Все **A** ☒ Все **B**

Плотность определяет число гостевых молекул; для определения того, какие полости заняты, дополнительно используется эта интерпретация, основанная на размерах.

6.6

Приближённо представим полость как сферу, способную вместить гостевую молекулу.

Для метана длину связи углерод–водород оцениваем по ковалентным радиусам:

$$d_{\text{C-H}} = 77 + 37 = 114 \text{ pm}.$$

Внешняя нековалентная поверхность атома водорода простирается ещё на 120 pm. Поэтому сфера с центром на атоме углерода, вмещающая молекулу метана, имеет радиус

$$r_{\text{methane}} = \max(185, 114 + 120) \text{ pm} = \boxed{234 \text{ pm}}.$$

Для хлора оценочная длина связи равна

$$d_{\text{Cl-Cl}} = 2(99) = 198 \text{ pm}.$$

Расстояние от середины связи до самой удалённой точки внешней поверхности равно сумме половины длины связи и одного нековалентного радиуса хлора:

$$r_{\text{chlorine}} = \frac{198}{2} + 180 = \boxed{279 \text{ pm}}.$$

Метан помещается в полостях обоих типов. Согласно интерпретации **6.5**, основанной на исключении по размеру, хлор помещается в **B**, но слишком велик для **A**. Поэтому эффективные радиусы свободного пространства удовлетворяют условиям

$$\boxed{234 \text{ pm} \leq r_A < 279 \text{ pm}},$$

$$\boxed{r_B \geq 279 \text{ pm}}.$$

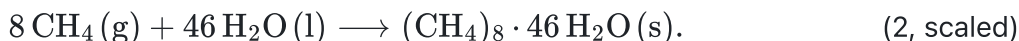
Более крупная гостевая молекула, которая не помещалась бы в **B**, не указана, поэтому это сравнение не даёт верхней границы для r_B . Эти границы являются приближёнными и основаны на вписывании в сферу, поскольку молекулы и клетки не имеют идеальной сферической формы.

6.7

Процесс (1) — замерзание:



Процесс (2), записанный с целочисленными коэффициентами, — образование клатрата метана:



Запись твёрдого продукта обозначает состав клатрата. Деление этого уравнения на 46 даёт нормировку, использованную в вопросе, при которой

$$x = \frac{8}{46} = \frac{4}{23}.$$

Таким образом, оба процесса сравниваются в расчёте на моль воды.

При 4 °С жидкая вода устойчива по отношению к обычному льду, поэтому замерзание термодинамически невыгодно:

$$\Delta G_m(1) > 0.$$

Замерзание сопровождается выделением теплоты и образованием более упорядоченной фазы:

$$\Delta H_m(1) < 0, \quad \Delta S_m(1) < 0.$$

В предполагаемых в задаче условиях образования гидрата процесс (2) термодинамически выгоден:

$$\Delta G_m(2) < 0.$$

Он упорядочивает водный каркас и ограничивает движение метана, который первоначально находился в газообразном состоянии. Поэтому предполагаемое качественное сравнение изменений энтропии имеет вид

$$\Delta S_m(2) < \Delta S_m(1) < 0.$$

Используем соотношение

$$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m,$$

в котором оба слагаемых справа отрицательны для процесса (2), поэтому

$$\Delta H_m(2) < 0.$$

Кроме того,

$$\begin{aligned} \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1) &= [\Delta G_m(2) - \Delta G_m(1)] \\ &\quad + T[\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)] < 0, \end{aligned}$$

поскольку обе разности в квадратных скобках отрицательны.

Заполненная таблица:

Величина	Знак
$\Delta G_m(1)$	+
$\Delta G_m(2)$	—
$\Delta H_m(1)$	—
$\Delta H_m(2)$	—
$\Delta S_m(1)$	—
$\Delta S_m(2)$	—
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	—
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	—

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Дитионат-ион

Дитионат-ион ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) — довольно инертный неорганический ион. Его можно получить, непрерывно пропуская диоксид серы через охлаждаемую льдом воду, в которую небольшими порциями добавляют диоксид марганца. В этих условиях образуются дитионат- и сульфат-ионы.

7.1 Напишите уравнения двух реакций и расставьте коэффициенты.

После завершения реакции к смеси добавляют $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до полного осаждения сульфат-ионов. Затем добавляют Na_2CO_3 .

7.2 Напишите уравнение реакции, протекающей при добавлении Na_2CO_3 , и расставьте коэффициенты.

Затем дитионат натрия кристаллизуют, выпаривая часть растворителя. Полученные кристаллы легко растворяются в воде и не дают осадка с раствором BaCl_2 . При нагревании твёрдого вещества и выдерживании его при 130°C наблюдается потеря массы 14.88 %. Образующийся белый порошок растворяется в воде и не даёт осадка с раствором BaCl_2 . При выдерживании другого образца исходных кристаллов при 300°C в течение нескольких часов потеря массы составляет 41.34 %. Образующийся белый порошок растворяется в воде и даёт белый осадок с раствором BaCl_2 .

7.3 Укажите состав полученных кристаллов и напишите уравнения двух процессов, происходящих при нагревании, расставив коэффициенты.

Хотя с термодинамической точки зрения дитионат-ион является достаточно сильным восстановителем, при комнатной температуре он не реагирует с окислителями в растворе. Однако при 75°C он может окисляться в кислых растворах. Была проведена серия кинетических экспериментов с бромом в качестве окислителя.

7.4 Напишите уравнение реакции между бромом и дитионат-ионом и расставьте коэффициенты.

В ряде экспериментов при 75°C были определены начальные скорости (v_0) реакции.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol dm^{-3})	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol dm^{-3})	$[\text{H}^+]_0$ (mol dm^{-3})	v_0 ($\text{nmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383

$[\text{Br}_2]_0 \text{ (mmol dm}^{-3}\text{)}$	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$[\text{H}^+]_0 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$v_0 \text{ (nmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}$
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

7.5 Определите порядки реакции по Br_2 , H^+ и $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, экспериментальное кинетическое уравнение, а также значение и единицу измерения константы скорости.

В аналогичных экспериментах при 75°C в качестве окислителей использовали хлор, бромат-ион, пероксид водорода и хромат-ион. Кинетические уравнения этих процессов аналогичны уравнению, полученному для брома; единицы измерения всех констант скорости одинаковы, а их значения составляют 2.53×10^{-5} (Cl_2), 2.60×10^{-5} (BrO_3^-), 2.56×10^{-5} (H_2O_2) и 2.54×10^{-5} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Эксперименты проводили также в кислом растворе дитионата натрия без какого-либо окислителя. При наблюдении за процессами методом УФ-спектрофотометрии было обнаружено медленное появление новой полосы поглощения в области 275 нм. Хотя гидросульфат-ион является обнаруживаемым продуктом реакции, он не поглощает свет при длинах волн более 200 нм.

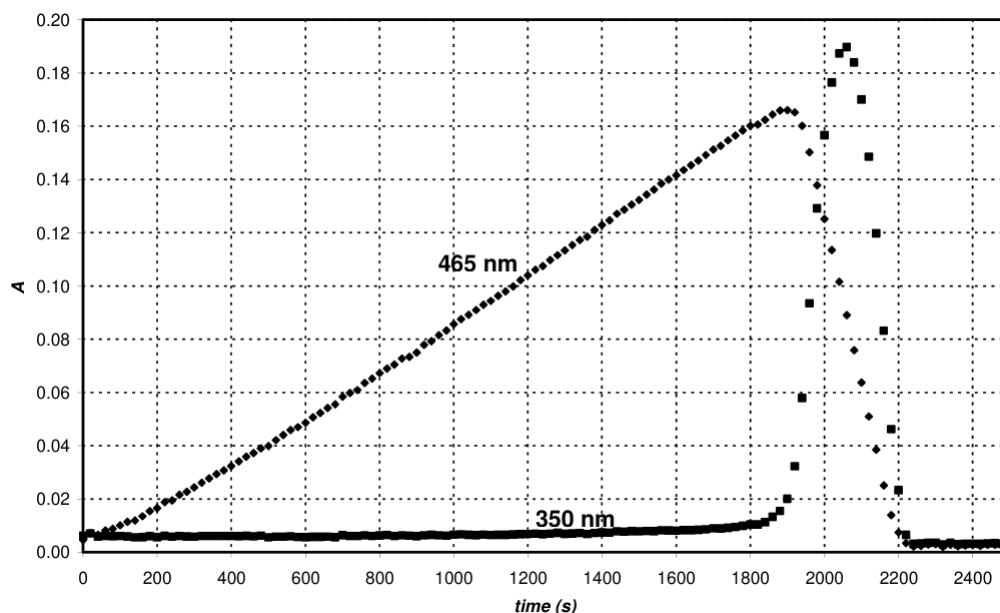
7.6 Приведите формулу основной частицы, обуславливающей новую полосу поглощения, и напишите уравнение химической реакции, протекающей в отсутствие окислителей, расставив коэффициенты.

Был проведён эксперимент по наблюдению за оптической плотностью при 275 нм с начальными концентрациями: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol dm}^{-3}$, при температуре 75°C . Была получена кинетическая кривая псевдопервого порядка с периодом полупревращения 10 часов 45 минут.

7.7 Рассчитайте константу скорости реакции.

Предложите уравнение лимитирующей стадии реакций, в которых использовался окислитель, и расставьте коэффициенты.

При использовании периодат-иона (который присутствует в водном растворе в виде H_4IO_6^-) в качестве окислителя дитионат-иона в одном эксперименте при 75°C на двух разных длинах волн были зарегистрированы две кинетические кривые, изображённые на графике. Начальные концентрации составляли $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol dm}^{-3}$. При 465 нм поглощает только I_2 , и его молярный коэффициент поглощения равен $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. При 350 нм поглощает только I_3^- , и его молярный коэффициент поглощения равен $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Длина оптического пути составляла 0.874 см.



7.8 Напишите уравнения реакций, протекающих на участке увеличения оптической плотности при 465 нм и на участке её уменьшения при 465 нм, расставив коэффициенты.

Рассчитайте ожидаемое время достижения максимальной оптической плотности на кинетической кривой, измеренной при 465 нм.

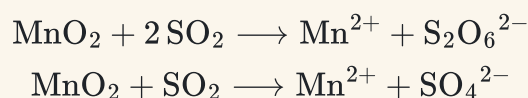
Оцените ожидаемое отношение наклонов возрастающего и убывающего участков кинетической кривой, измеренной при 465 нм.

Условие переведено с официального английского текста.

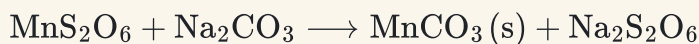
Ответы

Названия частиц и SMILES приведены в соответствующих частях раздела «Решение» и относятся ко всем приведённым ниже уравнениям.

• 7.1



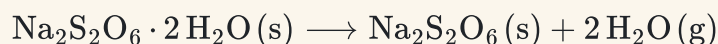
• 7.2



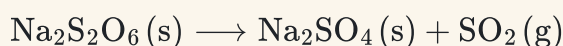
Карбонат также осаждает весь оставшийся растворённый барий в виде карбоната бария.

• 7.3 Кристаллы представляют собой **дигидрат дитионата натрия**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

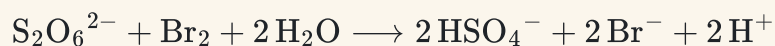
При 130 °C:



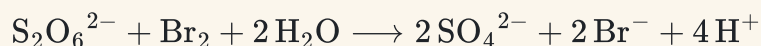
Последующее разложение при 300 °C:



• 7.4



Эквивалентная запись:

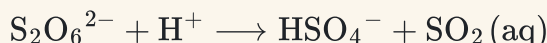


- 7.5 Порядки по Br_2 , H^+ и $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$: **0, 1 и 1** соответственно.

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}], \quad k \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

при 75 °C.

- 7.6 Поглощающая частица — **растворённый диоксид серы**, $\text{SO}_2(\text{aq})$.

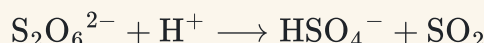


• 7.7

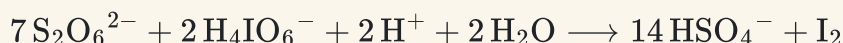
$$k_{\text{obs}} = 1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]} \approx 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

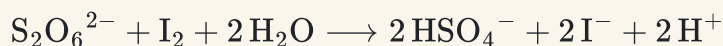
Согласующаяся с данными лимитирующая реакция:



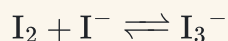
- 7.8 При увеличении оптической плотности суммарная реакция имеет вид:



При уменьшении оптической плотности:



Временное появление сигнала трийодид-иона обусловлено реакцией:



Предсказываемые время достижения максимума и отношение наклонов:

$$t_{\text{max}} \approx 1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}$$

$$|m_{\text{increase}}| : |m_{\text{decrease}}| \approx 1 : 7$$

Таким образом, отношение с учётом знака составляет $m_{\text{increase}}/m_{\text{decrease}} \approx -1/7$.

Решение

Записи SMILES для солей и гидратов с компонентами, разделёнными точками, задают их ионный состав, а не кристаллическую структуру или геометрию гидратации.

7.1 — Образование дитионата и сульфата

Рассматриваемые частицы:

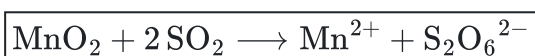
Частица	SMILES
Дитионат-ион, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Диоксид серы, SO_2	O=S=O

Частица	SMILES
Сульфат-ион, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ион марганца(II), Mn^{2+}	[Mn+2]
Оксид марганца(IV), MnO_2	[Mn+4].[O-2].[O-2]

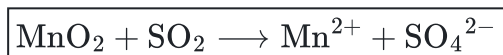
Запись SMILES диоксида марганца представляет собой формальное ионное представление формульной единицы твёрдого вещества с протяжённой структурой. Дитионат содержит связь S–S, соединяющую два атома серы с приблизительно тетраэдрическим окружением.

Марганец восстанавливается от +4 до +2, принимая два электрона. Исходная степень окисления серы в диоксиде серы равна +4.

При образовании дитионата степень окисления каждого из двух атомов серы повышается до +5, что обеспечивает отдачу необходимых двух электронов:



В другом случае окисление одного атома серы до +6 обеспечивает отдачу двух электронов и приводит к образованию сульфата:



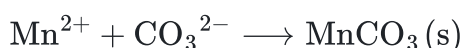
В обоих уравнениях соблюден баланс атомов и заряда без добавления воды или ионов водорода.

7.2 — Добавление карбоната натрия

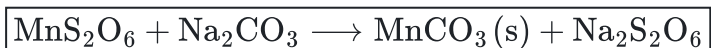
Дополнительные частицы:

Частица	SMILES
Дитионат марганца(II), MnS_2O_6	[Mn+2].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Карбонат натрия, Na_2CO_3	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
Карбонат-ион, CO_3^{2-}	[O-]C(=O)[O-]
Карбонат марганца(II), MnCO_3	[Mn+2].[O-]C(=O)[O-]
Дитионат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-]
Ион бария, Ba^{2+}	[Ba+2]
Карбонат бария, BaCO_3	[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]

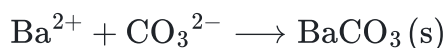
После удаления сульфата карбонат осаждает оставшийся в растворе марганец(II):



Соответствующее уравнение в молекулярной форме показывает образование растворимого дитионата натрия:



Весь растворённый барий, оставшийся после предыдущего добавления, также удаляется:



7.3 — Состав и термическое разложение

Дополнительные частицы:

Частица	SMILES
Дигидрат дитионата натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	<chem>[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)S(=O)(=O)[O-].O.O</chem>
Вода, H_2O	<chem>O</chem>
Сульфат натрия, Na_2SO_4	<chem>[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Сульфат бария, BaSO_4	<chem>[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

Пусть состав кристаллов — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Используя стандартные округлённые атомные массы, получаем

$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6) = 206.10 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}.$$

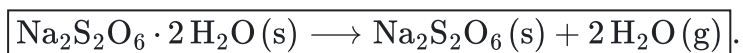
Отсутствие осадка с ионами бария после нагревания до 130°C согласуется с сохранением дитионата. Если отнести первую потерю массы к удалению воды, получаем

$$\frac{18.016n}{206.10 + 18.016n} = 0.1488.$$

Отсюда

$$n = \frac{0.1488(206.10)}{18.016(1 - 0.1488)} = 1.9998 \approx 2.$$

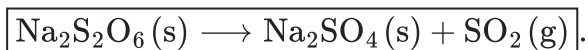
Таким образом, кристаллы представляют собой **дигидрат дитионата натрия**, а дегидратация протекает по уравнению



Молярная масса кристаллогидрата составляет приблизительно $242.132 \text{ g mol}^{-1}$. После обработки при 300°C масса остатка на один моль исходного кристаллогидрата равна

$$(1 - 0.4134)(242.132) = 142.03 \text{ g}.$$

Это соответствует одному молю сульфата натрия, $M \approx 142.04 \text{ g mol}^{-1}$. Следовательно, безводный дитионат разлагается путём диспропорционирования:



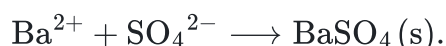
Степень окисления одного атома серы изменяется от +5 до +6, а другого — от +5 до +4. Для исходных кристаллов суммарная реакция имеет вид



Предсказываемая суммарная потеря массы составляет

$$\frac{64.06 + 2(18.016)}{242.132} \times 100\% = 41.34\%.$$

Наличие сульфата в остатке объясняет образование белого осадка:



7.4 — Окисление бромом

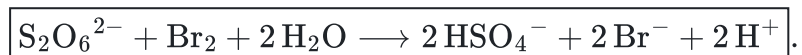
Дополнительные частицы:

Частица	SMILES
Бром, Br_2	<chem>BrBr</chem>
Бромид-ион, Br^-	<chem>[Br-]</chem>

Частица	SMILES
Ион водорода, H^+	[H+]
Гидросульфат-ион, HSO_4^-	OS(=O)(=O)[O-]

Обозначение иона водорода отражает кислотность водного раствора; оно не описывает сольватацию протона.

Окисление двух атомов серы от +5 до +6 сопровождается отдачей двух электронов. Одна молекула брома принимает эти электроны с образованием двух бромид-ионов. Записывая гидросульфат в качестве серосодержащего продукта в кислом растворе, получаем



Используя



получаем эквивалентное уравнение с сульфат-ионом:



7.5 — Кинетическое уравнение и константа скорости

Запишем эмпирическое кинетическое уравнение в виде

$$v = k[\text{Br}_2]^a[\text{H}^+]^b[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]^c.$$

Независимое варьирование концентраций позволяет установить порядки реакции:

- Изменение концентрации брома от 0.100 до 0.500 mmol dm^{-3} практически не влияет на скорость, поэтому $a = 0$.
- Увеличение концентрации дитионата в пять раз, от 0.0100 до 0.0500 mol dm^{-3} , изменяет скорость от 129 до 640, то есть приблизительно в пять раз. Следовательно, $c = 1$.
- Увеличение концентрации ионов водорода в пять раз, от 0.100 до 0.500 mol dm^{-3} , изменяет скорость от 128 до 640, то есть ровно в пять раз в пределах приведённых значений. Следовательно, $b = 1$.

Таким образом,

$$v = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}].$$

Используя данные первого эксперимента, получаем

$$k = \frac{640 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(0.500 \text{ mol dm}^{-3})(0.0500 \text{ mol dm}^{-3})} = 2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

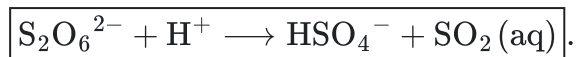
Общий эмпирический порядок реакции равен двум.

7.6 — Реакция без окислителя

Поглощающая частица — **диоксид серы**, $\text{SO}_2(\text{aq})$, SMILES $\text{o}=\text{s}=\text{o}$.

Дитионат может диспропорционировать: один атом серы окисляется от +5 до +6 с образованием гидросульфата, а другой восстанавливается до +4. В сильноокислой среде последний продукт находится преимущественно в виде растворённого диоксида серы.

Уравнение с расставленными коэффициентами:



Согласно условию, гидросульфат не поглощает при 275 нм, поэтому растущую полосу относят к образующемуся диоксиду серы.

7.7 — Период полупревращения и лимитирующая реакция

Ионы водорода находятся в большом избытке по отношению к дитионату, поэтому их концентрация остаётся приблизительно постоянной. Следовательно,

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = k_{\text{obs}}[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}],$$

где

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+].$$

Период полупревращения равен

$$t_{1/2} = 10(3600) + 45(60) = 38700 \text{ s}.$$

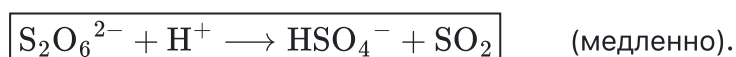
Для распада первого порядка

$$k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693147}{38700} = \boxed{1.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}.$$

Соответствующая константа второго порядка равна

$$k = \frac{1.79 \times 10^{-5}}{0.70} = \boxed{2.56 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

Это согласуется с результатом для брома и с константами для других окислителей. Вместе с нулевым порядком по бромоводороду это свидетельствует в пользу общей медленной реакции, в которой окислитель не участвует:



Выделившийся диоксид серы затем быстро окисляется. Например, в случае брома,



Сложение этих двух реакций даёт суммарное уравнение из пункта 7.4. Это кинетический механизм, согласующийся с данными; одни лишь данные о скорости не позволяют однозначно установить его микроскопические элементарные стадии.

7.8 — Периодат, образование и расходование иода

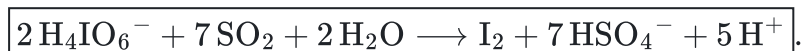
Дополнительные частицы:

Частица	SMILES
Тетрагидроортопериодат-ион, H_4IO_6^-	[O-][I+](O)(O)(O)(O)[O-]
Иод, I_2	I I
Иодид-ион, I^-	[I-]
Триiodид-ион, I_3^-	I[I-]I

Запись SMILES периодата представляет собой структуру с разделёнными зарядами; иод окружён шестью атомами кислорода, расположенными приблизительно октаэдрически. Трийодид имеет линейное строение и трёхцентровую четырёхэлектронную связь, которую запись SMILES с одинарными связями описывает не полностью.

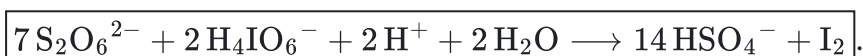
Увеличение оптической плотности при 465 нм.

Медленная реакция из пункта 7.7 обеспечивает образование диоксида серы. Периодат быстро окисляет этот диоксид серы, восстанавливаясь до иода:



Стехиометрия следует из электронного баланса: степень окисления каждого из двух атомов иода понижается от +7 до 0, при этом принимается четырнадцать электронов; каждая из семи молекул диоксида серы отдаёт два электрона.

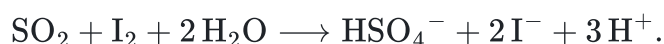
Прибавляя уравнение медленного разложения дитионата, умноженное на семь, получаем



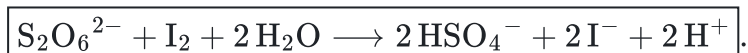
Таким образом, **семь дитионат-ионов образуют одну молекулу иода**, и оптическая плотность при 465 нм возрастает.

Уменьшение оптической плотности при 465 нм.

После полного расходования периодата вновь образующийся диоксид серы восстанавливает иод:

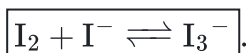


С учётом медленного разложения дитионата получаем

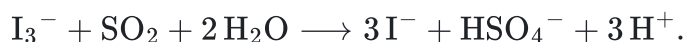


Теперь **один дитионат-ион расходует одну молекулу иода**.

По мере накопления иодида часть оставшегося иода образует трийодид:



Это объясняет временное появление сигнала при 350 нм. В конечном счёте трийодид также восстанавливается:



Время достижения максимальной оптической плотности иода.

Максимум достигается приблизительно в тот момент, когда весь периодат превращается в иод. Необходимое количество разложившегося дитионата на единицу объёма равно

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] = \frac{7}{2} [\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = \frac{7}{2} (5.3 \times 10^{-4}) = 1.855 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Это составляет лишь

$$\frac{1.855 \times 10^{-3}}{0.0519} \times 100\% = 3.57\%$$

от исходного количества дитионата, поэтому допустимо считать скорость приблизительно постоянной:

$$v \simeq (2.56 \times 10^{-5})(0.728)(0.0519) = 9.67 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Следовательно,

$$t_{\max} \simeq \frac{1.855 \times 10^{-3}}{9.67 \times 10^{-7}} = \boxed{1.9 \times 10^3 \text{ s} \approx 32 \text{ min}}.$$

Учёт расходования дитионата при постоянной кислотности даёт небольшое уточнение:

$$t_{\max} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{(7/2)[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0}\right)}{k[\text{H}^+]} \approx 1.95 \times 10^3 \text{ s}.$$

Обе оценки согласуются с графиком.

Ожидаемая высота максимума позволяет независимо проверить стехиометрию. Пренебрегая небольшим количеством трииодида вблизи максимума концентрации иода, получаем

$$[\text{I}_2]_{\max} \simeq \frac{5.3 \times 10^{-4}}{2} = 2.65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Тогда по закону Бугера–Ламберта–Бера

$$A_{465, \max} = \varepsilon l [\text{I}_2]_{\max} = (715)(0.874)(2.65 \times 10^{-4}) \approx 0.166,$$

что соответствует максимуму на графике.

Кажущаяся большой оптическая плотность трииодида не означает столь же большой концентрации: её максимум $A_{350} \approx 0.19$ соответствует всего лишь

$$[\text{I}_3^-]_{\max} \approx \frac{0.19}{11000(0.874)} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Отношение наклонов.

Обозначим через v приблизительно постоянную скорость разложения дитионата. Пренебрегая временным перераспределением иода в трииодид, получаем

$$\left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{increase}} = \frac{v}{7}, \quad \left(\frac{d[\text{I}_2]}{dt}\right)_{\text{decrease}} = -v.$$

Поскольку $A_{465} = \varepsilon l [\text{I}_2]$, то же отношение справедливо для наклонов кривой оптической плотности:

$$\boxed{\frac{m_{\text{increase}}}{m_{\text{decrease}}} \approx -\frac{1}{7}}.$$

Таким образом, ожидается, что наклон убывающего участка будет приблизительно **в семь раз больше по модулю**. Образование трииодида и небольшое снижение концентрации дитионата вызывают отклонения от этой простой оценки.

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

Задача 8: Фотохимия растворов хлорида церия(III)

Госпожа Z была способной студенткой, исследовательский проект которой заключался в количественном изучении комплексообразования всех ионов лантаноидов(III) с недавно разработанными комплексообразующими лигандами. Однажды она наблюдала с помощью спектрофотометра за поглощением в УФ- и видимой областях спектра раствора Ce(III) с лигандом, обладающим особенно слабой комплексообразующей способностью. Она заметила, что к концу 12-часового эксперимента в закрытой кювете образовались небольшие пузырьки. Вскоре она поняла, что для образования пузырьков присутствие лиганда не обязательно, и продолжила эксперименты с подкисленным раствором CeCl_3 . Пузырьки никогда не образовывались, если она просто оставляла раствор в спектрофотометре, не включая прибор. Затем госпожа Z использовала небольшую кварцевую колбу, в которую погрузила хлорид-селективный электрод и из которой могла регулярно отбирать пробы для спектрофотометрических измерений. Она откалибровала хлорид-селективный электрод с помощью двух различных растворов NaCl и получила следующие результаты:

$c_{\text{NaCl}} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	$E \text{ (mV)}$
0.1000	26.9
1.000	-32.2

8.1 Приведите формулу для расчёта концентрации хлорид-ионов в неизвестной пробе по показанию потенциала электрода (E).

Госпожа Z также определила молярный коэффициент поглощения для Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) при 295 нм и, на всякий случай, также для Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

8.2 Приведите формулу для расчёта концентрации Ce^{3+} по значению оптической плотности при 295 нм (A), измеренной в растворе, содержащем CeCl_3 (длина оптического пути в кювете: 1.000 см).

Госпожа Z приготовила раствор, содержащий $0.0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ и $0.1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, и начала эксперимент, включив кварцевую лампу. HCl не поглощает свет при 295 нм.

8.3 Какими должны были быть начальные показания оптической плотности ($A_{295 \text{ nm}}$) и потенциала (E)?

Перед количественным экспериментом госпожа Z пропускала образующийся газ через тщательно нейтрализованный раствор метилового оранжевого (кисотно-основного и окислительно-восстановительного индикатора). Хотя она видела пузырьки, проходящие через раствор, его окраска не изменялась и не бледнела даже через сутки.

8.4 Приведите формулы двух газов, состоящих из элементов, присутствующих в облучаемой пробе, присутствие которых исключается результатами этого эксперимента.

В ходе количественного эксперимента она регулярно записывала значения оптической плотности и потенциала. Погрешность спектрофотометрических измерений составляет ± 0.002 , а точность измерений потенциала — $\pm 0.3 \text{ mV}$.

время (мин)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (мВ)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

8.5 Оцените среднюю скорость изменения концентраций Ce^{3+} , Cl^- и H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt = d[\text{Cl}^-]/dt = d[\text{H}^+]/dt = ?$$

На следующий день госпожа Z использовала интенсивный монохроматический пучок света (254 нм) мощностью 0.0500 Вт. Она пропускала этот свет через кварцевый фотореактор длиной 5 см, заполненный тем же кислым раствором CeCl_3 , который использовала ранее. Она измерила молярный коэффициент поглощения для Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) при 254 нм.

8.6 Какой процент света поглощается в этой экспериментальной установке?

Установка позволяла направлять газ сначала через осушительную трубку, удалявшую следы водяного пара, а затем в закрытую камеру объёмом 68 cm^3 . Камера была оснащена высокоточным манометром и устройством для поджигания. Сначала она заполнила камеру сухим аргоном до давления 102165 Па, а затем включила лампу. За 18.00 часов давление достигло 114075 Па. Температура установки составляла 22.0°C .

8.7 Оцените количество вещества газа, собранного в камере.

В этот момент госпожа Z выключила свет и нажала кнопку поджигания. Когда камера остыла до исходной температуры, конечное давление составило 104740 Па.

8.8 Предложите формулу (формулы) образовавшегося и собранного газа (газов) и приведите уравнение исходной химической реакции, протекающей при освещении, с расставленными коэффициентами.

8.9 Каким было бы конечное давление после поджигания, если бы до поджигания камеру заполняли в течение 24 часов?

8.10 Оцените квантовый выход образования продуктов в растворе Ce(III) .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 8.1** Для хлорид-иона, Cl^- ($[\text{Cl}^-]$):

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- 8.2** Для иона церия(III), Ce^{3+} ($[\text{Ce}^{3+}]$), в исходном растворе:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

- 8.3** $A_{295\text{ nm}} = 0.352$, $E = 19.2 \text{ mV}$.

- 8.4** Хлороводород, HCl ($[\text{H}]\text{Cl}$), и хлор, Cl_2 (ClCl).

- **8.5** Все три средние скорости неотличимы от нуля:

$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Здесь H^+ обозначает ион водорода, или протон ($[\text{H}^+]$).

- **8.6** $100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%.$

- **8.7** $n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}.$

- **8.8** Водород, H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$), и кислород, O_2 ($\text{O}=\text{O}$), в молярном соотношении 2 : 1. Вода (O) подвергается фотохимическому разложению:



при освещении, причём церий(III) выступает в качестве фотокатализатора.

- **8.9** $p_{\text{final}} = 104740 \text{ Pa}.$

- **8.10** При учёте обоих газообразных продуктов:

$$\Phi_{\text{gas}} = 0.048 \text{ молекулы на поглощённый фотон}.$$

Выходы отдельных продуктов равны

$$\Phi_{\text{H}_2} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = 0.016.$$

Решение

Записи SMILES задают химические частицы и порядок соединения атомов; они не отражают сольватацию в водном растворе или геометрию координационного окружения церия. Запись SMILES кислорода $\text{O}=\text{O}$ не кодирует триплетную спиновую мультиплетность его основного состояния.

8.1

Потенциал хлорид-селективного электрода логарифмически зависит от концентрации:

$$E = a + b \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Две калибровочные концентрации различаются в десять раз, что даёт

$$b = \frac{-32.2 - 26.9}{\log_{10}(1.000) - \log_{10}(0.1000)} = -59.1 \text{ mV}.$$

При $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ логарифм равен нулю, поэтому $a = -32.2 \text{ mV}$. Следовательно,

$$\frac{E}{\text{mV}} = -32.2 - 59.1 \log_{10} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right),$$

откуда

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-(E/\text{mV} + 32.2)/59.1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2

Закон Бугера — Ламберта — Бера имеет вид

$$A = \varepsilon \ell c.$$

Для раствора, в котором церий присутствует в виде церия(III),

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{(35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.000 \text{ cm})},$$

поэтому

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A}{35.2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Если бы также присутствовал церий(IV), Ce^{4+} ($[\text{Ce}^{4+}]$), необходимо было бы учесть и его вклад:

$$A = \ell (\varepsilon_3 [\text{Ce}^{3+}] + \varepsilon_4 [\text{Ce}^{4+}]).$$

8.3

Хлорид церия(III), CeCl_3 ($[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$), даёт три хлорид-иона на каждый ион церия. Растворённый хлороводород даёт один хлорид-ион на каждую формульную единицу. Таким образом,

$$[\text{Cl}^-]_0 = 3(0.0100) + 0.1050 = 0.1350 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Начальная оптическая плотность равна

$$A_0 = (35.2)(1.000)(0.0100) = \boxed{0.352}.$$

Начальный потенциал электрода равен

$$E_0 = -32.2 - 59.1 \log_{10}(0.1350) = 19.197 \dots \text{ mV},$$

или

$$\boxed{E_0 = 19.2 \text{ mV}.}$$

8.4

Два газа, присутствие которых исключается:

- **Хлороводород, HCl:** при растворении он подкислил бы тщательно нейтрализованный раствор индикатора и изменил бы окраску метилового оранжевого.
- **Хлор, Cl₂:** он обесцветил бы индикатор вследствие окисления; его реакция с водой также подкисляет раствор.

Отсутствие как изменения окраски, так и её ослабления исключает присутствие этих газов в количествах, обнаружимых в данном качественном эксперименте.

8.5

Постоянные значения оптической плотности и потенциала электрода согласуются со всеми показаниями в пределах указанных погрешностей. В частности, изменения между начальной и конечной точками составляют всего

$$\Delta A = 0.3499 - 0.3496 = 0.0003, \quad \Delta E = 19.2 - 19.0 = 0.2 \text{ mV}.$$

Ни одно из них не свидетельствует о направленном изменении концентрации.

Оптическая плотность также исключает обнаружимое суммарное превращение церия(III) в церий(IV). Пусть $c_T = c_3 + c_4$ — сохраняющаяся общая концентрация церия. Тогда

$$A = \ell [\varepsilon_3 c_T + (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) c_4].$$

Поскольку

$$\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 3967 - 35.2 = 3931.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

даже небольшое накопление церия(IV) привело бы к заметному увеличению оптической плотности. Измерения не показывают обнаружимого суммарного изменения распределения церия по степеням окисления.

Постоянный потенциал электрода аналогичным образом указывает на отсутствие обнаружимого изменения концентрации хлорид-ионов. При данной кислотности условие электронеutrальности даёт

$$[\text{H}^+] + 3[\text{Ce}^{3+}] + 4[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Cl}^-].$$

Следовательно, концентрация ионов водорода также остаётся постоянной в пределах разрешающей способности эксперимента:

$$\frac{d[\text{Ce}^{3+}]}{dt} \simeq \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \simeq \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \simeq 0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

8.6

При 254 нм оптическая плотность при прохождении света через фотореактор составляет

$$A_{254} = (2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(5 \text{ cm})(0.0100 \text{ mol dm}^{-3}) = 120.$$

Поскольку $A = -\log_{10}(I/I_0)$,

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-120}.$$

Следовательно, процент поглощённого света равен

$$100(1 - 10^{-120})\% \simeq 100\%.$$

Практически весь падающий свет поглощается.

8.7

Количество аргона, $\text{Ar} ([\text{Ar}])$, остаётся неизменным. Поэтому при постоянных объёме и температуре повышение давления обусловлено вновь собранным газом:

$$\Delta p = 114075 - 102165 = 11910 \text{ Pa}.$$

Используя

$$V = 68 \times 10^{-6} \text{ m}^3, \quad T = 22.0 + 273.15 = 295.15 \text{ K},$$

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

$$n_{\text{gas}} = \frac{\Delta p V}{RT} = \frac{(11910)(68 \times 10^{-6})}{(8.314)(295.15)} = 3.300 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

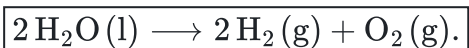
Таким образом, с учётом точности указанного объёма,

$$n_{\text{gas}} \simeq 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

8.8

При поджигании газовая смесь вступает в реакцию, о чём свидетельствует существенное падение давления. Водород горюч, а кислород служит окислителем, необходимым для горения в камере, первоначально заполненной аргоном. Присутствие обоих газов согласуется с неизменностью окраски метилового оранжевого.

Измерения в растворе не показывают обнаружимого суммарного расходования церия(III), хлорид-ионов или ионов водорода. Поэтому согласующийся с наблюдениями суммарный процесс — разложение воды под действием света:



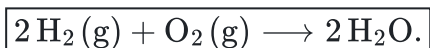
Церий(III) поглощает свет и в итоге регенерируется. Газы образуются в молярном соотношении

$$n_{\text{H}_2} : n_{\text{O}_2} = 2 : 1.$$

Следовательно, их количества вещества через 18 часов составляют

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} n_{\text{gas}} \simeq 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol},$$
$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} n_{\text{gas}} \simeq 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

При поджигании суммарная реакция протекает в обратном направлении:



После охлаждения образовавшаяся вода распределяется между жидкой и паровой фазами.

8.9

Парциальное давление аргона возвращается к исходному значению, когда температура камеры возвращается к исходной. Таким образом, после 18-часового эксперимента вклад водяного пара составляет

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 104740 - 102165 = 2575 \text{ Pa}.$$

При сгорании на каждые три молекулы собранного газа образуются две молекулы воды. Если бы вся эта вода оставалась газообразной, её вклад в давление составил бы

$$p_{\text{H}_2\text{O}, \text{ вся вода в виде пара}} = \frac{2}{3} (11910) = 7940 \text{ Pa}.$$

Наблюдаемый вклад существенно меньше, поэтому часть воды сконденсировалась. Следовательно, присутствует жидкая вода, а пар при конечной температуре является насыщенным.

Если собирать газы в течение 24 часов, при поджигании образуется больше воды. При той же конечной температуре дополнительная вода увеличивает количество жидкости, тогда как равновесное давление пара остаётся прежним. Следовательно,

$$p_{\text{final}, 24\text{h}} = 102165 + 2575 = 104740 \text{ Pa}.$$

8.10

Квантовый выход — это число образовавшихся молекул продукта на один поглощённый фотон. Согласно 8.6, практически все падающие фотоны поглощаются.

Энергия света, поступившая за 18.00 часов, равна

$$Q = Pt = (0.0500 \text{ J s}^{-1})(18.00 \times 3600 \text{ s}) = 3240 \text{ J}.$$

Используя $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ и $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, получаем энергию одного фотона с длиной волны 254 нм:

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{254 \times 10^{-9}} = 7.82 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Количество поглощённых фотонов, выраженное в молях, при $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ равно

$$n_\gamma = \frac{Q}{N_A E_\gamma} = 6.88 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Учитывая все вновь образовавшиеся молекулы газов, получаем

$$\Phi_{\text{gas}} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}}{n_\gamma} = \frac{3.300 \times 10^{-4}}{6.88 \times 10^{-3}} = \boxed{0.048}.$$

Это означает приблизительно **4.8 молекулы газа на 100 поглощённых фотонов**.

Для каждого продукта в отдельности

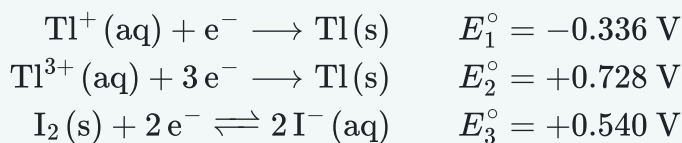
$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.032, \quad \Phi_{\text{O}_2} = \frac{1}{3} \Phi_{\text{gas}} = 0.016.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 9: Иодиды таллия

Таллий существует в двух различных степенях окисления: Tl^+ и Tl^{3+} . В водных растворах иодид-ионы могут соединяться с иодом с образованием трииодид-ионов (I_3^-).

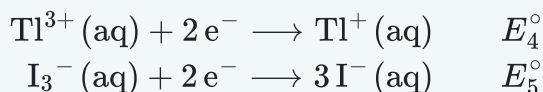
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых реакций, имеющих отношение к задаче:



Константа равновесия реакции $\text{I}_2 (\text{s}) + \text{I}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{I}_3^- (\text{aq})$: $K_1 = 0.459$.

Во всей задаче используйте $T = 25^\circ \text{C}$.

9.1 Рассчитайте окислительно-восстановительные потенциалы E_4° и E_5° для следующих реакций:



9.2 Напишите эмпирические формулы всех теоретически возможных нейтральных соединений, содержащих один ион таллия и любое число иодид- и/или трииодид-ионов в качестве анионов.

Одна из эмпирических формул может соответствовать двум различным соединениям. Какая? На основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов определите, какой из двух упомянутых выше изомеров устойчив в стандартных условиях. Напишите уравнение химической реакции изомеризации другого изомера иодида таллия.

Комплексообразование может сместить это равновесие. Общая константа образования комплекса для реакции $\text{Tl}^{3+} + 4 \text{I}^- \longrightarrow \text{TlI}_4^-$ равна $\beta_4 = 10^{35.7}$

9.3 Напишите уравнение реакции, протекающей при обработке раствора более устойчивого изомера иодида таллия избытком KI. Рассчитайте константу равновесия K_2 этой реакции.

При обработке раствора более устойчивого изомера сильным основанием наблюдается выпадение чёрного осадка. После удаления воды из осадка оставшееся вещество содержит 89.5% таллия по массе.

9.4 Какова эмпирическая формула этого соединения? Приведите расчёты. Напишите уравнение его образования с расставленными коэффициентами.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

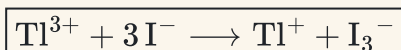
• 9.1

$$E_4^\circ = +1.260 \text{ V}, \quad E_5^\circ = +0.550 \text{ V}.$$

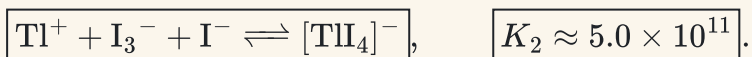
• 9.2 Возможные эмпирические формулы:



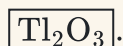
Существует шесть вариантов ионного состава, поскольку TlI_3 может быть иодидом таллия(III) или трийодидом таллия(I). **Устойчивым изомером является трийодид таллия(I)**, формальная ионная запись SMILES которого — $[\text{Tl}^+].[I^-].[I^-].[I^-]$.



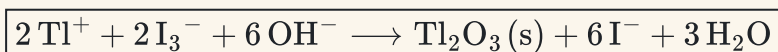
• 9.3 Образуется тетраиодоталлат(III), $[\text{TlI}_4]^-$, SMILES $[\text{Tl}^-](\text{I})(\text{I})(\text{I})\text{I}$:



• 9.4 Высушенный осадок представляет собой **оксид таллия(III)**:



Формальная ионная запись SMILES его формульной единицы — $[\text{Tl}^{+3}].[Tl^{+3}].[O^{2-}].[O^{2-}].[O^{2-}]$.



Решение

Используем

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}.$$

Ниже рассматриваются ион таллия(I) [Tl⁺], ион таллия(III) [Tl³⁺], иодид-ион [I⁻], иод I₂ и трииодид-ион I₃⁻. Трииодид-ион имеет линейное строение; запись SMILES не полностью описывает его трёхцентровую четырёхэлектронную связь.

Для ионных твёрдых веществ записи SMILES с разделением точками задают формальные ионные формульные единицы, а не отдельные молекулы или кристаллические решётки.

9.1 — Стандартные потенциалы восстановления

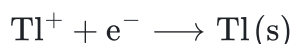
Потенциалы необходимо комбинировать через энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ.$$

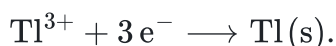
Сложение



и



даёт



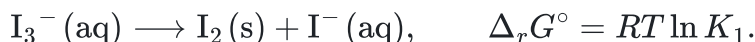
Следовательно,

$$-3FE_2^\circ = -2FE_4^\circ - FE_1^\circ,$$

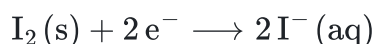
откуда

$$E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = \frac{3(0.728) - (-0.336)}{2} = \boxed{1.260 \text{ V}}.$$

Для расчёта второго потенциала обратим реакцию образования трииодид-иона:



Складывая её с



получаем требуемую полуреакцию:



Следовательно,

$$-2FE_5^\circ = RT \ln K_1 - 2FE_3^\circ,$$

и

$$\begin{aligned} E_5^\circ &= E_3^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_1 \\ &= 0.540 - \frac{(8.31446)(298.15)}{2(96485.3)} \ln(0.459) \\ &= 0.550003 \text{ V}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{E_5^\circ = +0.550 \text{ V}}.$$

9.2 — Возможные соединения и устойчивый изомер

Оба допустимых аниона, I^- и I_3^- , имеют заряд -1 . Поэтому в нейтральном соединении на один ион Tl^+ должен приходиться один анион, а на один ион Tl^{3+} — три аниона.

Если m — число иодид-ионов, а n — число трииодид-ионов на один ион таллия, то условие электронейтральности имеет вид

$$m + n = z,$$

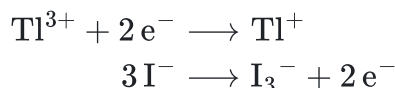
где $z = 1$ или 3 . Общее число атомов иода равно $m + 3n$.

Отсюда получаем все допустимые сочетания:

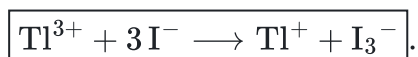
Эмпирическая формула	Ионный состав формульной единицы	Название и формальная запись SMILES формульной единицы
TlI	Tl^+, I^-	Иодид таллия(I) — $[Tl+] \cdot [I-]$
TlI_3	Tl^+, I_3^-	Трииодид таллия(I) — $[Tl+] \cdot I[I-]I$
TlI_3	$Tl^{3+}, 3I^-$	Иодид таллия(III) — $[Tl+3] \cdot [I-] \cdot [I-] \cdot [I-]$
TlI_5	$Tl^{3+}, 2I^-, I_3^-$	Диодид-трииодид таллия(III) — $[Tl+3] \cdot [I-] \cdot [I-] \cdot I[I-]I$
TlI_7	$Tl^{3+}, I^-, 2I_3^-$	Иодид-бис(трииодид) таллия(III) — $[Tl+3] \cdot [I-] \cdot I[I-]I \cdot I[I-]I$
TlI_9	$Tl^{3+}, 3I_3^-$	Трис(трииодид) таллия(III) — $[Tl+3] \cdot I[I-]I \cdot I[I-]I \cdot I[I-]I$

Таким образом, повторяющаяся эмпирическая формула — TlI_3 .

Чтобы определить более устойчивый изомер, объединим восстановление таллия(III) с окислением иодид-иона:



Суммарная реакция:



Стандартная ЭДС соответствующего гальванического элемента равна

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_4^{\circ} - E_5^{\circ} = 1.260 - 0.550 = +0.710 \text{ V},$$

и, следовательно,

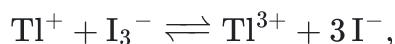
$$\Delta_r G^{\circ} = -2FE_{\text{cell}}^{\circ} \approx -137 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Отрицательное изменение энергии Гиббса показывает, что при требуемом сравнении в стандартных состояниях **трииодид таллия(I) термодинамически предпочтителен**. В результате изомеризации иодид таллия(III) превращается в трииодид таллия(I).

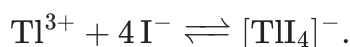
9.3 — Реакция с избытком иодид-ионов

Иодид калия, KI , имеет запись SMILES формульной единицы $[K+] \cdot [I-]$; его ион калия $[K+]$ не участвует в реакции.

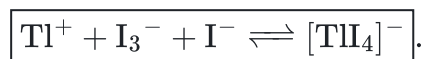
Комплексообразование стабилизирует таллий(III). Сложим предыдущую окислительно-восстановительную реакцию, взятую в обратном направлении,



с реакцией



Сокращая Tl^{3+} и три иодид-иона, получаем



Продукт — тетраиодоталлат(III), $[\text{TlI}_4]^-$ (I) (I) (I) I, с тетраэдрической координацией. В этом ковалентном представлении SMILES центральный атом имеет формальный заряд -1 ; **степень окисления таллия остаётся равной $+3$** . Запись SMILES не задаёт тетраэдрические валентные углы.

Обозначим через K_{iso} константу равновесия прямой реакции изомеризации из пункта 9.2. Тогда

$$\ln K_{\text{iso}} = \frac{2F(E_4^\circ - E_5^\circ)}{RT},$$

или при 298.15 K

$$\log_{10} K_{\text{iso}} = \frac{2(E_4^\circ - E_5^\circ)}{0.059159 \text{ V}} \approx 24.003.$$

Поскольку реакция комплексообразования складывается с **обратной** реакцией изомеризации,

$$K_2 = \frac{\beta_4}{K_{\text{iso}}}.$$

Таким образом,

$$\log_{10} K_2 = 35.7 - 24.003 = 11.697,$$

$$\boxed{K_2} = \boxed{4.98 \times 10^{11} \approx 5.0 \times 10^{11}}.$$

Эта безразмерная термодинамическая константа равновесия очень велика, что объясняет образование комплекса таллия(III) при избытке иодид-ионов.

9.4 — Определение состава и образование чёрного осадка

Выпадение осадка в сильнощелочном растворе с последующим удалением воды позволяет предположить образование оксида металла. Рассмотрим 100.0 g высушенного оксида:

$$m(\text{Tl}) = 89.5 \text{ g}, \quad m(\text{O}) = 10.5 \text{ g}.$$

Используя $M(\text{Tl}) = 204.38 \text{ g mol}^{-1}$ и $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

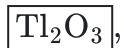
$$n(\text{Tl}) = \frac{89.5}{204.38} = 0.4379 \text{ mol},$$

$$n(\text{O}) = \frac{10.5}{16.00} = 0.6563 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n(\text{Tl}) : n(\text{O}) = 1 : 1.499 \approx 2 : 3.$$

Эмпирическая формула:



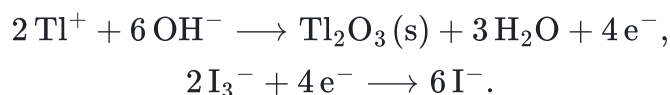
оксид таллия(III). Его формальное ионное представление содержит ионы таллия(III) и оксид-ионы; запись SMILES последних — [O-2].

Рассчитанная массовая доля таллия подтверждает установленный состав:

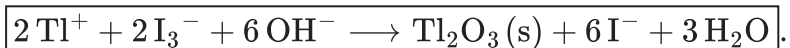
$$w(\text{Tl}) = \frac{2(204.38)}{2(204.38) + 3(16.00)} = 0.894912 = \boxed{89.49\%},$$

что согласуется с указанным значением 89.5%.

При образовании этого оксида таллий(I) окисляется до таллия(III), а трийодид-ион восстанавливается до йодид-иона. В щелочном растворе уравнения полуреакций с расставленными коэффициентами имеют вид



Здесь гидроксид-ион имеет запись SMILES [OH-], а вода — O. Сложение полуреакций даёт



Это уравнение описывает образование сухого оксида; вода, связанная с первоначально гидратированным осадком, удаляется при высушивании.

Решение проверено по официальному решению.