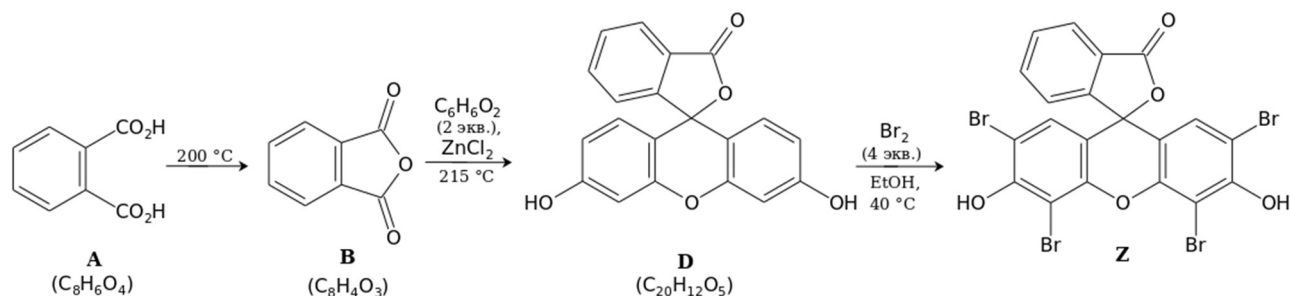


Блок 2

1.



Соединение $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ – резорцин, или 1,3-дигидроксибензол. Только при использовании резорцина возможно образование ксантеновой структуры с расположением гидроксильных групп, соответствующим молекуле **Z**.

Чтобы уменьшить расход брома, нужно добавить в реакционную смесь окислитель, способный превратить выделяющийся в реакции бромоводород обратно в бром. В качестве такого окислителя может быть использован, например, хлорат калия KClO_3 . Получающийся в результате реакции

бром вновь вступает в реакцию бромирования **D**, а образующийся бромоводород снова окисляется в бром, и т. д.

Система оценивания

| | | |
|----|---|-----|
| 1. | Структурная формула вещества А. | 1.5 |
| 2. | Структурная формула вещества В. | 1.5 |
| 3. | Структурная формула вещества D (любой таутомер). | 1.5 |
| 4. | Структурная формула вещества $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. | 1.5 |
| 5. | Вещество, уменьшающее расход брома в реакции. Пояснения или уравнение/схема реакции окисления бромоводорода в бром. Кроме KClO_3 засчитываются и другие подходящие окислители. | 2 |

2. Соединение **Z** – эозин – относится к группе адсорбционных индикаторов кислотного типа. Общепринятый механизм действия подобных индикаторов заключается в следующем.

В процессе аргентометрического титрования, например, галогенид-ионов, образуется осадок $\text{Ag}\Gamma$. До точки эквивалентности в растворе присутствует избыток неоттитрованного титруемого вещества – галогенид-ионы. Эти ионы адсорбируются на поверхности осадка AgCl , так как осадки в первую очередь адсорбируют из раствора те ионы, которые входят в их состав (правило Панета – Фаянса – Гана). Поверхность осадка $\text{Ag}\Gamma$ вследствие адсорбции хлорид-ионов оказывается отрицательно заряженной. Отрицательный заряд препятствует адсорбции на поверхности осадка также отрицательно заряженных анионов индикатора Ind^- , которые присутствуют в растворе в результате диссоциации в водном растворе слабой кислоты HInd . В диффузном слое около отрицательно заряженной поверхности осадка находятся катионы, присутствующие в растворе. При этом раствор имеет цвет индикатора.

После достижения точки эквивалентности, когда практически все галогенид-ионы оттитрованы и перешли в осадок, дальнейшее прибавление титранта – раствора AgNO_3 – приводит к появлению в растворе избыточных катионов серебра Ag^+ . Из всех ионов, имеющих в растворе, эти катионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в

первую очередь (правило Панета – Фаянса – Гана). Адсорбция катионов серебра на поверхности осадка $Ag\Gamma$ приводит к появлению положительного заряда на поверхности осадка, вследствие чего на ней адсорбируются уже отрицательно заряженные анионы индикатора Ind^- . При адсорбции на поверхности осадка анионы индикатора образуют с катионами серебра окрашенный адсорбционный комплекс. Таким образом, после точки эквивалентности происходит изменение цвета осадка $Ag\Gamma$. Предполагается, что изменение окраски аниона индикатора при его адсорбции на поверхности осадка хлорида серебра обусловлено деформацией электронной структуры индикатора вследствие сильного поляризующего действия катионов серебра при образовании адсорбционного комплекса с индикатором.

Оптимальный интервал pH раствора при использовании эозина в качестве адсорбционного индикатора составляет от 2.5 до 10.3. Нижняя граница обусловлена присутствием в растворе анионной формы эозина, содержащей ионизированный фенольный гидроксил. Исходя из значений pK_a , достаточное количество моноаниона эозина будет находиться в растворе при pH 2.5–3. Верхняя граница обусловлена тем, что в щелочных растворах при $pH > 10.3$ происходит образование темного оксида серебра Ag_2O .

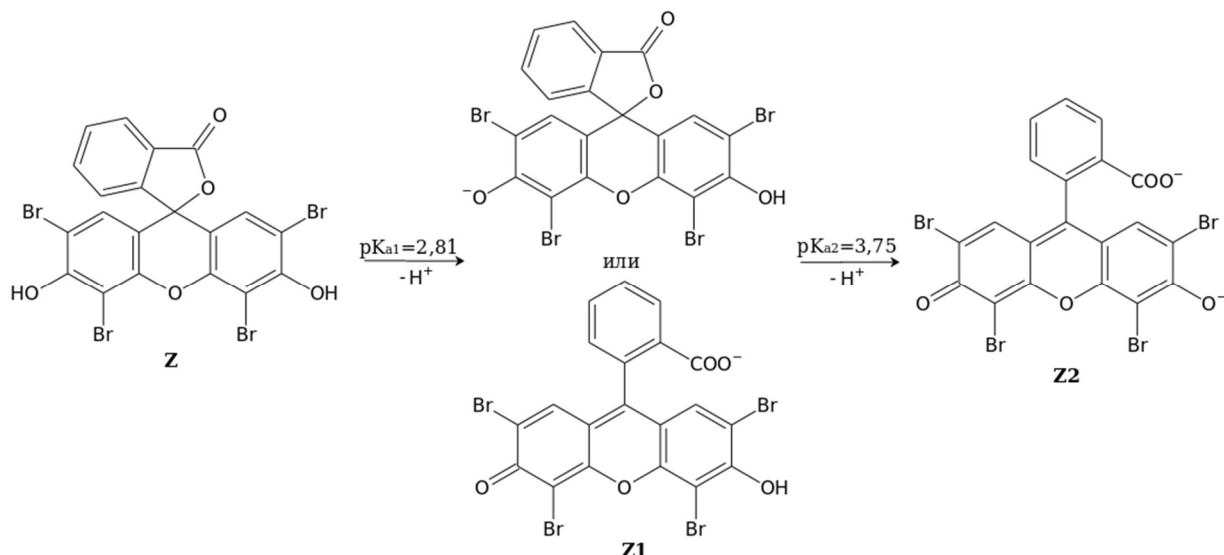
Действие индикаторов в методе Фаянса связано с их адсорбцией в качестве противоионов на заряженной поверхности осадка. Очевидно, что индикатор не должен выступать в качестве потенциалопределяющих ионов, так как при этом они будут адсорбироваться на поверхности осадка раньше определяемых ионов и раствор окажется недотитрованным.

Адсорбционная способность анионов при $pH = 7$ на поверхности осадка галогенида серебра при аргентометрическом титровании уменьшается в следующем порядке: I^- , $CN^- > SCN^- > Br^- >$ анион эозина $> Cl^-$, анион дихлорфлуоресцеина $> CH_3COO^- >$ анион флуоресцеина $> NO_3^-$, ClO_4^- . Каждый предшествующий анион этого ряда адсорбируется на поверхности осадка галогенида серебра раньше последующего аниона. Из рассмотрения этого ряда следует, что анион эозина адсорбируется лучше хлорид-ионов. Данный индикатор нельзя применять для обнаружения конечной точки титрования хлоридов, так как он будет адсорбироваться на осадке $AgCl$ до достижения точки эквивалентности.

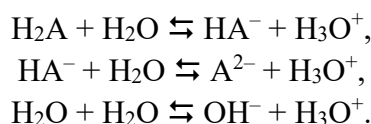
Система оценивания

| | | |
|----|---|-----|
| 1. | Группа, к которой относится индикатор. | 0.5 |
| 2. | Механизм действия адсорбционных индикаторов. | 2 |
| 3. | Рабочий диапазон pH применения индикатора. | 0.5 |
| 4. | Обоснование нижней (2.5 балла) и верхней (1.5 балла) границ рабочего диапазона pH. | 4 |
| 5. | Объяснение причин, по которым аргентометрически не могут быть определены хлорид-ионы. | 3 |

3.



В водном растворе двухпротонной кислоты H_2A устанавливаются следующие протолитические равновесия



Ионы H_3O^+ образуются на каждой стадии, вклад которых необходимо учесть при вычислении pH растворов многопротонных слабых кислот. Для большинства многопротонных кислот различие между ступенчатыми константами кислотности велико и основной вклад в кислотность раствора вносят ионы гидроксония, образующиеся на первой стадии протолитического равновесия многопротонной кислоты, и последующими степенями можно пренебречь. Такое допущение оправдано практически во всех случаях, когда $k_{a1}/k_{a2} > 10^2$. В рассматриваемом случае, эозин имеет близкие значения констант ионизации, следовательно, второй ступенью ионизации пренебрегать нельзя. Для нахождения концентрации ионов водорода необходимо решить систему, состоящую из четырех уравнений – уравнения электронейтральности, уравнения материального баланса, а также выражения для констант кислотной ионизации по 1-ой и 2-ой ступеням. Преобразовав систему уравнений, получают уравнение третьей степени относительного концентрации ионов гидроксония:

$$[H_3O^+]^3 + k_{a1} \cdot [H_3O^+]^2 + (k_{a2} - C) \cdot k_{a1} \cdot [H_3O^+] - 2 \cdot C \cdot k_{a1} \cdot k_{a2} = 0$$

Решение этого уравнения затруднительно, однако с помощью простых допущений можно упростить расчеты.

Рассчитаем концентрацию ионов гидроксония, которые образуются по 1-ой ступени:

$$[H_3O^+]_1 = [H_3O^+]_{H_2A(1)} + [H_3O^+]_{H_2O} = [HA^-]' + [OH^-].$$

Выражаем $[HA^-]'$ и $[OH^-]$ из соответствующих констант

$$k_{a1} = \frac{[H_3O^+]_1 \cdot [HA^-]'}{[H_2A]} = \frac{[H_3O^+]_1 \cdot [HA^-]'}{C - [H_3O^+]_1}; \quad [HA^-]' = k_{a1} \cdot \frac{C - [H_3O^+]_1}{[H^+]_1};$$

$$k_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]; \quad [OH^-] = \frac{k_w}{[H_3O^+]}$$

и подставляем в формулу для $[H_3O^+]_1$. Получаем

$$[H_3O^+]_1 = k_{a1} \cdot \frac{C - [H_3O^+]_1}{[H_3O^+]_1} + \frac{k_w}{[H_3O^+]_1} = \frac{k_{a1}(C - [H_3O^+]_1) + k_w}{[H_3O^+]_1}.$$

Преобразовывая, получаем уравнение второй степени относительно концентрации ионов гидроксония:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1^2 + k_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]_1 - (k_{a1}C + k_w) = 0,$$

решая которое вычисляем концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{-k_{a1} + \sqrt{k_{a1}^2 + 4(k_{a1}C + k_w)}}{2} = 1.997 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

При этом $[\text{HA}^-]' = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 1.997 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{A}] = C - [\text{HA}^-]' = 3 \cdot 10^{-9}$ моль/л; $C = m(\text{H}_2\text{A}) / (V \cdot M(\text{H}_2\text{A})) = 1.3 \cdot 10^{-3} / (1 \cdot 648) = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Концентрация ионов гидроксония, которые образуются по 2-ой ступени, может быть рассчитана по уравнению:

$$[\text{H}^+]_2 = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{A}(2)} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Выражаем $[\text{A}^{2-}]$ и $[\text{OH}^-]$ из соответствующих констант:

$$[\text{A}^{2-}] = k_{a2} \cdot \frac{[\text{HA}^-]' - [\text{H}_3\text{O}^+]_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]_2},$$

подставляем в формулу для $[\text{H}_3\text{O}^+]_2$ и преобразовываем в уравнение второй степени относительно концентрации ионов гидроксония, решая которую получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \frac{-k_{a2} + \sqrt{k_{a2}^2 + 4(k_{a2}[\text{HA}^-]' + k_w)}}{2} = 1.976 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Концентрации других частиц будут равны: $[\text{A}^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 1.976 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[\text{HA}^-] = [\text{HA}^-]' - [\text{A}^{2-}] = 2.1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

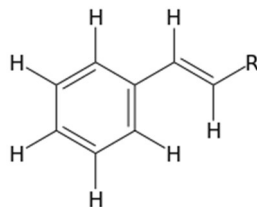
Проверка по уравнению материального баланса: $C(\text{H}_2\text{A}) = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Итак, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 3.973 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\text{pH} = -\lg(3.973 \cdot 10^{-6}) = 5.40$.

Система оценивания

| | | |
|----|--|----|
| 1. | Структурная формула депротонированной формы Z1 . <i>Примечание. Точная структура депротонированной формы Z1 неизвестна, принимаются оба варианта.</i> | 1 |
| 2. | Структурная формула депротонированной формы Z2 . | 2 |
| 3. | Расчет pH раствора. | 15 |

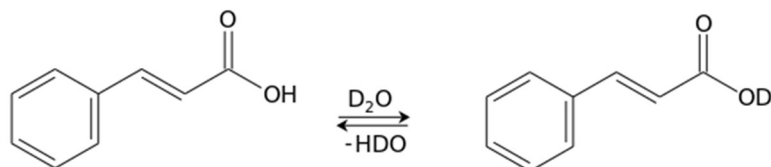
4. Спектр ЯМР соединения **Q** содержит 5 сигналов, явно относящихся к протонам бензольного кольца, что говорит о том, что фенильный фрагмент стирола в превращении не участвовал. Следующие два сигнала относятся к единой спиновой системе, так как имеют одинаковые величины констант спин-спинового взаимодействия. Это говорит о том, что в молекуле они находятся недалеко друг от друга. Поскольку в молекуле стирола была двойная связь, протоны которой также образуют спиновую систему, можно утверждать, что двойная связь в продукте **Q** также присутствует. Величина этой константы (16 Гц) указывает на *транс*-расположение атомов водорода. Однако, вид мультиплетов (дублеты) и отсутствие сигнала третьего протона той же спиновой системы означает, что водород в бета-положении стирола заместился в ходе реакции.



Поскольку в молекуле **Q** нет брома, вступивший на место атома водорода остаток **R** должен содержать углерод. (Кроме него можно предположить ещё кислород из воды, но тогда молекула содержала бы фрагмент винилового спирта и в значительной степени таутомеризовалась в альдегид, что отразилось бы на ЯМР спектре). Таким образом, первоначально $R = CBr_3$, а в конечном продукте — результат преобразования этого фрагмента, содержащий два атома кислорода. Подходит только результат гидролиза — карбоновая кислота.



Подтверждает это предположение указанный в условии факт исчезновения сигнала одного из протонов в спектре ЯМР при записи его в тяжелой воде. Водород в карбоновых кислотах обладает значительными кислотными свойствами по сравнению с другими атомами водорода в этой молекуле и может обмениваться на дейтерий, который в 1H ЯМР спектрах не проявляется.



Поскольку видимый свет может вызывать гомолитический разрыв связи $C-Br$ в тетрабромуглероде, побочным продуктом, содержащим 4 атома брома, в этой реакции может быть продукт радикального присоединения по двойной связи:



Система оценивания

| | | |
|----|--|-----------|
| 1. | Структурная формула Q , обоснование выбора на основании анализа спектра ЯМР, в том числе: | 12 |
| | А) верное отнесение сигналов ЯМР 5 ароматических протонов и двух винильных, понимание того, что в реакции произошло исчезновение сигнала одного из бета-винильных атомов водорода; | 5 |
| | Б) <i>транс</i> -конфигурация двойной связи на основании величины КССВ; | 1,5 |
| | В) карбоновая кислота как продукт гидролиза/сольволиза трибромметильной группы, схема реакции с участием растворителя или явное указание на это без схемы; | 4 |
| | Г) Объяснение исчезновения сигнала карбоксильного протона в D_2O . | 1,5 |

| | | |
|----|--|-----|
| 2. | Структурная формула побочного продукта C ₉ H ₈ Br ₄ . | 2* |
| | * Или, при её отсутствии, структура с обратным расположением Br и CBr ₃ при двойной связи, (1-бромметил-2,2,2-трибром)этилбензол. | 1,5 |

5. Для определения порядка реакции n в первую очередь необходимо установить вид концентрационной зависимости красителя от времени проведения измерений. Концентрация эозина линейно связана с оптической плотностью раствора A : $A = \alpha \cdot C$, где α – коэффициент пропорциональности. В свою очередь, оптическую плотность раствора можно рассчитать через величину светопропускания раствора T : $A = \lg(I_0/I) = -\lg T$, где I – светопропускание раствора, I_0 – светопропускание растворителя, принимаемое за 100 %. Значит, $C = \lg(I_0/I)/\alpha = \alpha' \lg(I_0/I)$. Преобразуем исходные данные:

| | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| C/α' | 1.00 | 0.84 | 0.70 | 0.58 | 0.49 | 0.41 |
| τ , мин | 0 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 |

Нетрудно заметить, что скорость изменения концентрации красителя уменьшается со временем. Данный факт свидетельствует о порядке реакции, отличном от 0. Проверим гипотезу о порядке реакции, равном 1. Если данная гипотеза верна, то зависимость $\ln(C/\alpha')$ – τ должна быть линейной. Преобразуем данные для анализа:

| | | | | | | |
|------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\ln(C/\alpha')$ | 0 | -0.174 | -0.357 | -0.545 | -0.713 | -0.892 |
| τ , мин | 0 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 |

Оценка углового коэффициента в каждой точке показывает, что он меняется довольно незначительно, от $8.4 \cdot 10^{-4}$ до $9.4 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹. Полученный результат позволяет сделать вывод, что порядок реакции разложения красителя равен 1. Для реакции первого порядка константа реакции k определяется как угловой коэффициент зависимости $\ln C = f(\tau)$: $k = d(\ln C)/d\tau = d(\ln(C/\alpha'))/d\tau$. Усредненное значение углового коэффициента в каждой точке составляет $8.9 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

Система оценивания

| | | |
|----|--|----------|
| 1. | Определение порядка реакции, в том числе: | 6 |
| | А) проверка порядков реакции $n \neq 1$; | 3 |
| | Б) проверка порядка реакции $n = 1$. | 3 |
| | <i>Примечание. При определении порядка реакции могут быть использованы и другие способы решения (например, через концентрационную зависимость скорости реакции). Распределение баллов за вопрос может меняться в зависимости от предложенного способа решения участника.</i> | |
| 2. | Расчет константы скорости реакции разложения, в том числе: | 4 |
| | А) приведение данных к линейным координатам $\ln(C/\alpha') - \tau$; | 2 |
| | Б) расчет углового коэффициента указанной зависимости и определение k . | 2 |

6. Уравнение изотермы Ленгмюра имеет следующий вид:

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{KC + 1},$$

где a_{∞} – емкость адсорбционного слоя, K – константа равновесия реакции адсорбции.

Для дальнейшего решения задачи преобразуем уравнение Ленгмюра к линейной форме:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{Ka_{\infty}} + \frac{C}{a_{\infty}}.$$

Очевидно, что емкость адсорбционного слоя можно определить как обратный угловой коэффициент зависимости $C/a - C$. Величину константы равновесия реакции адсорбции можно рассчитать из отношения углового коэффициента указанной зависимости к ее свободному члену. Преобразуем данные задачи:

| Температура 25 °С | | Температура 35 °С | |
|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| C/a , г/л | C , ммоль/л | C/a , г/л | C , ммоль/л |
| 625 | 1 | 952 | 2 |
| 1071 | 3 | 1379 | 4 |
| 1515 | 5 | 1818 | 6 |
| 1944 | 7 | 2222 | 8 |
| 2368 | 9 | 2703 | 10 |
| 2821 | 11 | 3158 | 12 |

Получим, что при 25 °С справедливо уравнение вида $C/a = 413 + 218570C$, а при 35 °С уравнение $C/a = 498 + 220080C$. Очевидно, что емкость адсорбционного слоя зависит только от природы адсорбента и не зависит от температуры. Значит, для определения a_{∞} целесообразно усреднить значение углового коэффициента. Таким образом, $a_{\infty} = 4.6 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Значит, величина K при 25 °С равна 531, а при 35 °С – 440.

Для определения термодинамических функций реакции адсорбции воспользуемся уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}\right),$$

где ΔS^0 и ΔH^0 – изменения энтропии и энтальпии реакции.

В результате решения системы уравнений получим, что $\Delta S^0 = 4.2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и $\Delta H^0 = -14.3$ кДж·моль⁻¹.

Система оценивания

| | | |
|----|---|----------|
| 1. | Определение емкости адсорбционного слоя, в том числе: | 9 |
| | А) линеаризация представленных данных; | 5 |
| | Б) определение углового коэффициента; | 3 |
| | В) расчет a_{∞} . | 1 |
| 2. | Расчет значений стандартных изменений энтропии и энтальпии для реакции адсорбции, в том числе: | 6 |
| | А) определение величин констант равновесия при указанных температурах; | 3 |
| | Б) запись уравнения изобары Вант-Гоффа; | 1 |
| | В) определение изменений энтальпии и энтропии для реакции адсорбции. | 2 |