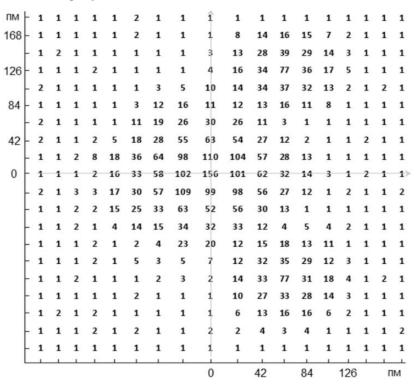
Задача 9-2

Соединение А бесцветное, резко пахнущее, стабильное при н.у., хорошо растворимое в воде с образованием кислого раствора. Для установления строения кристаллы этого соединения изучили помощью рентгеноструктурного анализа при 143 К. На первом этапе анализа кристаллографы установили, что А имеет ромбическую элементарную ячейку с параметрами a = 669, b = 649, c = 699 пм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, Z = 4, однако, ввиду неустойчивости кристаллов точное значение их плотности измерить не удалось, но было установлено, что она не больше 2.2 кг/л. На втором этапе, собрав необходимое количество рентгеновских данных, кристаллографы попытались расшифровать структуру соединения А, впрочем, удалось им построить лишь карту распределения электронной плотности, которая показана на рисунке:



По взаимно перпендикулярным осям отложены расстояния в пм (10⁻¹² м). Атомы располагаются в плоскости рисунка. Числа, указанные на этом рисунке, характеризуют значение электронной плотности вокруг атомов соединения **A** (как функцию координат). Максимумы электронной плотности совпадают с расположением атомов. Значения максимумов приблизительно пропорциональны количеству электронов у соответствующего атома. Соединяя точки с приблизительно одинаковой электронной плотностью, можно начертить непрерывные контурные кривые, которые лучше иллюстрируют распределение электронной плотности. Уважаемые участники, помогите кристаллографам полностью расшифровать структуру соединения **A** и напомните им о его основных физико-химических свойствах.

- 1. Идентифицируйте атомы в соединении А.
- 2. Оцените межатомные расстояния и валентный угол в соединении **A**. Оцените ковалентные радиусы атомов. Определите плотность кристаллов соединения **A**. Объясните геометрию соединения **A**.
- 3. Предложите лабораторный и промышленный способ получения соединения **A** (запишите по одному уравнению реакции). Как высушить **A** в лабораторных условиях? В производстве какого крупнотоннажного продукта **X** используется соединение **A**? Приведите уравнения реакций получения **X** из **A**.
- 4. Проиллюстрируйте кислотно-основные (1 реакция) и окислительновосстановительные свойства (по 2 различные реакции на каждое свойство) соединения **A**.

Можно ли провести рентгеноструктурный анализ соединения **A** при н.у.? Ответ обоснуйте.

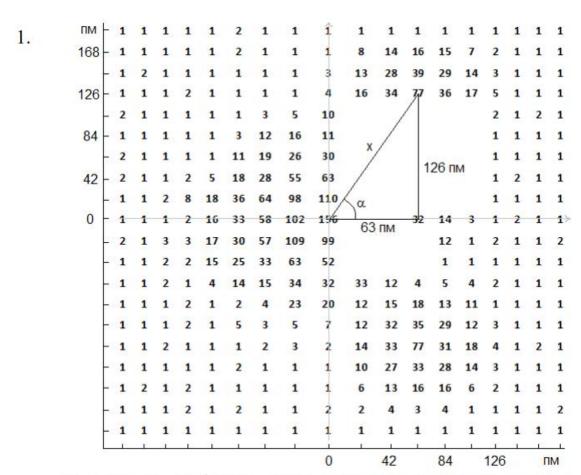
Решение задачи 9-2 (автор: Беззубов С.И.)

1. Из максимально возможного значения плотности кристаллов можно оценить верхнюю границу по молярной массе вещества **A**:

$$\rho = \frac{\mathit{Mr}(A)\ \mathit{к}_{\Gamma} \times \mathit{моль}^{-1} \times 10^{-3} \times 4}{669 \times 649 \times 699 \times 10^{-36} \mathit{m}^3 \times 6,022 \times 10^{23} \mathit{моль}^{-1}} < 2,2\ \mathit{k}_{\Gamma}/\mathit{m}^3,$$
 откуда $\mathit{Mr}(\mathbf{A}) < 100,5\ \mathit{\Gamma}/\mathit{моль}.$

1 1																		
1 2 1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1_	1	1	1	1	1	1	1
1 1 1 1 1 1 4 16 34 77 36 11 5 1 <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>8/</td> <td>14</td> <td>16</td> <td>K</td> <td>.7</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td>	1	1	1	1	1	2	1	1	1	8/	14	16	K	.7	2	1	1	1
2 1 1 1 1 1 3 5 10 4 34 37 32 7 2 1 2 1 1 </td <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>/[3/</td> <td>28,</td> <td>39</td> <td>29</td> <td>14</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td>	1	2	1	1	1	1	1	1	3	/ [3/	28,	39	29	14	3	1	1	1
1 1 1 1 1 3 12 16 11 12 3 16 18 1 </td <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>4/</td> <td>16</td> <td>34</td> <td>Ø</td> <td>36</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td>	1	1	1	2	1	1	1	1	4/	16	34	Ø	36	1	5	1	1	1
2 1 1 1 1 19 26 30 26 11 1 <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>5</td> <td>16</td> <td>4</td> <td>34</td> <td>37</td> <td>/32/</td> <td>//</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td>	2	1	1	1	1	1	3	5	16	4	34	37	/32/	//	2	1	2	1
2 1 1 2 5 18 28 55 63 4 28 18 2 1 1 2 1 </td <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>12</td> <td>160</td> <td>11</td> <td>12</td> <td>X</td> <td>16</td> <td>1/</td> <td>/8</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td>	1	1	1	1	1	3	12	160	11	12	X	16	1/	/ 8	1	1	1	1
1 1 2 8 18 36 66 98 116 104 17 18 13 1 <t< td=""><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>14</td><td>19</td><td>26</td><td>30</td><td>-26</td><td>N</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></t<>	2	1	1	1	1	14	19	26	30	-26	N	1	1	1	1	1	1	1
1 1 1 2 16 33 68 102 156 101 61 32 14 3 1 2 1 1 2 1 3 3 17 30 57 109 99 98 76 7 12 1 2 1 1 2 1 1 2 2 16 25 83 63 52 56 36 19 1	2	1	1	2	15	18	28	55	63	1	2%)d	2	1	1	2	1	1
2 1 3 3 1 30 5 109 99 98 96 27 1 1 2 1 1 2 1 1 2 1<	1	1	2	8	18	36	64	98	110	104	37	28	13	1	1	1	1	1
1 1 2 2 15 25 83 63 52 56 30 13 1	1	1	1	2	16	3[3	8	162	(156)	191	6	32	11/4	3	1	2	1	1
1 1 2 1 4 1 15 34 32 33 12 4 5 4 2 1 <td>2</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>\<u>1</u></td> <td>30</td> <td>5</td> <td>109</td> <td>99</td> <td>98</td> <td>16</td> <td>/27</td> <td>/<u>1</u>}</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td>	2	1	3	3	\ <u>1</u>	30	5	109	99	98	1 6	/ 27	/ <u>1</u> }	1	2	1	1	2
1 1 1 2 1 2 4 23 20 12 15 18 18 11 <	1	1	2	2	16	25	33	63	-52	-36	30	13/	1	1	1	1	1	1
1 1 1 2 1 5 3 5 7 12 32 35 29 12 3 1 1 1 1 1 2 1 1 1 2 3 2 14 13 77 31 13 4 1 2 1 1	1	1	2	1	4	M	15	34	-32	33	12	4	6	4	2	1	1	1
1 1 2 1 1 1 2 3 2 4 13 77 31 13 4 1 2 1 1	1	1	1	2	1	2	4	23	-20	-12	15	18	13	N	1	1	1	1
1 1 1 1 1 2 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 3 1 1 1 1 1 2 1 2 1 <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>7</td> <td>1/</td> <td>32/</td> <td>35</td> <td>29</td> <td>/¥/</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td>	1	1	1	2	1	5	3	3	7	1/	32/	35	29	/¥ /	3	1	1	1
1 2 1 2 1 1 1 1 1 6 13 16 16 6 2 1 1 1 1 1 1 1 2 1 1 1 2 2 4 3 4 1 1 1 1 2	1	1	2	1	1	1	2	3	X	44	3 3	77)	3	18	4	1	2	1
1 1 1 2 1 2 1 1 2 2 4 3 4 1 1 1 2	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1/6/	27	33	28/	1/4	3	1	1	1
	1	2	1	2	1	1	1	1	1	6	13	16	16	16	2	1	1	1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1	1	1	2	1	2	1	1	2	2	4	3	4	1	1	1	1	2
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Максимумы электронной плотности 77, 156, 77. Эти числа относятся как 1:2:1. Значит, в составе соединения **A** центральный атом имеет вдвое больший заряд ядра, чем заряд ядра двух других атомов. Малое количество атомов, хорошая растворимость в воде с образованием кислого раствора указывают на то, что **A** – кислотный оксид. Разумно предположить, что концевые атомы – это атомы кислорода (заряд ядра +8), тогда центральный – серы (заряд ядра +16), то есть, соединение **A** – диоксид серы, SO₂, и его молярная масса удовлетворяет условию. Бинарные хлориды (не говоря уже о бромидах и иодидах), сульфиды, фосфиды и селениды не подходят из-за слишком большой молярной массы. Дифториды серы и хлора крайне нестабильны, диоксид хлора окрашен.



По теореме Пифагора найдем искомое расстояние сера — кислород. $d(S-O) = \sqrt{73^2 + 126^2} = 141$ (пм). Угол (O-S-O) $2\alpha = 2arctg\left(\frac{126}{63}\right) = 127^\circ$.

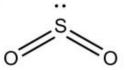
Радиусы можно оценить по радиусам окружностей вокруг атомов, вычисления аналогичны оценке длины связи:

$$R(S) \approx \sqrt{63^2 + 33^2} \approx 80$$
 пм, $R(O) \approx 60$ пм.

С учетом того, что оценка геометрических параметров идет по рисунку, допускается погрешность $\pm 10\%$.

Плотность
$$\rho = \frac{64 \Gamma \times \text{моль}^{-1} \times 4}{669 \times 649 \times 699 \times 10^{-36} \text{м}^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{моль}^{-1}} = 1,40 \ \Gamma/\text{см}^3.$$

2. Угловая геометрия SO₂ возникает из-за наличия неподелённой электронных пары у атома серы.



3.
$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4(\kappa) = 2NaHSO_4 + SO_2 + H_2O$$

 $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

SO₂ сушат пропусканием через колонку, заполненную P₂O₅.

SO₂ используется в производстве серной кислоты:

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{t^{\circ}C, \text{ катализатор}} SO_3$$

 $SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$
 $H_2S_2O_7 + H_2O = 2 H_2SO_4$

 $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$, но в данном процессе выделяется слишком большое количество теплоты, поэтому в промышленности получают олеум, который затем разбавляют водой.

4. Кислотные свойства:

или

$$SO_2 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

 $SO_2 + H_2O \Leftrightarrow HSO_3^- + H^+$

Восстановительные свойства:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

 $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 2K_2SO_4 + 2MnSO_4$
 $2SO_2 + MnO_2 = MnS_2O_6$
Окислительные свойства:

$$SO_2 + 2CO = S + 2CO_2$$

 $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$
 $2SO_2 + Zn = ZnS_2O_4$

5. Нет, так как для проведения PCA необходима периодическая структура, т.е. монокристалл, а при комнатной температуре SO_2 - газ.

Система оценивания:

1	За обоснованный выбор серы и кислорода по 1 баллу	2 балла					
2	Расстояние сера – кислород – 1 балл						
	Валентный угол $O - S - O - 1$ балл	6 баллов					
	Радиусы атомов по 1 баллу						
	Плотность кристаллов – 1 балл						
	Верное объяснение геометрии – 1 балл						
3	Уравнения реакций получения (2 шт) – по 1 баллу						
	Осушитель – 1 балл	6 баллов					
	Упоминание производства серной кислоты – 1 балл						
	Реакции промышленного синтеза H_2SO_4 (2-3 шт) – 2 балла						
4	Иллюстрация кислотных, окислительных и						
	восстановительных свойств – по 1 баллу	5 баллов					
	Оценивается любой разумный вариант, если указано больше						
	необходимого, сначала оцениваются неверные реакции						
6	Обоснование невозможности проведения	1 балл					
	рентгеноструктурный анализа SO ₂ при н.у.	1 Ualli					
	ИТОГО: 20 баллов						