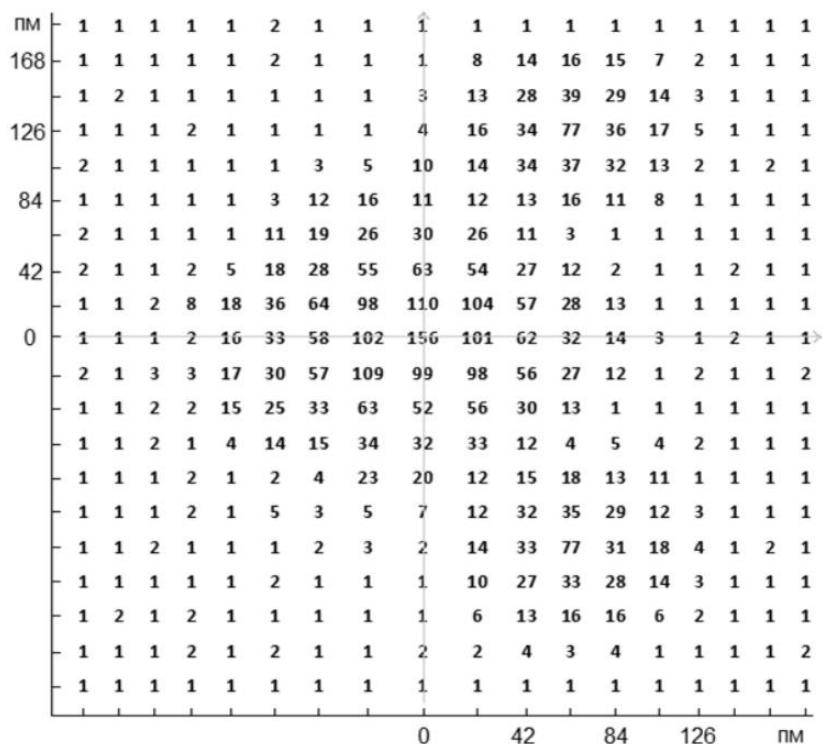


Задача 9-2

Соединение **A** бесцветное, резко пахнущее, стабильное при н.у., хорошо растворимое в воде с образованием кислого раствора. Для установления строения кристаллы этого соединения изучили с помощью рентгеноструктурного анализа при 143 К. На первом этапе анализа кристаллографы установили, что **A** 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 **A**, 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 **A**.
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 окислительно-восстановительные 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.)

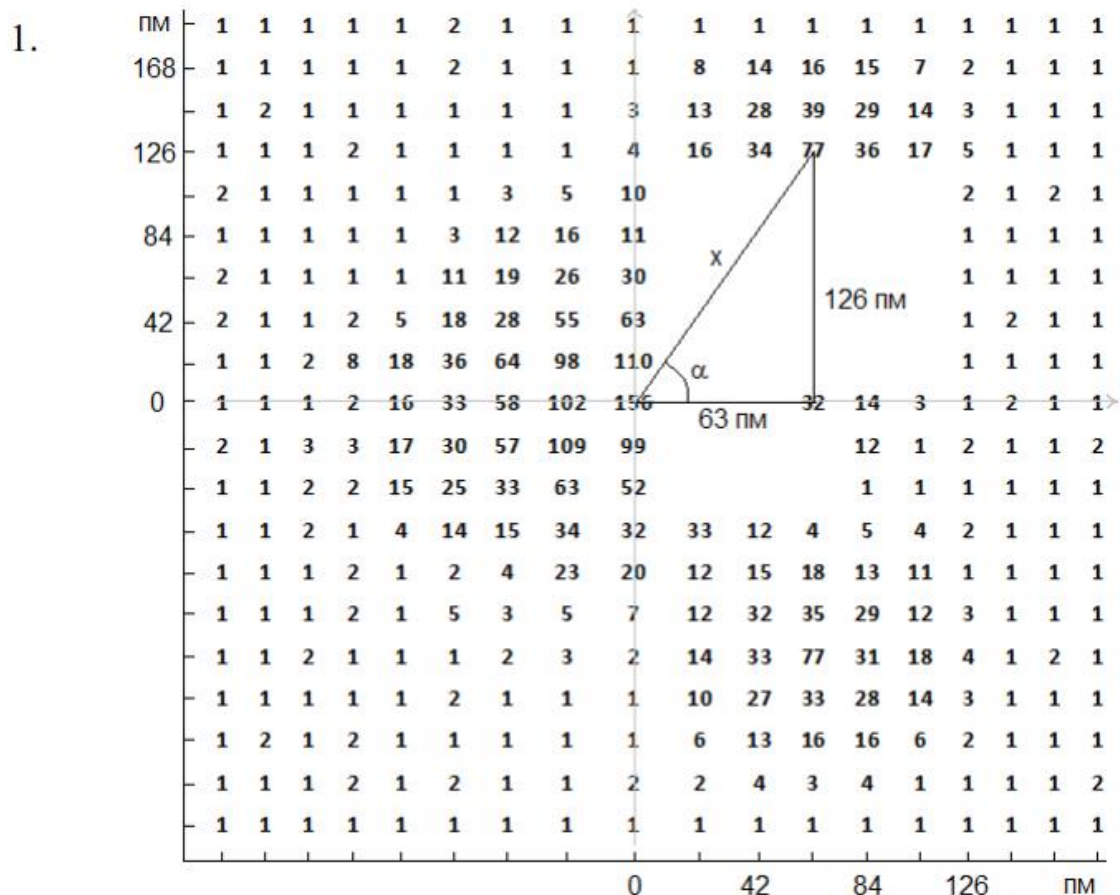
1. Из максимально возможного значения плотности кристаллов можно оценить верхнюю границу по молярной массе вещества **A**:

$$\rho = \frac{Mr(A) \text{ кг} \times \text{моль}^{-1} \times 10^{-3} \times 4}{669 \times 649 \times 699 \times 10^{-36} \text{ м}^3 \times 6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}} < 2,2 \text{ кг/м}^3,$$

откуда $M_r(A) < 100,5 \text{ г/моль}$.

[illegible]

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 бромиды 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.

$$d(\text{S-O}) = \sqrt{73^2 + 126^2} = 141 \text{ (пм)}. \text{ Угол (O-S-O)} 2\alpha = 2\arctg\left(\frac{126}{63}\right) = 127^\circ.$$

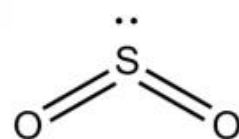
Радиусы можно оценить по радиусам окружностей вокруг атомов, вычисления аналогичны оценке длины связи:

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

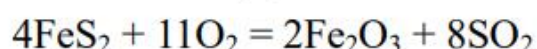
С учетом того, что оценка геометрических параметров идет по рисунку, допускается погрешность $\pm 10\%$.

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

2. Угловая геометрия SO_2 возникает из-за наличия неподелённой электронной пары у атома серы.

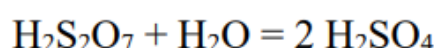
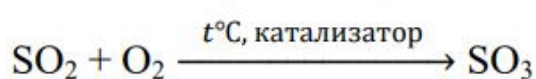


3. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к.}) = 2\text{NaHSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



SO_2 сушат пропусканием через колонку, заполненную P_2O_5 .

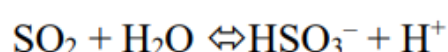
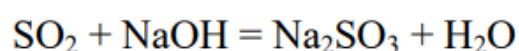
SO_2 используется в производстве серной кислоты:



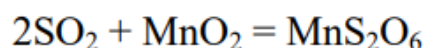
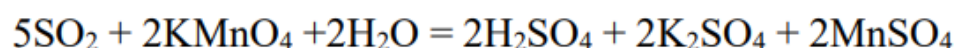
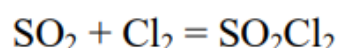
или

$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, но в данном процессе выделяется слишком большое количество теплоты, поэтому в промышленности получают олеум, который затем разбавляют водой.

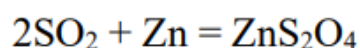
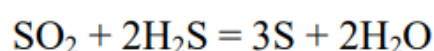
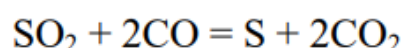
4. Кислотные свойства:



Восстановительные свойства:



Окислительные свойства:



5. Нет, так как для проведения РСА 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 Радиусы атомов по 1 баллу Плотность кристаллов – 1 балл Верное объяснение геометрии – 1 балл	6 баллов
3	Уравнения реакций получения (2 шт) – по 1 баллу Осушитель – 1 балл Упоминание производства серной кислоты – 1 балл Реакции промышленного синтеза H_2SO_4 (2-3 шт) – 2 балла	6 баллов
4	Иллюстрация кислотных, окислительных и восстановительных свойств – по 1 баллу <i>Оценивается любой разумный вариант, если указано больше необходимого, сначала оцениваются неверные реакции</i>	5 баллов
6	Обоснование невозможности проведения рентгеноструктурного анализа SO_2 при н.у.	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		