

Задача 10-5

Тиокарбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – не единственный класс органических соединений, обладающих кислотными свойствами. Существуют также тиокарбоновые кислоты, в которых один из атомов кислорода карбоксильной группы заменён атомом серы.



Общая формула тиокарбоновых кислот

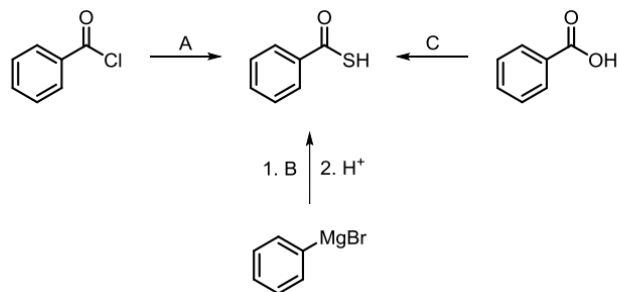
Известно, что при 25 °С для уксусной кислоты $pK_a = 4.76$, а для тиоуксусной кислоты $pK_a = 3.33$.

1. Чем обусловлено такое различие в кислотных свойствах?

Химик Колбочкин отбирал для своих опытов уксусную кислоту концентрацией 0.02 моль/л, но раствор в банке кончился, и он пошёл за другой. Порывшись в шкафу, он нашёл банку с похожей формулой и долил к уже отобранному раствору. Только после этого он понял, что это была не уксусная, а тиоуксусная кислота той же концентрации. Он измерил pH полученного раствора и получил значение 3.0.

2. Помогите химику и найдите исходные концентрации уксусной и тиоуксусной кислот в полученном растворе, а также равновесные концентрации их диссоциированных и недиссоциированных форм (и уксусной, и тиоуксусной).

Рассмотрим некоторые методы синтеза тиокарбоновых кислот на примере тиобензойной кислоты:



Известно, что:

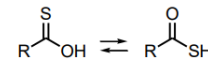
- А является кислой солью, а массовая доля её аниона равна 45.83 %;
- В состав соединений В и С входит три химических элемента;
- 1 моль соединения С способен конвертировать 2 моль бензойной кислоты, а в самом соединении $\omega(\text{S}) = 20.25$ %.

3. а) Расшифруйте схему: напишите формулы А, В и С, для В приведите структурную формулу.

б) Как получают соединение В? Приведите уравнение реакции, укажите условия её проведения.

в) Почему нежелательно введение в реакцию с бензойной кислотой избытка С? Приведите уравнение реакции.

Известно, что тиокарбоновые кислоты в недиссоциированном состоянии существуют в виде двух таутомерных форм: тиольной и тионовой.



Равновесие таутомеризации

В таблице приведены энергии связей в тиокарбоксийном фрагменте.

Связь	C=S	C-S	C=O	C-O	H-S	H-O
Энергия связи, кДж/моль	573	273	799	358	363	459

4. а) Какая форма называется тиольной, а какая – тионовой?

б) Считая, что энергии связей углеродного скелета не меняются в процессе таутомеризации, оцените энтальпию данного процесса, если известно, что энергия делокализации (сопряжения) в исходном соединении на 22 кДж/моль больше, чем в продукте.

в) Оцените константу равновесия процесса таутомеризации и соотношение таутомерных форм при 25 °С. Считайте, что изменение энтропии в реакции незначительно.

Справочная информация:

$$pK = -\lg K$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Решение задачи 10-5 (автор: Зарочинцев А.А.)

1. Разница в кислотных свойствах обусловлена большей устойчивостью отрицательного заряда на атоме серы по сравнению с атомом кислорода, что стабилизирует образующийся анион.

2. Из принципов материального и зарядового баланса следует ($\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$):

$$C(\text{AcOH}) = [\text{AcO}^-] + [\text{AcOH}]$$

$$C(\text{AcSH}) = [\text{AcS}^-] + [\text{AcSH}]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{AcO}^-] + [\text{AcS}^-]$$

Запишем выражения для констант кислотности:

$$K_a(\text{AcOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = 10^{-4.76} = 1.74 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a(\text{AcSH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{AcS}^-]}{[\text{AcSH}]} = 10^{-3.33} = 4.68 \cdot 10^{-4}$$

Кроме того, известны общая концентрация кислот и pH:

$$C_{\text{общ.}} = C(\text{AcOH}) + C(\text{AcSH}) = 0.02 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$$

С учётом материального и зарядового баланса можно подставить в полученную систему уравнений значение $[\text{H}^+]$, а две любые оставшиеся переменные выразить через две другие. Вот один из вариантов итоговой системы уравнений:

$$\begin{cases} 4.68 \cdot 10^{-4} = 10^{-3} \cdot \frac{[\text{AcS}^-]}{[\text{AcSH}]} \\ 1.74 \cdot 10^{-5} = 10^{-3} \cdot \frac{10^{-3} - [\text{AcS}^-]}{0.02 - [\text{AcSH}] - 0.001} \end{cases}$$

Решение системы дает следующие значения концентраций:

$$C(\text{CH}_3\text{COSH}) = 0.0022 \text{ M}; \quad [\text{CH}_3\text{COSH}] = 1.49 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{CH}_3\text{COS}^-] = 7.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.0178 \text{ M}; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.0175 \text{ M};$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

3. а) Из формулировки «кислая соль» и замены атома хлора на тиольный фрагмент очевидно, что **A** – гидросульфид, а катион можно найти из массовой доли:

$$33 \cdot \frac{100}{45.83} - 33 = 39 \text{ г/моль}.$$

39 – молярная масса калия, таким образом, **A** – гидросульфид калия **KHS**.

Карбоновые кислоты получают из реактивов Гриньяра с помощью углекислого газа. Реагент **B** же превращает реактивы Гриньяра в тиокарбоновые кислоты, что наводит на соединение аналогичного строения, но состоящее из трёх элементов. **B** – сульфоксид углерода, или карбонилсульфид **COS**.

По своему строению он аналогичен CO_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{S}$.

Соединение **C** заменяет атом кислорода в карбоновой кислоте на атом серы, при этом известно, что 1 моль **C** заменяет атом кислорода в 2 моль кислоты, поэтому логичным будет предположение о том, что в **C** есть два атома серы. Тогда из массовой доли серы можно найти общую молярную массу оставшихся атомов:

$$64 \cdot \frac{100}{20.25} - 64 = 252 \text{ г/моль}$$

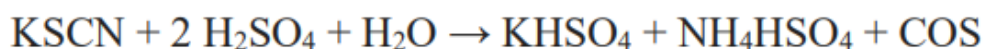
Напрашивается брутто-формула AS_2B_4 , но подбираемые варианты (SiS_2Fe_4 , OS_2Co_4 , TiS_2V_4 и т. д.) не подходят ни по степеням окисления, ни по соображениям здравого смысла.

Также возможна брутто-формула $\text{S}_2\text{A}_4\text{B}_8$. Если $M(4\text{A} + 8\text{B}) = 252$, то $M(\text{A} + 2\text{B}) = 53$. Под эту молярную массу подходит атом фосфора и два атома

кислорода. Таким образом, **С – дисульфид-октаоксид тетрафосфора $P_4O_8S_2$** .

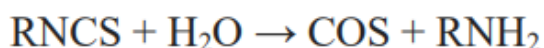
б) Существуют следующие способы получения COS (принимается любой из них).

1) Кислотный гидролиз тиоцианатов (условия: кипячение):

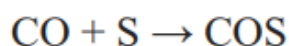


Допустимо использование других растворимых тиоцианатов и других сильных кислот-неокислителей; допустимы средние соли как продукты в уравнении реакции.

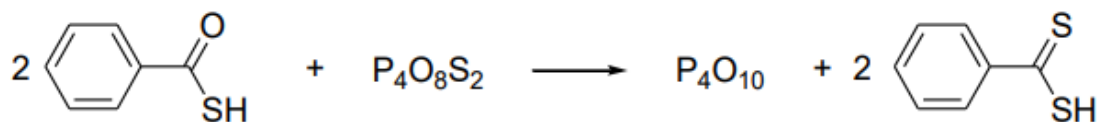
2) Кислотный гидролиз органических изотиоцианатов (условия: кислая среда, кипячение):



3) Реакция серы с угарным газом (условия: нагревание, сера жидкая или газообразная):



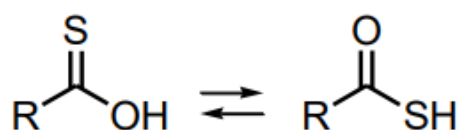
в) Введение в реакцию избытка **С** нежелательно из-за того, что **С** будет и дальше замещать атомы кислорода, что приведёт к образованию дитиокарбоновой кислоты:



(Принимается реакция с бензойной кислотой вместо тиобензойной).

Примечание: приводить названия **А**, **В** и **С** не нужно: достаточно их формул.

4. а) Форма, изображённая слева, называется тионовой, а изображённая справа – тиольной.



б) При разрыве химических связей энергия тратится, а при образовании – выделяется. Поэтому энтальпию реакции можно рассчитать через энергии связей:

$$\Delta H = \sum E(\text{связей реагентов}) - \sum E(\text{связей продуктов})$$

Однако, необходимо также учесть делокализацию электронной плотности между атомами тиокарбоксильной группы, и итоговая формула выглядит так:

$$\Delta H = \sum E(\text{связей реагентов}) - \sum E(\text{связей продуктов}) - \Delta E(\text{делокализации})$$

Подставим в формулу значения, приведённые в таблице:

$$\begin{aligned}\Delta H &= E(\text{C}=\text{S}) + E(\text{C}-\text{O}) + E(\text{O}-\text{H}) - E(\text{C}=\text{O}) - E(\text{C}-\text{S}) - E(\text{S}-\text{H}) - \\ &\quad \Delta E(\text{делокализации}) = \\ &= 573 + 358 + 459 - 799 - 273 - 363 - (-22) = -23 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Константу равновесия рассчитывают по следующей формуле:

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}, \text{ где } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Поскольку по условию $\Delta S^\circ \approx 0$, то $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$. Тогда:

$$K \approx e^{\frac{23000}{298 \cdot 8.314}} \approx 10800.$$

Запишем выражение для константы равновесия данной реакции:

$$K = \frac{[\text{тиольная форма}]}{[\text{тионовая форма}]}$$

Константа равновесия – это и есть соотношение таутомерных форм. Таким образом, тиольная форма относится к тионовой примерно как 10800 : 1.

Система оценивания:

1	Любое разумное объяснение	1.5 балла
2	Общие концентрации тиюксусной и уксусной кислот – по 1 баллу . Равновесные концентрации диссоциированных и недиссоциированных форм – по 0.5 балла за каждую из четырёх концентраций.	4 балла
3	а) Формула A – 1 балл , формула B – 1 балл , структурная формула – 0.5 балла , формула C – 2 балла <i>структура и название C не требуются, формула P_2O_4S вместо правильной – 1 балл.</i> б) любой способ получения – 1 балл за уравнение реакции, 0.5 балла за условия проведения реакции. в) Реакция образования дитиокарбоновой кислоты – 1 балл	7 баллов
4	а) Определение тиольной и тионовой форм – 1 балл . б) Определение энтальпии таутомеризации – 4 балла <i>если получен неправильный ответ, но указано, что при разрыве химических связей энергия тратится, а при образовании выделяется – 1 балл.</i> в) Оценка константы равновесия таутомеризации – 2 балла , соотношение таутомерных форм – 0.5 балла <i>если в расчете константы использована неверная энтальпия, полученная в п. б), но расчет с ней проведен верно, за этот пункт ставится полный балл</i>	7.5 баллов
	ИТОГО:	20 баллов