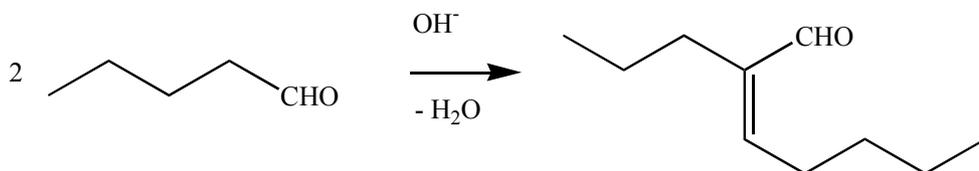
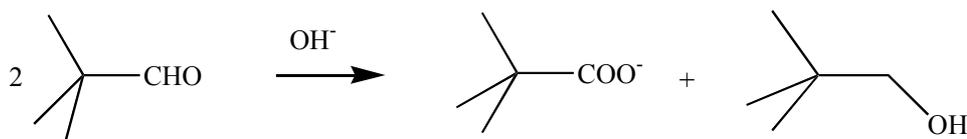
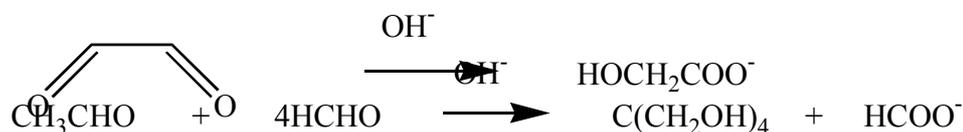


Задача 7. (автор Предеус А.В.)

1.

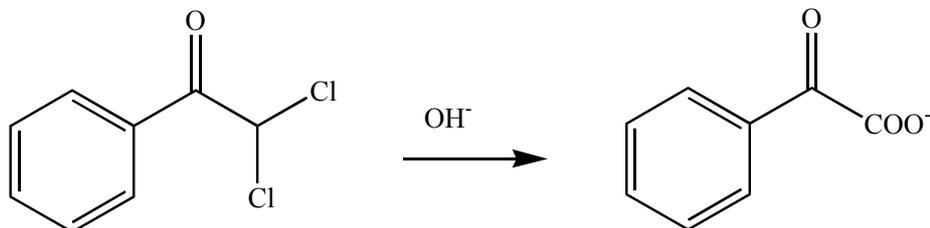


(т.к. у n-пентанала есть активный альфа-атом водорода, то преобладает кротоновая конденсация; при высоких концентрациях щелочи возможно также протекание дальнейших конденсаций вплоть до осмоления реакционной массы)



(В данном случае доминирует внутримолекулярная реакция Канницаро)

(Сначала происходит конденсация трех молекул формальдегида по альфа-положению ацетальдегида, а затем продукт реакции восстанавливается четвертой молекулой формальдегида. Это – известный метод получения пентаэритрита)



(Гидролиз с последующей внутримолекулярной реакцией Канницаро)

2.

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[RCHO][OH^-] - k_{-1}[A] - k_3[A][RCHO] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][OH^-] - k_{-2}[B][H_2O] - k_4[B][RCHO] = 0 \quad (2)$$

Исходя из полученной системы уравнений (1) и (2), мы можем выразить концентрации интермедиатов:

$$[A] = \frac{k_1[\text{RCHO}][\text{OH}^-] - k_4[\text{RCHO}][B]}{k_{-1}}$$

$$[B] = \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]^2 [\text{RCHO}]}{k_2 k_4 [\text{RCHO}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{OH}^-] + k_{-1} k_2}$$

В вышеприведенных формулах с целью упрощения преобразований уже было использовано условие, наложенное на константы -

$$k_{-1} \gg k_3, \quad k_2 \gg k_4$$

Полученные значения используем для нахождения кинетического уравнения. Выражение для скорости реакции выглядит следующим образом (учтите, что его можно записать также и через другие продукты или реагенты из суммарного уравнения реакции):

$$\frac{d[\text{RCOO}^-]}{dt} = k_3[\text{RCHO}][A] + k_4[\text{RCHO}][B] \quad (3)$$

Подставляя выражения для концентраций А и В в уравнение (3) и проводя соответствующие упрощения, получим приближенное кинетическое уравнение:

$$\frac{d[\text{RCOO}^-]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_{-1}} [\text{RCHO}]^2 [\text{OH}^-] + \frac{k_1 k_2 k_4}{k_{-1} k_2 [\text{H}_2\text{O}]} [\text{RCHO}]^2 [\text{OH}^-]^2$$

Это и есть то, что нам требовалось: из этого уравнения мы видим, что при небольшой концентрации основания будет первый порядок по гидроксид-иону и второй по альдегиду, а при повышенной концентрации щелочи – второй порядок и по гидроксид-иону, и по альдегиду.