

IChO 1968

Теоретические задачи и решения · Прага, Чехословакия · 4 теоретические задачи с полными решениями

eulersolve.org/icho/1968/

Задача 1: Состав облучённой смеси водорода и хлора

Смесь водорода и хлора, находившуюся в закрытой колбе при постоянной температуре, облучали рассеянным светом. Через некоторое время содержание хлора уменьшилось на 20 % по сравнению с его содержанием в исходной смеси, и полученная смесь имела следующий состав: 60 объёмных % хлора, 10 объёмных % водорода и 30 объёмных % хлороводорода.

Вопросы:

1.1 Каков состав исходной газовой смеси?

1.2 Как получают хлор, водород и хлороводород?

Условие переведено с официального английского текста.

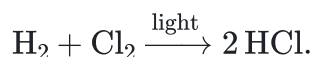
Ответы

- 1.1** Исходная смесь содержала **75 объёмных % хлора**, Cl_2 , ClCl , и **25 объёмных % водорода**, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$.
- 1.2** Примеры способов получения:
- Хлор**: окисление концентрированной соляной кислоты оксидом марганца(IV); в промышленности — электролиз рассола.
- Водород**: реакция цинка с разбавленной соляной кислотой; в промышленности — паровая конверсия с последующей конверсией монооксида углерода водяным паром или получение в качестве побочного продукта электролиза рассола.
- Хлороводород**, HCl , $[\text{H}]\text{Cl}$: реакция хлорида натрия с концентрированной серной кислотой; в промышленности — прямое соединение водорода с хлором.

Решение

1.1 Исходный состав

Под действием света протекает реакция



Для газов при одинаковых температуре и давлении объёмные доли равны мольным долям. В ходе реакции на каждые два моля образующегося газообразного продукта расходуются два моля газообразных реагентов, поэтому общее количество вещества газов остаётся неизменным.

Возьмём за основу расчёта **100 моль конечной смеси**:

$$n(\text{Cl}_2) = 60 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 10 \text{ mol}, \quad n(\text{HCl}) = 30 \text{ mol}.$$

Исходная смесь содержала только водород и хлор. Следовательно, на образование 30 mol хлороводорода было израсходовано

$$n_{\text{израсходовано}}(\text{H}_2) = n_{\text{израсходовано}}(\text{Cl}_2) = \frac{30}{2} = 15 \text{ mol}.$$

Материальный баланс:

Газ	Исходное количество вещества	Изменение	Конечное количество вещества
Cl ₂	75 mol	−15 mol	60 mol
H ₂	25 mol	−15 mol	10 mol
HCl	0 mol	+30 mol	30 mol
Всего	100 mol	0 mol	100 mol

Таким образом,

Исходная смесь: 75 объёмных % Cl₂ и 25 объёмных % H₂.

Относительное уменьшение содержания хлора составляет

$$\frac{75 - 60}{75} \times 100\% = 20\%,$$

что согласуется с указанным в условии уменьшением.

1.2 Получение газов

В вопросе не указан масштаб производства, поэтому приведены примеры лабораторных и промышленных способов получения.

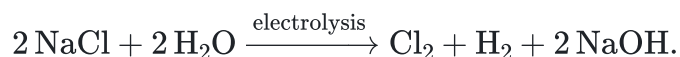
Хлор

В лаборатории хлор получают нагреванием оксида марганца(IV) с концентрированной соляной кислотой:



Марганец восстанавливается из степени окисления +4 до +2, а хлор окисляется из −1 до 0.

В промышленности электролизу подвергают концентрированный водный раствор хлорида натрия — рассол:



Хлор образуется на аноде, а водород — на катоде. Продукты электродных реакций поддерживают раздельными, чтобы обеспечить сбор газов и предотвратить их реакцию друг с другом или с раствором гидроксида натрия.

Водород

В лаборатории цинк реагирует с разбавленной соляной кислотой:



Цинк окисляется из 0 до +2, а водород восстанавливается из +1 до 0.

В промышленности водород также получают в качестве катодного продукта электролиза рассола, как показано выше. Другой важный способ — каталитическая реакция метана с водяным паром при высокой температуре:



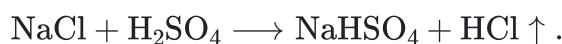
Затем монооксид углерода подвергают реакции с дополнительным количеством водяного пара — конверсии монооксида углерода водяным паром:



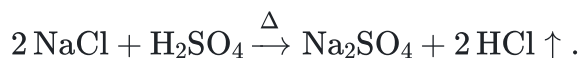
После удаления диоксида углерода и других примесей получают водород.

Хлороводород

В лаборатории при слабом нагревании хлорида натрия с концентрированной серной кислотой получают газообразный хлороводород:

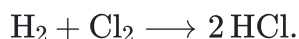


При более сильном нагревании и достаточном количестве хлорида натрия суммарная реакция имеет вид



Низкая летучесть серной кислоты позволяет вытеснять из смеси летучий хлороводород.

В промышленности хлороводород можно получать путём контролируемого прямого соединения водорода с хлором:



При поглощении полученного газообразного хлороводорода водой образуется соляная кислота.

Названия и SMILES дополнительных веществ, использованных выше

Для солей и твёрдых веществ с протяжённой структурой приведённые ниже записи с разделением точками указывают формальный ионный состав формульных единиц; они не описывают отдельную молекулу, кристаллическую решётку или сольватацию.

Формула	Название	SMILES
H ₂ O	Вода	O
MnO ₂	Оксид марганца(IV)	[Mn+4].[O-2].[O-2]
MnCl ₂	Хлорид марганца(II)	[Mn+2].[Cl-].[Cl-]
NaCl	Хлорид натрия	[Na+].[Cl-]
NaOH	Гидроксид натрия	[Na+].[OH-]
ZnCl ₂	Хлорид цинка	[Zn+2].[Cl-].[Cl-]
CH ₄	Метан	C
CO	Монооксид углерода	[C-]#[O+]

Формула	Название	SMILES
CO ₂	Диоксид углерода	O=C=O
H ₂ SO ₄	Серная кислота	OS(=O)(=O)O
NaHSO ₄	Гидросульфат натрия	[Na+].OS(=O)(=O)[O-]
Na ₂ SO ₄	Сульфат натрия	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]

Цинк, Zn, — твёрдое металлическое вещество; [Zn] обозначает отдельный атом цинка, а не его металлическую решётку.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Уравнения трёх окислительно-восстановительных реакций

Напишите уравнения следующих реакций:

2.1 Окисление хлорида хрома(III) бромом в щелочном растворе (KOH).

2.2 Окисление нитрита калия перманганатом калия в кислом растворе (H₂SO₄).

2.3 Действие хлора на известковую воду (Ca(OH)₂) в холодной реакционной смеси.

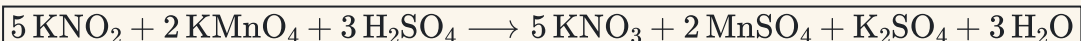
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

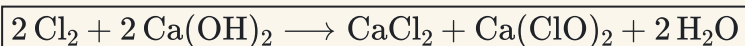
• 2.1



• 2.2



• 2.3



Решение

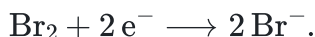
2.1

Бром окисляет хром из степени окисления +3 до +6. В щелочном растворе образующейся формой хрома(VI) является **хромат-ион**, CrO₄²⁻. Бром восстанавливается из степени окисления 0 до -1, образуя **бромид-ион**, Br⁻.

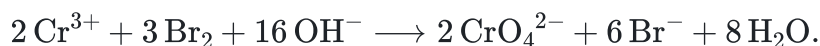
Полуреакции в щелочном растворе имеют вид



и



Умножение первой полуреакции на 2, а второй на 3 уравнивает число отдаваемых и принимаемых электронов: оно равно шести.



Добавление ионов калия и хлорид-ионов, не участвующих в реакции, даёт молекулярное уравнение, приведённое в **2.1**. Образующиеся соли — хромат калия, бромид калия и хлорид калия.

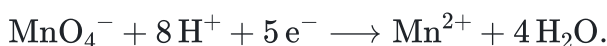
2.2

Азот окисляется из степени окисления +3 в **нитрит-ионе**, NO_2^- , до +5 в **нитрат-ионе**, NO_3^- , отдавая по два электрона на каждый атом азота. Марганец восстанавливается из степени окисления +7 в **перманганат-ионе**, MnO_4^- , до +2 в кислом растворе, принимая по пять электронов на каждый атом марганца.

Полуреакции имеют вид



и



Умножая первую полуреакцию на 5, а вторую на 2, затем сокращая электроны, воду и ионы водорода, получаем



Для получения шести ионов водорода требуются три формульные единицы серной кислоты. Добавление ионов калия и сульфат-ионов даёт уравнение, приведённое в **2.2**, в котором образующимися солями являются нитрат калия, сульфат марганца(II) и сульфат калия.

2.3

В холодной щелочной смеси хлор подвергается **диспропорционированию**:

- Один атом хлора восстанавливается из степени окисления 0 до -1 , образуя хлорид-ион.
- Другой окисляется из степени окисления 0 до $+1$, образуя **гипохлорит-ион**, ClO^- .

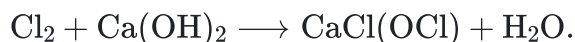
Таким образом, хлорид-ионы и гипохлорит-ионы образуются в равных количествах. Уравнивая кислород и водород с помощью гидроксид-ионов и воды, получаем



Кальций сохраняет степень окисления +2. При использовании гидроксида кальция в качестве источника гидроксид-ионов образуются хлорид кальция и гипохлорит кальция:



То же стехиометрическое соотношение можно записать, используя условное обозначение смешанной соли:



Здесь хлорид-гипохлорит кальция, $\text{CaCl}(\text{OCl})$, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^{-}] \cdot [\text{O}^{-}]\text{Cl}$, отражает содержание кальция, хлорид-ионов и гипохлорит-ионов в продуктах реакции в водном растворе.

Названия и SMILES

Соли в этих уравнениях состоят из ионов; ниже приведены SMILES составляющих их ионов, соотношения которых заданы химическими формулами.

Молекула или ион	SMILES
Бром, Br ₂	BrBr
Хлор, Cl ₂	ClCl
Вода, H ₂ O	O
Серная кислота, H ₂ SO ₄	OS(=O)(=O)O
Ион водорода, H ⁺	[H+]
Гидроксид-ион, OH ⁻	[OH-]
Ион калия, K ⁺	[K+]
Ион кальция, Ca ²⁺	[Ca+2]
Ион хрома(III), Cr ³⁺	[Cr+3]
Ион марганца(II), Mn ²⁺	[Mn+2]
Хлорид-ион, Cl ⁻	[Cl-]
Бромид-ион, Br ⁻	[Br-]
Хромат-ион, CrO ₄ ²⁻	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
Нитрит-ион, NO ₂ ⁻	[O-]N=O
Нитрат-ион, NO ₃ ⁻	[O-][N+](=O)[O-]
Перманганат-ион, MnO ₄ ⁻	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Сульфат-ион, SO ₄ ²⁻	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Гипохлорит-ион, ClO ⁻	[O-]Cl

Эти записи SMILES не описывают сольватацию или структуру ионных кристаллов. В хромат-, перманганат- и сульфат-ионах атомы кислорода расположены тетраэдрически вокруг центральных атомов; нитрат-ион имеет плоскую треугольную форму, а нитрит-ион — угловую. Записи SMILES оксоанионов показывают отдельные резонансные формы, а не однозначную локализацию связей и заряда.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Сжигание доменного газа

Газ, выходящий из доменной печи, имеет следующий состав:

12.0 объёмных % CO ₂	28.0 объёмных % CO
3.0 объёмных % H ₂	0.6 объёмных % CH ₄
0.2 объёмных % C ₂ H ₄	56.2 объёмных % N ₂

Задания:

3.1 Рассчитайте теоретический расход воздуха (в m^3), необходимый для полного сгорания 200 m^3 указанного газа, если объёмы газа и воздуха измерены при одинаковой температуре. (Содержание кислорода в воздухе составляет около 20 % по объёму).

3.2 Определите состав продуктов сгорания, если газ сжигают при 20 %-ном избытке воздуха.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1:** Теоретический расход воздуха составляет 173 m^3 .
- 3.2:** При 20%-ном избытке воздуха состав продуктов сгорания приблизительно следующий:

Продукт: название, формула, SMILES	Влажный газ (объёмные %)	Сухой газ (объёмные %)
Диоксид углерода, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	21.8	22.3
Вода, H_2O , O	2.4	Удалена
Кислород, O_2 , $\text{O}=\text{O}$	1.8	1.9
Азот, N_2 , $\text{N}\#\text{N}$	74.0	75.8

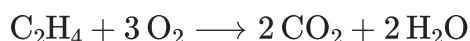
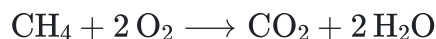
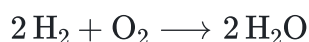
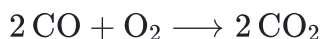
При расчёте состава влажного газа предполагается, что вся вода остаётся в виде пара; состав сухого газа рассчитан без учёта воды.

Решение

3.1

При одинаковых температуре и давлении объёмы идеальных газов пропорциональны количествам вещества в молях. Поэтому уравнения реакций с расставленными коэффициентами также задают соотношения объёмов реагирующих газов.

Горючими компонентами являются монооксид углерода (CO , $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$), водород (H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$), метан (CH_4 , C) и этен (C_2H_4 , $\text{C}=\text{C}$). Реакции их полного сгорания:



Уже присутствующий диоксид углерода не расходует кислород, а азот считается инертным.

Для 200 m^3 доменного газа:

Горючий газ	Исходный объём (m^3)	Объём кислорода, необходимый на единицу объёма газа	Необходимый объём кислорода (m^3)
CO	$200(0.280) = 56.0$	1/2	28.0
H_2	$200(0.030) = 6.0$	1/2	3.0

Горючий газ	Исходный объём (м³)	Объём кислорода, необходимый на единицу объёма газа	Необходимый объём кислорода (м³)
CH ₄	200(0.006) = 1.2	2	2.4
C ₂ H ₄	200(0.002) = 0.4	3	1.2

Следовательно,

$$V_{O_2, \text{required}} = 28.0 + 3.0 + 2.4 + 1.2 = 34.6 \text{ м}^3.$$

Поскольку воздух содержит 20% кислорода по объёму,

$$V_{\text{air, theoretical}} = \frac{34.6}{0.20} = 173 \text{ м}^3.$$

3.2

Избыток 20% означает подачу воздуха в количестве, в 1.20 раза превышающем теоретически необходимое:

$$V_{\text{air, supplied}} = 1.20(173) = 207.6 \text{ м}^3.$$

Если считать, что оставшиеся 80% воздуха составляют азот, с воздухом поступает

$$V_{O_2, \text{supplied}} = 0.20(207.6) = 41.52 \text{ м}^3,$$

$$V_{N_2, \text{air}} = 0.80(207.6) = 166.08 \text{ м}^3.$$

Все приведённые далее объёмы продуктов сгорания выражены при одинаковых температуре и давлении, принятых для расчёта; вода считается паром.

Диоксид углерода в продуктах сгорания включает исходный диоксид углерода и диоксид углерода, образовавшийся из монооксида углерода, метана и этена:

$$\begin{aligned} V_{CO_2} &= 200(0.120) + 56.0 + 1.2 + 2(0.4) \\ &= \boxed{82.0 \text{ м}^3}. \end{aligned}$$

Вода образуется из водорода, метана и этена:

$$V_{H_2O} = 6.0 + 2(1.2) + 2(0.4) = \boxed{9.2 \text{ м}^3}.$$

Объём неизрасходованного кислорода равен

$$V_{O_2} = 41.52 - 34.6 = \boxed{6.92 \text{ м}^3}.$$

Азот поступает как с горючим газом, так и с подаваемым воздухом:

$$V_{N_2} = 200(0.562) + 166.08 = \boxed{278.48 \text{ м}^3}.$$

Таким образом, общий объём влажных продуктов сгорания составляет

$$V_{\text{wet}} = 82.0 + 9.2 + 6.92 + 278.48 = 376.6 \text{ м}^3.$$

Объёмное содержание каждого компонента во влажном газе в процентах рассчитывается по формуле

$$\text{Объёмное содержание компонента } i = \frac{V_i}{376.6 \text{ м}^3} \times 100\%.$$

Например,

$$\text{Содержание CO}_2 \text{ во влажном газе в процентах} = \frac{82.0}{376.6} \times 100\% \approx 21.8\%.$$

Для расчёта состава сухого газа исключаем воду:

$$V_{\text{dry}} = 376.6 - 9.2 = 367.4 \text{ m}^3.$$

Деление объёмов диоксида углерода, кислорода и азота на 367.4 m^3 даёт приведённые выше процентные содержания в сухом газе.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Определение органической кислоты по данным титрования и плотности её пара

Для нейтрализации 0.19 g органической кислоты, пар которой в тридцать раз плотнее газообразного водорода, требуется 31.7 cm^3 0.1 -нормального раствора NaOH .

Задание:

4.1 Укажите название и структурную формулу кислоты.

(Речь идёт о распространённой органической кислоте.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1 Уксусная кислота (этановая кислота)**, структурная формула $\text{CH}_3\text{—C(=O)—OH}$; SMILES: CC(=O)O.

Решение

4.1

При одинаковых температуре и давлении плотности газов пропорциональны их молярным массам. Газообразный водород, H_2 , SMILES [H][H], имеет молярную массу приблизительно 2 g mol^{-1} . Следовательно, молярная масса кислоты равна

$$M_{\text{кислоты}} = 30M_{\text{H}_2} \approx 30 \times 2 = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

Количество использованного основания, выраженное в эквивалентах, составляет

$$n_{\text{eq}} = NV = (0.1 \text{ eq L}^{-1}) (31.7 \times 10^{-3} \text{ L}) = 3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}.$$

Таким образом, эквивалентная масса кислоты равна

$$E = \frac{0.19 \text{ g}}{3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}} \approx 59.9 \text{ g eq}^{-1}.$$

Следовательно, число протонов в одной молекуле, способных участвовать в реакции нейтрализации, равно

$$z = \frac{M_{\text{кислоты}}}{E} \approx \frac{60}{59.9} \approx 1.$$

Небольшое отклонение от точного целого числа обусловлено округлением исходных данных. Следовательно, кислота является **одноосновной**.

Распространённая органическая кислота, удовлетворяющая этим условиям, — **уксусная кислота (этановая кислота)**, SMILES CC(=O)O. Её молекулярная формула — $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, откуда

$$M = (2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 16) \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

Её структурная формула — $\text{CH}_3\text{—C(=O)—OH}$: метильная группа связана с карбоксильной группой. Протон карбоксильной группы нейтрализуется в соответствии с уравнением



Здесь гидроксид натрия обозначается как $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$, ацетат натрия — как $\text{CC(=O)}[\text{O}^-]$. $[\text{Na}^+]$, а вода — как O . Эта реакция подтверждает требуемое стехиометрическое соотношение кислоты и основания 1 : 1.

Решение проверено по официальному решению.