

IChO 1972

Теоретические задачи и решения · Москва, Советский Союз · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1972/

Задача 1: Смесь двух твёрдых простых веществ

Смесь двух твёрдых простых веществ массой 1.52 г обработали избытком соляной кислоты. При этом выделилось 0.896 дм³ газа и осталось 0.56 г остатка, не растворившегося в избытке кислоты.

В другом опыте 1.52 г той же смеси подвергли взаимодействию с избытком 10 %-ного раствора гидроксида натрия. В этом случае также выделилось 0.896 дм³ газа, но осталось 0.96 г нерастворившегося остатка.

В третьем опыте 1.52 г исходной смеси нагрели до высокой температуры без доступа воздуха. Таким образом было получено соединение, которое полностью растворилось в соляной кислоте с выделением 0.448 дм³ неизвестного газа. Весь полученный газ ввели в закрытый сосуд объёмом один литр, заполненный кислородом. После реакции неизвестного газа с кислородом давление в сосуде уменьшилось приблизительно в десять раз ($T = \text{const}$).

Задание:

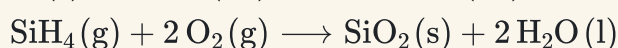
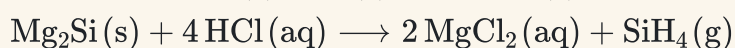
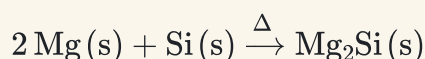
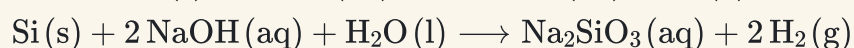
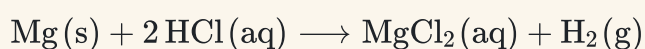
1.1 Напишите уравнения указанных химических реакций и подтвердите их правильность расчётами.

При решении задачи считайте, что объёмы газов измерены при нормальных условиях, и округляйте относительные атомные массы до целых чисел.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1** Смесь содержит **0.96 г магния** и **0.56 г кремния**. В первых двух опытах выделяется водород, H₂, [н] [н]. При нагревании образуется силицид магния, Mg₂Si, который при обработке соляной кислотой выделяет силан, SiH₄, [син4]. Уравнения реакций:



Рассчитанные объёмы газов составляют соответственно **0.896, 0.896 и 0.448 дм³**.
Относительно исходного давления кислорода конечное давление составляет приблизительно $0.104p_0$, что соответствует **уменьшению в 9.6 раза**, если пренебречь водяным паром.

Решение

1.1

Используем молярный объём газа при нормальных условиях

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

и округлённые до целых чисел атомные массы $A_r(\text{Mg}) = 24$ и $A_r(\text{Si}) = 28$.

Определение элементов.

В каждом из первых двух опытов образуется

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.896}{22.4} = 0.0400 \text{ mol}.$$

Массы веществ, растворившихся в кислоте и щёлочи, составляют

$$m_{\text{кислота}} = 1.52 - 0.56 = 0.96 \text{ g}, \quad m_{\text{щёлочь}} = 1.52 - 0.96 = 0.56 \text{ g}.$$

Для образования одного моля водорода требуется два моля электронов. Следовательно, если каждый атом элемента отдаёт z электронов, его молярная масса M удовлетворяет соотношению

$$\frac{M}{z} = \frac{m}{2n(\text{H}_2)}.$$

Для компонента, реагирующего с кислотой,

$$\frac{M}{z} = \frac{0.96}{2(0.0400)} = 12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Магний, который окисляется из степени окисления 0 до +2, удовлетворяет этому соотношению:

$$\frac{24}{2} = 12.$$

Он реагирует с соляной кислотой с образованием хлорида магния и водорода. Рассчитанный объём составляет

$$V_{\text{кислота}}(\text{H}_2) = \frac{0.96 \text{ g}}{24 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

Для компонента, реагирующего со щёлочью,

$$\frac{M}{z} = \frac{0.56}{2(0.0400)} = 7.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Кремний, окисляющийся из степени окисления 0 до +4 в силикате, удовлетворяет соотношению

$$\frac{28}{4} = 7.$$

Кремний устойчив к действию соляной кислоты, но реагирует с водным раствором гидроксида натрия с образованием растворимого силиката и двух молей водорода на каждый моль кремния:

$$V_{\text{щёлочь}}(\text{H}_2) = 2 \frac{0.56 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

В указанных условиях магний практически не взаимодействует со щёлочью. Следовательно, после обработки кислотой остаётся 0.56 g кремния, а после обработки щёлочью — 0.96 g магния, что соответствует условию.

Образование соединения и его обработка кислотой.

Количества веществ элементов составляют

$$n(\text{Mg}) = \frac{0.96}{24} = 0.040 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{0.56}{28} = 0.020 \text{ mol}.$$

Их мольное соотношение в точности равно 2 : 1, что соответствует силициду магния, Mg_2Si . Поэтому при нагревании оба простых вещества расходятся полностью.

Количество вещества и масса продукта составляют

$$\begin{aligned} n(\text{Mg}_2\text{Si}) &= 0.020 \text{ mol}, \\ m(\text{Mg}_2\text{Si}) &= 0.020(2 \times 24 + 28) = 1.52 \text{ g}. \end{aligned}$$

При обработке соляной кислотой магний переходит в растворимый хлорид магния, а кремний — в силан. Из одного моля силицида магния образуется один моль силана, поэтому

$$\begin{aligned} n(\text{SiH}_4) &= 0.020 \text{ mol}, \\ V(\text{SiH}_4) &= 0.020 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Это соответствует объёму газа в третьем опыте и объясняет отсутствие твёрдого остатка.

Реакция с кислородом и уменьшение давления.

Силан сгорает с образованием твёрдого диоксида кремния и воды. При конденсации воды оба продукта удаляются из газовой фазы.

Принимая исходный объём кислорода равным 1.00 dm^3 при нормальных условиях, получаем

$$n_0(\text{O}_2) = \frac{1.00}{22.4} = 0.04464 \text{ mol}.$$

При сгорании расходуется

$$n_{\text{израсходовано}}(\text{O}_2) = 2n(\text{SiH}_4) = 0.0400 \text{ mol}.$$

Следовательно, количество оставшегося кислорода составляет

$$n_f(\text{O}_2) = 0.04464 - 0.0400 = 0.00464 \text{ mol}.$$

При постоянных температуре и объёме сосуда давление пропорционально количеству вещества газа:

$$\frac{p_f}{p_0} = \frac{n_f(\text{O}_2)}{n_0(\text{O}_2)} = \frac{1.00 - 2(0.448)}{1.00} = 0.104.$$

Отсюда

$$\frac{p_0}{p_f} = \frac{1}{0.104} \approx 9.6,$$

что согласуется с уменьшением давления приблизительно в десять раз.

Используемые в реакциях молекулярные и ионные представления:

Вещество	SMILES
Водород, H_2	[H][H]
Хлороводород, HCl , при растворении образующий соляную кислоту	Cl; формальное представление в диссоциированном виде: [H+] . [Cl-]
Гидроксид натрия, $NaOH$	[Na+] . [OH-]
Хлорид магния, $MgCl_2$	[Mg+2] . [Cl-] . [Cl-]
Метасиликат натрия, Na_2SiO_3 , формальное представление	[Na+] . [Na+] . [O-] [Si] (=O) [O-]
Силан, SiH_4	[SiH4]
Кислород, O_2	O=O
Вода, H_2O	O

В молекуле силана атомы вокруг кремния расположены тетраэдрически. Уравнение с участием метасиликата и его SMILES представляют собой условные записи, отражающие состав; распределение силикатных частиц в водном растворе определяется гидратацией и кислотно-основными равновесиями. Силицид магния и диоксид кремния (кремнезём) — твёрдые вещества с протяжённой структурой, поэтому ни одно из них не имеет единственного молекулярного представления SMILES; кремнезём содержит сетку связанных кремний-кислородных тетраэдров.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Смесь железа и оксидов железа

Смесь металлического железа со свежеприготовленными оксидами железа(II) и железа(III) нагревали в закрытом сосуде в атмосфере водорода. В результате реакции 4.72 г смеси образуется 3.92 г железа и 0.90 г воды.

При взаимодействии такого же количества смеси с избытком раствора сульфата меди(II) получили 4.96 г смеси твёрдых веществ.

Задания:

2.1 Рассчитайте количество 7.3 %-ной соляной кислоты ($\rho = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$), необходимое для полного растворения 4.72 г исходной смеси.

2.2 Какой объём газа выделяется при нормальных условиях?

Относительные атомные массы:

$A_r(O) = 16$; $A_r(S) = 32$; $A_r(Cl) = 35.5$; $A_r(Fe) = 56$; $A_r(Cu) = 64$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1: 70 г 7.3 %-ного раствора соляной кислоты**, что соответствует приблизительно 68 cm^3 .
- **2.2: Водород, H_2 , SMILES [H][H]: 0.448 dm^3** при нормальных условиях, или приблизительно 0.45 L .

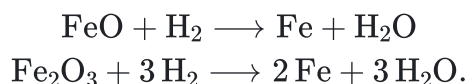
Решение

2.1. Состав смеси и необходимое количество кислоты

Пусть исходные количества металлического железа, оксида железа(II) FeO и оксида железа(III) Fe_2O_3 равны соответственно x, y, z моль.

Состав оксидов можно представить ионными записями SMILES $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{O}-2]$ и $[\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$. Они отражают формальное соотношение ионов, а не кристаллическую структуру оксидов.

Водород восстанавливает оба оксида до железа с образованием воды, H_2O , SMILES O :



Следовательно, общее количество атомов железа составляет

$$x + y + 2z = \frac{3.92}{56} = 0.0700 \text{ mol}.$$

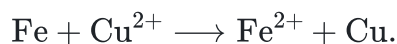
По количеству образовавшейся воды находим исходное количество атомов кислорода:

$$y + 3z = \frac{0.90}{18} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Это согласуется с потерей массы твёрдого вещества:

$$4.72 - 3.92 = 0.80 \text{ g} = 0.0500 \text{ mol} \times 16 \text{ g mol}^{-1}.$$

В опыте с сульфатом меди(II) металлическое железо растворяется, а эквимольное количество меди выделяется. Сокращённое ионное уравнение имеет вид



Здесь ион меди(II) — Cu^{2+} , SMILES $[\text{Cu}+2]$, а ион железа(II) — Fe^{2+} , SMILES $[\text{Fe}+2]$.

Поскольку оксиды остаются в твёрдом остатке, замещение каждого моля металлического железа медью увеличивает массу остатка на $64 - 56 = 8 \text{ g}$. Таким образом,

$$x = \frac{4.96 - 4.72}{64 - 56} = 0.0300 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$y + 2z = 0.0700 - 0.0300 = 0.0400, \quad y + 3z = 0.0500,$$

откуда

$$\boxed{x = 0.0300, \quad y = 0.0200, \quad z = 0.0100 \text{ mol}.$$

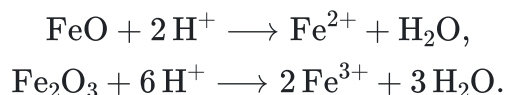
Соответствующие массы равны

$$m(\text{Fe}) = 1.68 \text{ g}, \quad m(\text{FeO}) = 1.44 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.60 \text{ g},$$

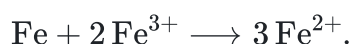
что в сумме составляет 4.72 g.

Соляная кислота представляет собой водный раствор хлороводорода, HCl, SMILES c1. Она служит источником ионов водорода, H^+ , SMILES [H+], и хлорид-ионов, Cl^- , SMILES [Cl-]. В растворе ионы водорода гидратированы; в следующих уравнениях используется общепринятая сокращённая ионная запись.

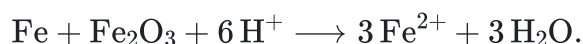
Оксиды растворяются согласно уравнениям



Ион железа(III), Fe^{3+} , имеет запись SMILES [Fe+3]. Существенно, что он реагирует с металлическим железом:



Таким образом, из 0.0100 mol Fe_2O_3 образуется 0.0200 mol железа(III), на восстановление которого расходуется 0.0100 mol металлического железа **без выделения водорода**. Суммарная реакция имеет вид



Оставшийся металл в количестве

$$0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol},$$

реагирует с кислотой:



Поэтому общее необходимое количество соляной кислоты составляет

$$\begin{aligned}n(\text{HCl}) &= 2n(\text{FeO}) + 6n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2n(\text{оставшегося Fe}) \\ &= 2(0.0200) + 6(0.0100) + 2(0.0200) \\ &= 0.140 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Используя $M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$m(\text{HCl}) = 0.140 \times 36.5 = 5.11 \text{ g}.$$

Для раствора с массовой долей 7.3 %

$$m_{\text{раствора}} = \frac{5.11}{0.073} = 70.0 \text{ g},$$

и, следовательно,

$$V_{\text{раствора}} = \frac{70.0}{1.03} = 67.96 \text{ cm}^3 \approx 68 \text{ cm}^3.$$

2.2. Объём выделившегося газа

Выделяющийся газ — водород. Его количество определяется только металлом, оставшимся после восстановления железа(III):

$$n(\text{H}_2) = 0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol}.$$

Используя общепринятое значение молярного объёма при нормальных условиях $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, получаем

$$V(\text{H}_2) = 0.0200 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3 = 448 \text{ cm}^3.$$

Для проверки запишем суммарное уравнение реакции растворения для найденного соотношения компонентов:



Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 3: Электролиз раствора хлорида натрия с медными электродами

Объём 200 cm^3 2-нормального раствора хлорида натрия ($\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$) подвергали электролизу при постоянном перемешивании в электролитической ячейке с медными электродами. Электролиз прекратили, когда на катоде выделилось 22.4 dm^3 газа (при нормальных условиях).

Задание:

3.1 Рассчитайте массовую долю NaCl в растворе после электролиза в процентах.

Относительные атомные массы:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5; \quad A_r(\text{Cu}) = 64.$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1** $12.7\% \text{ NaCl}$ по массе в оставшемся жидком растворе в рамках описанной ниже модели образования гидроксида меди(II).

Решение

3.1

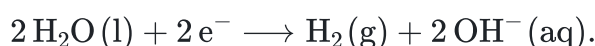
Для хлорида натрия, NaCl (ионная запись SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$), одному молю соответствует один эквивалент, поэтому его начальная концентрация составляет 2 mol dm^{-3} . Таким образом,

$$\begin{aligned} n_0(\text{NaCl}) &= 2 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.200 \text{ dm}^3 = 0.400 \text{ mol}, \\ m_0(\text{NaCl}) &= 0.400(23 + 35.5) = 23.4 \text{ g}. \end{aligned}$$

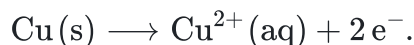
Начальная масса раствора равна

$$m_0(\text{раствора}) = \rho V = 1.10 \text{ g cm}^{-3} \times 200 \text{ cm}^3 = 220 \text{ g}.$$

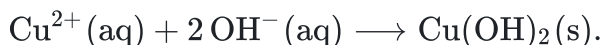
На катоде выделяется **водород**, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$. В водном растворе восстанавливается вода, H_2O , O , а не ионы натрия, Na^+ , $[\text{Na}]$. При этом образуются гидроксид-ионы, OH^- , $[\text{OH}^-]$:



Медный электрод является активным анодом. В рамках обычной модели с образованием меди(II) медь растворяется с образованием **ионов меди(II)**, Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$:



Перемешивание обеспечивает контакт ионов меди(II) с гидроксид-ионами, что приводит к выпадению в осадок **гидроксида меди(II)**, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$:



Ионные записи SMILES с несвязанными фрагментами указывают состав и заряды; они не изображают кристаллическую решётку.

Сложение этих реакций даёт



Ионы натрия и хлорид-ионы, Cl^{-} , $[\text{Cl}-]$, не участвуют в реакции, поэтому масса растворённого хлорида натрия остаётся равной 23.4 g.

Используя молярный объём газа при нормальных условиях, получаем

$$n(\text{H}_2) = \frac{22.4 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}.$$

Следовательно, согласно суммарной реакции расходуется 2.00 mol воды:

$$m(\text{израсходованной воды}) = 2.00 \times 18.0 = 36.0 \text{ g}.$$

Таким образом, конечная масса **жидкого раствора**, без учёта осадка, равна

$$m_f(\text{раствора}) = 220 - 36.0 = 184 \text{ g}.$$

Тот же результат даёт материальный баланс, учитывающий поступление с анода 64 g меди, выпадение в осадок 98 g гидроксида и выделение из раствора 2 g водорода:

$$m_f(\text{раствора}) = 220 + 64 - 98 - 2 = 184 \text{ g}.$$

Следовательно,

$$\boxed{w(\text{NaCl}) = \frac{23.4}{184} \times 100\% = 12.7\%}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Теплота нейтрализации и конечная температура смеси растворов

В теплоизолированном сосуде смешали 50 г 4 %-ного раствора гидроксида натрия и 50 г 1.825 %-ного раствора соляной кислоты при температуре 20 °C. Температура полученного раствора повысилась до 23.4 °C. Затем к этому раствору добавили 70 г 3.5 %-ного раствора серной кислоты при температуре 20 °C.

Задания:

4.1 Рассчитайте конечную температуру полученного раствора.

4.2 Определите массу сухого остатка после выпаривания раствора.

При выполнении первого задания используйте значение удельной теплоёмкости $c = 4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Относительные атомные массы:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5.$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1: $T_f = 24.0^\circ\text{C}$.
- 4.2: $m_{\text{dry}} = 3.55 \text{ g}$ безводного сульфата натрия, Na_2SO_4 , SMILES $[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, при условии полного удаления хлороводорода при выпаривании и высушивании.

Решение

4.1

Исходными реагентами являются гидроксид натрия, NaOH , SMILES $[\text{Na}+] \cdot [\text{OH}-]$, и соляная кислота — водный раствор хлороводорода, HCl , SMILES Cl .

Их количества вещества составляют

$$n(\text{NaOH}) = \frac{(50 \text{ g})(0.04)}{40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$
$$n(\text{HCl}) = \frac{(50 \text{ g})(0.01825)}{36.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

В результате нейтрализации образуются хлорид натрия, NaCl , SMILES $[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$, и вода, H_2O , SMILES O :



Соляная кислота является лимитирующим реагентом. Таким образом, образуется 0.0250 mol воды и остаётся такое же количество вещества гидроксида натрия:

$$n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) = 0.0500 - 0.0250 = 0.0250 \text{ mol}.$$

Теплота, выделившаяся в этой первой реакции, равна

$$Q_1 = mc\Delta T = (100 \text{ g})(4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(3.4 \text{ K}) = 1424.6 \text{ J}.$$

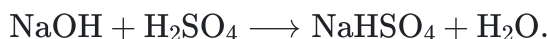
Следовательно, молярная энтальпия нейтрализации, определённая по данным опыта, составляет

$$\Delta_{\text{neut}}H = -\frac{1424.6 \text{ J}}{0.0250 \text{ mol}} \approx -57.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Количество вещества добавленной серной кислоты, H_2SO_4 , SMILES $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, составляет

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(70 \text{ g})(0.035)}{98 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Она реагирует с оставшимся гидроксидом натрия в молярном соотношении 1 : 1. Формально образующаяся соль — гидросульфат натрия, NaHSO_4 , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$:



Образуется ещё 0.0250 mol воды. Используя то же значение молярной теплоты нейтрализации и пренебрегая тепловыми эффектами разбавления, получаем

$$Q_2 = Q_1 = 1424.6 \text{ J}.$$

В итоговом тепловом балансе необходимо учесть нагревание добавленного раствора кислоты от 20 °C:

$$(100 \text{ g})c(T_f - 23.4^\circ\text{C}) + (70 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_2.$$

То же самое можно выразить иначе: начальная температура всех трёх исходных растворов составляла 20 °C, поэтому

$$(170 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_1 + Q_2.$$

Следовательно,

$$T_f - 20.0^\circ\text{C} = \frac{2849.2 \text{ J}}{(170 \text{ g})(4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})} = 4.0 \text{ K},$$

$T_f = 24.0^\circ\text{C}.$

4.2

После смешивания формальные количества вещества солей составляют

$$n(\text{NaCl}) = 0.0250 \text{ mol}, \quad n(\text{NaHSO}_4) = 0.0250 \text{ mol}.$$

При выпаривании и достаточно полном прогревании летучий хлороводород может быть удалён в соответствии с уравнением



Обе соли присутствуют точно в требуемом соотношении. Поэтому после полного удаления хлороводорода остаётся

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Используя приведённые атомные массы, получаем

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2(23) + 32 + 4(16) = 142 \text{ g mol}^{-1},$$

и, следовательно,

$m_{\text{dry}} = (0.0250 \text{ mol})(142 \text{ g mol}^{-1}) = 3.55 \text{ g}.$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Углеводород, образующий единственный продукт бромирования

При взаимодействии брома с неизвестным углеводородом был получен только один продукт. Его плотность была в 5,207 раза больше плотности воздуха.

Задание:

5.1 Определите структурную формулу неизвестного углеводорода.

Относительные атомные массы: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{Br}) = 80$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 5.1** Углеводород — **2,2-диметилпропан (неопентан)**, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, SMILES: CC(C)(C)C. Его центральный атом углерода связан с четырьмя метильными группами.

Решение

5.1

Для газов при одинаковых температуре и давлении отношение плотностей равно отношению молярных масс. Принимая обычное значение средней молярной массы воздуха равным 29.0 g mol^{-1} , получаем молярную массу продукта бромирования:

$$M_{\text{продукт}} = 5.207 M_{\text{воздух}} \approx 5.207 \times 29.0 \approx 151 \text{ g mol}^{-1}.$$

Уже два атома брома дали бы вклад в молярную массу, равный 160 g mol^{-1} . Следовательно, продукт содержит **один атом брома**, и обычное присоединение брома по кратной связи исключается. Реакция представляет собой замещение атома водорода атомом брома.

Запишем формулу продукта как $\text{C}_n\text{H}_m\text{Br}$. Используя приведённые атомные массы, получаем:

$$12n + m + 80 = 151, \quad 12n + m = 71.$$

Для нейтральной молекулы, содержащей углерод, водород и один атом брома, максимальное число атомов водорода равно $m = 2n + 1$. Таким образом,

$$0 \leq 71 - 12n \leq 2n + 1,$$

откуда

$$5 \leq n \leq \frac{71}{12} < 6.$$

Следовательно, $n = 5$ и $m = 11$: продукт имеет формулу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$, а исходный углеводород — формулу C_5H_{12} .

Существуют три структурных изомера этого углеводорода:

Углеводород	SMILES	Число структурно изомерных продуктов монобромирования
Пентан	<chem>CCCCC</chem>	3
2-Метилбутан	<chem>CC(C)CC</chem>	4
2,2-Диметилпропан (неопентан)	<chem>CC(C)(C)C</chem>	1

В пентане атомы водорода занимают три неэквивалентных положения: в концевых метильных группах, в соседних с ними метиленовых группах и в центральной метиленовой группе. В 2-метилбутане атомы водорода занимают четыре неэквивалентных положения.

В **неопентане** центральный атом углерода не связан с атомами водорода, а все четыре метильные группы эквивалентны. Поэтому замещение любого из его двенадцати атомов водорода даёт один и тот же продукт.

Уравнение монобромирования с расставленными коэффициентами в условиях радикальной реакции имеет вид:



Здесь при действии брома, BrBr , образуется **1-бром-2,2-диметилпропан (неопентилбромид)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{CBr}$, вместе с бромоводородом, $[\text{H}]\text{Br}$. Органический продукт ахирален, поэтому учитывать стереохимические различия не требуется.

Его молярная масса подтверждает результат:

$$M(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}) = (5 \times 12 + 11 \times 1 + 80) \text{ g mol}^{-1} = 151 \text{ g mol}^{-1},$$
$$\frac{151}{29.0} = 5.2069 \approx 5.207.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Органические соединения A-D по данным элементного анализа и титрования

Органическое соединение **A** содержит 41.38 % углерода, 3.45 % водорода, остальное — кислород. При нагревании соединения **A** с этанолом в присутствии кислоты образуется новое вещество **B**, которое содержит 55.81 % углерода, 6.97 % водорода и кислород.

Исходное соединение **A** при взаимодействии с бромоводородом образует продукт **C**, который при кипячении в воде превращается в вещество **D**, содержащее 35.82 % углерода, 4.48 % водорода и кислород. Для реакции с 2.68 г вещества **D** потребовалось 20 см³ 2 н. раствора гидроксида калия.

Задания:

6.1 Определите структурные формулы всех вышеупомянутых веществ **A**, **B**, **C** и **D**.

Используйте тот факт, что соединение **A** при нагревании отщепляет воду.

6.2 Напишите химические уравнения указанных выше реакций.

Относительные атомные массы: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{K}) = 39$.

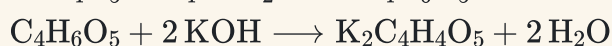
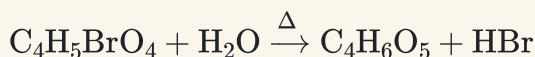
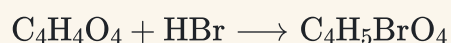
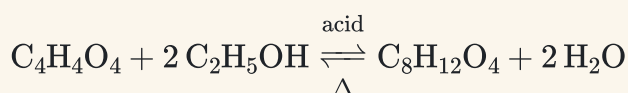
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 6.1 Соединения:

Соединение	Название и молекулярная формула	Структурная запись SMILES
A	Малеиновая кислота, (<i>Z</i>)-бут-2-ендиовая кислота, C ₄ H ₄ O ₄	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
B	Диэтилмалеат, диэтиловый эфир (<i>Z</i>)-бут-2-ендиовой кислоты, C ₈ H ₁₂ O ₄	<chem>CCOC(=O)/C=C\C(=O)OCC</chem>
C	Рацемическая 2-бромянтарная кислота, 2-бромбутандиовая кислота, C ₄ H ₅ BrO ₄	Равные количества <chem>O=C(O)[C@H](Br)CC(=O)O</chem> и <chem>O=C(O)[C@@H](Br)CC(=O)O</chem>
D	Рацемическая яблочная кислота, 2-гидроксипутандиовая кислота, C ₄ H ₆ O ₅	Равные количества <chem>O=C(O)[C@H](O)CC(=O)O</chem> и <chem>O=C(O)[C@@H](O)CC(=O)O</chem>

• 6.2 Уравнения реакций с расставленными коэффициентами в молекулярной форме:



Последние два органических продукта — дикалиевая соль яблочной кислоты и малеиновый ангидрид соответственно; их структуры приведены ниже.

Решение

6.1 — Установление строения А–D

Для образца каждого соединения массой 100 g массу кислорода находят по разности. Деление масс элементов на приведённые относительные атомные массы даёт:

Соединение	Массовая доля кислорода, %	$n(\text{C})/\text{mol}$	$n(\text{H})/\text{mol}$	$n(\text{O})/\text{mol}$	Простейшее соотношение и простейшая формула
A	55.17	3.4483	3.450	3.4481	1 : 1 : 1, CHO
B	37.22	4.6508	6.970	2.3263	2 : 3 : 1, C ₂ H ₃ O
D	59.70	2.9850	4.480	3.7313	4 : 6 : 5, C ₄ H ₆ O ₅

Установление молекулярных формул. Реакция с этанолом, катализируемая кислотой, указывает на этерификацию. При этерификации каждой карбоксильной группы состав молекулы в целом увеличивается на C₂H₄, а число атомов кислорода остаётся неизменным.

Пусть молекулярная формула A имеет вид $C_nH_nO_n$. Из простейшей формулы B и неизменности числа атомов кислорода следует, что формула B имеет вид $C_{2n}H_{3n}O_n$. Увеличение числа атомов углерода на n требует этерификации $n/2$ карбоксильных групп. На эти группы приходятся все n атомов кислорода в A.

Степень ненасыщенности A равна

$$DBE = \frac{2n + 2 - n}{2} = \frac{n}{2} + 1.$$

На $n/2$ карбонильных групп в составе карбоксильных групп приходится вся степень ненасыщенности, кроме одной единицы. Оставшаяся единица ненасыщенности соответствует двойной связи углерод–углерод, по которой происходит присоединение бромоводорода.

Присоединение бромоводорода с последующим гидролизом связи углерод–бром в сумме эквивалентно присоединению одной молекулы воды по этой двойной связи. Следовательно,

$$M_D = M_A + 18 \text{ g mol}^{-1}.$$

Масса углерода в одном моле вещества не изменяется. Используя массовые доли углерода, получаем

$$0.4138M_A = 0.3582(M_A + 18),$$

откуда

$$M_A = \frac{0.3582(18)}{0.4138 - 0.3582} = 115.96 \text{ g mol}^{-1} \approx 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Поскольку масса простейшей формульной единицы A равна $12 + 1 + 16 = 29$,

$$n = \frac{116}{29} = 4.$$

Таким образом,



В частности, A содержит $n/2 = 2$ карбоксильные группы.

Проверка D по данным титрования. Количество эквивалентов гидроксида калия составляет

$$n_{eq} = (20 \times 10^{-3} \text{ L})(2 \text{ eq L}^{-1}) = 0.040 \text{ eq}.$$

Следовательно, эквивалентная масса D при нейтрализации равна

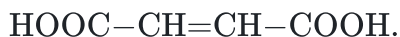
$$E_D = \frac{2.68 \text{ g}}{0.040 \text{ eq}} = 67 \text{ g eq}^{-1}.$$

Его молярная масса равна

$$M_D = 4(12) + 6(1) + 5(16) = 134 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом, один моль D соответствует $134/67 = 2$ кислотным эквивалентам, что подтверждает наличие двух карбоксильных групп. Пятый атом кислорода входит в состав спиртовой гидроксильной группы, введенной при гидролизе. Эта спиртовая группа не нейтрализуется при титровании карбоновой кислоты в водном растворе.

Установление порядка соединения атомов и стереохимии. Указание на поведение при нагревании позволяет установить расположение групп, при котором возможно непосредственное образование пятичленного циклического ангидрида:

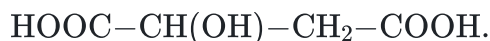


Две карбоксильные группы должны находиться **по одну сторону** двойной связи. Следовательно, А — **малеиновая кислота**, *Z*-изомер. Транс-изомер, фумаровая кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$, не имеет геометрии, необходимой для непосредственного замыкания цикла.

Этерификация обеих карбоксильных групп даёт **диэтилмалеат В** с сохранением *Z*-конфигурации двойной связи. При присоединении бромоводорода образуется **2-бромянтарная кислота С**:



Замещение брома гидроксильной группой даёт **яблочную кислоту D**:

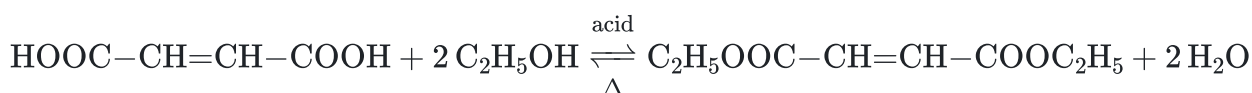


С и D содержат по одному стереоцентру. Поскольку исходное вещество и условия реакции ахиральны, оба продукта представляют собой рацемические смеси, показанные двумя энантиомерными записями SMILES в таблице ответов.

6.2 — Уравнения реакций

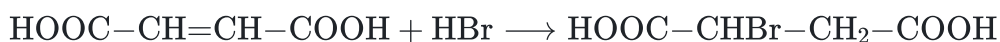
Низкомолекулярные реагенты и продукты — этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, бромоводород HBr , вода O и гидроксид калия $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Этерификация, А → В:



Обе алкеновые структуры имеют *Z*-конфигурацию.

Присоединение бромоводорода, А → С:



Водород и бром присоединяются по двойной связи. Благодаря симметрии А два атома углерода при двойной связи эквивалентны.

Гидролиз при кипячении в воде, С → D:



Нейтрализация D:



Продукт — **рацемическая дикалиевая соль яблочной кислоты**, представленная равными количествами $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot \text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ и $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot \text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Термическая дегидратация А:



Продукт — **малеиновый ангидрид**, фуран-2,5-дион, $\text{O}=\text{C}1\text{OC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}1$. Он содержит пятичленный цикл, включающий два атома углерода при двойной связи, два карбонильных атома углерода и мостиковый атом кислорода ангидридной группы.

Решение проверено по официальному решению.