

IChO 1978

Теоретические задачи и решения · Торунь, Польша · 5 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1978/

Задача 1: Анализ хромовой руды

- a) Хромовая руда, не содержащая воды, состоит из: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$, MgCO_3 и CaSiO_3 .
- b) В результате анализа установлено, что руда содержит 45.6 % Cr_2O_3 , 7.98 % Fe_2O_3 и 16.12 % MgO .
- c) При обработке руды концентрированной соляной кислотой содержащиеся в руде соединения хрома не реагировали с кислотой.
- d) По завершении реакции руду тщательно промыли водой (до отрицательной реакции на Cl^-), а твёрдый остаток высушили до постоянной массы.

Задания:

1.1 Напишите стехиометрические и ионные уравнения реакций, протекающих при обработке руды соляной кислотой согласно пункту c).

1.2 Рассчитайте:

- содержание соединений в руде (в массовых %),
- количества вещества соединений, содержащихся в руде.

1.3 Рассчитайте содержание Cr_2O_3 (в массовых %) в высушенном остатке, полученном согласно пункту d).

1.4 Стеклянную трубку заполнили достаточным количеством гранулированного CaO ; общая масса заполненной трубки составила 412.02 г. Газ, образовавшийся в результате реакции, описанной в пункте c), осушили, а затем пропустили через стеклянную трубку. Рассчитайте массу стеклянной трубки с её содержимым после завершения реакции.

Относительные атомные массы:

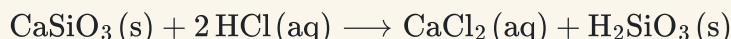
$$A_r(\text{Cr}) = 52.01; \quad A_r(\text{Fe}) = 55.85; \quad A_r(\text{Mg}) = 24.32; \quad A_r(\text{Ca}) = 40.08;$$

$$A_r(\text{Si}) = 28.09; \quad A_r(\text{C}) = 12.01; \quad A_r(\text{O}) = 16.00.$$

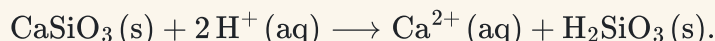
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1 Молекулярные уравнения:



Сокращённые ионные уравнения:



Здесь H_2SiO_3 — условное обозначение осадка гидратированного диоксида кремния. Оба хромита остаются неизменными.

- 1.2 В расчёте на 100 г руды:

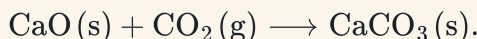
Соединение	Массовая доля в процентах	Количество вещества на 100 г руды
Хромит железа(II), $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$	22.4%	0.0999 mol
Хромит магния, $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$	38.5%	0.200 mol
Карбонат магния, MgCO_3	16.8%	0.200 mol
Силикат кальция, CaSiO_3	22.3%	0.192 mol

Для образца руды массой m эти количества вещества следует умножить на $m/(100 \text{ g})$.

- 1.3 В предположении, что при сушке гидратированный диоксид кремния превращается в безводный диоксид кремния, SiO_2 ,

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 63.0\%.$$

- 1.4 Оксид кальция поглощает диоксид углерода:



Для образца руды массой m

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 \text{ g} + 0.08792 m.$$

Если $m = 100 \text{ g}$, конечная масса равна 420.81 g. В приведённом условии масса руды не указана, поэтому получить численный ответ без дополнительных предположений невозможно.

Решение

1.1 — Реакции с соляной кислотой

Оба хромита не реагируют, как прямо указано в условии задачи.

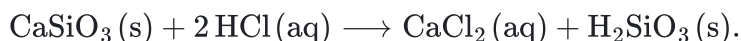
Карбонат магния реагирует с кислотой, поскольку протонирование карбонат-иона приводит к образованию диоксида углерода и воды. Хлорид магния остаётся в растворе:



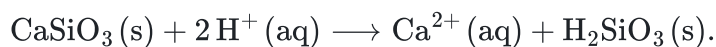
Исключая хлорид-ионы, не участвующие в реакции, получаем



Силикат кальция реагирует с кислотой с образованием растворимого хлорида кальция и нерастворимого гидратированного диоксида кремния, который условно записывают в виде метакремниевой кислоты:



Сокращённое ионное уравнение этой реакции:



Использованные здесь молекулы и ионы имеют следующие названия и записи SMILES:

Частица	Название	SMILES
HCl	Хлороводород; его водный раствор — соляная кислота	Cl
H ⁺	Ион водорода	[H+]
Cl ⁻	Хлорид-ион	[Cl-]
Mg ²⁺	Ион магния(II)	[Mg+2]
Ca ²⁺	Ион кальция(II)	[Ca+2]
CO ₃ ²⁻	Карбонат-ион, входящий в состав солей угольной кислоты	[O-]C(=O)[O-]
CO ₂	Диоксид углерода	O=C=O
H ₂ O	Вода	O

Формальную мономерную **метакремниевую кислоту**, H₂SiO₃, можно представить записью O[Si](=O)O. В действительности осадок представляет собой пространственную сетку гидратированного диоксида кремния; эта молекулярная запись SMILES не описывает его полимерную структуру. Аналогично, кристаллические соли, хромиты и твёрдые оксиды представляют собой немолекулярные твёрдые вещества, кристаллические структуры которых нельзя задать одной молекулярной записью SMILES. Гидратация в водном растворе также не отражена в ионных записях SMILES.

1.2 — Состав и количества вещества

Выберем **100 г руды** в качестве основы расчёта. Такая нормировка удобна, поскольку фактическая масса образца не задана.

Указанные процентные содержания оксидов — это **результаты анализа в пересчёте на оксиды**, а не содержание дополнительных соединений в руде. Таким образом, результатам анализа соответствуют:

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 45.6 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7.98 \text{ g}, \quad m(\text{MgO}) = 16.12 \text{ g}.$$

Для двух хромитов используем более краткие формулы FeCr₂O₄ и MgCr₂O₄. Обозначим их количества вещества через x и y , а количества вещества карбоната магния и силиката кальция — через z и t соответственно.

Необходимые молярные массы, рассчитанные по приведённым атомным массам:

Соединение	Молярная масса / g mol ⁻¹
Cr ₂ O ₃	152.02
Fe ₂ O ₃	159.70
MgO	40.32
FeCr ₂ O ₄	223.87
MgCr ₂ O ₄	192.34
MgCO ₃	84.33
CaSiO ₃	116.17

Всё железо содержится в хромите железа(II). Один моль оксида железа(III), на который пересчитано содержание железа, соответствует двум молям железа, поэтому

$$x = 2 \frac{7.98 \text{ g}}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0999374 \text{ mol.}$$

Каждый моль любого из двух хромитов содержит два моля атомов хрома и, следовательно, соответствует одному молю оксида хрома(III) при пересчёте на этот оксид:

$$x + y = \frac{45.6 \text{ g}}{152.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2999605 \text{ mol.}$$

Отсюда

$$y = 0.2999605 - 0.0999374 = 0.2000231 \text{ mol.}$$

Магний содержится в хромите магния и карбонате магния. В каждом из этих соединений на одну формульную единицу приходится один атом магния, поэтому

$$y + z = \frac{16.12 \text{ g}}{40.32 \text{ g mol}^{-1}} = 0.3998016 \text{ mol,}$$

и, следовательно,

$$z = 0.3998016 - 0.2000231 = 0.1997784 \text{ mol.}$$

Сохраняя дополнительные значащие цифры в промежуточных результатах, получаем массы:

$$\begin{aligned} m(\text{FeCr}_2\text{O}_4) &= (0.0999374)(223.87) \text{ g} = 22.37298 \text{ g,} \\ m(\text{MgCr}_2\text{O}_4) &= (0.2000231)(192.34) \text{ g} = 38.47245 \text{ g,} \\ m(\text{MgCO}_3) &= (0.1997784)(84.33) \text{ g} = 16.84732 \text{ g.} \end{aligned}$$

Поскольку руда состоит только из этих соединений и силиката кальция,

$$m(\text{CaSiO}_3) = 100 - 22.37298 - 38.47245 - 16.84732 = 22.30725 \text{ g,}$$

поэтому

$$t = \frac{22.30725 \text{ g}}{116.17 \text{ g mol}^{-1}} = 0.1920225 \text{ mol.}$$

При расчёте на 100 г руды численные значения масс в граммах равны массовым долям в процентах. После округления получаем результаты, приведённые в разделе **Ответы**.

1.3 — Содержание хрома в высушенном остатке

При промывании удаляются растворённые хлорид магния, хлорид кальция и избыток соляной кислоты. Остаток содержит два неизменившихся хромита и осадок диоксида кремния.

Используем обычное предположение о том, что при сушке гидратированный диоксид кремния обезвоживается:



Таким образом, из каждого моля силиката кальция в остатке получается один моль диоксида кремния. Его молярная масса равна

$$M(\text{SiO}_2) = 28.09 + 2(16.00) = 60.09 \text{ g mol}^{-1},$$

а его масса составляет

$$m(\text{SiO}_2) = (0.1920225 \text{ mol})(60.09 \text{ g mol}^{-1}) = 11.53863 \text{ g.}$$

Следовательно,

$$m_{\text{residue}} = 22.37298 + 38.47245 + 11.53863 = 72.38406 \text{ g.}$$

Весь хром остаётся в остатке, поэтому его масса в пересчёте на оксид хрома(III) по-прежнему составляет 45.6 г:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{45.6}{72.38406} \times 100\% = 62.9973\% \approx \boxed{63.0\%}.$$

Это процентное содержание выражает содержание хрома **в пересчёте на оксид**; оно не означает, что образовался свободный оксид хрома(III).

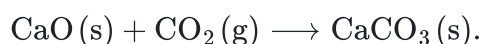
1.4 — Конечная масса поглотительной трубки

Выделяющийся газ — диоксид углерода, образующийся исключительно из карбоната магния:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{MgCO}_3) = 0.1997784 \text{ mol}$$

на 100 г руды.

Газ осушают, затем поглощают оксидом кальция с образованием карбоната кальция:



Поскольку оксид кальция взят в достаточном количестве, масса трубки увеличивается на всю массу диоксида углерода. Используя

$$M(\text{CO}_2) = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1},$$

получаем прирост массы на 100 г руды:

$$\Delta m = (0.1997784 \text{ mol})(44.01 \text{ g mol}^{-1}) = 8.79225 \text{ g}.$$

Следовательно, для фактической массы руды m

$$m_{\text{tube, final}} = 412.02 \text{ g} + (8.79225 \text{ g}) \frac{m}{100 \text{ g}}.$$

Для **образца массой 100 г** получаем

$$m_{\text{tube, final}} = 412.02 + 8.79225 \approx \boxed{420.81 \text{ g}}.$$

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

Задача 2: Жёсткость воды, обусловленная Fe^{2+} и Ca^{2+}

Образец исследуемой воды имел временную жёсткость 10° и постоянную жёсткость 10° . Жёсткость воды была обусловлена только катионами Fe^{2+} и Ca^{2+} .

В распоряжении имелось 10.00 dm^3 воды. Из этого объёма для дальнейших операций отобрали 100.00 cm^3 . Воду обработали раствором H_2O_2 для окисления, а затем провели осаждение водным раствором аммиака. Бурый осадок высушили и после соответствующего нагревания получили 0.01432 g безводного продукта.

Задания:

2.1 Рассчитайте молярное соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+}$ в исследуемой воде.

2.2 В другом опыте вновь использовали 10.00 dm^3 воды. Сначала устранили временную жёсткость, обусловленную катионами Ca^{2+} , а постоянную жёсткость, обусловленную катионами Fe^{2+} , устранили добавлением Na_3PO_4 . Рассчитайте массу осадка (в безводной форме),

предполагая, что в 10.00 dm^3 анализируемой воды лишь половина катионов Fe^{2+} окислилась до Fe^{3+} . Расчёт следует выполнить с точностью до одной сотой. Выразите молярное соотношение целыми числами.

1° жёсткости = 10 mg CaO в 1 dm^3 воды.

Относительные атомные массы:

$$\begin{aligned} A_r(\text{Ca}) &= 40.08; & A_r(\text{Fe}) &= 55.85; & A_r(\text{C}) &= 12.01; \\ A_r(\text{H}) &= 1.01; & A_r(\text{P}) &= 31.00; & A_r(\text{O}) &= 16.00. \end{aligned}$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** Предполагаемое молярное соотношение в целых числах приближённо равно

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

Напечатанные числовые данные дают $1.01150 : 1$.

- **2.2:** Суммарная масса безводных осадков, полученных на обеих стадиях устранения жёсткости, составляет

$$\boxed{4.20 \text{ g}}.$$

Масса только осадка фосфатов железа составляет $\boxed{2.42 \text{ g}}$. В этих результатах сохранены измеренное содержание железа и общая жёсткость.

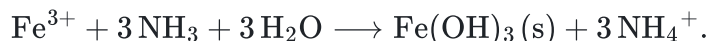
Решение

2.1 — Определение соотношения железа и кальция

Пероксид водорода окисляет железо(II) до железа(III). Уравнение окисления с расставленными коэффициентами, записанное для кислой среды, имеет вид



Затем водный раствор аммиака осаждает бурый гидратированный гидроксид железа(III), который условно записывают как $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



В предполагаемой гравиметрической методике кальций остаётся в растворе. При нагревании осадка железа удаляется вода и образуется безводный оксид железа(III):



Таким образом, взвешенный продукт — это Fe_2O_3 , молярная масса которого равна

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно, количество вещества железа, первоначально содержавшегося в аликвоте объёмом 100.00 cm^3 , равно

$$n_{\text{Fe}} = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2(0.01432 \text{ g})}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 1.7933626 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Общая жёсткость составляет

$$10^\circ + 10^\circ = 20^\circ,$$

что эквивалентно 200 mg CaO на кубический дециметр. Следовательно, эквивалентное содержание в аликвоте составляет

$$m_{\text{CaO,equiv}} = (0.200 \text{ g dm}^{-3})(0.10000 \text{ dm}^3) = 0.02000 \text{ g}.$$

Оба катиона, обуславливающих жёсткость, двухвалентны, поэтому один моль любого из них создаёт такую же жёсткость, как один моль CaO. Поскольку

$$M(\text{CaO}) = 40.08 + 16.00 = 56.08 \text{ g mol}^{-1},$$

получаем

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Ca}} = \frac{0.02000}{56.08} = 3.5663338 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Отсюда

$$n_{\text{Ca}} = (3.5663338 - 1.7933626) \times 10^{-4} = 1.7729713 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

и

$$\frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Ca}}} = \frac{1.7933626}{1.7729713} = 1.01150.$$

Следовательно, предполагаемое простое целочисленное соотношение приближённо равно

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

Далее используются неокруглённые количества вещества, а не принудительно заданное точное соотношение 1 : 1.

2.2 — Масса безводных осадков

Объём воды в этом опыте в 100 раз больше объёма аликвоты. Поэтому

$$n_{\text{Fe,total}} = 0.017933626 \text{ mol}, \quad n_{\text{Ca}} = 0.017729713 \text{ mol}.$$

Временную кальциевую жёсткость устраняют нагреванием, при котором осаждается карбонат кальция:



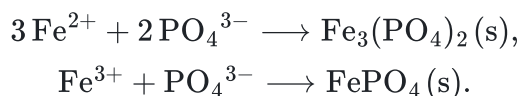
Его молярная масса и масса выпавшего осадка равны

$$\begin{aligned} M(\text{CaCO}_3) &= 40.08 + 12.01 + 3(16.00) = 100.09 \text{ g mol}^{-1}, \\ m(\text{CaCO}_3) &= (0.017729713)(100.09) = 1.774567 \text{ g}. \end{aligned}$$

Половина железа остаётся в форме железа(II), а половина окисляется до железа(III):

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{3+}) = \frac{0.017933626}{2} = 0.008966813 \text{ mol}.$$

При добавлении фосфата тринатрия в раствор поступают фосфат-ионы. Две реакции осаждения имеют вид



Продуктами являются соответственно фосфат железа(II) и фосфат железа(III). Их количества вещества равны

$$n(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{0.008966813}{3} = 0.002988938 \text{ mol},$$

$$n(\text{FePO}_4) = 0.008966813 \text{ mol.}$$

Используем молярные массы безводных соединений:

$$M(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = 3(55.85) + 2[31.00 + 4(16.00)] = 357.55 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{FePO}_4) = 55.85 + 31.00 + 4(16.00) = 150.85 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$m(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = (0.002988938)(357.55) = 1.068695 \text{ g},$$

$$m(\text{FePO}_4) = (0.008966813)(150.85) = 1.352644 \text{ g}.$$

Следовательно, масса только осадка фосфатов составляет

$$m_{\text{phosphates}} = 1.068695 + 1.352644 = 2.421338 \text{ g} \approx 2.42 \text{ g}.$$

С учётом карбоната кальция, осаждённого на первой стадии, получаем

$$m_{\text{all precipitates}} = 1.774567 + 2.421338 = 4.195905 \text{ g} \approx 4.20 \text{ g}.$$

Названия и SMILES использованных химических частиц и веществ

Для ионных твёрдых веществ приведённые ниже несвязные записи SMILES представляют формальные формульные единицы. Они не описывают кристаллическую решётку, гидратацию или геометрию координационного окружения металла; гидратированный гидроксид железа(III) не является отдельной молекулярной частицей.

Частица или вещество и название	SMILES
Fe^{2+} , ион железа(II)	[Fe+2]
Fe^{3+} , ион железа(III)	[Fe+3]
Ca^{2+} , ион кальция	[Ca+2]
H^+ , ион водорода	[H+]
H_2O_2 , пероксид водорода	OO
H_2O , вода	O
NH_3 , аммиак	N
NH_4^+ , ион аммония	[NH4+]
$\text{Fe}(\text{OH})_3$, гидроксид железа(III)	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
Fe_2O_3 , оксид железа(III)	[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]
CaO , оксид кальция	[Ca+2].[O-2]
HCO_3^- , гидрокарбонат-ион	OC(=O)[O-]
CO_2 , диоксид углерода	O=C=O
CaCO_3 , карбонат кальция	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Na_3PO_4 , фосфат тринатрия	[Na+].[Na+].[Na+].[O-]P(=O)([O-])[O-]
PO_4^{3-} , фосфат-ион	[O-]P(=O)([O-])[O-]
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, фосфат железа(II)	[Fe+2].[Fe+2].[Fe+2].[O-]P(=O)([O-])[O-].[O-]P(=O)([O-])[O-]
FePO_4 , фосфат железа(III)	[Fe+3].[O-]P(=O)([O-])[O-]

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Хромирование

Хромирование обычно проводят электролизом в растворе хромовой кислоты. Хромируемые предметы служат катодом. Анод изготовлен из сплава, инертного в данных условиях, то есть не вступающего ни в химические, ни в электрохимические реакции.

Электролизёр заполнили 100.0 дм^3 водного раствора, содержащего 0.230 кг хромового ангидрида в 1 дм^3 раствора.

При электролизе через электролит в течение 10.0 часов пропускали ток силой 1500 А . После электролиза масса катода увеличилась на 0.679 кг .

Отношение объёмов газов

$$\frac{V_C}{V_A} = 1.603$$

где V_C — объём газов, выделившихся на катоде, а V_A — объём газов, выделившихся на аноде. Оба объёма измерены при одинаковых условиях.

Задания

3.1 Какая доля общего заряда (в %) была израсходована на осаждение 0.679 кг хрома?

3.2 Рассчитайте:

а) отношение объёмов обоих газов (при нормальных условиях), выделяющихся в качестве побочных продуктов на катоде и аноде,

б) выходы по току для соответствующих реакций выделения газов, протекающих отдельно на катоде и аноде.

Если вы обнаружите какое-либо несоответствие между рассчитанными данными и приведёнными в условии задачи, попытайтесь объяснить, какой ещё не учтённый процесс может протекать в электролизёре.

Запишите соответствующее суммарное уравнение электродных реакций и, если возможно, скорректируйте предыдущие расчёты.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** Доля заряда, израсходованного на осаждение хрома, составляет 14.0% .
- **3.2(a):** На катоде выделяется водород, на аноде — кислород. Учёт только осаждения хрома и выделения газов даёт $V_C/V_A = 1.720$. Учёт замкнутого цикла хром(VI)/хром(III) даёт измеренное отношение 1.603 и скорректированные объёмы при нормальных условиях

$$V_C = 3.55 \times 10^3 \text{ дм}^3, \quad V_A = 2.21 \times 10^3 \text{ дм}^3.$$

- **3.2(b):** Первоначально рассчитанные выходы газов по току составляют 86.0% для водорода и 100% для кислорода. Скорректированные выходы по току равны

$$\eta_{\text{H}_2} = 56.5\%, \quad \eta_{\text{O}_2} = 70.5\%.$$

На восстановление хрома(VI) до хрома(III) и его обратное окисление расходуется по 29.5% заряда на каждом соответствующем электроде.

Решение

Используем

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}) = 52.00 \text{ g mol}^{-1},$$

и молярный объём идеального газа $V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ при нормальных условиях, под которыми здесь понимаются 273.15 K и 1 atm.

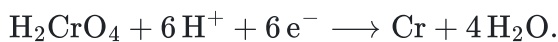
Ниже используются следующие химические частицы:

Частица	Название	SMILES
CrO_3	Оксид хрома(VI), хромовый ангидрид	<chem>O=[Cr](=O)=O</chem>
H_2CrO_4	Хромовая кислота	<chem>O=[Cr](=O)(O)O</chem>
Cr^{3+}	Ион хрома(III)	<chem>[Cr+3]</chem>
H^+	Ион водорода, протон	<chem>[H+]</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
H_2	Водород	<chem>[H][H]</chem>
O_2	Кислород	<chem>O=O</chem>
Cr	Хром	<chem>[Cr]</chem>

В записях SMILES для ионов гидратация не учитывается, а [Cr] обозначает атом, а не металлическую решётку. Запись SMILES для оксида представляет собой формальное молекулярное описание; O=O не указывает на триплетное основное состояние кислорода. В приведённых ниже балансах растворённый хром(VI) формально представлен как H_2CrO_4 .

3.1 — Заряд, израсходованный на осаждение хрома

Изначально хром имеет степень окисления +6, поэтому для его суммарного восстановления до металла требуется шесть электронов на каждый атом хрома:



Общий прошедший заряд равен

$$Q = It = (1500 \text{ A})(10.0 \times 3600 \text{ s}) = 5.40 \times 10^7 \text{ C}.$$

Количество вещества осаждённого хрома равно

$$n_{\text{Cr}} = \frac{679 \text{ g}}{52.00 \text{ g mol}^{-1}} = 13.0577 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$Q_{\text{Cr}} = 6Fn_{\text{Cr}} = 7.559 \times 10^6 \text{ C},$$

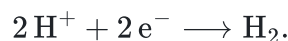
и

$$\eta_{\text{Cr}} = \frac{Q_{\text{Cr}}}{Q} \times 100\% = 14.0\%.$$

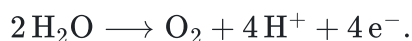
Это заряд, необходимый для суммарного восстановления хрома(VI) до металлического хрома, независимо от промежуточных стадий восстановления.

3.2(a) — Первоначальный расчёт отношения объёмов газов

В кислом электролите на катоде выделяется водород:



На инертном аноде вода может окисляться до кислорода:



Сначала предположим, что эти реакции выделения газов и осаждение хрома являются единственными электродными реакциями. Тогда

$$n_{\text{H}_2}^{(0)} = \frac{Q - Q_{\text{Cr}}}{2F} = 240.66 \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2}^{(0)} = \frac{Q}{4F} = 139.92 \text{ mol}.$$

При одинаковых температуре и давлении объёмы газов пропорциональны их количествам вещества. Поэтому

$$\begin{aligned} \left(\frac{V_{\text{C}}}{V_{\text{A}}} \right)_0 &= \frac{(Q - Q_{\text{Cr}})/(2F)}{Q/(4F)} \\ &= 2 \left(1 - \frac{Q_{\text{Cr}}}{Q} \right) \\ &= \boxed{1.720}. \end{aligned}$$

Соответствующие первоначально рассчитанные объёмы при нормальных условиях составили бы приблизительно $5.39 \times 10^3 \text{ dm}^3$ водорода и $3.14 \times 10^3 \text{ dm}^3$ кислорода. Их отношение отличается от измеренного значения 1.603.

3.2(b) — Первоначально рассчитанные выходы по току

При тех же исходных предположениях

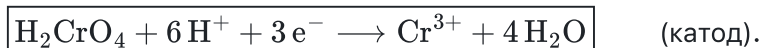
$$\eta_{\text{H}_2}^{(0)} = \frac{Q - Q_{\text{Cr}}}{Q} \times 100\% = \boxed{86.0\%},$$

$$\eta_{\text{O}_2}^{(0)} = \frac{Q}{Q} \times 100\% = \boxed{100\%}.$$

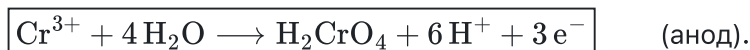
Это расхождение показывает, что данная модель реакций неполна.

3.2 — Дополнительные электродные реакции и скорректированный расчёт

Хром(VI) также может восстанавливаться до растворённого хрома(III) без осаждения металла или выделения газа:



Затем хром(III) может вновь окисляться на аноде:



На инертном аноде может протекать это окисление растворённой частицы, тогда как сам анод остаётся химически неизменным.

В замкнутом окислительно-восстановительном цикле, при котором хром(III) в целом не накапливается, в этих противоположных трёхэлектронных реакциях участвуют равные количества хрома. Таким образом, на цикл приходится один и тот же заряд Q_s на каждом электроде.

Определим доли заряда

$$d = \frac{Q_{Cr}}{Q} = 0.139986, \quad s = \frac{Q_s}{Q}.$$

Баланс заряда для каждого электрода в отдельности даёт

$$\eta_{H_2} = 1 - d - s, \quad \eta_{O_2} = 1 - s,$$

где выходы по току выражены долями, а не процентами. Поскольку для образования одной молекулы водорода требуются два электрона, а при выделении одной молекулы кислорода отдаются четыре электрона,

$$1.603 = \frac{V_C}{V_A} = 2 \frac{1 - d - s}{1 - s}.$$

Преобразуя, получаем

$$(2 - 1.603)(1 - s) = 2d,$$

откуда

$$1 - s = \frac{2(0.139986)}{0.397} = 0.705218, \quad s = 0.294782.$$

Следовательно,

$$\boxed{\eta_{O_2} = 70.5\%},$$

$$\boxed{\eta_{H_2} = (1 - 0.139986 - 0.294782) \times 100\% = 56.5\%}.$$

Полное распределение заряда:

Электрод	Суммарный процесс	Доля заряда в процентах
Катод	Превращение хрома(VI) в осаждённый хром	14.0%
Катод	Превращение хрома(VI) в хром(III) в цикле	29.5%
Катод	Выделение водорода	56.5%
Анод	Превращение хрома(III) в хром(VI) в цикле	29.5%
Анод	Выделение кислорода	70.5%

Для каждого электрода сумма долей составляет 100%.

Скорректированные количества вещества газов равны

$$n_{H_2} = \frac{\eta_{H_2} Q}{2F} = 158.172 \text{ mol},$$

$$n_{O_2} = \frac{\eta_{O_2} Q}{4F} = 98.6727 \text{ mol}.$$

Используя неокруглённые значения, получаем

$$V_C = n_{H_2} V_m = 3545.28 \text{ dm}^3 \approx \boxed{3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3},$$

$$V_A = n_{O_2} V_m = 2211.65 \text{ dm}^3 \approx \boxed{2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3},$$

и

--

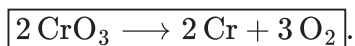
$$\frac{V_C}{V_A} = 1.603.$$

Суммарный баланс реакций

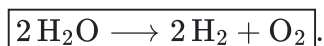
При сложении двух полуреакций окислительно-восстановительного цикла все вещества сокращаются. Осаждение хрома в сочетании с выделением кислорода даёт



или, если выразить это через исходный ангидрид кислоты,



Сопутствующий электролиз воды в сумме описывается уравнением



Таким образом, для независимой стехиометрической проверки удобно использовать соотношение

$$n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} n_{\text{Cr}} + \frac{1}{2} n_{\text{H}_2},$$

которому удовлетворяют скорректированные количества вещества.

Изначально электролитическая ванна содержит 23.0 kg CrO_3 . На осаждение в сумме расходуется лишь

$$(13.0577 \text{ mol})(100.00 \text{ g mol}^{-1}) = 1.31 \text{ kg}$$

ангидрида; замкнутый цикл хром(VI)/хром(III) не приводит к дополнительному суммарному расходу.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Термическое разложение этана в закрытом сосуде

Сосуд объёмом 5.0 dm^3 заполнили этаном при температуре 300 K и нормальном давлении и герметично закрыли. Затем сосуд с газом нагревали и измеряли давление в нём при различных температурах. Были получены следующие данные:

T (K)	Измеренное давление p (кПа)	Рассчитанное давление p' (кПа)
300	101.25	
500	169.20	
800	276.11	
1000	500.48	

Задания:

4.1 Рассчитайте давление p' этана в сосуде по уравнению состояния идеального газа и внесите значения в свободный столбец приведённой выше таблицы.

$$(R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

4.2 Объясните различия между теоретическим значением p' и значениями (p), полученными при измерениях.

4.3 Напишите химическое уравнение реакции, которая, вероятно, протекает в сосуде при более высоких температурах.

4.4 Рассчитайте степень превращения α этана и константу равновесия K_p реакции, протекающей при температурах 800 и 1000 К.

4.5 Согласно уравнению Вант-Гоффа, отношение констант равновесия K_p при двух различных температурах определяется выражением:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ (\ln = 2.303 \log)$$

Рассчитайте среднее значение $\overline{\Delta H}$ теплового эффекта реакции в интервале температур 800 – 1000 К.

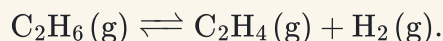
4.6 Какое влияние окажет повышение температуры и давления на степень превращения этана?

4.7 Рассчитайте относительную погрешность расчёта.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1** При 300, 500, 800 и 1000 К соответственно: $p' = 101.25, 168.75, 270.00, 337.50$ kPa.
- **4.2** Термическое разложение увеличивает количество вещества газа, повышая давление по сравнению с предсказанным для этана, не претерпевающего превращений.
- **4.3** Этан C_2H_6 подвергается дегидрированию с образованием этена $\text{C}=\text{C}$ и водорода $[\text{H}][\text{H}]$:



- **4.4** При 800 К: $\alpha = 0.0226 = 2.26\%$, $K_p = 0.141$ kPa. При 1000 К: $\alpha = 0.483 = 48.3\%$, $K_p = 152$ kPa. Эти значения K_p получены при определении константы через отношение произведений парциальных давлений; безразмерные значения при $p^\circ = 100$ kPa составляют 1.41×10^{-3} и 1.52.
- **4.5** $\boxed{\overline{\Delta H} = +232 \text{ kJ mol}^{-1}}$ на моль прореагировавшего этана.
- **4.6** Повышение температуры увеличивает степень превращения; повышение давления путём изотермического сжатия уменьшает степень превращения.
- **4.7** Если понимать под «относительной погрешностью» $|p' - p|/p$, то значения при 300, 500, 800 и 1000 К составляют соответственно 0, 0.266%, 2.21%, 32.6%. Иных уточнений относительно требуемой погрешности нет.

Решение

4.1

Пусть n_0 — исходное количество вещества этана. В расчёте для сравнения его количество вещества и объём сосуда остаются постоянными:

$$p_0 V = n_0 R T_0, \quad p' V = n_0 R T.$$

Деление уравнений позволяет исключить как n_0 , так и V :

$$p' = p_0 \frac{T}{T_0} = (101.25 \text{ kPa}) \frac{T}{300 \text{ K}}.$$

Таким образом, заполненная таблица имеет вид:

T (К)	Измеренное p (кПа)	Рассчитанное p' (кПа)
300	101.25	101.25
500	169.20	168.75
800	276.11	270.00
1000	500.48	337.50

4.2

В приведённом выше расчёте предполагается, что при нагревании химический состав остаётся неизменным. Реакция, приводящая к увеличению числа молекул газа, увеличивает общее количество вещества газа, а следовательно, и его давление при заданных температуре и объёме:

$$p = \frac{n_{\text{total}}RT}{V}.$$

Превышения давления составляют

$$p - p' = 0, 0.45, 6.11, 162.98 \text{ кПа}$$

при четырёх последовательно указанных температурах. Значительное повышение при высокой температуре согласуется с термическим разложением этана.

Небольшое расхождение при 500 К может также включать вклад неидеальности газа или экспериментальной погрешности. Приведённые данные не позволяют разделить эти вклады. Для требуемых расчётов равновесия будем считать газ идеальным и относить превышение давления при высоких температурах к приведённой ниже реакции.

4.3

Вероятной реакцией является дегидрирование: этан, C_2H_6 , отщепляет водород, $[\text{H}][\text{H}]$, с образованием соответствующего алкена — этена, $\text{C}=\text{C}$:



В уравнении соблюдается баланс как углерода, так и водорода. Каждый моль прореагировавшего этана даёт два моля газообразных продуктов, что приводит к суммарному увеличению количества вещества газа на один моль. Это объясняет наблюдаемое повышение давления.

4.4

Определим степень превращения как

$$\alpha = \frac{\text{количество вещества прореагировавшего этана}}{n_0}.$$

Если исходным веществом является чистый этан, количества вещества составляют:

Состояние	C_2H_6	C_2H_4	H_2
В начальный момент	n_0	0	0
При равновесии	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

Таким образом,

$$n_{\text{total}} = n_0(1 + \alpha), \quad p = p'(1 + \alpha),$$

и

$$\boxed{\alpha = \frac{p - p'}{p'}}.$$

При 800 К

$$\alpha_{800} = \frac{276.11 - 270.00}{270.00} = 0.0226296 \approx \boxed{2.26\%}.$$

При 1000 К

$$\alpha_{1000} = \frac{500.48 - 337.50}{337.50} = 0.482904 \approx \boxed{48.3\%}.$$

Для идеальных газов каждое парциальное давление равно количеству вещества соответствующего газа, умноженному на RT/V . Поэтому

$$\begin{aligned} p_{\text{C}_2\text{H}_6} &= (1 - \alpha)p' = 2p' - p, \\ p_{\text{C}_2\text{H}_4} &= p_{\text{H}_2} = \alpha p' = p - p'. \end{aligned}$$

Определяя константу через отношение произведений парциальных давлений, получаем

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{\alpha^2 p'}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} = \boxed{\frac{(p - p')^2}{2p' - p}}.$$

Парциальные давления составляют:

T (К)	$p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (кПа)	$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (кПа)	p_{H_2} (кПа)
800	263.89	6.11	6.11
1000	174.52	162.98	162.98

Следовательно,

$$\begin{aligned} K_{p,800} &= \frac{(6.11)^2}{263.89} = 0.141468 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{0.141 \text{ kPa}}, \\ K_{p,1000} &= \frac{(162.98)^2}{174.52} = 152.203 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{152 \text{ kPa}}. \end{aligned}$$

Безразмерная термодинамическая константа равновесия включает стандартное давление:

$$K_{p,\text{dimensionless}} = \frac{(p_{\text{C}_2\text{H}_4}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}/p^\circ} = \frac{K_p}{p^\circ}.$$

При $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ её значения составляют соответственно 1.41×10^{-3} и 1.52. Оба определения дают одно и то же отношение констант при разных температурах.

4.5

Второй знак равенства в напечатанном уравнении Вант-Гоффа следует заменить умножением.

Размерностно согласованное уравнение имеет вид

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Принимая $T_1 = 1000 \text{ K}$ и $T_2 = 800 \text{ K}$, получаем

$$\overline{\Delta H} = \frac{R \ln(K_{p,1000}/K_{p,800})}{1/800 - 1/1000}.$$

Используя неокруглённые значения констант равновесия, получаем

$$\ln \frac{152.203 \dots}{0.141468 \dots} = 6.98089,$$

и

$$\frac{1}{800} - \frac{1}{1000} = 2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\overline{\Delta H} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(6.98089)}{2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}} = 2.32157 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\overline{\Delta H} \approx +232 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Реакция эндотермическая.

4.6

Повышение температуры способствует протеканию эндотермической прямой реакции и поэтому увеличивает равновесную степень превращения этана.

Повышение давления путём сжатия при постоянной температуре смещает равновесие в сторону с меньшим числом молекул газа. На стороне реагентов на один стехиометрический акт реакции приходится один моль газа, а на стороне продуктов — два; поэтому сжатие уменьшает степень превращения.

Это также следует из выражения

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \implies \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}}.$$

При фиксированной температуре K_p постоянна, поэтому увеличение p уменьшает α .

В описанном эксперименте нагревание сосуда с жёсткими стенками приводит к одновременному повышению температуры, давления и степени превращения; давление не повышают независимо путём сжатия.

4.7

В условии не указано, относительную погрешность какого именно расчёта требуется определить. Непосредственно можно сравнить рассчитанные и измеренные давления.

Принимая измеренное давление за опорное значение, определим модуль относительного расхождения как

$$\boxed{\varepsilon_p = \frac{|p' - p|}{p} \times 100\%}.$$

Если же требуется найти превышение давления относительно рассчитанного давления, то в знаменателе будет p' . Для обоих определений получаем:

$T \text{ (K)}$	$\frac{ p' - p }{p} \times 100\%$	$\frac{ p - p' }{p'} \times 100\%$
300	0%	0%
500	0.266%	0.267%
800	2.21%	2.26%
1000	32.6%	48.3%

Например, при 1000 К

$$\varepsilon_p = \frac{500.48 - 337.50}{500.48} \times 100\% = 32.5647 \dots \%$$

В рамках принятой модели реакции значения в последнем столбце равны 100α . Эти расхождения количественно характеризуют несостоятельность предсказания давления в предположении неизменного состава. Численную неопределённость или относительную погрешность α , K_p или $\overline{\Delta H}$ невозможно определить без данных о неопределённостях измерений или независимых опорных значений.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Жидкое соединение X из каменноугольной смолы

При сжигании некоторого жидкого органического соединения **X** (содержащегося в каменноугольной смоле) массой 1.06 г образовалось 0.90 г воды и 3.52 г диоксида углерода. Плотность его паров была в 3.79 раза больше плотности азота.

Соединение **X** окислили горячей смесью $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Из реакционной смеси выделили бесцветное кристаллическое вещество **A**. Оно растворялось в водном растворе NaOH или NaHCO_3 .

При нагревании соединение **A** теряет воду и превращается в соединение **B**. Конденсация соединения **B** с фенолом в присутствии H_2SO_4 или ZnCl_2 приводит к образованию вещества **Y**, которое очень часто используется в качестве кислотно-основного индикатора.

Как соединение **A**, так и соединение **B** при нагревании с избытком 1-бутанола (с добавлением нескольких капель концентрированного раствора H_2SO_4) дают одно и то же жидкое соединение **C**.

Если принять, что атом углерода в органических соединениях имеет тенденцию образовывать четыре связи, то для соединения **X** можно формально записать две различные формулы. Однако записанные таким образом формулы не соответствуют химическому строению молекулы **X**, поскольку до настоящего времени никому не удалось получить эти два гипотетических изомера.

Хаайман и Витбаут в 1941 году провели озонирование соединения **X** в растворе CH_3Cl . После гидролиза озонидов было установлено, что водный слой содержит три различных органических соединения в молярном отношении **D** : **E** : **F** = **3** : **2** : **1**. Только два из них при мягком окислении образовали новые соединения **G** и **H**; третье в этих условиях остаётся неизменным, однако действие более сильных окислителей, например H_2O_2 , приводит к образованию хорошо известного жидкого соединения **I** с характерным резким запахом.

Образец чистого безводного соединения **G** растворили в водном 1-молярном растворе H_2SO_4 , а полученный раствор оттитровали стандартным 0.05-молярным раствором KMnO_4 . На 0.288 г вещества **G** потребовалось 25.6 cm^3 раствора KMnO_4 .

Задания:

5.1 Запишите молекулярную формулу соединения **X**.

5.2 На основании сведений и данных условия запишите химические уравнения реакций, в которых образуются продукты **A**, **B** и **C**.

5.3 Назовите соединение **Y** и запишите уравнение его синтеза. Приведите его структурную формулу и окраску как в кислом, так и в щелочном растворе.

5.4 Запишите две формальные структурные формулы соединения **X**, а также более правильную структурную формулу в соответствии с новейшими данными.

5.5 Запишите химическое уравнение озонлиза соединения **X**, позволяющее объяснить, почему после гидролиза озонидов соединения **D**, **E** и **F** присутствуют в водном слое в молярном отношении 3 : 2 : 1.

5.6 Запишите химические уравнения реакций образования соединений **G**, **H** и **I**.

5.7 Запишите обе использовавшиеся ранее формальные структурные формулы и более правильную современную структурную формулу другого жидкого органического соединения, если известно, что оно также содержится в каменноугольной смоле и является производным соединения **X**. Имя какого известного химика исторически связано с формулой этого исходного соединения? Какие продукты получаются при его озонлизе?

5.8 Подпишите названия веществ **X**, **Y**, **A – I** под соответствующими соединениями в уравнениях.

Примечание:

Используйте в расчётах:

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g mol}^{-1}.$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1** C_8H_{10} . **X** — *о*-ксилол, или 1,2-диметилбензол.
- **5.2** Окисление даёт **A**, фталевую кислоту; дегидратация даёт **B**, фталевый ангидрид. Этерификация любого из них избытком 1-бутанола даёт **C**, ди-*n*-бутилфталат.
- **5.3** **Y** — фенолфталейн, образующийся из одной молекулы **B** и двух молекул фенола с отщеплением одной молекулы воды. Его нейтральная лактонная форма бесцветна; его хиноидный дианион имеет розовую/малиновую окраску в обычном щелочном диапазоне применения индикатора.
- **5.4** При расположении метильных групп в положениях 1 и 2 кольца две формальные структуры Кекуле имеют двойные связи $1 = 2$, $3 = 4$, $5 = 6$ и $2 = 3$, $4 = 5$, $6 = 1$. Реальная молекула содержит ароматическое кольцо с делокализованными связями.
- **5.5** **D** = глиоксаль, **E** = метилглиоксаль, **F** = диацетил. Две формальные схемы расщепления дают $D + 2E$ и $2D + F$; при равных вкладах получается $D : E : F = 3 : 2 : 1$.
- **5.6** **G** = щавелевая кислота, **H** = пировиноградная кислота, **I** = уксусная кислота. Мягкое окисление превращает **D** в **G**, а **E** в **H**; расщепление **F** пероксидом даёт две молекулы **I**. Титрование подтверждает, что **G** — безводная щавелевая кислота, $M = 90 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.7** Подразумеваемое родоначальное соединение — бензол, c1ccccc1 , исторически связанный с именем **Августа Кекуле**. При его озонлизе с образованием карбонильных продуктов на одну молекулу бензола получаются три молекулы глиоксаля. В условии направление связи между исходным соединением и его производным указано наоборот.
- **5.8** Полное соответствие обозначений веществам:

Обозначение	Название	SMILES
X	o-Ксилол; 1,2-диметилбензол	<chem>Cc1ccccc1C</chem>
Y	Фенолфталеин, нейтральная лактонная форма	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
A	Фталевая кислота; бензол-1,2-дикарбоновая кислота	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem>
B	Фталевый ангидрид	<chem>O=C1OC(=O)c2ccccc21</chem>
C	Ди-n-бутилфталат	<chem>CCCCOC(=O)c1ccccc1C(=O)OCCCC</chem>
D	Глиоксаль; этандиаль	<chem>O=CC=O</chem>
E	Метилглиоксаль; 2-оксопропаналь	<chem>CC(=O)C=O</chem>
F	Диацетил; бутан-2,3-дион	<chem>CC(=O)C(=O)C</chem>
G	Щавелевая кислота; этандиовая кислота	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
H	Пировиноградная кислота; 2-оксопропановая кислота	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
I	Уксусная кислота; этановая кислота	<chem>CC(=O)O</chem>

Решение

5.1 — Молекулярная формула X

По продуктам сгорания определяем количества углерода и водорода:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{3.52 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0800 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.90 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

Соответствующие массы, с сохранением промежуточных цифр, равны

$$m(\text{C}) = 0.960 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.100 \text{ g}.$$

Их сумма равна массе образца, 1.060 g. Следовательно, результаты анализа показывают, что образец целиком состоит из углерода и водорода.

Атомное отношение равно

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0.0800 : 0.100 = 4 : 5,$$

поэтому простейшая формула — C_4H_5 , а соответствующая ей молярная масса равна

$$4(12) + 5(1) = 53 \text{ g mol}^{-1}.$$

При одинаковых температуре и давлении плотности газов пропорциональны их молярным массам. Принимая $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$M(\text{X}) = 3.79(28) = 106.12 \text{ g mol}^{-1} \approx 106 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\frac{M(\text{X})}{M(\text{C}_4\text{H}_5)} \approx \frac{106}{53} = 2, \quad \boxed{\text{X} = \text{C}_8\text{H}_{10}}.$$

Степень ненасыщенности составляет

$$\frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4,$$

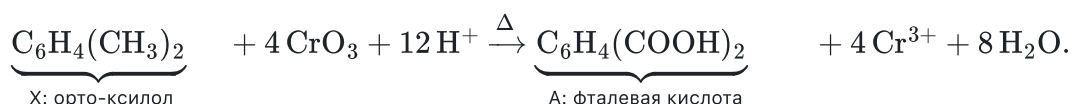
что согласуется с наличием бензольного кольца.

5.2 — Идентификация и образование А, В и С

Растворимость в водном растворе гидрокарбоната указывает на соединение с кислотными свойствами, в данном случае на карбоновую кислоту. Образование ангидрида при нагревании с последующей конденсацией с фенолом, дающей индикатор, позволяет установить пару **фталевая кислота–фталевый ангидрид**.

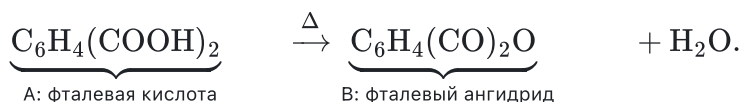
Фталевая кислота содержит соседние карбоксильные группы и легко образует пятичленный циклический ангидрид. Следовательно, в X метильные группы должны находиться рядом: это **о-ксилол**. При нагревании хром(VI) окисляет каждую метильную группу до карбоксильной.

Полностью уравненное уравнение в кислом растворе имеет вид



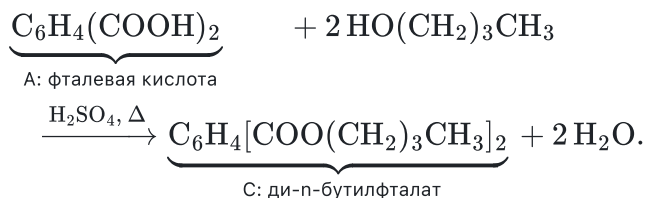
Два заместителя в этих сокращённых формулах ароматических соединений занимают соседние положения в кольце.

При нагревании А отщепляется вода:

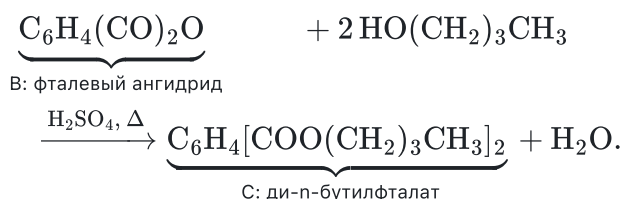


В В атом кислорода между двумя ацильными группами замыкает пятичленное ангидридное кольцо, конденсированное с бензольным кольцом.

Избыток **бутан-1-ола**, CCCCO , этерифицирует обе карбоксильные группы А:

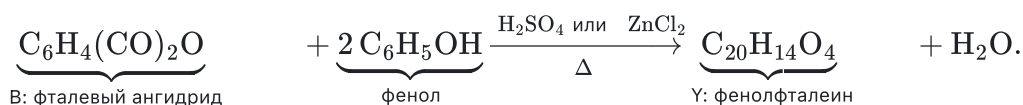


При использовании В получается тот же диэфир, но в суммарной реакции образуется только одна молекула воды:



5.3 — Фенолфталейн: синтез, структуры и окраска

Фталевый ангидрид конденсируется с двумя молекулами **фенола**, Oc1ccccc1 , с образованием **фенолфталейна**:



Соответствующие структуры:

Среда	Форма, название и окраска	SMILES
Кислая	Нейтральная лактонная форма фенолфталеина; бесцветная	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
Щелочная, обычный диапазон применения индикатора	Хиноидный дианион фенолфталеина; розовый/малиновый	<chem>O=C([O-])c1ccccc1C(c1ccc([O-])cc1)=C1C=CC(=O)C=C1</chem>

Чтобы изобразить структуру в кислой среде, нарисуйте фталидное кольцо, тетраэдрический атом углерода которого несёт две **пара-гидроксифенильные** группы.

Для структуры в щелочной среде раскройте лактонное кольцо с образованием **орто-карбоксилатной** группы. В приведённой резонансной структуре центральный атом углерода связан двойной связью с хиноидным кольцом и одинарной связью с пара-феноксидным кольцом. Заряд и сопряжение делокализованы; одна запись SMILES представляет одну резонансную структуру.

Суммарное кислотно-основное превращение имеет вид



Раскрытие кольца и возникающая при этом протяжённая система сопряжения объясняют появление видимой окраски. Указанная окраска в щелочной среде относится к обычному диапазону применения индикатора; в очень сильнощелочных растворах возможны дальнейшие изменения.

5.4 — Две формальные структуры и ароматическая структура X

Последовательно пронумеруйте атомы углерода кольца от 1 до 6, расположив метильные группы в положениях 1 и 2.

Представление <i>o</i> -ксилола	Двойные связи в кольце	SMILES
Резонансная структура Кекуле K_1	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	<chem>CC1=C(C)C=CC=C1</chem>
Резонансная структура Кекуле K_2	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	<chem>CC1C(C)=CC=CC=1</chem>
Делокализованная ароматическая структура	Нет фиксированной локализации чередующихся связей	<chem>Cc1ccccc1C</chem>

В K_1 два атома углерода кольца, несущие метильные группы, соединены формальной двойной связью; в K_2 они соединены формальной одинарной связью.

Для современного изображения нарисуйте шестиугольник с окружностью внутри и метильными группами при двух соседних вершинах. Ароматическое кольцо приблизительно плоское и содержит шесть делокализованных π -электронов.

Формулы Кекуле — это **резонансные структуры, а не отдельно существующие изомеры или молекулы, находящиеся в равновесии**. Поэтому химическое программное обеспечение может преобразовывать их SMILES в одну и ту же ароматическую структуру.

5.5 — Озонолиз и отношение 3 : 2 : 1

Формальное озонолитическое расщепление превращает каждый атом углерода локализованной двойной связи в карбонильный атом углерода:

- Атом углерода кольца, несущий водород, становится атомом углерода альдегидной карбонильной группы.
- Атом углерода кольца, несущий метильную группу, становится атомом углерода кетонной карбонильной группы.

После расщепления трёх формальных двойных связей остаются три двухуглеродных фрагмента, соответствующих трём сохранившимся связям кольца.

Формальная схема	Сохранившиеся пары атомов углерода	Органические продукты
K_1 : расщепление $1 = 2, 3 = 4, 5 = 6$	2–3, 4–5, 6–1	Одна молекула глиоксаля D и две молекулы метилглиоксаля E
K_2 : расщепление $2 = 3, 4 = 5, 6 = 1$	1–2, 3–4, 5–6	Одна молекула диацетила F и две молекулы глиоксаля D

Таким образом, однократное осуществление каждой формальной схемы расщепления даёт

$$(D + 2E) + (2D + F) = 3D + 2E + F.$$

Это воспроизводит наблюдаемое отношение:

$$D : E : F = 3 : 2 : 1.$$

Используя общепринятый формальный баланс гидролиза озонидов с пероксидом водорода в качестве сопутствующего продукта, получаем суммарное уравнение



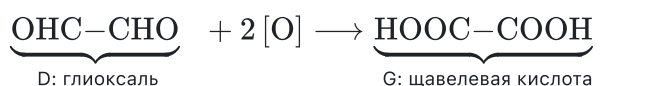
Растворитель — **хлорметан**, сс1. Карбонильные продукты записаны в их обычных негидратированных формах.

Это формальное описание расщепления, объясняющее заданный состав исходной смеси продуктов. Оно не означает, что X содержит два независимо существующих изомера Кекуле; само по себе явление резонанса также не устанавливает количественного соотношения путей реакции.

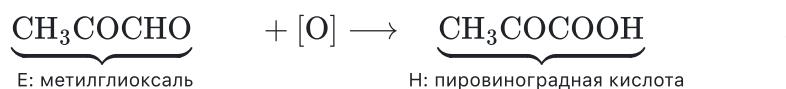
5.6 — Образование G, H и I; проверка титрованием

Здесь [O] обозначает один эквивалент кислорода, предоставляемый окислителем, а не свободный атом кислорода в качестве промежуточной частицы.

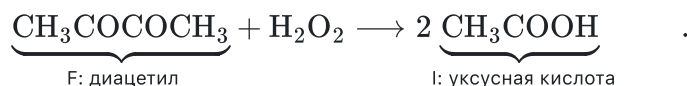
Мягкое окисление превращает обе альдегидные группы глиоксаля в карбоксильные:



Метилглиоксаль содержит одну альдегидную и одну кетонную группу. Окисление альдегидной группы даёт пировиноградную кислоту:

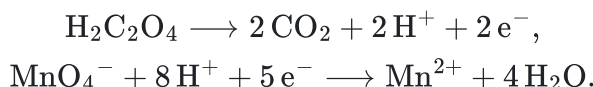


Диацетил содержит две кетонные группы и не содержит альдегидной группы, что объясняет его устойчивость к указанному мягкому окислению. Пероксид водорода расщепляет связь между его карбонильными атомами углерода:

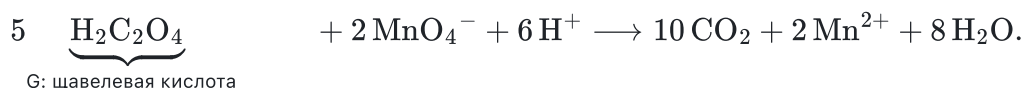


Уксусная кислота — хорошо известная жидкость с резким запахом уксуса.

Титрование позволяет независимо проверить идентификацию G. Соответствующие полуреакции имеют вид



Их объединение даёт



Количество перманганата равно

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0.05 \text{ mol L}^{-1} \times 25.6 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Из стехиометрического отношения 5 : 2 следует

$$n(G) = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-) = 3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Отсюда получаем молярную массу

$$M(G) = \frac{0.288 \text{ g}}{3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

Для безводной щавелевой кислоты

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2(1) + 2(12) + 4(16) = 90 \text{ g mol}^{-1},$$

что в точности соответствует данным титрования.

5.7 — Бензол, структуры Кекуле и озонлиз

Подразумеваемое исходное, или родоначальное, соединение — **бензол**. Точнее, *o*-ксилол является диметильным производным бензола.

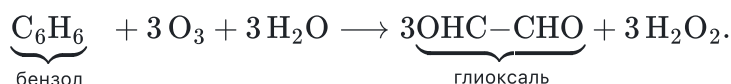
При фиксированной нумерации атомов шестичленного кольца:

Представление бензола	Двойные связи в кольце	SMILES
Первая резонансная структура Кекуле	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	C1=CC=CC=C1
Вторая резонансная структура Кекуле	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	C1C=CC=CC=1
Ароматическая структура	Шесть делокализованных π -электронов	c1ccccc1

Соответствующие изображения — два шестиугольника с чередующимися двойными связями, сдвинутыми на одну сторону, и современный шестиугольник с окружностью внутри. Каждый атом углерода кольца несёт один атом водорода. Бензол имеет плоское строение, и все шесть связей углерод–углерод равноценны.

Исторически связанный с этой формулой химик — **Август Кекуле**.

Поскольку каждый атом углерода кольца несёт водород, любая из формальных схем расщепления даёт в качестве органического карбонильного продукта только глиоксаль. Общепринятый баланс гидролиза имеет вид



Таким образом, при рассматриваемой здесь обработке с образованием карбонильных продуктов одна молекула бензола даёт **три молекулы глиоксаля**.

5.8 — Названия под формулами и остальные SMILES

Названия X, Y и A–I приведены под их формулами в уравнениях выше; полное соответствие названий и SMILES дано в пункте 5.8 раздела «Ответы».

Для полноты ниже приведены остальные молекулы и ионы, использованные в решении:

Частица	SMILES
Вода	O
Диоксид углерода	O=C=O
Молекулярный азот	N#N
Озон	[O-][O+]=O
Пероксид водорода	OO
Серная кислота	OS(=O)(=O)O
Оксид хрома(VI)	O=[Cr](=O)=O
Ион хрома(III)	[Cr+3]
Ион водорода	[H+]
Гидроксид-ион	[OH-]
Гидроксид натрия	[Na+].[OH-]
Гидрокарбонат натрия	[Na+].OC(=O)[O-]
Хлорид цинка	[Zn+2].[Cl-].[Cl-]
Перманганат калия	[K+].[O-].[Mn](=O)(=O)=O
Перманганат-ион	[O-].[Mn](=O)(=O)=O
Ион марганца(II)	[Mn+2]

Записи SMILES солей с несвязанными фрагментами задают ионный состав; они не задают сольватацию или координацию в твёрдом состоянии.

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