

Задача 9-5

Фреоны

Соединения группы фреонов, первое из которых было получено в 1928 г, раньше широко использовались в холодильных установках и при производстве аэрозолей. Фреоны представляют собой насыщенные углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогена. Обычно в качестве основы фреона выступают метан или этан, а для замещения используют атомы фтора или хлора. Все описанные в этой задаче фреоны – именно такие и содержат как минимум один атом фтора.

№	Название	Брутто-формула	$\Delta_{\text{обр}}H^{\circ}$, кДж/моль	$\omega(\text{C})^6$, %
1	R-134	$\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$	–879	23.55
2	R-12	?	–503	9.94
3	?	?	–482	?
4	R-113	?	–717	12.82
5	R-11	CCl_3F	?	8.74
6	R-125	?	?	?
7	?	?	–686	?
8	R-142	?	?	?

а Энтальпия образования вещества в газовой фазе;

б Массовая доля углерода, рассчитанная с использованием точных атомных масс.

1. Установите брутто-формулы фреонов **2**, **3**, **4** и **6**, если дополнительно известно, что плотность соединения **3**, состоящего из четырёх элементов, почти втрое выше плотности воздуха, а плотности паров **2** и **6** приблизительно равны. Термохимия фреонов подробно изучалась по причине их негативного влияния на озоновый слой Земли. Известны энтальпии образования газообразных атомов:

Атом	C	H	F	Cl
$\Delta_{\text{обр}}H^{\circ}$ / кДж/моль	717	218	79	121

2. Установите средние энергии связей C–H, C–F, C–Cl и C–C в молекулах фреонов, считая эти величины одинаковыми во всех фреонах.

3. Вычислите энтальпии образования фреонов **5** и **6**.

4. Используя термохимические данные, установите формулу фреона **7**, учитывая, что он содержит один атом углерода.

Для наименования фреонов была создана специальная номенклатура. Название фреона состоит из буквы R (от английского *refrigerant* – хладагент), дефиса и ряда цифр, связанных с числом атомов углерода, водорода и фтора в соединении (*но не обязательно равных им*). Число атомов хлора устанавливается по остаточному принципу. Если на месте числа в названии должен стоять ноль, его не пишут.

5. Сформулируйте правила номенклатуры фреонов, объяснив связь цифр **a**, **b** и **c** в номенклатурном названии фреона R-*abc* с числом атомов углерода, водорода и фтора.

6. Приведите названия фреонов **3** и **7** в соответствии с R-*abc*-номенклатурой и установите формулу фреона **8** по его названию.

Для фреонов, имеющих в составе два и более атома углерода, возможна изомерия, обусловленная различным взаимным расположением атомов галогена в молекуле.

7. Определите, какие из зашифрованных выше фреонов имеют изомеры. (Учитывайте только структурные изомеры). Изобразите структурные формулы этих изомеров.

Указание: во всех вопросах, требующих численного ответа, обязательно приведите расчёты. Ответ без расчётов оценивается в 0 баллов.

Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Рассчитаем молярные массы фреонов **2** и **4** в расчёте на n атомов углерода ($n = 1, 2$) по массовой доле углерода:

$$M(2) = 12.011n/0.0994 = 120.8n \text{ г/моль.}$$

$$M(4) = 12.011n/0.1282 = 93.7n \text{ г/моль.}$$

Молярные массы остатков за вычетом $12n$ составят $108.8n$ и $81.7n$, соответственно.

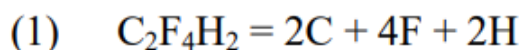
Большая величина молярной массы вещества **2** позволяет предположить наличие атомов хлора в соединении. Перебор возможных вариантов показывает, что сумму 108.8 г/моль дают два атома хлора и два атома фтора. Тогда **2** – CF_2Cl_2 .

Величина молярной массы **4** также указывает на наличие хлора. Однако сумма $81.7n$ не может быть получена комбинацией атомов фтора, хлора и водорода общим числом **4**. Тогда соединение **4** должно содержать 2 атома углерода и иметь молярную массу 163.4 , что, вероятно, соответствует нечётному числу атомов хлора. Лучший возможный вариант – $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$.

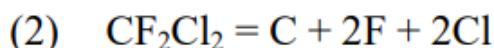
Молярная масса **3** близка к $3 \cdot 29 = 87$ г/моль, но несколько ниже. Молекула содержит как минимум 1 атом фтора, 1 атом водорода, 1 атом углерода и 1 атом хлора. Остаток соответствует атому фтора. Тогда **3** – CHF_2Cl .

Молярная масса соединения **6** близка к молярной массе вещества **2**, то есть к 121 г/моль. Близкую молярную массу имеет CHCl_3 , не содержащий, однако, атомов фтора. Перебор других возможных вариантов даёт C_2HF_5 , имеющий молярную массу 120 г/моль.

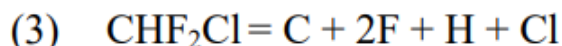
2. Запишем реакции атомизации известных фреонов и вычислим их энтальпии, используя закон Гесса. С другой стороны, свяжем энтальпии атомизации с энергиями связи в молекулах (здесь и далее – в кДж/моль):



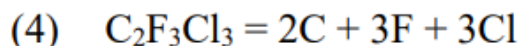
$$\Delta_1 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 4 + 218 \cdot 2 - (-879) = 3065 = E(\text{C}-\text{C}) + 4E(\text{C}-\text{F}) + 2E(\text{C}-\text{H})$$



$$\Delta_2 H^\circ = 717 + 79 \cdot 2 + 121 \cdot 2 - (-503) = 1620 = 2E(\text{C}-\text{F}) + 2E(\text{C}-\text{Cl})$$



$$\Delta_3 H^\circ = 717 + 79 \cdot 2 + 218 + 121 - (-482) = 1696 = 2E(\text{C}-\text{F}) + E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{Cl})$$



$$\Delta_4 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 3 + 121 \cdot 3 - (-717) = 2751 = E(\text{C}-\text{C}) + 3E(\text{C}-\text{F}) + 3E(\text{C}-\text{Cl})$$

Записанные уравнения образуют систему с четырьмя неизвестными, решить которую можно путём последовательных упрощений.

Так, $\Delta_4 H^\circ - 1.5\Delta_2 H^\circ = E(\text{C}-\text{C}) = 321$ кДж/моль.

Из уравнения 1 следует, что $E(\text{C}-\text{H}) = 0.5(2744 - 4E(\text{C}-\text{F}))$, а из уравнения 2 - что $E(\text{C}-\text{Cl}) = 0.5(1620 - 2E(\text{C}-\text{F}))$.

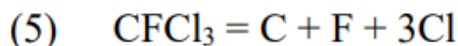
Подстановка этих величин в уравнение 3 даёт:

$$2E(\text{C}-\text{F}) + 0.5(2744 - 4E(\text{C}-\text{F})) + 0.5(1620 - 2E(\text{C}-\text{F})) = 1696$$

$$E(\text{C}-\text{F}) = 486$$

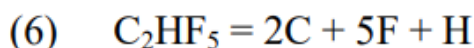
Тогда $E(\text{C}-\text{H}) = 400$ кДж/моль, $E(\text{C}-\text{Cl}) = 324$ кДж/моль.

3. Проведём обратный расчёт для фреонов **5** и **6**:



$$\Delta_5 H^\circ = 717 + 79 + 121 \cdot 3 - (X) = 1458 = E(\text{C}-\text{F}) + 3E(\text{C}-\text{Cl}) = 486 + 3 \cdot 324$$

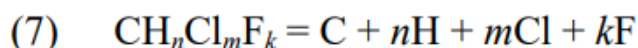
$$X = -299 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta_6 H^\circ = 717 \cdot 2 + 79 \cdot 5 + 218 - (Y) = 3151 = E(\text{C}-\text{C}) + 5E(\text{C}-\text{F}) + E(\text{C}-\text{H}) = 321 + 5 \cdot 486 + 400$$

$$Y = -1104 \text{ кДж/моль}$$

4. Энтальпия образования **7** равна -686 кДж/моль. Запишем уравнение реакции атомизации в общем виде:



$$\Delta_7 H^\circ = 717 + 218n + 121m + 79k + 686 = 400n + 324m + 486k$$

$$1403 = 182n + 203m + 407k$$

С учётом того, что $(n + m + k) = 4$, единственным возможным решением будет $n = 1$, $m = 0$ и $k = 3$, что соответствует формуле **7** – CHF_3 .

5. Запишем для пяти известных фреонов код и подсчитаем число известных атомов:

Формула	Код	$n(\text{C})$	$n(\text{H})$	$n(\text{F})$
$\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$	R-134	2	2	4
CF_2Cl_2	R-12	1	0	2
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	R-113	2	0	3
CCl_3F	R-11	1	0	1
C_2HF_5	R-125	2	1	5

Хорошо видно, что последняя цифра в названии совпадает с числом атомов фтора. Также легко заметить, что для производных этана код содержит три цифры, а для производных метана – 2. Ноль в названии не пишется, а названия производных этана начинаются с цифры 1. Значит, первая цифра – число атомов углерода минус 1. Вторая цифра, очевидно, связана с числом атомов водорода. Она всегда больше числа атомов водорода на 1. Тогда для номенклатуры R-*abc*:

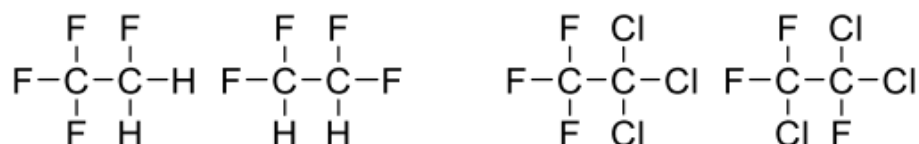
$$a = n(\text{C}) - 1$$

$$b = n(\text{H}) + 1$$

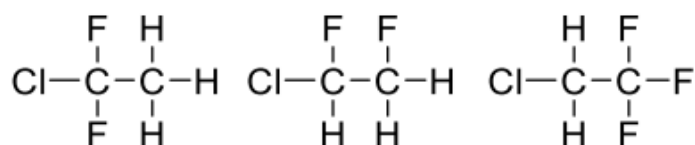
$$c = n(\text{F})$$

6. Фреон **3** имеет формулу CHF_2Cl . Его код будет R-22. Фреон **7** с формулой CHF_3 будет иметь код R-23. Формуле R-142 соответствует вещество состава $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$ (атом хлора добавляем по остаточному принципу).

7. По два атома углерода содержат фреоны $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, C_2HF_5 и $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$. Для вещества C_2HF_5 изомерия невозможна. Для $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ и $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ возможно по два изомера:



Для $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$ возможно 3 изомера:



Система оценивания

1	Брутто-формулы фреонов 2, 3, 4 и 6 по 1.5 балла	6 баллов
2	Энергии связи по 1 баллу за величину	4 балла
3	Энтальпии образования 5 и 6 по 1 баллу	2 балла
4	Формула фреона 7	1 балл
5	Объяснение значений индексов а, b и с	1.5 балла
6	Коды фреонов 3 и 7 по 0.5 балла Формула фреона 8 – 1 балл	2 балла
7	Формулы 7 изомеров по 0.5 балла	3.5 балла
		Итого 20 баллов