

10 класс

№1

Прежде всего, следует иметь в виду, что ряд напряжений отражает не восстановительные свойства металлов вообще, а их восстановительную способность в условиях превращения металл → ион металла в водном растворе (т.е., гидратированный ион металла). При этом рассматривается низшая устойчивая в водном растворе степень окисления металла.

Тогда:

А) Вследствие относительно высокой плотности заряда иона лития он будет очень эффективно связывать молекулы воды, что приводит к выделению большого количества энергии. Этот эффект перекрывает большую невыгодность отрыва электрона от лития по сравнению с калием. Для пары калий – цезий наблюдается аналогичная ситуация.

Б) Имеется в виду раствор трихлорида железа, а в ряду напряжений положение железа соответствует процессу $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Пара же $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ находилась бы правее меди.

В) При взаимодействии меди с иодоводородом образуется малорастворимый осадок моноиодида, что также сдвигает псевдоравновесие $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$ вправо. Ион меди намного сильнее сольватируется ацетонитрилом, нежели водой, что также будет сильно сдвигать вправо указанное псевдоравновесие, а следовательно, будет смещать влево положение меди в ряду напряжений

№2

Определим молярную массу выделившегося газа. Она составляет $89 \cdot 22,4/1000 = 2$ (г/моль). Следовательно, выделяющийся газ – водород.

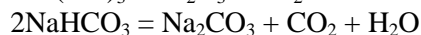
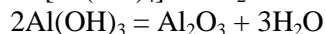
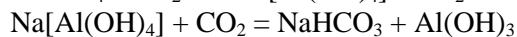
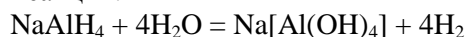
По условию задачи при взаимодействии исходного вещества с водой помимо газа образовался мутный раствор, при пропускании через который углекислого газа выпал осадок, растворимый как в кислотах, так и в щелочах. Очевидно, что речь идет о выпадении амфотерного гидроксида, первоначально частично растворенного в щелочи. Можно предположить, что в состав исходного соединения входили щелочной металл, водород и либо металл 13 группы (алюминий, галлий, индий), либо цинк (именно эти металлы образуют бесцветные амфотерные гидроксиды).

Поскольку количество моль выделившегося водорода обязательно будет равно количеству присутствующего в веществе гидридного водорода, можно составить следующие соотношения:

Оксид	Количество металла (моль)	Количество водорода (моль)	Формула	Молярная масса щелочного металла (г/моль)
Al_2O_3	0,0555	0,222	MAlH_4	23 (Na)
Ga_2O_3	0,0302	0,222	$\text{M}_{4,35}\text{GaH}_{7,35}$	5,12 (–)
In_2O_3	0,0102	0,222	$\text{M}_{18,76}\text{InH}_{21,76}$	8,40 (–)
ZnO	0,0348	0,222	$\text{M}_{4,38}\text{ZnH}_{6,38}$	19,35 (–)

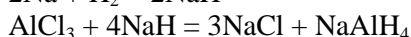
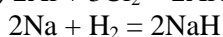
Таким образом, искомое вещество – NaAlH_4 , тетрагидридоалюминат натрия (аланат натрия, алюмогидрид натрия).

Реакции:

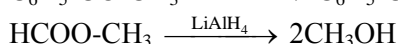
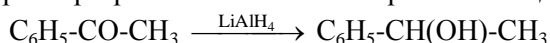


Синтез тетрагидридоалюмината натрия можно проводить двумя способами:

А) прямой синтез из алюминиевой пудры и измельченного натрия, суспензированных в тетрагидрофуране, при пропускании водорода под давлением;

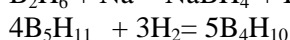
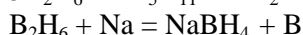
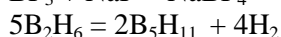
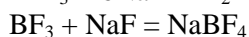
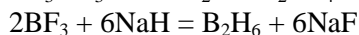
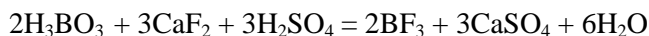
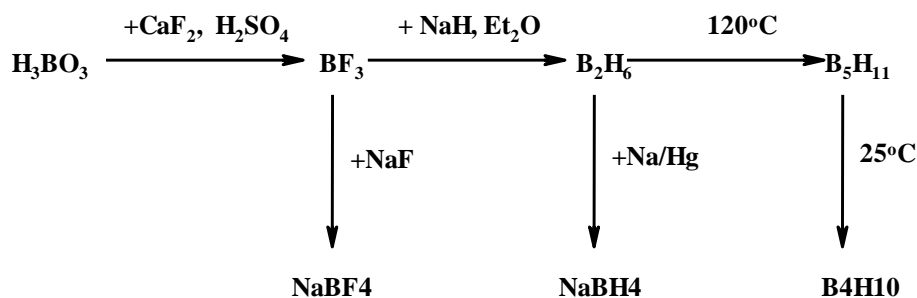


Вследствие присутствия гидридного водорода данное соединение является хорошим восстановителем, восстанавливает карбонильные соединения до спиртов. Соответственно, из ацетофенона получается вторичный спирт. Сложные эфиры восстанавливаются алюмогидридом натрия с разрывом С-О связи и образованием двух молекул спирта:



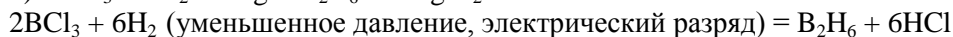
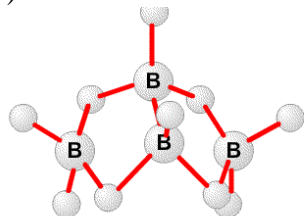
№3

1) X - B

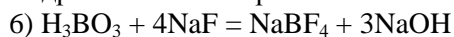


3) Борная кислота H_3BO_3 в водном растворе присоединяет молекулу воды превращаясь в следующий ассоциат $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$, который имеет 1 кислый водород.

4)

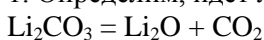


Гидролиз сплава бора с магнием в H_3PO_4



№4

1. Определим, идет ли речь о равновесных или неравновесных процессах.



$n(\text{CO}_2) = pV/(RT) = (2602:760 \cdot 101325 \cdot 0,1:1000):(8,31 \cdot 873) = 0,0048$ моль, в то время как в ампулу было загружено 0,135 моль карбоната лития Константа равновесия указанного процесса выглядят следующим образом:

$$K_1 = P(\text{CO}_2) = 2602:760 = 3,42 \text{ (атм)}$$

Если уменьшить вдвое массу карбоната лития или вдвое увеличить объем ампулы, вещества все равно будут разлагаться не до конца. Следовательно, суммарное давление не изменится.

В случае графита совершенно очевидно, что в системе установилось равновесие между графитом, углекислым и угарным газом: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, так как графит израсходовался не до конца

Константа равновесия:

$$K_2 = P^2(\text{CO}):P(\text{CO}_2)$$

Для расчета численного значения константы равновесия определим количества газообразных веществ:

$$n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2) = pV/(RT) = 3,38 \cdot 101325 \cdot 0,1:1000:(8,31 \cdot 873) = 0,00472 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}) = 2 n(\text{C}_{\text{прогорев}}) = 2 \cdot 0,006/12 = 0,001 \text{ моль}$$

$$\text{Тогда } n(\text{CO}_2) = 0,00372 \text{ моль}$$

$$P(\text{CO}) = 3,38 \cdot 0,001:0,00472 = 0,716 \text{ (атм)}$$

$$P(\text{CO}_2) = 3,38 \cdot 0,00372:0,00472 = 2,664 \text{ (атм)}$$

$$K_2 = 0,716^2:2,664 = 0,192 \text{ атм}$$

Если уменьшить вдвое массу графита, то он все равно взят в большом избытке. Количество вещества графита не входит в выражение для константы K_2 и, следовательно, давление в системе при 600°C останется таким же. Если вдвое увеличить объем ампулы, вещества все равно будут расходоваться не до конца. Следовательно, суммарное давление не изменится.

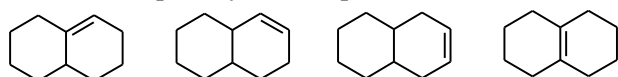
№5

Способность продуктов **A** и **B** взаимодействовать с бромом и озоном указывает на их непредельный характер. Молярная масса **C** и **D** может быть вычислена из данных по содержанию брома:

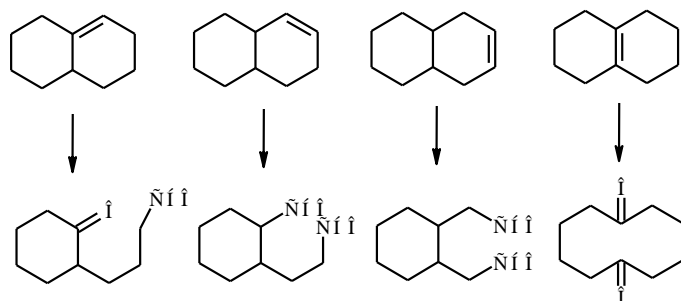
$$M(\mathbf{C}) = M(\mathbf{D}) = nM(\text{Br}) : \omega(\text{Br}), \text{ где } n - \text{число атомов брома в молекуле.}$$

При $n = 2$ $M(\mathbf{C}) = M(\mathbf{D}) = 2 \cdot 79,90 : 0,5398 = 296,04$. Эта молярная масса соответствует соединениям с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$.

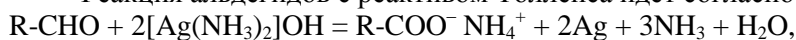
Очевидно, что соединения **A** и **B** имеют формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ и содержат одну двойную связь. Таких изомерных углеводородов может быть 4:



Их озонирование приводит к соответствующим дикарбонильным соединениям:



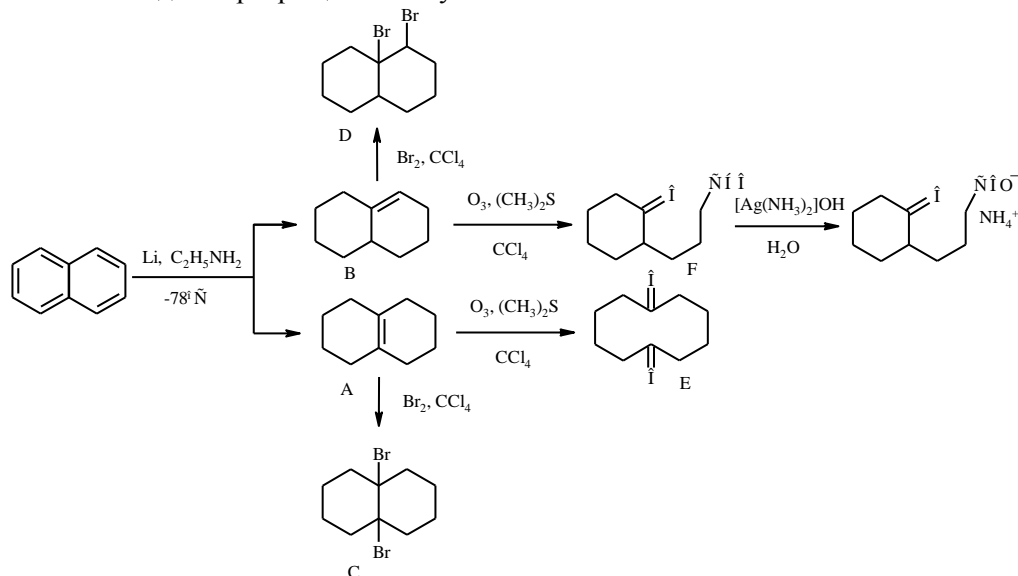
Реакция альдегидов с реактивом Толленса идет согласно уравнению:



то есть на каждую альдегидную группу выделяется 2 атома серебра.

В реакцию вступило $0,1346 : 168,24 = 0,0008$ моль вещества **F**, а выделилось $0,1726 : 107,87 = 0,0016$ моль серебра. Следовательно, в соединении **F** содержится только одна альдегидная группа, то есть **F** – это первый из представленных изомеров. Вещество **E** не имеет альдегидных групп, это – последний изомер.

Описанные в задаче превращения могут быть описаны схемой:



Изомер **A** должен образовываться в несколько большем количестве, так как он является наиболее замещенным алкеном из всех возможных октагидронафталинов, а следовательно, наиболее устойчивым.

На начальной стадии реакции литий передает свой электрон на молекулу нафталина. Введение алкильных заместителей, обладающих $+I$ -эффектами, повышает электронную плотность

в ароматическом ядре нафталина, что затрудняет передачу электрона от восстановителя и уменьшает скорость реакции.

При озонировании выделяется перекись водорода, которая может окислять альдегиды и искажать результаты эксперимента. Поэтому ее разрушают подходящим восстановителем (Me_2S , Bu_3P , Zn и т.д.).

№6

Исходя из условия, составим систему:

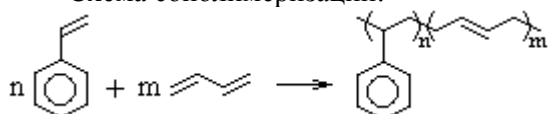
$$\begin{cases} 0,25M_1 + 0,75M_2 = 33,25 \cdot 2 \\ 0,75M_1 + 0,25M_2 = 52 \cdot 2, \end{cases}$$

где M_1 и M_2 – молярные массы X и Y соответственно. Решая, получим: $M_1 = 104$ г/моль и $M_2 = 54$ г/моль. Пусть $X - C_xH_y$, а $Y - C_nH_m$, тогда:

$$\begin{cases} y = 104 - 12x \\ m = 54 - 12n. \end{cases}$$

Перебирая натуральные значения для x и n , получим единственное рациональное решение: $x = 8$, $n = 4$ и $X - C_8H_8$, а $Y - C_4H_6$.

Схема сополимеризации:



$$M_{\text{сополимера}} = (104n + 54m) \text{ г/моль}$$

Вычислим число молей прореагировавшего Br_2 :

$$(160 \cdot 0,2 - 160x) / (160 + 4,78) = 0,1456, \text{ откуда } x = 0,05 \text{ моль.}$$

1 моль сополимера – $(104n + 54m)$ г присоединяет m моль Br_2
 $4,78 \text{ г} \quad \ll \quad 0,05 \text{ моль}$

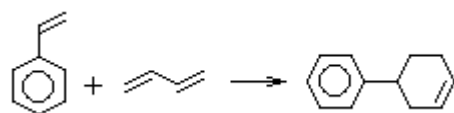
Следовательно, $(54m + 104n) / 4,78 = m / 0,05$, откуда $n : m = 2 : 5$.

Определим углеводород **B**:

$93,51 / 12 : 6,49 = 7,7925 : 6,49 = 1,2 : 1 = 6 : 5$, простейшая формула C_6H_5 . Истинная формула $C_{12}H_{10}$ (дифенил).



Тогда становится понятной структура вещества **A**, т.к. это, формально, частный случай при $n = m = 1$:



(реакция Дильса-Альдера)

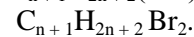
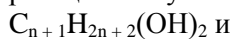
Только в этом случае можно прийти к **B**.

№7

Исходные углеводороды имеют формулы: C_nH_{2n+2} ; $C_{n+1}H_{2n+2}$.

Их общее количество в смеси: $v(\text{смеси}) = 3,92 / 22,4 = 0,175$ (моль)

При пропускании исходной смеси через склянки с растворами KMnO_4 (OH^-); Br_2 (H_2O) в реакцию вступает только алкен с образованием веществ, находящихся в жидком состоянии:



Масса, вступившего алкена в реакцию, равна $(0,7 + 1,4) = 2,1$ (г).

После реакций остались газообразные вещества с относительной плотностью по водороду 18. Их молярная масса равна: $D = M/M(\text{H}_2)$, $M = 18 \cdot 2 = 36$ (г/моль).

Алкана с такой молярной массой нет. Вывод: алкен вступил в реакции не полностью, смесь состоит из исходного алкана и оставшегося алкена.

В состав исходной смеси могут входить только C_2H_6 и C_3H_8 . $M(C_2H_6) = 30$ г/моль, $M(C_3H_8) = 42$ г/моль. Только эта смесь газов может иметь молярную массу 36 г/моль.

Определяем объемный состав смеси газов после реакции.

$$v(\text{смеси}) = 1 \text{ моль}, v(C_2H_6) = x \text{ моль}, v(C_3H_8) = (1 - x) \text{ моль}$$

$$30x + 42(1 - x) = 36, \quad x = 0,5 \quad \varphi\%(C_3H_8) = 50\% \text{ после реакции}$$

Определяем $\nu(\text{C}_3\text{H}_6)$ вступившего в реакции:

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_6) = 2,1 / 42 = 0,05 \text{ (моль)}$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_6) \text{ осталось после реакций} = (0,175 - 0,05) = 0,125 \text{ (моль)}$$

Мольный состав этой смеси 50%, следовательно,

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,0625 \text{ моль, } \nu(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,0625 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_6) = (0,0625 + 0,05) = 0,1125 \text{ (моль) всего в исходной смеси газов.}$$

Находим их массы и процентный состав.

$$m(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,0625 * 30 = 1,875 \text{ (г)}, \quad m(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,1125 * 42 = 4,725. \quad m(\text{смеси}) = 6,6 \text{ г}$$

$$\omega \%(\text{C}_2\text{H}_6) = 1,875 / 6,6 * 100\% = 28,41\%, \quad \omega \%(\text{C}_3\text{H}_6) = 71,59\%.$$

Ответ: 28,41%, 71,59%.