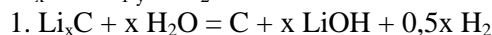


11 класс

№1

Так как в ходе зарядки происходит перенос лития, можно обозначить образующиеся вещества как Li_xC и $\text{Li}_{1-y}\text{CoO}_2$.



$$v(\text{H}_2)=0,633 \text{ моль}$$

$$v(\text{Li})=1,266 \text{ моль}$$

$$m(\text{Li})=8,787 \text{ г}$$

$$m(\text{C})=91,213 \text{ г}$$

$$v(\text{C})=7,594 \text{ моль}$$

$$v(\text{C}): v(\text{Li})=5,998 \approx 6, \text{ формула образующегося вещества } \text{LiC}_6.$$

2. В исходном катодном материале кобальт находится в степени окисления +3 и является сильным окислителем. Восстановление кобальта в ходе анализа протекает до наиболее устойчивой в водном растворе степени окисления +2.

На титрование выделившегося в ходе анализа иода затрачено $0,1 \cdot 15,9 = 1,59$ мэкв тиосульфата натрия. Следовательно, 100 мг заряженного катодного материала соответствуют 1,59 мэкв кобальта, при этом он находится частично в степени окисления +3, частично в степени окисления +4, так как удаление части ионов лития должно компенсироваться увеличением заряда (окислением) кобальта. Поскольку молярная масса материала не может быть ниже 91 (CoO_2), то восстановлением кобальта до Co(III) такого количества эквивалентов кобальта добиться невозможно.

Запишем состав заряженного катодного материала как $\text{Li}_{1-y}\text{Co}^{\text{IV}}_y\text{Co}^{\text{III}}_{1-y}\text{O}_2$.

$$\text{Тогда } v(\text{Co})=100:((1-y) \cdot 6,941 + 58,933 + 2 \cdot 15,999)$$

С другой стороны,

$$1,59 = v(\text{Co}) \cdot (2 \cdot y + 1 \cdot (1-y))$$

Отсюда

$$1,59/(1+y) = 100:(97,872 - 6,941y)$$

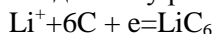
$$155,616 - 11,036y = 100 + 100y$$

$$y=0,5, \text{ формула образовавшегося вещества } \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2.$$

3. Переведем емкость аккумулятора в кулоны:

$$2100 \text{ мА} \cdot \text{ч} = 2,1 \text{ А} \cdot 3600 \text{ с} = 7560 \text{ Кл}$$

Следовательно, емкость аккумулятора 2100 мА·ч соответствует переносу 78,3 ммоль Li . По найденному ранее, реакции переноса имеют вид



Таким образом, необходимо $6 \cdot 78,3 \cdot 12,011 = 5643 \text{ мг} = 5,643 \text{ г}$ графита и

$$2 \cdot 78,3 \cdot 97,872 = 15327 \text{ мг} = 15,327 \text{ г } \text{LiCoO}_2.$$

4. Материалы аккумулятора составляют $(5,643 + 15,327)/133 \cdot 100 = 15,8\%$.

№2

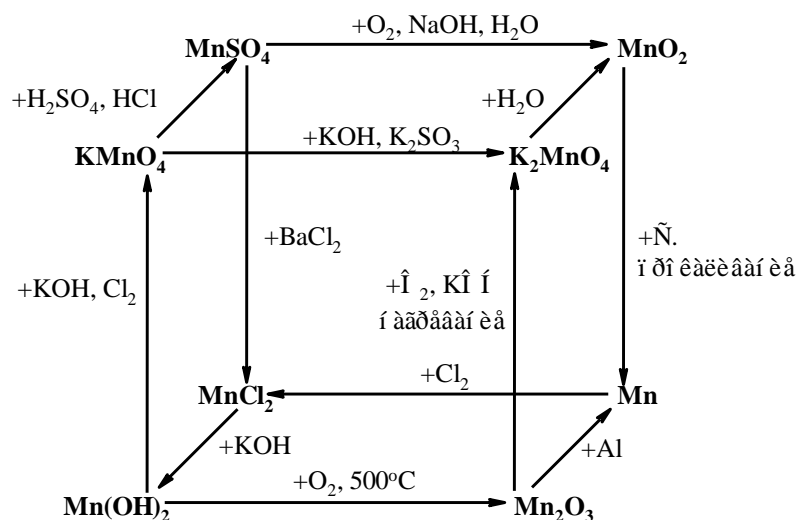
Определим индексы для элементов в формуле соединения В:

$$\frac{\omega(\text{K})}{M(\text{K})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{24,7}{39,1} : \frac{40,5}{16,0} = 0,632 : 2,531 = 1 : 4$$

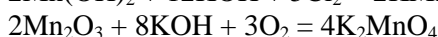
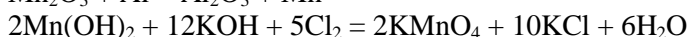
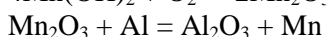
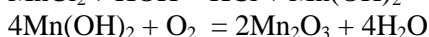
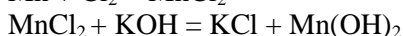
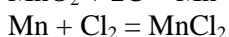
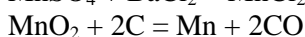
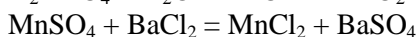
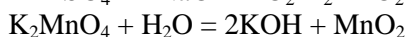
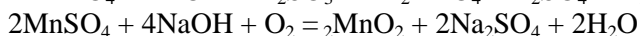
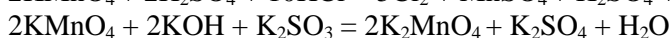
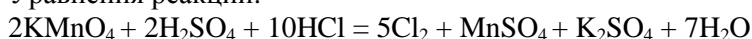
Следовательно, индексы при калии и кислороде равны 1 и 4.

Молекулярная масса соединения В равна $39,1 + 0,247 = 158,3$. На неизвестный элемент приходится $158,3 - 39,1 - 4 \cdot 16,0 = 55,2$. Это – марганец. Следовательно, В – это KMnO_4 .

В этом случае Е – это элементарный марганец. Формулы остальных соединений определяются при анализе превращений, приведенных на схеме:



Уравнения реакций:



№3

А) Очевидно, что простых веществ с такими значениями молекулярной массы не существует. Следовательно, обе группы пиков соответствуют двум образующимся веществам. Обозначим их формулы XY_a и XY_b . Тогда разность масс должна соответствовать атомной массе элемента Y, умноженной на разность индексов. Взяв в качестве истинных масс среднее арифметическое значение для каждой группы пиков, получаем $\Delta m = 307$. Анализ разных значений разности индексов не позволяет найти ни одного удовлетворительно решения.

Рассмотрим далее вариант соединений XY_a и X_2Y_{2b} . Тогда получаем $2a \cdot m(\text{Y}) - 2b \cdot m(\text{Y}) = 144$. То есть, $(a - b) \cdot m(\text{Y}) = 72$, что хорошо соответствует хлору при $a - b = 2$. Тогда второй элемент – иод. Две группы пиков соответствуют соединениям ICl и I_2Cl_6 .

В) Первая из молекул линейна (две точки всегда лежат на одной прямой). Доля определения структуры второй из них определим число электронных пар на валентных орбиталях иода. У него 7 собственных электронов, 3 электрона предоставляют на связь 3 атома хлора и еще одну электронную пару – один из мостиковых атомов хлора (в молекуле два атома иода соединены двумя мостиковыми атомами хлора). Итого на валентных орбиталях иода находится 12 электронов, т.е., 6 пар. Они будут располагаться в вершинах октаэдра. Поскольку две из этих пар являются неподеленными, они будут находиться напротив друг друга, а частица ICl_4 будет представлять собой квадрат. I_2Cl_6 – два квадрата с общим ребром.

Г) Интенсивность отдельных сигналов определяется распространенностью конкретных изотопов хлора. Как известно, иод моноизотопен (только ^{127}I), а хлор в природе представлен двумя изотопами – ^{35}Cl (75%) ^{37}Cl (25%). Тогда

Соотношение интенсивностей пиков 162 и 164 ($^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ и $^{127}\text{I}^{37}\text{Cl}$) должно составлять 75:25, т.е., 3:1.

Соотношение интенсивностей пиков 464 и 476 ($^{127}\text{I}_2^{35}\text{Cl}_6$ и $^{127}\text{I}_2^{37}\text{Cl}_6$) составит:
 $75^6 : 25^6 = 729$

Д) При повышении температуры будет происходить распад гексахлорида диода на мономеры. Появится группа сигналов ICl_3 с m/z 232, 234, 236 и 240.

№4

Положительные результаты пробы Бейльштейна указывают на то, что в молекулах соединений **X**, **A** и **B** содержатся атомы хлора.

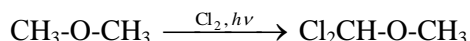
Низкие температуры кипения продуктов (кроме **C**) указывают на их небольшие молекулярные массы.

Вещество **X**: $M(\mathbf{X}) = nM(\text{C}):\omega(\text{C})$, где n – число атомов углерода в молекуле.

При $n=1$ $M(\mathbf{X}) = 12,01:0,2089 = 57,49$, что соответствует формуле CH_{10}Cl . Это невозможно.

При $n=2$ $M(\mathbf{X}) = 114,98$. Молекула **X** может содержать 1 или 2 атома Cl, но при одном атоме хлора молекулярная масса не может быть целочисленной. Значит, имеем варианты: $\text{C}_2\text{H}_{20}\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}_2$. Первая формула невозможна, а вторая соответствует метилформиату, в котором один атом кислорода замещен двумя атомами хлора: $\text{Cl}_2\text{CHOCCH}_3$. Это – α,α -дихлордиметиловый эфир.

α,α -Дихлордиметиловый эфир можно получить также прямым хлорированием диметилового эфира:



Вещество **A**:

При $n=1$ $M(\mathbf{A}) = 12,01:0,3060 = 39,25$, что невозможно, так как молекула содержит хлор.

При $n=2$ $M(\mathbf{A}) = 78,50$. Единственная разумная формула – $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$. Это – хлорангидрид уксусной кислоты, $\text{CH}_3\text{-COCl}$.

Вещество **B**:

При $n=1$ $M(\mathbf{B}) = 12,01:0,3189 = 37,66$.

Разумным является вариант с $n=3$ и $M(\mathbf{A}) = 112,98$. Целочисленная молекулярная масса соответствует наличию двух атомов хлора в молекуле. Из возможных брутто формул реальной является $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$. Это – 2,2-дихлорпропан, $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$.

Вещество **D**:

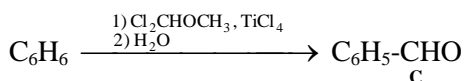
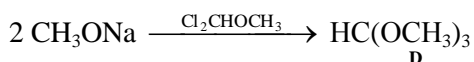
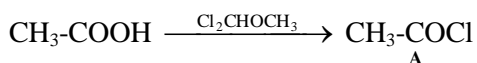
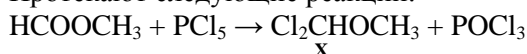
При $n=1$ $M(\mathbf{D}) = 12,01:0,4527 = 26,53$. Так как атомов хлора в молекуле нет, то молекулярная масса должна быть целочисленной и четной. Это возможно только при $n=4$, тогда $M(\mathbf{D}) = 106,12$. Тогда соответствующая брутто-формула $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$. Чтобы определить строение **D**, нужно обратить внимание на то, что по сравнению с **X** в **D** отсутствуют два атома хлора, но добавились 2 атома углерода и 6 атомов водорода, то есть две группы OCH_3 . Очевидно, что прошла реакция замещения с образованием $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$. Это – триэтилортоформиат.

В случае вещества **C** расчет дает при $n=1$ $M(\mathbf{C}) = 12,01:0,7923 = 15,16$. Вероятнее всего, соединение **C** содержит бензольное кольцо, то есть $n \geq 6$.

При $n=6$ $M(\mathbf{C}) = 90,96$, но она должна быть четная.

При $n=7$ $M(\mathbf{C}) = 106,12$, что соответствует формуле $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$. Это – бензальдегид, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$. Это подтверждается тем, что альдегиды легко окисляются.

Протекают следующие реакции:

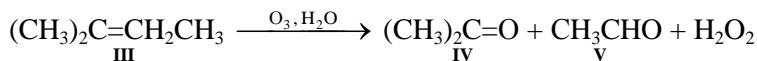
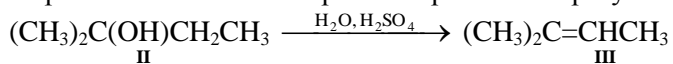


Весьма вероятно, что эта реакция протекает аналогично обычному алкилированию по Фриделю–Крафтсу, где TiCl_4 выступает в роли катализатора – кислоты Льюиса. Тогда на первой стадии процесса должен образоваться $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHCl-OCH}_3$, который затем гидролизуется водой, отщепляя HCl и CH_3OH , с образованием бензальдегида.

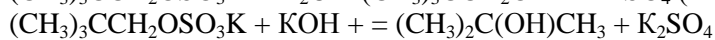
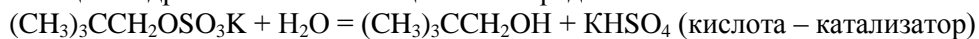
Галогенорганические соединения, сгорая в пламени горелки, выделяют галогеноводород, который в окислительной части пламени взаимодействует с медью, образуя достаточно летучий CuCl_2 . Летучие соединения меди окрашивают пламя в зеленый цвет.

№5

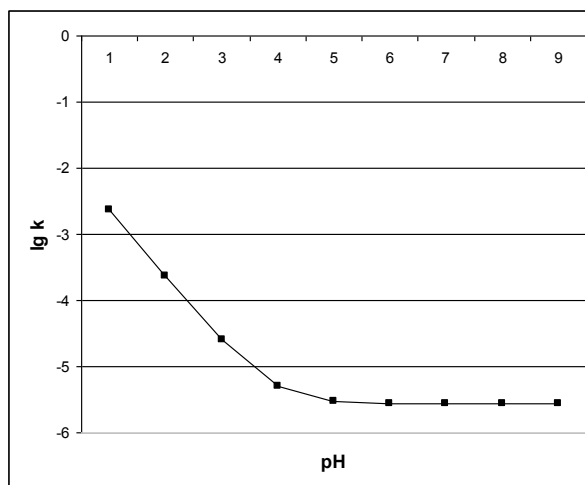
Легкая дегидратация **II** под действием кислоты указывает на то, что это – третичный спирт. Образовавшийся алкен при озонировании образует ацетон – важный растворитель.



Реакции гидролиза в кислой и щелочной средах:



Зависимость $\lg k_{\text{набл}}$ от pH выражается графиком:



Видно, что график состоит из двух прямолинейных отрезков с некоторым переходным участком. Причем в кислой области график является pH-зависимым, то есть скорость реакции линейно зависит от c_{H^+} . Таким образом, в щелочной среде скорость реакции описывается выражением $v = kc_1$, а в кислой – выражением $v = kc_1c_{\text{H}^+}$. Иными словами, при переходе из кислой в щелочную среду меняется общий порядок реакции и происходит смена механизма гидролиза.

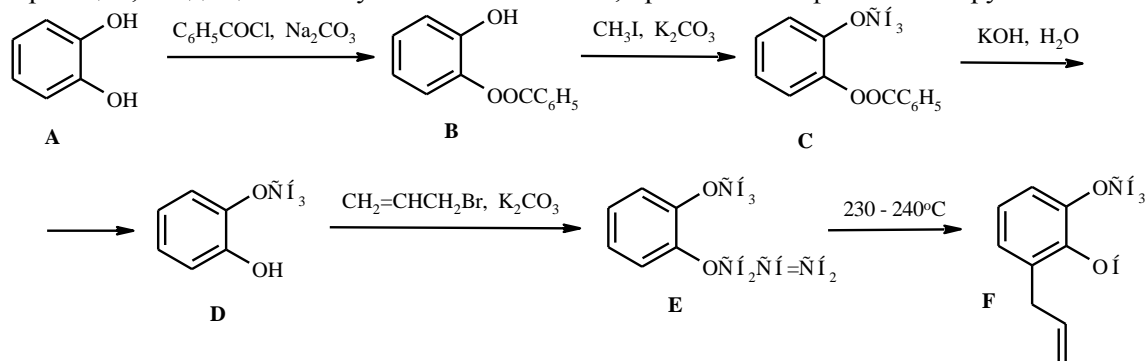
При pH = 5 реализуются оба механизма гидролиза. Если значение pH поддерживается постоянным, то в кислой среде реакция имеет псевдопервый порядок и значение $k = 2,3 \cdot 10^{-1} \cdot c_{\text{H}^+} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

В этом случае $\frac{[\text{неопентанол}]}{[\text{трет-пентанол}]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-6}}{2,7 \cdot 10^{-6}} = 0,85$, то есть при pH 5 продукт содержит 46% неопентанола и 54% трет-пентанола.

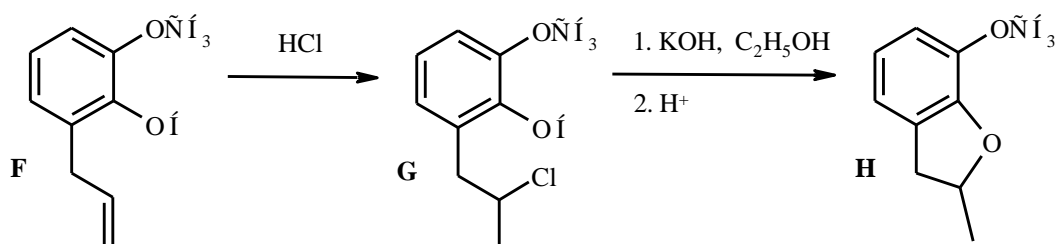
Ускорение гидролиза алкилсульфатов в присутствии бактерий, несомненно, связано с ферментативными процессами. Действительно, многие бактерии содержат фермент сульфатазу, которая увеличивает скорость гидролиза более чем на 20 порядков.

№6

Все реакции, входящие в схему синтеза *o*-эвгенола, протекают по фенольным группам:

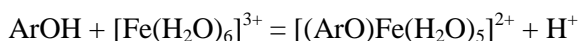


Строение *o*-эвгенола однозначно устанавливается за счет синтеза циклического эфира по схеме



Общий выход *o*-эвгенола в это синтезе составляет $0,87 \cdot 0,77 \cdot 0,80 \cdot 0,85 \cdot 0,85 \cdot 100\% = 38,7\%$.

Растворы хлорного железа реагируют с фенольными гидроксильными группами, образуя комплексы различного состава, причем для появления окраски достаточно одного фенолятного лиганда:



№7

Рассчитаем состав углеводорода **A**. $v_{\square}(\text{C}) : v_{\square}(\text{H}) = (90/12) : ((1090)/1) = 7.5:10 = 3:4$. Отсюда формула **A** – $(\text{C}_3\text{H}_4)_n$.

Так как в **A** кислорода не обнаруживается, то при действии серной кислоты на ацетон можно предположить выделение воды – это кротоновая конденсация. Однако при первом рассмотрении в случае образования ациклического соединения кислород должен сохраняться (соединения 1,2,3):

Нужный результат (вещество **A** – мезитилен, C_9H_{12}) даёт внутримолекулярная кротоновая конденсация соединения **3**. Наличие только двух типов атомов водорода в **A** также удовлетворяет условию задачи.

При бромировании на свету происходит радикальное замещение водорода на бром в метильной группе мезитилена, при этом углеродный скелет сохраняется, то есть остаётся 9 атомов углерода.

Рассчитаем степень замещения **H** на **Br** (**k**): $80k/(120-k+80k) = 0.808$, отсюда $16.168k = 96.96$ и **k** = 6. В каждой метильной группе произошло замещение двух атомов водорода на бром. Три атома водорода в метильной группе не могут заместиться на бром из-за стерических препятствий.

Гидролиз бромпроизводного **B** в кислой среде приводит к бензол-1,3,5-трикарбальдегиду **C**.

Применение щелочного гидролиза в данном случае невозможно из-за чувствительности **C** к щёлочи (реакция Канницаро).

Реакция альдегидов и кетонов с первичными аминами приводит к образованию иминов (соединений со связью $\text{C}=\text{N}$) с выделением молекулы воды. Сумма атомов исходных веществ (4 молекулы альдегида и 6 молекул этилендиамина) – $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$. При сравнении с брутто-формулой **X** $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{12}$ видно, что в результате реакции выделяется 12 молекул воды. Наличие только трёх типов атомов водорода в **X** свидетельствует о высокой симметрии этой молекулы. Из-за наличия трёх альдегидных групп в **C** и двух аминогрупп в этилендиамене происходит сшивка с образованием **X**, имеющего полость внутри. Трифторуксусная кислота используется в качестве катализатора, активирующего альдегидную группу для присоединения атома азота этилендиамина.