

## 10 класс

### Задача 10-1

Многие косметические средства сейчас продаются в виде аэрозольных баллончиков. Для распыления таких средств полезные компоненты смешиваются с газом-пропеллентом. Сейчас в качестве бытового пропеллента часто используется смесь пропана, н-бутана и изобутана.

Однажды любопытный студент решил поэкспериментировать с баллончиками лака для волос своей коллеги. Он количественно «выпрыскал» содержимое нового баллончика в герметичный сосуд большого объема. Все полезные компоненты лака (смолы, глицерин, спирт, кератин и др.) при этом конденсировались на дне сосуда, образовав жидкий слой небольшого объема. Студент откачал газовую смесь в другой герметичный сосуд объемом 20,0 л и взвесил ее, плотность смеси при 25°C составила 2,60 г/л, а давление в сосуде составило 116,3 кПа.

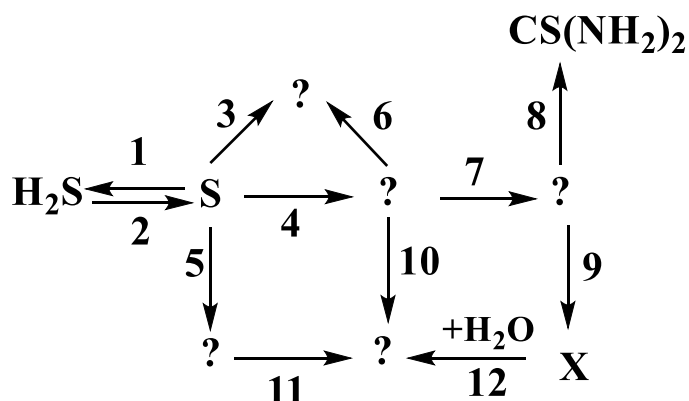
- а) Рассчитайте массы всех компонентов бытового пропеллента в «исследованном» баллончике лака для волос. Дополнительно известно, что в смеси количество первичных атомов углерода в 1,25 раза больше, чем вторичных.*
- б) При хлорировании эквимолярной смеси пропана, изобутана и н-бутана на свету студент получил смесь монохлорпроизводных. Рассчитайте молярное соотношение всех веществ в полученной смеси. Относительные скорости хлорирования (разрыва С-Н-связи) у первичных, вторичных и третичных атомов углерода соответственно равны 1:3,8:5. При расчетах учитывайте количество С-Н связей, приводящих к данному продукту.*
- в) Как изменится соотношение монохлорпроизводных, если вместо эквимолярной смеси использовать смесь из п. а)? Ответ подтвердите расчетом.*

Студент знал, что баллоны опасно нагревать, но он хотел узнать, насколько. Для соблюдения всех мер безопасности студент использовал герметичный реактор объемом 1 л, который можно контролируемо нагревать. Студент поместил баллончик с лаком для волос в реактор. Он решил не рисковать и не допускать воспламенения пропеллента, поэтому осторожно вакуумировал реактор и лишь затем начал нагревать. При достижении температуры уже около 70 °С внутри реактора произошел взрыв...

- г) Установите расчетом, оказался ли реактор достаточно надежным для опытов студента, с учетом того, что реактор можно эксплуатировать вплоть до давления в 40 атм. В расчетах пренебрегайте другими компонентами баллончика, кроме пропеллента, а также объемом осколков корпуса баллона.*

### Задача 10-2

Дана схема превращений. Знаками вопроса обозначены серосодержащие вещества, а числами пронумерованы реакции:



Дополнительная информация:

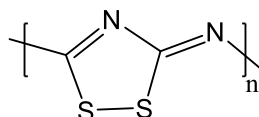
– бинарное соединение (обозначенное знаком вопроса), образующееся по реакции **4**, представляет собой при комнатной температуре жидкость с массовой долей одного из элементов 84,23%;

– вещество (обозначенное знаком вопроса), образующееся по реакции **7**, является аммонийной солью псевдогалогенид-иона. Этот ион проявляет свойства, схожие с иодид-ионами, в реакции **9**;

– реакция **8** – реакция изомеризации;

– продукт реакции **12** (обозначенный знаком вопроса) является крупнотоннажным промышленным продуктом, который ранее получали «нитрозным» способом.

– молекула **X** содержит 2 атома серы, а при нагревании **X** подвергается полимеризации с образованием красного твердого продукта следующего строения:



а) Предложите формулы серосодержащих веществ, обозначенных знаками вопроса, которые удовлетворяют условию задачи. Приведите 12 уравнений реакций, обозначенных на схеме, с указанием условий проведения. **Приводите строго по одному уравнению для каждого превращения (при приведении множества вариантов данное уравнение оцениваться не будет).**

б) Аналогом какой значимой с точки зрения химии и истории реакции является реакция **8**? Приведите уравнение этой реакции и поясните ее значимость.

в) Приведите структурные формулы и названия соединений **X** и  $\text{CS(NH}_2)_2$ .

### Задача 10-3

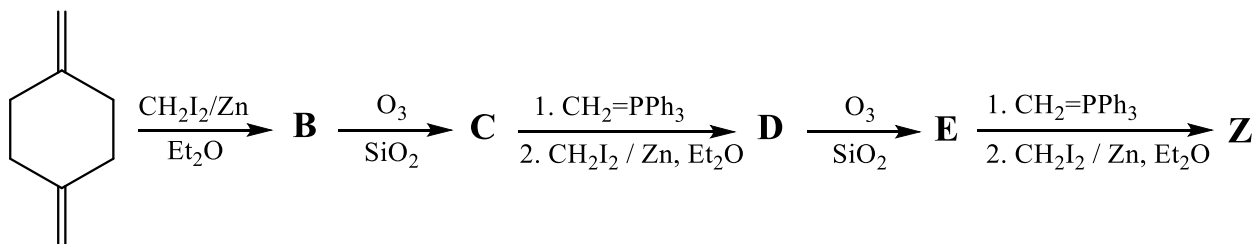
Карбены – нестабильные высокореакционноспособные соединения двухвалентного углерода с общей формулой  $R'-\ddot{C}-R''$ . Простейший карбен **X** может быть получен разложением кетена ( $C_2H_2O$ ) или изоэлектронного ему соединения **A**. Азотсодержащее соединение **A**, в свою очередь, образуется из хлороформа  $CHCl_3$  при взаимодействии с гидразином в присутствии щелочи. Если же обрабатывать хлороформ щелочью без присутствия других веществ, то образуется карбен **Y**, в котором массовая доля хлора 85,51%.

а) Приведите структурные формулы кетена и соединения **A**, молекулярные формулы карбенов **X** и **Y**, а также уравнения описанных в задаче превращений.

Ценным свойством карбенов является способность присоединяться (внедряться) к двойным связям с образованием циклопропановых систем. Так, при присоединении **X** к цис-бутену-2 образуется продукт **M**, а при присоединении к транс-бутену-2 – продукт **N**.

б) Приведите стереохимические формулы **M** и **N**. Являются ли эти соединения оптически активными?

Упомянутое свойство простейшего карбена **X** было использовано при синтезе необычного соединения **Z** по следующей схеме:



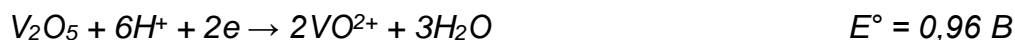
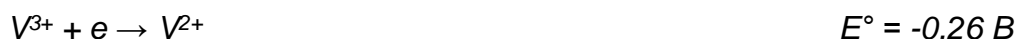
**B** не содержит двойных связей. Озон на диоксиде кремния окисляет две противоположные  $CH_2$ -группы шестичленного цикла до карбонильных. Побочным продуктом реакций с  $CH_2=PPh_3$  в схеме является трифенилфосфиноксид. Соединение **D** имеет молекулярную формулу  $C_{14}H_{20}$ .

в) Приведите структурные формулы веществ **B**, **C**, **D**, **E** и **Z**.

### Задача 10-4

При восстановлении цинком в присутствии серной кислоты оранжево-желтого оксида ванадия (характер оксида – амфотерный, с преобладанием кислотных свойств) образуется фиолетовый раствор соли ванадия.

- а) Приведите формулу оксида ванадия и образующейся в описанном процессе соли ванадия, если массовые доли кислорода в оксиде и соли ванадия практически равны, а массовая доля ванадия в оксиде в 1,62 раза больше, чем в сульфате.
- б) Запишите уравнение реакции, протекающей в описанном процессе
- в) Определите стандартный электродный потенциал перехода ванадий-содержащих веществ в описанном процессе, основываясь на данных, приведенных ниже:



Энергия Гиббса окислительно-восстановительного процесса может быть рассчитана из соотношения

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе,  $F$  – постоянная Фарадея ( $F = 96\,485$  Кл/моль),  $\Delta E^\circ$  – разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя.

- г) Рассчитайте  $\Delta_r G^\circ$  процесса восстановления оксида ванадия цинком, если значение стандартного электродного потенциала  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$  составляет  $-0,77$  В.

Электродный потенциал зависит от температуры и концентрации веществ, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$$

где  $E^\circ$  – электродный потенциал в стандартных условиях,  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/(моль·К)),  $n$  – число электронов, участвующих в процессе,  $F$  – постоянная Фарадея,  $c_{Ox}$  и  $c_{Red}$  – соответственно концентрации окисленных и восстановленных форм в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

- д) При каком значении  $pH$  лучше проводить восстановление оксида ванадия цинком? Ответ подтвердите расчетом, сравнив изменение энергии Гиббса реакции в стандартных условиях и при  $pH = 5$ .

### Задача 10-5

Ярко-синий раствор галогенида металла **A** на воздухе мгновенно окисляется и становится темно-зеленым. При упаривании и охлаждении из полученного раствора выпадает осадок изумрудно-зеленого кристаллогидрата **B**, в котором степень окисления металла равна +3. При долгом кипячении разбавленного раствора **B** с последующим охлаждением и насыщением хлороводородом из полученного фиолетового раствора можно выделить сине-фиолетовые кристаллы вещества **B**, имеющего одинаковый качественный и количественный состав с веществом **B**. При выдерживании вещества **B** в эксикаторе с оксидом фосфора(V) в течение 20 суток оно переходит в красное вещество **Г**.

Для быстрого осаждения галогенид-ионов из водного раствора, содержащего 2,67 г вещества **B**, понадобилось 11 см<sup>3</sup> 0,3 М раствора нитрата серебра, тогда как для быстрого осаждения галогенид-ионов из водного раствора, содержащего ту же массу вещества **B** – 20 см<sup>3</sup> 0,5 М раствора AgNO<sub>3</sub>.

- а) Установите химические формулы соединений **A**, **B**, **B**, **Г**, если в соединении **B** массовая доля металла составляет 19,51%, а воды – 40,53%.*
- б) Приведите структурные формулы веществ **B** и **B**, если в описанных условиях образуется цис-изомер вещества **B**. Назовите вещества **B** и **B**.*