

11 класс

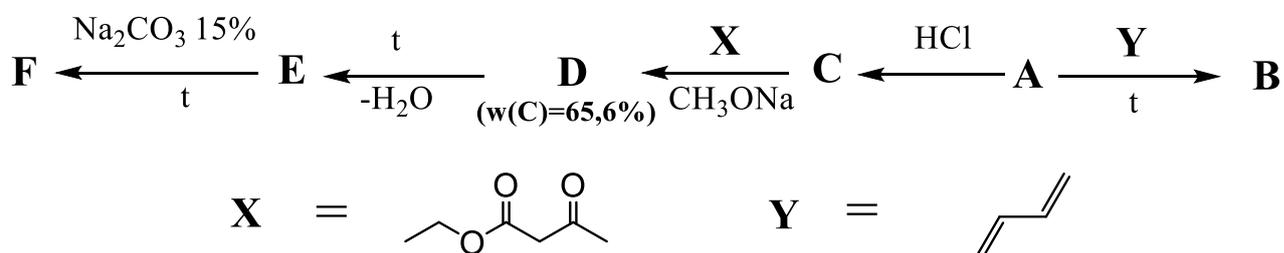
Задача 11-1

Широко известно, что ощущение запахов обусловлено попаданием молекул различных веществ на обонятельные рецепторы в организме человека. Соответственно, запахом обладают, в основном, вещества молекулярного строения. Однако на практике оказывается, что, к примеру, монеты или другие металлические детали обладают специфическим запахом. Ученые выяснили, что этот запах обусловлен протеканием реакций окисления жиров кожи человека, катализируемых ионами металлов.

Одним из веществ, образующихся при этом и обуславливающих запах, является неразветвленное α,β -ненасыщенное карбонильное соединение **A**. Для установления формулы **A** его навеску массой 1,50 г сожгли в избытке кислорода, при этом образовалось 1,5 г воды и углекислый газ объемом 2,13 дм³ (при н.у.). Среди продуктов восстановительного озонлиза вещества **A** присутствует формальдегид.

- а) Установите молекулярную формулу вещества **A**. Приведите его структурную формулу и название по систематической номенклатуре.
б) Объясните наличие катионов металла на поверхности этого металла.

Вещество **A** как представитель класса α,β -ненасыщенных карбонильных соединений склонно к реакциям нуклеофильного присоединения, которые могут протекать как 1,2- или 1,4-присоединение. Преобладание того или иного пути присоединения определяется природой нуклеофила. Кроме того, **A** может вступать и другие реакции, характерные для функциональных групп, имеющих в его составе:



- в) Приведите структурные формулы веществ **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, а также механизм образования вещества **D**. Дополнительно известно, что соединение **D** не содержит атомов брома.
г) Вещество **A** способно вступать в нуклеофильное присоединение с такими реагентами как метиллитий и циановодород. С каким из этих реагентов будет наблюдаться преимущественно 1,2-, а с каким 1,4-присоединение? Приведите структурные формулы продуктов и поясните свой ответ.

Задача 11-2

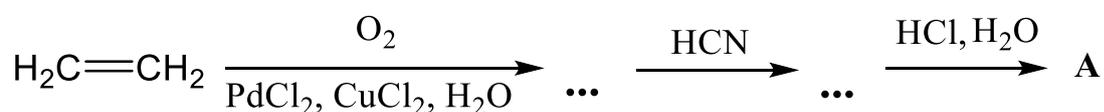
Одним из наиболее продаваемых продуктов в этом году, увы, являются одноразовые защитные медицинские маски. Такие маски обычно представляют собой скрепленные вместе пористые слои нетканого материала «спанбонда» из полипропилена. Внешний слой такой маски более плотный (около 50 г/м²), а два внутренних – с меньшей плотностью (30 г/м²). Средние размеры такой маски 175x95 мм.

а) В нашей стране в среднем выпускается в день около 100 тысяч масок. Рассчитайте массу пропена, которая необходима для производства такого количества масок. Выход полимеризации составляет 87%, а при изготовлении самих масочных изделий 3% материала попадает в отходы в виде обрезков и брака.

Одноразовые маски позволяют беречь человеческое здоровье, но несомненно вредят экологии. Одним из способов утилизации масок (а заодно и уничтожения вируса) пользователи интернета называют сжигание.

б) Рассчитайте массу CO₂, образующегося при сжигании 10 млн масок. Как Вы считаете, является ли такой подход приемлемым с точки зрения экологии?

Одной из альтернатив полипропиленовым одноразовым маскам являются их биоразлагаемые аналоги на основе полимера **X**, способные гидролизироваться в условиях компостирования. Выпуск таких масок уже налажен в некоторых странах. **X** можно получать по реакции поликонденсации из карбоновой кислоты **A**, или по реакции полимеризации из соединения **Б**. В промышленности **A** получают из природного сырья или синтетическим путем по следующей схеме:



в) Приведите структурные формулы **X**, **A**, **Б**, а также промежуточных продуктов в схеме синтеза **A**. Приведите название **A** и **X**.

Реакция гидролиза **X**, катализируемая ферментами, является бимолекулярной. Однако в условиях биодеструкции вода обычно присутствует в большом избытке и не влияет на скорость процесса. Период полураспада образца полимера **X** в таких условиях составляет 35 дней.

г) Рассчитайте, за какой период времени гидролиз 30 г полимера **X** пройдет на 90% в тех же условиях.

Задача 11-3

Простое вещество **A** хорошо растворяется в сероуглероде. Раствор, содержащий 4% **A** по массе, кипит при 46,63°C, а чистый сероуглерод - при 46,25°C. Сжигание **A** на воздухе даёт газ **B**. При 20°C и 1 атм в одном объёме воды растворяется 40 объёмов **B** с образованием раствора плотностью 1,05 г/мл, рН которого равен 0,85. Одну порцию этого раствора сильно охладили, получив осадок, содержащий 38,2% **B** по массе. С другой порцией раствора прореагировал цинк, но водород не выделился, единственным продуктом реакции оказалась соль **B**, содержащая 33,8% металла по массе. К третьей порции добавили гидроксид натрия количеством, равным количеству **B** в растворе, и осторожным упариванием раствора получили соль **Г**, содержащую 24,2% металла по массе. Четвёртая порция после нескольких суток хранения частично разложилась на кислоту **Д** и осадок **A**.

- Определите относительную молекулярную массу **A**, если повышение температуры кипения (°) раствора **A** в сероуглероде (по сравнению с чистым сероуглеродом) зависит от моляльности (b) раствора **A** (моль растворенного вещества на кг растворителя) как: $\Delta = 2,34 \cdot b$.*
- Установите формулы и названия веществ **A** - **Д**, а также формулу осадка, выпавшего при охлаждении раствора **B**. Как называются соединения, подобные данному осадку?*
- Считается, что в водном растворе **B** присутствует кислота **X**, однако спектроскопически в нём обнаруживаются лишь молекулы **B** и продукты диссоциации **X** по первой ступени. Рассчитайте первую константу диссоциации **X**.*
- Изобразите структурные формулы двух таутомерных форм аниона, образующегося при диссоциации **X** по первой ступени. Учитывая, что при взаимной "межмолекулярной дегидратации" этих форм образуется анион соли **Г**, изобразите его структурную формулу.*

Задача 11-4

«Ювелирные румяна» – полирующие вещества, используемые на последних этапах обработки ювелирных изделий из мягких металлов, таких как золото, серебро, никель или медь, для придания им зеркального блеска. Кроме того, эти полирующие составы используются для финишной обработки зеркал и оптических линз. Основным компонентом «ювелирных румян» являются мелкодисперсные оксиды (железа, хрома, циркония и других металлов), которые выступают в качестве абразивного средства. За счет очень маленького

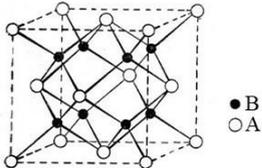
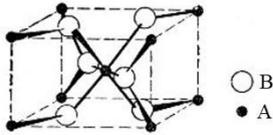
размера твердых частиц данные абразивы не оставляют на поверхности изделий видимых царапин.

Оксид **X**, массовая доля кислорода в котором 18,55%, используется в качестве современного полирующего средства. Его кристаллическая структура характеризуется кубической элементарной ячейкой с параметром 5,411 Å и числом формульных единиц оксида в элементарной ячейке равным 4; плотность оксида составляет 7,220 г/см³.

а) Приведите химическую формулу оксида **X**.

Соединения типа АВ₂, к которым относится **X**, могут кристаллизоваться в одном из двух структурных типов – флюорит и рутил. Кристаллизация в определенном структурном типе определяется соотношением радиусов атомов А и В.

б) Определите, в каком структурном типе кристаллизуется оксид **X**, если радиус иона А в оксиде **X** равен 0,99 Å, радиус кислорода равен 1,40 Å, а также заполните 3 и 4 столбец таблицы:

Структурный тип	r_A/r_B	Координационное число ионов А по противоионам	Координационное число ионов В по противоионам	Элементарная ячейка структурного типа
Флюорит	$>0,703$			
Рутил	$>0,414$			

в) Изобразите элементарную ячейку вещества **X**, обозначьте в ней ионы. Какое количество ионов каждого типа принадлежит одной элементарной ячейке в кристаллической структуре **X**?

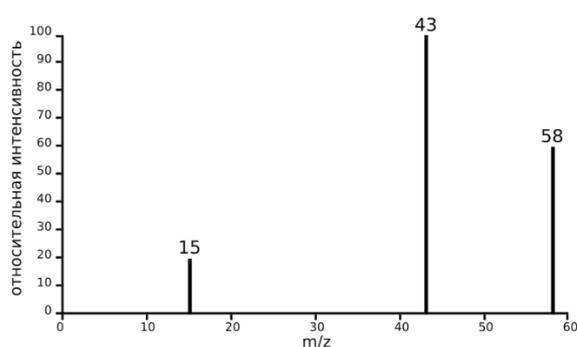
Задача 11-5

При проведении эксперимента было получено два органических вещества **A** и **B**. Было установлено, что эти соединения имеют различный качественный и количественный состав, и в состав вещества **A** входит кислород. Для идентификации веществ были записаны их масс-спектры.

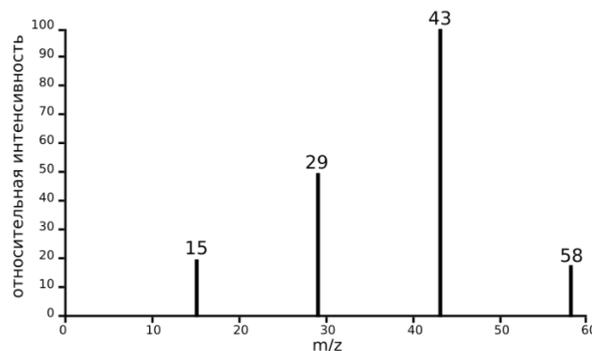
Масс-спектрометрия широко используется для определения молекулярной массы вещества и установления его структуры. Для записи масс-спектра вещество в газообразном состоянии попадает в поток электронов, в результате чего происходит ионизация молекул исследуемого вещества по схеме: $X_{\text{газ}} + e^- \rightarrow X^+_{\text{газ}} + 2e^-$. Это так называемая ионизация

электронным ударом. При этом энергия электронов в потоке может быть столь велика, что произойдет распад молекулы на несколько фрагментов. В масс-спектре (зависимость количества частиц от их массы, отнесенной к заряду (m/z)) пик с наибольшим значением m/z соответствует ионизированной молекуле вещества без нарушения структуры. Остальные пики в масс-спектре соответствуют возможным ионизированным «осколкам» молекулы. Интенсивность пика определяется устойчивостью образующегося иона – чем устойчивее ион, тем выше интенсивность пика.

Масс-спектр вещества А



Масс-спектр вещества Б



- Установите молекулярную формулу веществ **А** и **Б**.
- Установите структурные формулы веществ **А** и **Б** на основании их масс-спектров. Расшифруйте, каким ионам соответствуют пики на масс-спектрах.
- Приведите названия веществ **А** и **Б** и по два способа их синтеза.