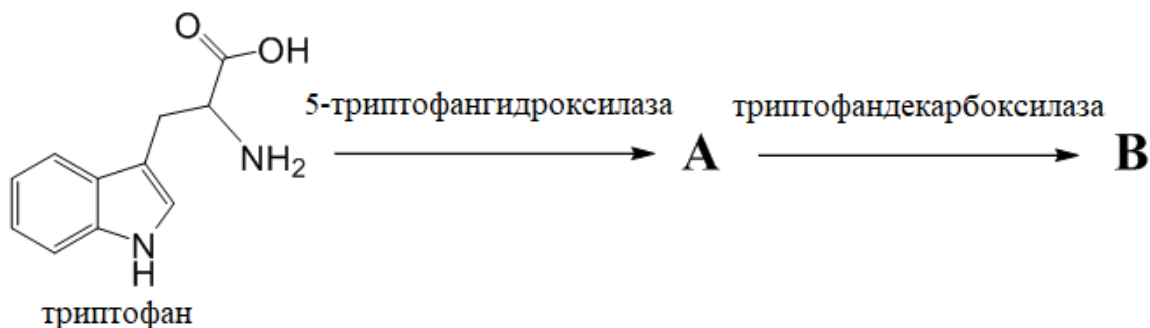


11 класс

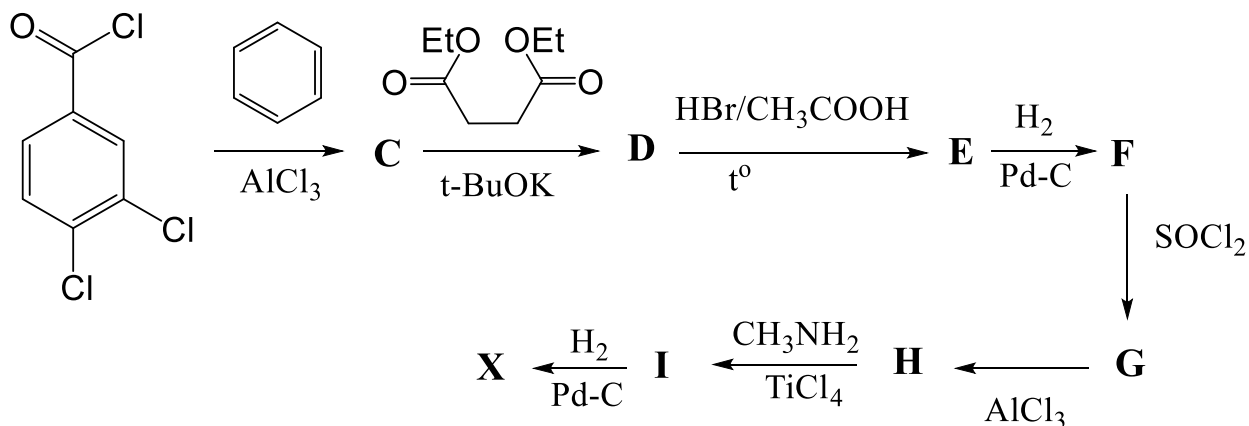
Задача 11-1

Соединение **В** – важное биоактивное вещество, синтезируемое в организме и являющееся нейромедиатором. Для синтеза **В** человеческий организм использует незаменимую аминокислоту триптофан (2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионовую кислоту). Биосинтез **В** протекает по следующей схеме:



а) Приведите структурные формулы веществ **A** и **B** с указанием конфигурации стереоцентров, учитывая, что для синтеза используется природная аминокислота. Какое тривиальное название носит вещество **B**?

При дисбалансе **B** в организме человека может возникать ряд симптомов, в том числе подавленное состояние, нарушение сна, суицидальные мысли. К сожалению, все больше и больше людей страдают нарушениями баланса **B**. Для борьбы с этим заболеванием был создан новый класс лекарств, представителем которого является вещество **X** – сертралин. Этот препарат нарушает обратный захват **B** в нервное окончание, тем самым повышая его концентрацию в синаптической цепи и усиливая его действие на рецепторы.



Расшифруйте приведенную схему синтеза, если известно, что:

- реакция получения **C** и **H** – реакции Фриделя-Крафтса;
- массовая доля хлора в соединении **D** составляет 17,41%;
- при образовании 1 моль **E** выделяется также 1 моль углекислого газа;

- соединение **I** относится к классу N-замещенных иминов (оснований Шиффа), а $TiCl_4$ лишь катализирует реакцию присоединения-отщепления метиламина по карбонильной группе;

- молярная масса сертралина **X** составляет 306,2 г/моль, а число атомов углерода и водорода в молекуле **X** одинаково.

б) Приведите структурные формулы всех зашифрованных в цепочке соединений и самого сертралина. Поясните ход своих рассуждений.

в) В ходе синтеза сертралин образуется в виде смеси стереоизомеров. Укажите число этих стереоизомеров и приведите их структурные формулы.

Задача 11-2

В 350 мл $AsCl_3$ растворяют 54,0 г очищенного PCl_5 и в полученный раствор, перемешивая и слегка охлаждая, медленно добавляют 34,2 г жидкого AsF_3 . Выпадают мелкие кристаллы соли **A**, которые промывают $AsCl_3$ и просушивают.

При действии на 6 г **A** 142 см³ 5% раствора KOH (плотность 1,044 г/см³) и последующем упаривании раствора выпадают толстые прямоугольные кристаллы соли **B**. Известно, что термическое разложение как **A**, так и **B** приводит к выделению одного и того же газообразного вещества **B** с плотностью по азоту 4,5.

При отщеплении **B** от **A** остаётся жидкость **Г**, которая может самопроизвольно превращаться в кристаллическое вещество того же состава. При 175 °С это вещество возгоняется, а охлаждение паров даёт жидкость **Г**.

*а) Составьте уравнение протекающей реакции, учитывая, что **A** образуется с количественным выходом (51,2 г).*

б) Хлорид мышьяка(III) – слабоионизирующий растворитель. Составьте уравнение его автоионизации.

*в) Охарактеризуйте пространственное строение ионов, из которых построена соль **A**.*

*г) Назовите побочные продукты, образующиеся при получении **B**.*

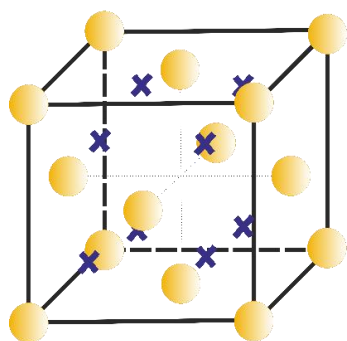
*д) Каково пространственное строение молекулы газа **B**?*

*е) Опишите строение частиц, из которых состоит **Г** в жидкой и кристаллической формах.*

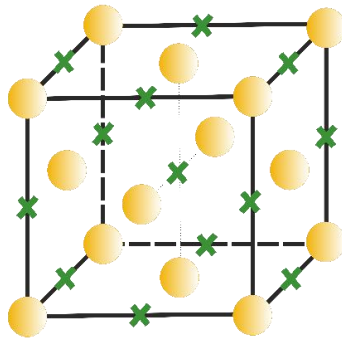
Задача 11-3

Мантия Земли состоит из нескольких оболочек, которые можно разделить по их химическому составу. В центре Земли расположено ядро, состоящее из железа и никеля, его окружает внешнее ядро, состоящее преимущественно из железа, затем идет слой мантии, состоящей из силикатов и оксидов, и внешний слой – земная кора, также состоящая из силикатов и оксидов, однако содержащая в большом количестве элементы, не встречающиеся в мантийных породах. Мантия Земли, находящаяся на глубине от 30 км от земной поверхности, недоступна прямому исследованию, поскольку она не выходит на земную поверхность и не может быть достигнута глубинным бурением. Ее состав изучают косвенными методами, например, по данным о скоростях сейсмических волн или электропроводности. Общеизвестно, что нижняя мантия (слой, расположенный на глубине 660-2790 км), на 75-80% состоит из $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, имеющего структуру, подобную на структуру перовскита CaTiO_3 . Таким образом, минерал $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, который называется бриджманит, является самым распространенным минералом на Земле.

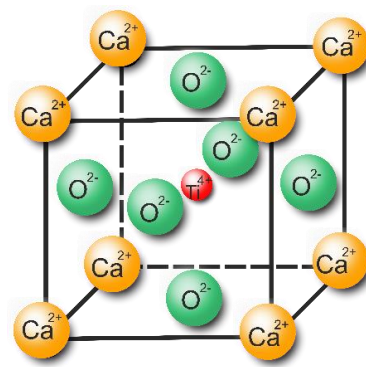
Основой структуры перовскита, как и $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, является гранецентрированная ячейка. Если считать, что атомы или ионы, образующие элементарную ячейку, представляют собой твердые сферы, то в кристаллической решетке в любом случае, даже при максимально плотной упаковке атомов, определенная часть объема будет оставаться свободной. В максимально плотно упакованном кристаллическом веществе в зависимости от взаимного расположения атомов возможно образование октаэдрических и тетраэдрических пустот. Структура перовскита представлена на рисунке.



Расположение
тетраэдрических пустот
в гранецентрированной
ячейке



Расположение
октаэдрических пустот в
гранецентрированной
ячейке



Структура перовскита
 CaTiO_3

- а) Определите, основываясь на химической формуле и структурном типе, степень окисления атома железа в бриджманите.
- б) Рассчитайте соотношение «число атомов : число тетраэдрических пустот : число октаэдрических пустот» в гранецентрированной ячейке.
- в) Рассчитайте, какую часть октаэдрических пустот занимают ионы кремния в структуре бриджманита.
- г) Определите x и y в химической формуле бриджманита $Mg_xFe_ySiO_3$, если известно, что в вершинах куба гранецентрированной ячейки находится один ион железа и семь ионов магния.
- д) Запишите суммарное уравнение реакции, протекающей при обработке бриджманита концентрированной азотной кислотой, считая бриджманит эквимольной смесью силикатов магния и железа.

Силикат железа, содержащий атом железа в той же степени окисления, как и в бриджманите, в больших количествах образуется в виде побочного продукта при промышленном получении меди из халькопирита. Халькопирит подвергают обжигу при высокой температуре с введением в расплав кремнезема для связывания оксида железа.

- е) Запишите химическую формулу халькопирита. Приведите суммарное уравнение реакции промышленного получения меди из халькопирита.

Задача 11-4

Для предотвращения образования ледяного покрытия на дорогах используют специальные антигололедные составы – дорожные смеси. Чаще всего они представляют собой смесь хлорида натрия, хлорида кальция и песка. Массовое соотношение компонентов в смеси может варьироваться с учетом особенностей антигололедной обработки. Песок в дорожной соли предотвращает скольжение транспортных средств или пешеходов по льду, тогда как соль «растопливает» лед при температурах ниже температуры замерзания воды.

Для определения количественного состава дорожной смеси ее образец массой 3,000 г растворили в 100 см³ воды. Полученный раствор отфильтровали от нерастворимых примесей, масса которых после высушивания составила 0,235 г. К отфильтрованному раствору прибавили избыток раствора оксалата натрия. Выпавший осадок отфильтровали и полностью растворили в растворе азотной кислоты. Полученный раствор оттитровали 0,100 моль/дм³ раствором перманганата калия, причем для достижения точки эквивалентности потребовалось 24,65 см³ титранта.

- а) *Запишите в молекулярном и ионном виде уравнение реакции, протекающее при титровании, описанном в условии задачи. Опишите изменение окраски титруемого раствора при достижении точки эквивалентности.*
- б) *Определите количественный состав (массовую долю каждого компонента) в исследованном образце дорожной смеси.*

Температура замерзания солевого раствора ниже, чем чистого растворителя, что обусловлено так называемыми коллигативными свойствами раствора. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем может быть рассчитано с использованием следующего соотношения:

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot m,$$

где $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{растворителя}) - T_{\text{зам}}(\text{раствора})$, °С; i – коэффициент, равный для сильных электролитов числу ионов, образующихся при диссоциации одной формульной единицы; K – криоскопическая постоянная растворителя, °С·кг/моль (для воды криоскопическая постоянная равна 1,86 °С·кг/моль); m – моляльность раствора, моль/кг. Моляльность – один из способов выражения состава раствора, наряду с молярностью и массовой долей. Моляльность раствора рассчитывается как отношение химического количества растворенного вещества (в молях) к массе растворителя (в килограммах).

Выпадение переохлажденной влаги (дождя) на холодную землю или предметы приводит к образованию гололеда. Однажды поздней осенью во время дождя температура воздуха за счет арктических масс достаточно быстро опускалась ниже 0 °С. В данных условиях на дорогах образуется гололед. При этом, по оценкам синоптиков, количество выпавших осадков составит 5 мм. Количество осадков в миллиметрах соответствует массе (кг) воды, выпавшей на 1 м² поверхности.

- в) *Рассчитайте, какую массу дорожной смеси необходимо использовать для антигололедной обработки 10 км четырехполосного дорожного покрытия, если ширина полосы составляет 3 м, а синоптики прогнозируют снижение температуры до минус 7 °С. При расчетах следует учесть, что дорожная смесь, имеющаяся в наличии у дорожного управления, представляет собой смесь хлорида натрия (30%) и песка (70%).*

Задача 11-5

Опытного химика попросили провести анализ неизвестного вещества, найденного на химическом складе. Химик согласился и получил неподписанную колбу с бесцветными кристаллами резко пахнущего вещества. Для начала химик решил очистить кристаллы от возможных примесей, накопившихся в процессе хранения. Для этого он провел

перекристаллизацию этого вещества. Однако сделать это ему удалось только из этанола. Химик набил немного очищенных кристаллов в капилляр и нагревал их. При температуре 69 °С содержимое капилляра резко стало прозрачным.

Затем химик взвесил 7,50 г кристаллов и поместил их в камеру для сжигания, в которую подал ток кислорода. Полученные при сжигании горячие газы он сразу пропускал через трубку с большим количеством твердого обезвоженного NaOH. После завершения эксперимента химик снял трубку, прокалил ее содержимое и взвесил. Масса трубки по сравнению с исходной увеличилась на 15,0 г. Получив эти данные, химик записал на листочке возможную простейшую формулу неизвестного вещества.

Чтобы убедиться в правильности своего эксперимента, химик взял еще 10,0 г кристаллов и растворил их в 150 г ДМСО. Затем он измерил температуру замерзания этого раствора и температуру замерзания чистого ДМСО. Химик получил значения 15,07 °С и 18,54 °С соответственно. В справочнике химик нашел криоскопическую константу для ДМСО — она оказалась равна 4,06 °С·кг/моль. Обработав эти результаты, химик довольно улыбнулся и записал молекулярную формулу кристаллов. Напоследок он решил записать ПМР спектр этого вещества, чтобы уточнить его структуру. В спектре он увидел лишь один пик при 1,78 ppm. Химик воскликнул: «Я так и думал, все атомы водорода эквивалентны!». После этого он довольно захлопнул свой лабораторный журнал и решил составить об этом задачу на олимпиаду.

- а) За счет чего содержимое капилляра при температуре 69 °С стало прозрачным?*
- б) Какую простейшую формулу записал химик в своем лабораторном журнале после эксперимента по сжиганию кристаллов? Свой ответ подтвердите расчетами.*
- в) Приведите молекулярную формулу кристаллов, которую определил химик по данным криоскопии. Свой ответ подтвердите расчетом.*
- г) Приведите структурную формулу и название неизвестного вещества, кратко опишите ход своих рассуждений.*
- д) Какие примеси накапливаются при хранении исследованного вещества, особенно при повышенной температуре?*