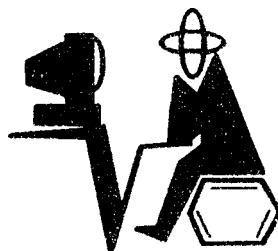


XXXI
Менделеевская олимпиада
школьников

3-10 мая 1997
Республика Армения, Ереван



Теоретический тур
Задания

Москва
1997

Задача №1.

*О, камни, спасибо всеми
И время знавшие сурою!
О камни, розовые камни,
Сиреневые и лиловые!
С.Жантион, «Песня о наших
камнях».*

На территории Армении встречается большое число минералов, в том числе и тех, исследование которых дало возможность открыть элементы двух групп Периодической системы Д.И.Менделеева.

1. В 1779 г. К.Шееле на основании различий в результатах взаимодействия с соляной кислотой сумел отличить минерал **A** от графита (хотя в лабораториях и аптеках тех времен они обозначались одинаково «черная магнезия»). Это открытие позволило Г.Дэви в 1808 г. открыть в этом минерале новый элемент **X**.

2. В 1778 г. К.Шееле действием азотной кислоты на минерал **B**, также похожий на графит, получил светлый нерастворимый в воде осадок, из которого в дальнейшем был получен новый металл **Y**. Название нового элемента было производным от названия минерала.

3. В 1781 г. обработкой кислотой минерала **B** был получен желтый осадок, из которого удалось выделить очередной новый металл **Z**. Минерал **B** назван в честь Шееле, а элемент **Z** оказался аналогом элемента **Y**.

4. Уже в XX веке из минерала **B** был выделен еще один новый элемент **Q**.

5. Позднее, открытый в этих двух группах элемент **R** был получен при облучении дейтонами (ядрами тяжелого изотопа водорода) минерала из металла **Y**.

Вопросы:

1. О каких элементах **X,Y,Z,Q** и **R** говорится в задаче?
2. Как называется минерал **A** и как он взаимодействует с соляной кислотой?
3. Как называется минерал **B** и как он взаимодействует с азотной кислотой?
4. При переработке минерала **B** используют следующие стадии:
 - окислительный обжиг минерала
 - растворение огарка в растворе аммиака
 - кристаллизация полученного раствора
 - разложение полученного продукта (термически или действуя кислотой)
 - восстановление водородом до металла **Y**.

На какой стадии процесса может происходить отделение (концентрирование) элемента **Q**?

5. Напишите уравнения реакции синтеза элемента R, объясните происхождение его названия.
6. Где в Армении могут находиться наибольшие количества элемента R?

Задача №2.

Простейшие термодинамические расчеты позволяют предсказать возможность существования многих гипотетических соединений. Для этого необходимо оценить энталпию образования такого соединения и знать энергию его кристаллической решетки (указанные величины взаимосвязаны как друг с другом, так и с энергиями ионизации, сродства к электрону, разрыва связей и т.д. и могут быть найдены из термохимического цикла Борна-Габера).

Энергия кристаллической решетки U (кДж/моль) представляет собой энергию, необходимую для разрушения кристалла с образованием бесконечно удаленных ионов, и может быть найдена по уравнению:

$$U = \frac{1385 \cdot A \cdot Z^{\pm} \cdot Z^{\mp}}{r} \cdot (1 - 1/n)$$

где Z^{\pm} и Z^{\mp} - заряды катиона и аниона, r - межатомное расстояние в кристалле, выраженное в ангстремах ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ м}$), параметр n в среднем равен 8. Постоянная A , называемая постоянной Маделунга, определяется типом кристаллической решетки и для наиболее распространенных структур равна 1,747 (NaCl), 2,52 (CaF₂) и 3,18 (YF₃).

Вопросы:

1. Какой закон лежит в основе всех термохимических расчетов (в частности, в основе цикла Борна-Габера)? Сформулируйте его.
2. В формуле для расчета энергии кристаллической решетки с целью учета кулоновского взаимодействия (притяжения и отталкивания) данного иона со всеми другими ионами в кристалле (в силу ненаправленности ионной связи) появляется постоянная Маделунга A . Представьте себе гипотетический одномерный кристалл, построенный из чередующихся однозарядных катионов и анионов с межатомным расстоянием r . Воспользовавшись формулой для расчета энергии электростатического взаимодействия

$$E = \pm 1385 \cdot Z^2 / r$$

расчитайте постоянную Маделунга для такого кристалла.

3. Какая кристаллическая структура хлорида патрия более устойчива и почему - одномерный полимер (как в п.2) или трехмерный полимер? Найдите энергии соответствующих решеток. Ионные радиусы патрия и хлора равны, соответственно, 0,98 и 1,67 Å

4. Некоторый элемент Э имеет последовательные энергии ионизации 590, 1145 и 4912 кДж/моль. Ионный радиус E^+ равен 1,14 Å, энергия атомизации 180 кДж/моль. Рассчитайте энергию кристаллических решеток фторидов EF , EF_2 и EF_3 и оцените энthalпии образования этих соединений. Какой из фторидов будет наиболее устойчивым при обычных условиях? Возможно ли существование других фторидов при иных условиях? Укажите пути распада неустойчивых фторидов и оцените темповой эффект этих реакций. Для справок: энергия связи в молекуле фтора 159 кДж/моль, радиус фторид-иона 1,19 Å, сродство к электрону атома фтора 328 кДж/моль.

Задача №3

В токе CO_2 при 600 °С была проведена реакция: $\text{MCl}_{(тв.)} \rightarrow \text{A}_{(тв.)} + \text{B}_{(газ)}$. Относительная плотность по водороду В равна 119, мольное соотношение продуктов реакции А:В равно 1:6. При действии на спиртовой раствор А перхлоратом серебра в осадок переходит только 1/3 часть атомов хлора, входящих в состав А.

В 1960 году Шелдон установил, что при 12-ти часовом стоянии на воздухе масса А постепенно увеличивается на 3,6% и образуется вещество С, при действии на спиртовой раствор которого перхлоратом серебра осадок не образуется. При длительном стоянии на воздухе масса С уменьшается и становится практически равной исходной массе А.

Вопросы:

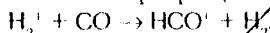
- Установите металл М в исходном хлориде и определите состав А, В и С.
- Определите геометрическое строение катиона в веществе А, какие орбитали металла принимают участие в образовании химических связей в нем.
- Объясните новоиспеченые массы А при стоянии на воздухе, если вещество А устойчиво к окислению. Напишите уравнения реакций протекающих превращений.
- Определите геометрическое строение С и объясните уменьшение его массы, при длительном стоянии на воздухе.

Задача №4.

Помимо звезд и других массивных тел, в нашей Галактике имеется большое количество разреженного газа с примесью мелких твердых пылинок (так называемые газово-пылевые туманности). Основным компонентом межзвездного газа является молекулярный водород. Второй по количеству компонент – гелий (около 0,1 от общего числа

частиц), третий - CO (10⁻⁴ часть от общего числа частиц). Спектроскопическими методами идентифицировано более 100 минорных компонентов, количество каждого из которых составляет 10⁻⁸ - 10⁻¹⁰ части от общего числа частиц. Среди них: H₂O, NH₃, CH₃, CH₃OH, HCN, H₃O⁺

Несмотря на большое разряжение и низкую температуру, в космическом газе, хотя и медленно, протекают химические реакции. Полагают, что начало им дает ионизация молекул яркого водорода космическими лучами (H₂ → H₂⁺). Следующая реакция: H₂⁺ + H₂ → H₃⁺ + H, дает начало многочисленным превращениям, например:



Вопросы:

- Предположите электронное и пространственное строение иона HCO⁺.
- С какими из перечисленных выше минорных компонентов межзвездного газа будут взаимодействовать ионы HCO⁺? Какие продукты при этом образуются?
- Оцените скорость самой вероятной из названных Вами в п.«2» реакций, принимая, что:

- общая концентрация газовых частиц равна 10⁴ част./см³,
- количество ионов HCO⁺ и второй компоненты составляет 10⁻⁹ часть от общего числа частиц,
- температура равна 20 K,
- реакции ионов с молекулами в газовой фазе протекают без энергии активации.

Напоминаем, что средняя кинетическая энергия газовых частиц составляет 3/2 · kT (k - константа Больцмана, равная 1.35 · 10⁻²³ Дж/К).

Задача №5.

«Остановился ковчег... на горах Арагатских.»

(Бытие 8, 4).

A. При использовании метода радиоуглеродной датировки необходимо надежно определить радиоактивность древесины недавнего происхождения. По одной из методик древесину сжигают, образующийся углекислый газ переводят в карбонат стронция. Последний восстанавливают магнием, затем продукт обрабатывают водой и выделившимся ацетиленом заполняют счетчик радиоактивного излучения.

- Напишите уравнения реакций восстановления карбоната стронция и получения ацетилена.
- Какой объем насыщенного раствора гидроксида стронция необходимо взять для приготовления карбоната стронция в количестве, достаточном

для однократного заполнения счетчика ацетиленом (объем счетчика 100 мл, температура 25°C, давление 760 мм рт.ст.)? Примите, что при восстановлении карбоната стронция и получении ацетиlena выход продуктов реакции 100%, а количество раствора следует взять с 50%-ным избытком. Произведение растворимости гидроксида стронция $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль³/л³.

3. Рассчитайте радиоактивность современной древесины «а» расп./мин на 1 грамм углерода, если радиоактивность, измеренная в п.2 равна 1,5 расп./мин.

4. Почему при определении радиоактивности древесины прибегают к достаточно сложной процедуре приготовления образца для измерения, а не измеряют, например, радиоактивность древесных опилок?

Б. «По библейскому преданию, на горе Аарат высадился из своего ковчега после всемирного потопа праотец Ной вместе со своим семейством и всеми живыми тварями. Те, кому довелось побывать в Эчмиадзине, близ Еревана, в храме, где совершают богослужения глава армяно-грекской церкви католикос, видели кусочек дерева величиной с ладонь – якобы сохранившийся фрагмент Ноева ковчега.» (В.Гильде, З.Альтрихтер. С микрокалькулятором повсюду. Москва, издат-во Мир, 1988 г., с.115).

5. Какую радиоактивность на сегодняшний день должна иметь древесина, хранящаяся в Эчмиадзине? По преданию, Всемирный потоп произошел в 3242 году до Рождества Христова по летоисчислению, принятому православной церковью.

6. Рассчитайте соотношение $n(^{14}\text{C}) : n(^{12}\text{C})$ в древесине в момент постройки ковчега и в той же древесине сегодня.

7. При радиоактивном распаде изотопа углерода ^{14}C испускается β^- частица. Какой изотоп и какого элемента при этом образуется?

Напомним, что процесс радиоактивного распада описывается уравнением кинетики первого порядка. Примите, что в году 365 дней. Период полураспада $\tau_{1/2} {^{14}\text{C}}$ равен 5720 лет.

Задача №6.

В Московском химическом лицее учащимся 10 класса предлагается провести самостоятельное исследование в области органической химии. В рамках одного из таких исследований реализована схема превращений на основе орто- и пара-гидроксибензальдегидов, результаты которой и предлагается Вам расшифровать.

1. При взаимодействии орто- и пара-гидроксибензальдегидов с бромом в уксусной кислоте (мольное соотношение реагирующих веществ 1:1) с одним из альдегидов образуется только один продукт реакции, а с другим – два продукта, один из которых получается в небольшом количестве.

Напишите схемы превращений и объясните, какой из продуктов и почему образуется в наименьшем количестве. Напишите формулы соединений, которые образуют эти же альдегиды с бромом при мольном соотношении 1:2.

2. Изучено взаимодействие *пара*-метоксибензальдегида с бромом в уксусной кислоте. При мольном соотношении альдегида:бром 1:1 (слабое нагревание) образуется соединение состава $C_8H_7BrO_2$, при мольном соотношении 1:2 (нагревание до точки кипения) образуется соединение состава $C_8H_7BrO_3$, при мольном соотношении 1:3 (длительное кипячение) образуется соединение состава $C_7H_4Br_2O_3$. Предложите структурные формулы полученных веществ и обсудите возможные пути их образования.

3. Действие азотной кислоты на раствор 5-бромсалцилового альдегида в уксусной кислоте (слабое нагревание) ведет к образованию веществ **A** (состава $C_7H_4BrNO_4$) и **B**, причем **B** при кипячении с Br_2 в растворе уксусной кислоты образует вещество **C** (состава $C_7H_4BrNO_4$). Массовая доля азота в полученных соединениях составляет 5,7% и 8,4%. Предложите структурные формулы соединений **A**, **B** и **C**.

Задача №7.

Армения является единственной из стран СНГ, производящей очень важный для техники полимер *наирит* (**H**). Мономером для производства **H** является соединение **A**, окисление которого избытком подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия при нагревании приводит к образованию водного раствора, не содержащего органических веществ и выделению газа. Плотность собранного газообразного вещества составляет 1,36 г/л при 20 °С и давлении 760 мм рт. ст.

Окисление полимера **H** подкисленным серной кислотой раствором хлората калия сопровождается выделением газа и приводит в основном к органическому соединению **X**, которое как при нагревании до плавления, так и при действии ацетилхлорида дает соединение **Y** состава $C_4H_4O_3$.

Вопросы:

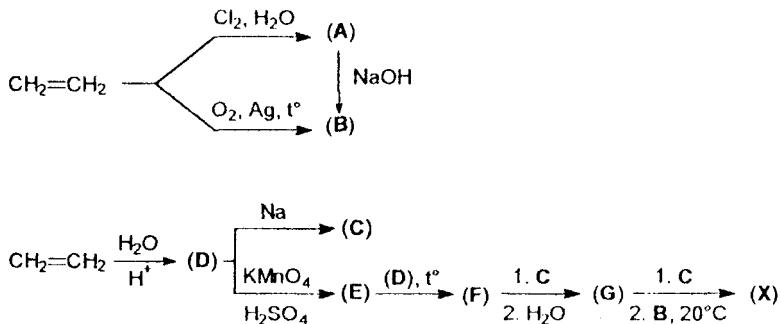
- Установите структурные формулы веществ **X**, **Y**, **A** и **H**, напишите уравнения описанных превращений.
- Какую структуру могут иметь отдельные звенья полимерной цепи *наирита*? Ответ поясните формулами строения отдельных звеньев цепи.
- Предложите схему промышленного синтеза *наирита* из минерального сырья.
- Объясните происхождение технических (тривиальных) названий мономера **A** и полимера **H**.

Задача №8.

Мalaria – одна из самых страшных болезней, от которой еще и в наше время страдают народы ряда народов Африки, Азии и Латинской Америки. В нашей стране эпидемии малярии были ликвидированы еще до Великой Отечественной войны. В этом большая заслуга принадлежит замечательному химику академику Ивану Людвиговичу Кнунянцу, столетие со дня рождения которого было отмечено в прошлом году.

Антималярийный препарат был впервые создан в Германии и запатентован под названием *атебрин*. За импорт этого лекарства страна платила золотом. В начале 30-х годов И.Л.Кнунянц расшифровал химическую структуру *атебрина* и разработал собственный эффективный способ получения *акрихина* – отечественного аналога *атебрина*. Промежуточные продукты его синтеза широко используются для создания новых лекарственных препаратов.

В 1934 г. в журнале «Доклады Академии наук», том 1, №6, стр. 312, вместе со своими коллегами И.Л.Кнунянц опубликовал синтез одного из таких интермедиатов – соединения **X**, получившего среди ученых название «... Кнунянца». Промышленный синтез **X** может быть осуществлен на базе этилена по следующей схеме:



Соединение **X** имеет состав $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ и при нагревании с разбавленной соляной кислотой превращается в соединение **Y** состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, не реагирующее с гидрокарбонатом натрия.

Вопросы:

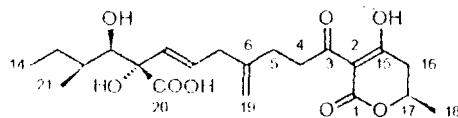
- Установите структурную формулу вещества **X**. Напишите схему его промышленного получения, заменив буквы структурными формулами соединений.
- Установите структурную формулу вещества **Y**.
- Объясните особенности образования вещества **Y**. Ответ поясните уравнениями протекающих реакций.

4. В названии вещества **X** «... Кинунянца» замените многоточие названием класса веществ, к которому относится соединение **X**.

5. Назовите соединения **G**, **X**, **Y**.

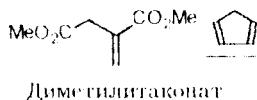
Задача №9.

В 1954 году Brain и сотрудники выделили из *Alternaria solani*, гриба, паразитирующего на побегах картофеля и томатов, токсин следующего строения.

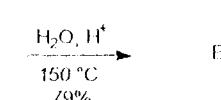


Для доказательства приведенной структуры ее разбили на 3 части (ретроанализ) и провели синтез каждого фрагмента в отдельности, затем синтезировав из них молекулу в целом. Ниже приводится последовательность реакций синтеза вещества **X**, прототипа одного из фрагментов.

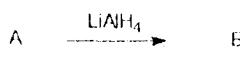
Стадия 1.



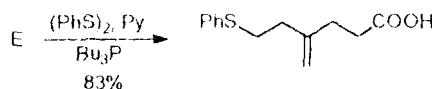
Стадия 6.



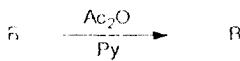
Стадия 2.



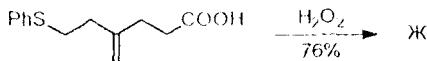
Стадия 7.



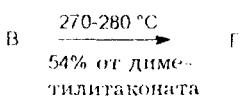
Стадия 3.



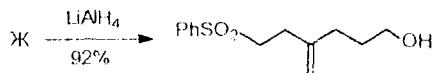
Стадия 8.



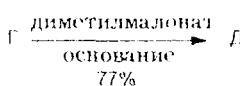
Стадия 4.



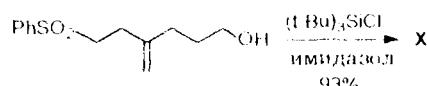
Стадия 9.



Стадия 5.



Стадия 10.

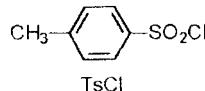


Данные ЯМР на ^1H для Д (500МГц, CDCl_3) :

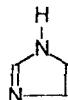
δ 4,87 (s, 1Н); 4,86 (s, 1Н); 4,18 (t, 2Н); 3,75 (s, 6Н); 3,63 (t, 1Н); 2,67(d, 2Н); 2,37(t, 2Н); 2,04 (s, 3Н), где s - синглет, d - дублет, t - триплет.

Вопросы:

- Проведите ретроанализ и приведите возможные фрагменты разбиения (только углеродный скелет).
- Определите строение Д, отнесите сигналы ПМР.
- Приведите структурные формулы веществ цепочки синтеза.
- На стадии 1 циклопентадиен был использован в качестве «запиты». Что и почему надо было «запинать»?
- Приведите механизм стадии 5.
- Как может измениться результат на стадии 5, если на стадии 3 вместо уксусного ангидрида подействовать тозилхлоридом?



- Какие факторы способствуют сохранению енольной структуры (при атомах C_2 - C_{15}) в исходном токсине?
- Какова роль имидазола на стадии 10?



- Вычислите суммарный выход в приведенном выше синтезе.

