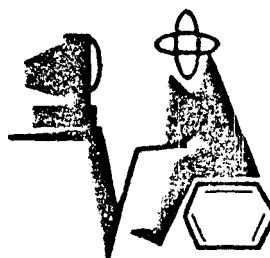


XXXI
Менделеевская олимпиада
школьников

3-10 мая 1997
Республика Армения, Ереван



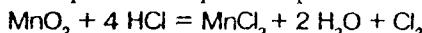
Теоретический тур
Решения

Москва
1997

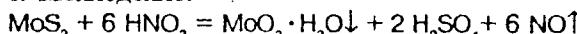
Задача №1 (автор - А.И.Жиров).

1. Mn, Tc, Re и Mo, W.

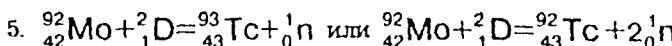
2. Черный минерал - гиrolюзит:



3. Молибденит:



4. Из молибденита был выделен рений, который концентрируется при обжиге: высший оксид рения летуч и может быть выделен из газообразных продуктов обжига.

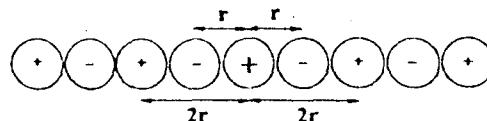


6. Т.к. технегий образуется в результате ядерных реакций, то основным местом нахождения его в Армении может быть АЭС.

Задача №2 (автор Ю.Н.Медведев).

1. Закон ГИГесса: «Температурой эффект реакции не зависит от числа промежуточных стадий, а определяется природой и состоянием реагентов и продуктов реакции».

2. Схема одномерного кристалла с однозарядными ионами:



Энергия притяжения центрального катиона и двух соседних анионов, находящихся на расстоянии r , равна

$$E = - 2 \cdot 1385 \cdot q^2/r$$

Энергия отталкивания центрального катиона и двух катионов, находящихся на расстоянии $2r$, равна

$$E = + 2 \cdot 1385 \cdot q^2/2r$$

Энергия притяжения центрального катиона и двух анионов, расположенных на расстоянии $3r$, составит

$$E = - 2 \cdot 1385 \cdot q^2/3r$$

Дальнейшее очевидно:

$$E = - 2 \cdot 1385 \cdot (q^2/r - q^2/2r + q^2/3r - q^2/4r + q^2/5r - q^2/6r + \dots) = - 2 \cdot 1385/r \cdot (1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + 1/5 - 1/6 + \dots)$$

В скобках получается 0,62, однако, если найти сумму хотя бы 15-20

членов, то получится 0,69 или, более точно - 0,6931. Кто в ладах с математикой, тот увидит за этим $\ln 2$. Итак,

$$E = -2 \cdot 1385/r \cdot \ln 2 = -A \cdot 1385/r$$

т.е. постоянная Маделунга для мономерного кристалла равна $A=2 \ln 2$. Поскольку $2 \ln 2 > 1$, то притяжение ионов в линейном кристалле более сильное, чем в изолированной паре ионов.

3. Для реального кристалла NaCl

$$E_{\text{реал}} = 1385 \cdot 1,749 \cdot 1/(0,98+1,67) \cdot (1-1/8) = 799 \text{ кДж/моль}$$

Для одномерного кристалла

$$E_{\text{реал}} = 1385 \cdot 2 \ln 2 \cdot 1/(0,98+1,67) = 725 \text{ кДж/моль}$$

Если для учета отталкивания ионов ввести член $(1-1/n)$, то энергия решетки понизится до 634 кДж/моль. Следовательно, более устойчив реальный трехмерный кристалл.

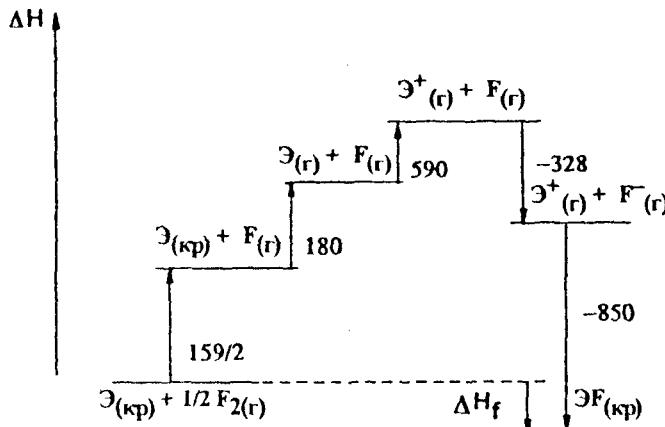
4. Ионный радиус Θ^+ примем на 10-15% большие, чем для Θ^{2+} , а для иона Θ^{3+} - на столько же меньше (1,3 и 0,9 Å).

$$E_{\text{реал}} (\Theta F) = 1385 \cdot 1,747 \cdot 1 / 2,49 \cdot (1-1/8) = 850 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{реал}} (\Theta F_2) = 1385 \cdot 2,52 \cdot 2 / 2,33 \cdot (1-1/8) = 2621$$

$$E_{\text{реал}} (\Theta F_3) = 1385 \cdot 3,18 \cdot 3 / 2,09 \cdot (1-1/8) = 5532$$

Из цикла Борна-Габера найдем энталпию образования фторидов:



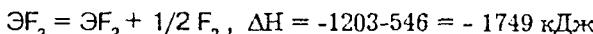
$$\Delta H_{\text{сп}}(\Theta F) = 159 \cdot 1/2 + 180 + 590 - 328 - 850 = -329 \text{ кДж/моль}$$

Для других фторидов аналогично получаем:

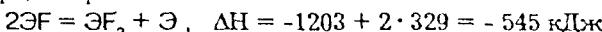
$$\Delta H_{\text{ср}}(\text{ЭF}_2) = 159 + 180 + (590+1145) - 328 \cdot 2 - 2621 = -1203 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H_{\text{ср}}(\text{ЭF}_3) = 159 \cdot 3/2 + 180 + (590+1145+4912) - 328 \cdot 3 - 5532 = +546 \text{ кДж/моль.}$$

Очевидно, трифторид не может существовать из-за высокой эндотермичности, обусловленной большими затратами на ионизацию. В любых условиях ЭF_3 будет разлагаться со значительным выделением тепла:



Монофторид и дифторид термодинамически устойчивы по отношению к распаду на простые вещества, однако монофторид будет диспропорционировать по схеме:



Впрочем, это не отрицает возможности его существования в высокотемпературном паре или в аргоновой матрице.

Элемент, рассмотренный в задаче - кальций. Справочное значение $\Delta H_{\text{ср}}(\text{CaF}_2) = -1221 \text{ кДж/моль}$

Задача №3 (автор - Г.М.Розанцев).

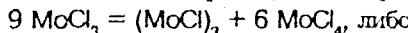
$$M_p = 119 \cdot 2 = 238 \text{ (г/моль). } A_p + 35,5n = 238.$$

$$\text{при } n = 1 \quad A_p = 203,5 \text{ (такого металла нет)}$$

$$\text{при } n = 2 \quad A_p = 167 \text{ (Er не подходит по условию)}$$

$$\text{при } n = 4 \quad A_p = 96 \text{ (Mo)}$$

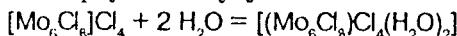
Тогда схема превращения: $\text{MoCl}_3 \rightarrow A + 6 \text{ MoCl}_4$, т.к. A по условию хлорид, то реакция является реакцией диспропорционирования:



В случае первой реакции трудно представить строение соединения $[\text{Mo}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$, во второй реакции соединение $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ - типичное гексаядерное кластерное соединение: шесть атомов молибдена образуют октаэдрический металлокластер с ординарными связями молибден - молибден (каждый атом молибдена образует четыре связи); восемь атомов хлора располагаются на восьми гранях, образуя связь с тремя атомами молибдена (каждый атом молибдена образует связи с 4 атомами хлора). Т. о. каждый атом молибдена использует 4 орбитали (d) для образования связи металл-металл и 4 орбитали ($d\text{sp}^2$) для связей молибден-хлор и одна p-орбиталь вакантна у каждого атома молибдена. За счет этой орбитали каждый атом молибдена в кластерном соединении способен образовывать еще одну связь.

Увеличение массы составляет $0,036 \cdot M_p = 0,036 \cdot 1002 = 36$ (г на моль A), что может соответствовать присоединению двух молекул воды на

кластерную молекулу.



Все атомы хлора находятся на внутренней сфере кластера, в реакции с перхлоратом серебра осадок не образуется.

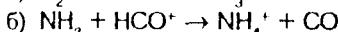
При длительном стоянии может происходить внутрисферный гидролиз:



Потеря массы при этом составляет $(36,5 \cdot 100) / 1038 = 3,52\%$.

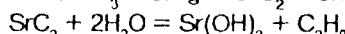
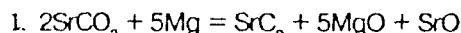
Задача №4. (автор - Г.И. Демак).

1. HCO^+ является изоэлектронной HCN и имеет аналогичное геометрическое строение: молекула линейна. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{O}$:



3. Наиболее вероятной можно считать реакцию «2б». Концентрация ионов HCO^+ и молекул NH_3 равна 10 частиц/ м^3 . Обе частицы можно приближенно рассматривать как шарики диаметром $3,5 \text{ \AA}$. Путь пробега молекулы NH_3 до первой встречи с ионом HCO^+ равен $2,6 \cdot 10^{19} \text{ см}$. По формуле $E=mv^2/2$ при 20 К средняя скорость молекул NH_3 равна $1,7 \cdot 10^4 \text{ см/с}$. Среднее время до встречи NH_3 с ионом HCO^+ равно $1,5 \cdot 10^{15} \text{ с}$ или $5 \cdot 10^7 \text{ лет}$. За это время в 1 м^3 космического газа должно в среднем произойти 10 соударений NH_3 и HCO^+ . Можно допустить, что доля результативных столкновений равна 1% (10% поверхности каждой частицы). Таким образом, в 1 м^3 до первого результативного столкновения, в результате которого образуется NH_4^+ ион, в среднем должно пройти $5 \cdot 10^8 \text{ лет}$.

Задача №5 (автор - Ю.Н.Сычев).



2. Очевидно, что $n(\text{CO}_2) = 2n(\text{C}_2\text{H}_2)$.

$$n(\text{CO}_2) = 2PV/RT = 2 \cdot 760 \cdot 100 / 62360 \cdot 298 = 8,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$\text{Растворимость } S_{\text{Sr}(\text{OH})_2} = \sqrt[3]{\frac{IIP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,2}{4} \cdot 10^{-4}} = 4,31 \cdot 10^{-2} M. \text{ Отсюда}$$

$$\text{объем раствора равен } V = 1,5 \cdot 8,18 \cdot 10^{-3} / 4,31 \cdot 10^{-2} = 0,3 \text{ л}$$

3. Поскольку $n(\text{C}) = n(\text{CO}_2)$, то "а" = $1,5 / (12 \cdot 8,18 \cdot 10^{-3}) = 15,3$ расп/мин на 1 г С.

4. При расположении образца древесины вне счетчика не все частицы, испускаемые образцом, будут зарегистрированы счетчиком. Введение поправок снижает точность определения. При расположении образца

древесины как вне, так и внутри счетчика будут зарегистрированы частицы, испускаемые и другими радиоактивными изотопами, содержащимися в древесине, например ^{40}K (природный изотоп), ^{137}Cs , ^{90}Sr и др. (продукты деления урана при атомных взрывах).

4. 5. Предполагается, что скорость образования изотопа ^{14}C за последние несколько тысяч лет оставалась постоянной. В этом случае радиоактивность древесины, из которой был построен ковчег, в момент постройки была такой же, как и сегодня у живых деревьев. С момента потопа прошло $3242 + 1997 = 5239$ лет. Ковчег, вероятно, был построен в год потопа (хотя разница в несколько лет роли не играет). За это время радиоактивность уменьшился до значения:

$$a = a_0 e^{-\lambda t} = a_0 e^{-0,693/1/\tau^{1/2}} = 15,3 \cdot e^{-0,693 \cdot 5239 / 5720} = 8,1 \text{ расч./мин на 1 г C.}$$

(Для реакций первого порядка $\lambda \cdot \tau_{1/2} = \ln 2 = 0,693$).

4. 6. Закон распада в дифференциальной форме: $dN/dt = Y = -\lambda N$, тогда $N = Y/\lambda = \tau_{1/2} \cdot Y / 0,693$.

В момент постройки в 1 г углерода содержалось:

$$n(^{14}\text{C}) = 5720 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 15,3 / 0,693 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,1 \cdot 10^{-13} \text{ моль}$$

$$n(^{12}\text{C}) = 1/12 = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$n(^{14}\text{C}) : n(^{12}\text{C}) = 1 : 7,6 \cdot 10^{11}$$

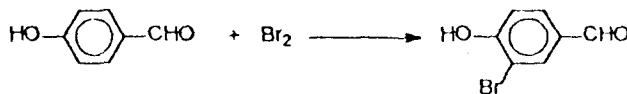
$$\text{На сегодняшний день } n(^{14}\text{C}) = 1,1 \cdot 10^{-13} \cdot 8,1 / 15,3 = 5,8 \cdot 10^{-14} \text{ моль}$$

$$n(^{14}\text{C}) : n(^{12}\text{C}) = 1 : 1,4 \cdot 10^{12}$$

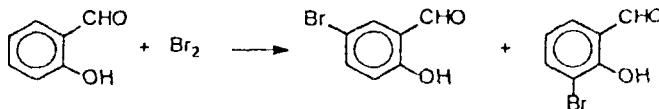
4. 7. $^{14}_6\text{C} = ^{14}_7\text{N} + \beta^- + \bar{\nu}$

Задача №6. (автор С.Е.Семенов).

1. В о- и *n*-гидроксибензальдегидах проявляется согласованная ориентация заместителей и из *n*-гидроксибензальдегида получится единственное монобромпроизводное:

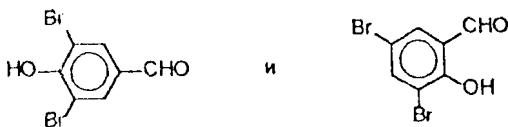


а из о-изомера – смесь двух продуктов бромирования:

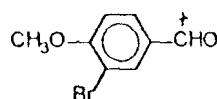


(рядовой 1,2,3-изомер получится в меньшем количестве из-за стерических препятствий).

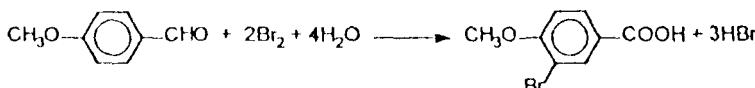
При дальнейшем бромировании бромгидроксибензальдегиды преимущественно дадут продукты дигромирования 3,5-дибром-4-гидроксибензальдегид и 3,5-дибром-2-гидроксибензальдегид



2 Сравнение молекулярных формул продуктов бромирования *n*-метоксибензальдегида $C_8H_8O_2$ показывает, что при мольном соотношении 1:1 произошло монобромирование с образованием $C_8H_7BrO_2$

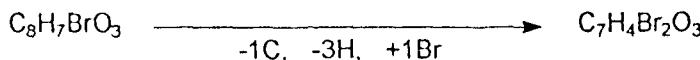


При мольном соотношении реагентов 1:2 добавился 1 атом кислорода, что соответствует бромированию и окислению:



80%-ная уксусная кислота содержит 20% воды, мольное соотношение $CH_3COOH:H_2O = 80/60 : 20/18 = 1,3:1$. В указанных условиях (двукратный избыток брома, температура выше 100°C) при наличии легко окисляющейся альдегидной группы и дезактивирующего действия атома брома вторичное бромирование в ароматическом кольце протекает медленнее, чем окисление.

При мольном отношении реагентов 1:3 и длительном кипячении наблюдается следующее изменение состава вещества:

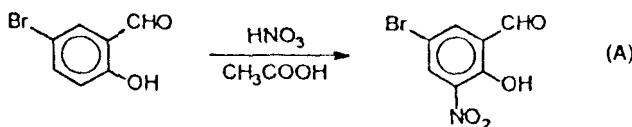


Эти изменения могут быть объяснены следующим образом. В результате бромирования бензольного кольца выделяется и накапливается в реакционной среде HBr , который расщепляет простую эфирную связь (аналогия с методом определения метоксигрупп в простых эфирах по Цейзелю) с образованием CH_3Br и фенола. Избыток брома ведет к вторичному бромированию:

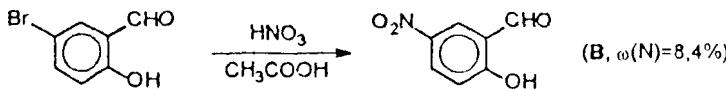


(последовательность этапов может быть и обратной).

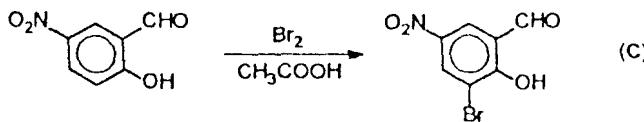
3 Соединения **A** и **C** изомерны и содержат $\omega(\text{N})=14/214=0.057$ или 5.7% N. Первое из них (**A**) может иметь строение 3-нитро-5-бромсалцилового альдегида



Если **B** содержит азот и бром, то минимальная молекулярная масса такого ароматического соединения должна быть $M > 7 \cdot 12 + 14 + 80 > 178$. Если **B** содержит один атом азота, то величина $M_r(\text{B}) = 14/0.084 = 167$. Такое вещество не может содержать бром. Его превращение при действии Br_2 в соединение **C** позволяет предположить, что при электрофильном нитровании произошло замещение не атома водорода, а атома брома, и образовался 5-нитросалциловый альдегид



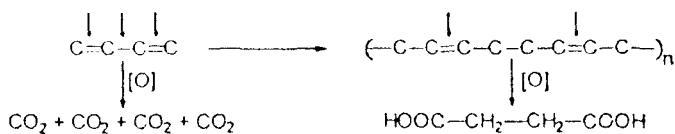
При бромировании соединение **B** дает 3-бром-5-нитросалциловый альдегид **C**, изомерный соединению **A**



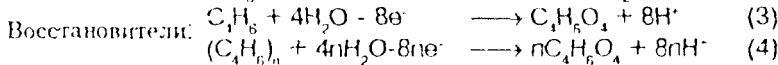
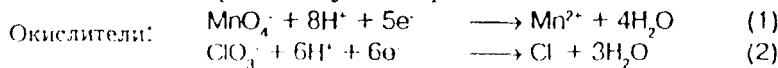
Задача №7. (автор С.С.Чуринов).

Окисление полимера **H** подкисленным раствором KMnO_4 при нагревании сопровождается разрывом кратных связей, и при наличии группировок $\text{CH}_2=\text{}$ или $=\text{CH}-\text{CH}=$ приводит к выделению CO_2 . Если кратные связи несут насыщенный или ароматический радикал, продуктами окисления являются карбоновые кислоты.

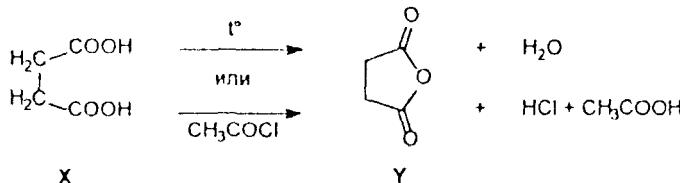
Деструктивное окисление мономера А приводит к полному разрушению органического соединения. Это возможно в том случае, когда все атомы молекулы мономера иенысыщены и не несут насыщенных или ароматических радикалов. В структуре полимера II также имеются кратные связи, разделенные насыщенными группировками (образование молекул X состава $C_4H_6O_y$, вероятно, дикарбоновых кислот). На основании этих данных мономеру А может быть приписана бутадиеновая структура, а полимеру II структура, аналогичная структуре каучуков (стрелками указаны места разрыва связей):



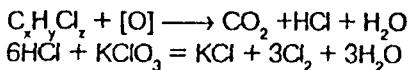
Если мономер А является бутадиеном, а II – бутадиеновым каучуком, то продуктами окисления А будут CO_2 ($M=44$) и H_2O , а окисление полимера II не будет сопровождаться выделением газа.



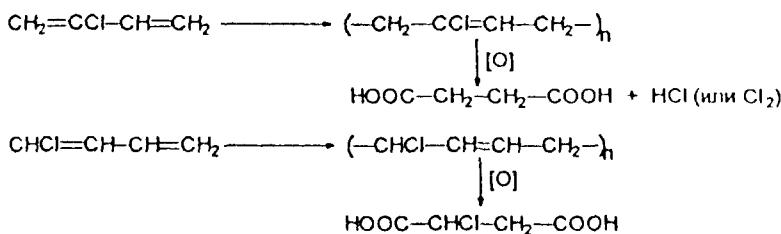
Структуру X (янтарной кислоты) подтверждает легкость ее превращения в янтарный антидриид (Y)



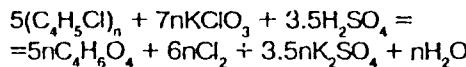
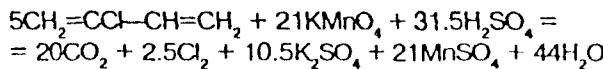
Однако окисление полимера II хлоратом калия сопровождается выделением газа, вопреки приведенным уравнениям (2) и (4), а газ, полученный окислением А, имеет молекулярную массу большую, чем $M(CO_2)$: $M=1.96(22.4293/273)=47$ г/моль. Следовательно, в составе II и А есть элемент, участвующий в окислении и образующий газ с $M>44$. Таким элементом может быть Cl. Окисление хлорбутадиенов и хлорбутадиеновых каучуков может сопровождаться выделением хлора по схеме:



Средняя молярная масса полученного газа, содержащего x моль Cl_2 ($M=71$) и y моль CO_2 ($M=44$) ($x + y = 1$): $M = 71x + 44(1-x) = 47$, откуда $x = 1/9$ и $y = 8/9$, а мономер А имеет формулу C_4H_5Cl и из двух возможных структур по схемам окисления отвечает строению 2-хлорбутадиена-1,3:

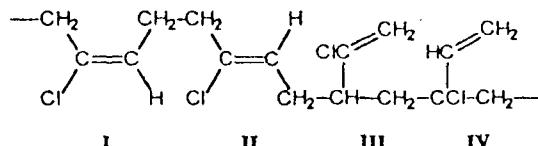


Окисление А и II происходило по молекулярным уравнениям:



2-хлорбутадиен-1,3 по аналогии его структуры с *изопреном* (2-метилбутадиеном-1,3) называют *хлоропреном*. Название хлоропреновых каучуков – *наириты* – происходит от названия Древней Армении – *Наира*.

При полимеризации 1,3-дienов образуются звенья полимерной цепи, содержащие молекулярные фрагменты как 1,4-присоединения (I, II – *цис*- и *транс*-конфигурации), так и 1,2-присоединения (III, IV):



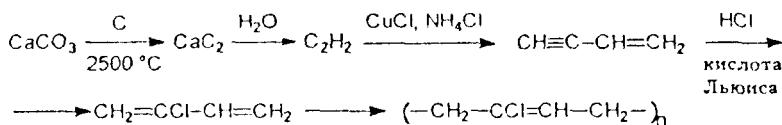
Фрагменты III и IV имеют хиральные центры – асимметрические атомы углерода, что может повести к появлению стереоизомерии.

Кроме того, возможно включение фрагментов не только типа «голова к хвосту» —А—В—А—В—, но и типа «голова к голове» —А—В—В—А—.

Из данных условий следует, что исследованный образец не содержит в полимерной цепи фрагментов типа III и IV, так как окисление полимера с фрагментами типа IV могло бы дать хлорсодержащие ди- или трикарбоновые кислоты.

[Для справки: анализ структуры одного из образцов наирита показал, что реальный промышленный полимер содержит 80-90% звеньев 1,4-транс (I), 8-12% звеньев 1,4-цик (II) и 2-3% звеньев 1,2-присоединения (III и IV).]

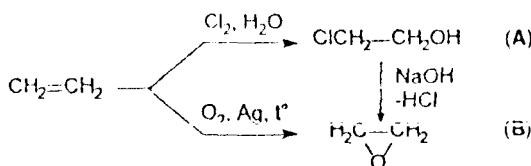
Найрит может быть получен из минерального сырья по схеме



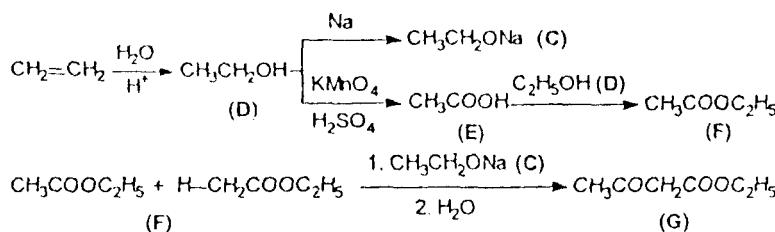
(Ацетилен может быть получен также из метана, основного компонента природного газа).

Задача №8. (автор М.Д.Решетова).

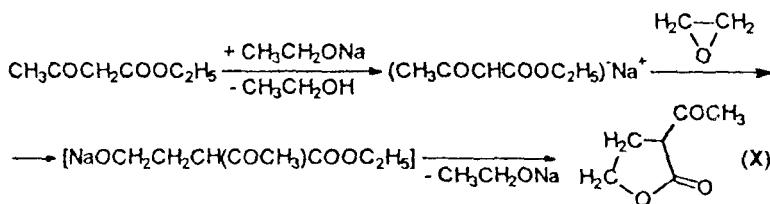
Этилен двумя путями превращается в окись этилена:



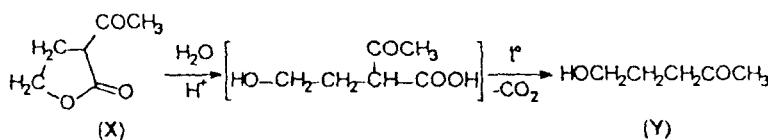
По второй цепочке синтезируется этилацетат, а его конденсацией с ацетоуксусным эфиром



Действием C_2H_5ONa (C) ацетоуксусный эфир превращается в натриевое производное, которое присоединяет этиленоксид B. Продукт реакции (алькоголят) внутримолекулярно конденсируется с образованием замещенного лактова X («лактон Книгнинца»).

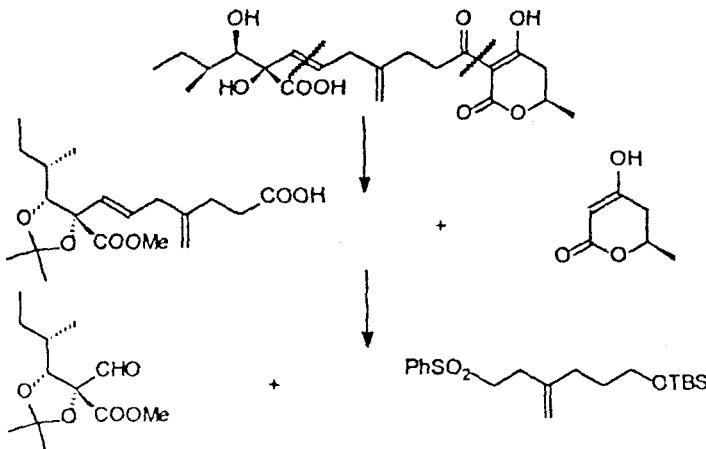


Гидролиз лактона **X** сопровождается раскрытием цикла и декарбоксилированием образующейся β -кетокислоты до соединения **Y** (γ -ацетопропиольный спирт)

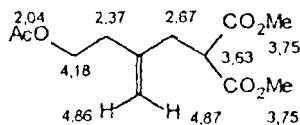


Задача №9 (автор Д.А.Бондарь).

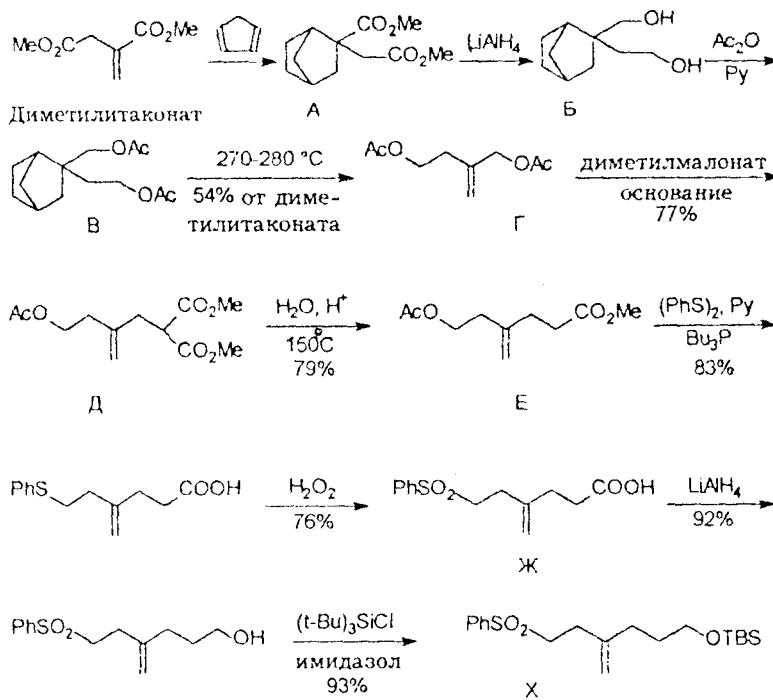
1. Фрагменты.



2. Вещество Д.



3. Синтез.



4. Необходимость защиты (Дильс-Альдер) возникает вследствие неселективности LiAlH_4 как восстановителя и возможности восстановления двойной связи, сопряженной с карбоксильной группой.

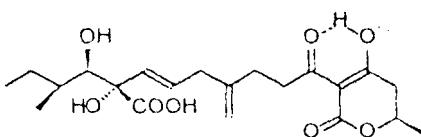
5. Нуклеофильное замещение малонат-анионом активированного в альдильном положении AcO^- иона.

6. Замена ацетильной уходящей группы на более легко уходящую тозилкую снижает селективность замещения, в результате возможно образование смеси моно- и дизамещенных продуктов.

XXXI Менделеевская Олимпиада школьников
Решение заданий теоретического тура

15

7. Преимущественное существование енольной формы - следствие сограждения и образования внутримолекулярной водородной связи.



8. Слабое основание.
9. Суммарный выход 18%.

