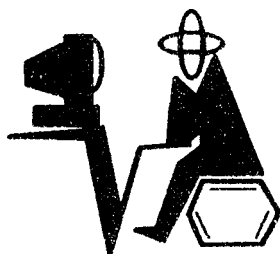


**XXXI**  
**Менделеевская олимпиада**  
**школьников**

**3-10 мая 1997**  
**Республика Армения, Ереван**



**Теоретический тур**  
**Задания**

Москва  
1997



### Задача №1.

*О, камни, спасите всеми  
И время знавшие суровое!  
О камни, розовые камни,  
Сиреневые и лиловые!  
С.Капутикян, «Песня о пещерах  
каменных».*

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. Последний, открытый в этих двух группах – элемент **R** – был получен при облучении дейтонами (ядрами тяжелого изотопа водорода) мишени 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 энтальпию 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:

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

где **Z<sup>+</sup>** и **Z<sup>-</sup>** – 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 (CaF<sub>2</sub>) и 3,18 (YF<sub>3</sub>).

### 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

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

рассчитайте постоянную Маделунга для такого кристалла.

3. Какая кристаллическая структура хлорида натрия более устойчива и почему – одномерный полимер (как в п.2) или трехмерный полимер? Найдите энергии соответствующих решеток. Ионные радиусы натрия 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  $\text{Э}^+$  равен 1,14 Å, энергия атомизации 180 кДж/моль. Рассчитайте энергию кристаллических решеток фторидов  $\text{ЭF}$ ,  $\text{ЭF}_2$  и  $\text{ЭF}_3$  и оцените энергетичность образования этих соединений. Какой из фторидов будет наиболее устойчивым при обычных условиях? Укажите пути распада неустойчивых фторидов и оцените тепловой 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  $\text{CO}_2$  при 600 °С была проведена реакция:  $\text{MCl}_{3(\text{тв.})} \rightarrow \text{A}_{(\text{тв.})} + \text{B}_{(\text{газ})}$ . Относительная плотность по водороду В равна 119, молярное 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:

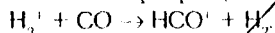
1. Установите металл М в исходном хлориде и определите состав А, В и С.
2. Определите геометрическое строение катиона в веществе А, какие орбитали металла принимают участие в образовании химических связей в нем.
3. Объясните повышение массы А при стоянии на воздухе, если вещество А устойчиво к окислению. Напишите уравнения реакций происходящих превращений.
4. 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 газопылевые туманности). Основным компонентом межзвездного газа является молекулярный водород. Вторым 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:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Несмотря на большое разрежение и низкую температуру, в космическом газе, хотя и медленно, протекают химические реакции. Полагают, что начало им дает ионизация молекулярного водорода космическими лучами ( $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+$ ). Следующая реакция:  $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ , дает начало многочисленным превращениям, например:



#### Вопросы:

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

- общая концентрация газовых частиц равна  $10^4$  част./см<sup>3</sup>,
- количество ионов  $\text{HCO}^+$  и второй компоненты составляет  $10^{-9}$  часть от общего числа частиц,
- температура равна 20 К,
- реакции ионов с молекулами в газовой фазе протекают без энергии активации.

Напомним, что средняя кинетическая энергия газовых частиц составляет  $3/2 \cdot kT$  ( $k$  – константа Больцмана, равная  $1.35 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

#### Задача №5.

*«Остановился ковчег...на горах Араратских.»*

(Бытие 8, 4).

**А.** 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.

1. Напишите уравнения реакций восстановления карбоната стронция и получения ацетилена.
2. 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 ацетилена выход продуктов реакции 100%, а количество раствора следует взять с 50%-ным избытком. Произведение растворимости гидроксида стронция  $3,2 \cdot 10^{-4}$  моль<sup>3</sup>/л<sup>3</sup>.

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 Арарат 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 совершает богослужения глава армяно-григорианской 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  $^{14}\text{C}$  испускается  $\beta^-$  – 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 учащиеся 10 класса предлагается провести самостоятельное исследование в области органической химии. В рамках одного из таких исследований реализована схема превращений на основе орто- и пара-гидроксibenзальдегидов, результаты которой и предлагается Вам расшифровать.

1. При взаимодействии орто- и пара-гидроксibenзальдегидов 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*-метоксibenзальдегида с бромом в уксусной кислоте. При мольном соотношении альдегид: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  $C_7H_4Br_2O_4$ . Предложите структурные формулы полученных веществ и обсудите возможные пути их образования.

3. Действие азотной кислоты на раствор 5-бромсалицилового 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* (**II**). Мономером для производства **II** 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 1,96 г/л при 20 °C и давлении 760 мм рт. ст.

Окисление полимера **II** 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 ацетиленхлорида дает соединение **Y** состава  $C_4H_4O_3$ .

#### Вопросы:

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

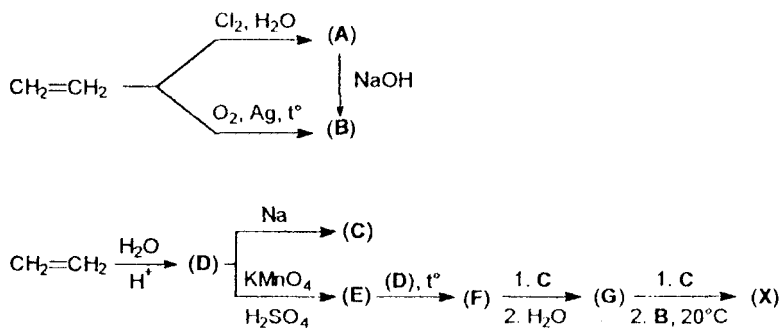


### Задача №8.

Малярия – 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.Кнунянец 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.Кнунянец 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.

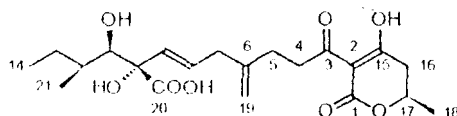
#### Вопросы:

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

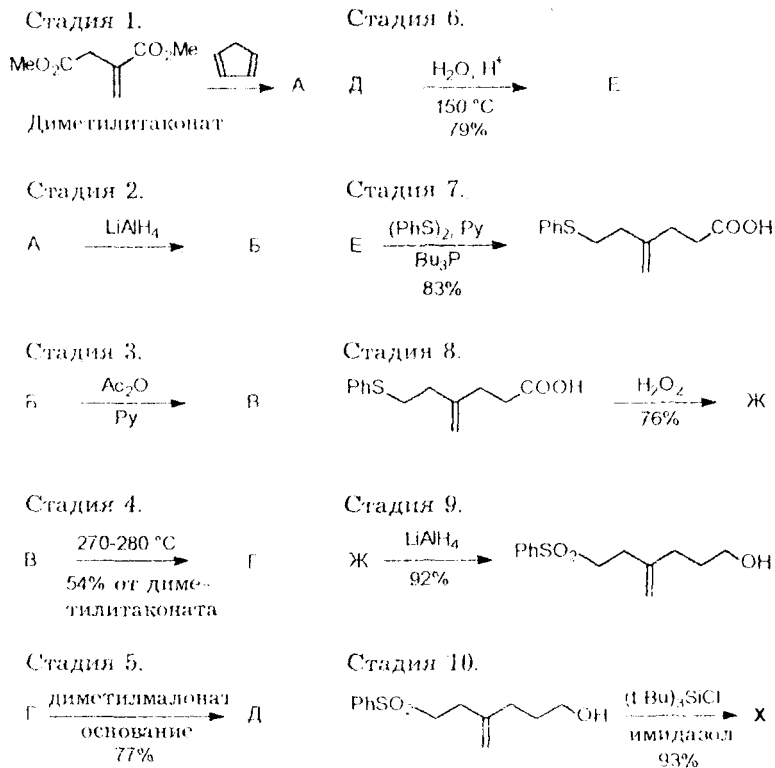
4. В названии вещества **X** «... Кнутиянца» замените множоточие названием класса веществ, к которому относится соединение **X**.  
5. Назовите соединения **G**, **X**, **Y**.

**Задача №9.**

В 1954 году Brain и сотрудники выделили из *Alternaria solani*, грибка, 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.

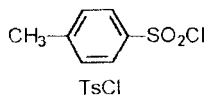


Данные ЯМР на  $^1\text{H}$  для Д ( $500\text{MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) :

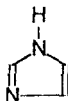
$\delta$  4,87 (s, 1H); 4,86 (s, 1H); 4,18 (t, 2H); 3,75 (s, 6H); 3,63 (t, 1H); 2,67(d, 2H); 2,37(t, 2H); 2,04 (s, 3H), где s - синглет, d - дублет, t - триплет.

**Вопросы:**

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



7. Какие факторы способствуют сохранению енольной структуры (при атомах  $\text{C}_2$ -  $\text{C}_{15}$ ) в исходном токсине?
8. Какова роль имидазола на стадии 10?



9. Вычислите суммарный выход в приведенном выше синтезе.



