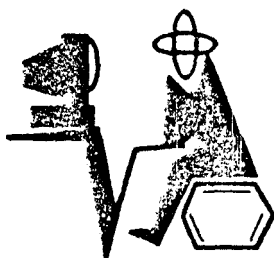


XXXI
Менделеевская олимпиада
школьников

3-10 мая 1997
Республика Армения, Ереван



Теоретический тур
Решения

Москва
1997

Задача №1 (автор - А.И.Жиров).

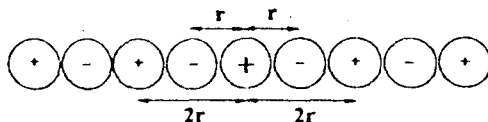
1. Mn, Tc, Re и Mo, W.
2. Черный минерал - пиролюзит:

$$\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$$
3. Молибденит:

$$\text{MoS}_2 + 6 \text{HNO}_3 = \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{NO} \uparrow$$
4. Из молибденита был выделен рений, который концентрируется при обжиге: высший оксид рения летуч и может быть выделен из газообразных продуктов обжига.
5. ${}^{92}_{42}\text{Mo} + {}^2_1\text{D} = {}^{93}_{43}\text{Tc} + {}^1_0\text{n}$ или ${}^{92}_{42}\text{Mo} + {}^2_1\text{D} = {}^{92}_{43}\text{Tc} + 2 {}^1_0\text{n}$
6. Т.к. технеций образуется в результате ядерных реакций, то основным местом нахождения его в Армении может быть АЭС.

Задача №2 (автор Ю.Н.Медведев).

1. Закон ГИГесса: «Тепловой 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

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

Для одномерного кристалла

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

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

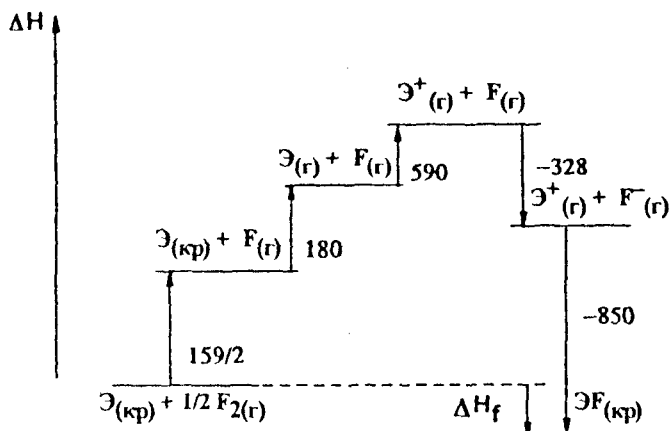
4. Ионный радиус Э^+ примем на 10-15% больше, чем для Э^{2+} , а для иона Э^{3+} - на столько же меньше (1,3 и 0,9 Å).

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

$$E_{\text{реш}}(\text{ЭF}_2) = 1385 \cdot 2,52 \cdot 2 / 2,33 \cdot (1 - 1/8) = 2621$$

$$E_{\text{реш}}(\text{ЭF}_3) = 1385 \cdot 3,18 \cdot 3 / 2,09 \cdot (1 - 1/8) = 5532$$

Из цикла Борна-Габера найдем энтальпию образования фторидов:



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

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:

$$3\text{ЭF}_3 = 3\text{ЭF}_2 + 1/2 \text{F}_2, \Delta H = -1203 - 546 = -1749 \text{ кДж}$$

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

$$2\text{ЭF} = \text{ЭF}_2 + \text{Э}, \Delta H = -1203 + 2 \cdot 329 = -545 \text{ кДж}$$

Впрочем, это не отрицает возможности его существования в высокотемпературном паре или в аргонной 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).

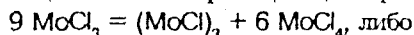
$$M_{\text{г}} = 119 \cdot 2 = 238 \text{ (г/моль)}, A_{\text{г}} + 35,5n = 238.$$

при $n = 1$ $A \approx 203,5$ (такого металла нет)

при $n = 2$ $A \approx 167$ (Ег не подходит по условию)

при $n = 4$ $A \approx 96$ (Мо)

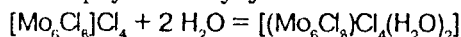
Тогда схема превращения: $\text{MoCl}_3 \rightarrow A + 6 \text{MoCl}_4$, т.к. А по условию хлорид, то реакция является реакцией диспропорционирования:



В случае первой реакции трудно представить строение соединения $[\text{Mo}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$, во второй реакции соединение $[\text{Mo}_6\text{Cl}_6]\text{Cl}_4$ - 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 (dsp^2) для связей молибден-хлор и одна р-орбиталь вакантна у каждого атома молибдена. За счет этой орбитали каждый атом молибдена в кластерном соединении способен образовывать еще одну связь.

Увеличение массы составляет $0,036 \cdot M_{\text{г}} = 0,036 \cdot 1002 = 36$ (г на моль А), 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.

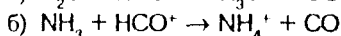
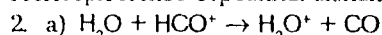
При длительном стоянии может происходить внутрисферный гидролиз:



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

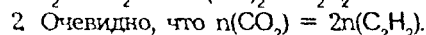
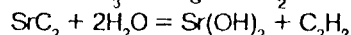
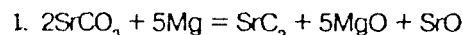
Задача №4. (автор - Г.И.Дентас).

1. HCO^+ является изoeлектронной 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 А. Путь пробега молекулы NH_3 до первой встречи с ионом HCO^+ равен $2,6 \cdot 10^{19}$ см. По формуле $E = mv^2/2$ при 20 К средняя скорость молекул NH_3 равна $1,7 \cdot 10^4$ см/с. Среднее время до встречи NH_3 с ионом HCO^+ равно $1,5 \cdot 10^{15}$ с или $5 \cdot 10^7$ 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 $5 \cdot 10^8$ лет.

Задача №5 (автор - Ю.Н.Сычев).



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

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

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

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 потопы прошло $3242 + 1997 = 5239$ лет. Ковчег, вероятно, был построен в год потопы (хотя разница в несколько лет роли не играет). За это время радиоактивность уменьшится до значения:

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

(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:

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

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

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

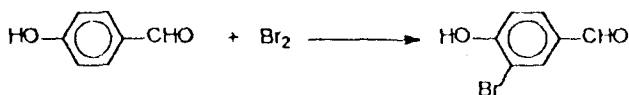
На сегодняшний день $n(^{14}\text{C}) = 1,1 \cdot 10^{13} \cdot 8,1/15,3 = 5,8 \cdot 10^{14} \text{ моль}$

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

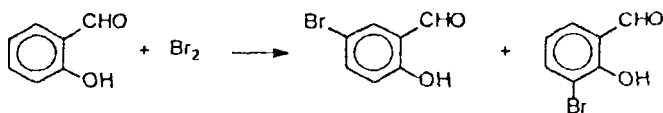
- 4 7. $^{14}_6\text{C} = ^{14}_7\text{N} + \beta^- + \bar{\nu}$

Задача №6. (автор С.Е.Семенов).

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

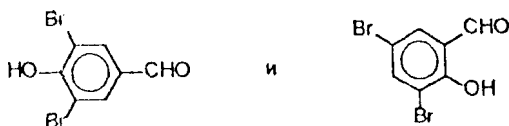


а из *о*-изомера — смесь двух продуктов бромирования:

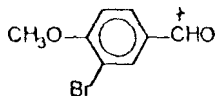


(рядовой 1,2,3-изомер получится в меньшем количестве из-за стерических препятствий).

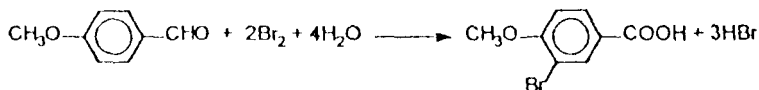
При дальнейшем bromировании bromгидроксibenзальдегиды преимущественно дадут продукты dibромирования 3,5-dibrom-4-гидроксibenзальдегид и 3,5-dibrom-2-гидроксibenзальдегид



2 Сравнение молекулярных формул продуктов bromирования *n*-метоксibenзальдегида $C_8H_8O_2$ показывает, что при мольном соотношении 1:1 произошло monobromирование с образованием $C_8H_7BrO_2$

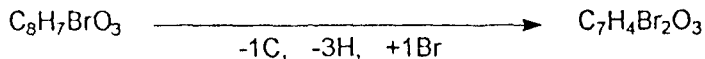


При мольном соотношении реагентов 1:2 добавился 1 атом кислорода, что соответствует bromированию и окислению:

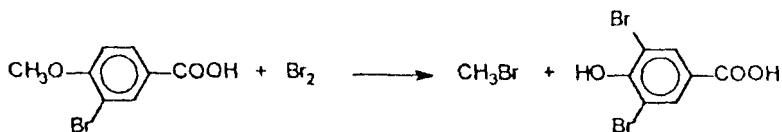


80%-ная уксусная кислота содержит 20% воды, мольное соотношение $CH_3COOH:H_2O = 80/60 : 20/18 = 1,3:1$. В указанных условиях (двукратный избыток брома, температура выше $100^\circ C$) при наличии легко окисляющейся альдегидной группы и дезактивирующего действия атома брома вторичное bromирование в ароматическом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

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

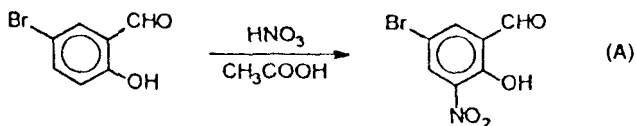


Эти изменения могут быть объяснены следующим образом. В результате bromирования бензольного кольца выделяется и накапливается в реакционной среде HBr , который расщепляет простую эфирную связь (аналогия с методом определения метоксигрупп в простых эфирах по Цейзелю) с образованием CH_3Br и фенола. Избыток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

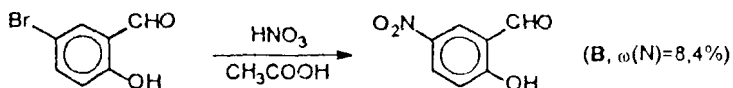


(последовательность этапов может быть и обратной).

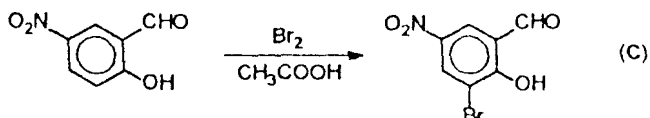
3 Соединения **A** и **C** изомерны и содержат $\omega(N)=14/214=0.057$ или 5.7% N. первое из них (**A**) может иметь строение 3-нитро-5-бромсалицилового альдегида



Если **B** содержит азот и бром, то минимальная молекулярная масса такого ароматического соединения должна быть $M_r > 7 \cdot 12 + 14 + 80 > 178$. Если **B** содержит один атом азота, то величина $M_r(B)=14/0.084=167$. 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-нитросалициловый альдегид



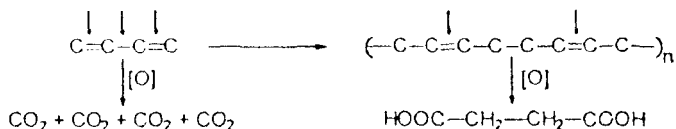
При бромировании соединение **B** дает 3-бром-5-нитросалициловый альдегид **C**, изомерный соединению **A**



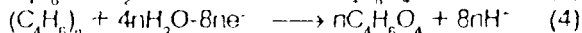
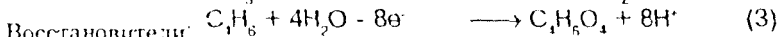
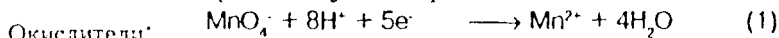
Задача №7. (автор С.С.Чуранов).

Окисление полимера **H** подкисленным раствором $KMnO_4$ при нагревании сопровождается разрывом кратных связей, и при наличии группировок $CH_2=$ или $=CH-CH=$ приводит к выделению CO_2 . Если кратные связи несут насыщенный или ароматический радикал, продуктами окисления являются карбоновые кислоты.

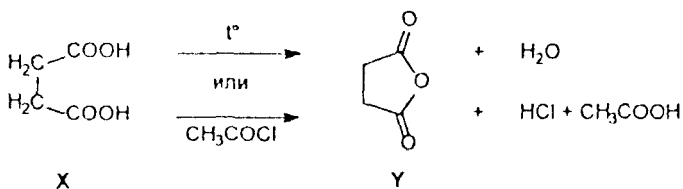
Деструктивное окисление мономера **A** приводит к полному разрушению органического соединения. Это возможно в том случае, когда все атомы молекулы мономера ненасыщены и не несут насыщенных или ароматических радикалов. В структуре полимера **II** также имеются кратные связи, разделенные насыщенными группировками (образование молекул **X** состава $C_4H_4O_4$, вероятно, дикарбоновых кислот). На основании этих данных мономеру **A** может быть приписана бутадиеновая структура, а полимеру **II** структура, аналогичная структуре каучуков (стрелками указаны места разрыва связей):



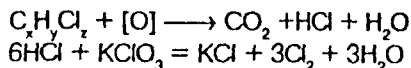
Если мономер **A** является бутадиеном, а **II** – бутадиеновым каучуком, то продуктами окисления **A** будут CO_2 ($M=44$) и H_2O , а окисление полимера **II** не будет сопровождаться выделением газа.



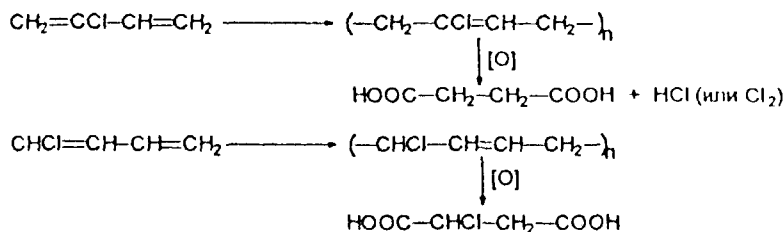
Структуру **X** (янтарной кислоты) подтверждает легкость ее превращения в янтарный ангидрид (**Y**)



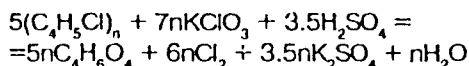
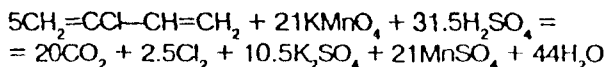
Однако окисление полимера **II** хлоратом калия сопровождается выделением газа, вопреки приведенным уравнениям (2) и (4), а газ, полученный окислением **A**, имеет молекулярную массу большую, чем $M(CO_2)$: $M=1.96(22.4 \cdot 293/273)=47$ г/моль. Следовательно, в составе **II** и **A** есть элемент, 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 **A** имеет формулу $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ и из двух возможных структур по схемам окисления отвечает строению 2-хлорбутадиена-1,3:

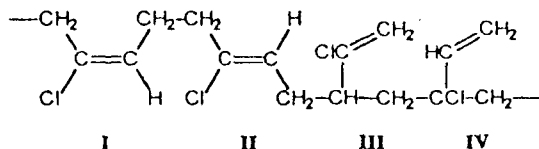


Окисление **A** и **B** происходило по молекулярным уравнениям:



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 – *Наири*.

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



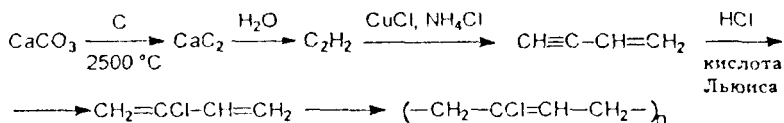
Фрагменты III и IV имеют хиральные центры – асимметрические атомы углерода, что может повести к появлению стереоизомерии.

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-*цис* (II) и 2-3% звеньев 1,2-присоединения (III и IV)].

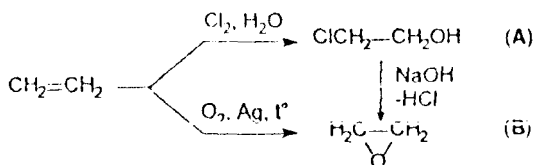
Наирит может быть получен из минерального сырья по схеме



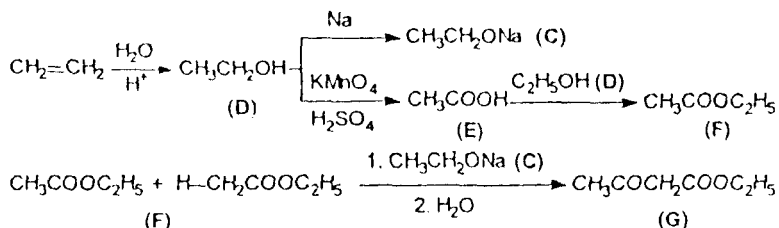
(Ацетилен может быть получен также из метана, основного компонента природного газа).

Задача №8. (автор М.Д.Решетова).

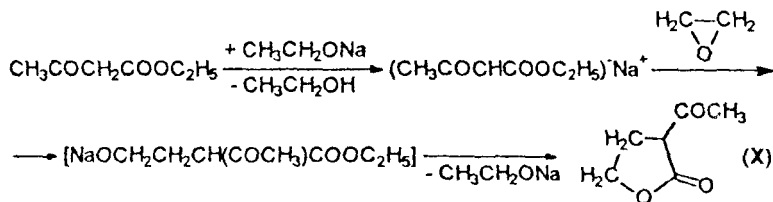
Этилен двумя путями превращается в окись этилена:



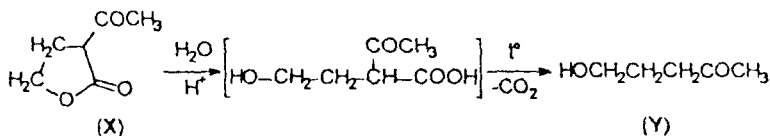
По второй цепочке синтезируется этилацетат, а его конденсацией ацетоуксусный эфир



Действием C_2H_5ONa (C) ацетоуксусный эфир превращается в натриевое производное, которое присоединяет этиленоксид В. Продукт реакции (алкоголят) внутримолекулярно конденсируется с образованием замещенного лактона X («лактон Кнуньянца»)

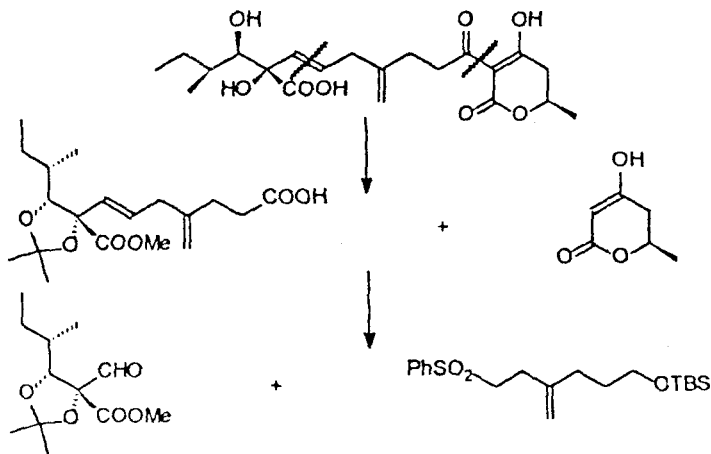


Гидролиз лактона X сопровождается раскрытием цикла и декарбоксилированием образующейся β-кетокислоты до соединения Y (γ-ацетопропиловый спирт)

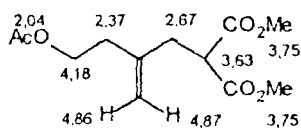


Задача №9 (автор Д.А.Бондарь).

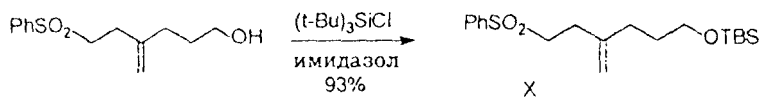
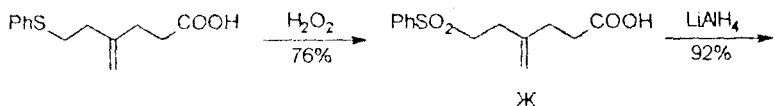
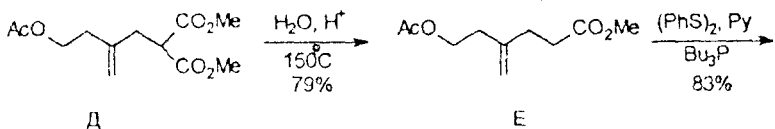
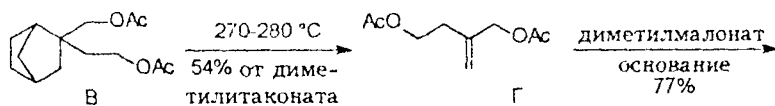
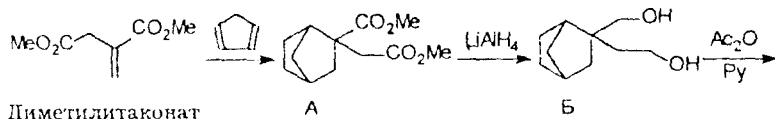
1. Фрагменты.



2. Вещество Д

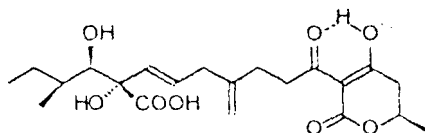


3. Синтез.



4. Необходимость защиты (Дильдс-Альдер) возникает вследствие неселективности LiAlH_4 как восстановителя и возможности восстановления двойной связи, сопряженной с карбоксильной группой.
5. Нуклеофильное замещение малонат-анионом активированного в аллильном положении АСО иона.
6. Замена ацетильной уходящей группы на более легко уходящую тозилную снижает селективность замещения, в результате возможно образование смеси моно- и дзамещенных продуктов.

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



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

