

Задача 1

*О, камни, спавшие веками
И время знавшие суровое!
О камни, розовые камни,
Сиреневые и лиловые!*

С.Капутикян, "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 А 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 Х.
2. В 1778 г. К.Шееле действием азотной кислоты на минерал Б, 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 В был получен желтый осадок, из которого удалось выделить очередной новый металл Z. Минерал В назван в честь Шееле, а элемент Z оказался аналогом элемента Y.
4. Уже в XX веке из минерала Б был выделен еще один новый элемент Q.
5. Последний, открытый в этих двух группах - элемент R - был получен при облучении дейтронами (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 А и как он взаимодействует с соляной кислотой?
3. Как называется минерал Б и как он взаимодействует с азотной кислотой?
4. При переработке минерала Б 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?

[Решение](#)

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^{+} и Z^{-} - 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_2) и 3,18 (YF_3).

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

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

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 Е.

4. Некоторый элемент Э имеет последовательные энергии ионизации 590, 1145 и 4912 кДж/моль. Ионный радиус Э^{2+} равен 1,14 Е, энергия атомизации 180 кДж/моль. Рассчитайте энергию кристаллических решеток фторидов ЭF , ЭF_2 и ЭF_3 и оцените энтальпии 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 тепловой эффект этих реакций. Для справок: энергия связи в молекуле фтора 159 кДж/моль, радиус фторид-иона 1,19 Е, сродство к электрону атома фтора 328 кДж/моль.

[Решение](#)

Задача 3

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

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 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 массы.

[Решение](#)

Задача 4

"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 250°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 $3,2 \cdot 10^{-4}$ 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 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, 3.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 бета-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 $T_{1/2}$ ^{14}C равен 5720 лет.

[Решение](#)

Задача 5

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*-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*-метоксибензальдегида 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 $C_7H_4Br_2O_3$. 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 А (состава $C_7H_4BrNO_4$) и В, причем В при кипячении с Br_2 в растворе уксусной кислоты образует вещество С (состава $C_7H_4BrNO_4$). Массовая доля азота в полученных соединениях составляет 5.7% и 8.4%. Предложите структурные формулы соединений А, В и С.

[Решение](#)

Задача 6

Армения является единственной из стран СНГ, производящей очень важный для техники полимер *наирит* (Н). Мономером для производства Н является соединение А, 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 761 мм рт. ст.

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

Вопросы:

1. Установите структурные формулы веществ Х, Y, А и Н, 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 А и полимера Н.

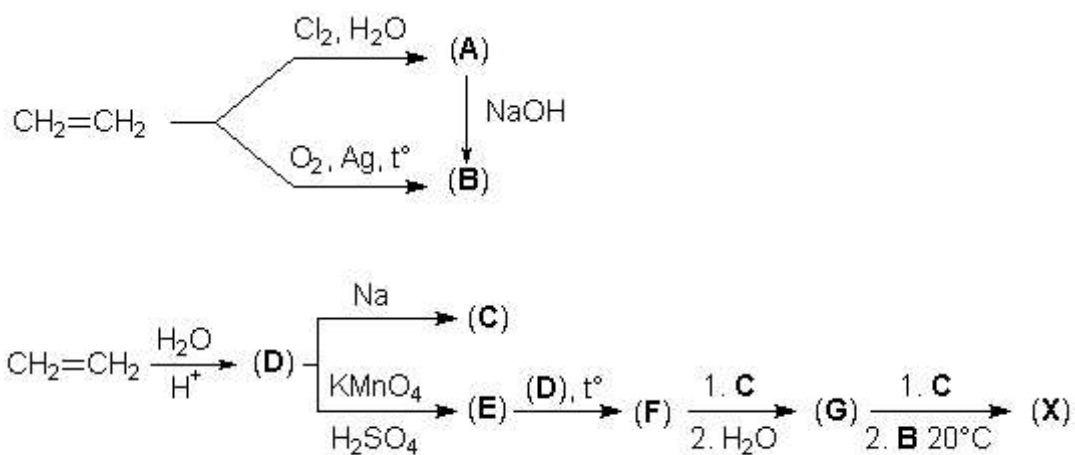
[Решение](#)

Задача 7

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.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". Промысленный 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.

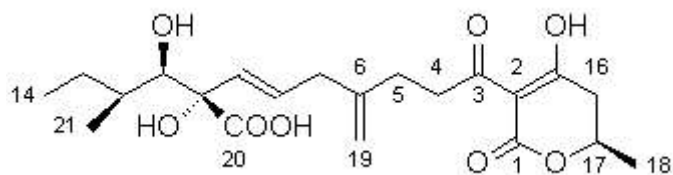
4. В названии вещества X "... Кнунянца" замените многоточие названием класса веществ, к которому относится соединение X.

5. Назовите соединения G, X, Y.

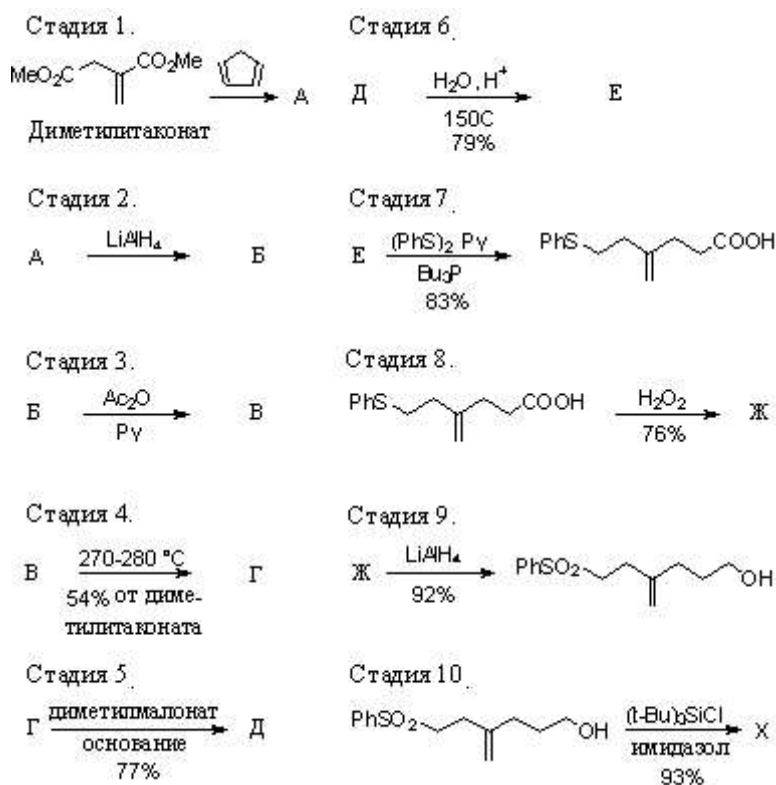
[Решение](#)

Задача 8

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.



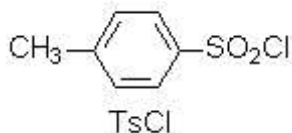
Данные ЯМР на ^1H для Д (500 МГц, CDCl_3) :

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.

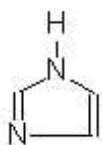
Вопросы.

1. Проведите ретро анализ 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 цикlopentadiен был использован в качестве "защиты". Что и почему надо было "защищать"?
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 C₂ - C₁₅) в исходном токсине?
8. Какова роль имидазола на стадии 10?



9. Вычислите суммарный выход в приведенном выше синтезе.

[Решение](#)