

Решение задачи 1

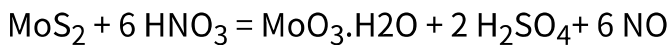
(автор - А.И.Жиров).

1. Mn, Tc, Re и Mo, W.

2. Черный минерал - пиролюзит:



3. Молибденит:



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



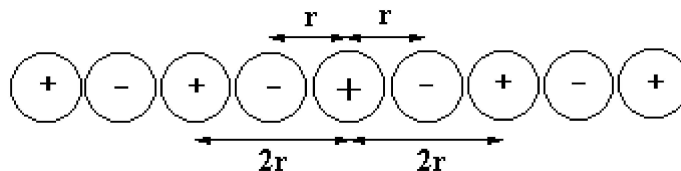
6. Т.к. технеций образуется в результате ядерных реакций, то основным местом нахождения его в Армении может быть АЭС.

Решение задачи 2

(автор Медведев Ю.Н.).

1. Закон Г.И.Гесса: 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

$$E_{\text{реш}} = 1385.2 \ln 2.1 / (0.98 + 1.67) = 725 \text{ кДж/моль.}$$

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

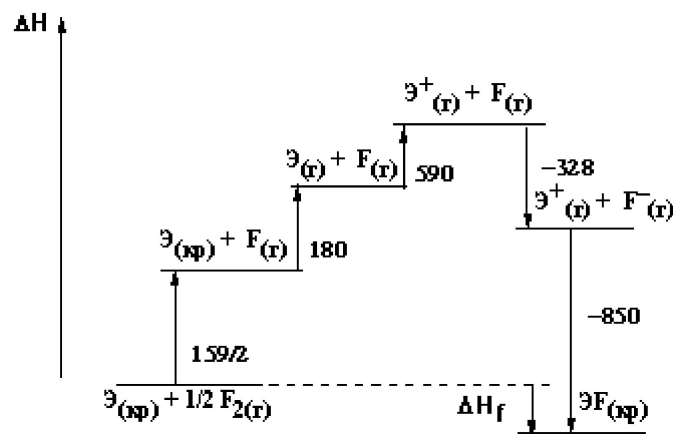
4. Ионный радиус Э^+ примем на 10-15% больше, чем для Э^{2+} , а для иона Э^{3+} - на столько же меньше (1,3 и 0,9 $\text{\AA}$).

$$E_{\text{реш}}(\text{ЭF}) = 1385.1,747.1 / 2,49 \cdot (1-1/8) = 850 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{реш}}(\text{ЭF}_2) = 1385.2,52.2 / 2,33 \cdot (1-1/8) = 2621$$

$$E_{\text{реш}}(\text{ЭF}_3) = 1385.3.18.3 / 2,09 \cdot (1-1/8) = 5532$$

Из цикла Борна-Габера найдем энтальпию образования фторидов:



$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{ЭF}) = 159.1/2 + 180 + 590 - 328 - 850 = -329 \text{ кДж/моль.}$$

Для других фторидов аналогично получаем:

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{ЭF}_2) = 159 + 180 + (590 + 1145) - 328.2 - 2621 = -1203 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{ЭF}_3) = 159.3/2 + 180 + (590 + 1145 + 4912) - 328.3 - 5532 = +546 \text{ кДж/моль.}$$

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:

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

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

$$2\text{ЭF} = \text{ЭF}_2 + \text{Э}, \Delta H = -1203 + 2.329 = -545 \text{ кДж.}$$

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

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

Решение задачи 3

(автор - Розанцев Г.М.)

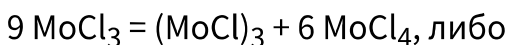
$$1. M_B = 119 \cdot 2 = 238 \text{ (г/моль)}. A_M + 35,5n = 238.$$

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

при $n = 2$ $A = 167$ (Er не подходит по условию)

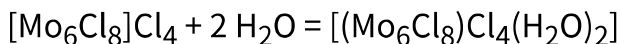
при $n = 4$ $A = 96$ (Mo)

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 (dsp^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 $0,036 \cdot M_A = 0,036 \cdot 1002 = 36$ (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.

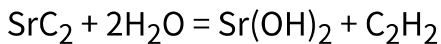
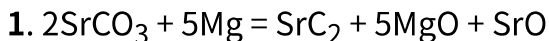
При длительном стоянии может происходить внутрисферный гидролиз:



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

Решение задачи 4

(автор - Сычев Ю.Н.).



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

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

Растворимость $S_{\text{Sr}(\text{OH})_2} = \sqrt[3]{\frac{IP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,2}{4} \cdot 10^{-4}} = 4,31 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Отсюда объем раствора равен $V = 1,5 \cdot 8,18 \cdot 10^{-3} / 4,31 \cdot 10^{-2} = 0,3$ 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).

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:

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

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

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:

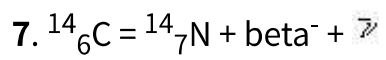
$n(^{14}\text{C}) = 5720 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 15,3 / 0,693 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,1 \cdot 10^{-13}$ моль

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

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

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

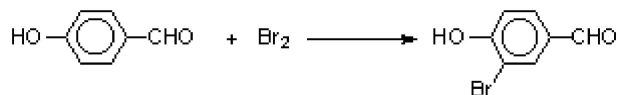
$$n(^{14}\text{C}) : n(^{12}\text{C}) = 1 : 1,4 \cdot 10^{12}$$



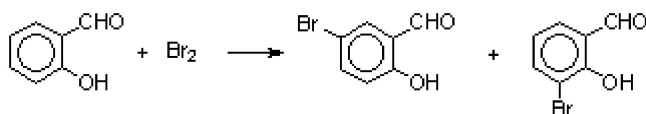
Решение задачи 5

(автор С.Е.Семенов)

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



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

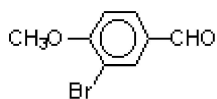


(рядовой 1,2,3-изомер получится в меньшем количестве из-за стерических препятствий).

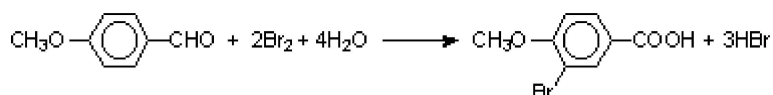
При дальнейшем бромировании бромгидроксibenзальдегиды преимущественно дадут продукты дибромирования 3,5-дibром-4-гидроксibenзальдегид и 3,5-дibром-2-гидроксibenзальдегид



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



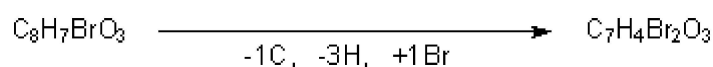
При мольном соотношении реагентов 1:2 добавился 1 атом кислорода, что соответствует бромированию и окислению:



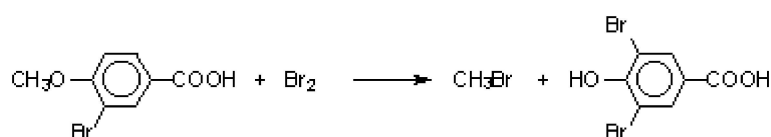
80%-ная уксусная кислота содержит 20% воды, мольное соотношение $CH_3COOH:H_2O = 80/60 : 20/18 = 1,3:1$. В указанных условиях (двукратный избыток брома, температура выше $100^{\circ}C$) при наличии легко окисляющейся альдегидной группы и

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:

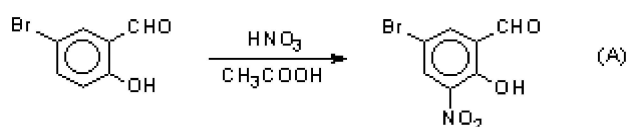


Эти изменения могут быть объяснены следующим образом. В результате бромирования бензольного кольца выделяется и накапливается в реакционной среде HBr, который расщепляет простую эфирную связь (аналогия с методом определения метоксигрупп в простых эфирах по Цейзелю) с образованием CH_3Br и фенола. Избыток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

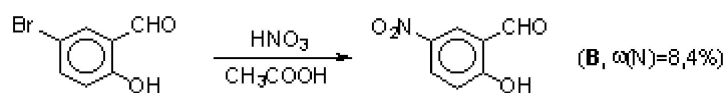


(последовательность этапов может быть и обратной).

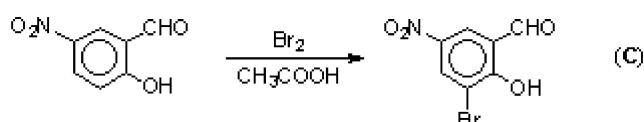
3..Соединения **A** и **C** изомерны и содержат $\omega(\text{N})=14/214=0.057$ или 5.7% N. первое из них (**A**) может иметь строение 3-нитро-5-бромсалицилового альдегида



Если **B** содержит азот и бром, то минимальная молекулярная масса такого ароматического соединения должна быть $M_r > 7.12 + 14 + 80 > 178$. 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-нитросалициловый альдегид



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

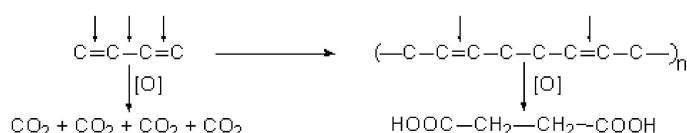


Решение задачи 6

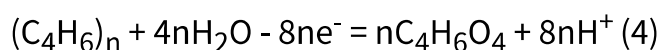
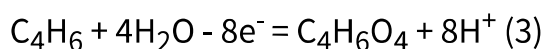
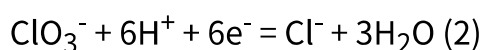
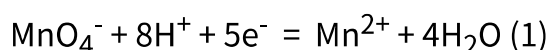
(автор С.С.Чуранов)

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

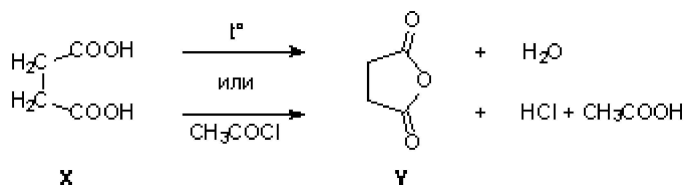
Деструктивное окисление мономера **А** приводит к полному разрушению органического соединения. Это возможно в том случае, когда все атомы молекулы мономера ненасыщены и не несут насыщенных или ароматических радикалов. В структуре полимера **Н** также имеются кратные связи, разделенные насыщенными группировками (образование молекул X состава $\text{C}_4\text{H}_x\text{O}_y$, вероятно, дикарбоновых кислот). На основании этих данных мономеру **А** может быть приписана бутадиеновая структура, а полимеру **Н** структура, аналогичная структуре каучуков (стрелками указаны места разрыва связей):



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

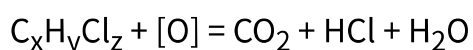


Структуру **Х** (янтарной кислоты) подтверждает легкость ее превращения в янтарный ангидрид (**У**)

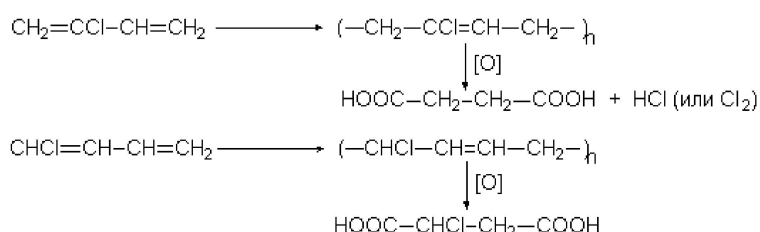


Однако окисление полимера **Н** хлоратом калия сопровождается выделением газа, вопреки приведенным уравнениям (2) и (4), а газ, полученный окислением **А**, имеет молекулярную массу большую, чем $M(\text{CO}_2)$: $M=1.96 \cdot (22.4 \cdot 293/273)=47$ г/моль.

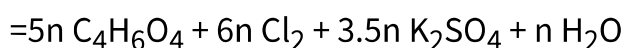
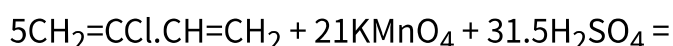
Следовательно, в составе **Н** и **А** есть элемент, участвующий в окислении и образующий газ с $M > 44$. Таким элементом может быть Cl. Окисление хлорбутадиенов и хлорбутадиеновых каучуков может сопровождаться выделением хлора по схеме:



Средняя молярная масса полученного газа, содержащего x моль Cl_2 ($M=71$) и y моль CO_2 ($M=44$) ($x + y = 1$): $M = 71x + 44 \cdot (1-x) = 44$, 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:

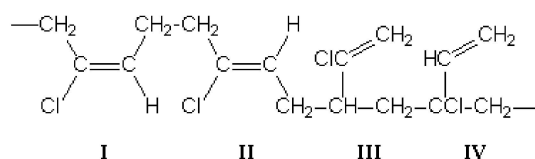


Окисление **А** и **Н** происходило по молекулярным уравнениям:



2-хлорбутадиен-1,3 по аналогии его структуры с *изопреном* (2-метилбутадиеном-1,3) называют *хлоропреном*. Название хлоропrenoвых 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):

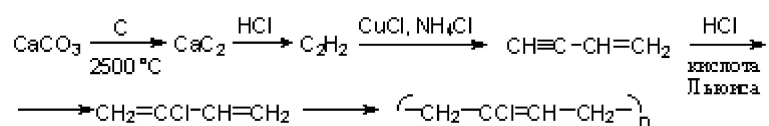


Фрагменты III и IV имеют хиральные центры - асимметрические атомы углерода, что может повести к появлению стереоизомерии. Кроме того, возможно включение фрагментов не только типа "голова к хвосту" -A-B-A-B-, но и типа "голова к голове" -A-B-B-A-.

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

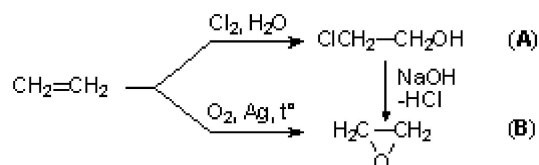


(Ацетилен может быть получен также из метана, основного компонента природного газа).

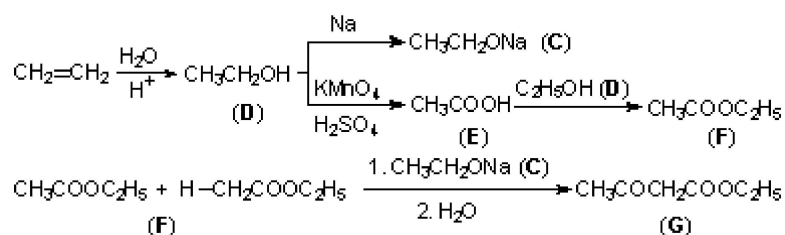
Решение задачи 7

(автор М.Д.Решетова)

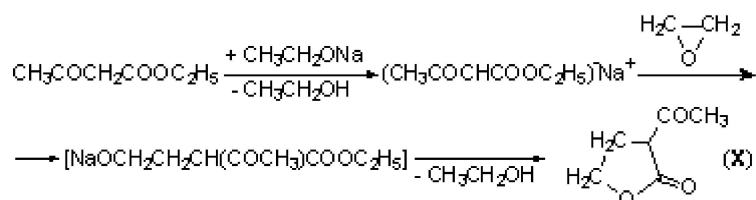
Этилен двумя путями превращается в окись этилена:



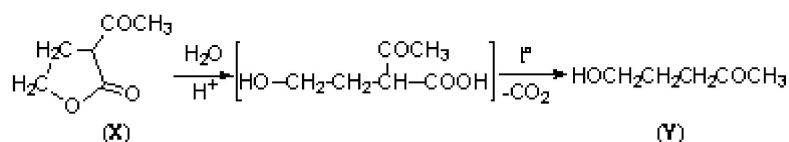
По второй цепочке синтезируется этилацетат, а его конденсацией ацетоуксусный эфир



Действием $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (C) ацетоуксусный эфир превращается в натриевое производное, которое присоединяет этиленоксид B. Продукт реакции (алкоголят) внутримолекулярно конденсируется с образованием замещенного лактона X ("лактон Кнулянца")



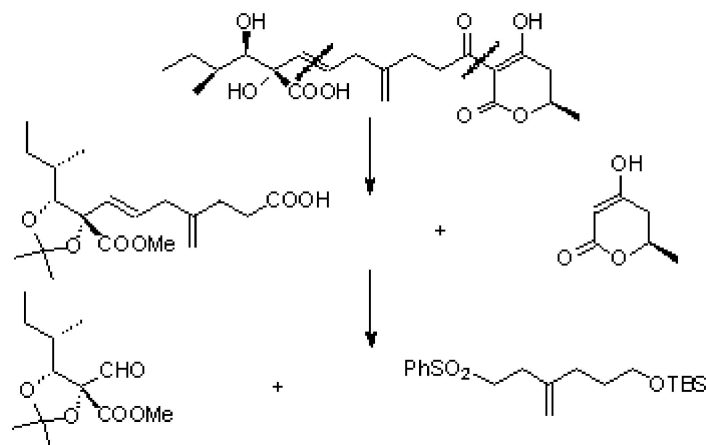
Гидролиз лактона X сопровождается раскрытием цикла и декарбоксилированием образующейся beta-кетокислоты до соединения Y (gamma-ацетопропиловый спирт)



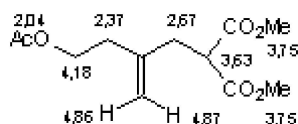
Решение задачи 8

(автор Д.А.Бондарь)

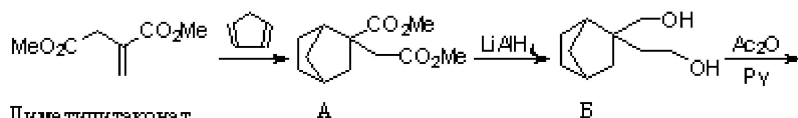
1. Фрагменты.



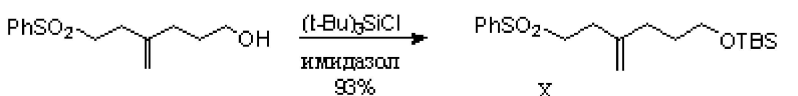
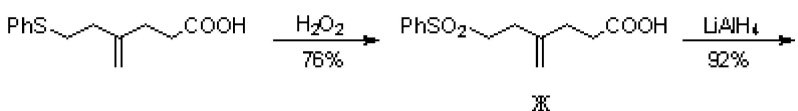
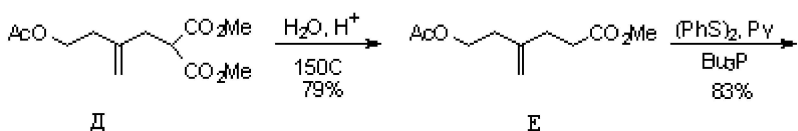
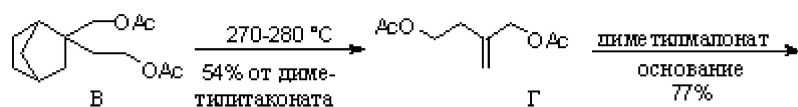
2. Вещество Д.



3. Синтез.



Диметилциклопентанонат

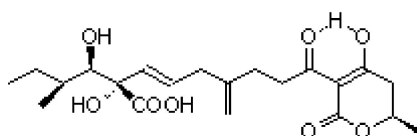


4. Необходимость защиты (Дильс-Альдер) возникает вследствие неселективности LiAlH_4 как восстановителя и возможности восстановления двойной связи, сопряженной с карбоксильной группой.

5. Нуклеофильное замещение малонат-анионом активированного в аллильном положении AsO^- иона.

6. Замена ацетильной уходящей группы на более легко уходящую тозильную 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%.