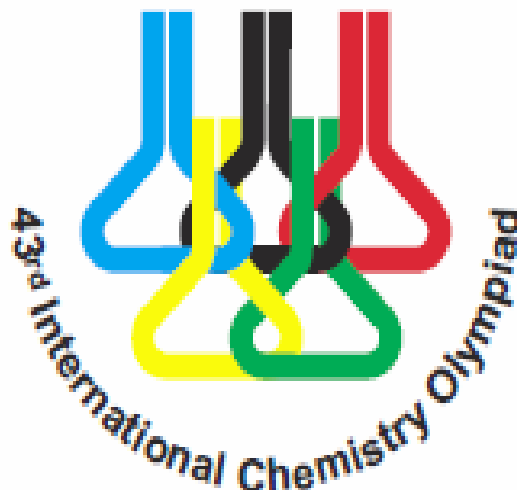


Фамилия:

Код участника:

2011 Ankara, TURKEY



**43-я Международная
олимпиада химическая
олимпиада**

Теоретический тур

**14 июля 2011
Анкара, Турция**

Инструкции

- Впишите свою фамилию и шифр на каждой странице.
- Теоретический тур состоит из 8 задач, изложенных на 33 листах.
- У Вас есть 5 часов на выполнение задач. Начинайте работу после команды **СТАРТ**.
- Используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Все результаты должны быть записаны в отведенных для этого полях. Все, что написано в любом другом месте, не будет оценено. Используйте обратную сторону листов в качестве черновика при необходимости.
- Записывайте свои расчеты в отведенных для этого полях. Полные баллы будут даваться только за правильные ответы, подкрепленные выкладками.
- По окончании тура положите все листы в выданный Вам конверт. Не заклеивайте конверт.
- Вы должны незамедлительно прекратить работу, как только будет дана команда **СТОП**.
- Не покидайте свое место без разрешения.
- Вы можете попросить официальную английскую версию задания для прояснения непонятных моментов.

Фамилия:

Код участника:

Константы и формулы

Постоянная
Авогадро:

$$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Уравнение
состояния
идеального газа:

$$PV = nRT$$

Универсальная
газовая
постоянная:

$$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,08205 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Энергия фотона:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Постоянная
Фарадея:

$$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Свободная энергия
Гиббса:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Постоянная
Планка:

$$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Скорость света в
вакууме:

$$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Количество
электричества:

$$Q = I \cdot t$$

Ноль по шкале
Цельсия:

$$273,15 \text{ К}$$

Уравнение
Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг м с}^{-2}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{при } 25^\circ \text{C}$$

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ Торр} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Интегральное кинетическое уравнение реакции
нулевого порядка:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Интегральное кинетическое уравнение реакции
первого порядка:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

Таблица периодической системы элементов

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
58 Ce 140.12		59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97			
90 Th 232.04		91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)			

Фамилия:

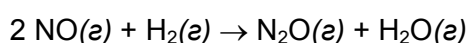
Код участника:

Задача 1

7.0 баллов

a	b	c	d			e	Очки	Баллы
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1.5	1	2.5	22	7.0

Оксиды азота, такие как NO и NO₂, являются веществами, загрязняющими атмосферу. Атмосферный оксид азота (II) образуется во время грозы и в процессе работы двигателей внутреннего сгорания. При высокой температуре NO реагирует с H₂ с образованием оксида азота N₂O:



Для изучения кинетики данной реакции были проведены измерения начальной скорости образования N₂O при 820 °С и различных начальных парциальных давлениях реагентов. Результаты приведены в таблице.

№	Начальное давление, Торр		Начальная скорость образования N ₂ O, Торр·с ⁻¹
	P _{NO}	P _{H₂}	
1	120,0	60,0	8,66·10 ⁻²
2	60,0	60,0	2,17·10 ⁻²
3	60,0	180,0	6,62·10 ⁻²

Замечание: В ходе решения этой задачи не используйте концентрации. Используйте только единицы давления (Торр) и времени (секунды).

- а. Определите порядки реакции по обоим реагентам и запишите кинетическое уравнение этой реакции. Рассчитайте константу скорости этой реакции.

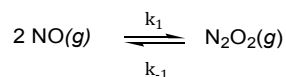
Фамилия:

Код участника:

- б. Рассчитайте начальную скорость разложения NO при начальном давлении NO $2,00 \cdot 10^2$ Торр, начальном давлении H_2 $1,00 \cdot 10^2$ Торр и температуре 820 °С. (Если по какой-то причине вы не смогли рассчитать константу скорости, возьмите значение $2 \cdot 10^{-7}$ нужных единиц).

- с. Рассчитайте время, необходимое для снижения парциального давления водорода в 2 раза при начальном давлении NO $8,00 \cdot 10^2$ Торр, начальном давлении H_2 1,00 Торр и температуре 820 °С. (Если по какой-то причине вы не смогли рассчитать константу скорости, возьмите значение $2 \cdot 10^{-7}$ нужных единиц.)

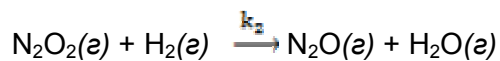
- д. Для реакции восстановления NO предложен следующий механизм:



(индекс g — з, «газообразный»)

Фамилия:

Код участника:



- i. Выведите кинетическое уравнение для скорости образования N_2O в соответствии с предложенным механизмом. Используйте квазистационарное приближение для интермедиата.

- ii. При каких условиях полученное вами кинетическое уравнение согласуется с экспериментальным уравнением из пункта (а)? Отметьте правильный ответ галочкой.

☐ Если $k_{-1} \ll k_2 P_{H_2}$

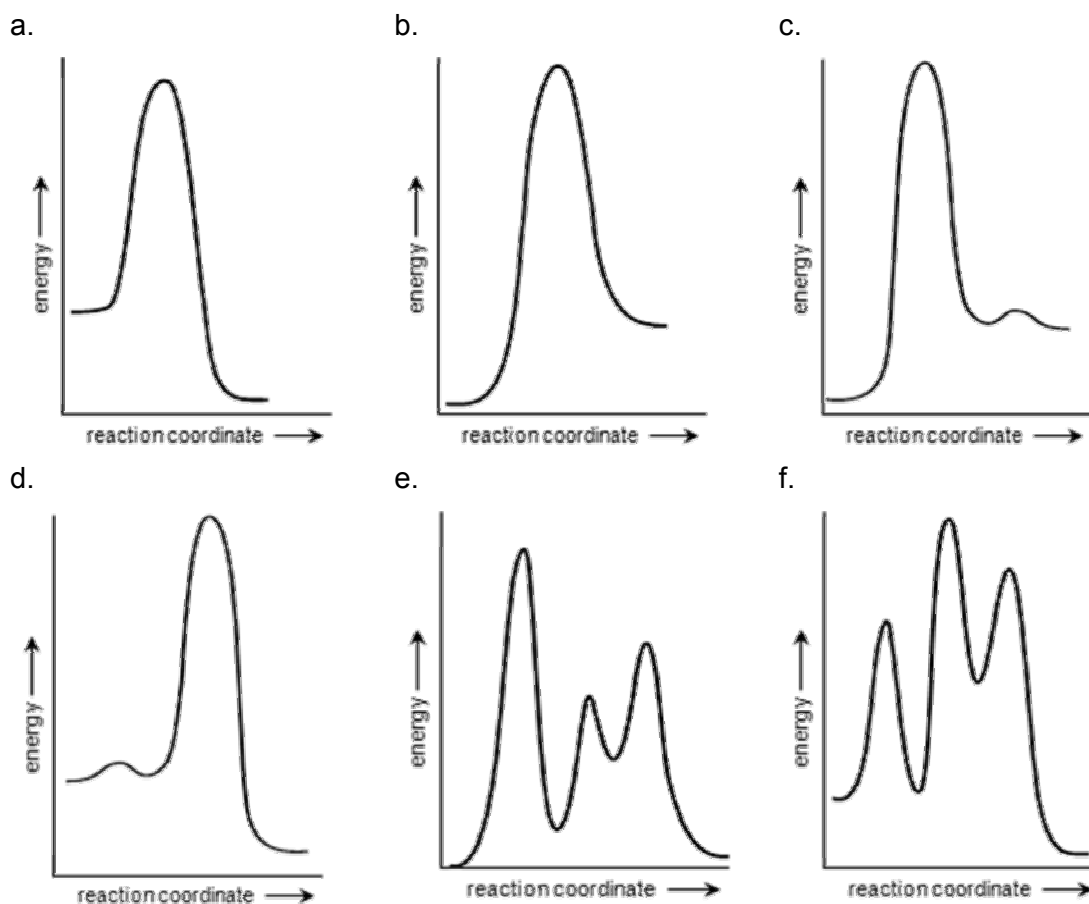
☐ Если $k_{-1} \gg k_2 P_{H_2}$

☐ Если $k_{-1} > k_2$

☐ Если $k_1 > k_{-1}$

iii. Выразите выражение для экспериментальной константы скорости реакции k через k_1 , k_{-1} и k_2 .

e. Отметьте галочкой энергетическую диаграмму для данной реакции, которая согласуется и с предложенным механизмом, и с экспериментальными данными.



Reaction coordinate – координата реакции, energy — энергия

a)

b)

c)

d)

e)

f)

Фамилия:

Код участника:

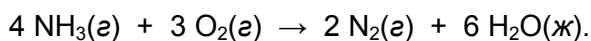
Задача 2

7.0 баллов

a	b			Очки	Баллы
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7.0

Безводный аммиак – ультрачистое, высокоэнергетическое, экологичное альтернативное топливо.

Провели эксперимент, сжигая газообразный аммиак в кислороде в сосуде при постоянном объеме. Происходящая реакция приведена ниже:



Исходная и конечная температура составляла 298 К. После сжигания аммиака в 14,40 г кислорода некоторая часть аммиака осталась непрореагировавшей.

- а. Рассчитайте количество тепла, выделившееся в процессе сжигания аммиака, если $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{г})) = -46,11 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Выделилось тепла = _____ кДж

Фамилия:

Код участника:

- b. Для определения количества аммиака, растворившегося в воде, образовавшейся в процессе сгорания, из реакционного сосуда был взят образец водного раствора объемом 10,00 мл. Этот раствор был добавлен к 15,0 мл 0,0100 М раствора H_2SO_4 . На титрование раствора, полученного после добавления, израсходовали 10,64 мл 0,0200 М раствора NaOH.

$$K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}; K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

- i. Рассчитайте pH раствора, образовавшегося в сосуде после сжигания аммиака.

Фамилия:

Код участника:

pH = _____

Фамилия:

Код участника:

- ii. В растворе, образовавшемся после титрования, присутствуют ионы NH_4^+ и SO_4^{2-} . Для каждого из этих ионов запишите уравнения реакций, протекание которых влияет на pH раствора. Рассчитайте константы равновесия этих реакций.

- iii. Отметьте в соответствующем квадратике галочкой правильное утверждение относительно pH раствора в точке эквивалентности.

☐ pH > 7,0

☐ pH = 7,0

☐ pH < 7,0

Задача 3

8.0 баллов

a	b	c		d	Очки	Баллы
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8.0

При 0 К полная энергия двухатомной молекулы АВ описывается выражением:

$$E = E_0 + E_{\text{колеб}}$$

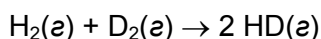
где E_0 – электронная энергия основного состояния, $E_{\text{колеб}}$ – колебательная энергия.

Колебательные уровни энергии описываются выражением:

$$E_{\text{колеб}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(AB) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

где h – постоянная Планка, v – колебательное квантовое число, k – силовая постоянная, μ – приведенная масса молекулы. При 0 К можно принять, что v равно 0, а E_0 и k не зависят от изотопного состава молекулы.

- а. Рассчитайте изменение энтальпии, ΔH , в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для приведенной ниже реакции при 0 К.



Для молекулы H_2 силовая постоянная k равна $575,11 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, молярные массы изотопов H и D равны $1,0078$ и $2,0141 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Для упрощения вычислений вам даны соотношения: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1,1546 \cdot \varepsilon_{\text{HD}}$ и $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0,8167 \cdot \varepsilon_{\text{HD}}$.

Фамилия:

Код участника:

- b.** Рассчитайте частоту инфракрасного излучения (в с^{-1}), которое может поглотить молекула HD. (Если вы не смогли посчитать ϵ_{HD} в пункте (a), используйте для расчетов значение $8,000 \cdot 10^{-20}$ Дж).

Фамилия:

Код участника:

с. Электронные уровни энергии атома Н описываются выражением:

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{где } R_H = 13,5984 \text{ эВ}, \quad 1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

- і. Общая энергия молекулы H_2 в основном состоянии равна $-31,675$ эВ в той же системе отсчета, что и для атомов водорода. Рассчитайте энергию диссоциации (в эВ) молекулы водорода из основного состояния на атомы водорода, находящиеся в основном состоянии.

Фамилия:

Код участника:

- ii. Молекула H_2 в основном состоянии поглощает фотон с длиной волны 77,0 нм и диссоциирует на атомы. Определите все возможные комбинации электронных состояний образовавшихся атомов H. Для каждой комбинации рассчитайте суммарную кинетическую энергию (в эВ) образовавшихся атомов H.

Фамилия:

Код участника:

- d. Рассчитайте сродство к электрону (в эВ) молекулярного иона H_2^+ , если его энергия диссоциации равна 2,650 эВ. (Если вы не смогли рассчитать энергию диссоциации H_2 , в пункте (с), используйте для нее значение 4,500 эВ.)

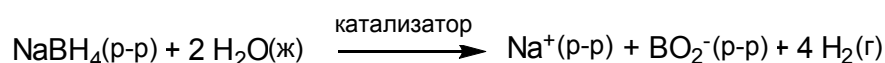
Сродство к электрону = _____ эВ

Задача 4

9.0 баллов

a	b	c	d	e	f	g	Очки	Баллы
4	3	6	3	4	6	4	30	9.0

Хранение водорода – одна из основных проблем водородной энергетики. В качестве одного из перспективных материалов для хранения водорода рассматривают борогидрид натрия NaBH_4 – нетоксичное устойчивое вещество. Водород выделяется при гидролизе борогидрида натрия. При обычных условиях гидролиз протекает медленно; для ускорения реакции требуется катализатор.



Коллоидные нанокластеры рутения(0) – очень активные катализаторы этого гидролиза; даже при комнатной температуре они приводят к полному выделению H_2 из борогидрида натрия. Изучение кинетики реакции показало, что каталитический гидролиз NaBH_4 – реакция первого порядка по катализатору и нулевого порядка по реагенту. Скорость выделения водорода в

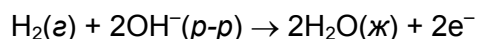
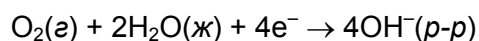
расчете на моль катализатора составляет $92 \frac{\text{моль } \text{H}_2}{(\text{моль } \text{Ru}) \cdot \text{мин}}$ при 25°C .

- а. Рассчитайте массу (в мг) рутениевого катализатора, который надо добавить к 0,100 л раствора с концентрацией $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaBH_4 , чтобы скорость выделения водорода составила $0,100 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 25°C и 1,0 атм. Такая скорость необходима для использования водорода в портативном топливном элементе.

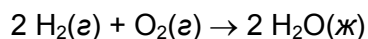
- b. Определите время (в мин), в течение которого система будет производить водород с такой скоростью, как в пункте (a).

- c. Энергия активации каталитического гидролиза борогидрида натрия $E_a = 42,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Массу катализатора уменьшили вдвое по сравнению с пунктом (a). Рассчитайте температуру, необходимую для достижения такой же скорости выделения водорода, как та, что наблюдалась в пункте (a) при 25°C .

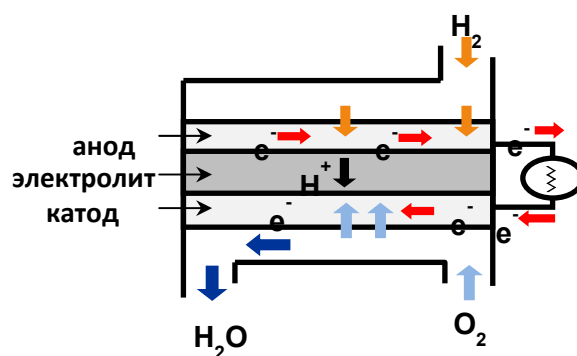
- d. Топливный элемент состоит из трех частей: анод, электролит и катод. Водород используется в качестве топлива, кислород – окислителя. На электродах протекают две полуреакции:



Суммарное уравнение реакции:



Водород для топливного элемента получают гидролизом борогидрида натрия.



Фамилия:

Код участника:

Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции, протекающей на катоде, если стандартный потенциал анодной полуреакции равен $-0,83$ В, а $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -237 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

- е. Рассчитайте объем воздуха, измеренный при 25°C и $1,0$ атм, который необходим для получения постоянной силы тока $2,5$ А в течение $3,0$ ч в этом топливном элементе. Считайте, что воздух содержит 20% O_2 по объему.

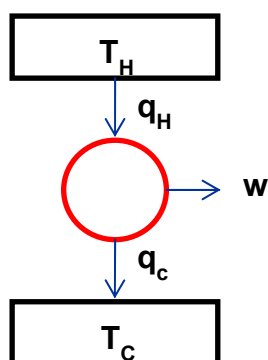
- ф. Коэффициент полезного действия (КПД) топливного элемента равен отношению производимой работы к теплоте реакции, протекающей в элементе:

$$\text{КПД}_{\text{топл. эл.}} = \frac{\text{работа}}{\text{теплота}}$$

Рассчитайте КПД топливного элемента при 25°C и стандартном давлении, используя приведенные ниже данные.

	$S^\circ \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{г})$	130,7
$\text{O}_2(\text{г})$	205,2
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	70,0

- г. Второй закон термодинамики утверждает, что невозможно превратить в работу (w) всю теплоту (q_H), передаваемую от нагревателя (имеющего температуру T_H) рабочему телу. Часть теплоты (q_C), обязательно будет передана холодильнику, имеющему температуру T_C . Поэтому тепловая машина с КПД 100 % термодинамически невозможна. Максимально возможный КПД достигается в том случае, когда тепловая машина работает обратимо, как в цикле Карно.



Для обратимо работающей тепловой машины, включающей два резервуара – нагреватель и холодильник, выполняются следующие соотношения:

$$q_H = w + q_C,$$

и

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

Какой должна быть температура нагревателя T_H в тепловой машине, работающей на основе цикла Карно, чтобы ее КПД был равен КПД топливного элемента, рассчитанному в пункте (f), если температура холодильника T_C равна 40 °С? (Если вы не смогли рассчитать КПД в пункте (f), примите для него значение 0,80).

Задача 5

7.0 баллов

a		b	c	d	e	f	g	Очки	Баллы
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7.0
5	3								

Соединения, содержащие в молекуле большое число атомов азота, представляют интерес в качестве высокоэнергетических материалов. Они термодинамически неустойчивы. При разложении таких веществ выделяется огромное количество энергии. К числу таких веществ относятся соединения, содержащие катион N_5^+ и циклический анион N_5^- .

- а. (i) Изобразите структуры Льюиса для трех энергетически наиболее предпочтительных резонансных форм катиона N_5^+ . Укажите неподеленные электронные пары и формальные заряды на атомах. Изобразите геометрию катиона N_5^+ .

N_5^+

Структуры Льюиса

Геометрия иона

(ii) Изобразите структуры Льюиса пяти энергетически наиболее предпочтительных резонансных форм циклического аниона N_5^- . Укажите неподеленные электронные пары и формальные заряды на атомах. Изобразите геометрию циклического аниона N_5^- .

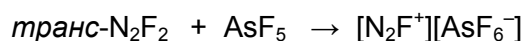
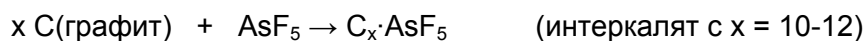
Циклический анион N_5^-

Структуры Льюиса

Геометрия частицы

b. При взаимодействии $[N_2F^+][AsF_6^-]$ с HN_3 при $-78^\circ C$ в жидком HF образуются белые кристаллы вещества $[N_5^+][AsF_6^-]$, имеющего ионное строение. Запишите уравнение химической реакции синтеза этого вещества.

Получение реагента $[N_2F^+][AsF_6^-]$ требует взаимодействия N_2F_2 с сильной кислотой Льюиса AsF_5 , описываемого следующими уравнениями:

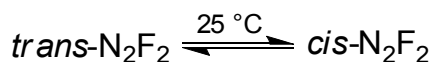


В ходе синтеза N_2F_2 образуется *транс*-изомер, который термодинамически менее устойчив по сравнению с *цис*- N_2F_2 . Процесс превращения *транс*- N_2F_2 в *цис*- N_2F_2 имеет высокую энергию активации (251 кДж/моль), поэтому равновесие в отсутствие подходящего катализатора не успевает установиться.

Фамилия:

Код участника:

Если оставить *транс*-N₂F₂ в закрытом сосуде, содержащем каталитическое количество SbF₅, при комнатной температуре на 6 дней, то установится равновесие



Стандартные энтальпии образования при 25 °С *транс*-N₂F₂ и *цис*-N₂F₂ равны 67,31 и 62,03 кДж/моль, соответственно, а их стандартные энтропии при 25 °С равны 262,10 и 266,50 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, соответственно.

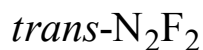
с. Рассчитайте отношение концентрации *цис*-N₂F₂ к концентрации *транс*-N₂F₂ в равновесной смеси при 25 °С.

$\frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = \underline{\hspace{2cm}}$ при 25 °С.

d. Изобразите структуры Льюиса иона N₂F⁺, *транс*-N₂F₂ и *цис*-N₂F₂, объясняющие геометрию этих частиц. Укажите все неподеленные электронные пары и формальные заряды на атомах. Для N₂F⁺, *транс*-N₂F₂ и *цис*-N₂F₂ укажите гибридизацию всех атомов азота.

Фамилия:

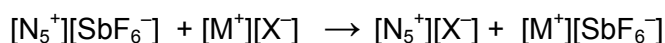
Код участника:



Твердый $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ малоустойчив при комнатной температуре и реагирует с водой со взрывом. В этой реакции образуются пентафторид мышьяка, фтороводород, молекулярные азот и кислород.

е. Запишите уравнение реакции $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ с водой.

Превращение $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ в другие соли, содержащие катион N_5^+ , может быть осуществлено по следующей реакции обмена:



где $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$; X^- = объемный анион, SnF_6^{2-} или $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$.

Поскольку $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ малорастворим в безводном HF, а $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ малорастворим в жидком SO_2 , упомянутые два растворителя широко используются для реакций обмена, проводимых при -78°C и -64°C , соответственно.

ф. Запишите уравнения реакций обмена, по которым можно получить $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ и $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ в растворе, исходя из $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ и $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$, соответственно. Над стрелкой укажите необходимый растворитель.

Фамилия:

Код участника:

При контролируемом разложении $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ (25-30 °C) образуются $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ и N_5F . Соль $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$, представляющая собой белое твердое вещество, более устойчива по сравнению с $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ (до 50 – 60 °C). Спектры ^{119}Sn -ЯМР указывают, что на самом деле в растворе анион SnF_5^- существует в виде димерных и тетрамерных полианионов. В обоих полианионах координационное число атома Sn равно 6 и присутствуют мостиковые атомы фтора.

г. Изобразите строение димерного и тетрамерного анионов.

Задача 6

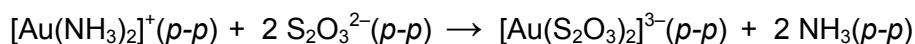
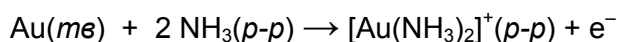
7.0 баллов

a	b	c	d	e	f	g	Очки	Баллы
5	3	4	2	5	3	1	23	7.0

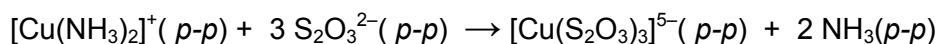
Использование «цианидного процесса» извлечения золота вызывает серьезную обеспокоенность в связи с использованием высокотоксичного NaCN. Извлечение золота тиосульфатом рассматривается в качестве альтернативы, поскольку основной реагент этого процесса, тиосульфат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, достаточно безопасен. Используемый для извлечения золота раствор содержит $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 и растворенный O_2 . Для присутствия в растворе молекул аммиака pH должен превышать 8,5.

Предложенный механизм растворения подразумевает образование на поверхности золота локальных гальванических микроэлементов, работающих по схеме:

На аноде:



На катоде:



- а.** Запишите суммарное уравнение реакции, протекающей в данном гальваническом элементе.

Фамилия:

Код участника:

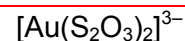
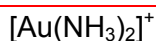
- b.** В присутствии аммиака O_2 окисляет $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ обратно до $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Запишите уравнение данной окислительно-восстановительной реакции, протекающей в щелочном растворе.

- c.** В процессе извлечения комплексные ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ выступают в качестве катализатора, ускоряя растворение золота. Запишите суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции растворения золота, катализируемой ионами $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Фамилия:

Код участника:

- d. Изобразите геометрию комплексных ионов $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, обязательно указав донорные атомы.



Геометрия комплексного иона

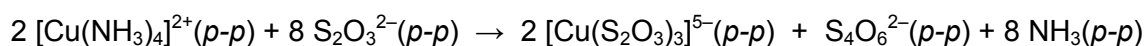
- e. Константы устойчивости (K_f) комплексов $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ равны $1,00 \cdot 10^{26}$ и $1,00 \cdot 10^{28}$ соответственно.

В травильном растворе равновесные концентрации частиц равны: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,100 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0,100 \text{ M}$; общая аналитическая концентрация частиц, содержащих Au(I) равна $5,50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Рассчитайте, какой процент золота(I) находится в этом растворе в форме тиосульфатного комплекса.

доля Au(I), находящегося в виде комплекса $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = \underline{\hspace{2cm}} \%$

- f. Если концентрация растворенного O_2 недостаточно высока и $\text{pH} > 10$, то ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ восстанавливают $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ до $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, сами окисляясь до тетратионат-ионов $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



Фамилия:

Код участника:

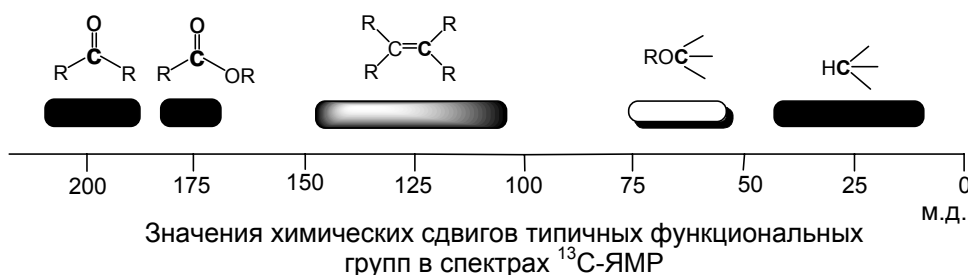
В щелочном водном растворе тетратионат диспропорционирует, образуя тритионат $S_3O_6^{2-}$ и тиосульфат. Запишите уравнение этой реакции.

г. При слишком высокой концентрации кислород O_2 окисляет $S_2O_3^{2-}$ с образованием тритионат- и сульфат-ионов. Запишите уравнение этой реакции.

Задача 7

8.5 баллов

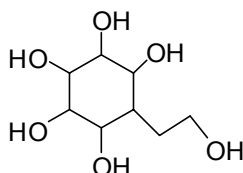
A	S	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Очки	Баллы
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5



Синтез карбосахара

Углеводы являются важным компонентом живых организмов. Эти соединения представлены как малыми мономерными молекулами, так и большими полимерами. Соединения, в структуре которых вместо кислорода в цикле присутствует метиленовая группа, называются **псевдосахарами** или **карбосахарами**. Поскольку карбосахара устойчивы к гидролизу, они находят применение в качестве ингибиторов ферментов класса гликозидаз.

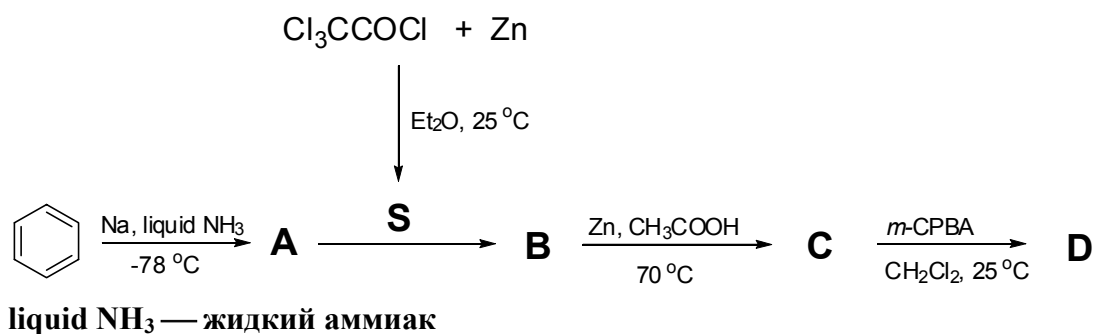
Ниже описан синтез двух изомерных карбосахаров, имеющих скелет **1**.



1

Синтез **1** начинается с восстановления бензола натрием в жидком аммиаке с образованием **A**. В спектре ^{13}C -ЯМР **A** присутствуют два сигнала с химсдвигами 124,0 и 26,0 м.д.

Хлорангидрид трихлоруксусной кислоты в присутствии Zn превращается в высокореакционноспособное соединение **S**. Один эквивалент **S** вступает в реакцию [2+2] циклоприсоединения с **A** с образованием смеси оптических изомеров продукта **B**. Реакция **B** с Zn в кислой среде дает **C**. Соединение **C** содержит только углерод, водород и кислород. В спектре ^{13}C -ЯМР соединения **C** представлены три сигнала sp^2 -гибридизованного углерода – 210,0; 126,5 и 125,3 м.д.



В реакции **C** с одним эквивалентом *мета*-хлорнадбензойной кислоты (*m*-CPBA) в дихлорметане в качестве основного продукта образуется **D**. В спектре ¹³C-ЯМР соединения **D** также представлены три сигнала *sp*²-гибридизованного углерода при 177,0; 125,8 и 124,0 м.д.

Изобразите структуры соединений **A**, **B**, **C**, **D** и **S**.

A	S	B
C		D

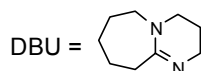
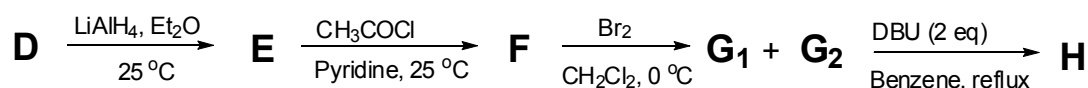
Восстановление **D** при помощи LiAlH₄ дает соединение **E**, которое реагирует с избытком хлорангидрида уксусной кислоты в пиридине с образованием **F**. Изобразите структуры **E** и **F** (по одному энантиомеру), используя для указания стереохимии клиновидные закрашенные и штриховые обозначения. Подпишите конфигурацию (*R* или *S*) у каждого асимметрического атома углерода в **E**.

Соединение **F** (используйте нарисованный вами энантиомер) реагирует с бромом с образованием стереоизомеров **G**₁ и **G**₂. Изобразите структуры **G**₁ и **G**₂, используя для указания стереохимии клиновидные закрашенные и штриховые обозначения.

Смесь **G**₁ и **G**₂ реагирует с двумя эквивалентами 1,8-диазабикло [5.4.0]ундек-7-ена (DBU), являющимся сильным основанием, с образованием **H**. Изобразите структуру **H**, используя для указания стереохимии клиновидные закрашенные и штриховые обозначения.

Фамилия:

Код участника:



eq – эквивалент, pyridine – пиридин, benzene – бензол, reflux – кипячение с обратным холодильником.

E	F
G₁ и G₂	H

В результате реакции **H** с синглетным кислородом (образуется непосредственно в реакционной смеси) образуется **I**. Хотя теоретически возможны два изомера, из-за стерических затруднений и электростатического отталкивания образуется только один изомер **I**.

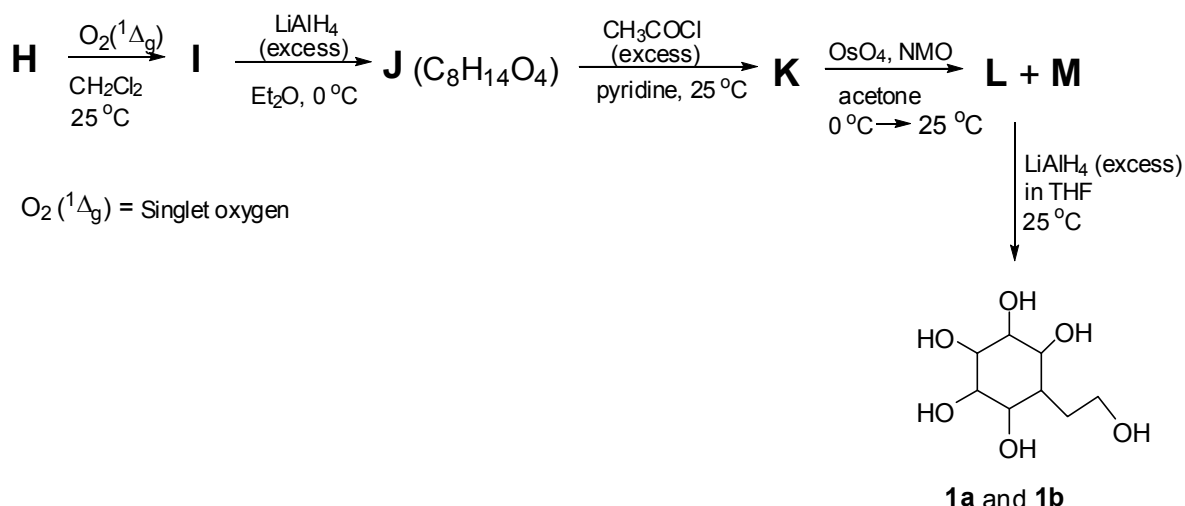
Реакция **I** с избытком LiAlH_4 приводит к образованию **J**. В спектре ^{13}C -ЯМР соединения **J** наблюдается 8 сигналов, два из которых относятся к sp^2 -области.

Реакция **J** с избытком хлорангидрида уксусной кислоты в присутствии пиридина приводит к **K**. Последующая реакция **K** с OsO_4 в присутствии N-оксида-N-метилморфолина (NMO) приводит к образованию стереоизомеров **L** и **M**.

В результате восстановления каждого из соединений **L** и **M** избытком LiAlH_4 образуются стереоизомеры **1a** и **1b**, соответственно.

Фамилия:

Код участника:



Excess – избыток, **THF** – тетрагидрофуран, **acetone** – ацетон.

Изобразите структуры **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** и **1b**, используя для указания стереохимии клиновидные закрашенные и штриховые обозначения.

I	J
K	L и M

Фамилия:

Код участника:

1a и 1b

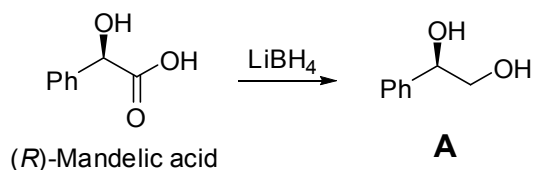
Задача 8

6.5 баллов

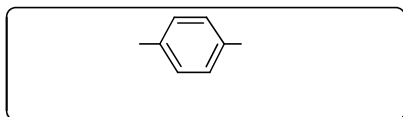
В	С	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Очки	Баллы
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6.5

В 2001 году Барри Шарплес выдвинул концепцию химии по щелчку («Click chemistry»). Она описывает ряд реакций, с помощью которых возможен быстрый и простой синтез молекул, исходя из доступных исходных веществ в мягких условиях с количественным выходом. Этот подход недавно был применен на ключевой стадии синтеза бициклических соединений.

Миндальная кислота – доступное природное соединение, которое широко используется в синтезах как источник хиральности. Восстановление (*R*)-миндальной кислоты ((*R*)-mandelic acid) LiBH₄ приводит к **A**.



Реакция **A** с 1 эквивалентом *пара*-толилсульфохлорида (*p*-toluenesulfonyl chloride) дает **B**. Нагревание **B** в пиридине приводит к **C**. Во время этих превращений абсолютные конфигурации соединений **B** и **C** сохраняются.



Приведите структуры **B** и **C** с указанием правильной стереохимии.

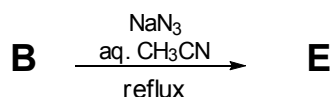
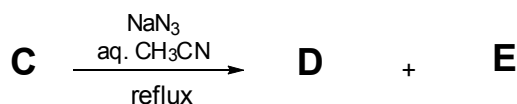
Здесь и далее для указания стереохимии с помощью клиновидных закрашенных и штриховых обозначений.

Фамилия:

Код участника:

В	С
----------	----------

Реакция **С** с азидом натрия в водном ацетонитриле дает смесь энантиочистых региоизомеров **Д** и **Е** в соотношении 3:1. С другой стороны, реакция вещества **В** с азидом натрия в аналогичных условиях приводит к **Е** в качестве единственного продукта реакции.

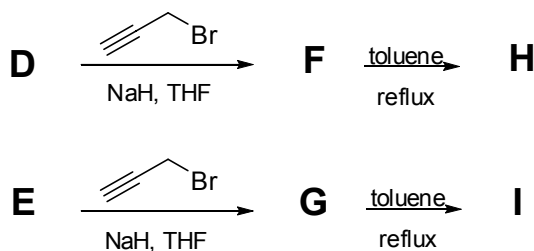


aq. — водный, reflux — кипячение с обратным холодильником

Приведите структуры **Д** и **Е** с указанием правильной стереохимии.

Д	Е
----------	----------

Часть I: Соединения **Д** и **Е** отдельно ввели в реакцию с 3-бромопропином-1 в присутствии NaH с образованием **Ф** и **Г**, соответственно. Раздельное нагревание **Ф** и **Г** в толуоле дает бициклические продукты **Н** и **И**, соответственно.



toluene — толуол, THF — тетрагидрофуран, reflux — кипячение с обратным холодильником

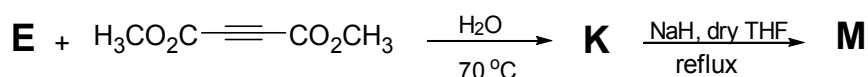
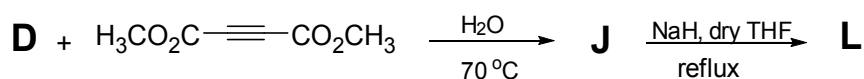
Фамилия:

Код участника:

Приведите структуры **F**, **G**, **H** и **I** с указанием правильной стереохимии.

F	G
H	I

Часть II: Реакции каждого из соединений **D** и **E** с диметилацетилендикарбоксилатом в воде при 70 °C приводят к образованию оптически активных моноциклических региоизомеров **J** и **K**, соответственно. При последующей обработке NaH **J** и **K** дают конечные бициклические продукты **L** и **M**, соответственно, имеющие одинаковую брутто-формулу C₁₃H₁₁N₃O₄.



dry THF — безводный тетрагидрофуран.

Приведите структуры **J**, **K**, **L** и **M** с указанием правильной стереохимии.

J	K
L	M