

Фамилия:

Шифр:

2011 Ankara, TURKEY



**43-я Международная
олимпиада школьников по
химии**

Теоретический тур

**14 июля 2011
Анкара, Турция**

Инструкции

- Впишите свою фамилию и шифр на каждой странице.
- Теоретический тур состоит из 8 задач, изложенных на 30 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.
- 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.

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:	$G = H - TS$
Постоянная Планка:	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$	$-nFE^\circ_{\text{cell}}$
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 К	Уравнение Аррениуса:	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$
1 Н = 1 кг м с ⁻²	1 эВ = 1,602 · 10 ⁻¹⁹ Дж	$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$	при 25 °С

1 атм = 760 Торр = 1,01325 · 10⁵ Па

Интегральное кинетическое уравнение реакции нулевого порядка:

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

Интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка:

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

Периодическая таблица элементов

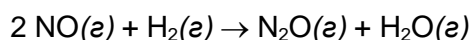
1																	18																												
1 H 1.008																	2 He 4.003																												
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18																												
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 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)																																									
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.05</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np 237.05</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		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)
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)																																

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 NO и NO₂ загрязняют атмосферу. Оксид азота (II) образуется во время грозы и при работе 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. Рассчитайте константу скорости.

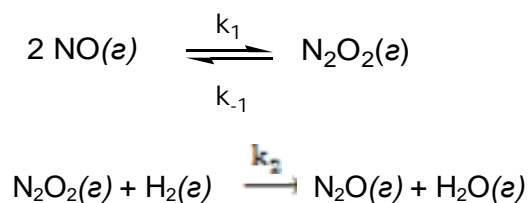
Фамилия:

Шифр:

- b. Рассчитайте начальную скорость расщепления NO по приведенному выше уравнению при начальном давлении NO $2,00 \cdot 10^2$ Торр, начальном давлении H_2 $1,00 \cdot 10^2$ Торр и температуре $820 \text{ }^\circ\text{C}$. (Если Вы не смогли рассчитать константу скорости, возьмите значение $2 \cdot 10^{-7}$ нужных единиц.)

- c. Рассчитайте время, за которое парциальное давление H_2 уменьшится в 2 раза при начальном давлении NO $8,00 \cdot 10^2$ Торр, начальном давлении H_2 1,00 Торр и температуре $820 \text{ }^\circ\text{C}$. (Если Вы не смогли рассчитать константу скорости, возьмите значение $2 \cdot 10^{-7}$ нужных единиц.)

- d. Для данной реакции предложен механизм:



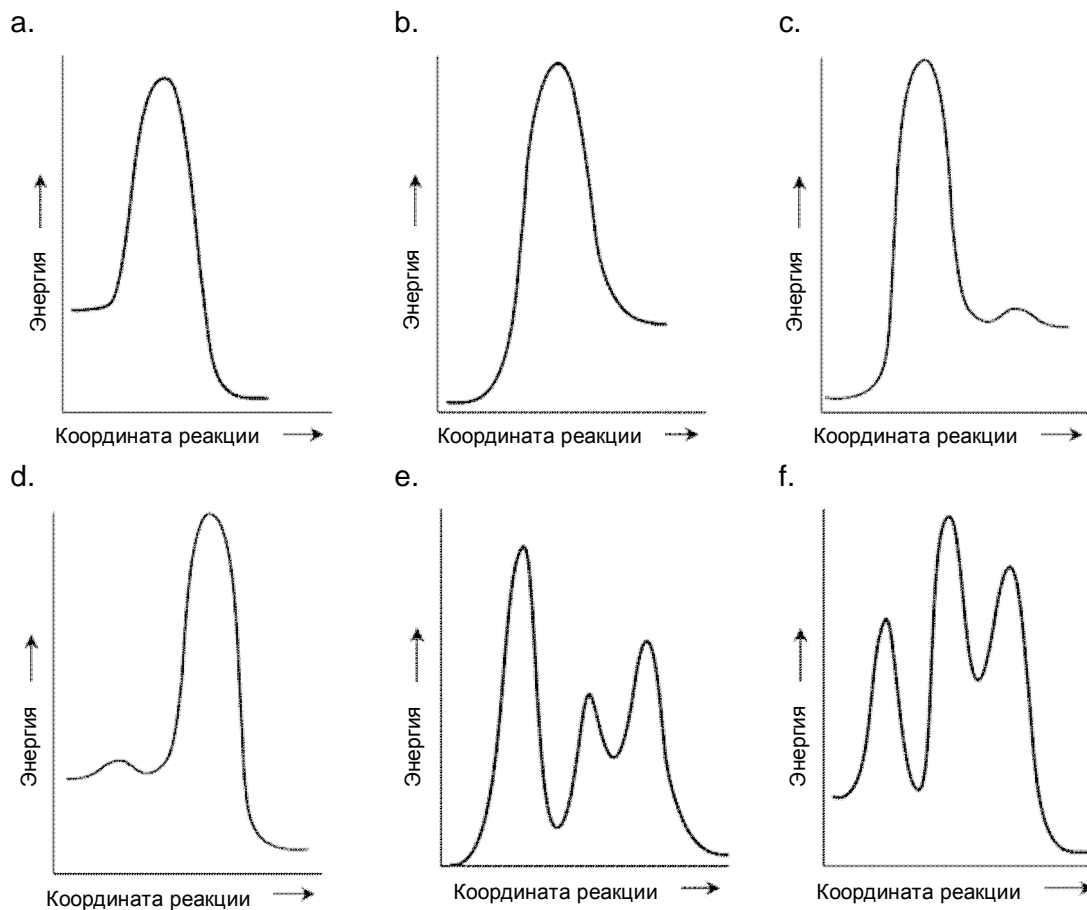
- i. Используя квазистационарное приближение, выведите кинетическое уравнение для скорости образования N_2O в соответствии с предложенным механизмом.

- ii. При каких условиях полученное Вами кинетическое уравнение согласуется с экспериментальным уравнением из пункта (a)? Выберите правильный ответ.

- 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 экспериментальную константу скорости реакции k через k_1 , k_{-1} и k_2 .

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



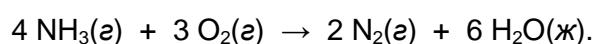
a) b) c) d) e) f)

Задача 2**7.0 баллов**

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

Безводный аммиак рассматривают как один из видов альтернативного топлива.

Газообразный аммиак сожгли в кислороде в сосуде при постоянном объеме. Уравнение реакции имеет вид:



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 результате сжигания аммиака, если $\Delta_{\text{обр}}H^\circ(\text{NH}_3(\text{г})) = -46,11 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{обр}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Расчеты:

Выделилось тепла = _____ кДж

Фамилия:

Шифр:

- б. Непрореагировавший аммиак растворился в воде, которая образовалась в результате сгорания. Для определения количества аммиака из реакционного сосуда взяли образец раствора объемом 10,00 мл и добавили его к 15,0 мл 0,0100 М раствора H_2SO_4 . Полученный раствор оттитровали щелочью, при этом израсходовали 10,64 мл 0,0200 М раствора NaOH .

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

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

Расчеты:

pH = _____

Фамилия:

Шифр:

- ii. В растворе, образовавшемся после титрования, присутствуют ионы NH_4^+ и SO_4^{2-} . Для каждого из этих ионов запишите уравнение реакции, демонстрирующей, как присутствие данного иона влияет на pH водного раствора. Рассчитайте константы равновесия этих реакций.

- iii. Выберите 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:

$$E = E_0 + E_{\text{колеб}}$$

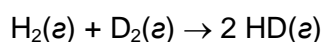
где E_0 – электронная энергия основного состояния, $E_{\text{колеб}}$ – колебательная энергия.

Колебательные уровни энергии описываются выражением:

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

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

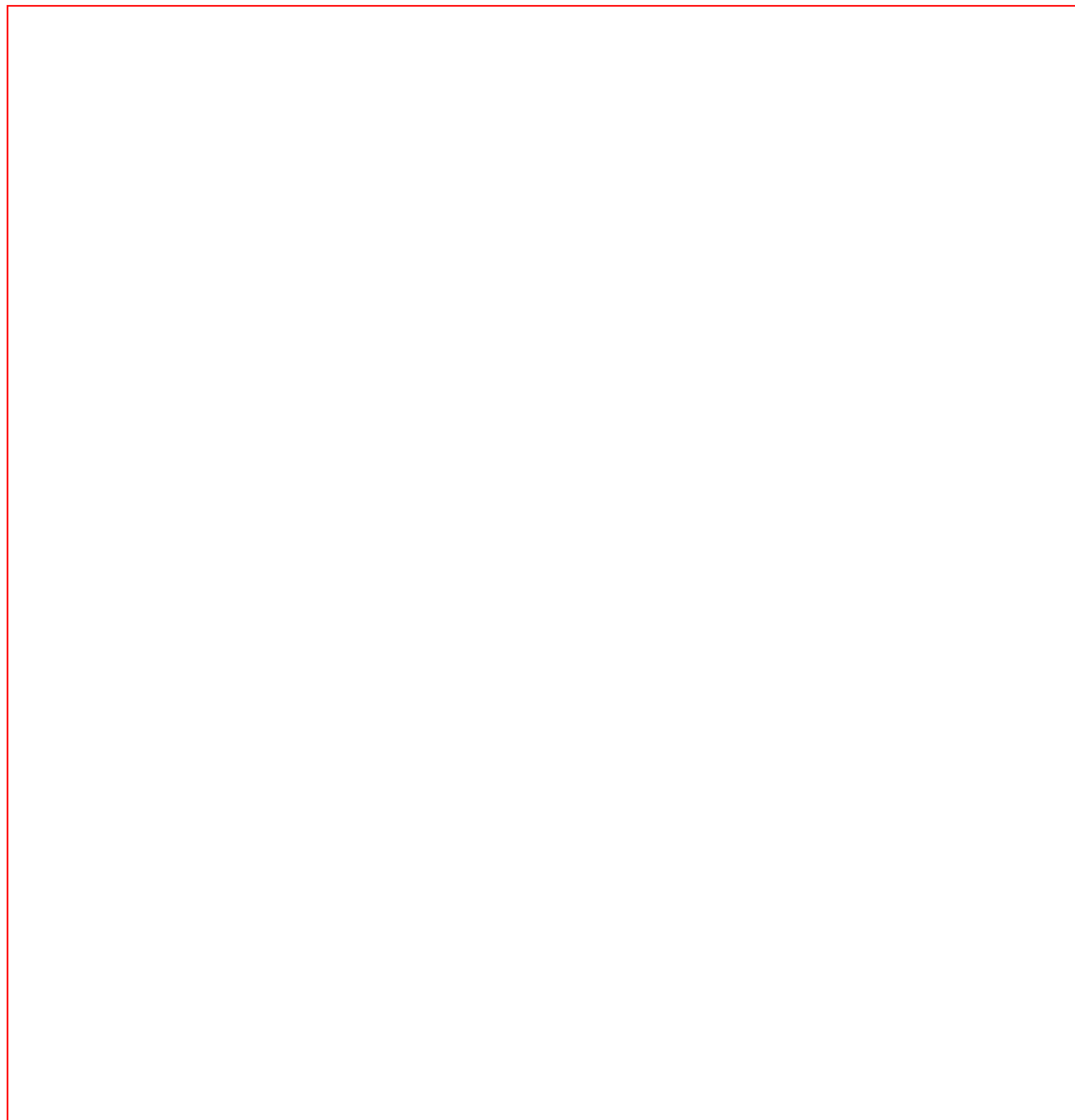
- а. Рассчитайте изменение энтальпии, ΔH , в $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$ для приведенной ниже реакции при 0 К.



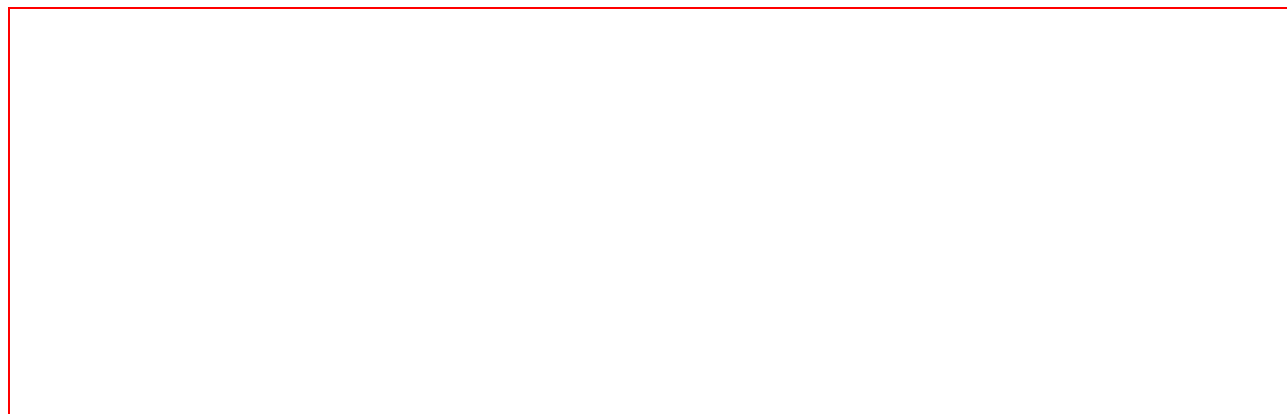
Для молекулы H_2 силовая постоянная k равна $575,11 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$, молярные массы изотопов Н и D равны $1,0078$ и $2,0141 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно. Для упрощения вычислений вам даны соотношения: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ and $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$.

Фамилия:

Шифр:



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



с. Электронные уровни энергии атома Н описываются выражением:

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

$R_H = 13,5984$ эВ, $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж.

- i. Общая энергия молекулы H_2 в основном состоянии равна $-31,675$ эВ относительно того же нулевого значения энергии, что и для атомов водорода. Рассчитайте энергию диссоциации (в эВ) молекулы H_2 из основного состояния на атомы водорода, находящиеся в основном состоянии.

- 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 Н. Для каждой комбинации рассчитайте суммарную кинетическую энергию (в эВ) образовавшихся атомов Н.

Фамилия:

Шифр:

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

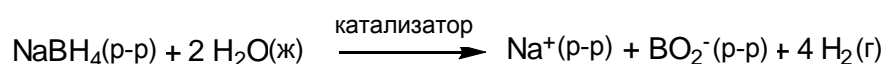
Сродство к электрону = _____ эВ

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:



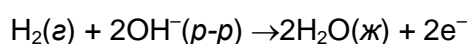
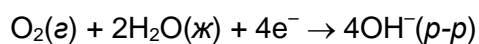
При обычных условиях реакция протекает медленно, для ее ускорения требуется катализатор. Коллоидные нанокластеры рутения(0) – очень активные катализаторы этой реакции; даже при комнатной температуре они приводят к полному выделению H_2 из борогидрида натрия. Кинетический эксперимент показал, что каталитический гидролиз NaBH_4 – реакция первого порядка по катализатору и нулевого порядка по реагенту. Скорость выделения водорода в расчете на моль катализатора составляет $92 \text{ (моль H}_2\text{)} \cdot \text{(моль Ru)}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- а.** Рассчитайте массу (в мг) рутениевого катализатора, который надо добавить к $0,100 \text{ л}$ 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 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1,0 \text{ атм}$. Такая скорость необходима для использования водорода в портативном топливном элементе.

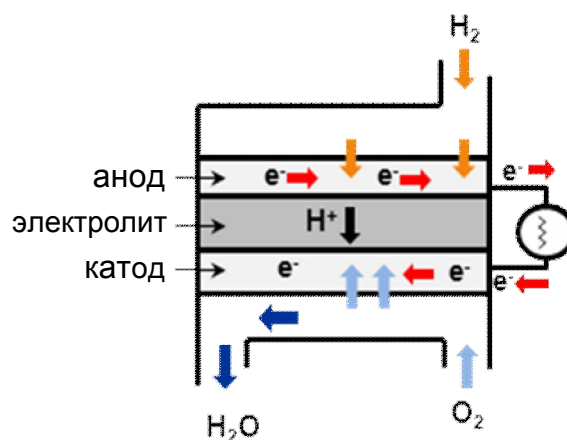
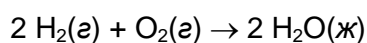
- b. Определите время (в мин), в течение которого система будет производить водород с такой скоростью.

- c. Энергия активации каталитического гидролиза борогидрида натрия $E_a = 42,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Массу катализатора уменьшили в 2 раза по сравнению с пунктом (a). Рассчитайте температуру, необходимую для достижения такой же скорости выделения водорода, как в пункте (a).

- 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:

Шифр:

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

е. Рассчитайте объем воздуха (при 25 °С и $1,0$ атм), который потребуется для поддержания силы тока $2,5$ А в течение $3,0$ ч в этом топливном элементе. Считайте, что воздух содержит 20 % O_2 по объему.

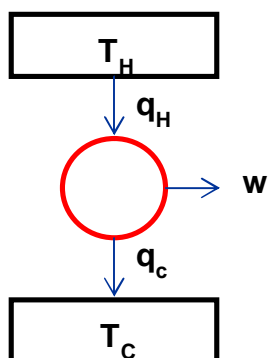
ф. Коэффициент полезного действия топливного элемента равен отношению производимой работы к теплоте реакции, протекающей в элементе:

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

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

	S° (Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$)
$\text{H}_2(\text{г})$	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 всю теплоту, q_H , передаваемую от нагревателя (имеющего температуру T_H) рабочему телу, в работу. Часть теплоты, q_C , обязательно будет передана холодильнику, имеющему температура 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:

$$q_H = w + q_C,$$

(w – работа)

и

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

В тепловой машине, работающей на основе цикла Карно, температура холодильника T_C равна $40\text{ }^\circ\text{C}$. Какой должна быть температура нагревателя, T_H , чтобы КПД тепловой машины был равен КПД топливного элемента, рассчитанному в п. (f)? (Если вы по причине скудоумия не смогли рассчитать кпд, 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, и при их разложении выделяется огромное количество энергии. Из частиц, содержащих только атомы азота, известны N_2 , N_3^- и N_5^+ , а также недавно полученный циклический анион N_5^- .

- a. (i) Изобразите структуры Льюиса для трех энергетически наиболее предпочтительных резонансных форм иона N_5^+ . Укажите неподеленные электронные пары и формальные заряды атомов. Изобразите геометрию иона 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 атомов. Изобразите геометрию циклического иона N_5^- .

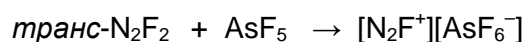
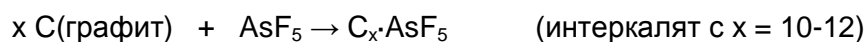
Циклический ион N_5^-

Структуры Льюиса

Геометрия частицы

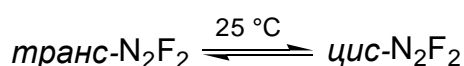
- b. При взаимодействии $[N_2F^+][AsF_6^-]$ с HN_3 при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ в жидком HF образуются белые кристаллы вещества $[N_5^+][AsF_6^-]$, имеющего ионное строение. Запишите уравнение этой реакции.

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 . Это происходит благодаря тому, что процесс превращения *транс*- N_2F_2 в *цис*- N_2F_2 имеет высокий барьер активации (251 кДж/моль), поэтому тепловое равновесие между изомерами в отсутствие катализатора не устанавливается.

Если оставить *транс*- N_2F_2 на 6 дней при комнатной температуре в закрытом сосуде, содержащем каталитические количества SbF_5 , то установится равновесие:



Фамилия:

Шифр:

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

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

[*цис*] / [*транс*] = _____ при 25 °С.

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

транс-N₂F₂

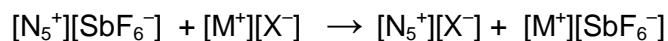
цис-N₂F₂

N₂F⁺

Твердый [N₅⁺][AsF₆⁻] малоустойчив при комнатной температуре и реагирует с водой со взрывом. В этой реакции образуются пentaфторид мышьяка, фтороводород, молекулярные азот и кислород.

е. Запишите уравнение реакции [N₅⁺][AsF₆⁻] с водой, расставьте коэффициенты.

Другие соли, содержащие катион N_5^+ , можно получить из $[N_5^+][SbF_6^-]$ по следующей реакции обмена:



где $M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$; $X^- =$ объемный анион SnF_6^{2-} или $B(CF_3)_4^-$.

Поскольку $[Cs^+][SbF_6^-]$ малорастворим в безводном HF, а $[K^+][SbF_6^-]$ малорастворим в жидком SO_2 , эти два растворителя используются для реакций обмена, проводимых при -78 °C и -64 °C, соответственно.

- f. Запишите уравнения реакций обмена, по которым можно получить $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ и $[N_5^+][B(CF_3)_4^-]$ в растворе, исходя из $[Cs^+]_2[SnF_6^{2-}]$ и $[K^+][B(CF_3)_4^-]$, соответственно. Расставьте коэффициенты. Над стрелкой укажите необходимый растворитель.

При контролируемом разложении $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ ($25-30$ °C) образуются $[N_5^+][SnF_5^-]$ и N_5F . Соль $[N_5^+][SnF_5^-]$, представляющая собой белое твердое вещество, более устойчива по сравнению с $[N_5^+][SbF_6^-]$ (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.

- g. Изобразите строение димерного и тетрамерного анионов.

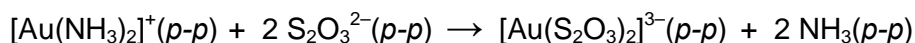
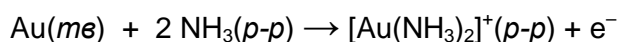
Задача 6**7.0 баллов**

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

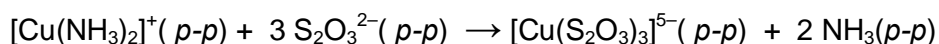
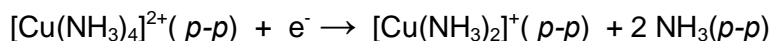
Извлечение золота тиосульфатом рассматривается в качестве альтернативы цианидному способу, поскольку основной реагент этого процесса, тиосульфат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, относительно безопасен. Используемый для извлечения золота раствор содержит $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 и растворенный O_2 . Свободный аммиак может существовать в растворе только при pH выше 8,5.

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

На аноде:



На катоде:



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

- 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 щелочной среде, расставьте коэффициенты.

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

- d. Изобразите геометрию комплексных ионов $[Au(NH_3)_2]^+$ и $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, обязательно указав донорные атомы.

	$[Au(NH_3)_2]^+$	$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$
Геометрия		

- e. Константы устойчивости ($K_{уст}$) комплексов $[Au(NH_3)_2]^+$ и $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ равны $1,00 \cdot 10^{26}$ и $1,00 \cdot 10^{28}$, соответственно.

В травильном растворе равновесные концентрации частиц равны: $[S_2O_3^{2-}] = 0,100$ M; $[NH_3] = 0,100$ M; общая аналитическая концентрация частиц, содержащих Au(I), равна $5,50 \cdot 10^{-5}$ M.

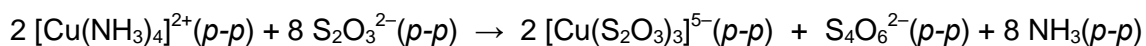
Рассчитайте долю золота(I) (в %), находящегося в форме тиосульфатного комплекса в этом растворе.

Фамилия:

Шифр:

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 тетрагидрат-ионов $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



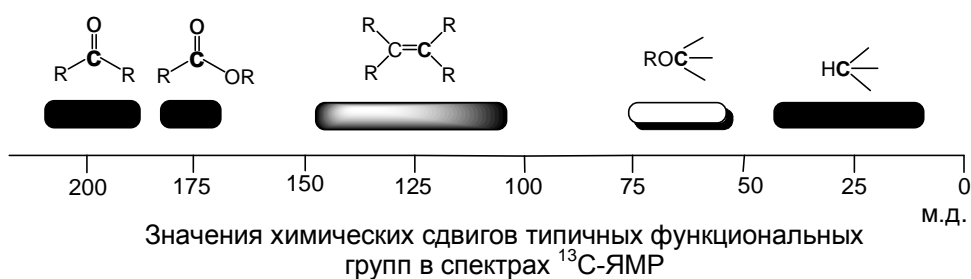
В щелочном водном растворе тетрагидрат диспропорционирует, образуя тритионат $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ и тиосульфат. Запишите уравнение этой реакции, расставьте коэффициенты.

- g. При слишком высокой концентрации O_2 он окисляет $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с образованием тритионат- и сульфат-ионов. Запишите уравнение этой реакции, расставьте коэффициенты.

Задача 7

8.5 баллов

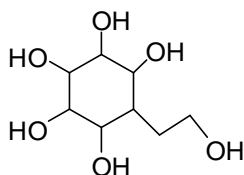
A	S	B	C	D	E	F	G ₁	G ₂	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Очки	Баллы
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5



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.

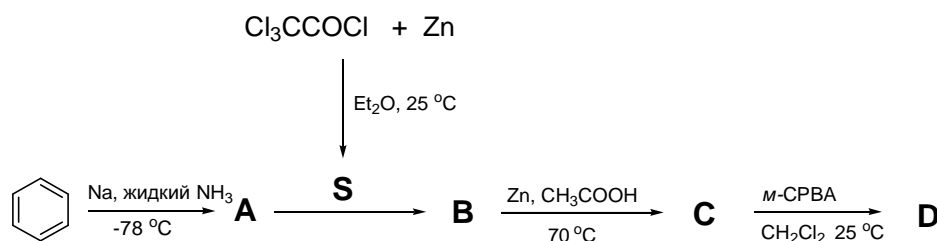
Ниже описан синтез двух изомерных карбосахаров, имеющих скелет **1**.



1

Синтез **1** начинается с восстановления бензола натрием в жидком аммиаке с образованием **A**. В спектре ¹³C-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 рацемической смеси оптических изомеров продукта **B**. Реакция **B** с Zn в уксусной кислоте дает **C**. Соединение **C** содержит только углерод, водород и кислород. В спектре ¹³C-ЯМР соединения **C** представлены три сигнала *sp*²-гибризованного углерода – 210,0; 126,5 и 125,3 м.д.



В реакции **C** с одним эквивалентом *мета*-хлорпербензойной кислоты (*m*-CPBA) в дихлорметане в качестве основного продукта образуется **D**. В спектре ^{13}C -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

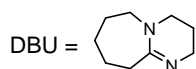
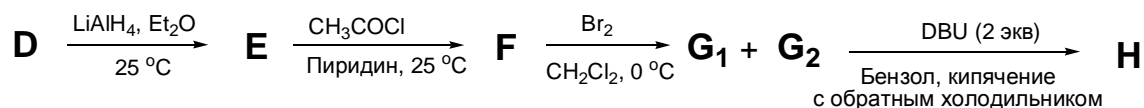
Восстановление **D** при помощи LiAlH_4 дает соединение **E**, которое реагирует с избытком хлорангидрида уксусной кислоты в пиридине с образованием **F**. Изобразите структуры **E** и **F** (по одному энантиомеру), используя для указания стереохимии клиновидные закрашенные и штриховые связи. Подпишите 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 связи.

Смесь **G**₁ и **G**₂ реагирует с двумя эквивалентами 1,8-диазабигцикло [5.4.0]ундец-7-ена (DBU), являющегося сильным аминным основанием, с образованием **H**. Изобразите структуру **H**, используя для указания стереохимии клиновидные закрашенные и штриховые связи.

Фамилия:

Шифр:



E	F
G₁ и G₂	H

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

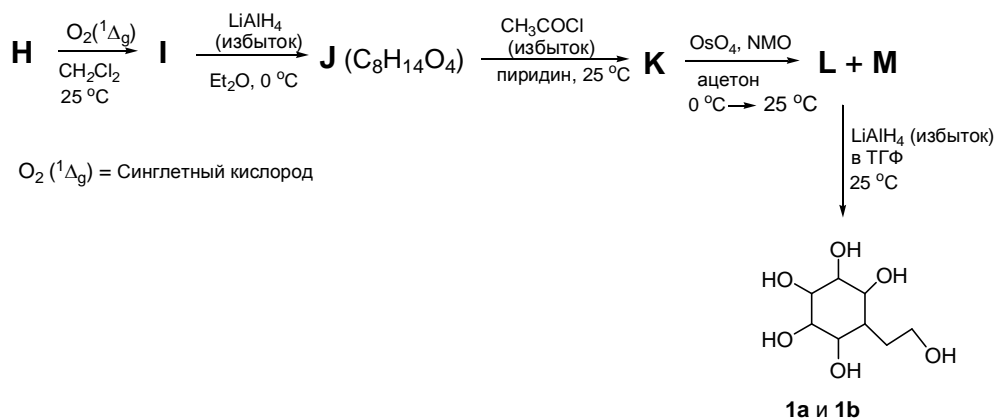
Реакция **I** с избытком LiAlH_4 приводит к образованию **J**. В спектре ^{13}C -ЯМР соединения **J** наблюдается 8 сигналов, два из которых относятся к sp^2 -области.

Реакция **J** с избытком хлорангидрида уксусной кислоты в присутствии пиридина приводит к **K**. Последующая реакция соединения **K** с OsO_4 в присутствии 4-оксида 4-метилморфолина (NMO) приводит к образованию стереоизомеров **L** и **M**.

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

Фамилия:

Шифр:



$\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ = Синглетный кислород

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

I	J
K	L и M
1a и 1b	

Задача 8

6.5 баллов

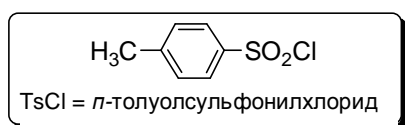
В	С	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Очки	Баллы
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6.5

В 2001 году Барри Шарплес выдвинул концепцию «клик-химии». 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 – природное соединение, которое широко используется в синтезах как источник хиральности. Восстановление (*R*)-миндальной кислоты с помощью LiBH_4 приводит к **A**.



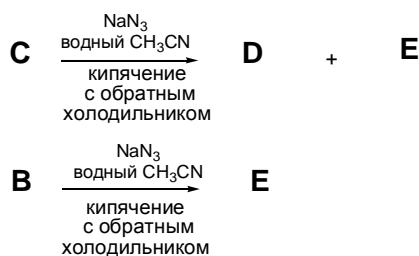
Реакция **A** с 1 эквивалентом *p*-толуолсульфонилхлорида дает **B**. Нагревание **B** в пиридине приводит к **C**. В ходе этих превращений абсолютные конфигурации соединений **B** и **C** сохраняются.



Приведите структуры **B** и **C** с указанием правильной стереохимии. Здесь и далее для указания стереохимии используйте клиновидные закрашенные и штриховые связи.

B	C
----------	----------

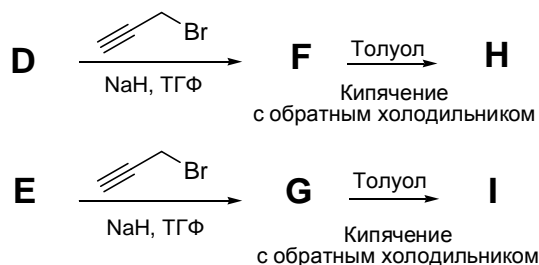
Реакция **C** с азидом натрия в водном ацетонитриле дает смесь энантиочистых региоизомеров **D** и **E** в соотношении 3:1. С другой стороны, реакция вещества **B** с азидом натрия в аналогичных условиях приводит к единственному продукту реакции **E**.



Приведите структуры **D** и **E** с указанием правильной стереохимии.

D	E
----------	----------

Часть I: Соединения **D** и **E** отдельно ввели в реакцию с 3-бромпропином-1 в присутствии NaH с образованием **F** и **G**, соответственно. Раздельное нагревание **F** и **G** в толуоле дает бициклические продукты **H** и **I**, соответственно.



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

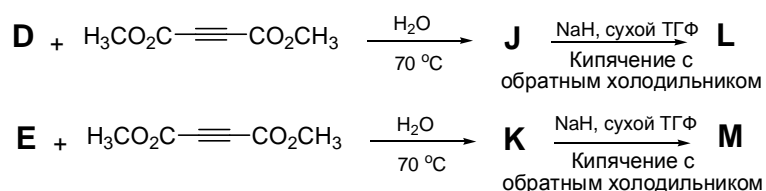
F	G
----------	----------

Фамилия:

Шифр:

Н	I
---	---

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



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

J	K
L	M