



48-я Международная
химическая олимпиада

Теоретический тур

28 июля 2016

Тбилиси, Грузия

Общие указания

- Начинайте работу только после подачи команды START. На решение всех задач вам отводится 5 часов.
- Используйте только выданные вам ручку и калькулятор.
- Задание теоретического тура содержит 27 страниц, а листы ответов — 33 страниц.
- **Проверьте**, чтобы ваш личный код был напечатан в правом верхнем углу каждого листа ответов.
- Ваши ответы должны приводиться только в соответствующих **местах (раках)** на листах ответов. Записи вне рамок на листах ответов оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов с заданиями в качестве черновиков.
- В случае, если от вас требуют, приведите расчёты в соответствующих **местах (рамках)** на листах ответов. Вы получите ноль баллов если дадите только конечный правильный ответ.
- Если вам нужно в туалет, поднимите руку.
- После выполнения заданий теоретического тура поместите листы ответов в выданный вам **конверт**. Не заклеивайте его.
- Текст заданий вы можете унести с собой.
- Вы обязаны немедленно прекратить работу после подачи команды STOP. Задержка в выполнении этого требования может привести к аннулированию результатов вашей работы.
- Не покидайте своего места до тех пор, пока не получите на это разрешение ассистента.
- Вы можете попросить официальную версию заданий на английском языке только для уточнения некоторых вопросов в тексте.

Задача 1

5 баллов

Трифторид азота – устойчивое вещество, которое впервые было получено электролизом расплава смеси фторида аммония и фтороводорода.

1.1. На каком электроде образуется трифторид азота? **Напишите** уравнение полуреакции образования NF_3 с коэффициентами.

Интересно, что родственные соединения – фторамин (NH_2F) и дифторамин (NHF_2) – очень неустойчивы; разложение каждого из них может происходить даже со взрывом. Это довольно опасно, так как они образуются при описанном выше электролизе в качестве побочных продуктов.

1.2. Какое из веществ NF_3 , NHF_2 или NH_2F теоретически должно иметь самую низкую температуру кипения?

Длины связи N–F в этих молекулах равны 136, 140 и 142 пм. Различие в длинах связи легко объяснимо с точки зрения простой электростатической модели, учитывающей частичные заряды на атомах.

1.3. Установите соответствие между длинами связи N–F (136, 140, 142 пм) и указанными выше молекулами.

При пропускании газообразного NHF_2 через раствор KF в HF образуется бинарное соединение азота и фтора, которое получается в виде смеси двух геометрических изомеров.

1.4. Запишите уравнение реакции с коэффициентами образования бинарного соединения азота и фтора.

Ион тетрафтораммония (NF_4^+) и его соли можно получить взаимодействием NF_3 с фтором в присутствии некоторого реагента.

1.5. Предложите подходящий реагент для образования NF_4^+ и **напишите** уравнение реакции с коэффициентами.

Ион NF_4^+ образует устойчивые соли с рядом анионов. Эти соли очень чувствительны к влаге, поскольку NF_4^+ гидролизуетсся с образованием NF_3 и O_2 . Интересно, что трифторид азота всегда образуется количественно, тогда как количество кислорода обычно меньше теоретического из-за побочных реакций.

-
- 1.6. **Запишите** уравнение реакции гидролиза NF_4^+ и уравняйте его. **Запишите** уравнение возможной побочной реакции, которая приводит к уменьшению мольного соотношения $\text{O}_2:\text{NF}_3$ по сравнению с теоретически ожидаемым и уравняйте его.

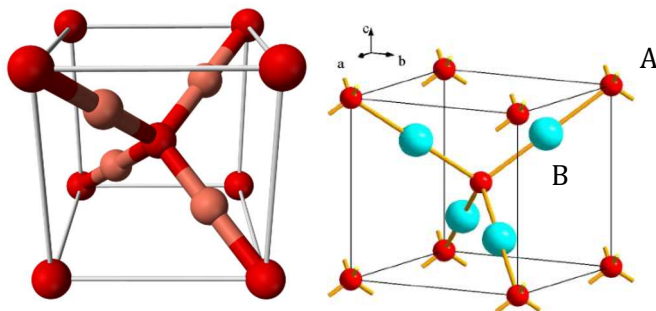
Изучалась возможность использования солей тетрафтораммония в качестве потенциальных ракетных топлив, поскольку они разлагаются при нагревании с выделением NF_3 и F_2 . Одна из этих солей содержит 65.6% фтора по массе, причем при разложении все атомы фтора переходят в NF_3 и F_2 , которые образуются в соотношении 1 : 2.5.

- 1.7. **Определите** формулу соли.

Задача 2

8 баллов

Одним из первых материалов, который был использован в твердотельной электронике, был красный оксид меди(I). В настоящее время к нему снова возник интерес как нетоксичному и дешевому компоненту солнечных элементов.



На представленных выше рисунках изображена кубическая элементарная ячейка кристаллического Cu_2O . Постоянная решетки равна 427.0 пм.

- 2.1.1. **Укажите** букву, которой обозначен атом меди (А или В). В таблице **крестиком укажите**, какой тип решетки (примитивная кубическая, объёмно-центрированная кубическая, гранецентрированная кубическая, алмаза) образуют атомы А и какой тип решетки образуют атомы В. **Чему** равно координационное число атомов А и атомов В?
- 2.1.2. **Рассчитайте** минимальное расстояние O-O, Cu-O и Cu-Cu в этой структуре.
- 2.1.3. **Рассчитайте** плотность чистого оксида меди(I).

Одним из часто встречающихся дефектов в этих кристаллах является отсутствие атомов меди в некоторых узлах решетки при наличии в соответствующих узлах всех атомов кислорода. При исследовании одного из таких кристаллов было установлено, что 0.2 % всех имеющихся в кристалле атомов меди имеют степень окисления +2.

- 2.2. Для исследованного образца **рассчитайте**, какая **доля** (в %) узлов решетки, в которых должны располагаться атомы меди, не содержит их. Рассчитайте величину x в эмпирической формуле Cu_{2-x}O исследованного кристалла.

Оксид меди(I) не растворим в воде. Он стабилен в сухом воздухе, но во влажном воздухе он вступает в реакцию (реакция 1).

При растворении оксида меди(I) в разбавленной серной кислоте образуется голубой раствор и осадок, при этом не наблюдается выделения газа (реакция 2). Если вместо разбавленной использовать горячую концентрированную серную кислоту, то никакого осадка не образуется, но выделяется газ с характерным запахом (реакция 3). Такой же газ выделяется, если осадок, образующийся в реакции 2, растворять в горячей концентрированной серной кислоте.

2.3. Приведите уравнения реакций 1 – 3 с коэффициентами.

Одним из способов получения полупроводникового Cu_2O является нагревание меди на воздухе. При нагревании в атмосфере чистого кислорода принципиально могут протекать взаимопревращения трех веществ: $\text{Cu}(\text{тв})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв})$ и $\text{CuO}(\text{тв})$.

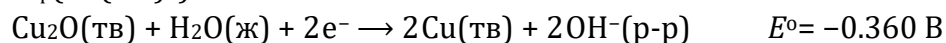
При расчетах считайте, что приведенные величины $\Delta_f H^\circ$ и S° соответствуют давлению 10^5 Па и не зависят от температуры:

	$\Delta_f H^\circ / \text{кДж моль}^{-1}$	$S^\circ / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{тв})$	0	65
$\text{O}_2(\text{г})$	0	244
$\text{CuO}(\text{тв})$	-156	103
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв})$	-170	180

2.4. Установите температурный интервал, если он существует, термодинамической устойчивости меди и ее оксидов в интервале 500 - 1500 К в атмосфере кислорода с давлением 10^5 Па.

Приведенные ниже данные соответствуют температуре 298 К. Используйте эту температуру при последующих расчетах:

$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-19}$$



Еще одним способом получения Cu_2O является анодное окисление меди. Электролиз щелочного раствора (содержащего NaOH) с медным анодом и платиновым катодом может приводить к образованию оксида меди(I) на аноде.

2.5. Запишите ионно-молекулярные уравнения полуреакций, протекающих на электродах при анодном получении Cu_2O в растворе NaOH с платиновым катодом и медным анодом.

Оксид меди(I) можно также получить электролитическим восстановлением ионов меди(II) в водном растворе.

2.6.1. Запишите ионно-молекулярное уравнение катодной полуреакции, в результате которой образуется Cu_2O и кислая среда.

Для проведения электролиза с платиновыми электродами возьмем раствор, содержащий 0.100 моль дм^{-3} ионов Cu^{2+} .

2.6.2. Рассчитайте максимальное значение величины рН исходного раствора, при котором Cu^{2+} с концентрацией 0.100 моль дм^{-3} не начинает выпадать из раствора.

Если при электролизе величина рН исходного раствора слишком низкая, то вместо оксида меди(I) преимущественно образуется металлическая медь.

2.6.3. Рассчитайте минимальное значение pH при котором образование на катоде Cu_2O в водном растворе, содержащем $0.100 \text{ моль дм}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ еще возможно.

Задача 3

9 баллов

Недостаток иода - довольно распространенная проблема в Грузии, потому что почва и вода бедны им. Дефицит иода может быть легко восполнен с помощью иодированной соли, поэтому методы определения иода в соли довольно актуальны. По санитарным нормам Грузии иодированная соль должна содержать 25-55 ppm иода (1 ppm = 1 мг атомов иода/кг соли).

Большая часть соли иодирована с помощью добавки иодата калия (KIO_3). Содержание иодата в образце соли может быть определено с помощью иодометрического титрования. В типовой методике 10.000 г иодированной соли растворяют в 100 см^3 1.0 моль/дм^3 водного раствора HCl , содержащего 1.0 г KI . Полученный раствор титруют 0.00235 моль/дм^3 водного раствора тиосульфата. Конечную точку титрования определяют с помощью крахмала. На титрование было потрачено 7.50 см^3 титранта.

- 3.1.1. **Запишите** ионно-молекулярное уравнение с коэффициентами иодата с избытком иодида в кислой среде.
- 3.1.2. **Запишите** ионно-молекулярное уравнение с коэффициентами реакции, протекающей при титровании тиосульфатом.
- 3.1.3. **Рассчитайте** содержание иода в образце в ppm.

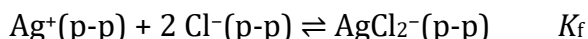
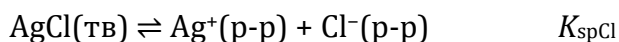
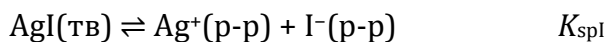
Менее распространенной иодирующей добавкой является иодид калия, содержание которого трудно определить с помощью иодометрического титрования.

Одним из возможных методов определения иодида в присутствии хлорид-ионов является потенциометрическое титрование. Однако, этот метод становится не очень точным в присутствии большого количества хлорид-ионов.

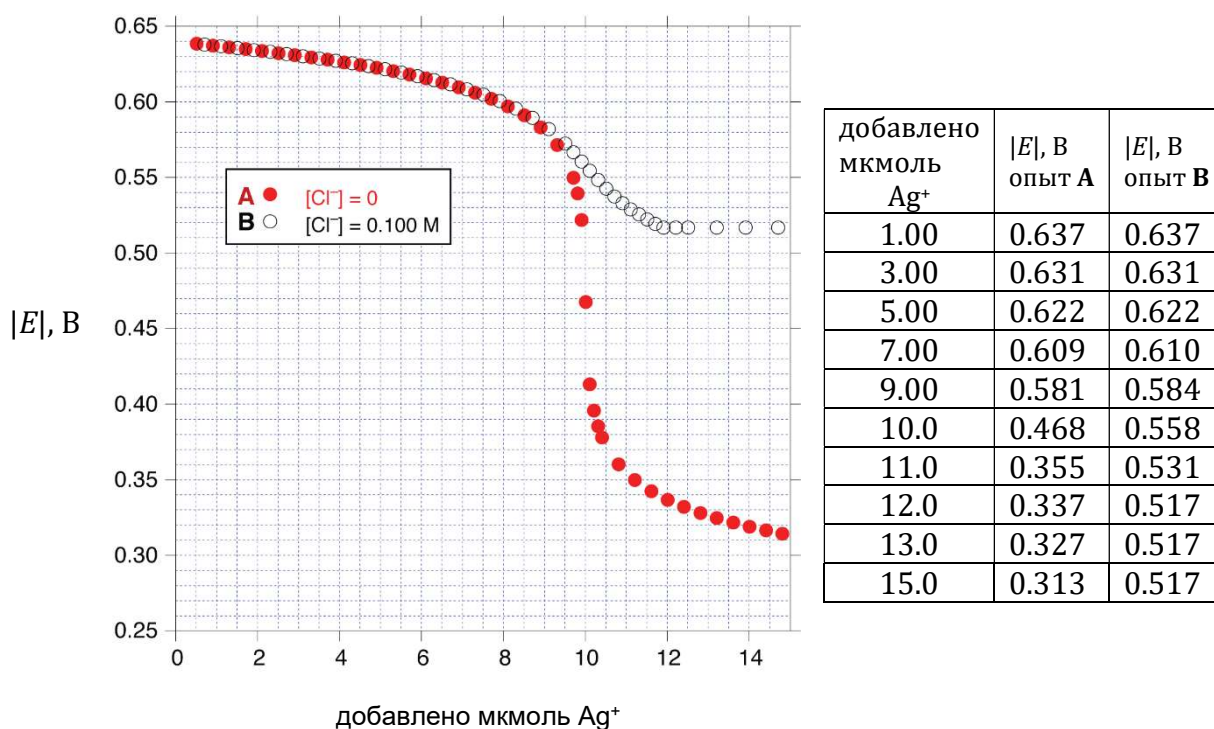
В этом методе серебряный электрод погружают в анализируемый раствор (который содержит иодид- и хлорид-ионы) и постепенно добавляют раствор, содержащий ионы серебра.

Потенциал этого электрода определяют относительно стандартного электрода, состоящего из серебряной проволоки, погруженной в 1.000 моль/дм^3 раствор $AgNO_3$. Измеренные разности потенциалов отрицательны, а в таблице приведены их абсолютные значения. Объем анализируемого раствора составляет 1.000 дм^3 (можете считать, что он не изменяется в ходе титрования), температура $T = 25.0^\circ C$.

На результаты титрования влияют три равновесия: растворение AgI(тв) [K_{spI}] и AgCl(тв) [K_{spCl}] и образование $\text{AgCl}_2^-(\text{p-p})$ [K_f]. (Иодид также образует комплекс с серебром, но его образованием можно пренебречь, т.к. концентрация иодида в растворе мала).



Ниже приведены результаты двух экспериментов – зависимости потенциала от количества молей добавленных ионов серебра. Эксперимент **A** (закрашенные кружочки) проводился с 1.000 дм^3 раствора, содержащего $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ иодид- и не содержащего хлорид-ионов. Эксперимент **B** (незакрашенные кружочки) проводился с 1.000 дм^3 раствора, содержащего $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ иодид- и $1.00 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$ хлорид-ионов.



3.2.1. Выберите подходящую точку из приведенных данных и **рассчитайте** на основании соответствующих данных произведение растворимости AgI (K_{spI}).

3.2.2. Выберите подходящую точку из приведенных данных и **рассчитайте** на основании соответствующих данных произведение растворимости AgCl (K_{spCl}).

3.2.3. Выберите подходящую точку из приведенных данных и **рассчитайте** на основании соответствующих данных константу K_f .

Возможно для этого вам понадобятся значения K_{spI} или K_{spCl} . Если вы не смогли их рассчитать в пп. **3.2.1** и **3.2.2**, используйте значения: $K_{spI} = 1.00 \cdot 10^{-15}$ и $K_{spCl} = 1.00 \cdot 10^{-9}$ без потери баллов.

Более практичный аналитический метод, который не чувствителен к присутствию хлорид-ионов, основан на реакции Санделла-Кольтгоффа. Это взаимодействие H_3AsO_3 с $Ce(IV)$ в кислой среде с образованием $Ce(III)$, которое катализируется иодид-ионом.

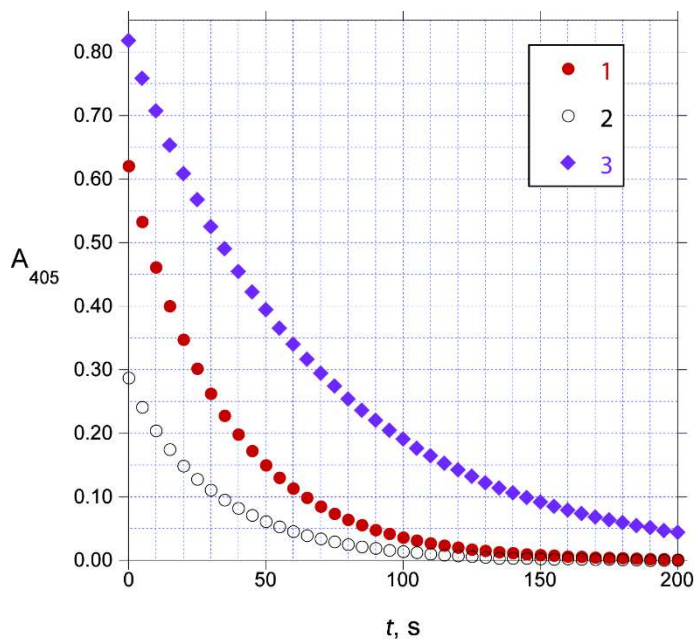
3.3.1. Запишите ионно-молекулярные уравнения с коэффициентами для следующих реакций взаимодействия (две последние реакции объясняют каталитические свойства иодида в первой реакции):

- церия(IV) с H_3AsO_3 в кислой среде;
- церия(IV) с соответствующей йодсодержащей частицей;
- H_3AsO_3 с соответствующей йодсодержащей частицей.

За протеканием реакции $Ce(IV)$ с H_3AsO_3 можно следить по поглощению света на длине волны 405 нм, т.к. $Ce(IV)$ – оранжевый и сильно поглощает при 405 нм, в то время как остальные вещества бесцветны и не поглощают в заметных количествах. Было проведено три эксперимента при $25.0^\circ C$ в растворах, содержащих 0.50 моль/дм³ H_2SO_4 и вещества в следующих начальных концентрациях:

№ опыта	$[H_3AsO_3]_0$, моль дм ⁻³	$[Ce(IV)]_0$, моль дм ⁻³	$[I^-]_0$, моль дм ⁻³
1	0.01250	0.00120	$1.43 \cdot 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \cdot 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \cdot 10^{-7}$

Экспериментатор запускал реакции, смешивая вещества в кювете. После небольшой (каждый раз разной) задержки он начинал отсчет времени, первая точка всегда была $t=0$ с. Полученные данные приведены ниже:



t, c	A_{405} опыт 1	A_{405} опыт 2	A_{405} опыт 3
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

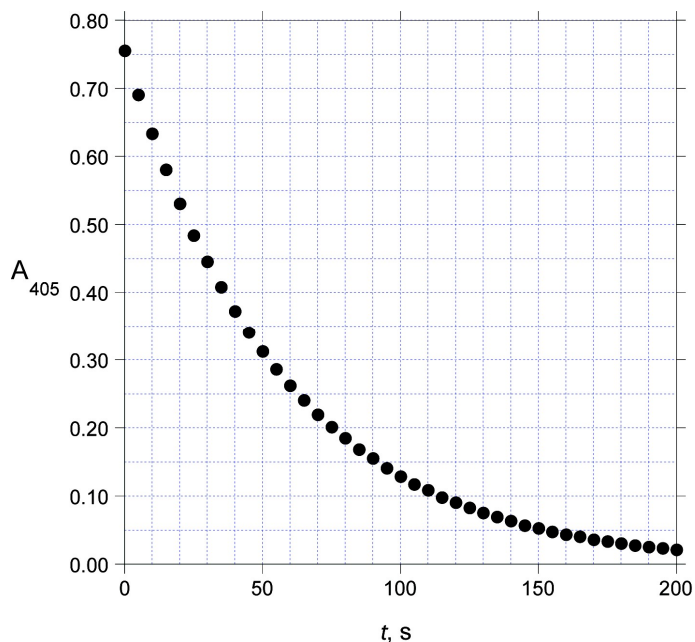
В этих условиях (0.5 моль/дм³ H₂SO₄, 25.0°C), кинетическое уравнение может быть записано следующим образом:

$$r = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

где m , n , и p – целые числа.

3.3.2. Определите целые значения m , n и p и рассчитайте значение k (не забудьте указать единицы измерения).

Навеску 1.000 г иодированной соли растворили в воде и получили 10.00 см³ раствора. Аликвоту этого раствора объемом 0.0500 см³ прилили к раствору, полученному смешением 1.000 см³ раствора 0.025 моль/дм³ H₃AsO₃ в 0.5 моль/дм³ H₂SO₄ и 0.800 см³ раствора 0.5 моль/дм³ H₂SO₄. К смеси добавили 0.200 см³ раствора 0.0120 моль/дм³ Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ в 0.5 моль/дм³ H₂SO₄ и начали измерения поглощения при длине волны 405 нм как функции времени при 25.0°C:



t, c	A ₄₀₅
0	0.756
20	0.531
40	0.373
60	0.262
80	0.185
100	0.129

3.3.3. **Рассчитайте** содержание иода в образце соли в ppm.

Задача 4

8 баллов

Кинетические исследования при водоподготовке

Промышленные отходы – одна из основных причин загрязнения воды. Для разработки методов борьбы с этим широко используют кинетические исследования. 1,4-диоксан ($C_4H_8O_2$), также называемый просто диоксаном, – широко используемый в промышленности растворитель и один из типичных загрязнителей. Он может быть окислен до безвредных продуктов такими окислителями как пероксодисульфат, озон и перекись водорода.

Ниже приведены данные о кинетике окисления диоксана пероксодисульфатом калия ($K_2S_2O_8$) в присутствии $AgNO_3$ как катализатора при $T = 303.15$ К. За ходом реакции следят измеряя концентрацию непрореагировавшего пероксодисульфата. Концентрация $AgNO_3$ была $1.00 \cdot 10^{-3}$ ммоль·дм⁻³.

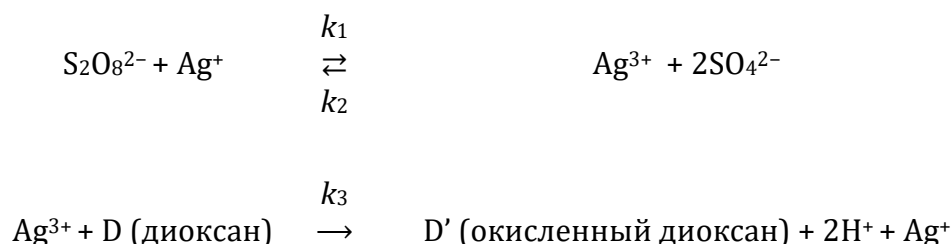
№ опыта	Диоксан, ммоль·дм ⁻³	$K_2S_2O_8$, ммоль·дм ⁻³	Начальная скорость, ммоль·дм ⁻³ ·мин ⁻¹
1	0.0100	2.50	$1.661 \cdot 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \cdot 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \cdot 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \cdot 10^{-2}$

Во многих странах предельно допустимой концентрацией диоксана в питьевой воде считается 0.35 мкг·дм⁻³.

В образце воды изначально содержится 40.00 мкг·дм⁻³ диоксана. Примем, что на окисление 1 моля диоксана требуется 1 моль пероксодисульфата. Концентрация $AgNO_3$, использованная в опыте, равна $1.00 \cdot 10^{-3}$ ммоль·дм⁻³.

4.1.1. Рассчитайте время в минутах, затрачиваемое на снижение концентрации диоксана до допустимого уровня при 303.15 К и начальной концентрации $K_2S_2O_8$, равной $5.0 \cdot 10^{-6}$ моль·дм⁻³. Примите, что в данном случае действует тот же кинетический закон, что и в условиях, упомянутых выше.

Для окисления диоксана пероксодисульфатом было предложено несколько механизмов. Мисра и Гош (1963) предложили следующий:



4.1.2. Используя квазистационарное приближение для Ag^{3+} , **выведите** кинетическое уравнение для скорости окисления диоксана.

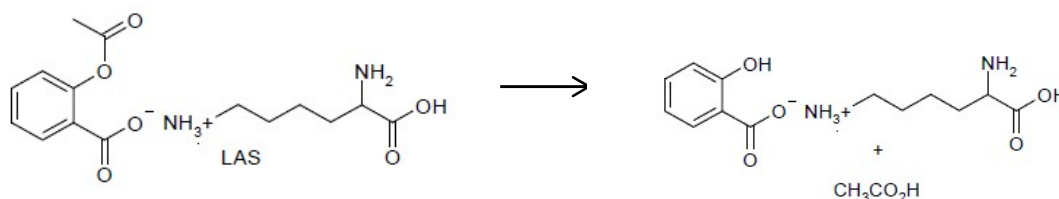
4.1.3. Выберите верное(-ые) утверждение(-ия):

- А) Кинетическое уравнение, полученное в 4.1.2, согласуется с экспериментальными данными из 4.1.1 при очень высоких концентрациях диоксана.
- В) Кинетическое уравнение, полученное в 4.1.2, согласуется с экспериментальными данными из 4.1.1 при очень низких концентрациях диоксана.
- С) Размерность эффективной константы скорости при очень высоких концентрациях диоксана – $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- Д) Размерность эффективной константы скорости при очень низких концентрациях диоксана – $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Деградация фармацевтических препаратов – кинетические закономерности

Кинетические исследования используются для определения времени хранения лекарств. На время хранения препаратов могут оказывать влияние сразу несколько реакций, скорости которых зависят от pH, температуры и влажности.

Лизина ацетилсалицилат (LAS) – болеутоляющее и противовоспалительное средство, продаваемое под названием Аспегик. При гидролизе LAS образует лизина салицилат и уксусная кислота.



Гидролиз LAS может проходить тремя путями: (а) кислотный гидролиз (b) без катализа (с) основной гидролиз.

Если обозначить концентрацию LAS в момент времени t как $[\text{LAS}]$, то суммарную скорость гидролиза можно записать как:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_0[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

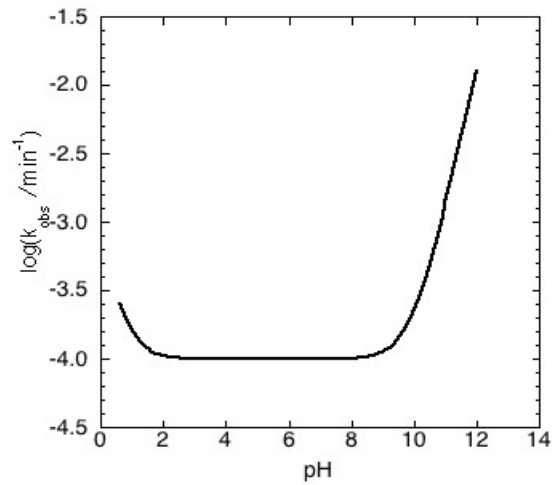
где k_{H} , k_0 и k_{OH} - константы скорости гидролиза соответственно с кислотным катализом, без катализа и с основным катализом. Суммарную скорость гидролиза можно переписать как:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1. Выразите k_{obs} через k_{H} , k_0 , k_{OH} и $[\text{H}^+]$.

Гидролиз LAS проводили при 298.15 K при разных значениях pH (от 0.50 до 13.0). В опытах использовали очень низкую начальную концентрацию LAS, чтобы pH не менялся в ходе реакции.

На графике приведена зависимость константы скорости гидролиза LAS от pH:



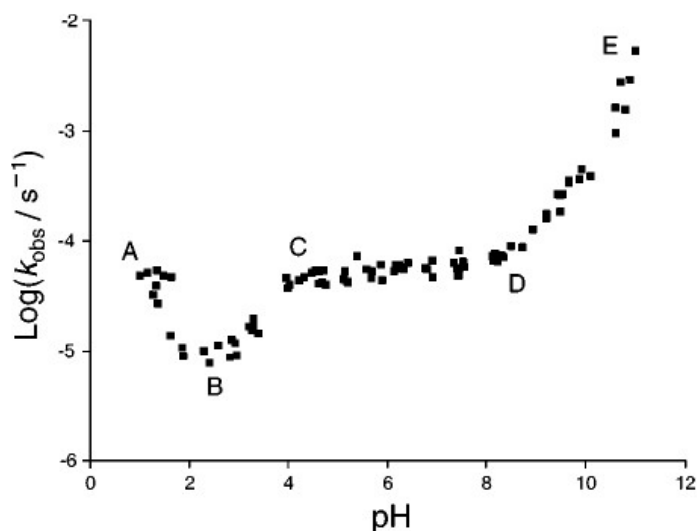
4.2.2. **Какое(-ие)** из нижеприведенных утверждений верно(-ы)?

- A) $k_{\text{obs}} \cong k_0$ при pH = 12
- B) $k_{\text{obs}} \cong k_0$ при pH = 5.0
- C) Скорость реакции увеличивается при изменении pH от 0.50 до 1.0.
- D) Скорость реакции увеличивается при изменении pH от 10 до 12.

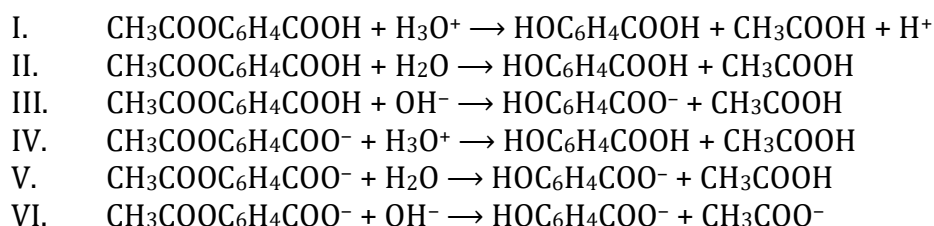
4.2.3. Используя график и нижеприведенные данные, **рассчитайте** k_{H} , k_0 и k_{OH} . Не забудьте указать размерность.

pH	1.300	5.300	12.180
log(k_{obs} /мин ⁻¹)	-3.886	-4.000	-1.726

Ацетилсалициловая кислота, также известная как аспирин, - жаропонижающий, болеутоляющий и противовоспалительный препарат. Как и в случае с LAS, гидролиз аспирина может происходить по-разному при разных значениях pH. Зависимость константы скорости реакции от pH при 333.15 К приведена на графике:



Ниже приведены реакции, по которым может происходить гидролиз аспирина. В зависимости от pH одна или несколько реакций из списка будут преобладать.



4.3.1. Используя вышеприведенный график для зависимости константы скорости от pH и уравнения реакций, **укажите верное(-ые) утверждение(-ия)**. (pK_a аспирина = 3.57 при 333.15 К)

- a) В области C-D реакция IV преобладает
- b) В области C-D реакция V преобладает
- c) В области D-E реакция VI преобладает
- d) В области A-B реакция II преобладает

Зависимость k_{obs} от pH для реакции гидролиза аспирина при **290.15 К** имеет минимум при определенном значении pH. При **290.15 К** для реакций I, II и III были найдены следующие значения констант скорости:

k_{H} (реакция I)	k_0 (реакция II)	k_{OH} (реакция III)
$1.99 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сутки}^{-1}$	$2.29 \cdot 10^{-4} \text{ сутки}^{-1}$	$3.18 \cdot 10^9 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сутки}^{-1}$

Ионное произведение воды при 290.15 К равно $1.0 \cdot 10^{-14}$.

4.3.2. Приняв, что протекают только реакции I, II и III, **рассчитайте** значение pH при минимальном значении k_{obs} .

Задача 5

8 баллов

5500 лет назад в древнем Египте был впервые получен синий краситель, известный под названием *египетский синий*. Спустя 2000 лет в древнем Китае широко использовался другой краситель, в настоящее время известный как *китайский синий*. Эти два красителя имеют схожие структуры, но различаются элементным составом.

Древний метод приготовления этих красителей можно легко воспроизвести в современной лаборатории.

При проведении расчетов считайте, что все вещества являются чистыми, а выходы составляют 100%.

Для приготовления *египетского синего* необходимо прокалить при 800-900 °С (в течение продолжительного времени) смесь, содержащую минерал **A** массой 10,0 г, SiO₂ массой 21,7 г и минерал **B** массой 9,05 г. При этом выделяется 16,7 дм³ смеси (объем измерен при 850 °С и 1,013×10⁵ Па), состоящей из двух газообразных продуктов. При этом получается 34,0 г красителя. Других продуктов не образуется. При охлаждении выделившейся газовой смеси до 0 °С один из её компонентов перешёл в конденсированное состояние, а объем газа уменьшился до 3,04 дм³, при этой температуре.

5.1.1. Рассчитайте массу газовой смеси, полученной при прокаливании смеси **A**, **B** и SiO₂.

5.1.2. Определите количественный состав (в молях) этой газовой смеси.

Если при тех же условиях прокалить смесь, содержащую минерал **A** массой 10,0 г и SiO₂ массой 21,7 г, но в отсутствие минерала **B**, то выделяется смесь газообразных продуктов объемом 8,34 дм³ (объем измерен при 850 °С и 1,013×10⁵ Па). Минерал **A** содержит только один металл.

5.1.3. Рассчитайте молярную массу и определите формулу минерала **B**. Подсказка: это твёрдое ионное соединение, которое не растворяется в воде и не содержит кристаллизационной воды.

Для приготовления *китайского синего* вместо минерала **B** используется минерал **C** массой 17,8 г (количества минерала **A** и SiO₂ те же, что и в случае *египетского синего*), но синтез проводится при более высокой температуре. Помимо красителя, образуются те же количества газообразных продуктов, что и в случае синтеза *египетского синего*.

5.1.4. Определите формулу минерала **C**.

5.1.5. Определите формулы *египетского синего* и *китайского синего*.

5.1.6. Определите формулу минерала **A**.

Элементный анализ некоторых образцов *китайского синего* показал наличие в них следов серы. Это навело на мысль, что в этих случаях для синтеза вместо минерала **C** использовался другой распространённый минерал.

5.2.1. Предложите формулу минерала, использованного вместо **C**.

5.2.2. Можно ли понизить температуру синтеза *китайского синего*, если использовать этот минерал вместо **C**?

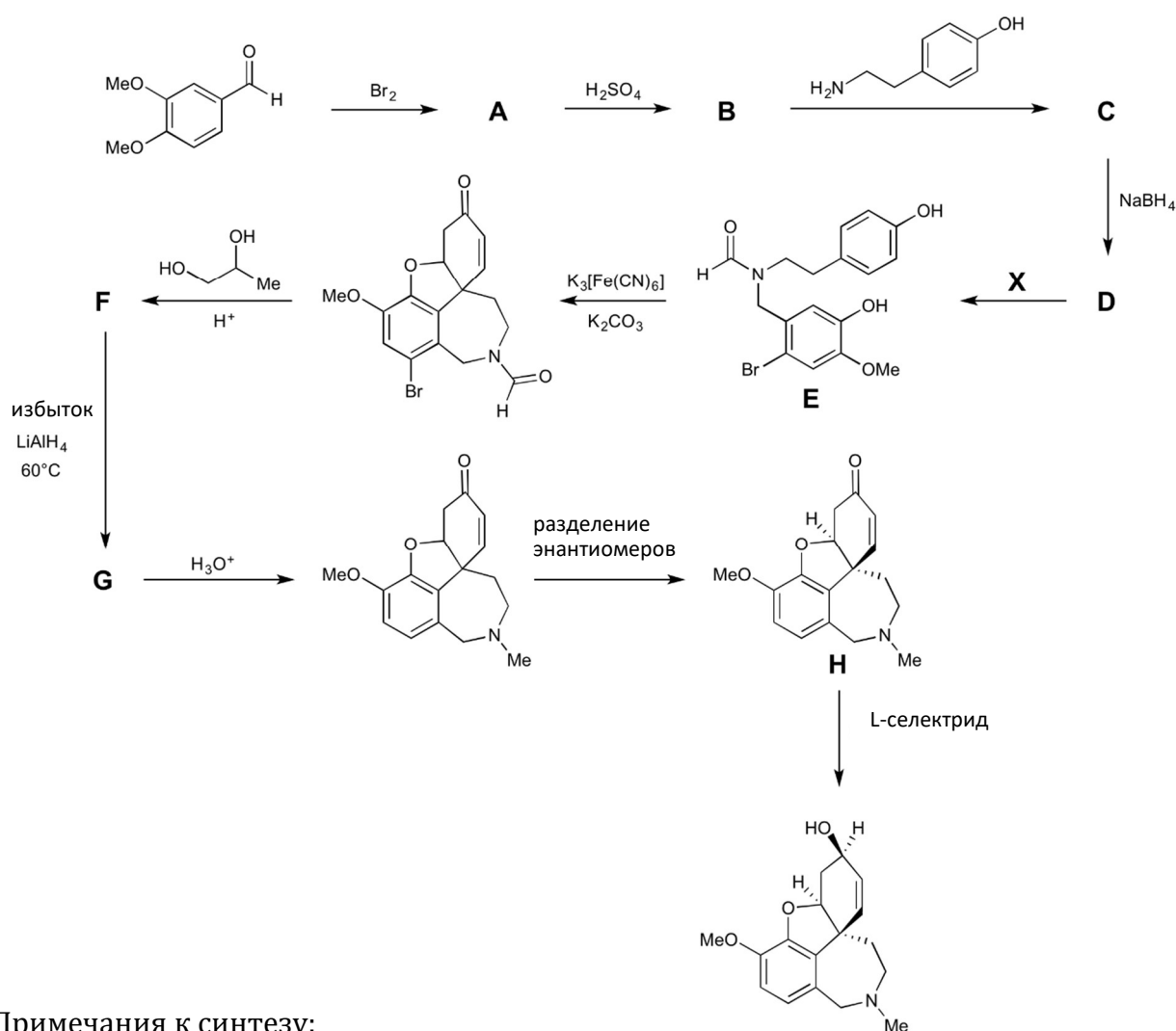
Если при синтезе *китайского синего* использовать меньшее количество SiO_2 , чем в процессе, описанном выше, то получается фиолетовый краситель *китайский фиолетовый*, который использовался, в частности, для окрашивания солдатов Терракотовой армии.

5.3. Приведите формулу бинарного соединения, которое образуется при синтезе *китайского фиолетового* в указанных выше условиях и вызывает изменение цвета образующегося красителя.

Задача 6

7 баллов

Хотя до сих пор не существует лечения от болезни Альцгеймера, некоторые лекарственные средства позволяют управлять этим нейродегенеративным заболеванием. Примером такого лекарства является галантамин **1**, относящийся к ингибиторам ацетилхолинэстеразы. Это соединение можно выделить из подснежника кавказского, произрастающего в Грузии, однако для терапии требуются большие количества галантамина, доступные лишь синтетически. Ниже приведена схема, по которой галантамин получают в промышленности.



Примечания к синтезу:

- Спектр ^1H ЯМР вещества **A** свидетельствует о наличии двух ароматических протонов в *para*-положении друг относительно друга.
- Вещество **C** неустойчиво в водной среде, поэтому его не выделяют, а немедленно вводят в реакцию с NaBH_4 , получая **D**.

6.1.1. **Запишите** структурные формулы соединений **A, B, C, D, F** и **G**. Ни одна из указанных реакций, кроме последней с L-селектридом, не является стереоселективной, поэтому стереохимию соединений в ответах указывать не нужно.

6.1.2. **Предложите** формулу реагента **X**, с помощью которого можно превратить соединение **D** в соединение **E**.

Удельное оптическое вращение продукта, полученного при разделении энантиомеров, составило $-400^{\circ}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}^{-1}$, тогда как удельное оптическое вращение чистого энантиомера составляет $-415^{\circ}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}^{-1}$ (измерения ведутся в одинаковых условиях). Все другие примеси считайте оптически неактивными.

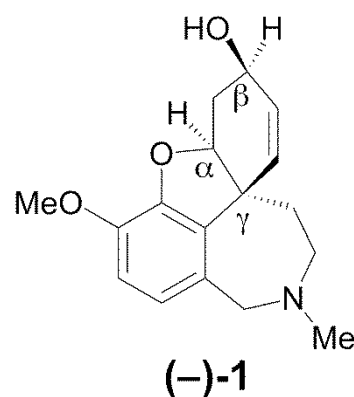
Одним из способов выражения оптической чистоты является величина энантиомерного избытка (*ee*). Она определяется как разница в процентных содержаниях энантиомеров в смеси. Например, для смеси 70 % *R*-энантиомера и 30 % *S*-энантиомера *ee* составляет 40 %.

6.2.1. **Каков** энантиомерный избыток в образце, полученном промышленным способом?

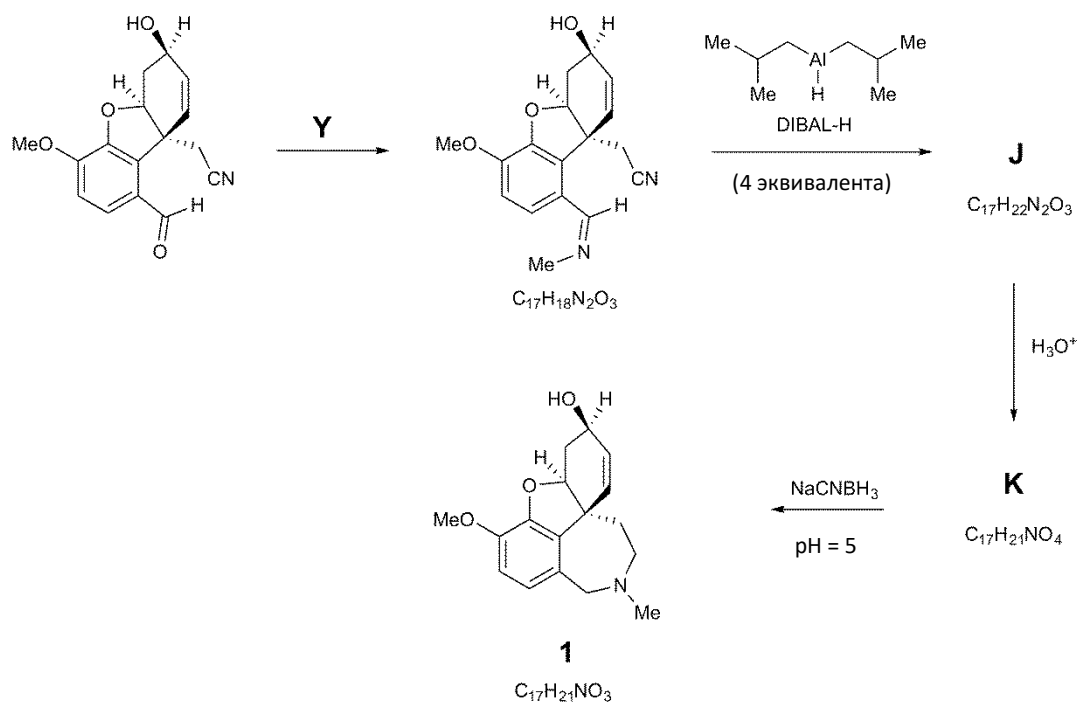
L-Селектрид представляет собой продажный реагент, под действием которого последняя стадия протекает стереоселективно.

6.2.2. **Определите** абсолютную конфигурацию обозначенных стереоцентров (α , β , γ) в соединении **(-)-1** по *R/S*-номенклатуре.

6.2.3. **Приведите** формулу реагента, который нестереоселективно осуществляет ту же самую реакцию, что и L-селектрид, превращая **H** в **1**.



Альтернативный подход к галантамину основан на том, что в ходе синтеза последним из всех формируется семичленный цикл.



6.3.1. **Приведите** формулу соединения **Y**, под действием которого протекает первое превращение в данной схеме.

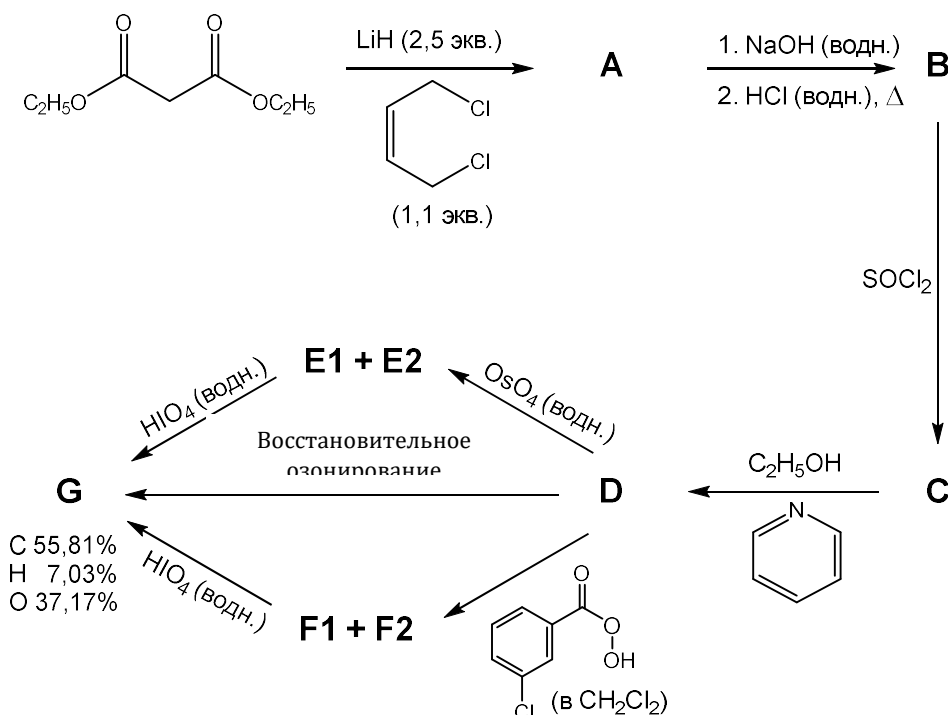
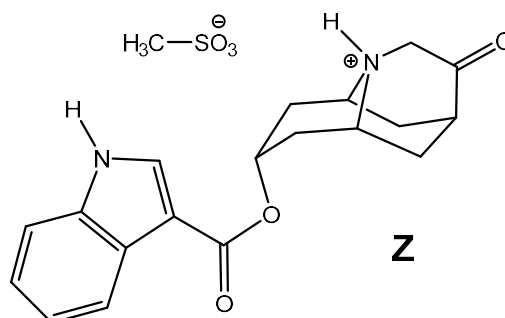
6.3.2. **Предложите** структурные формулы для соединений **J** и **K**.

Задача 7

8 баллов

В этой задаче описан синтез мезилата доласетрона **Z** (изображен справа), лекарственного препарата, продаваемого под торговым названием *Anzemet* и используемого для подавления симптомов послеоперационной тошноты и рвоты.

Первая часть синтеза препарата показана на схеме ниже:

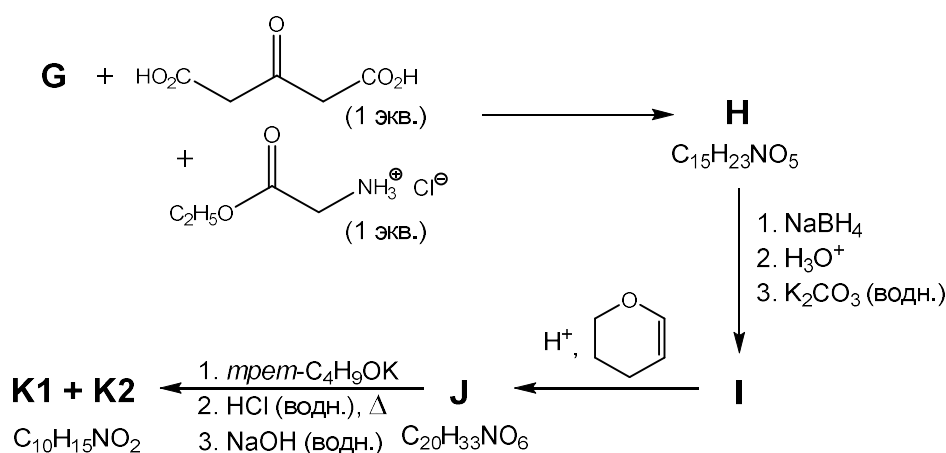


Соединение **A** содержит цикл и состоит только из атомов C, H и O. Соединение **G** ахиральное и может быть получено напрямую из соединения **D** с использованием восстановительного озонирования, через промежуточное образование стереоизомеров **E1** и **E2** с помощью OsO_4 или через промежуточное образование стереоизомеров **F1** и **F2** с помощью пероксикислоты, изображенной на рисунке.

7.1. **Определите** эмпирическую формулу **G** на основе данных процентного содержания элементов.

7.2. **Запишите** структурные формулы **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** и **G**.

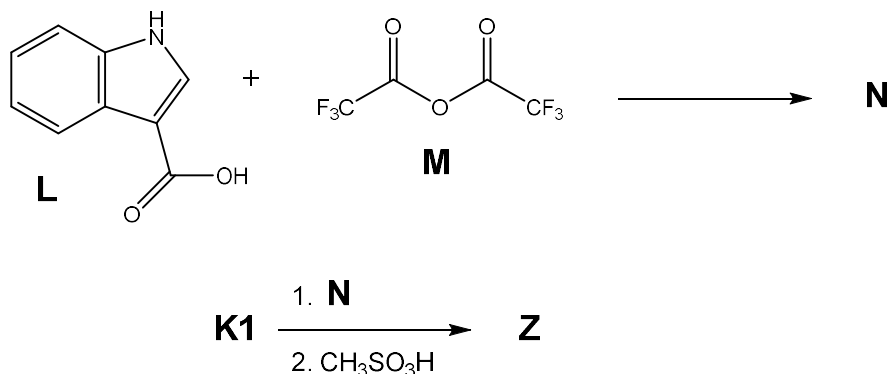
На следующей стадии соединение **G** реагирует в буферном растворе и образует соединение **H** (в виде смеси двух диастереомеров). Восстановление соединения **H** с использованием NaBH_4 позволяет получить спирт **I** (в виде смеси четырех диастереомеров). Соединение **I** реагирует в кислой среде с дигидропираном с образованием соединения **J** (в виде смеси более чем четырех диастереомеров). Далее, сначала соединение **J** обрабатывают основанием — *трет*-бутилатом калия. После этого, подкисляют раствор и кипятят. И наконец, доводят рН раствора до слабощелочного и экстрагируют продукт – соединение **K** в виде смеси двух диастереомеров, **K1** (основной продукт) и **K2** (минорный продукт). Эти соединения были разделены и **K1** был использован в последующих превращениях.



7.3.1. **Запишите** структурные формулы для соединений **H**, **I**, и **J** (В этом вопросе не обязательно изображать несколько образующихся диастереомеров. Отметьте волнистой линией связь в молекуле, если её абсолютная конфигурация не определена).

7.3.2. **Запишите** структурные формулы для диастереомеров **K1** и **K2**.

В завершающих стадиях синтеза, соединение **L** реагирует с соединением **M** с образованием промежуточного соединения **N**. Далее, **N** реагирует с соединением **K1** с образованием, после экстракции, амина в форме основания. Этот амин далее образует соль с $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ и таким образом дает целевой продукт.

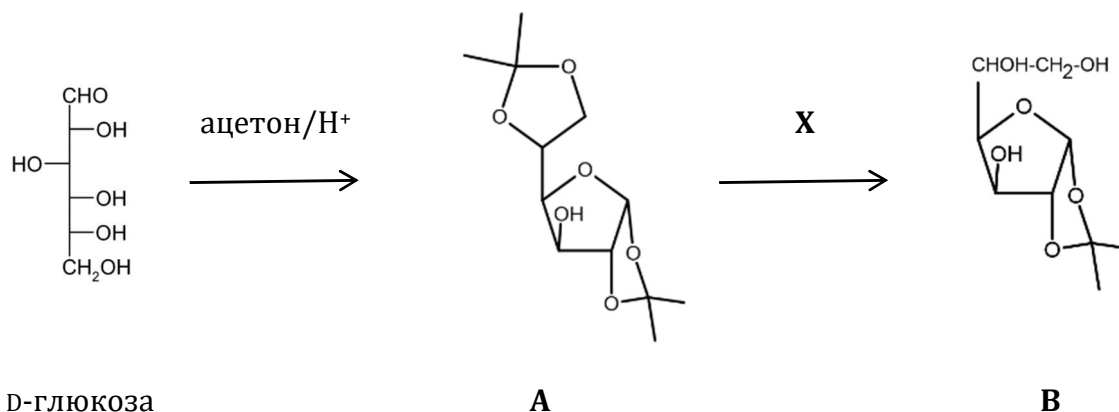


7.4. **Запишите** структурную формулу соединения **N**.

Задача 8

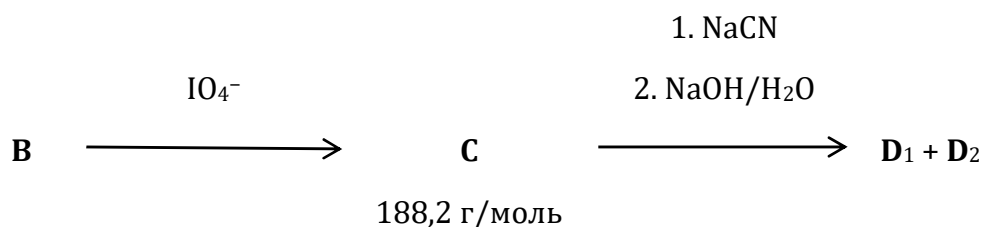
7 баллов

D-глюкоза может быть использована в синтезе различных сахаров необычного строения. Так, нагревание смеси глюкозы и ацетона с несколькими каплями концентрированной кислоты приводит к образованию диацетонида **A**. Затем **A** может быть селективно гидролизован в соединение **B**.

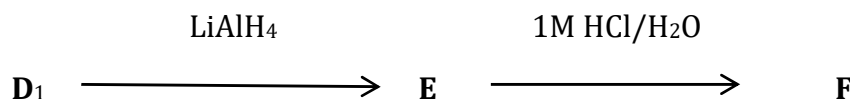


8.1. Отметьте ваши ответы на вопросы приведенные в листах ответов.

При взаимодействии **B** с метапериодатом натрия образуется соединение **C**. Реакция **C** с водным раствором NaCN с последующим нагреванием в 10%-ном растворе NaOH ведет к образованию смеси двух диастереомеров **D**₁ и **D**₂. Эти соединения могут быть разделены методом колоночной хроматографии.



При взаимодействии **D**₁ с LiAlH₄ с последующим нагреванием с 1 М раствором HCl образуется сахар **F**, который является продуктом гидролиза самого распространенного природного полисахарида.

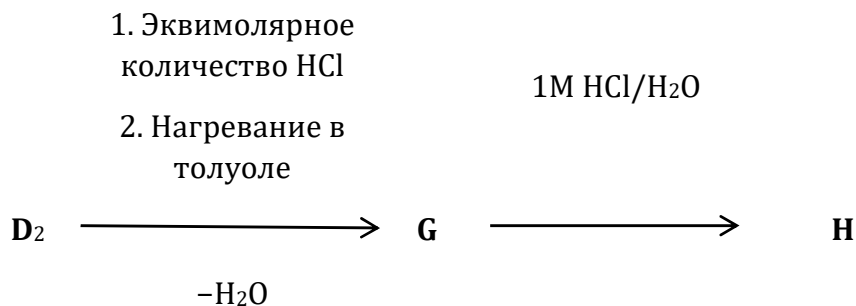


8.2.1. Нарисуйте структурные формулы соединений **C**, **D**₁, **D**₂, **E** и **F** указав конфигурацию хиральных центров.

Изобразите **F** в форме шестичленной циклической структуры (дорисуйте необходимое, указав конфигурацию хиральных центров). Отметьте волнистой линией связь, если ее абсолютная конфигурация не определена.

8.2.2. Отметьте ваш ответ на вопрос приведенный в листах ответов.

Нейтрализация соединения **D**₂ соляной кислотой и последующим нагреванием его в толуоле приводит к дегидратации и образованию соединения **G**, имеющего трициклическую структуру в неводных растворителях. Кипячение **G** в 1М растворе HCl дает соединение **H** (C₆H₁₀O₇), которое является производным природного сахара, содержащее 6-тичленный цикл. Вещество **H** является строительным блоком гепарина, полисахарида-антикоагулянта, который вырабатывается в нашем организме.



8.3.1. Нарисуйте структурную формулу **G** учитывая конфигурацию хиральных центров.

Изобразите H в форме 6-тичленной циклической структуры (дорисуйте необходимое, указав конфигурацию хиральных центров). **Отметьте** волнистой линией связь, если ее абсолютная конфигурация неопределена.

8.3.2. Отметьте ваш ответ на вопрос приведенный в листах ответов.

8.3.3. Отметьте ваш ответ на вопрос приведенный в листах ответов.



48-я Международная
химическая олимпиада

Теоретический тур

Листы ответов

28 июля 2016

Тбилиси, Грузия

Задача 1

5 баллов

1.1.	1.2.	1.3.	1.4.	1.5.	1.6.	1.7.	Сумма
3	1	2	2	2	4	3	17

1.1. **На каком электроде** образуется трифторид азота?

Катод Анод

Напишите уравнение полуреакции образования NF_3 с коэффициентами.

1.2. **Какое из веществ** NF_3 , NHF_2 или NH_2F теоретически должно иметь самую низкую температуру кипения?

NF_3 NHF_2 NH_2F

1.3. **Установите соответствие** между длинами связи N–F (136, 140, 142 пм) и указанными выше молекулами.

Молекула	NH_2F	NHF_2	NF_3
Длина связи N–F, пм			

1.4. **Запишите** уравнение реакции с коэффициентами образования бинарного соединения азота и фтора.

1.5. **Предложите** подходящий реагент для образования NF_4^+ и **напишите** уравнение реакции с коэффициентами.

Реагент:

Уравнение:

1.6. **Запишите** уравнение реакции гидролиза NF_4^+ и уравняйте его.

Запишите уравнение возможной побочной реакции, которая приводит к уменьшению мольного соотношения $\text{O}_2:\text{NF}_3$ по сравнению с теоретически ожидаемым и уравняйте его.

1.7. **Определите** формулу соли.

Расчет:

Формула:

Задача 2

8 баллов

2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6.1	2.6.2	2.6.3	Сумма
5	3	2	2	3	6	2	1	3	6	33

2.1.1. **Укажите** букву, которой обозначен атом меди (А или В).

Cu:

В таблице **крестиком укажите**, какой тип решетки (примитивная кубическая, объёмно-центрированная кубическая, гранецентрированная кубическая, алмаза) образуют атомы **А** и какой тип решетки образуют атомы **В**.

	примитивная кубическая	гранецентрированная кубическая	объёмно-центрированная кубическая	алмаза
А				
В				

Чему равно координационное число атомов **А** и атомов **В**?

КЧ(А) =

КЧ(В) =

2.1.2. Рассчитайте минимальное расстояние O-O, Cu-O и Cu-Cu в этой структуре.

Расчеты для O-O:

Минимальное расстояние (O-O):

Расчеты для Cu-O:

Минимальное расстояние (Cu-O):

Расчеты для Cu-Cu:

Минимальное расстояние (Cu-Cu):

2.1.3. Рассчитайте плотность чистого оксида меди(I).

Расчеты:

плотность =

2.2. Для исследованного образца **рассчитайте**, какая **доля** (в %) узлов решетки, в которых должны располагаться атомы меди, не содержит их.

Расчеты:

Доля пустых узлов =

Рассчитайте величину x в эмпирической формуле $Cu_{2-x}O$ исследованного кристалла.

Расчеты:

$x =$

2.3. Приведите уравнения реакций 1-3 с коэффициентами.

Реакция 1:

Реакция 2:

Реакция 3:

- 2.4. **Установите** температурный интервал (если он существует) термодинамической устойчивости меди и ее оксидов в интервале 500-1500 К в атмосфере кислорода с давлением 10^5 Па.

Расчеты:

Температурный интервал внутри диапазона температур 500-1500К	Наиболее термодинамически устойчивая форма (Cu, Cu ₂ O или CuO)

- 2.5. **Запишите** ионно-молекулярные уравнения полуреакций, протекающих на электродах, при анодном получении Cu_2O в растворе NaOH с платиновым катодом и медным анодом.

Катод:

Анод:

- 2.6.1. **Запишите** ионно-молекулярное уравнение катодной полуреакции, в результате которой образуется Cu_2O и кислая среда.

- 2.6.2. **Рассчитайте** максимальное значение величины pH исходного раствора, при котором Cu^{2+} с концентрацией 0.100 моль дм^{-3} не начинает выпадать из раствора.

Расчеты:

максимальная величина $\text{pH} =$

2.6.3. Рассчитайте минимальное значение pH при котором образование на катоде Cu_2O в водном растворе, содержащем $0.100 \text{ моль дм}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$, еще возможно.

Расчеты:

минимальная величина pH =

Задача 3

9 баллов

3.1.1	3.1.2	3.1.3	3.2.1	3.2.2	3.2.3	3.3.1	3.3.2	3.3.3	Сумма
2	2	6	5	4	7	6	11	5	48

3.1.1. Запишите ионно-молекулярное уравнение с коэффициентами иодата с избытком иодида в кислой среде.

3.1.2. Запишите ионно-молекулярное уравнение с коэффициентами реакции, протекающей при титровании тиосульфатом.

3.1.3. Рассчитайте содержание иода в образце в ppm.

Расчет:

ppm иода =

3.2.1. Выберите подходящую точку из приведенных данных и **рассчитайте** на основании соответствующих данных произведение растворимости AgI (K_{spI}).

Расчет:

K_{spI} :

3.2.2. Выберите подходящую точку из приведенных данных и **рассчитайте** на основании соответствующих данных произведение растворимости AgCl (K_{spCl}).

Расчет:

K_{spCl} :

3.2.3. Выберите подходящую точку из приведенных данных и **рассчитайте** на основании соответствующих данных константу K_f .

Возможно для этого вам понадобятся значения K_{spI} или K_{spCl} . Если вы не смогли их рассчитать в пп. **3.2.1** и **3.2.2**, используйте значения: $K_{spI} = 1.00 \cdot 10^{-15}$ и $K_{spCl} = 1.00 \cdot 10^{-9}$ без потери баллов.

Расчет:

K_f :

3.3.1. Запишите ионно-молекулярные уравнения с коэффициентами для следующих реакций взаимодействия (две последние реакции объясняют каталитические свойства иодида в первой реакции):

- церия(IV) с H_3AsO_3 в кислой среде;
- церия(IV) с соответствующей йодсодержащей частицей;
- H_3AsO_3 с соответствующей йодсодержащей частицей.

Ионно-молекулярное уравнение с коэффициентами взаимодействия церия(IV) с H_3AsO_3 в кислой среде:

Ионно-молекулярное уравнение с коэффициентами взаимодействия церия(IV) с соответствующей йодсодержащей частицей:

Ионно-молекулярное уравнение с коэффициентами взаимодействия H_3AsO_3 с соответствующей йодсодержащей частицей:

3.3.2. Определите целые значения m , n и p и **рассчитайте** значение k (не забудьте указать единицы измерения).

Расчеты:

$m =$

$n =$

$p =$

$k =$

3.3.3. **Рассчитайте** содержание иода в образце соли в ppm.

Расчет:

ppm I =

Задача 4

8 баллов

4.1.1	4.1.2	4.1.3	4.2.1	4.2.2	4.2.3	4.3.1	4.3.2	Сумма
5	3	2	1	2	6	2	4	25

- 4.1.1.** Рассчитайте время в минутах, затрачиваемое на снижение концентрации диоксана до допустимого уровня при 303.15 К и начальной концентрации $K_2S_2O_8$, равной $5.0 \cdot 10^{-6}$ моль·дм⁻³. Примите, что в данном случае действует тот же кинетический закон, что и в условиях, упомянутых выше.

Расчеты:

Время, затрачиваемое на окисление:

- 4.1.2.** Используя квазистационарное приближение для Ag^{3+} , выведите кинетическое уравнение для скорости окисления диоксана.

Расчеты:

4.1.3.

4.2.1. **Выразите** k_{obs} через k_{H} , k_0 , k_{OH} и $[\text{H}^+]$.

Расчеты:

4.2.2.

4.2.3. Используя график и данные из таблицы приведенные в условии, **рассчитайте** k_{H} , k_0 и k_{OH} . Не забудьте указать размерность.

Расчеты:

k_0 :

k_{OH} :

k_{H} :

4.3.1.

4.3.2. Приняв, что протекают только реакции I, II и III, **рассчитайте** значение рН при минимальном значении k_{obs} .

Расчеты:

рН в минимуме:

Задача 5

8 баллов

5.1.1.	5.1.2.	5.1.3.	5.1.4.	5.1.5.	5.1.6.	5.2.1.	5.2.2.	5.3.	Сумма
1	3	2	2	5	2	1	1	2	19

5.1.1. Рассчитайте массу газовой смеси, полученной при прокаливании смеси **A, B** и SiO_2 .

Расчёты:

Масса газовой смеси: _____ (г)

5.1.2. Определите количественный состав (в молях) этой газовой смеси.

Расчёты:

Газовая смесь при $850\text{ }^\circ\text{C}$ содержит:

_____ моль вещества _____ и _____ моль вещества _____.

5.1.3. Рассчитайте молярную массу и определите формулу минерала **В**. Подсказка: это твёрдое ионное соединение, которое не растворяется в воде и не содержит кристаллизационной воды.

Расчёты:

Минерал **В** это:

5.1.4. Определите формулу минерала **С**.

Расчёты:

Минерал **С** это:

5.1.5. Определите формулы *египетского синего* и *китайского синего*.

Расчёты:

Египетский синий это:

Китайский синий это:

5.1.6. Определите формулу минерала **A**.

Расчёты:

Минерал **A** это:

5.2.1. **Предложите** формулу минерала, использованного вместо С.

5.2.2. **Можно** ли понизить температуру синтеза *китайского синего*, если использовать этот минерал вместо С? Поставьте галочку в соответствующий квадрат.

Да Нет

5.3. **Приведите** формулу бинарного соединения, которое образуется при синтезе *китайского фиолетового* в указанных выше условиях и вызывает изменение цвета образующегося красителя.

Задача 6

7 баллов

6.1.1.	6.1.2	6.2.1.	6.2.2.	6.2.3.	6.3.1	6.3.2.	Сумма
24	4	3	6	2	2	8	49

6.1.1. **Запишите** структурные формулы соединений **A, B, C, D, F** и **G**. Ни одна из указанных реакций, кроме последней с L-селектридом, не является стереоселективной, поэтому стереохимию соединений в ответах указывать не нужно.

A	B
C	D
F	G

6.1.2. Напишите формулу реагента **X**, с помощью которого можно превратить соединение **D** в соединение **E**.

X

6.2.1. Рассчитайте энантиомерный избыток в образце, полученном промышленным способом.

Ваши расчёты:

ee:

6.2.2. Запишите абсолютную конфигурацию обозначенных стереоцентров (α , β , γ) в соединении (-)-**1** по *R/S*-номенклатуре.

α	β	γ
----------	---------	----------

6.2.3. Приведите формулу реагента, который нестереоселективно осуществляет ту же самую реакцию, что и L-селектрид, превращая **H** в **1**.

6.3.1. Приведите формулу соединения **Y**, под действием которого протекает первое превращение в данной схеме.

Y

6.3.2. **Нарисуйте** структурные формулы для соединений **J** и **K**.

J	K
----------	----------

Задача 7

8 баллов

7.1.	7.2.	7.3.1.	7.3.2.	7.4.	Сумма
2	36	16	8	4	66

7.1. **Определите** эмпирическую формулу **G**.

Ваши расчеты:

Эмпирическая формула **G**: _____

7.2. **Запишите** структурные формулы **A, B, C, D, E1, E2, F1, F2** и **G**.

A	B
C	D

E1 и E2

F1 и F2

G

7.3.1. **Запишите** структурные формулы для соединений **H, I, и J** (В этом вопросе не обязательно изображать несколько образующихся диастереомеров. Отметьте волнистой линией связь в молекуле, если её абсолютная конфигурация не определена).

H

I

J

7.3.2 **Запишите** структурные формулы для диастереомеров **K1** и **K2**.

K1

K2

7.4. **Запишите** структурную формулу соединения **N**.

N

Задача 8

7 баллов

8.1.	8.2.1.	8.2.2.	8.3.1.	8.3.2.	8.3.3.	Сумма
4	10	1	4	1	2	22

8.1.1. **Отметьте**, какое из следующих утверждений справедливо?

- А это α аномер.
 А это не α и не β .
 А это β аномер.
 А это смесь α и β аномеров.

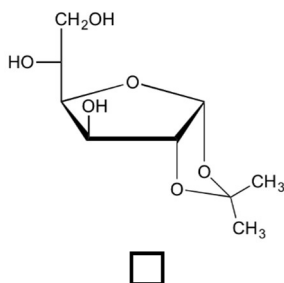
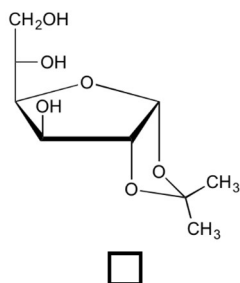
8.1.2. **Отметьте**, какое из следующих утверждений справедливо?

- Мы можем получить А только исходя из α -D-глюкозы.
 Мы можем получить А только исходя из β -D-глюкозы.
 Мы можем получить А исходя как из α -D-глюкозы так и из β -D-глюкозы.

8.1.3. **Отметьте**, какой из реагентов (X в схеме) может быть использован для селективного гидролиза соединения А?

- 50%-й раствор уксусной кислоты
 концентрированная H_2SO_4
 6M раствор HCl в воде
 1M раствор NaOH в воде
 6M раствор HCl в уксусной кислоте

8.1.4. **Отметьте** структуру соединения В с правильной стереохимией.

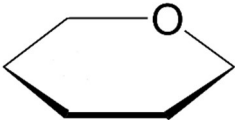


Ни один из приведенных



8.2.1. **Нарисуйте** структурные формулы соединений **C**, **D₁**, **D₂**, **E** и **F** указав конфигурацию хиральных центров.

Изобразите F в форме шестичленной циклической структуры (дорисуйте необходимое, указав конфигурацию хиральных центров). **Отметьте** волнистой линией связь, если ее абсолютная конфигурация не определена.

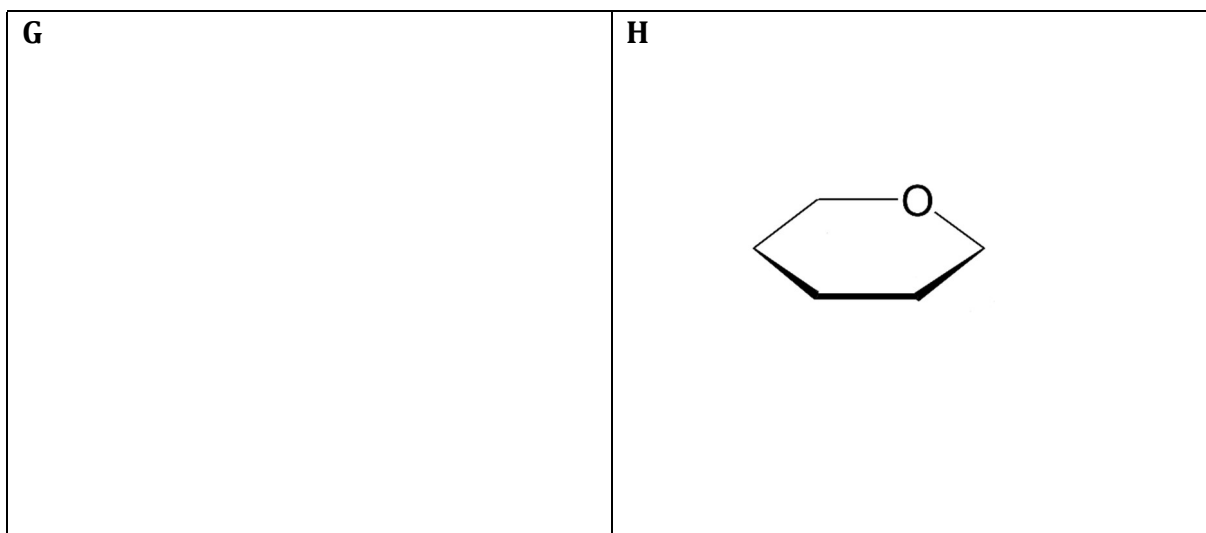
C	D₁
D₂	E
F 	

8.2.2. В целом реакционная последовательность от глюкозы к соединению **F** не очень полезна. Однако в некоторых случаях эта последовательность превращений является наиболее удобным методом получения **F**. В каком случае эта последовательность превращений удобна (**отметьте правильное утверждение**)?

- Получение соединения **F** с ^{13}C меткой по 6му атому углерода.
- Получение соединения **F** с ^{13}C меткой по 5му атому углерода.
- Получение соединения **F** с ^{13}C меткой по 1му атому углерода.
- Получение соединения **F** с ^{15}O меткой по гликозидной ОН-группе.
- Получение необычного изомера соединения **F**.

8.3.1. **Нарисуйте** структурную формулу **G** учитывая конфигурацию хиральных центров.

Изобразите **H** в форме 6-тичленной циклической структуры (дорисуйте необходимое, указав конфигурацию хиральных центров). **Отметьте** волнистой линией связь, если ее абсолютная конфигурация неопределена.



8.3.2. Как, стереохимически, циклы в соединении **G** связаны друг с другом?

- оба в цис- конфигурации.
- один в цис-, а другой в транс- конфигурации.
- оба в транс- конфигурации.

8.3.3. Отметьте, какие из следующих утверждений справедливы для соединения **H**? (Вы можете отметить более одного утверждения)

- H** – восстановительный сахар (реагирует с реактивом Феллинга).
- H** – альдаровая кислота (дикарбоксильное производное альдозы).
- H** – альдоновая кислота (α -карбоксильное производное альдозы).
- H** – уроновая кислота (ω -карбоксильное производное альдозы).
- H** – кетоза.
- H** – лактон.
- H** – D-сахар.
- H** – ахиральное соединение.
- H** – мезо соединение.