

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:

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

Универсальная  
газовая  
постоянная:

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

Постоянная  
Фарадея:

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

Постоянная  
Планка:

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

Скорость света в  
вакууме:

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

Ноль по шкале  
Цельсия:

$$273,15 \text{ К}$$

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

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

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

Интегральное кинетическое уравнение реакции  
нулевого порядка:

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

Интегральное кинетическое уравнение реакции  
первого порядка:

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

Уравнение  
состояния  
идеального газа:

$$PV = nRT$$

Энергия фотона:

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

Свободная энергия  
Гиббса:

$$G = H - TS$$

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

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

Количество  
электричества:

$$Q = I \cdot t$$

Уравнение  
Аррениуса:

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

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

при 25 °С

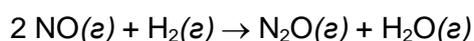
## Периодическая таблица элементов

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	58 Pr 140.91	59 Ce 140.12	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					
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	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 NO<sub>2</sub> загрязняют атмосферу. Оксид азота (II) образуется во время грозы и при работе двигателей внутреннего сгорания. При высокой температуре NO реагирует с H<sub>2</sub> с образованием оксида азота N<sub>2</sub>O:



Для изучения кинетики данной реакции были проведены измерения начальной скорости образования N<sub>2</sub>O при 820 °С и различных начальных парциальных давлениях реагентов. Результаты приведены в таблице.

№	Начальное давление, Торр		Начальная скорость образования N <sub>2</sub> O, Торр·с <sup>-1</sup>
	P <sub>NO</sub>	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	
1	120,0	60,0	8,66·10 <sup>-2</sup>
2	60,0	60,0	2,17·10 <sup>-2</sup>
3	60,0	180,0	6,62·10 <sup>-2</sup>

**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.

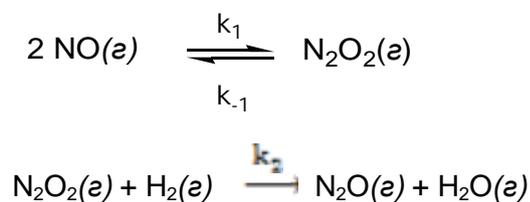
Фамилия:

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  $820^\circ C$ . (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  $820^\circ C$ . (Если Вы не смогли рассчитать константу скорости, возьмите значение  $2 \cdot 10^{-7}$  нужных единиц.)

- d. Для данной реакции предложен механизм:



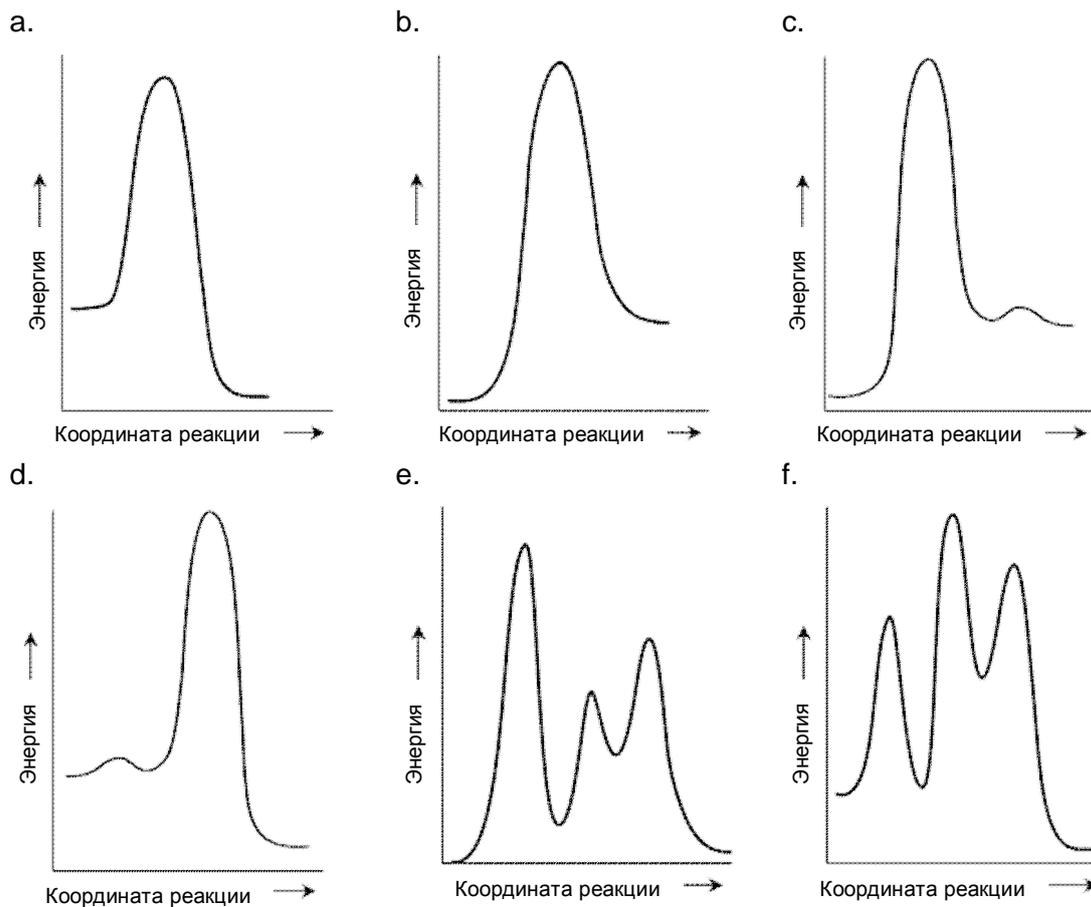
- i. Используя квазистационарное приближение, выведите кинетическое уравнение для скорости образования  $N_2O$  в соответствии с предложенным механизмом.

- 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)

Фамилия:

Шифр:

## 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор оттитровали щелочью, при этом израсходовали 10,64 мл 0,0200 М раствора  $\text{NaOH}$ .

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

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

Расчеты:

pH = \_\_\_\_\_

Фамилия:

Шифр:

- ii. В растворе, образовавшемся после титрования, присутствуют ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . 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:

$$E = E_0 + E_{\text{колеб}}$$

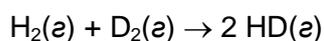
где  $E_0$  – электронная энергия основного состояния,  $E_{\text{колеб}}$  – колебательная энергия.

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,  $\mu$  – 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,  $\Delta H$ , в  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для приведенной ниже реакции при 0 К.

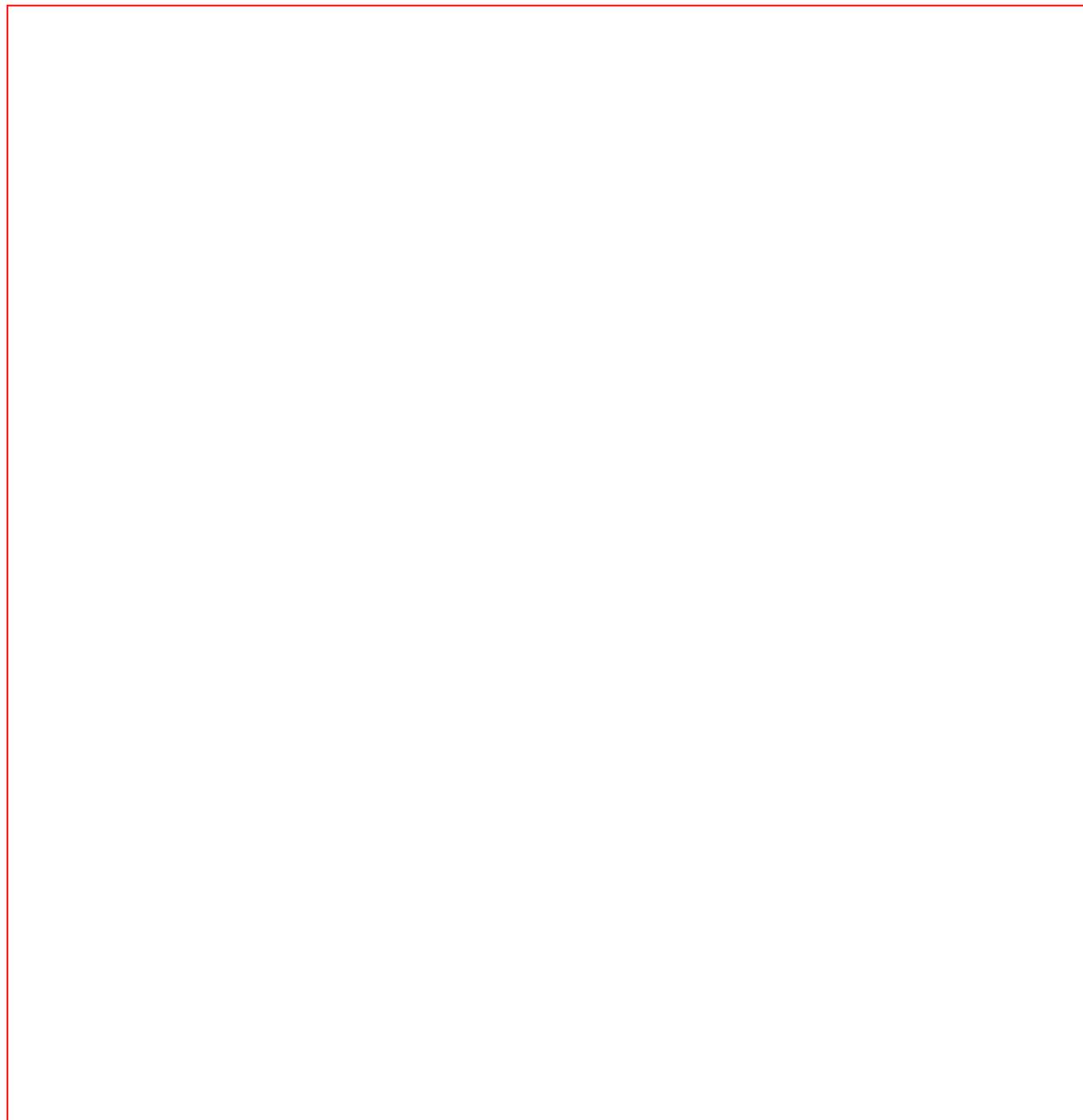


Для молекулы  $\text{H}_2$  силовая постоянная  $k$  равна  $575,11 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$ , молярные массы изотопов Н и D равны  $1,0078$  и  $2,0141 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , соответственно. Для упрощения вычислений вам даны соотношения:  $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$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

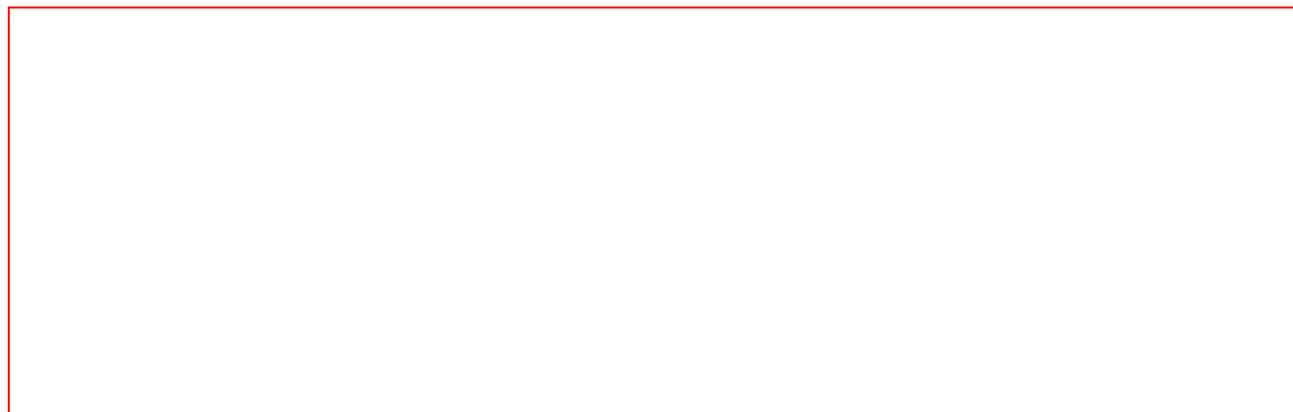
Фамилия:

Шифр:

---



- в.** Рассчитайте частоту инфракрасного излучения (в  $\text{с}^{-1}$ ), которое поглощается молекулой HD. (Если вы не смогли посчитать  $\epsilon_{\text{HD}}$ , 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  $\text{H}_2$  в основном состоянии равна  $-31,675$  эВ относительно того же нулевого значения энергии, что и для атомов водорода. Рассчитайте энергию диссоциации (в эВ) молекулы  $\text{H}_2$  из основного состояния на атомы водорода, находящиеся в основном состоянии.

- ii. Молекула  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2^+$ , если энергия диссоциации для него равна 2,650 эВ. (Если Вы не смогли рассчитать энергию диссоциации  $\text{H}_2$ , 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  $\text{NaBH}_4$  – нетоксичное устойчивое вещество. Водород выделяется при гидролизе борогидрида натрия:



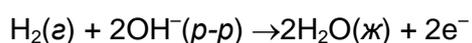
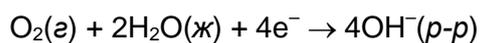
При обычных условиях реакция протекает медленно, для ее ускорения требуется катализатор. Коллоидные нанокластеры рутения(0) – очень активные катализаторы этой реакции; даже при комнатной температуре они приводят к полному выделению  $\text{H}_2$  из борогидрида натрия. Кинетический эксперимент показал, что каталитический гидролиз  $\text{NaBH}_4$  – 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  $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaBH}_4$ , 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.

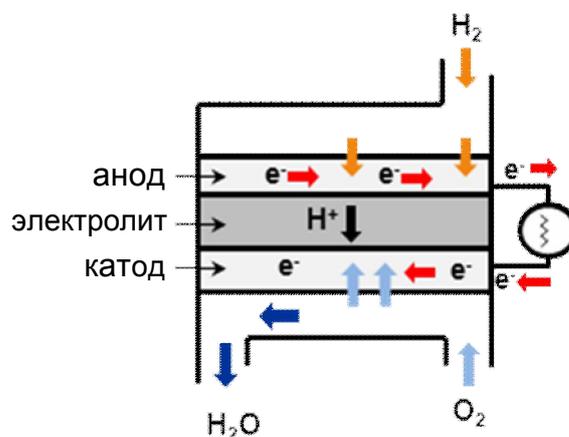
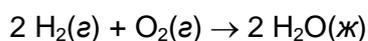
- b. Определите время (в мин), в течение которого система будет производить водород с такой скоростью.

- 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  $20$  %  $\text{O}_2$  по объему.

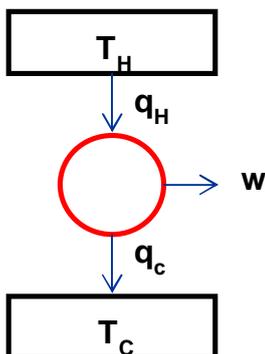
- ф. Коэффициент полезного действия топливного элемента равен отношению производимой работы к теплоте реакции, протекающей в элементе:

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

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

	$S^\circ$ (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

- g. 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  $N_5^-$ .

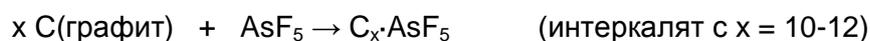
Циклический ион  $N_5^-$ 

Структуры Льюиса

Геометрия частицы

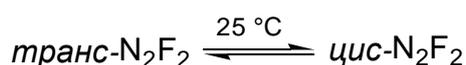
- b. При взаимодействии  $[N_2F^+][AsF_6^-]$  с  $HN_3$  при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  в жидком HF образуются белые кристаллы вещества  $[N_5^+][AsF_6^-]$ , имеющего ионное строение. Запишите уравнение этой реакции.

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*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> равны 67,31 и 62,03 кДж/моль, соответственно, а их стандартные энтропии составляют 262,10 и 266,50 Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>, соответственно.

с. Рассчитайте отношение концентраций *цис*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> к *транс*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> в равновесной смеси при 25 °С.

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

д. Изобразите структуры Льюиса, объясняющие геометрию N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, а также геометрию *транс*- и геометрию *цис*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Укажите все неподеленные электронные пары и формальные заряды на атомах. Для N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, *транс*- и *цис*- N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> укажите гибридизацию всех атомов азота.

*транс*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

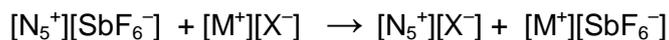
*цис*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>

Твердый [N<sub>5</sub><sup>+</sup>][AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>] 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 [N<sub>5</sub><sup>+</sup>][AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>] 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.

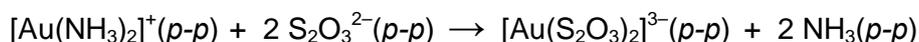
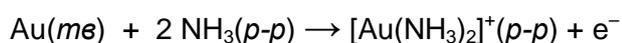
**Задача 6****7.0 баллов**

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

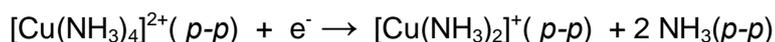
Извлечение золота тиосульфатом рассматривается в качестве альтернативы цианидному способу, поскольку основной реагент этого процесса, тиосульфат аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , относительно безопасен. Используемый для извлечения золота раствор содержит  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3$  и растворенный  $\text{O}_2$ . 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  $\text{O}_2$  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  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ :



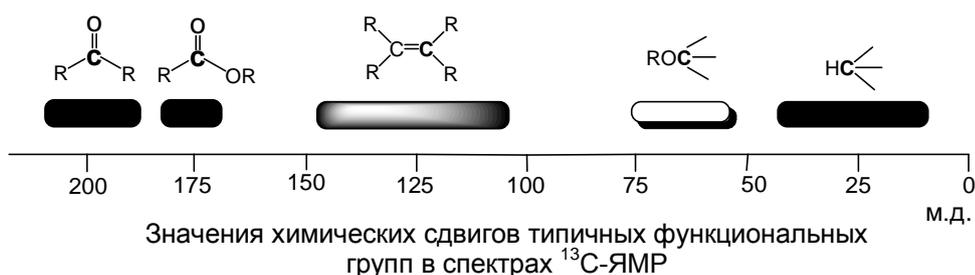
В щелочном водном растворе тетрагидрат диспропорционирует, образуя тритионат  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$  и тиосульфат. Запишите уравнение этой реакции, расставьте коэффициенты.

- g. При слишком высокой концентрации  $\text{O}_2$  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

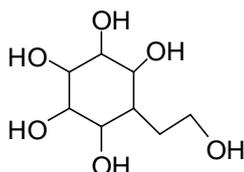
A	S	B	C	D	E	F	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Очки	Баллы
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5



## 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.

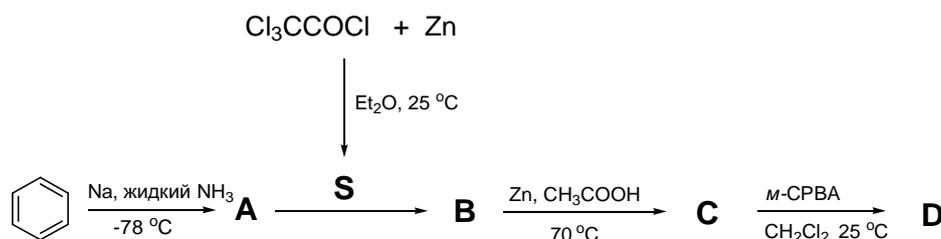
Ниже описан синтез двух изомерных карбосахаров, имеющих скелет **1**.



**1**

Синтез **1** начинается с восстановления бензола натрием в жидком аммиаке с образованием **A**. В спектре <sup>13</sup>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 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 <sup>13</sup>C-ЯМР соединения **C** представлены три сигнала *sp*<sup>2</sup>-гибридизованного 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  $^{13}\text{C}$ -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**.

<b>A</b>	<b>S</b>	<b>B</b>
<b>C</b>		<b>D</b>

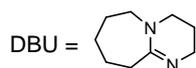
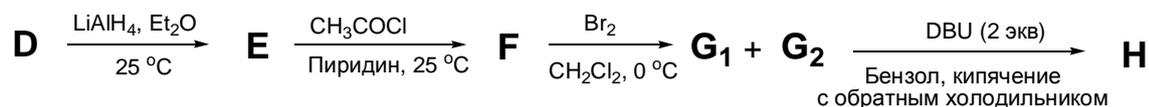
Восстановление **D** при помощи  $\text{LiAlH}_4$  дает соединение **E**, которое реагирует с избытком хлорангидрида уксусной кислоты в пиридине с образованием **F**. Изобразите структуры **E** и **F** (по одному энантиомеру), используя для указания стереохимии клиновидные закрашенные и штриховые связи. 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**<sub>1</sub> и **G**<sub>2</sub>. Изобразите структуры **G**<sub>1</sub> и **G**<sub>2</sub>, используя для указания стереохимии клиновидные закрашенные и штриховые связи.

Смесь **G**<sub>1</sub> и **G**<sub>2</sub> реагирует с двумя эквивалентами 1,8-диазацикло [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:



<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G<sub>1</sub> и G<sub>2</sub></b>	<b>H</b>

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**.

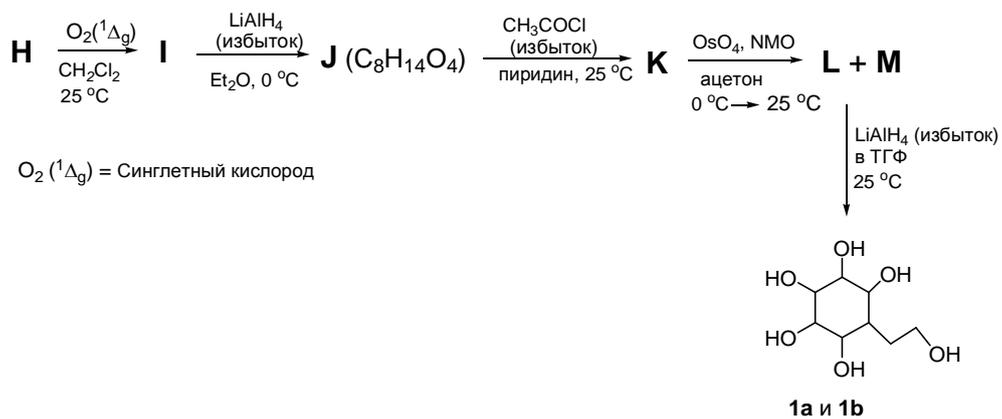
Реакция **I** с избытком  $\text{LiAlH}_4$  приводит к образованию **J**. В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР соединения **J** наблюдается 8 сигналов, два из которых относятся к  $sp^2$ -области.

Реакция **J** с избытком хлорангидрида уксусной кислоты в присутствии пиридина приводит к **K**. Последующая реакция соединения **K** с  $\text{OsO}_4$  в присутствии 4-оксида 4-метилморфолина (NMO) приводит к образованию стереоизомеров **L** и **M**.

В результате восстановления **L** и **M** избытком  $\text{LiAlH}_4$  образуются стереоизомеры **1a** и **1b**, соответственно.

Фамилия:

Шифр:



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	

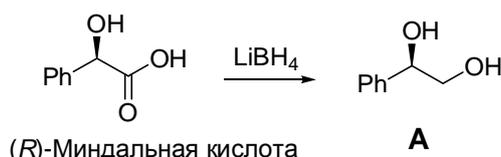
# Задача 8

6.5 баллов

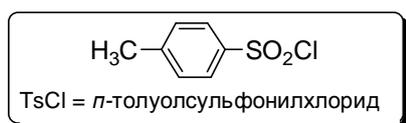
В	С	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Очки	Баллы
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6.5

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<sub>4</sub> 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>B</b>	<b>C</b>
----------	----------

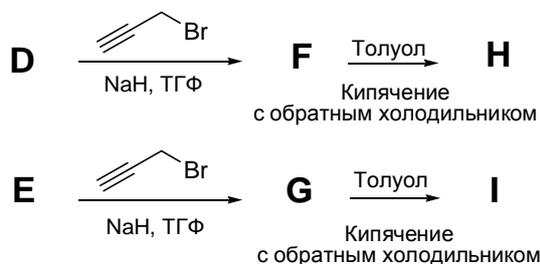
Реакция **C** с азидом натрия в водном ацетонитриле дает смесь энантиочистых региоизомеров **D** и **E** в соотношении 3:1. С другой стороны, реакция вещества **B** с азидом натрия в аналогичных условиях приводит к единственному продукту реакции **E**.



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

<b>D</b>	<b>E</b>
----------	----------

**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.

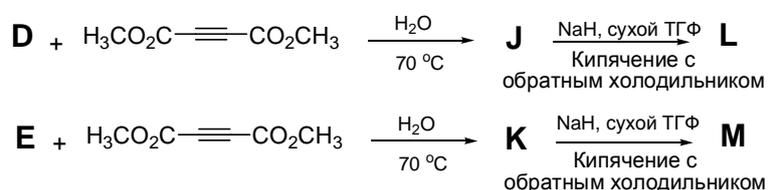
<b>F</b>	<b>G</b>
----------	----------

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 C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



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

J	K
L	M