

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

ROC-1 T-0 G-1

G0-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Международная Химическая Олимпиада 2022. Тяньцзинь, Китай

54-ая МХО 2022. Тяньцзинь, Китай

10-18 июля 2022 г.

<https://icho2022.cn/>

CHANGE CREATION FUSION



54th IChO 2022

International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA

Общие указания

- Комплект состоит из **9 задач**.
- Используйте только ручку и непрограммируемый калькулятор.
- У вас есть **5 часов** на выполнение всех заданий.
- **Начинайте** работу только после команды **СТАРТ**.
- Все результаты должны быть записаны ручкой в соответствующих полях **листов ответов**. Для черновиков используйте обратную сторону листов. Помните, что оцениваться будет только содержимое специально отведенных полей для ответов.
- Приводите ваши выкладки там, где это необходимо. Ваш ответ будет оценен полным баллом только при наличии соответствующих выкладок.
- Официальный наблюдатель предупредит Вас за **30 минут** до объявления команды **СТОП**.
- Когда прозвучит команда **СТОП**, Вы **должны прекратить** работу. Невыполнение этого требования приведет к аннулированию Вашей работы.
- Если Вам что-то неясно в переводе, Вы можете попросить официальную английскую версию заданий.
- Нельзя покидать свое рабочее место без разрешения. Если Вам потребуется помощь (сломался калькулятор, нужно в туалет, и т.п.), поднимите руку и подождите, пока к Вам не подойдет официальный наблюдатель.
- При ответе на вопросы, в которых предоставлены варианты ответа, укажите Ваш выбор **правильного(ых) ответа(ов)** проставлением галочки (✓) в соответствующем квадратике []. Пример обозначения ответа приведен ниже:

Допустим Вы хотите выбрать вариант (A) из вариантов (A), (B), (C) и (D).

[✓] (A) [] (B) [] (C) [] (D)

УДАЧИ!

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-0 G-3

G0-3

Russian (Russian Olympic Committee)

Задачи и баллы

№	Название	Очки за задачу	Полные баллы
1	Быстрый и наглядный тест на COVID-19	14	9
2	Хром в прошлом и настоящем	21	11
3	Улавливание и конверсия углекислого газа	42	14
4	Новая жизнь античной серы	45	16
5	Взаимные превращения оксидов азота	45	15
6	Фосфины открывают широкие возможности	36	7
7	Органические молекулы и жизнь	32	9
8	Удивительный хиральный спиро-катализатор	36	10
9	Полный синтез капиулактона	44	9
	Всего		100



Физические константы и уравнения

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.31446 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Стандартное давление:	$p^\ominus = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Нормальное атмосферное давление:	$p_{\text{atm}} = 1 \text{ атм} = 1.01325 \text{ бар} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Па}$
Нуль градусов Цельсия:	273.15 К
Постоянная Фарадея:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Планка:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Масса электрона:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Скорость света в вакууме:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Число пи:	$\pi = 3.141592653589793$
Энергия фотона:	$E = hc/\lambda$
Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$
Первый закон термодинамики:	$\Delta U = Q + W$
Энтальпия H:	$H = U + pV$
Изменение энтропии:	$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$
Энергия Гиббса:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$
	$\Delta G^\ominus = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$
	$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$
Реакционное отношение:	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Для реакции $a[A] + b[B] \rightleftharpoons c[C] + d[D]$	
Уравнение Нернста:	$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ок}}}$ (ок - окисл., red - восст.)
Уравнение изотермы Ленгмюра:	$\theta = aP/(1 + aP)$
Уравнение Аррениуса:	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Кинетические уравнения в интегральной форме:	
Нулевого порядка:	$[A] = [A]_0 - kt$
Первого порядка:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Второго порядка:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-0 G-5

G0-5

Russian (Russian Olympic Committee)

Время полупревращения для процессов первого порядка:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Время полупревращения для процессов второго порядка ($A + A \rightarrow B$):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Уравнение Бугера-Ламберта-Бера

$$A = \varepsilon l C$$

Электрическая работа:

$$W = UIt = UQ$$

Величина электрического заряда:

$$Q = It$$

Объем шара:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Площадь поверхности сферы:

$$S = 4\pi r^2$$



Периодическая таблица

1	2	13	14	15	16	17	18
1	2	5	6	7	8	9	10
H 1.008	He 4.003	B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
3	4	13	14	15	16	17	18
Li 6.941	Be 9.012	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	Cl 35.45	Ar 39.95
11	12	19	20	21	22	23	24
Na 22.99	Mg 24.31	K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00
37	38	39	40	41	42	43	44
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc -	Ru 101.1
55	56	57-71	72	73	74	75	76
Cs 132.9	Ba 137.3		Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2
87	88	89-103	104	105	106	107	108
Fr -	Ra -		Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hs -
57	58	59	60	61	62	63	64
La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm -	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3
89	90	91	92	93	94	95	96
Ac -	Th 232.0	Pa 231.0	U 238.0	Np -	Pu -	Am -	Cm -
67	68	69	70	71	72	73	74
Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0			
113	114	115	116	117	118	119	120
Nh -	Fl -	Mc -	Lv -	Ts -	Og -		
112	113	114	115	116	117	118	119
Cn -	Nh -	Fl -	Lv -	Ts -	Og -		
111	112	113	114	115	116	117	118
Rg -	Cn -	Nh -	Lv -	Ts -	Og -		
110	111	112	113	114	115	116	117
Ds -	Nh -	Cn -	Lv -	Ts -	Og -		
109	110	111	112	113	114	115	116
Mt -	Ds -	Nh -	Lv -	Ts -	Og -		
108	109	110	111	112	113	114	115
Hs -	Mt -	Ds -	Nh -	Lv -	Ts -	Og -	
107	108	109	110	111	112	113	114
Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Nh -	Lv -	Ts -	Og -
106	107	108	109	110	111	112	113
Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Nh -	Lv -	Ts -
105	106	107	108	109	110	111	112
Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Nh -	Lv -
104	105	106	107	108	109	110	111
Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Nh -
103	104	105	106	107	108	109	110
103 -	Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -
102	103	104	105	106	107	108	109
102 -	103 -	104 -	105 -	106 -	107 -	108 -	109 -
101	102	103	104	105	106	107	108
101 -	102 -	103 -	104 -	105 -	106 -	107 -	108 -
100	101	102	103	104	105	106	107
100 -	101 -	102 -	103 -	104 -	105 -	106 -	107 -
99	100	101	102	103	104	105	106
99 -	100 -	101 -	102 -	103 -	104 -	105 -	106 -
98	99	100	101	102	103	104	105
98 -	99 -	100 -	101 -	102 -	103 -	104 -	105 -
97	98	99	100	101	102	103	104
97 -	98 -	99 -	100 -	101 -	102 -	103 -	104 -
96	97	98	99	100	101	102	103
96 -	97 -	98 -	99 -	100 -	101 -	102 -	103 -
95	96	97	98	99	100	101	102
95 -	96 -	97 -	98 -	99 -	100 -	101 -	102 -
94	95	96	97	98	99	100	101
94 -	95 -	96 -	97 -	98 -	99 -	100 -	101 -
93	94	95	96	97	98	99	100
93 -	94 -	95 -	96 -	97 -	98 -	99 -	100 -
92	93	94	95	96	97	98	99
92 -	93 -	94 -	95 -	96 -	97 -	98 -	99 -
91	92	93	94	95	96	97	98
91 -	92 -	93 -	94 -	95 -	96 -	97 -	98 -
90	91	92	93	94	95	96	97
90 -	91 -	92 -	93 -	94 -	95 -	96 -	97 -
89	90	91	92	93	94	95	96
89 -	90 -	91 -	92 -	93 -	94 -	95 -	96 -
88	89	90	91	92	93	94	95
88 -	89 -	90 -	91 -	92 -	93 -	94 -	95 -
87	88	89	90	91	92	93	94
87 -	88 -	89 -	90 -	91 -	92 -	93 -	94 -
86	87	88	89	90	91	92	93
86 -	87 -	88 -	89 -	90 -	91 -	92 -	93 -
85	86	87	88	89	90	91	92
85 -	86 -	87 -	88 -	89 -	90 -	91 -	92 -
84	85	86	87	88	89	90	91
84 -	85 -	86 -	87 -	88 -	89 -	90 -	91 -
83	84	85	86	87	88	89	90
83 -	84 -	85 -	86 -	87 -	88 -	89 -	90 -
82	83	84	85	86	87	88	89
82 -	83 -	84 -	85 -	86 -	87 -	88 -	89 -
81	82	83	84	85	86	87	88
81 -	82 -	83 -	84 -	85 -	86 -	87 -	88 -
80	81	82	83	84	85	86	87
80 -	81 -	82 -	83 -	84 -	85 -	86 -	87 -
79	80	81	82	83	84	85	86
79 -	80 -	81 -	82 -	83 -	84 -	85 -	86 -
78	79	80	81	82	83	84	85
78 -	79 -	80 -	81 -	82 -	83 -	84 -	85 -
77	78	79	80	81	82	83	84
77 -	78 -	79 -	80 -	81 -	82 -	83 -	84 -
76	77	78	79	80	81	82	83
76 -	77 -	78 -	79 -	80 -	81 -	82 -	83 -
75	76	77	78	79	80	81	82
75 -	76 -	77 -	78 -	79 -	80 -	81 -	82 -
74	75	76	77	78	79	80	81
74 -	75 -	76 -	77 -	78 -	79 -	80 -	81 -
73	74	75	76	77	78	79	80
73 -	74 -	75 -	76 -	77 -	78 -	79 -	80 -
72	73	74	75	76	77	78	79
72 -	73 -	74 -	75 -	76 -	77 -	78 -	79 -
71	72	73	74	75	76	77	78
71 -	72 -	73 -	74 -	75 -	76 -	77 -	78 -
70	71	72	73	74	75	76	77
70 -	71 -	72 -	73 -	74 -	75 -	76 -	77 -
69	70	71	72	73	74	75	76
69 -	70 -	71 -	72 -	73 -	74 -	75 -	76 -
68	69	70	71	72	73	74	75
68 -	69 -	70 -	71 -	72 -	73 -	74 -	75 -
67	68	69	70	71	72	73	74
67 -	68 -	69 -	70 -	71 -	72 -	73 -	74 -
66	67	68	69	70	71	72	73
66 -	67 -	68 -	69 -	70 -	71 -	72 -	73 -
65	66	67	68	69	70	71	72
65 -	66 -	67 -	68 -	69 -	70 -	71 -	72 -
64	65	66	67	68	69	70	71
64 -	65 -	66 -	67 -	68 -	69 -	70 -	71 -
63	64	65	66	67	68	69	70
63 -	64 -	65 -	66 -	67 -	68 -	69 -	70 -
62	63	64	65	66	67	68	69
62 -	63 -	64 -	65 -	66 -	67 -	68 -	69 -
61	62	63	64	65	66	67	68
61 -	62 -	63 -	64 -	65 -	66 -	67 -	68 -
60	61	62	63	64	65	66	67
60 -	61 -	62 -	63 -	64 -	65 -	66 -	67 -
59	60	61	62	63	64	65	66
59 -	60 -	61 -	62 -	63 -	64 -	65 -	66 -
58	59	60	61	62	63	64	65
58 -	59 -	60 -	61 -	62 -	63 -	64 -	65 -
57	58	59	60	61	62	63	64
57 -	58 -	59 -	60 -	61 -	62 -	63 -	64 -

Theory



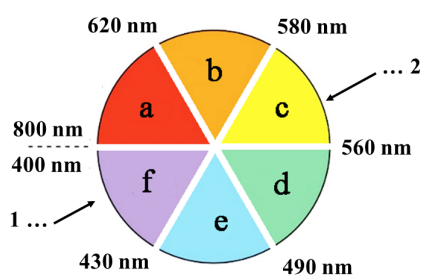
54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-0 G-7

G0-7

Russian (Russian Olympic Committee)

Хроматический круг



a: красный b: оранжевый c: желтый d: зеленый e: синий f: фиолетовый
1: Если вещество поглощает в этом диапазоне, 2: оно имеет следующую окраску.

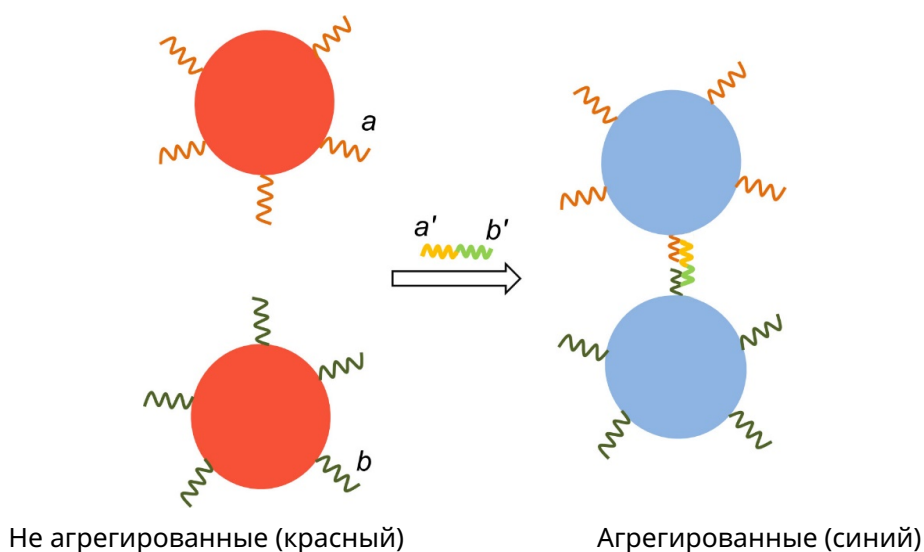
Рис. 0.1

Быстрый и наглядный тест на COVID-19

9 баллов						
Вопрос	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Всего
Очки	1	1	4	4	4	14
Результат						

В настоящее время остро необходимы быстрые и простые методы обнаружения COVID-19. Одним из многообещающих методов является обнаружение с помощью наночастиц золота. Наночастицы золота широко применяют в качестве визуального маркера в тест-полосках благодаря высокому молярному коэффициенту экстинкции. Окраска наночастиц сильно зависит от их размера и дисперсности. Как правило, чем меньше размер наночастицы, тем сильнее ее окраска смещена в сторону красного цвета. При агрегации наночастиц их цвет смещается от красного к синему.

Если привить на поверхность наночастиц золота два фрагмента одноцепочечной нуклеиновой кислоты a и b , наночастицы приобретут способность агрегировать в присутствии целевой нуклеиновой кислоты (a' b'), что в течение нескольких минут приведет к изменению цвета раствора от красного к синему (как показано ниже). С помощью этого метода могут быть обнаружены целевые нуклеиновые кислоты, выделенные из образца коронавируса.



1.1 Отметьте положение полосы поглощения неагрегированных наночастиц золота с помощью подходящей буквы (a-f на хроматическом круге из Рис. 0.1 в Общих указаниях) 1.0 pt

1.2 Укажите, как меняется спектр поглощения наночастиц после агрегации. По сравнению с длиной волны поглощения неагрегированных наночастиц, длина волны поглощения агрегированных:
(a) увеличивается
(b) уменьшается
(c) не меняется 1.0 pt

В наночастицах золота атомы металла упакованы так же, как в твердом золоте (плотность $\rho = 19.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).

1.3 Рассчитайте число атомов золота (N) в сферической наночастице золота диаметром 30.0 нм. 4.0 pt

Синтез наночастиц золота проводят по реакции между тетрахлорауратом (III) водорода ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = 394$) и восстановителями (например, цитратом натрия). 5.2 мг $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ количественно превратили в сферические наночастицы золота диаметром 30.0 нм в растворе объемом 100.0 мл. Оптическая плотность образовавшегося красного раствора, измеренная спектрофотометром, оказалась равной 0.800 на длине волны 530 нм.

1.4 Рассчитайте молярный коэффициент экстинкции образовавшегося раствора наночастиц золота на длине волны 530 нм в расчете на моль наночастиц. Длина оптического пути в кювете равна 1 см. Если вы не смогли определить число атомов золота (N) в вопросе 1.3, используйте значение $N = 1.00 \times 10^5$. 4.0 pt

Для колориметрического определения целевой нуклеиновой кислоты используют метод добавления стандарта. После взятия мазка из горла образец разделяют на две одинаковые части. Затем добавляют тестовый раствор и воду (как указано ниже) и измеряют оптическую плотность двух получившихся растворов на длине волны 600 нм.

№	Объем мазка из горла (мл)	Объем раствора наночастиц золота, модифицированных фрагментами нуклеиновой кислоты (мл)	Объем стандартного раствора, содержащего 2.0 мкг/мл целевой нуклеиновой кислоты (мл)	Объем воды (мл)	Оптическая плотность
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-1 Q-3

Q1-3

Russian (Russian Olympic Committee)

1.5 Рассчитайте концентрацию нуклеиновых кислот вируса в исходном мазке из горла 4.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAININ, CHINA

ROC-1 T-1 A-1

A1-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Быстрый и наглядный тест на COVID-19

9 баллов						
Вопрос	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Всего
Очки	1	1	4	4	4	14
Результат						

1.1 (1.0 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

1.2 (1.0 pt)

(a)

(b)

(c)

1.3 (4.0 pt)

$N =$ _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-1 A-2

A1-2

Russian (Russian Olympic Committee)

1.4 (4.0 pt)

$\varepsilon =$ _____ л·моль⁻¹·см⁻¹

1.5 (4.0 pt)

$C_X =$ _____ мкг·мл⁻¹

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-2 Q-1

Q2-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Хром в прошлом и настоящем

11 баллов										
Вопрос	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Всего
Очки	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Результат										



Фото с сайта дворцового музея

Черная глазурованная керамика - особый китайский вид керамики, бывший популярным во времена династий Тан и Сонг (около 1000 лет назад). Керамика в качестве основного красителя содержала оксиды железа, к которым подмешивали оксиды других переходных металлов для получения темно-рыжей, темно-коричневой и черной окраски. Черная глазурованная керамика до сих пор популярна в Китае.

Типичная черная глазурь состоит из железосодержащих оксидов со структурой шпинели. Шпинели имеют общую формулу AB_2O_4 и представляют собой кубическую плотнейшую упаковку ионов O^{2-} , в которой катионы **A** занимают $1/8$ часть тетраэдрических пустот, а катионы **B** - $1/2$ октаэдрических, как показано на рисунке элементарной ячейки (Рис. 2.1(a)).

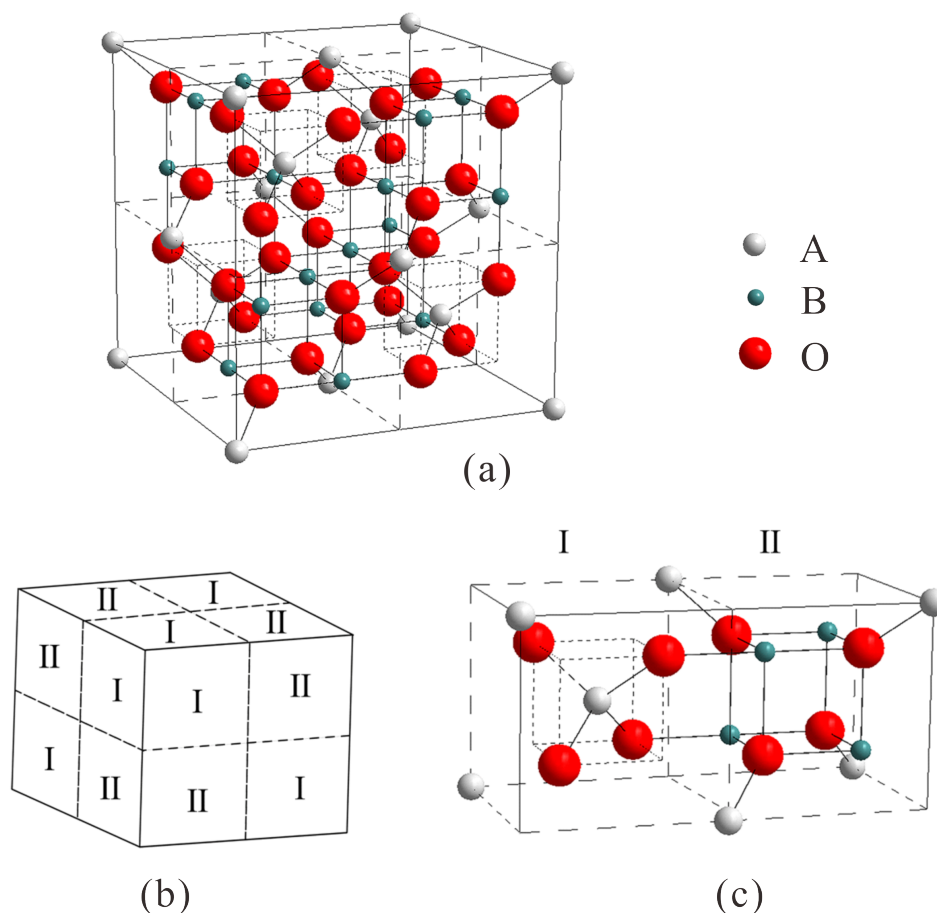


Рисунок 2.1 Структура шпинели

Кубическая элементарная ячейка может быть разделена на 8 октантов, и пунктирные линии показывают внутренние границы между ними. 4 октанта относятся к типу I, а 4 других - к типу II (Рис. 2.1(b)). Строение соседних октантов типов I и II изображено на Рис. 2.1(c).

2.1 Сколько катионов **A** и сколько **B** находится в элементарной ячейке?

2.0 pt

Черная глазурь со структурой шпинели может быть получена спеканием Fe_2O_3 и Cr_2O_3 в определенном соотношении в восстановительной атмосфере (реакция (I)). Если Fe_2O_3 и Cr_2O_3 реагируют в массовом соотношении 63.6 : 36.4, они количественно превращаются в стехиометрическое соединение. Этот продукт имеет структуру шпинели, в которой тетраэдрические пустоты (пустоты типа **A**) заняты только катионами железа.

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-2 Q-3

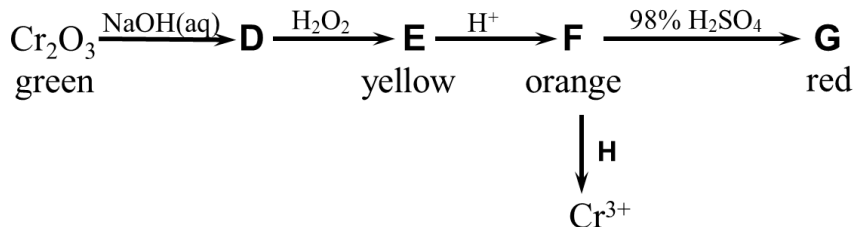
Q2-3

Russian (Russian Olympic Committee)

2.2 Какой элемент восстанавливается в реакции (I)? 1.0 pt

2.3 Рассчитайте число ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в октаэдрических пустотах (типа **B**) в одной элементарной ячейке. 6.0 pt

Помимо черной глазури, хромсодержащие пигменты используют в живописи и печати благодаря разнообразной окраске хрома в степенях окисления +2, +3 и +6. Пигмент хромовая зелень (Cr_2O_3) может быть превращен в ряд других соединений (**D-G**) в нижеприведенной цепи превращений, в которой вещества **E**, **F**, **G** имеют желтую, оранжевую и красную окраску, соответственно.



2.4 Напишите химическую формулу **E**. 1.0 pt

2.5 Напишите уравнение реакции $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$. 2.0 pt

2.6 Выберите, какое из перечисленных веществ может быть реагентом **H**. 1.0 pt
(A) FeSO_4
(B) FeCl_3
(C) ZnSO_4
(D) CuSO_4



Переменная валентность хрома важна не только для производства пигментов, но и для получения катализаторов. Например, типичный катализатор Филипса для полимеризации этилена состоит из частиц хрома, нанесенных на подложку из пористого материала, например, аморфного оксида кремния. Четырехкоординированный Cr(VI) - основа прокатализатора (**частица 1**), который, как полагают, быстро восстанавливается этиленом в шестикоординированный Cr(II) (**частица 2**). Предполагается, что **2** в дальнейшем катализирует полимеризацию этилена.

2.7 За реакцией **1** с этиленом можно следить с помощью спектроскопии в видимой области. Частица **1** поглощает при 21500 см^{-1} , а **2** - при 16700 см^{-1} , соответственно. **Выберите** подходящую комбинацию цветов **1** и **2**. 1.0 pt

- (A) оранжевый и белый, соответственно
(B) оранжевый и синий, соответственно
(C) синий и оранжевый, соответственно
(D) синий и белый, соответственно

2.8 Предполагая, что ион Cr(II) в **2** находится в октаэдрическом кристаллическом поле с энергией расщепления Δ_o , равной 16000 см^{-1} , **нарисуйте** конфигурацию d-электронов в ионе Cr(II) в **2** и **рассчитайте** энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для иона Cr(II) в **2**. (Для справки: энергия спаривания P для Cr(II) в **2** равна 23500 см^{-1}) 5.0 pt

2.9 Координационные соединения/ионы являются парамагнитными, если содержат неспаренные электроны, и соответствующий магнитный момент (μ) катиона переходного металла можно рассчитать по формуле $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$, где n - число неспаренных электронов. **Рассчитайте** магнитный момент иона Cr(II) в **2** в единицах μ_B . 2.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

ROC-1 T-2 A-1

A2-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Хром в прошлом и настоящем

11 баллов										
Вопрос	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Всего
Очки	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Результат										

2.1 (2.0 pt)

A: _____ B: _____

2.2 (1.0 pt)

2.3 (6.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-2 A-2

A2-2

Russian (Russian Olympic Committee)

2.4 (1.0 pt)

2.5 (2.0 pt)

2.6 (1.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

2.7 (1.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAININ, CHINA

ROC-1 T-2 A-3

A2-3

Russian (Russian Olympic Committee)

2.8 (5.0 pt)

$\tilde{\nu}_{\text{CKP}} = \text{_____ cm}^{-1}$

2.9 (2.0 pt)

$\mu = \text{_____ } \mu_{\text{B}}$

Улавливание и конверсия углекислого газа

14 баллов													
Вопрос	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Всего
Очки	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Результат													

Изменение климата - один из серьезнейших вызовов современности. Рост концентрации CO_2 в атмосфере является одной из главных движущих сил глобального потепления. Изучение способов улавливания и конверсии CO_2 привлекает большое внимание.

Технология прямого связывания из воздуха (DAC), предполагающая непосредственное улавливание атмосферного CO_2 , является многообещающей. В обычном методе DAC воздух пропускают через раствор щелочи (обычно NaOH), в результате чего CO_2 поглощается до достижения раствором $\text{pH} \approx 10$ (**шаг 1**). Использованный поглотитель регенерируют добавлением гидроксида кальция (**шаг 2**). Белый осадок **A**, полученный на **шаге 2**, разлагается при $700\text{ }^\circ\text{C}$, образуя CO_2 и другое белое соединение **B** (**шаг 3**). Гидроксид кальция может быть получен добавлением воды к веществу **B**. Описанный процесс очень энергозатратен. ($\text{H}_2\text{CO}_3 : K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}, K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$)

3.1 Напишите формулы веществ **A** и **B**. 2.0 pt

3.2 Напишите уравнения всех возможных реакций, происходящих на **шагах 1-3**. В качестве поглотителя используйте раствор NaOH. 5.0 pt

Недавно был разработан электрохимический способ регенерации щелочного поглотителя в DAC, в рамках которого поглощенный CO_2 может быть выделен в виде, пригодном для хранения и использования. Способ основан на повторном использовании водорода H_2 в электрохимической системе (HRES), как показано на **Рис. 3.1**.

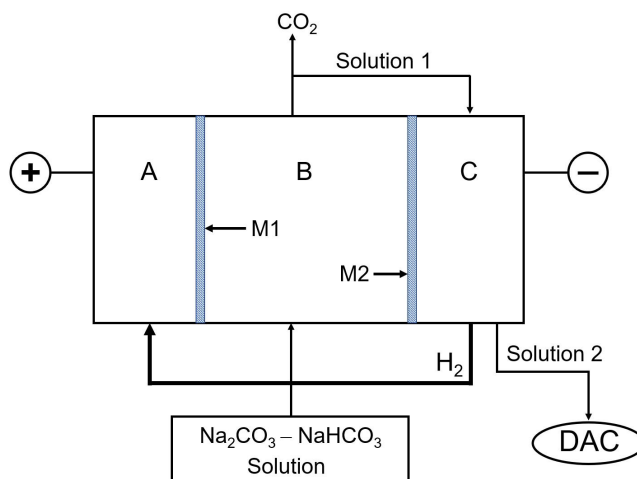


Рисунок 3.1 Схема экспериментальной установки (solution - раствор)

Электрохимическая ячейка состоит из трех зон, анодной (A), подкислительной (B) и катодной (C), разделенных ион-селективными полупроницаемыми мембранами M1 и M2. Во время работы установки протоны, образующиеся на аноде в результате окисления H_2 , переносятся в подкислительную зону, в которую подается отработанный раствор-поглотитель ($Na_2CO_3-NaHCO_3$). За счет понижения pH карбонат в растворе переходит в гидрокарбонат (**реакция 1**), а гидрокарбонат - в угольную кислоту (**реакция 2**). Когда раствор насыщается растворенным CO_2 (растворимость $0.033 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), дальнейшее понижение pH приводит к выделению газообразного CO_2 (**реакция 3**). H_2 , выделившийся на катоде, подают к аноду, а образовавшийся в прикатодном пространстве раствор может быть использован как поглотитель в DAC.

3.3 Напишите уравнения полуреакций на аноде (A) и катоде (C). 2.0 pt

3.4 Напишите уравнения реакций 1-3 в подкислительной зоне (B). 3.0 pt

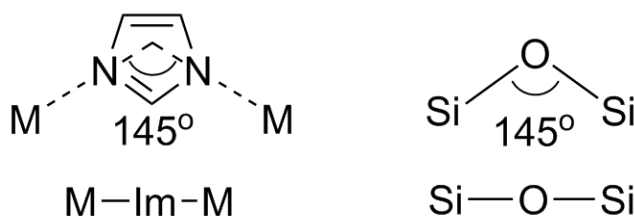
3.5 Отметьте все верные утверждения, касающиеся перемещения катионов в ходе работы установки 2.0 pt

(a) Ионы H^+ проходят через мембрану M1 из A в B.
 (b) Ионы H^+ проходят через мембрану M2 из B в C.
 (c) Ионы Na^+ проходят через мембрану M1 из B в A.
 (d) Ионы Na^+ проходят через мембрану M2 из B в C.
 (e) И H^+ , и Na^+ могут проходить через M1 и M2.

Ячейка работает в стационарном режиме при силе тока 2.00 A и потоке раствора ($0.050 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2CO_3 - 0.10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} NaHCO_3$) в зону B, равном $10.0 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. В анодной зоне pH поддерживается равным 1.

3.6 Рассчитайте скорость образования газообразного CO_2 (в $\text{ммоль} \cdot \text{мин}^{-1}$). 8.0 pt

Цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF), подкласс металлоорганических каркасов (MOF) - перспективные материалы для улавливания и использования CO_2 . Структуры ZIF напоминают цеолиты. Они представляют собой трехмерные каркасы, состоящие из тетраэдрически координированных ионов металлов (например, Zn^{2+} , Co^{2+}), соединенных мостиковыми имидазолат-ионами (Im^-) и их производными. Будучи сопряженным основанием имидазола (HIm), имидазолат-анион соединяется с катионами металлов (M) двумя атомами N. То, что угол M-Im-M близок к углу Si-O-Si (145°) в цеолитах, дало толчок к синтезу большого количества ZIF с цеолитоподобными тетраэдрическими мотивами.



ZIF-8 - один из характерных представителей ZIF, который имеет структуру содалита (**SOD**), показанную на **Рис. 3.2**. ZIF-8 был впервые синтезирован научной группой китайского ученого Сяо Мин Чена (продукт был назван ими MAF-4) путем реакции Zn^{2+} с 2-метилимидазолом ($\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$, HmIm). Он кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки при отсутствии растворителя $a = 1.632$ нм и эффективным диаметром пор 1.16 нм (показанных на **Рис. 3.2d** вписанными в структуру сферами).

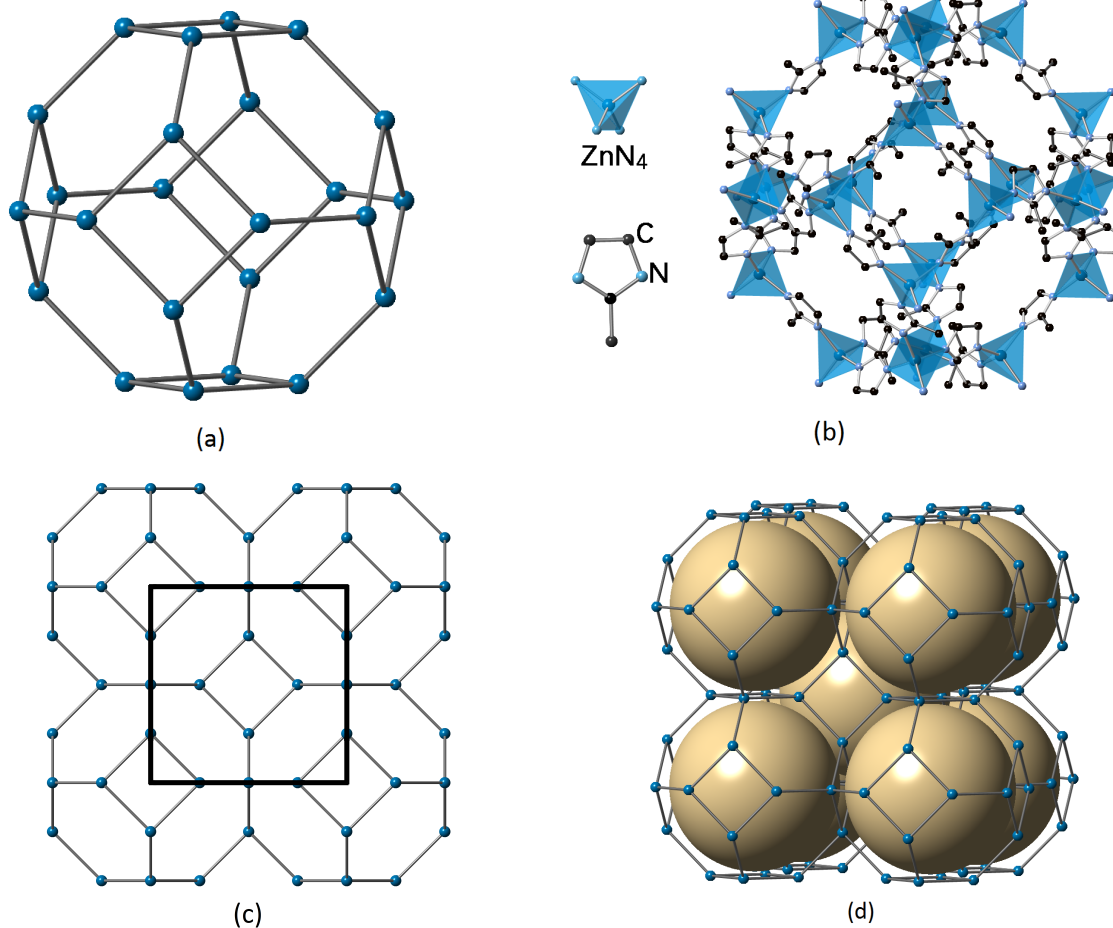


Рисунок 3.2 Топология SOD и структура ZIF-8

- (a) Топология клетки SOD;
- (b) Клетка SOD в ZIF-8, образованная Zn^{2+} (в центрах тетраэдров) и имидазолом (атомы H не показаны);
- (c) Каркас SOD и его элементарная ячейка, показанная как квадратная рамка;
- (d) Некоторые поры в ZIF-8 показаны воображаемыми сферами.

Указание: Если хотите, при ответе на последующие вопросы используйте символы "HmIm" и "mIm" для обозначения 2-метилимидазола и 2-метилимидазолата, соответственно.

3.7 **Напишите** формулу одной клетки содалита.

2.0 pt

Theory



ROC-1 T-3 Q-5

Q3-5

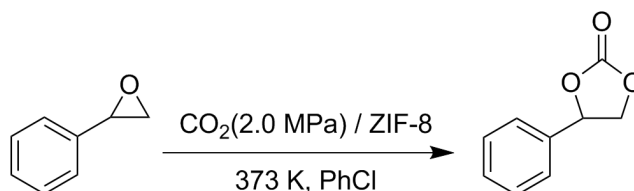
Russian (Russian Olympic Committee)

3.8 Напишите формулу элементарной ячейки ZIF-8. 2.0 pt

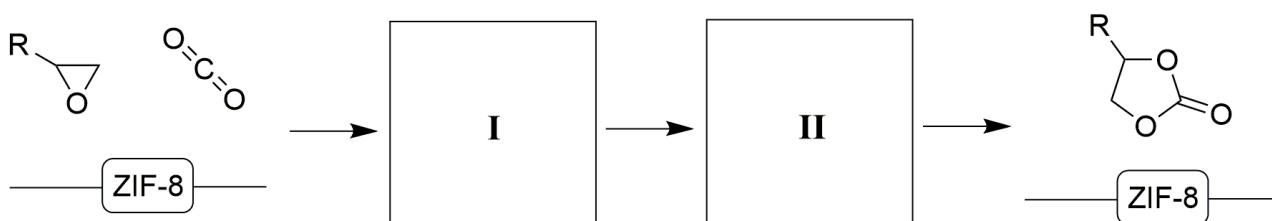
3.9 Рассчитайте общую площадь поверхности пор как площадь вписанных в поры сфер (S) в расчете на 1 г ZIF-8 (в m^2). Если вы не смогли определить состав элементарной ячейки, используйте значение 3500 в качестве ее молярной массы. 5.0 pt

3.10 Рассчитайте пористость R материала ZIF-8 (R равна отношению объема пор к объему всего материала) и объем пор в расчете на 1 г ZIF-8 (V_p , в cm^3). 7.0 pt

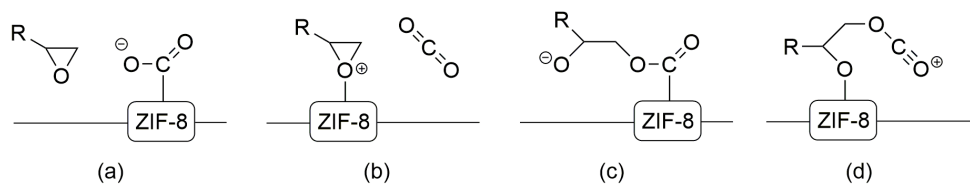
ZIF-8 также может служить катализатором в конверсии CO_2 в ценные химические продукты. Один из перспективных путей фиксации CO_2 - синтез циклических органических карбонатов путем циклоприсоединения CO_2 . Например:



Предложен механизм каталитического превращения CO_2 в циклический карбонат на катализаторе ZIF-8:



- 3.11** Предполагая, что ZIF-8 предоставляет кислотные центры в вышеприведенном каталитическом процессе, дополните механизм реакции подходящими интермедиатами из приведенного набора: 2.0 pt



Выберите интермедиаты, соответствующие I и II.

ZIF-8 термически довольно устойчив. Однако, недавно было обнаружено, что при одновременном присутствии кислот и влаги он разрушается. При контакте ZIF-8 с CO_2 и H_2O образуется ZnCO_3 .

- 3.12** **Напишите** уравнение реакции ZIF-8 с CO_2 и H_2O . 2.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAININ, CHINA

ROC-1 T-3 A-1

A3-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Улавливание и конверсия углекислого газа

14 баллов													
Вопрос	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Всего
Очки	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Результат													

3.1 (2.0 pt)

A: _____

B: _____

3.2 (5.0 pt)

шаг 1:

шаг 2:

шаг 3:

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-3 A-2

A3-2

Russian (Russian Olympic Committee)

3.3 (2.0 pt)

A:

C:

3.4 (3.0 pt)

реакция 1:

реакция 2:

реакция 3:

3.5 (2.0 pt)

[] (a)

[] (b)

[] (c)

[] (d)

[] (e)



3.6 (8.0 pt)

$$r(\text{CO}_2) = \text{_____} \text{ ммоль} \cdot \text{мин}^{-1}$$

3.7 (2.0 pt)

3.8 (2.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

ROC-1 T-3 A-4

A3-4

Russian (Russian Olympic Committee)

3.9 (5.0 pt)

$$S = \text{_____} \text{M}^2$$

3.10 (7.0 pt)

$$R = \text{_____}; V_p = \text{_____} \text{cm}^3$$

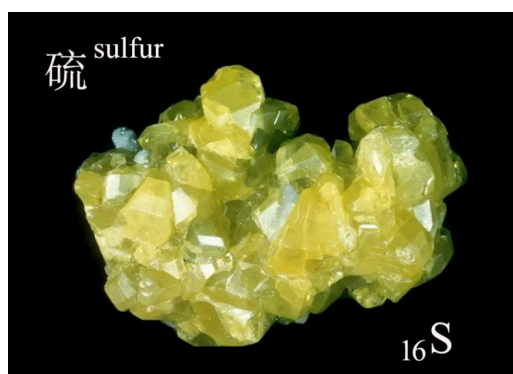
3.11 (2.0 pt)

I: [] (a) [] (b) [] (c) [] (d)
II: [] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

3.12 (2.0 pt)

Новая жизнь античной серы

16 баллов													
Вопрос	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Всего
Очки	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
Результат													



Элементарная сера известна с древнейших времен. В настоящее время ее широко используют в химическом производстве и фармацевтической промышленности как дешевое сырье.

Пирит (FeS_2) обычно используют в качестве сырья для промышленного производства чистой серы. Нагревание пирита в условиях недостатка воздуха позволяет достичь 100%-го выхода серы, при этом также образуется черный оксид железа Fe_3O_4 .

4.1 Запишите уравнение описанной выше реакции.

2.0 pt

В реальном процессе кроме серы образуется небольшое количество побочного продукта - SO_2 . Количество SO_2 определяют по следующей процедуре:

Порошок руды нагревают в трубчатой печи. Образовавшийся SO_2 поглощают 2 М раствором NaOH . Полученный раствор переносят в мерную колбу на 500 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвоту 25.00 мл разбавленного раствора добавляют в колбу, содержащую 50.00 мл стандартного раствора иода с концентрацией 0.05122 М I_2 и 5 мл 20% раствора H_2SO_4 . Колбу со смесью выдерживают 5 мин в темноте, а затем полученный раствор титруют стандартным раствором 0.1012 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Когда цвет титруемого раствора становится светло-коричневым,

добавляют 3 мл 0.5% раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

4.2 Запишите уравнения всех реакций с участием I_2 в описанной выше процедуре. 4.0 pt

4.3 В тестовом эксперименте из пирита получили 17.6 г чистой серы. При анализе побочного продукта по описанной выше методике потребовалось 18.47 мл стандартного раствора $Na_2S_2O_3$. Считая, что образовался только один побочный продукт, содержащий серу, рассчитайте, сколько процентов серы из пирита было потеряно за счет образования побочного продукта? 4.0 pt

Литий-серный аккумулятор - перспективная система хранения энергии, поскольку его теоретическая плотность энергии выше, чем у обычных литий-ионных аккумуляторов. Суммарное уравнение реакции, протекающей в литий-серном аккумуляторе, упрощенно записывается в виде: $16 Li + S_8 \longrightarrow 8 Li_2S$. При разрядке аккумулятора сера является активным материалом катода, а металлический литий - анода.

4.4 Запишите уравнения полуреакций, протекающих при разрядке аккумулятора: (a) на катоде, (b) на аноде. 3.0 pt

4.5 На основе суммарного уравнения реакции рассчитайте отношение массы активного материала катода к массе активного материала анода. 1.0 pt

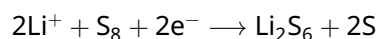
Литий-ионный аккумулятор (ЛИА), имеющий среднее рабочее напряжение 3.8 В и электрическую емкость 3110 мА·ч, дает энергию, достаточную для просмотра видеофайлов на телефоне в течение 22 ч. Примите, что в начале аккумулятора полностью заряжен.

4.6 Представим, что ЛИА заменили на идеальный литий-серный аккумулятор с рабочим напряжением 4.2 В, содержащий 23 г серы в качестве активного материала электрода. Расход серы при работе аккумулятора описывается приведенным выше уравнением. Рассчитайте, сколько часов можно смотреть видео на телефоне при использовании такого аккумулятора, если вначале аккумулятор был полностью заряжен. 5.0 pt

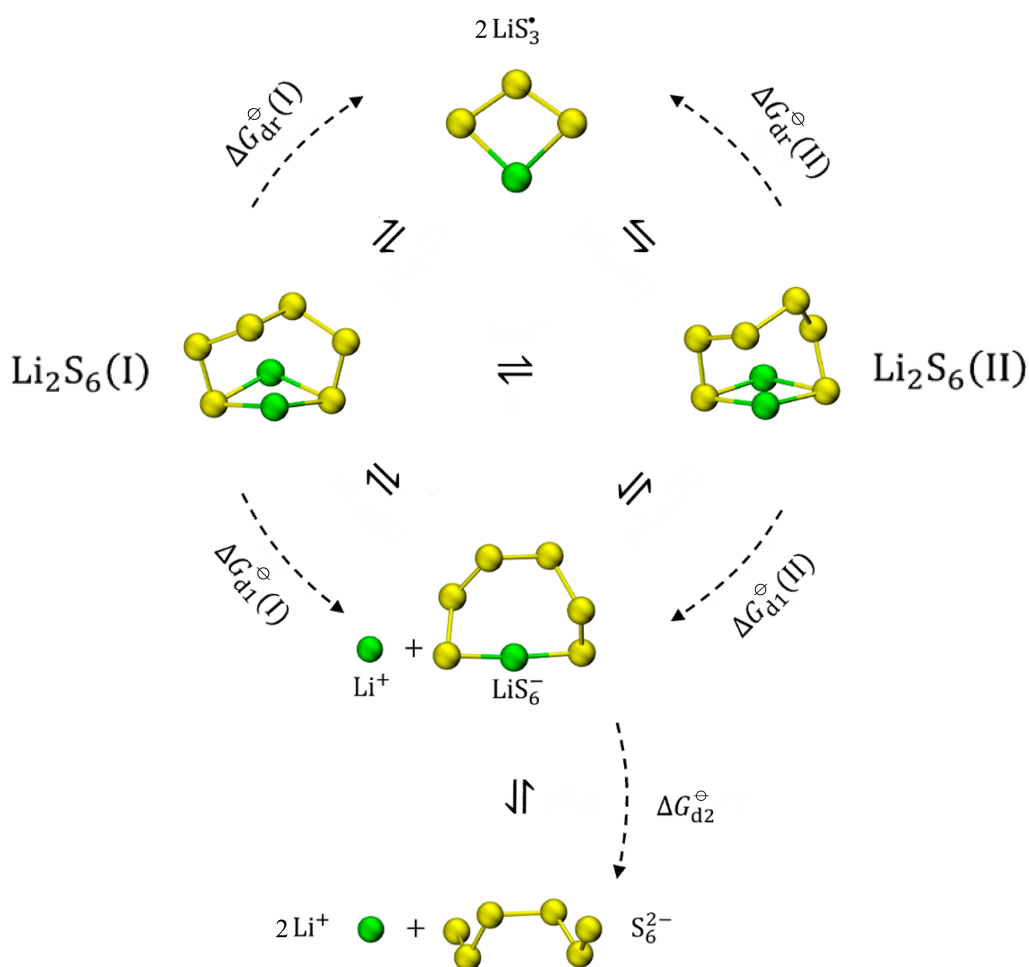
Элементарная сера состоит из молекул S_8 . В реальных литий-серных аккумуляторах при разрядке S_8 не сразу восстанавливается до Li_2S , а вступает в ряд последовательных реакций с образованием различных растворимых полисульфидов лития (Li_2S_n , $n = 3 - 8$). Эти полисульфиды могут диффундировать к аноду и реагировать с ним, что приводит к коррозии анода и потере активных материалов электродов. Это явление называют "шаттл-эффект".

4.7 Запишите уравнение реакции, приводящей к коррозии анода полисульфидами (Li_2S_n) с образованием Li_2S . 2.0 pt

Для подавления "шаттл-эффекта" исследуют различные формы полисульфидов в электролите. Li_2S_6 - один из самых распространенных промежуточных продуктов:



1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) - типичный растворитель для электролитов литий-серных аккумуляторов. Теоретические расчеты показывают, что в ДМЭ Li_2S_6 существует в виде двух конформеров с близкими энергиями, $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})$ и $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})$. Диссоциация Li_2S_6 в ДМЭ происходит по схеме:



Химические равновесия в системе Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} и LiS_3 в ДМЭ

Таблица 4.1 Стандартные энергии Гиббса диссоциации (кДж · моль⁻¹) в ДМЭ (298.15 К, 1 бар)

ΔG_{d1}^{\ominus} (I)	ΔG_{d1}^{\ominus} (II)	ΔG_{d2}^{\ominus}	ΔG_{dr}^{\ominus} (I)	ΔG_{dr}^{\ominus} (II)
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 Используя данные из **Таблицы 4.1**, **рассчитайте** отношение равновесных концентраций двух конформеров в ДМЭ (298.15 К, 1 бар), $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]}$. 4.0 pt

4.9 Используя данные из **Таблицы 4.1**, **рассчитайте** кажущуюся константу диссоциации $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ в ДМЭ (298.15 К, 1 бар). 5.0 pt

4.10 **Расположите** следующие равновесные концентрации в ДМЭ в порядке уменьшения: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^{\bullet}]$. 4.0 pt

4.11 Стандартный электродный потенциал металлического лития в воде при 298.15 К, 1 бар равен: 6.0 pt

$$E^{\ominus} (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ В}$$

Стандартные энергии Гиббса сольватации лития из газовой фазы $\text{Li}^+(\text{г})$ в $\text{Li}^+(\text{раствор})$ в различных растворителях.

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{ДМЭ})$
$\Delta G^{\ominus}/\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-116.9	-114.6

Рассчитайте стандартный электродный потенциал металлического лития в ДМЭ.

Исследования показали, что ЭДС литий-серных аккумуляторов можно повысить путем замены ДМЭ на диметилсульфоксид (ДМСО). Поэтому возникла проблема изучения различных форм полисульфидов в ДМСО.

В одном из экспериментов некоторое количество Li_2S и 4.81 мг порошка серы добавили к 10.00 мл ДМСО, смесь нагрели и перемешали до полного растворения (считайте, что при растворении объем жидкости не изменился). Предположим, что в ДМСО присутствуют только следующие формы полисульфидов: $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . Отношение равновесных концентраций этих частиц:

$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-4 Q-5

Q4-5

Russian (Russian Olympic Committee)

4.12 Рассчитайте массу m (в мг) исходного Li_2S , добавленного к ДМСО.

5.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-4 A-1

A4-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Новая жизнь античной серы

16 баллов													
Вопрос	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Всего
Очки	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
Результат													

4.1 (2.0 pt)

4.2 (4.0 pt)

4.3 (4.0 pt)

_____ %

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

ROC-1 T-4 A-2

A4-2

Russian (Russian Olympic Committee)

4.4 (3.0 pt)

(a)

(b)

4.5 (1.0 pt)

отношение масс: _____

4.6 (5.0 pt)

_____ ч

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAININ, CHINA

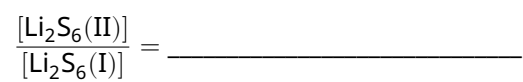
ROC-1 T-4 A-3

A4-3

Russian (Russian Olympic Committee)

4.7 (2.0 pt)

4.8 (4.0 pt)



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-4 A-4

A4-4

Russian (Russian Olympic Committee)

4.9 (5.0 pt)

$K_{d1} =$ _____

4.10 (4.0 pt)

(1) _____ > (2) _____ > (3) _____ > (4) _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

ROC-1 T-4 A-5

A4-5

Russian (Russian Olympic Committee)

4.11 (6.0 pt)

$$E^{\ominus}(\text{Li}^+(\text{DMЭ})/\text{Li}) = \text{_____} \text{ В}$$

4.12 (5.0 pt)

$$m(\text{Li}_2\text{S}) = \text{_____} \text{ мг}$$

Взаимные превращения оксидов азота

15 баллов											
Вопрос	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Всего
Очки	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Результат											

Оксиды азота (N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 и др., в общем виде NO_x) - одни из основных загрязнителей воздуха. Для улучшения качества воздуха выбросы и превращения NO_x необходимо контролировать. Мы рассмотрим окисление NO в NO_2 в реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Часть А

Считается, что в атмосфере эта реакция проходит по механизму:



Реакции (1) и (2) и обратная реакция (1) - элементарные. Реакция (1) - квазиравновесная, ее концентрационную константу равновесия обозначим K_{c1} . Реакция (2) - лимитирующая стадия процесса, ее константа скорости k_2 .

5.1 **Выведите** выражение для общей скорости реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ как функции $[NO]$, $[O_2]$, K_{c1} и k_2 . 4.0 pt

Температурная зависимость K_{c1} описывается уравнением $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (M и N - константы). Зависимость k_2 от температуры описывается уравнением Аррениуса с предэкспоненциальным множителем A_2 и энергией активации $E_{a,2}$. Примите, что $E_{a,2}$ и A_2 не зависят от температуры.

5.2 **Выведите** выражения для предэкспоненциального множителя (A_+) и опытной энергии активации (E_{a+}) суммарной реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ через M , N , A_2 и $E_{a,2}$. 4.0 pt

Опытная константа скорости (k_+) общей реакции равна $6.63 \times 10^5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 600 К, а опытная энергия активации равна $1.20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

ROC-1 T-5 Q-2

Q5-2

Russian (Russian Olympic Committee)

5.3 Рассчитайте опытную константу скорости реакции (в $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$) при 700 К. 2.0 pt

Даны стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H_m^\ominus$) и стандартные энтропии веществ (S_m^\ominus) при 298.15 К:

	NO(г)	O ₂ (г)	NO ₂ (г)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (кДж·моль ⁻¹)	91.3		33.1
S_m^\ominus (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	210.8	205.2	240.1

Примем, что стандартная энтальпия реакции и стандартное изменение энтропии в реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ не зависят от температуры. Все газы - идеальные.

5.4 Рассчитайте термодинамическую константу равновесия (K_p) этой реакции при 600 К. 4.0 pt

5.5 Рассчитайте стандартное изменение внутренней энергии $\Delta_r U_m^\ominus$ (в кДж·моль⁻¹) в этой реакции при 600 К. 3.0 pt

Эксперименты показали, что скорость обратной реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ не зависит от концентраций NO и O₂.

5.6 Выведите выражение для скорости этой реакции (опытную константу скорости обозначьте как k_+) и рассчитайте значение k_+ при 600 К. 8.0 pt
(Если по причине своей одаренности вы не смогли рассчитать K_p (600 К) в вопросе 5.4, используйте значение K_p (600 К) = 350.0)

Газообразный NO₂ ввели в сосуд постоянного объема, в котором поддерживали температуру 600 К, и выдержали до установления равновесия. 20 процентов реагента превратилось в NO и O₂.

5.7 Рассчитайте общее давление в сосуде, создаваемое равновесной смесью. 4.0 pt
(Если по причине своей одаренности вы не смогли рассчитать K_p (600 К) в вопросе 5.4, используйте значение K_p (600 К) = 350.0)

Часть B

Промышленные выбросы - основной источник NO_x. Один из способов понижения выбросов NO_x - это окисление NO до NO₂ и последующее поглощение NO₂ адсорбентами. Однако, из-за низкой концентрации NO в выбросах его окисление происходит слишком медленно. Для ускорения реакции используют твердые катализаторы. Окисление NO на поверхности некоторого катализатора

(CatX) происходит по следующему механизму (свободный адсорбционный центр на поверхности обозначается Site, а центр, занятый частицей X - X-site):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

Примем, что адсорбция NO, NO₂ и O (при диссоциации O₂) происходит только в монослое, и все эти частицы адсорбируются центрами одного типа. Обозначим степени заполнения поверхности этими частицами θ_{NO} , θ_{NO_2} и θ_{O} , соответственно (степень заполнения θ определяется как отношение числа занятых центров к общему числу адсорбционных центров). Доля свободных центров (θ_v) равна $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. Считаем, что все процессы адсорбции и десорбции происходят намного быстрее, чем реакция (S3).

5.8 Выведите выражение для θ_v через [NO], [O₂], [NO₂] и константы скорости реакций (S1)–(S4). 6.0 pt

5.9 Выберите правильное выражение для общей скорости реакции 4.0 pt
 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ в самом начале реакции, когда и концентрацией, и адсорбцией NO_2 можно пренебречь.

- (A) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (B) $r_{\text{S}+} = \frac{0.5k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (C) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (D) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+4}k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{\text{S}-4}}{1 + k_{\text{S}+1}([\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$

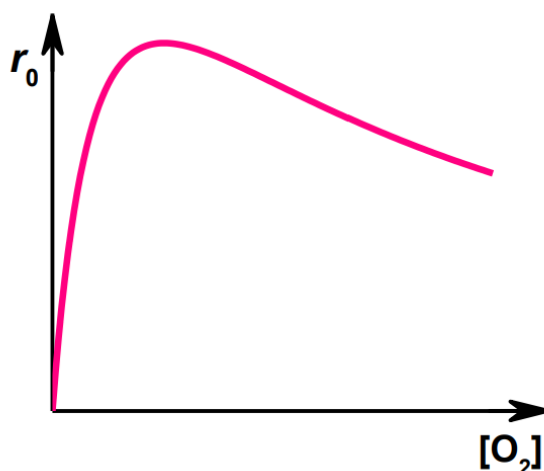
На некоторых катализаторах реакция на поверхности протекает иначе, чем (S3):



$$r_{\text{S}+5} = k_{\text{S}+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

Эта стадия также является лимитирующей для всего процесса.

Некоторый катализатор (**CatY**) использовали для ускорения реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$. При постоянных температуре и концентрации NO зависимость начальной скорости реакции от концентрации O_2 имела вид:



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-5 Q-5

Q5-5

Russian (Russian Olympic Committee)

5.10 Выберите механизм, который соответствует этой кривой.

6.0 pt

(A) S₃

(B) S₅

(C) невозможно определить

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

ROC-1 T-5 A-1

A5-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Взаимные превращения оксидов азота

15 баллов											
Вопрос	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Всего
Очки	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Результат											

5.1 (4.0 pt)

r_+ = _____

5.2 (4.0 pt)

A_+ = _____, E_{a^+} = _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-5 A-2

A5-2

Russian (Russian Olympic Committee)

5.3 (2.0 pt)

$$k_+(700\text{ K}) = \text{_____} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

5.4 (4.0 pt)

$$K_p(600\text{ K}) = \text{_____}$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-5 A-3

A5-3

Russian (Russian Olympic Committee)

5.5 (3.0 pt)

$$\Delta_r U_m^\ominus = \text{_____} \text{ кДж моль}^{-1}$$

5.6 (8.0 pt)

$$r_- = \text{_____}, k_- (600 \text{ K}) = \text{_____}$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-5 A-4

A5-4

Russian (Russian Olympic Committee)

5.7 (4.0 pt)

$p_{\text{общ}} =$ _____ кПа

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

ROC-1 T-5 A-5

A5-5

Russian (Russian Olympic Committee)

5.8 (6.0 pt)

$\theta_v =$ _____

5.9 (4.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

5.10 (6.0 pt)

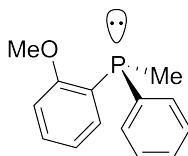
(A) (B) (C)

Фосфины открывают широкие возможности

Часть

7 баллов								
Вопрос	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Всего
Очки	3	6	8	5	6	3	5	36
Результат								

Фосфины - фосфорорганические аналоги аминов. Они имеют неподеленную пару электронов на атоме фосфора и являются основаниями Льюиса или нуклеофилами. В отличие от третичных аминов, хиральные фосфины с тремя разными заместителями (например, **P1**) могут быть выделены в виде индивидуальных энантиомеров. Хиральные фосфины часто используются в качестве хиральных лигандов в катализе переходными металлами.

**P1**

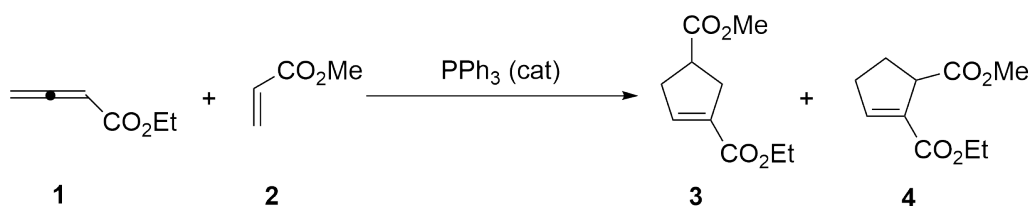
$$[\alpha]_D^{20} = +46$$

6.1 Используя обозначения *R/S*, укажите абсолютную конфигурацию **P1**.

3.0 pt

В последние десятилетия наблюдается бурное развитие органокатализа, в результате чего появилось большое количество реакций, катализируемых нуклеофильными фосфинами. Циклоприсоединение (3+2) по Лу, открытое китайским исследователем Ксиан Лу, является одной из наиболее известных реакций, катализируемых фосфинами. Так, в результате катализа трифенилфосфином этилалленоат **1** и метилакрилат **2** дают в мягких условиях два производных циклопентена - основной продукт **3** и минорный продукт **4**.

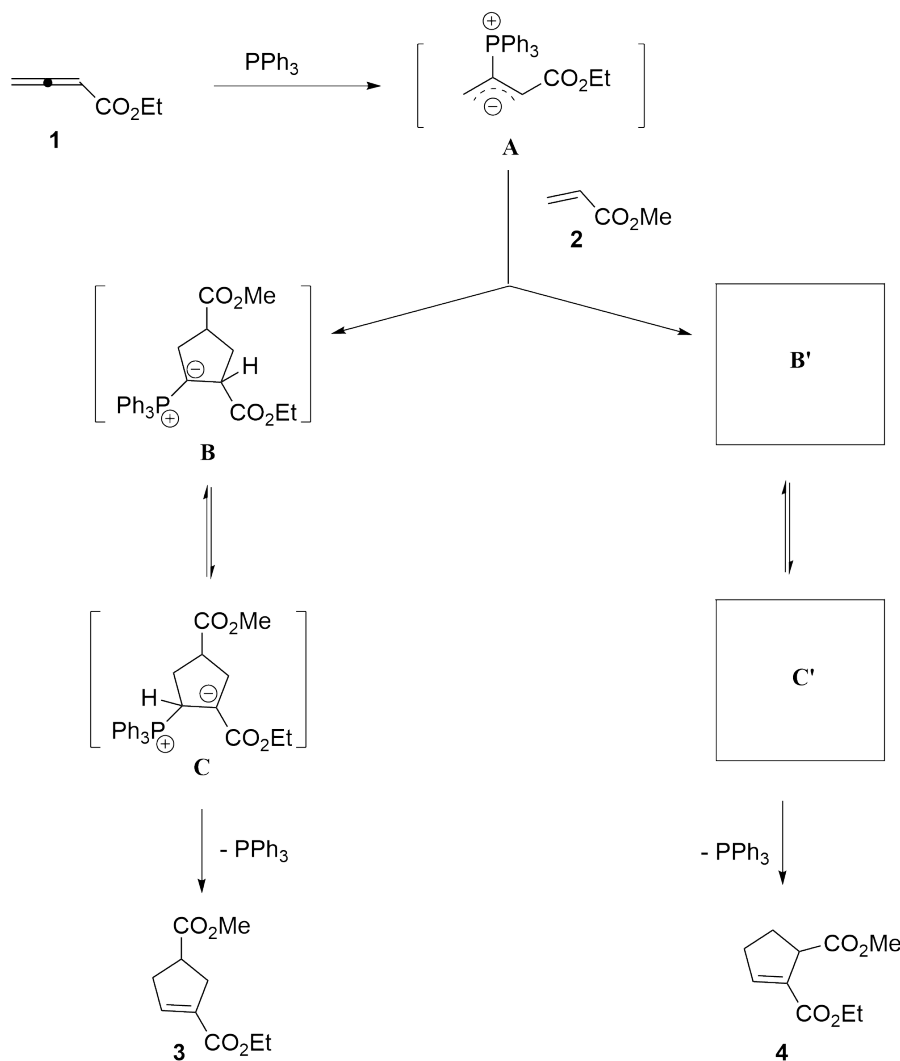
Циклоприсоединение (3+2) по Лу :



Согласно общепринятому механизму, (3+2) реакцию относят к формальному циклоприсоединению. Исходно катализатор трифенилфосфин вовлекается в нуклеофильное присоединение к этилалленату **1** с образованием цвиттер-ионного интермедиата **A**, который далее циклизуется с метилакрилатом **2** двумя способами. На пути, ведущем к соединению **3**, образующийся *in situ* фосфорсодержащий илидный интермедиат **B** обратимо превращается в интермедиат **C** в результате переноса протона. **C** претерпевает элиминирование с образованием основного продукта **3** и высвобождением фосфинового катализатора. На пути, ведущем к соединению **4**, образуется фосфорсодержащий илидный интермедиат **B'**, который также обратимо превращается в интермедиат **C** в результате переноса протона. **C** претерпевает элиминирование с образованием минорного продукта **4** и регенерацией фосфинового катализатора.



Механизм:



6.2 Изобразите две **основные** резонансные структуры, которые приводят к резонансному гибриду A (вовлечение эфирной группы не рассматривать, стереохимия не требуется) 6.0 pt

6.3 Изобразите структуры интермедиатов B' и C' (стереохимия не требуется). 8.0 pt

Theory

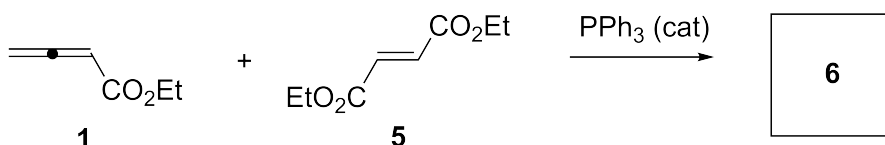


ROC-1 T-6 Q-4

Q6-4

Russian (Russian Olympic Committee)

При сходных условиях этилалленоат **1** и диэтилфумарат **5** дают продукт циклоприсоединения **6**.

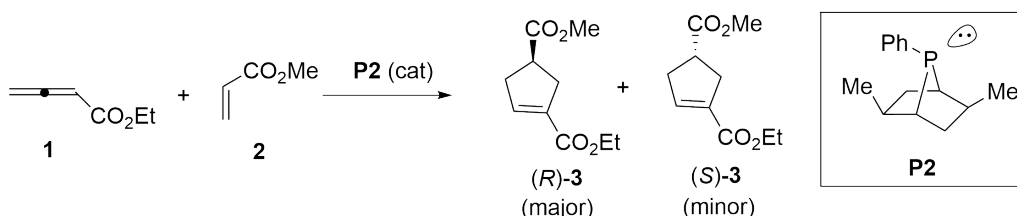


6.4 Изобразите структуру соединения **6** (стереохимия не требуется).

5.0 pt

Реакцию асимметрического циклоприсоединения (3+2) по Лу можно легко осуществить, используя в качестве катализатора хиральные фосфины. Например, при катализе хиральным бициклическим фосфином **P2** этилалленоат **1** и метилакрилат **2** дают в мягких условиях энантимерно обогащенный продукт циклоприсоединения **3** с ее (энантимерным избытком), равным 80%.

Асимметрическое циклоприсоединение (3+2) по Лу :



Формула для расчета ee:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

n_{major} = количество основного энантиомера

n_{minor} = количество минорного энантиомера

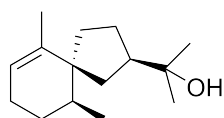
6.5 Отметьте звездочками все асимметрические центры хирального фосфина **P2**. (Внимание: Вы будете оштрафованы за каждую неправильную звездочку)

6.0 pt

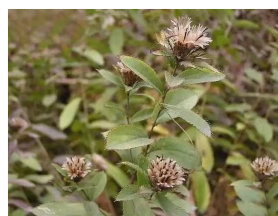
6.6 Рассчитайте отношение $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ для продукта **3**.

3.0 pt

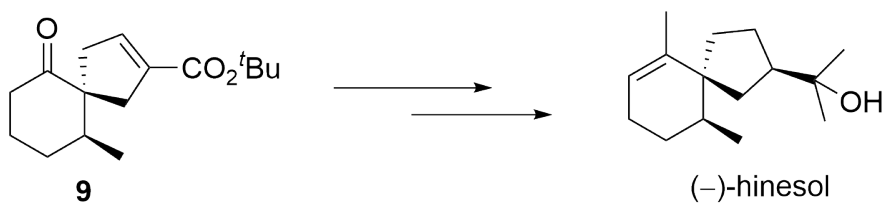
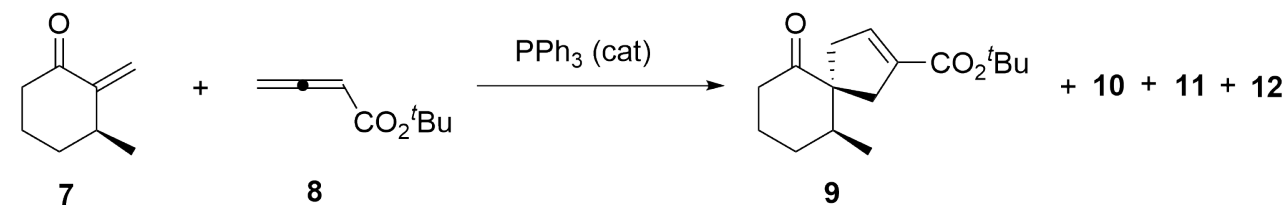
Реакция циклоприсоединения (3+2) по Лу - универсальный метод органического синтеза. Например, она была успешно использована для синтеза (-)-хинезола (hinesol), являющегося компонентом применяемой в Китае лечебной травы Чанг Жу (Chang Zhu) (*Atractylodes lancea var Chinensis*). При использовании PPh_3 в качестве катализатора хиральный циклогексанон **7** циклизуется с трет-бутилалленоатом **8**, давая основной продукт **9** и три минорных продукта **10**, **11** и **12**. Все минорные продукты **10–12** являются изомерами **9**. Соединение **9** может быть превращено в (-)-хинезол в результате многостадийного процесса.



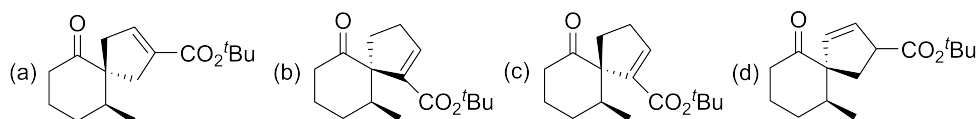
(-)-hinesol



Chang Zhu



6.7 Выберите из приведенных ниже соединений то, которое НЕ ПРИНАДЛЕЖИТ к минорным продуктам **10–12**. 5.0 pt



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

ROC-1 T-6 A-1

A6-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Фосфины открывают широкие возможности

7 баллов								
Вопрос	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Всего
Очки	3	6	8	5	6	3	5	36
Результат								

6.1 (3.0 pt)

6.2 (6.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-6 A-2

A6-2

Russian (Russian Olympic Committee)

6.3 (8.0 pt)

B' (4.0 pt)

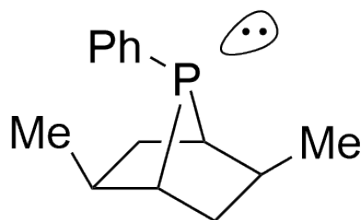
C' (4.0 pt)

6.4 (5.0 pt)

6



6.5 (6.0 pt)

**P2**

6.6 (3.0 pt)

6.7 (5.0 pt)

 (a) (b) (c) (d)

Органические молекулы и жизнь

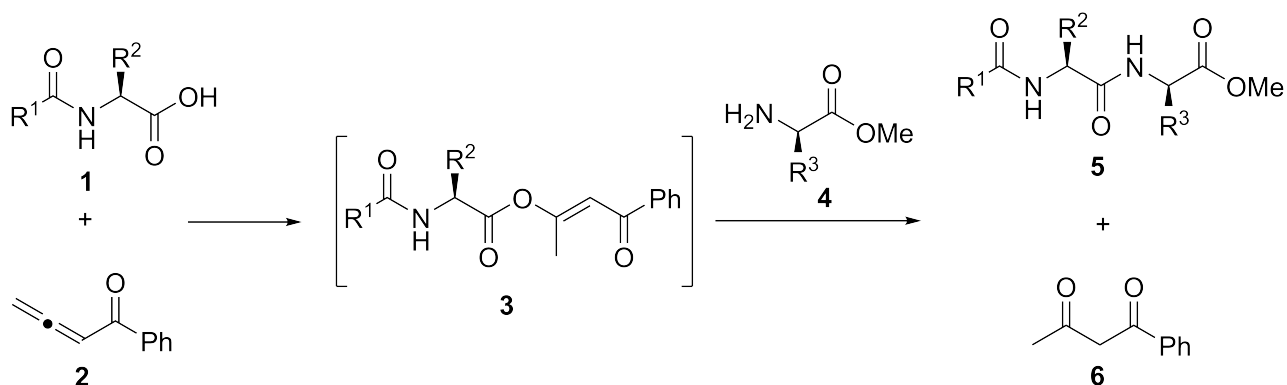
9 баллов				
Вопрос	7.1	7.2	7.3	Всего
Очки	12	8	12	32
Результат				

Синтез сложных пептидов и белков - трудная задача. 17 сентября 1965 года китайские ученые впервые получили бычий инсулин в кристаллическом виде, что явилось важным шагом на пути к разгадке секретов живого и открыло эру синтеза белков.

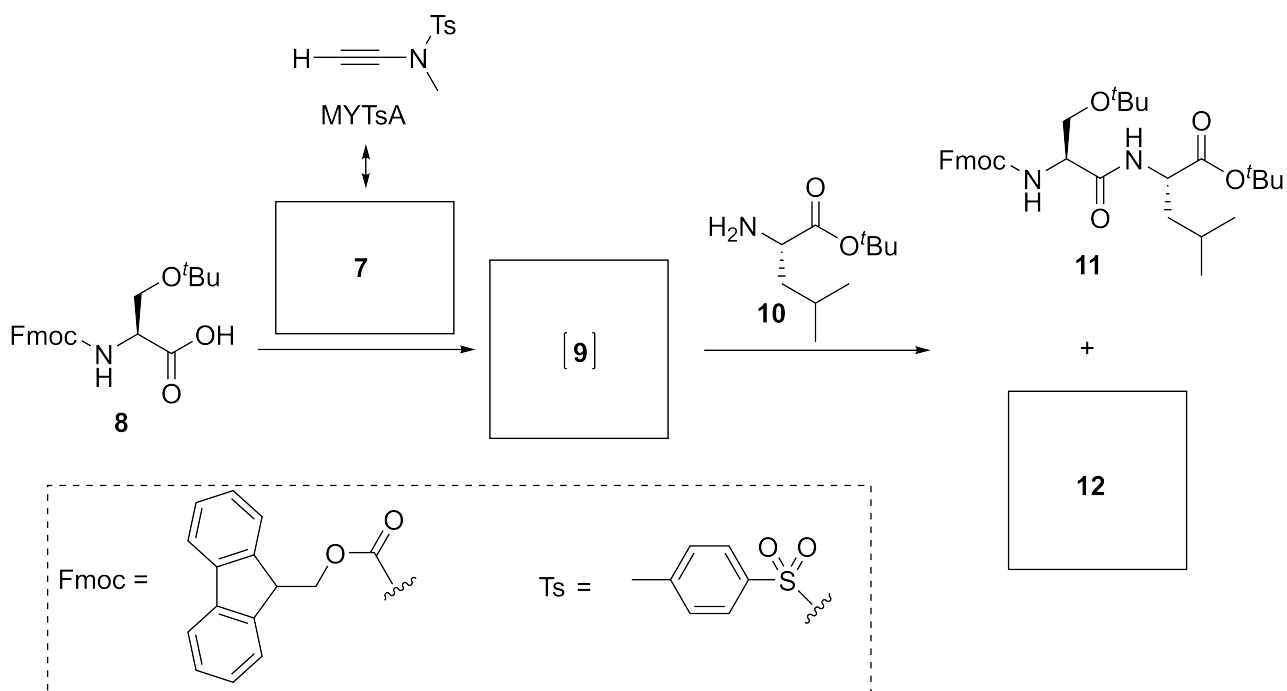


Почтовая марка, выпущенная к 50-й годовщине (2015) первого синтеза кристаллического бычьего инсулина

Взаимодействие карбоксильной и аминогруппы с образованием амидной связи является самой базовой реакцией при синтезе пептидов и белков. Алленон **2** способен активировать карбоксильную группу **1** в мягких условиях с образованием интермедиата **3**, который далее реагирует с амином **4** с образованием амида **5** с высоким выходом и побочного продукта **6**.

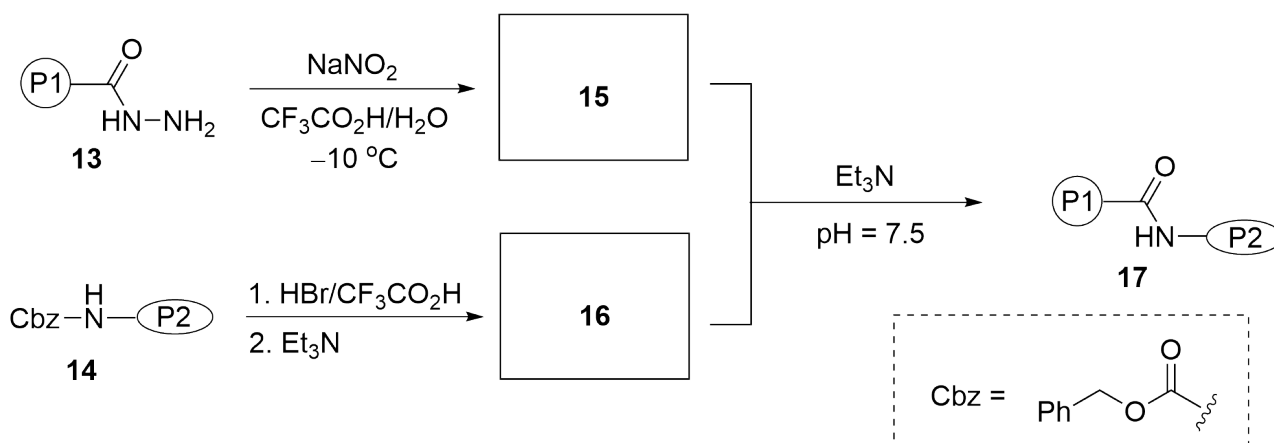


Аналогично, *N*-этинил-*N*-метил-*p*-толуолсульфонамид (MYTsA) с основной резонансной структурой 7 (тозильную группу Ts не рассматривать) активирует карбоксильную группу так же, как алленон 2.



7.1 Изобразите структуры 7, 9 и 12. Укажите стереохимию каждого стереоцентра. 12.0 pt

По мере удлинения пептидной цепи образование амидной связи становится все более затруднительным, в связи с чем традиционные методы конденсации неприменимы для синтеза белков. Первый синтез кристаллического бычьего инсулина базировался на химии ацилгидразина **13**, использованной для сочетания двух пептидов. В результате протекания нижеследующих реакций соединение **15** легко реагирует с **16** в присутствии триэтиламина

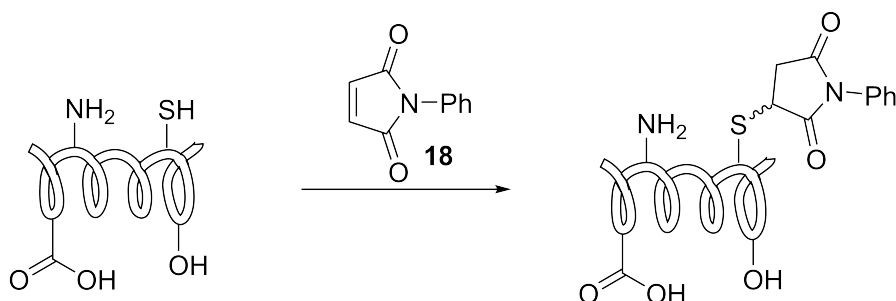


Примечание: P1, P2 = пептиды

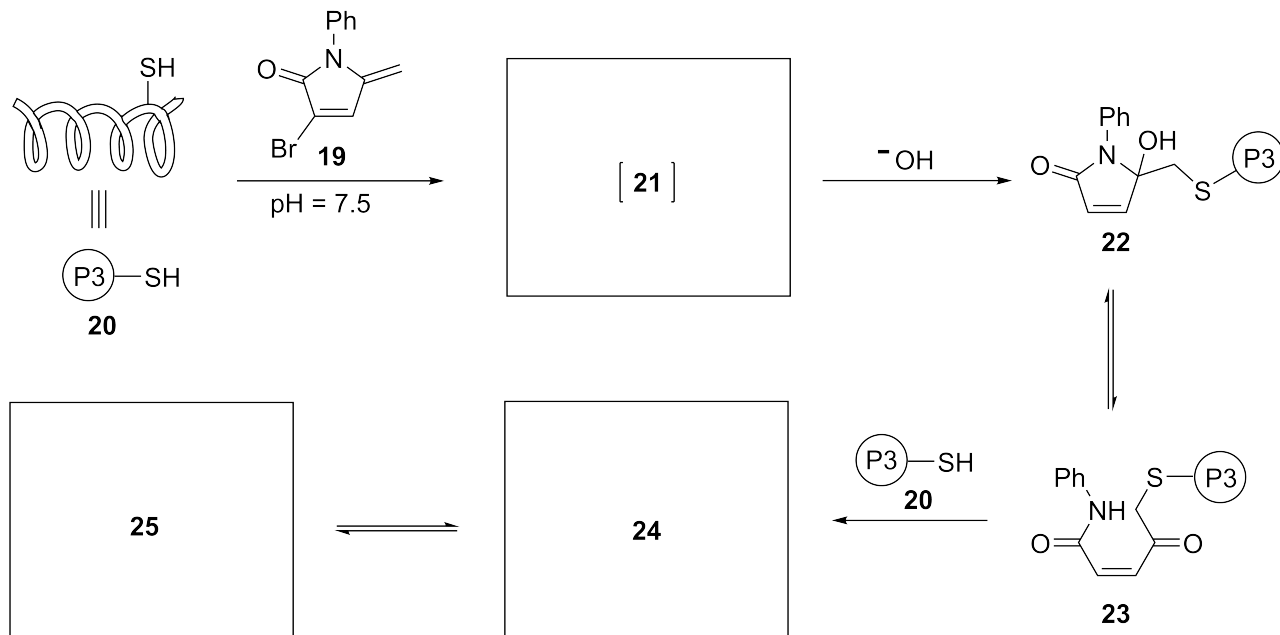
7.2 Изобразите структуры соединений **15** и **16**.

8.0 pt

Помимо синтеза *de novo*, ученые могут модифицировать существующие белки. На поверхности белка присутствуют многочисленные реакционноспособные центры, такие как amino-, тиольные и карбоксильные группы. При обработке белков электрофильными реагентами, такими как *N*-фенилмалеимид **18**, присоединение по Михаэлю происходит по наиболее нуклеофильным тиольным группам.



В мягких основных условиях ($\text{pH} = 7.5$), реагент **19** реагирует с тиольной группой белка **20** с образованием нейтрального интермедиата **21**, который подвергается атаке гидроксид-ионом, что приводит к соединению **22**. Соединение **22** находится в равновесии с ациклической формой **23**, в результате чего оно реагирует с еще одним белком **20**. По аналогии с равновесием между **22** и **23**, образующийся основной продукт может существовать как в ациклической форме **24**, так и в циклической форме **25**.



7.3 Изобразите структуры интермедиата **21**, соединений **24** и **25**. Stereoхимия не требуется. 12.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

ROC-1 T-7 A-1

A7-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Органические молекулы и жизнь

9 баллов				
Вопрос	7.1	7.2	7.3	Всего
Очки	12	8	12	32
Результат				

7.1 (12.0 pt)

7 (4.0 pt)

9 (4.0 pt)

12 (4.0 pt)

7.2 (8.0 pt)

15 (4.0 pt)

16 (4.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-7 A-2

A7-2

Russian (Russian Olympic Committee)

7.3 (12.0 pt)

21 (4.0 pt)

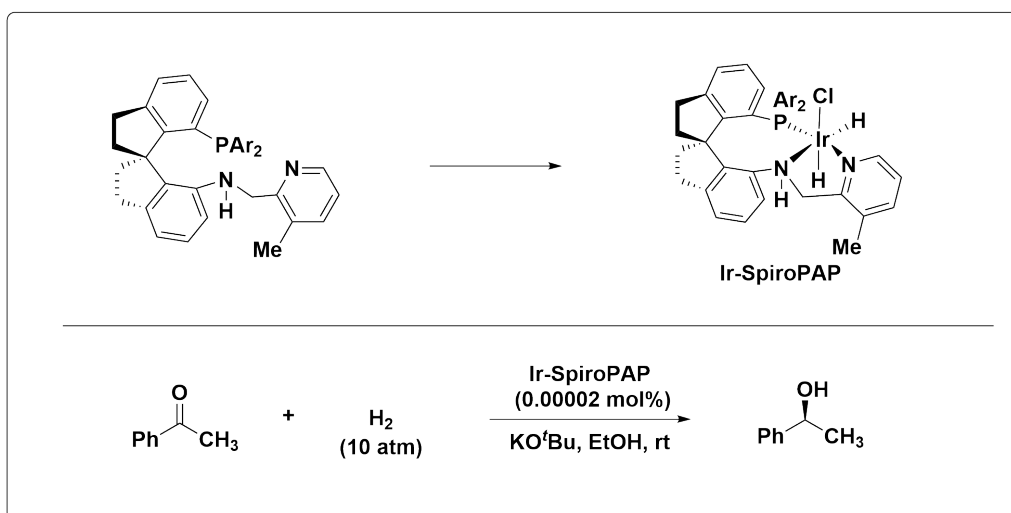
24 (4.0 pt)

25 (4.0 pt)

Удивительный хиральный спиро-катализатор

10 баллов									
Вопрос	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Всего
Очки	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Результат									

Хиральные соединения важны для здоровья человека. Так, например, более 50% применяемых в настоящее время лекарств используются в виде одного энантиомера. Тем не менее, синтез хиральных молекул в энантиомерно-обогащенной форме представляет собой сложную задачу. Группа профессора Цилянь Чжоу из Нанкайского университета в Китае разработала серию хиральных спиро-катализаторов с высокой активностью, поднимающих эффективность асимметрического синтеза на новый уровень и широко используемых в фармацевтической промышленности. Эти катализаторы могут давать до 99.9% ee (энантиомерный избыток) при нагрузках от 0.00002 мольных %. Данный результат получил первый приз Национальной премии Китая в области естественных наук в 2019 году.

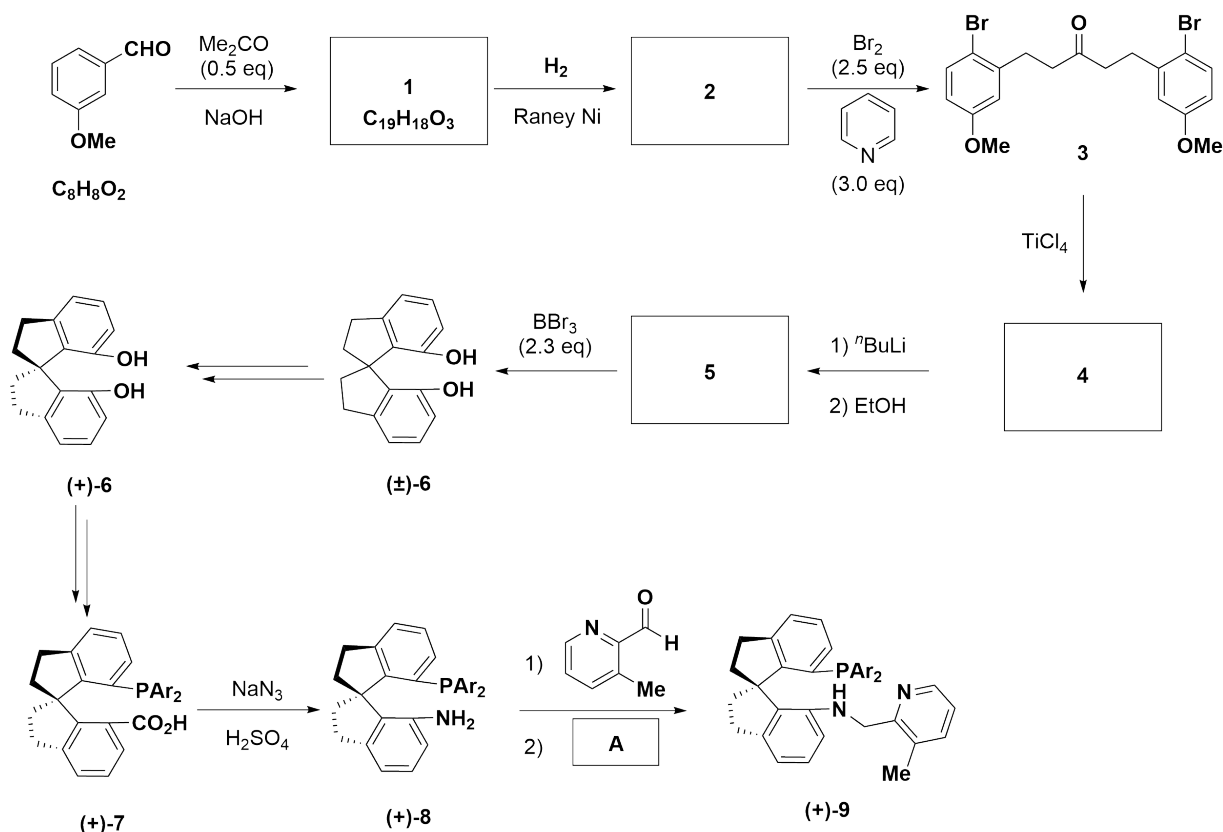


Примечание:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-}(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

Часть А

Схема синтеза хирального лиганда SpiroPAP представлена ниже.



Примечание:

eq = эквивалент

Ar = 3,5-(^tBu)₂C₆H₃

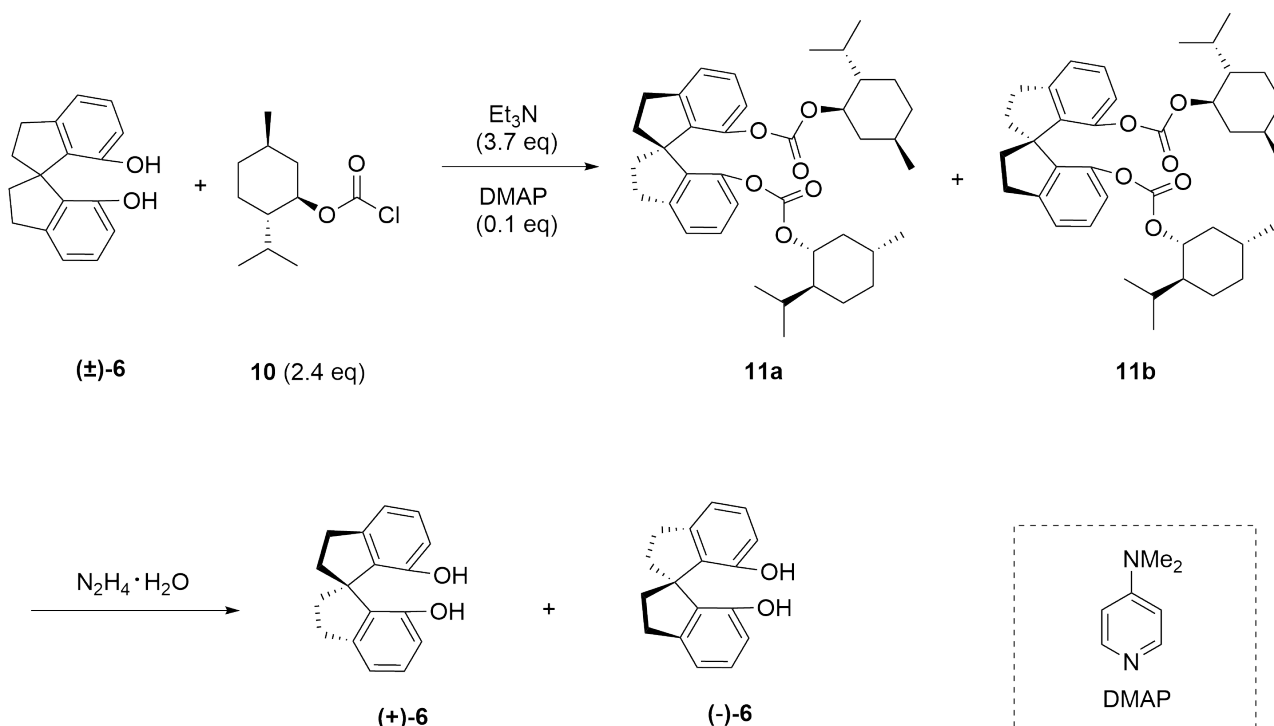
8.1 Нарисуйте структурные формулы соединений **1**, **2**, **4**, **5**. (Стереохимия не требуется) 16.0 pt

8.2 Из следующих реагентов, выберите тот, который **НЕ МОЖЕТ** быть использован в качестве реагента **A** для превращения **8** в **9**: 2.0 pt

- (a) $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$
- (b) NaBH_3CN
- (c) NH_2NH_2 , NaOH
- (d) NaBH_4



Рацемат спиро-соединения **6** реагирует с (-)-ментилхлорформиатом (**10**) с образованием соединений **11a** и **11b**, которые могут быть разделены с помощью колоночной хроматографии, а затем после реакции с гидразином превращены в оптически чистые (+)-**6** и (-)-**6**.



Примечание:

eq = эквивалент

8.3 Выберите верное утверждение.

2.0 pt

- (a) Соединения **11a** и **11b** являются парой энантиомеров.
 (b) Соединения **11a** и **11b** являются парой диастереомеров.
 (c) Соединения **11a** и **11b** являются парой *цис-транс* изомеров.
 (d) Соединения **11a** и **11b** являются парой конформационных изомеров.

Theory



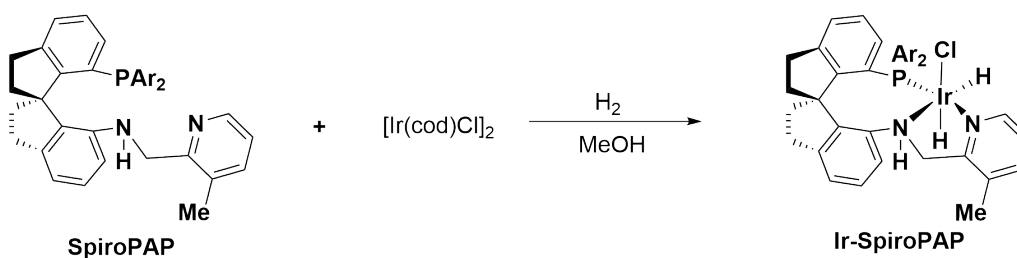
ROC-1 T-8 Q-4

Q8-4

Russian (Russian Olympic Committee)

Часть В

Ir-SpiroPAP был получен по реакции SpiroPAP с $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod = циклоокта-1,5-диен) в MeOH в атмосфере водорода, как показано ниже.



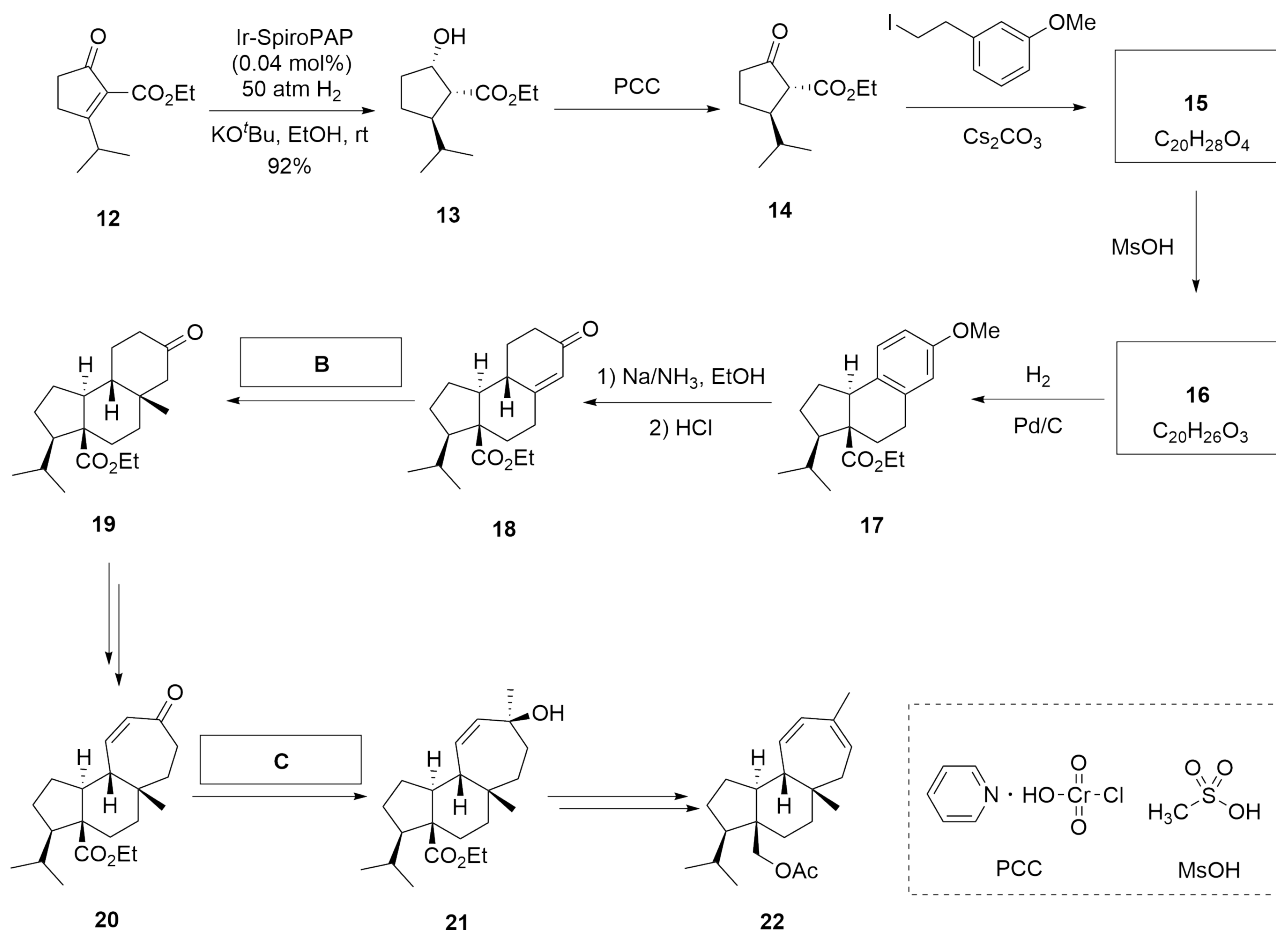
Примечание:

Ar = 3, 5- $(t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

8.4	Запишите степень окисления Ir в катализаторе Ir-SpiroPAP.	2.0 pt
-----	--	--------

8.5	Запишите количество валентных электронов на d-орбиталях металла Ir в катализаторе Ir-SpiroPAP.	2.0 pt
-----	---	--------

Хиральный спиро-катализатор Ir-SpiroPAP был использован в асимметрическом полном синтезе дитерпена мулинанового типа **22** как показано ниже.



8.6 Нарисуйте структурные формулы 15 и 16, с указанием необходимой стереохимии. 8.0 pt

8.7 Из приведенных ниже реагентов выберите наилучший В. 2.0 pt

(a) MeLi/CeCl₃
 (b) MeLi/CuI
 (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 (d) Me₃S⁺I⁻, NaN

8.8 Из приведенных ниже реагентов выберите наилучший С. 2.0 pt

(a) MeLi/CeCl₃
 (b) MeLi/CuI
 (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 (d) Me₃S⁺I⁻, NaN

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-8 A-1

A8-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Удивительный хиральный спиро-катализатор

10 баллов									
Вопрос	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Всего
Очки	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Результат									

Часть А

8.1 (16.0 pt)

1(4.0 pt)

2(4.0 pt)

4(4.0 pt)

5(4.0 pt)

8.2 (2.0 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-8 A-2

A8-2

Russian (Russian Olympic Committee)

8.3 (2.0 pt)

[] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

Часть В

8.4 (2.0 pt)

8.5 (2.0 pt)

8.6 (8.0 pt)

15(4.0 pt)

16(4.0 pt)

8.7 (2.0 pt)

[] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

8.8 (2.0 pt)

[] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

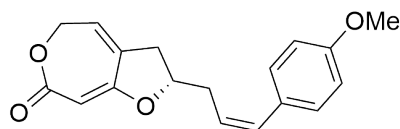
Полный синтез капитулактона

9 баллов					
Вопрос	9.1	9.2	9.3	9.4	Всего
Очки	24	2	16	2	44
Результат					

Растение *Curculigo capitulata* произрастает в южном Китае и давно используется в китайской народной медицине для лечения множества заболеваний. Капитулактон (Capitulactone) (**1**) был выделен из корней *Curculigo capitulata*. Его структура и абсолютная конфигурация были однозначно установлены комбинацией спектроскопических методов и полного синтеза.

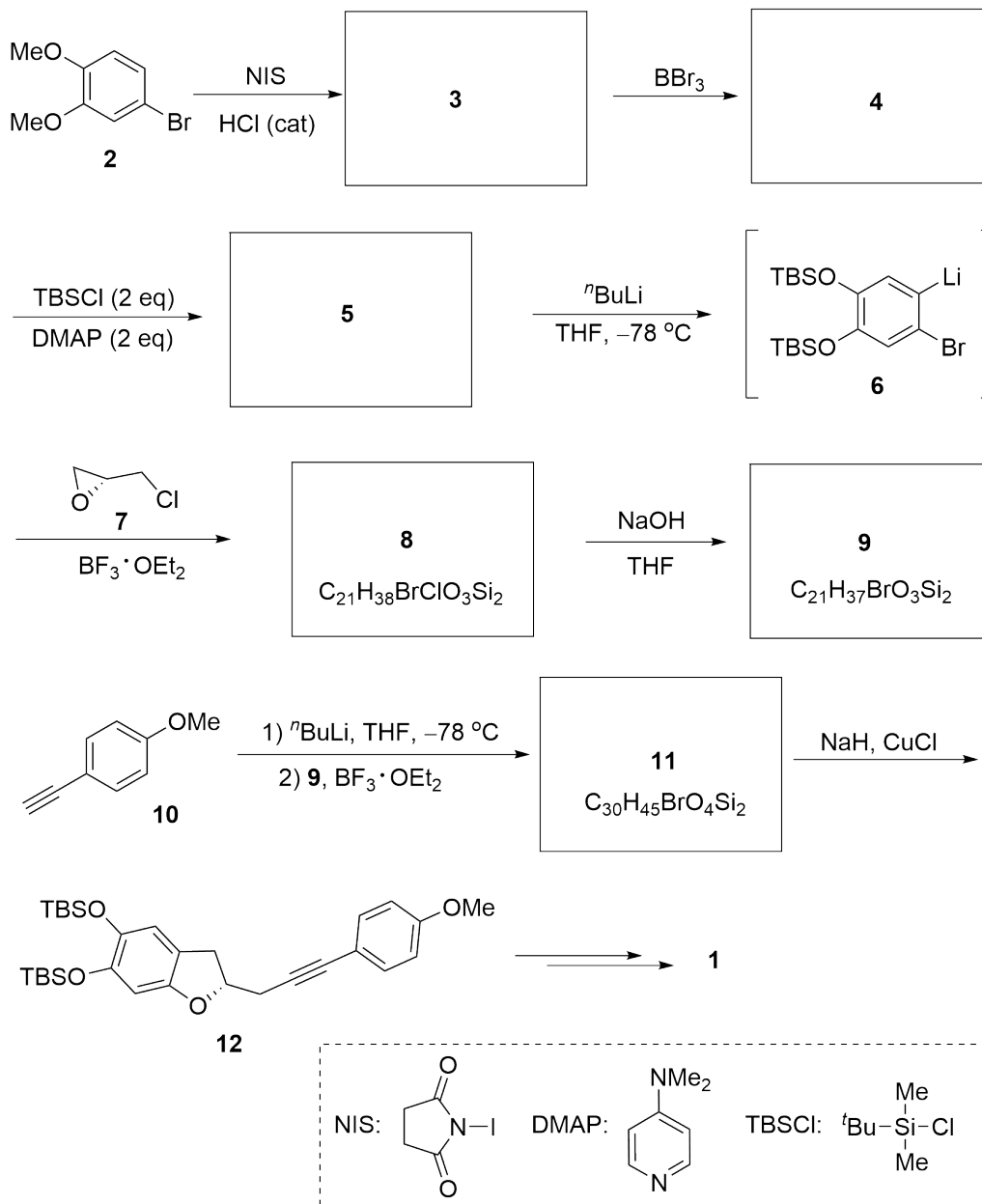


Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

Полный синтез соединения **1** начинается с иодирования коммерчески доступного 4-бромвератрола **2** и включает получение промежуточного соединения **12**, как показано на следующей схеме.



Примечание:

cat = катализатор

eq = эквивалент

9.1 Нарисуйте структурные формулы соединений 3-5, 8, 9 и 11, указывая стереохимию всех стереоцентров. 24.0 pt

Theory



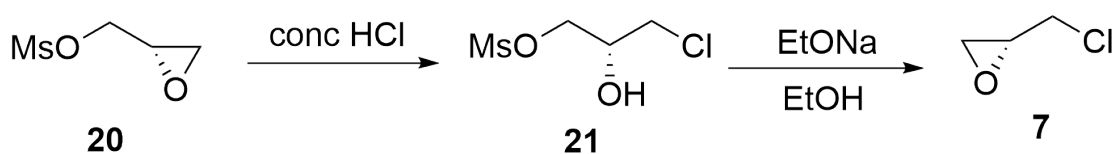
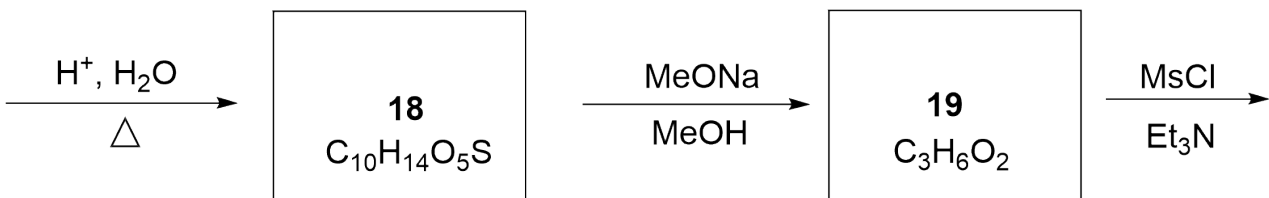
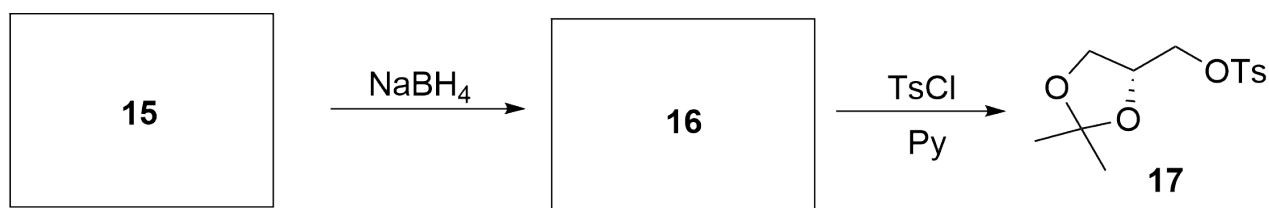
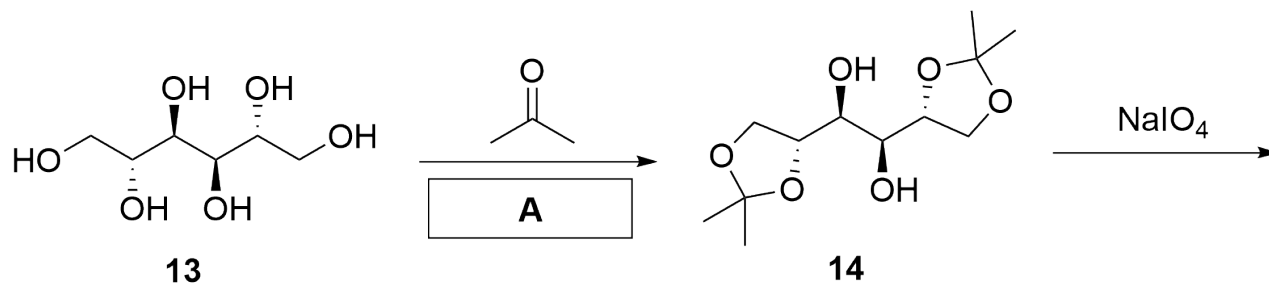
54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

ROC-1 T-9 Q-3

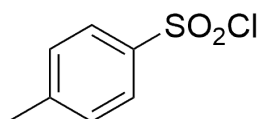
Q9-3

Russian (Russian Olympic Committee)

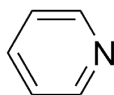
(*R*)-Эпихлоргидрин (**7**) был получен из (+)-маннитола (**13**) с помощью синтетической последовательности, показанной ниже.



TsCl :



Py:



MsCl: MeSO₂Cl

Примечание:

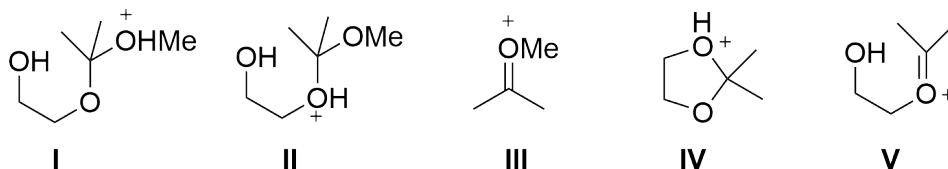
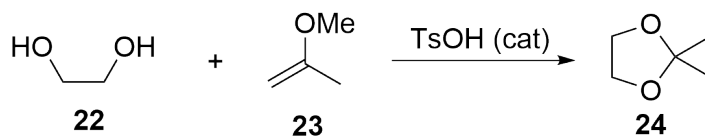
eq = эквивалент

conc = концентрированный

- 9.2 Из следующих условий, выберите наилучший вариант **A**. 2.0 pt
- (a) Пиридин
(b) 5% KOH/H₂O
(c) 1% HCl/H₂O
(d) Безводный ZnCl₂

- 9.3 Нарисуйте структурные формулы промежуточных продуктов **15**, **16**, **18** и **19**, указывая стереохимию всех стереоцентров. 16.0 pt

Дикеталь **14** также может быть получен при взаимодействии (+)-маннитола (**13**) с 2-метоксипропеном (**23**) в присутствии каталитических количеств пара-толуолсульфокислоты (TsOH) в безводном толуоле. Пример подобной реакции представлен ниже.



- 9.4 Предполагаемый механизм этой реакции включает ключевые интермедиаты (I-V), показанные выше. Выберите правильный порядок образования ключевых интермедиатов в ходе реакции. 2.0 pt
- (a) I, II, III, IV, V
(b) III, II, I, V, IV
(c) III, I, II, IV, V
(d) III, I, II, V, IV

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAININ, CHINA

ROC-1 T-9 A-1

A9-1

Russian (Russian Olympic Committee)

Полный синтез капитулактона

9 баллов					
Вопрос	9.1	9.2	9.3	9.4	Всего
Очки	24	2	16	2	44
Результат					

9.1 (24.0 pt)

3 (4.0 pt)

4 (4.0 pt)

5 (4.0 pt)

8 (4.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

ROC-1 T-9 A-2

A9-2

Russian (Russian Olympic Committee)

9.1 (cont.)

9 (4.0 pt)

11(4.0 pt)

9.2 (2.0 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

ROC-1 T-9 A-3

A9-3

Russian (Russian Olympic Committee)

9.3 (16.0 pt)

15 (4.0 pt)

16 (4.0 pt)

18 (4.0 pt)

19 (4.0 pt)

9.4 (2.0 pt)

[] (a)

[] (b)

[] (c)

[] (d)