



Официальное решение
Beyond Olympiad #1
по Химии
I тур
11-12 классы
29 июня 2021

Результаты будут оглашены в течение 21 дня после окончания Олимпиады.

Организаторы, составители задач и жюри олимпиады:

- Абдугафарова Кибриянур, выпускница GALAXY IS
- Есенгазин Азамат, студент NU
- Копенов Нурлыхан, студент KAIST
- Мельниченко Даниил, студент KAIST
- Молдагулов Галымжан, студент KAIST
- Нурпейсов Олжас, студент KAIST
- Турсын Нуржан, студент PTE

Желаем успехов!

Данный комплект состоит из 6 задач:

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Задача 1. Сталь и чугун (Нурпейсов О.) | 5 |
| Задача 2. Электрохимия (Мельниченко Д., Турсын Н.) | 6 |
| Задача 3. Казалось бы причём тут Sia? (Абдугафарова К.) | 10 |
| Задача 4. Электрофильное ароматическое присоединение (Мельниченко Д.) | 12 |
| Задача 5. Немного химической термодинамики (Молдагулов Г.) | 16 |
| Задача 6. Пинцетный комплекс (Есенгазин А., Молдагулов Г.) | 18 |

| Номер задачи | Максимальный балл за задачу | Вес задачи |
|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| 1 | 8 | 11 |
| 2 | 13 | 16 |
| 3 | 31 | 17 |
| 4 | 16 | 17 |
| 5 | 14 | 19 |
| 6 | 15 | 20 |

Что означает эта таблица?

Исходя из этой таблицы, Вы можете видеть, что каждая задача имеет свой удельный вес. То есть, один балл одной задачи не эквивалентен одному баллу другой задачи. Внутри каждой задачи подсчитывается ваш балл, согласно разбалловке составителя, затем по пропорции находится ваш окончательный балл за задачу.

Удельный вес каждой задачи согласован каждым членом жюри.

Периодическая таблица

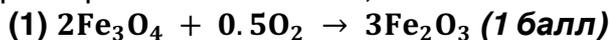
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 H 1.008 | 2 | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 2 He 4.003 | |
| 3 Li 6.94 | 4 Be 9.01 | | | | | | | | | | | | 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 32.06 | 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 72.63 | 33 As 74.92 | 34 Se 78.97 | 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 95.95 | 43 Tc - | 44 Ru 101.1 | 45 Rh 102.9 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.9 | 48 Cd 112.4 | 49 In 114.8 | 50 Sn 118.7 | 51 Sb 121.8 | 52 Te 127.6 | 53 I 126.9 | 54 Xe 131.3 | |
| 55 Cs 132.9 | 56 Ba 137.3 | 57-71 | 72 Hf 178.5 | 73 Ta 180.9 | 74 W 183.8 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.2 | 78 Pt 195.1 | 79 Au 197.0 | 80 Hg 200.6 | 81 Tl 204.4 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 209.0 | 84 Po - | 85 At - | 86 Rn - | |
| 87 Fr - | 88 Ra - | 89-103 | 104 Rf - | 105 Db - | 106 Sg - | 107 Bh - | 108 Hs - | 109 Mt - | 110 Ds - | 111 Rg - | 112 Cn - | 113 Nh - | 114 Fl - | 115 Mc - | 116 Lv - | 117 Ts - | 118 Og - | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 57 La 138.9 | 58 Ce 140.1 | 59 Pr 140.9 | 60 Nd 144.2 | 61 Pm - | 62 Sm 150.4 | 63 Eu 152.0 | 64 Gd 157.3 | 65 Tb 158.9 | 66 Dy 162.5 | 67 Ho 164.9 | 68 Er 167.3 | 69 Tm 168.9 | 70 Yb 173.0 | 71 Lu 175.0 |
| 89 Ac - | 90 Th 232.0 | 91 Pa 231.0 | 92 U 238.0 | 93 Np - | 94 Pu - | 95 Am - | 96 Cm - | 97 Bk - | 98 Cf - | 99 Es - | 100 Fm - | 101 Md - | 102 No - | 103 Lr - |



Задача 1. Сталь и чугун (Нурпейсов О.)

При нагревании в атмосфере, насыщенной кислородом, Fe_3O_4 окисляется до Fe_2O_3 , что также приводит к увеличению массы смеси на 3.6 грамм. После смесь, состоящую только из Fe_2O_3 , нагревают с избытком угля. Из-за избытка углерода, продуктами реакции являются железо (Fe) и монооксид углерода (CO). Далее полученный сплав из железа и углерода растворяют в соляной кислоте. Так как углерод инертный, он не будет реагировать с кислотой, он и есть тот самый осадок массой 1.7482 грамм.



$$v(Fe_2O_3) = a \text{ моль}$$

$$v(Fe_3O_4) = b \text{ моль}$$

$$\text{общая масса} = 160.4 \text{ г} = 160a + 232b$$

$$\Delta m = 0.25 \times b \times 32 = 8b = 3.6 \text{ г}$$

$$b = 0.45 \text{ моль}$$

$$a = (160.4 - 232 \times 0.45) / 160 = 0.35 \text{ моль}$$

$$v(Fe_2O_3, \text{общ}) = 0.45 \times 3/2 + 0.35 = 1.025 \text{ моль}$$



$$m(C, \text{конечный}) = 1.7482 \text{ г}$$

$$v(C, \text{прореагированный}) = v(Fe_2O_3, \text{общ}) \times 3 = 1.025 \times 3 = 3.075 \text{ mole}$$

$$m(C, \text{общ}) = 3.075 \times 12 + 1.7482 = 38.6482 \text{ г (3 балла)}$$

$$m(Fe, \text{конечное}) = 1.025 \times 2 \times 56 = 114.8 \text{ г}$$

$$w(C) = \left[\frac{1.7482}{(1.7482 + 114.8)} \right] \times 100 = 1.5\%$$

Тип сплава – сталь (2 балла)

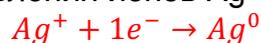
*За реакции без баланса дается половина баллов.

[8 баллов]

Задача 2. Электрохимия (Мельниченко Д., Турсын Н.)

Электрохимия – раздел химии, изучающий протекание химических реакций под действием электричества. Химический ток обусловлен электронами, которые теряются ионами в ходе окисления или притягиваются в ходе восстановления.

1. Запишите полуреакции восстановления ионов Ag^+ и Cu^{2+} до их нейтральных форм.



За каждую полуреакцию по 0.25 баллов

Итого 0.5 баллов за пункт.

Каждая электрохимическая реакция, будь то восстановление или окисление, описывается электродным потенциалом – электродвижущей силой (ЭДС) для данной полуреакции. Для систем при стандартных условиях ($C_M = 1 \text{ M}$; $p = 1 \text{ атм}$; $T = 298.15 \text{ K}$). Такой электродный потенциал называется стандартным. Стандартный электродный потенциал для восстановления ионов серебра и меди (II):

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = 0.799 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0.337 \text{ V}$$

Зная стандартные потенциалы реакций полуреакций, можно сделать вывод о возможности протекания определенной реакции. Для этого необходимо вычислить электродвижущую силу (ЭДС) полной реакции, отняв от электродного потенциала восстановления частиц подвергающихся восстановлению ($E_{\text{восст}}^0$) электродный потенциал восстановления частиц подвергающихся окислению ($E_{\text{окис}}^0$) в ходе полной реакции:

$$\Delta E^\circ = E_{\text{восст}}^0 - E_{\text{окис}}^0$$

В свою же очередь, значение любого потенциала связано с энергией Гиббса уравнением:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

2. Рассчитайте ЭДС для следующих реакций и определите какая из них протекает при нормальных условиях:



$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times 0.462 < 0$ самопроизвольная реакция



$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times (-0.462) > 0$ не самопроизвольная реакция

При н.у. протекать будет первая.

ЭДС каждой реакции по 0.5 баллов.

Вывод о протекании каждой из реакции по 0.25 баллов.

Итого 1.5 балла за пункт.

Однако, для нестандартных условий данные значения изменяются, и эти изменения возможно вычислить с помощью закона Гесса.

Любая химическая реакция вида $aA + bB \rightarrow cC + dD$ может быть описана с помощью термодинамического потенциала $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$, где Q – соотношение реагентов к продуктам.

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

При этом, оба значения и ΔG , и ΔG° могут быть выражены через ЭДС:

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

, где n – количество электронов, участвующих в реакции окисления/восстановления
 F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл моль⁻¹.

3. Используя описанные выше уравнения выведите зависимость потенциалов полуреакции восстановления из пункта (1) при нестандартных условиях (E) от их стандартного электродного потенциала восстановления (E°) и концентрации этих ионов в растворе. Обратите внимание что концентрации твердых веществ приравниваются к одному. Также, учтите, что в данном пункте оценивается подробный вывод формулы, то есть за написание лишь правильного ответа балл не предусмотрен.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

$$E = E^\circ + \frac{RT \ln Q}{(-nF)} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \times \frac{\log(Q)}{\log(e)} = E^\circ - \frac{RT}{nF \times \log(e)} \times \log(Q)$$

$$\frac{R \times T}{F \times \log(e)} = \frac{8.314 \times 298.15}{96500 \times 0.4343} \approx 0.059$$

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q$$

Для $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^0$:

$$Q = \frac{1}{[Ag^+]}, n = 1$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} - \frac{0.059}{1} \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right) = 0.799 + 0.059 \log([Ag^+])$$

1.5 баллов за вывод уравнения.

Для $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$:

$$Q = \frac{1}{[Cu^{2+}]}, n = 2$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0.059}{2} \log\left(\frac{1}{[Cu^{2+}]}\right) = 0.337 + 0.0295 \log([Cu^{2+}])$$

1.5 баллов за вывод уравнения.

Итого 3 балла за пункт.

Если вы не смогли найти ответ для пункта (3), то в последующих пунктах используете следующее уравнение:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q$$

4. Рассчитайте потенциалы восстановления для полуреакции восстановления ионов Ag^+ и Cu^{2+} , в случае если оба иона представлены концентрацией 0.1M.

$$E_{Ag^+/Ag} = 0.799 + 0.059 \log(0.1) = 0.740 \text{ V}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337 + 0.0295 \log(0.1) = 0.308 \text{ V}$$

Расчёт каждого потенциала по 0.5 баллов.
Итого 1 балл за пункт.

5. Рассчитайте ЭДС для следующих реакций, учитывая потенциалы из пункта (4)

$$2Ag^+ + Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag^0 \quad \Delta E^\circ = 0.740 - 0.308 = 0.432 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times 0.432 < 0 \text{ самопроизвольная реакция}$$

$$Cu^{2+} + 2Ag^0 \rightarrow 2Ag^+ + Cu^0 \quad \Delta E^\circ = 0.308 - 0.740 = -0.432 \text{ V}$$

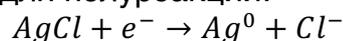
$$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times (-0.432) > 0 \text{ не самопроизвольная реакция}$$

Все так же при н.у. протекать будет первая реакция.

ЭДС каждой реакции по 0.5 баллов.
Вывод о протекании каждой из реакции по 0.5 баллов.
Итого 2 балла за пункт.

Также, на потенциал восстановления могут влиять такие параметры, как осаждение и комплексообразование ионов.

6. Выведите уравнение из пункта (3) для полуреакции:



Вам известно, что произведение растворимости хлорида серебра равно $1.8 \cdot 10^{-10}$.

$$PP = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{1}{[Ag^+]} = \frac{[Cl^-]}{PP}$$

$$n = 1, \quad Q = \frac{1}{[Ag^+]} = \frac{[Cl^-]}{PP}$$

$$E_{AgCl/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} - \frac{0.059}{1} (\log([Cl^-]) - \log(PP))$$

$$= E^\circ_{Ag^+/Ag} - 0.059 (\log([Cl^-]) - \log(1.8 \cdot 10^{-10}))$$

$$= 0.799 - 0.059 \log([Cl^-]) + 9.745 = 10.544 - 0.059 \log([Cl^-])$$

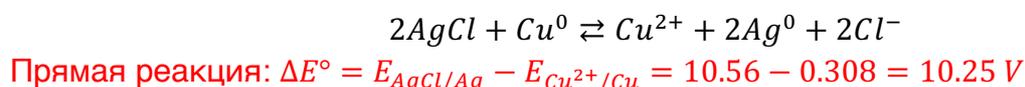
2.5 балла за вывод уравнения.

7. Рассчитайте потенциал восстановления E_{AgCl/Ag^0} , если известно, что концентрация хлорид ионов в растворе составляет 0.50 М.

$$E_{AgCl/Ag} = 10.544 - 0.059 \log(0.50) = 10.56 \text{ V}$$

1 балл за расчёт потенциала.

8. Выберите направление в нижеприведенной реакции, если известно, что концентрация Cu^{2+} и Cl^- составляют 0.10М и 0.50М, соответственно.



$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times 10.25 < 0$ самопроизвольная реакция

Обратная реакция не самопроизвольна.

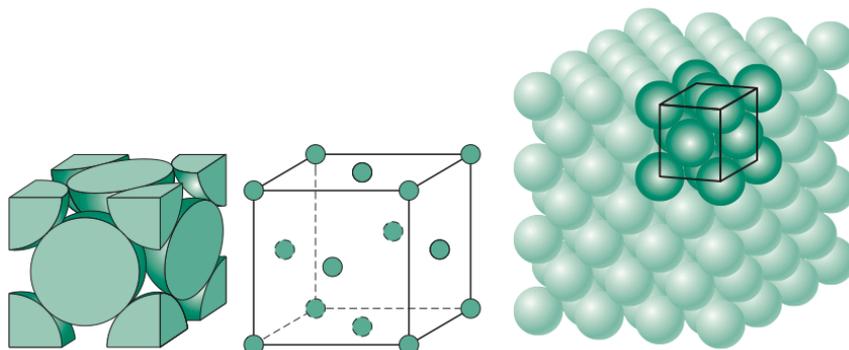
Реакция идет по прямой: $2AgCl + Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag^0 + 2Cl^-$

1.5 баллов за расчет ЭДС и вывод о протекании реакции.

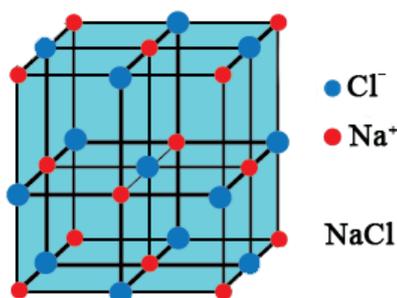
[13 баллов]

Задача 3. Казалось бы причем тут Sia? (Абдугафарова К.)

1.



Так как КЧ катионов и анионов равно 6 – гранецентрированная кубическая. Структурный тип NaCl. (2 балла)



2.

$$\begin{aligned} (4R)^2 &= a^2 + a^2 \\ 16R^2 &= 2a^2 \\ a &= R\sqrt{8} \\ K &= \frac{V(\text{занятый атомами})}{V(\text{ячейки})} = \frac{n \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{(R\sqrt{8})^3} \approx 0.74 \end{aligned}$$

(4 балла)

3.

$$\begin{aligned} 4.228 \text{ \AA} &= 4.228 \times 10^{-8} \text{ см} \\ V(\text{ячейка}) &= (4.228 \times 10^{-8} \text{ см})^3 = 7.558 \times 10^{-23} \text{ см}^3 \\ m(\text{ячейка}) &= \rho \times M = 5.44 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \times 7.558 \times 10^{-23} \text{ см}^3 = 4.112 \times 10^{-22} \text{ г} \end{aligned}$$

В ячейке NaCl четыре формульных единиц NaCl. Значит не забываем учесть коэффициент $\frac{1}{4}$.

$$M_w = \frac{1}{4} \times 4.112 \times 10^{-22} \text{ г} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 247.5 \text{ г/моль}$$

(2 балла)

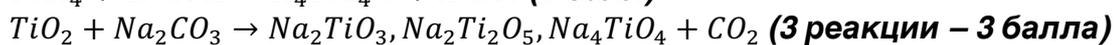
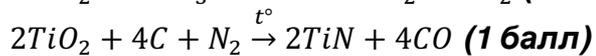
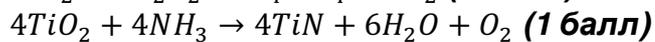
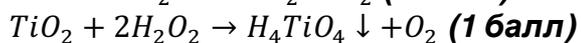
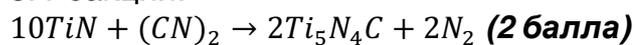
4.

| | |
|----------|----------------------------------|
| A | TiN |
| K | Ti ³⁺ |
| I | N ³⁻ |
| H | H ₄ TiO ₄ |
| Y | Ti ₅ N ₄ C |
| W | N ₂ |
| Z | TiO ₂ |
| Q | Na ₂ TiO ₃ |

| | |
|----------|------------------------------------|
| R | $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ |
| T | Na_4TiO_4 |

(11 баллов)

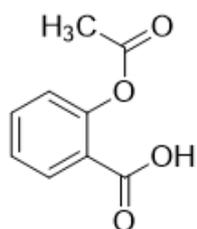
5. Реакции:



6. TiO_2 – белый пигмент краситель, производство пластмассы, ламинированной бумаги **(2 балла)**

[31 балл]

Задача 4. Электрофильное ароматическое присоединение (Мельниченко Д.)

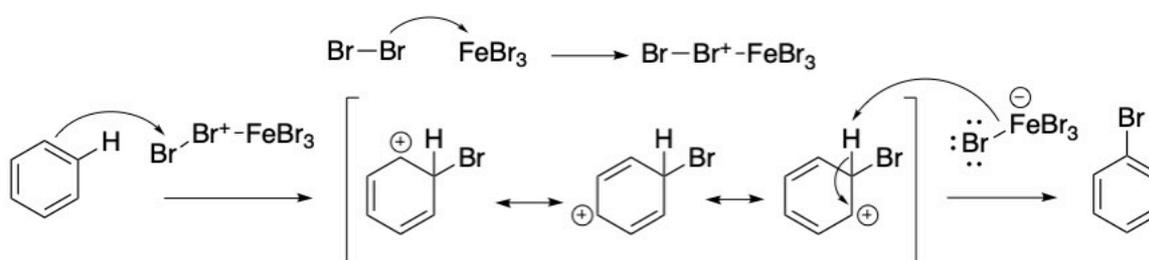


Аспирин

Многие важные фармацевтические продукты содержат в себе ароматические кольца (производные бензола), благодаря которым обладают специфичной реактивностью. Однако реакции, протекающие при бензольном кольце, особенные и отличаются от реакций нуклеофильного присоединения (S_N), рассматриваемых в школьной программе 10 класса.

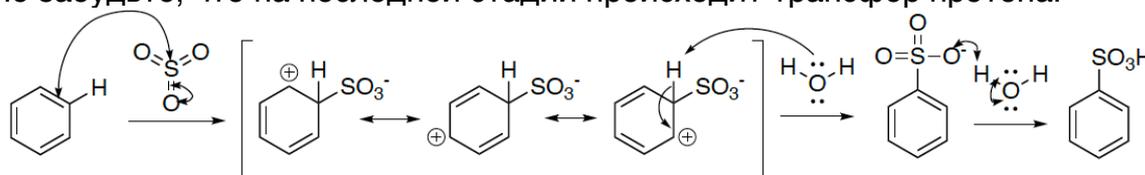
В первую очередь, необходимо отметить, что реакции присоединения к бензольному называются реакциями электрофильного ароматического присоединения. Из названия следует, что реактивная частица при таком положении дел будет электрофилом – частицей, имеющей свободную электронную орбиталь на внешнем электронном уровне.

Давайте рассмотрим механизм электрофильного ароматического присоединения на примере реакции бромирования бензола в присутствии железа.



1. Основываясь на механизме бромирования бензола, напишите механизм сульфонирования бензола. Подсказки:

- В результате реакции образуется *сульфо кислота*.
- Реакция протекает в олеуме – смеси серной кислоты с триоксидом серы. Последний является электрофилом.
- Не забудьте, что на последней стадии происходит трансфер протона.

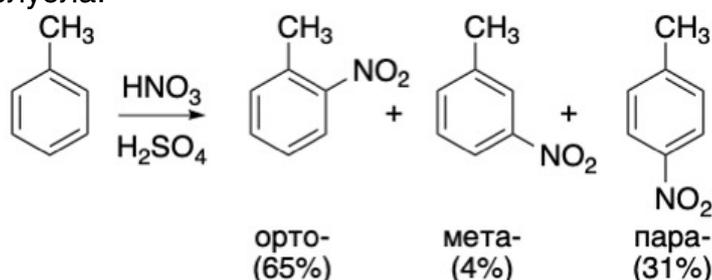


За отсутствие резонансных структур -1 балл.

Если стрелочками не показано движение электронов, то 0 баллов за задание.

[2 балла]

Реакции, рассмотренные выше, происходят с самым обычным бензолом. Если же при бензоле уже будет иметься некий заместитель, то реакция электрофильного ароматического присоединения станет региоселективной, то есть определенные позиции в кольце для электрофила будут предпочтительнее, чем другие. Из-за чего это происходит? Пример нитрования толуола:



Любая группа при бензольном кольце оказывает два эффекта на само кольцо.

Индуктивный эффект.

Каждая группа обладает некоторым значением электроотрицательности. Если заместитель будет более электроотрицательным, чем атом sp^2 углерода, то электронная плотность с бензольного будет смещена к этой группе. Таким образом, в бензольном кольце наблюдается *дефицит электронов*, и кольцо становится менее нуклеофильным, и, как следствие, менее реактивным. Это называется *деактивацией кольца*. Если же заместитель более электроположителен, то происходит обратное смещение электронной плотности, и кольцо *активируется*.

Мезомерный (резонансный) эффект.

Мезомерный эффект вызывают заместители, способные вступить в резонанс с ароматической системой сопряженного кольца. Если в результате такого сопряжения образуются резонансные структуры с положительным зарядом в кольце, то кольцо *деактивируется*. Наоборот, если же резонансные структуры с отрицательным зарядом, то кольцо *активируется*.

Мезомерный и индуктивный эффект могут комбинироваться по-разному для разных заместителей.

2. Приведите пример трех заместителей с деактивирующим индуктивным эффектом. [3 балла]

За любой правильный пример по одному баллу. Например:

Галогенид-группа, $-CCl_3$, $-N(CH_3)_3^+$

Нитро-группа является сильным деактиватором и по мезомерному, и по индуктивного эффекту

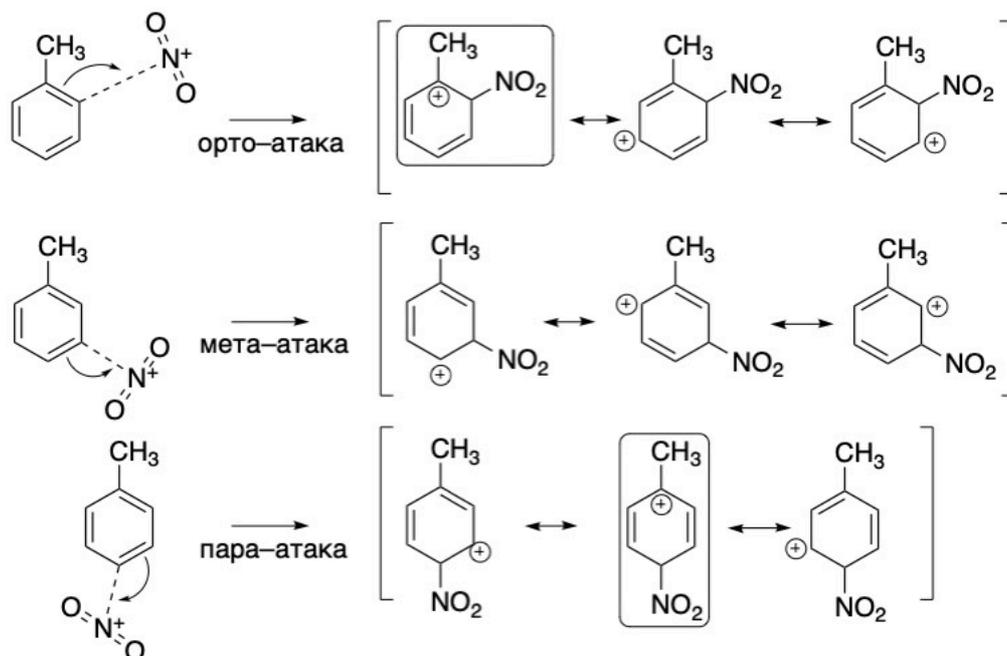
3. Приведите пример трех заместителей с активирующим мезомерным эффектом. [3 балла]

За любой правильный пример по одному баллу. Например:

Галогенид-группа, гидроксо-группа, амино-группа

Различные резонансные структуры могут позволить нам определить какие положения в ароматическом наиболее предпочтительны для электрофила. Рассмотрим региоселективность на примере нитрирования толуола.

На первой стадии в реакциях электрофильного ароматического присоединения бензольное кольцо присоединяет электрофил и нарушает ароматичность, образуя положительный заряд. Если электрофил присоединяется в орто– или пара–положение, то одна из резонансных структур будет стабилизирована электроположительной метильной группой. Таким образом, переходное состояние (сигма–комплекс) становится более стабильным и предпочтительным к образованию. Если же электрофил присоединится в мета–положение, то никакой дополнительной стабилизации не будет.



Стабилизация переходного состояния может происходить как благодаря индуктивному эффекту, так и благодаря сопряжению кратных связей.

4. В реакции нитрования толуола образуется почти в два раза больше орто-продукта, чем пара-продукта несмотря на то, что оба имеют одинаковое количество стабилизированных резонансных структур. В чем причина? **[2 балла]**

На одну молекулу толуола приходится две орто позиции и одна пара. Таким образом, статистически реакция про орто положении более вероятна. (2 балла за полный ответ)

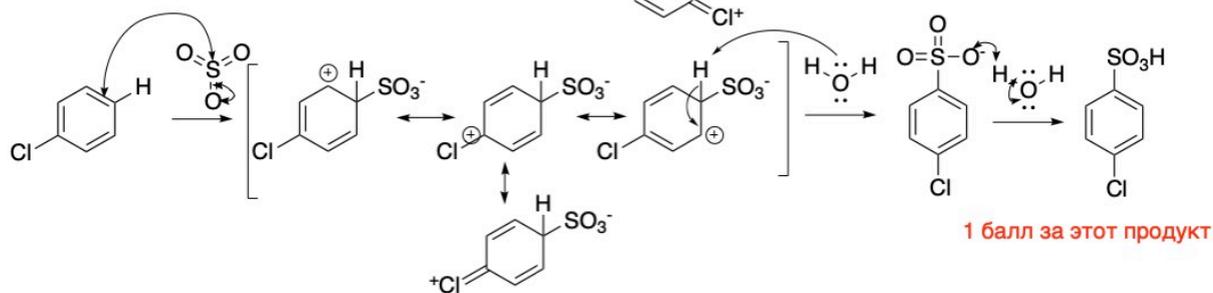
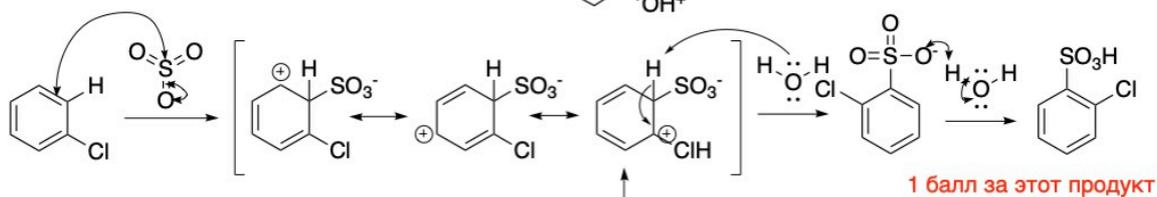
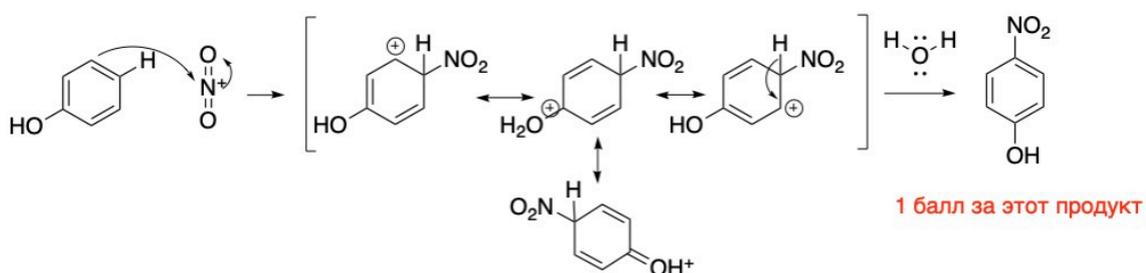
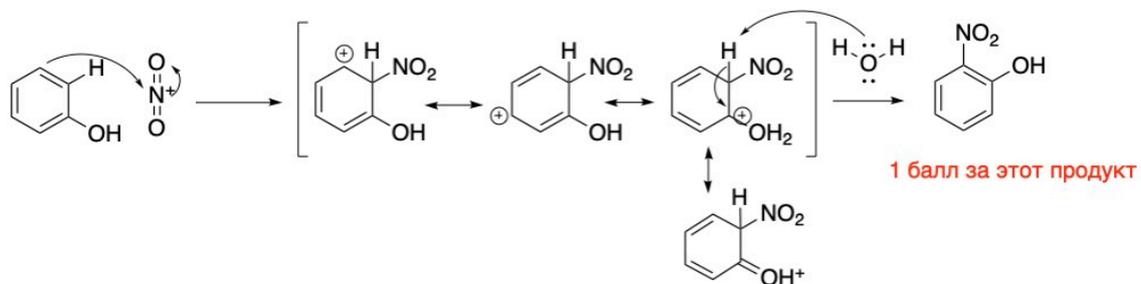
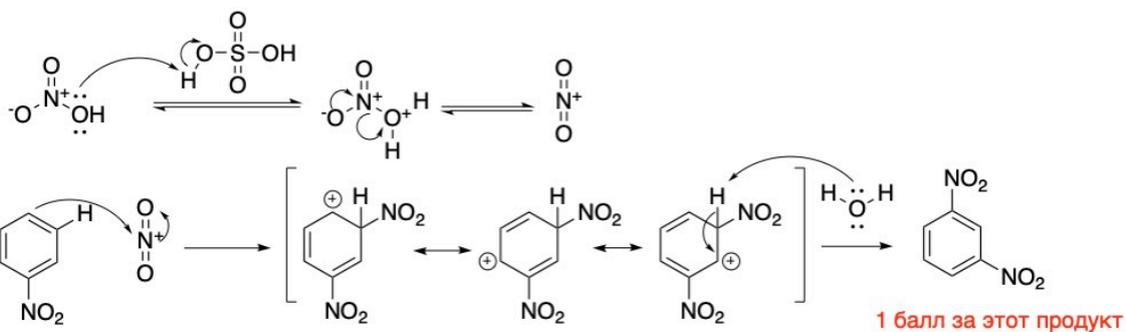
5. Определите наиболее вероятные продукты для следующих реакций. Изобразите формулы переходных состояний, объясняющую региоселективность ваших реакций. Установите для каждого случая является ли бензольное кольцо активированным или деактивированным. **[6 баллов]**

- Нитрование нитробензола
- Нитрование фенола
- Сульфонирование хлорбензола

По 0.5 балла за каждое следующее утверждение:

- В нитробензоле ароматическое кольцо деактивировано
- В феноле ароматическое кольцо активировано
- В хлор бензоле ароматическое кольцо деактивировано (За противоположный ответ может быть дан только при наличии предположения, что мезомерный эффект для хлора значительнее индуктивного)

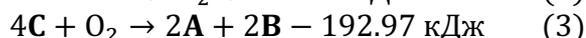
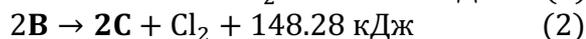
Продукты:



[16 баллов]

Задача 5. Немного химической термодинамики (Молдагулов Г.)

Некоторый каталитический процесс при 625°C может быть описан тремя уравнениями реакции (с коэффициентами):



A, B, C – бинарные вещества, **C** содержит 64.19 % металла.

1. Напишите общее уравнение реакции, катализируемой соединениями металла. [1 балл]



2. Определите состав соединений **A-C**. Ответ подтвердите расчетом. [3 балла]

A – CuO

B – CuCl₂

C – CuCl

3. Выразите Δ_rH катализируемой реакции из пункта 1 через теплоты отдельных стадий. [2 балла]

$$\Delta_r H_{\text{tot}} = 2 \cdot (-112,27 \text{ кДж} + 148,28 \text{ кДж}) - 192,97 \text{ кДж} = -120,95 \text{ кДж.}$$

4. Предложите по одному лабораторному и промышленному способу получения целевого продукта катализируемой реакции. [2 балла]

Целевой продукт – хлор.

Лабораторный способ: $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 5\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$

Вместо KMnO₄ можно использовать другие окислители: MnO₂, PbO₂, K₂Cr₂O₇.

Промышленный способ: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 \uparrow + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \uparrow$

5. Стехиометрическую смесь исходных веществ для проведения реакции ввели в реактор при давлении 1 атм и температуре 625°C, выход продукта составил 2/3. Найдите константу равновесия (K_p) катализируемой реакции в условиях эксперимента. [3 балла]



Скажем что изначально было 1 моль HCl и 1/4 моль O₂. 2/3 HCl прореагировало, и осталось 1/3. Тогда равновесные концентрации веществ равно:

$$\nu(\text{Cl}_2) = 1/3 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1/3 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{HCl}) = 1/3 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{O}_2) = 1/12 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{общ}) = 13/12 \text{ моль}$$

$$p(\text{вещество}) = P \cdot \chi(\text{вещество}) = P \cdot \frac{\nu(\text{вещество})}{\nu(\text{общ})}$$

$$K_p = \frac{p(\text{Cl}_2)^2 \cdot p(\text{H}_2\text{O})^2}{p(\text{HCl})^4 \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{\chi(\text{Cl}_2)^2 \cdot \chi(\text{H}_2\text{O})^2}{\chi(\text{HCl})^4 \cdot \chi(\text{O}_2)} \cdot \frac{1}{P} = \frac{\nu(\text{Cl}_2)^2 \cdot \nu(\text{H}_2\text{O})^2}{\nu(\text{HCl})^4 \cdot \nu(\text{O}_2)} \cdot \frac{\nu(\text{общ})}{P} = \frac{(1/3)^2 \cdot (1/3)^2}{(1/3)^4 \cdot (1/12)} \cdot \frac{13/12}{1.013 \text{ бар}} = 12,833 \approx 12,8$$

6. Рассчитайте значение энергии Гиббса ($\Delta_r G$) и энтропии ($\Delta_r S$) реакции при условиях что все компоненты системы находятся в газовой фазе, а давление и температура системы равны 1 атм и 625°C соответственно. **[3 балла]**

$$\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln(K_p) = -8.314 \cdot (625 + 273.15) \cdot \ln(12,8) = -19056,59 \text{ Дж/моль} = -19,06 \text{ кДж/моль}$$

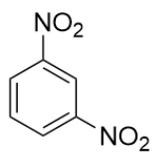
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\Delta_r S = \frac{\Delta_r H - \Delta_r G}{T} = \frac{\Delta_r H - \Delta_r G}{(625 + 273.15)} = \frac{-120950 - (-19060)}{(625 + 273.15)} = -113,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

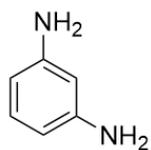
[14 баллов]

Задача 6. Пинцетный комплекс (Есенгазин А., Молдагулов Г.)

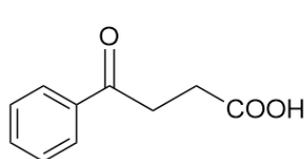
За каждую структуру по 1 баллу (итого 15 баллов)



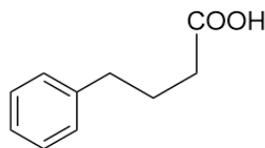
A



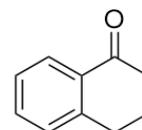
B



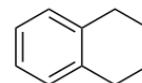
C



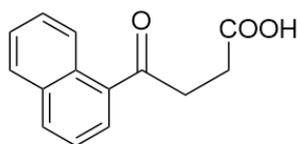
D



E

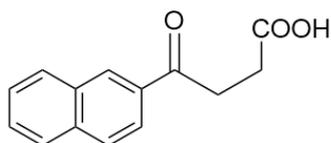


F

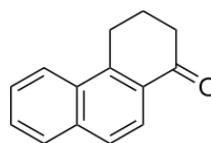


G

or

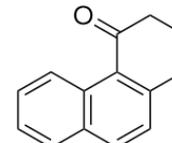


G

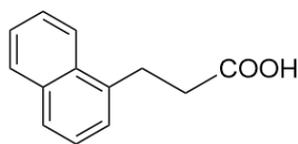


I

or

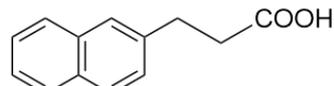


I

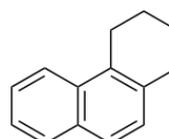


H

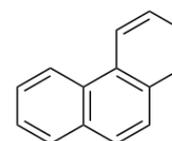
or



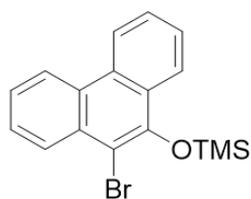
H



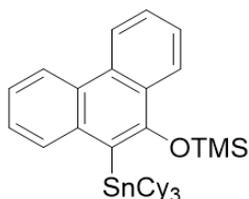
J



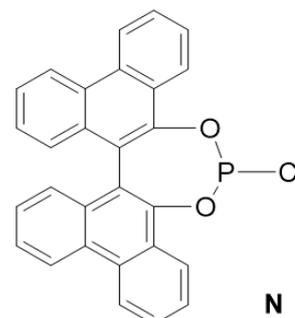
K



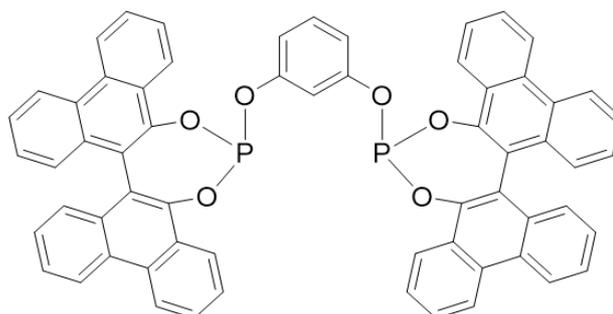
L



M



N



O

[15 баллов]