

Республиканская олимпиада по химии 2021

Заключительный этап I-тур

10 класс

Рекомендуемый список литературы:

Ниже предлагаем список литературы, рекомендуемый для подготовки к республиканской олимпиаде:

Для подготовки к задачам по физической химии:

- В. В. Еремин. Теоретическая и математическая химия. 978-5-4439-0151-0
- P. Atkins, J. de Paula. Elements of Physical Chemistry. 978-0198796701

Для подготовки к задачам по органической химии:

- J. E. McMurry. Organic Chemistry. 978-1305080485
- J. Clayden, N. Greeves, S. Warren. Organic Chemistry. 978-0199270293

Для подготовки к задачам по аналитической химии:

- Основы аналитической химии. Под редакцией Ю.А. Золотова (Том 1, 2)
- Алексеев. Количественный анализ
- D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis. 978-1464135385

Для подготовки к задачам по общей и неорганической химии:

- C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. Inorganic Chemistry. 978-1292134147

Для закрепления рекомендуем решать задания прошлых лет Международной Менделеевской олимпиады. Их можно найти на сайте химического факультета МГУ

- <http://www.chem.msu.su/rus/olimp/welcome.html>

Задачи прошлых республиканских и областных олимпиад можно найти:

- На официальном ресурсе РНПЦ Дарын: <https://t.me/kazolympbot>

Также рекомендуем ознакомиться с задачами Международных Химических Олимпиад (IChO). Их, как правило, можно найти на сайте олимпиады. Например, можете посетить сайт IChO 2021:

- <https://www.icho2021.org/problems/>

Более подробный план подготовки, советы олимпийцев прошлых лет и другие олимпиадные задачи можно найти на сайте, посвященном олимпиадам в РК:

- <https://olympiads.bc-pf.org>

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

1																	18
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. Неизвестный газ

Пункт	1.1	1.2	1.3	1.4	Всего	Вес
Макс.	8	1	1	2	12	

Юный химик Алихан гуляя в научной ярмарке, заметил, что в большой сосуд, полностью открытый сверху и наполненный газом X, положили бумажную лодку. Алихан был очень удивлен, так как лодка не падала, а как-будто левитировала над сосудом, а сам газ в сосуде был бесцветный как воздух.

Заинтересованный Алихан пришел домой, нашел и записал синтез этого газа, но со временем некоторые части этих записей стёрлись сами по себе. Вам предлагается посмотреть на эти записи внизу.

“Бинарное соединение А может разлагаться (диспропорционировать) на два разных вещества X и Б (1). В отличии от X, в молекуле соединения Б имеется на два атома ... меньше. Этот элемент поразил меня тем, что в отличии от его “родственников”, оно может иметь только одну степень окисления. При теоритическом разложении соединения X до элементарных веществ (2), мольное соотношение твердого остатка к газу составило 1 : 3. Соединение Б при высоких температурах разлагается на ... порошок, вместе с соединением X (3). Этот же образованный порошок может раствориться в щелочи, образуя соли (4). Соединение Б реагируя с водой (диспропорционируя), дает два новых соединения (5). У соединения А реакция с водой почти идентична с предыдущей реакцией, но в придачу к продуктам добавляется соединение С (6), которое используется в аккумуляторах”

Примечание: цифры в скобках означают отдельные реакции; вторая реакция является выдумкой Алихана и неосуществима на практике.

1. Найдите формулы выше упомянутых веществ и напишите все реакции. (8 баллов)

- 1) $S_2F_{10} = SF_6 + SF_4$
- 2) $SF_6 = S + 3F_2$
- 3) $3SF_4 = 2SF_6 + S$
- 4) $S + KOH = K_2S + K_2SO_3 + H_2O$
- 5) $SF_4 + 2H_2O = 4HF + SO_2$
- 6) $S_2F_{10} + 6H_2O = SO_2 + 10HF + H_2SO_4$

Так как бинарное соединение А может разлагаться на X и Б, то мы предположим что они тоже являются бинарными соединениями.

Неизвестный элемент, который имеет только одну степень окисления – Фтор, так как его “родственники” (Cl_2 , Br_2 , I_2) обладают несколькими степенями окисления.

Образованный порошок может быть фосфором или серой, но так как данный порошок при реакции с щелочью образовал только соли, значит это будет сера. При реакции фосфора с щелочью, в продуктах образуются соль и газ.

При теоритическом разложении соединения X, оно образует серу и фтор, которые образуются в мольном соотноении 1:3. Значит $X = S + 3F_2$, $X = SF_6$

Соединение Б имеет на два атома фтора меньше чем X, значит $B = SF_4$

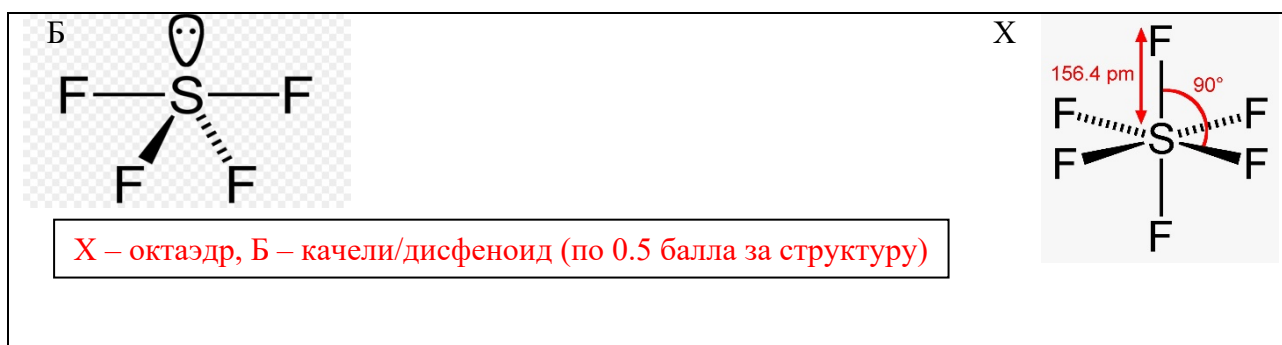
Вещества, которые образовались при реакции серофторидов с водой – HF и SO_2

Расшифровка всех веществ: 5 балл

Написание всех реакций: $0.5 \cdot 6 = 3$ балла

X – SF_6 , A- S_2F_{10} , Б- SF_4 , С- H_2SO_4 , неизвестный порошок - S

2. Нарисуйте структуры соединений X и Б. Какой формы будут структуры у X и Б?
(1 балл)



3. Предположите почему соединение X будет газообразным. Почему многие соединения содержащие достаточное количество ... (элемента), будут в газовой фазе при нормальных условиях? (Подсказка: используйте дипольный момент молекул) (1 балл)

Гексафторид серы содержит плотное расположение шести атомов фтора. Фтор имеет самое плотное электронное облако и это значит, что соединения содержащие фтор, почти не создают индуцированного дипольного момента в молекулах, который часто отвечает за агрегатное состояние вещества. То есть две молекулы гексафторида, не смогут притягиваться друг к другу.
(1 балл)

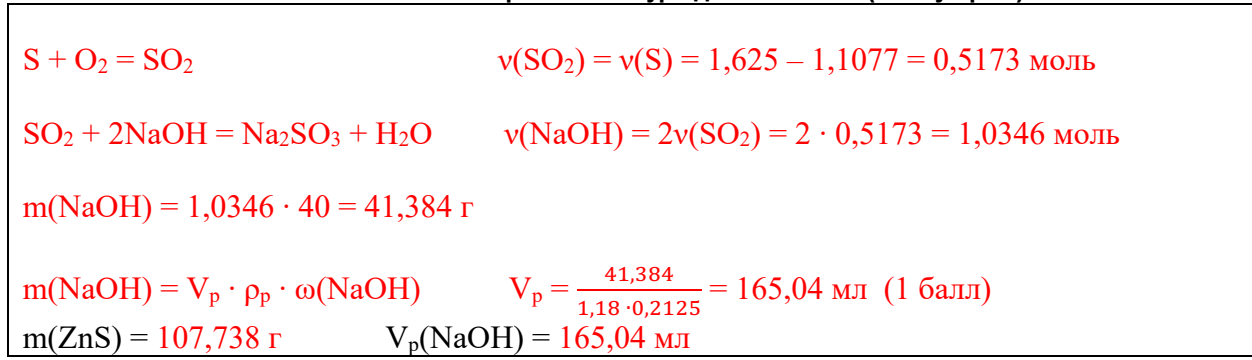
Алихан, незаметно украв неизвестный порошок, начал проводить с ним эксперименты. Взяв 52 г порошка, Алихан прокалил его вместе с металлическим цинком массой 72г. Оставшийся порошок сожгли на открытом воздухе. В результате неизвестный порошок был полностью истрачен.

4. Определите какая масса соли была образована? Какой объем (мл) раствора гидроксида натрия ($\omega(\text{NaOH}) = 21.25\%$, $\rho_{\text{раствор}} = 1,18$ г/мл) потребуется для полной нейтрализации образованного при сжигании газа?

$$v(\text{S}) = \frac{52}{32} = 1,625 \text{ моль}$$

$$v(\text{Zn}) = \frac{72}{65} = 1,1077 \text{ моль}$$

$$\text{Zn} + \text{S} = \text{ZnS} \quad v(\text{ZnS}) = 1,1107 \text{ моль} \quad m(\text{ZnS}) = 1,1107 \cdot 97 = 107,738 \text{ г} \quad (1 \text{ балл})$$



Задача 2. Неорганическая изомерия.

Пункт	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	Всего	Вес
Макс.	12	2	12	1	1	28	

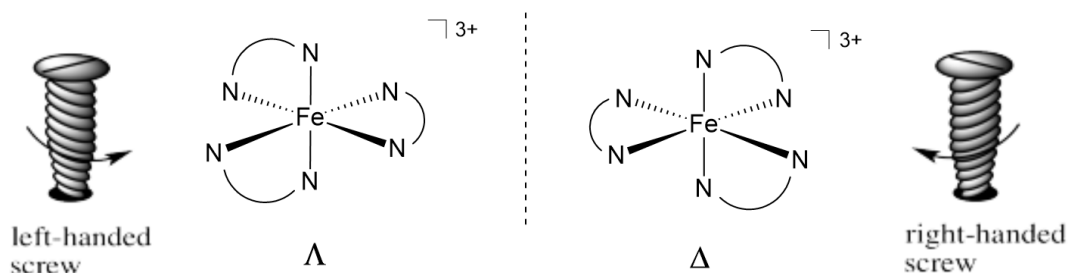
«Есть люди с настолько пространственным мышлением,
что в каком измерении находятся мысли – неясно»

М. М. Мамчиц

Одной из самых красочных и интенсивно исследуемых частей неорганической химии является химия координационных соединений, которая изучает металлы в окружении других атомов. В зависимости от своего молекулярного строения эти комплексы металлов способны проявлять различные типы изомерии:

- *цис-транс* изомерия, при которой существуют только два изомера комплекса, чьи два одинаковых лиганда лежат близ (*цис*) или напротив (*транс*) друг друга;
- *fac-mer* изомерия, которой соответствуют комплексы где три одинаковых лиганда расположены на одной грани (*fac*) или вдоль ребра (*mer*) полиэдра;
- оптическая изомерия, которой соответствуют несопоставимые структуры, являющиеся зеркальным отражением друг друга.

Стоит отметить что для бидентанных октаэдрических комплексов существует частный случай оптической изомерии – спиральная изомерия, в которой структуры напоминают винты или пропеллеры. Ниже представлены два энантиомера трис(этилендиамин)железа(III):



В качестве легкой визуализации мы можем представить себе как закручивается против часовой стрелки левосторонний (Λ-энантиомер) и по часовой стрелке правосторонний (Δ-энантиомер) винты.

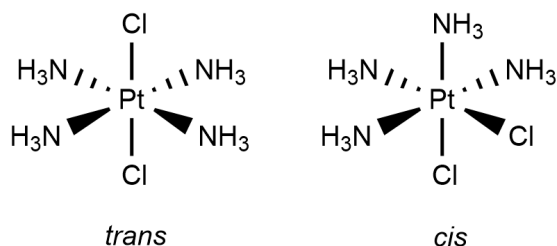
1. Нарисуйте все возможные изомеры каждого из представленных комплексов и укажите среди них пары энантиомеров, *цис/транс*-, *fac/mer*-, Λ/Δ-изомеры. Для полидентантных лигандов достаточно указать атомы что образуют связь с металлом, а также изогнутый мостик между ними. (12 баллов)



Ответ:

2 балла за подпункт.

За каждую правильную структуру (с правильным цис/транс названием изомера) по 1 баллу.



Обозначать цис-транс изомерию имеет смысл только в этом пункте, так как тут возможны только два изомера.

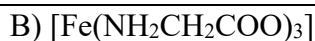
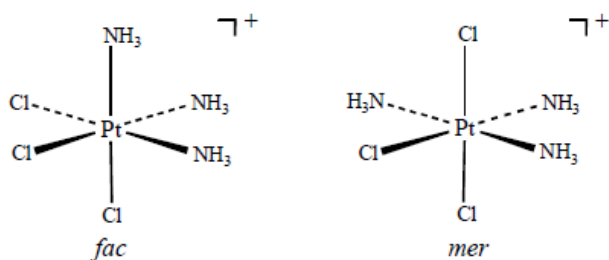


Ответ:

2 балла за подпункт.

За каждую правильную структуру (с правильным fac/mer названием изомера) по 1 баллу.

В данном пункте нет цис/транс изомеров.



Ответ:

4 балла за подпункт.

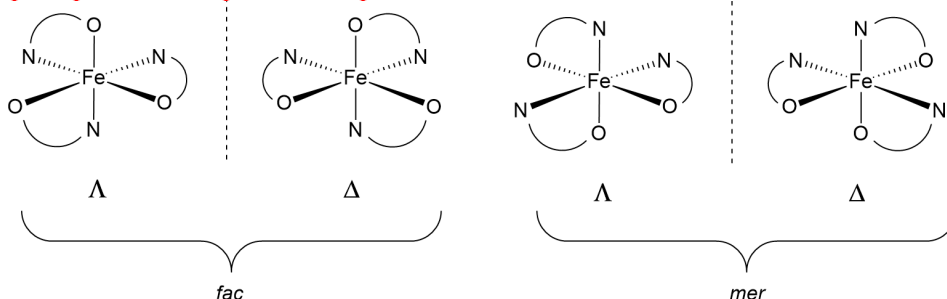
За каждую правильную структуру (с правильным Λ/Δ и fac/mer названием изомера) по 1 баллу.

Если указаны только fac/mer, но не Λ/Δ , то за пункт 0 баллов.

Если указаны только Λ/Δ , но не fac/mer то за пункт 0 баллов.

За каждую неправильную энантиомерную пару – отнимается 0.5 баллов.

В данном примере нет цис/транс изомеров.



Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

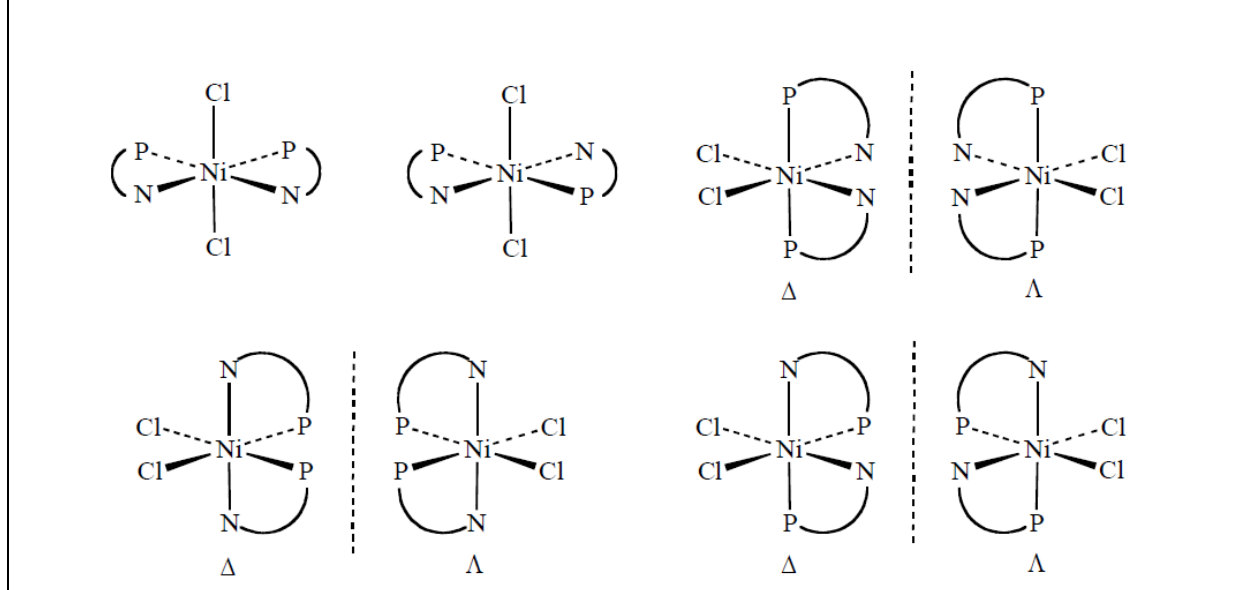
Ответ:

4 балла за подпункт.

За каждую правильную структуру (с правильным Λ/Δ названием изомера) по 0.5 баллов.

За каждую неправильную энантиомерную пару – отнимается 0.5 баллов.

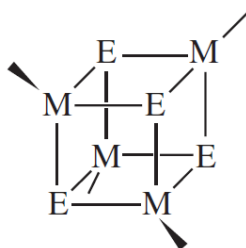
В данном пункте нет цис/транс изомеров.



Лиганд (2-аминоэтил)фосфин из примера выше способен образовывать монодентантные комплексы с палладием, и предпочтительнее связывается с ионом металла через атом фосфора, нежели азота.

2. Кратко объясните причину подобного явления. (2 балла)

Будучи мягкой кислотой атом палладия предпочтительнее образует связь с мягким основанием – атомом фосфора, нежели с жёстким основанием – атомом азота. См. принцип жёстких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО/HSAB theory).



На сегодняшний день человечеству известно многочисленное количество неорганических веществ имеющих кластер кубанового типа M_4E_4 , формального аналога органического кубана C_8H_8 . Подобная структура обычно состоит из четырех металлов на противоположных углах куба, а также четырех неметаллов группы кислорода на остальных углах.

3. Нарисуйте все изомеры и укажите среди них энантиомерные пары, если подобный кластер имеет следующие формулы: (12 баллов)

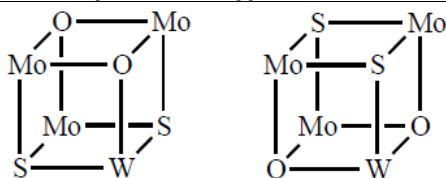
A) $Mo_3WO_2S_2$

Ответ:

2 балла за подпункт.

По 1 баллу за каждый изомер. Оба изомера нехиральны.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)



Б) $\text{CrMo}_2\text{WO}_2\text{SSe}$

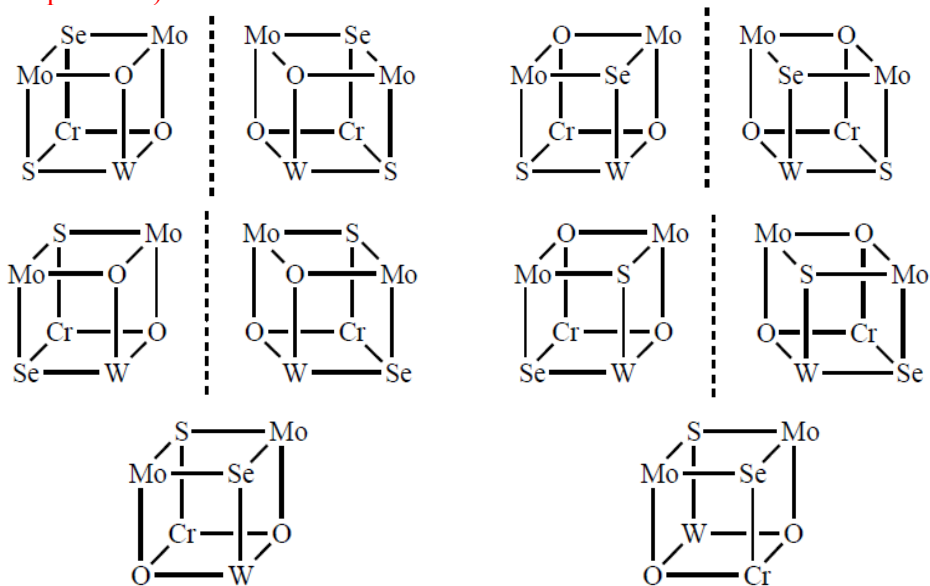
Ответ:

10 баллов за подпункт.

По 1 баллу за каждый изомер с правильной энантиомерной парой.

За каждую неправильную энантиомерную пару – отнимается 0.5 баллов.

*Для справки: в ответах энантиомерные пары разделены пунктирной линией (плоскость зеркального отражения).

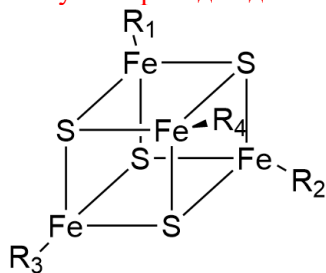


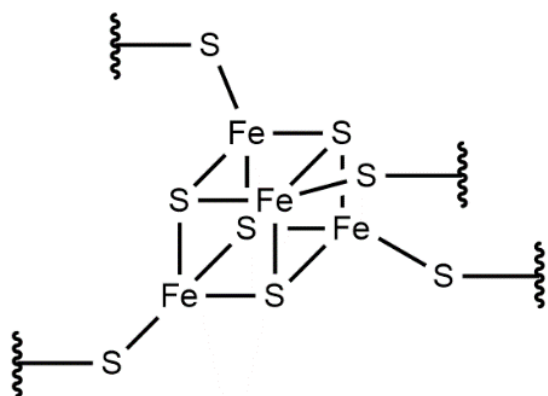
4. Кратко объясните как металлоорганическая молекула с сердцевиной из кубанового кластера Fe_4S_4 способна вращать плоскость поляризации света. (1 балл)

Ответ:

Сам куб Fe_4S_4 не имеет оптических изомеров, но если все четыре внешних заместителя (R_1 , R_2 , R_3 , R_4) будут разными, то молекула будет хиральна, а значит энантиомеры будут вращать плоскость поляризации света.

*Рисунок приведен для наглядности:





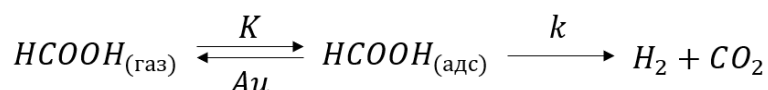
5. Какой из нижеперечисленных классов биомолекул способен иметь в своей структуре кубановый кластер Fe_4S_4 ? (1 балл)

- нуклеиновые кислоты
- ферменты (**правильный вариант**)
- полисахариды
- жиры
- структурные белки

Задача 3. Кинетика и электрохимия

Пункт	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	Всего	Вес
Макс.	3	2	2	3.5	0.5	3.5	4	1	2.5	3	25	

Многие промышленные процессы проходят с участием гетерогенных катализаторов, чаще всего являющихся благородными металлами и их производными. В ходе одного исследования изучалась кинетика каталитического разложения муравьиной кислоты на катализаторе, состоящем из золотых пленок.



На первом этапе процесса муравьиная кислота адсорбируется на поверхности золота (константа равновесия адсорбции равна K), а далее превращается в продукты реакции с константой скорости k . Суммарную скорость реакции можно описать следующей формулой:

$$r = kK \cdot p^x(HCOOH) = k_{наб} \cdot p^x(HCOOH),$$

где $k_{наб}$ – наблюдаемая константа скорости реакции, x – порядок по муравьиной кислоте.

В условиях эксперимента можно считать, что получаемые продукты не адсорбируются на поверхности катализатора, а количество адсорбированной муравьиной кислоты в определенный момент времени пренебрежимо мало по сравнению с количеством неадсорбированной кислоты. Изначально реактор был заполнен только парами муравьиной кислоты до давления 80 Па при $22^\circ C$, а получаемый углекислый газ удаляли из смеси путем вымораживания. Данные зависимости давления водорода в реакторе от времени представлены в таблице ниже.

$t, \text{ мин}$	0	5	15	30	60
$p(H_2), \text{ Па}$	0	8.8	24.1	39.7	60.5

1. Установите порядок по муравьиной кислоте x , а также значение наблюдаемой константы скорости с указанием размерности.

Предположим, что порядок по муравьиной кислоте нулевой, и рассчитаем константы скорости для 5, 15 и 30 минут.

$$p(H_2) = p_0(HCOOH) - p(HCOOH) = k \cdot t$$

$$k_5 = \frac{8.8}{5} = 1.76 \quad k_{15} = \frac{24.1}{15} = 1.61 \quad k_{30} = \frac{39.7}{30} = 1.32$$

Константы сильно отличаются друг от друга, следовательно порядок по реагенту не

нулевой.

Проверим первый порядок и так же рассчитаем значения констант.

$$p(H_2) = p_0(HCOOH) - p(HCOOH) = p_0(HCOOH) \cdot (1 - e^{-kt})$$

$$-kt = \ln\left(1 - \frac{p(H_2)}{p_0(HCOOH)}\right)$$

$$k_5 = 0.0233 \quad k_{15} = 0.0239 \quad k_{30} = 0.0229 \quad k_{60} = 0.0235$$

Значения констант приблизительно равны, следовательно порядок по реагенту первый **(2 балла)**

$$k_{cp} = 0.0234 \text{ мин}^{-1} \text{ (1 балл)}$$

В другом эксперименте исследовали ту же реакцию, но при температуре 32°C . Данные эксперимента аналогично представлены в таблице.

$t, \text{ мин}$	0	10	20	40
$p(H_2), \text{ Па}$	0	41.8	61.8	75.9

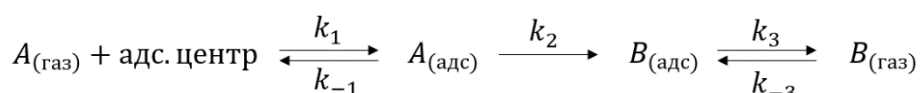
2. Рассчитайте значение константы скорости при 32°C , а также значение кажущейся энергии активации для данной реакции.

Повторяем аналогичные с первым пунктом расчеты для константы реакции первого порядка и получаем, что $k_{cp} = 0.074 \text{ мин}^{-1}$ **(1 балл)**

Если записать уравнение Аррениуса для двух температур $k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$, то можно вывести формулу для расчета энергии активации:

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{8.314 \cdot 295 \cdot 305}{295 - 305} \cdot \ln \frac{0.0234}{0.074} = 86.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}$$

В большинстве случаев, однако, продукт(-ы) гетерогенного катализа сами способны адсорбироваться на поверхности катализатора, что влияет на скорость процесса. Рассмотрим общую схему катализа превращения реагента A в продукт B :



В данном случае равновесие адсорбция–десорбция устанавливается быстро, то есть скорость адсорбции определенного газа равна скорости его десорбции. Количественно такое равновесие можно описать с помощью константы адсорбции $K_A = \frac{k_1}{k_{-1}}$ для газа A и константы адсорбции $K_B = \frac{k_{-3}}{k_3}$ в случае газа B .

Скорость же самой каталитической реакции определяется скоростью реакции, проходящей в адсорбционном слое, и пропорциональна она θ_A – степени заполнения активных центров катализатора реагентом: $r = k_2 \cdot \theta_A$

Газы A и B независимо друг от друга участвуют в процессе адсорбции, а их степени заполнения свободных центров адсорбции равны соответственно θ_A и θ_B . Доля свободных центров адсорбции обозначается θ_0 .

3. Запишите уравнения скоростей адсорбции и десорбции для газов A и B через константы скоростей элементарных стадий, θ_A и θ_B , а также давления p_A и p_B газов в реакторе.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

$$r_{\text{адс } A} = k_1 \cdot p_A \cdot \theta_0 \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$r_{\text{дес } A} = k_{-1} \cdot \theta_A \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$r_{\text{адс } B} = k_{-3} \cdot p_B \cdot \theta_0 \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$r_{\text{дес } B} = k_3 \cdot \theta_B \quad (0.5 \text{ балла})$$

4. Учитывая, что сумма степеней заполнения адсорбционных центров газами A и B и доли свободных центров равна единице ($\theta_A + \theta_B + \theta_0 = 1$), выразите θ_A через K_A, K_B, p_A и p_B .

$$r_{\text{адс } A} = r_{\text{дес } A}$$

$$k_1 \cdot p_A \cdot \theta_0 = k_{-1} \cdot \theta_A$$

$$\theta_0 = \frac{k_{-1} \cdot \theta_A}{k_1 \cdot p_A} = \frac{\theta_A}{K_A \cdot p_A} \quad (1 \text{ балл})$$

$$r_{\text{адс } B} = r_{\text{дес } B}$$

$$k_{-3} \cdot p_B \cdot \theta_0 = k_3 \cdot \theta_B$$

$$\theta_B = \frac{k_{-3}}{k_3} \cdot p_B \cdot \theta_0 = K_B \cdot p_B \cdot \frac{\theta_A}{K_A \cdot p_A} = \frac{K_B \cdot p_B}{K_A \cdot p_A} \cdot \theta_A \quad (1 \text{ балл})$$

$$\theta_A + \theta_B + \theta_0 = 1$$

$$\theta_A + \frac{\theta_A}{K_A \cdot p_A} + \frac{K_B \cdot p_B}{K_A \cdot p_A} \cdot \theta_A = \theta_A \cdot \left(1 + \frac{1}{K_A \cdot p_A} + \frac{K_B \cdot p_B}{K_A \cdot p_A}\right) = 1 \quad (1 \text{ балл})$$

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad (0.5 \text{ балла})$$

5. Запишите выражение для суммарной скорости каталитической реакции через k_2, K_A, K_B, p_A и p_B .

$$r = k_2 \cdot \theta_A = \frac{k_2 \cdot K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad (0.5 \text{ балла})$$

6. Используя выражение из предыдущего пункта, определите порядок по реагенту в случае, когда а) адсорбция реагента и продукта протекает в незначительной степени; б) адсорбция реагента велика, а адсорбция продукта протекает в незначительной степени. Сходятся ли эти порядки с данными, полученными в пункте 1?

а) Незначительная адсорбция продукта и реагента означает, что $K_A p_A \ll 1$ и $K_B p_B \ll 1$:
 $r = k_2 \cdot K_A \cdot p_A \rightarrow$ порядок по реагенту первый **(1.5 балла)**

б) Высокая адсорбция реагента означает, что $K_A p_A \gg 1$, а незначительная адсорбция продукта – $K_B p_B \ll 1$:

$$r = \frac{k_2 \cdot K_A \cdot p_A}{K_A \cdot p_A} = k_2 \rightarrow \text{порядок по реагенту нулевой} \quad (1.5 \text{ балла})$$

В случае муравьиной кислоты адсорбция и реагента, и продукта была незначительной, следовательно порядок по реагенту должен быть первым, что соответствует экспериментальным данным. **(0.5 балла)**

Примером каталитической реакции, в которой адсорбируются и реагент, и продукт, является разложение диоксида азота до монооксида азота и кислорода на поверхности платины. Данные эксперимента представлены в таблице.

t, с	320	700	1400	2100	3500	5100
$p_{O_2} \cdot 10^{-3}$, Па	1.27	2.55	3.82	5.09	6.35	7.62
$p_{NO_2} \cdot 10^{-4}$, Па	1.16	1.02	0.88	0.73	0.59	0.46
$1/r$, с/Па	0.2253	0.3322	0.4724	0.6747	0.9640	1.4036

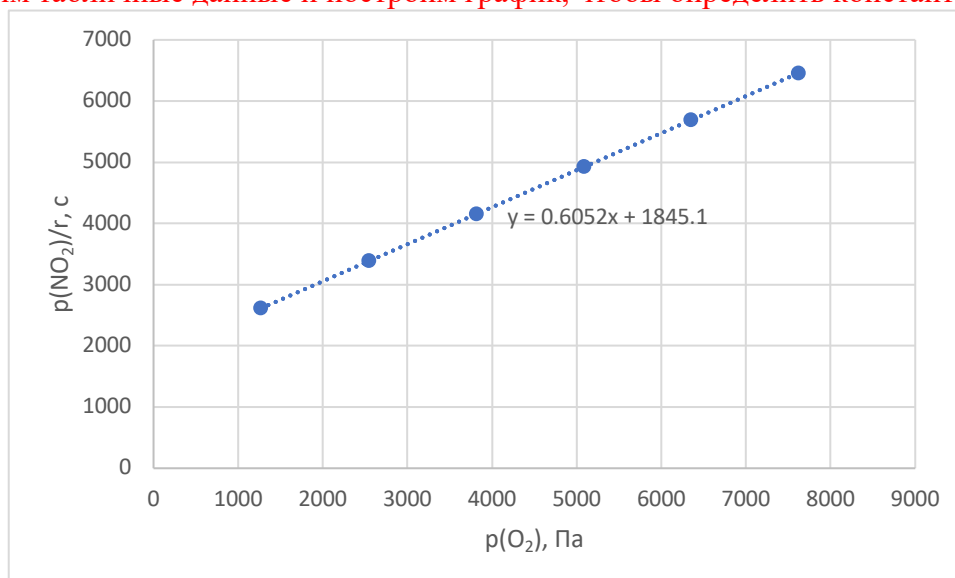
Скорость реакции в данных условиях описывается следующим выражением:

$$r = \frac{k_{eff} \cdot p_{NO_2}}{1 + K_{O_2} \cdot p_{O_2}}$$

7. Методом линеаризации (после построения графика) указанной выше формулы оцените значения эффективной константы скорости k_{eff} и адсорбционной константы кислорода K_{O_2} .

$$r = \frac{k_{eff} \cdot p_{NO_2}}{1 + K_{O_2} \cdot p_{O_2}}$$
$$\frac{1}{r} = \frac{1 + K_{O_2} \cdot p_{O_2}}{k_{eff} \cdot p_{NO_2}}$$
$$\frac{1}{r} \cdot p_{NO_2} = \frac{1}{k_{eff}} + \frac{K_{O_2}}{k_{eff}} \cdot p_{O_2} \text{ (1.5 балла)}$$

Подставим табличные данные и построим график, чтобы определить константы.



Построив график или введя данные в раздел статистики на калькуляторе, можно получить следующее уравнение: $y = 1845.1 + 0.6052x$ (1.5 балла)

$$\frac{1}{k_{eff}} = 1845.14 \rightarrow k_{eff} = 5.42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \text{ (0.5 балла)}$$

$$\frac{K_{O_2}}{k_{eff}} = 0.60516 \rightarrow K_{O_2} = 3.28 \cdot 10^{-4} \text{ (0.5 балла)}$$

8. Сравнив выражение скорости реакции разложения диоксида азота с выражением, полученным в пункте 5, выберите верное утверждение:

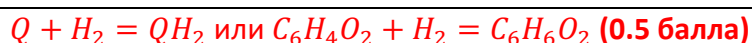
- Адсорбция кислорода платиной мала и увеличивает скорость реакции
- Адсорбция кислорода платиной мала и не влияет на скорость реакции
- Адсорбция кислорода платиной велика и увеличивает скорость реакции
- Адсорбция кислорода платиной велика и не влияет на скорость реакции
- Адсорбция кислорода платиной велика и уменьшает скорость реакции (1 балл)

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)**

Платина может быть использована не только в качестве катализатора гетерогенного равновесия, но и в качестве элемента хингидронного электрода, который используется для определения рН различных растворов.

Уравнение полуреакции, происходящей на данном электроде, записывается следующим образом: $Q + 2H^+ + 2e = QH_2$, где буквой Q обозначается хинон $C_6H_4O_2$, а QH_2 – гидрохинон $C_6H_6O_2$. Стандартный потенциал этого электрода относительно стандартного водородного электрода равен $E^0 = 0.6992$ В при $25^{\circ}C$ и 0.7177 В при $50^{\circ}C$

9. Запишите суммарное уравнение реакции в системе, состоящей из стандартного водородного и хингидронного электрода. Вычислите стандартную энтальпию и энтропию данной реакции, учитывая, что они не зависят от температуры.



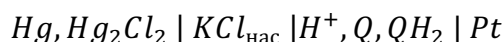
Подставим соответствующие значения в равенство $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -nFE^0$ и составим систему уравнений:

$$\Delta H^0 - 298\Delta S^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0.6992 = -134924.6$$

$$\Delta H^0 - 323\Delta S^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0.7177 = -138494.6$$

$$\Delta H^0 = 92.37 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}, \Delta S^0 = 142.8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (1 балл)}$$

Для измерения рН растворов обычно составляют электрохимический элемент из хингидронного и насыщенного каломельного электрода ($Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$, $E^0 = 0.242$ В при $25^{\circ}C$):



10. Определите значение рН в растворе кислоты, если электродный потенциал описанного выше электрохимического элемента в растворе этой кислоты равен 0.2436 В.

$$E_{\text{хингидр}} = E^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg[H^+]^2 = 0.6992 + 0.059 \cdot \lg[H^+] = 0.6992 - 0.059pH \text{ (2 балла)}$$

$$E = E_{\text{хингидр}} - E_{\text{калом}} = 0.6992 - 0.059pH - 0.242 = 0.2436$$

$$pH = 3.62 \text{ (1 балл)}$$

Задача 4. Химия соединений кобальта.

Пункт	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Всего	Вес
Макс.	3	7	4	5	4	6	6	35	

При растворении в 100 г воды 10 г кристаллогидрата сульфата кобальта был получен 5.0% раствор $CoSO_4$. С помощью концентрированной серной кислоты раствор закислили и при охлаждении посуды с раствором льдом провели электролиз с использованием платиновой

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

пластинки общей площадью 32 см² в качестве анода при плотности тока 0.055 А/см². С выходом по току 93% на аноде был получен серо-голубой осадок вещества **X**.

При хранении **X** в воде выделяются пузырьки газа **Y** без цвета и запаха, поддерживающего горение (*реакция 1*). Газ **Z** с таким же качественным составом, что и **Y**, является одним из побочных продуктов, выделяющихся в небольших количествах на аноде при получении **X**. При этом взаимодействие сернокислого раствора сульфата кобальта(II) с газом **Z** также приводит к **X** (*реакция 2*). По данным элементного анализа, **X** содержит 16.14% Co, 13.17% S.

Интересно, что если при электролизе сульфата кобальта в раствор добавить сульфат одновалентного катиона **M**₂SO₄, то образуется синее вещество **Q**, имеющее структуру квасцов (параметр кубической кристаллической решетки $a = 12.29 \text{ \AA}$, число катионов **M** в элементарной ячейке равно 4, кристаллографическая плотность **Q** равна 2.146 г/см³).

1. Определите формулу исходного кристаллогидрата сульфата кобальта(II). Ответ подтвердите расчетом.

Масса безводной соли: $m(\text{CoSO}_4) = (100 + 10) \cdot 0.05 = 5.5 \text{ г}$ **1 балл**

$$n(\text{CoSO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{5.5}{155.0} = 0.0355 \text{ моль} = n(\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$$

$$M(\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{n} = \frac{10}{0.0355} = 281.8 \text{ г/моль} = 58.9 + 32 + 64 + 18n$$
 1 балл

$$n = 7$$
 1 балл

При ином способе решения и верном ответе выставляется полный балл (3 балла). При отсутствии расчетов и верном ответе – 1 балл из трёх.

2. Определите вещества **X**, **Y**, **Z**. Состав **X** подтвердите расчетом.

Найдём соотношение элементов Co : S : O в **X**.

$$n(\text{Co}) : n(\text{S}) = \frac{w(\text{Co})}{M(\text{Co})} : \frac{w(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{16.14}{58.93} : \frac{13.17}{32.07} = 2 : 3$$

Молярная масса **X** в таком случае равна $2 \cdot 58.93 : 0.1614 = 730.2 \text{ г/моль}$. При анодном окислении сульфата кобальта(II) мог образоваться сульфат кобальта(III) $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$, который удовлетворяет соотношению Co : S, но имеет молярную массу только 405.9 г/моль. Остаток составляет 324 г/моль, что соответствует 18 молекулам воды. Тогда **X** – это гидрат сульфата кобальта(III) – $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Co^{3+} в отсутствие сильных комплексообразователей – очень сильный окислитель, поэтому способен окислять воду. Тогда **Y** – кислород, O_2 .

Такой же качественный состав, как и O_2 , имеет только озон. **Z** – это O_3 .

Формулы 3 веществ – по **2 балла**, расчет – **1 балл**.

3. Запишите уравнения *реакций 1* и *2*.

Уравнение *реакции 1*:



Уравнение *реакции 2*:



4. Определите металл **M** и формулу квасцов **Q**. Ответ подтвердите расчетом.

Q имеет формулу $\text{MCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, так как содержит кобальт(III) и относится к квасцам. Поскольку в каждой ячейке по 4 атома **M**, то и всего формульных единиц в ячейке 4. Тогда:

$$M(\text{Q}) = \frac{1}{4} \rho N_A a^3 = 0.25 \cdot 2.146 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot (12.29 \cdot 10^{-8})^3 = 599.7 \text{ г/моль}$$

За вычетом двух сульфат-ионов, 1 иона кобальта и 12 молекул воды остается 132.8 г/моль, то есть **M** – это **Cs**, **Q** – это **CsCo(SO₄)₂·12H₂O**.

Расчет молярной массы – **3 балла**, формула **M** и **Q** – по **1 баллу**.

5. Какое время необходимо проводить электролиз для получения **X** описанным способом, чтобы превратить в **X** 90% кобальта? Постоянная Фарадея $F = 96485 \text{ Кл/моль}$

Закон Фарадея запишем в виде

$$n(\text{Co}^{3+}) = \frac{It\eta}{zF}$$

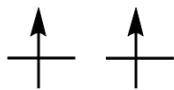
$z = 1$, так как в полуреакции $\text{Co}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ передается 1 электрон.

$$n(\text{Co}^{3+}) = 0.9 \cdot 0.0355 = 0.03195 \text{ моль.}$$

$$t = \frac{n(\text{Co}^{3+})zF}{I\eta} = \frac{0.03195 \cdot 1 \cdot 96485}{32 \cdot 0.055 \cdot 0.93} = 1883 \text{ с}$$

Учёт $z = 1$ – **1 балл**, верный ответ – **2 балла**, верные единицы измерения ответа – **1 балл**.

6. Вещества **X** и **Q** – редкие примеры соединений, содержащих октаэдрический акваион кобальта в неустойчивой для него степени окисления. Считая воду лигандом слабого поля, заполните диаграмму ТКП для этого акваиона, предскажите магнитный момент соединения **Q** (в магнетонах Бора) и характер его магнитных свойств (парамагнитные, диамагнитные, ферромагнитные).



Кобальт(III) имеет конфигурацию $3d^6$. 6 электронов заселяют расщепленные в октаэдрическом поле орбитали так, как показано на рисунке.



Магнитный момент равен $\mu = \sqrt{4(4+1)} = 4.47 \text{ мБ}$.
Вещество парамагнитное.

6 электронов на диаграмме – **1 балл**, верно заполненная диаграмма – **2 балла**, предсказание парамагнетизма – **1 балл**, магнитный момент – **2 балла**.

7. Кристаллическую структуру **Q** можно представить как гранецентрированную кубическую упаковку акваионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$, в которой один тип пустот полностью занят ионами M^+ , а

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

другой тип пустот – сульфат-ионами. Часть молекул воды при этом связывает водородными связями акваионы и сульфат-ионы в трехмерный каркас.

а) Какой тип пустот (тетраэдрические или октаэдрические) занят ионами M^+ ?

б) Какой тип пустот занят сульфат-ионами?

в) Сколько молекул воды в каждой элементарной ячейке Q не участвует в образовании акваионов, а участвует только в образовании каркаса водородных связей?

а) в каждой ГЦК ячейке на 4 акваиона приходится 8 тетраэдрических пустот и 4 октаэдрических, значит, ионы цезия расположены **в октаэдрических пустотах**.

б) сульфат-ионы расположены **в тетраэдрических пустотах**.

в) всего на 4 иона Co^{3+} приходится, согласно формуле квасцов, 48 молекул воды. Поскольку каждый акваион содержит 6 молекул воды, всего 24 молекулы воды являются координированными, а оставшиеся **24** участвуют только в образовании водородных связей.

Ответ на каждый пункт – по 2 балла.

Задача 5. Синтез альфа-пинена

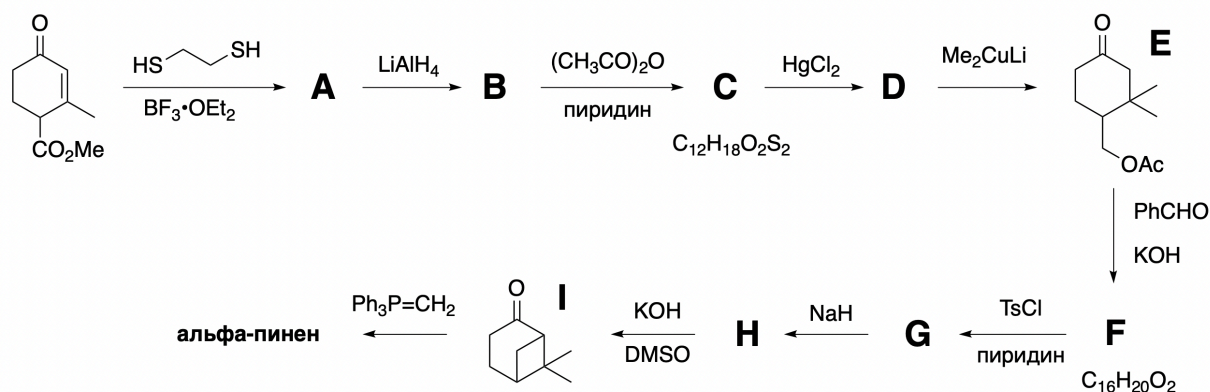
Пункт	5.1	5.2	5.3	5.4	Всего	Вес
Макс.	1	1	2	8	12	

Пинены – бициклические терпены с формулой $C_{10}H_{16}$, являющиеся важным компонентом смолы хвойных деревьев. Более того, название происходит от латинского слова *Pinus* – сосна. Пинены также встречаются в эфирных маслах многих растений.

Пинены являются бесцветными жидкостями с запахом сосновой хвои, хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, не растворимы в воде. Они окисляются на воздухе, превращаясь в вязкое желтое масло.

Пинены применяются как растворители лаков и красок, сырье для получения соснового масла, терпинеола и душистых веществ. В этой задаче предлагаем вам расшифровать синтез **альфа-пинена**.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)



1. Запишите молекулярные формулы **E** и **I** (1 балл)

Формула **E** $C_{11}H_{18}O_3$ (0.5 балла)

Формула **I** $C_9H_{14}O$ (0.5 балла)

2. Определите HDI (*Hydrogen Deficiency Index* или индекс ненасыщенности водородом) для соединений **C** и **F**, если известно, что в соединении **C** сера находится в степени окисления -2 . (1 балл)

Углеводород, соответствующий соединению **C** – $C_{12}H_{18}$. Насыщенный углеводород с 12 атомами углерода – $C_{12}H_{26}$. Тогда:

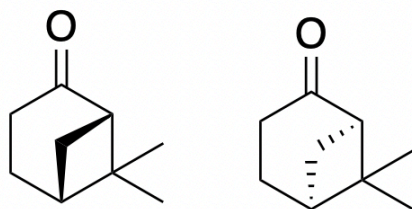
$$HDI = \frac{26 - 18}{2} = 4 \quad (0.5 \text{ балла})$$

Углеводород, соответствующий соединению **F** – $C_{16}H_{20}$. Насыщенный углеводород с 16 атомами углерода – $C_{16}H_{34}$. Тогда:

$$HDI = \frac{34 - 20}{2} = 7 \quad (0.5 \text{ баллов})$$

3. Есть ли в соединении **I** хиральные (ассиметричные) атомы углерода? Если нет, есть ли прохиральные атомы? Если да, то какие (нарисуйте структуры) стереоизомеры **I** могут существовать? (2 балла)

Да (1 балла)

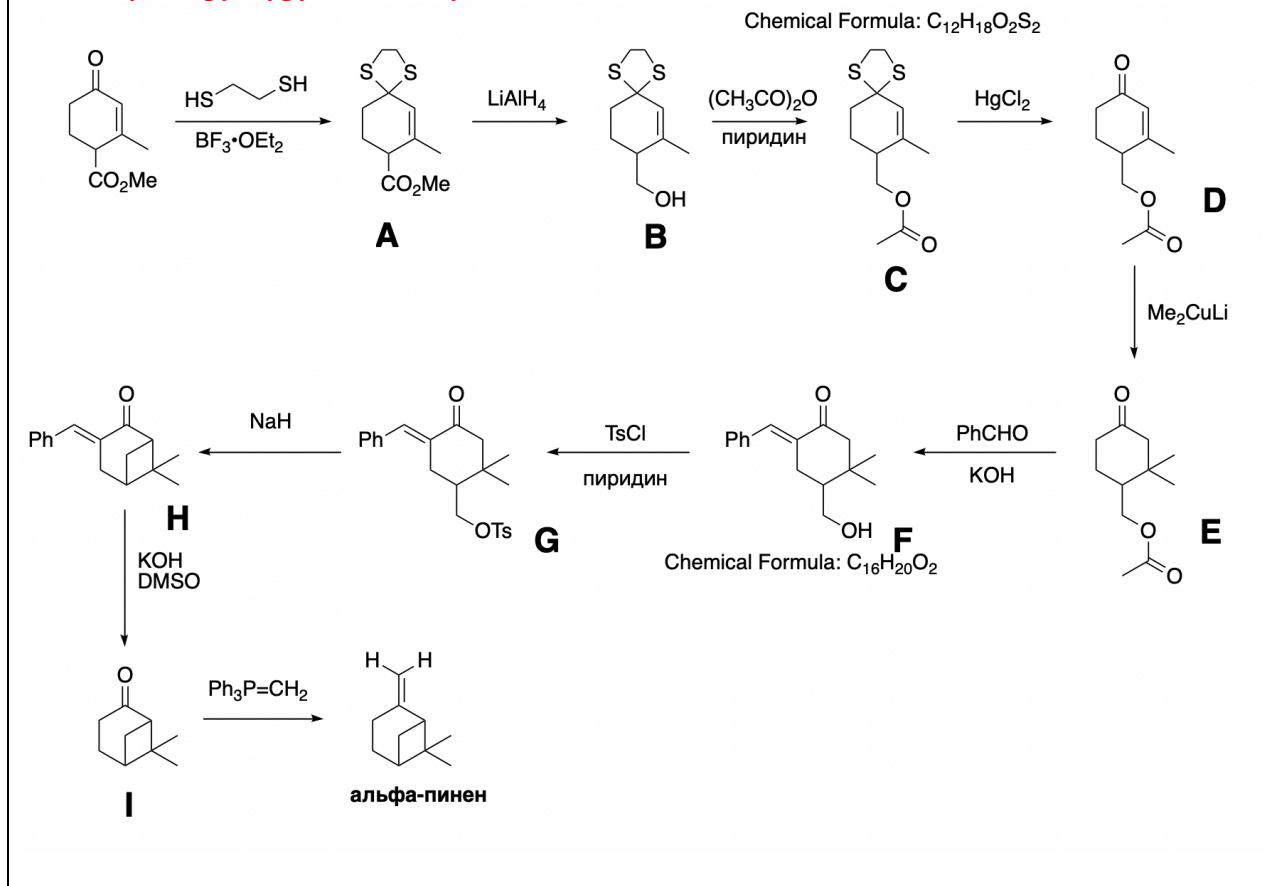


(по 0.5 баллов за каждую структуру)

4. Расшифруйте схему и нарисуйте структуры соединений **A-H** и **альфа-пинена**. За каждую структуру вы получите 1 балл, всего 8 баллов. Вы можете не указывать стереохимическую информацию.

Решение:

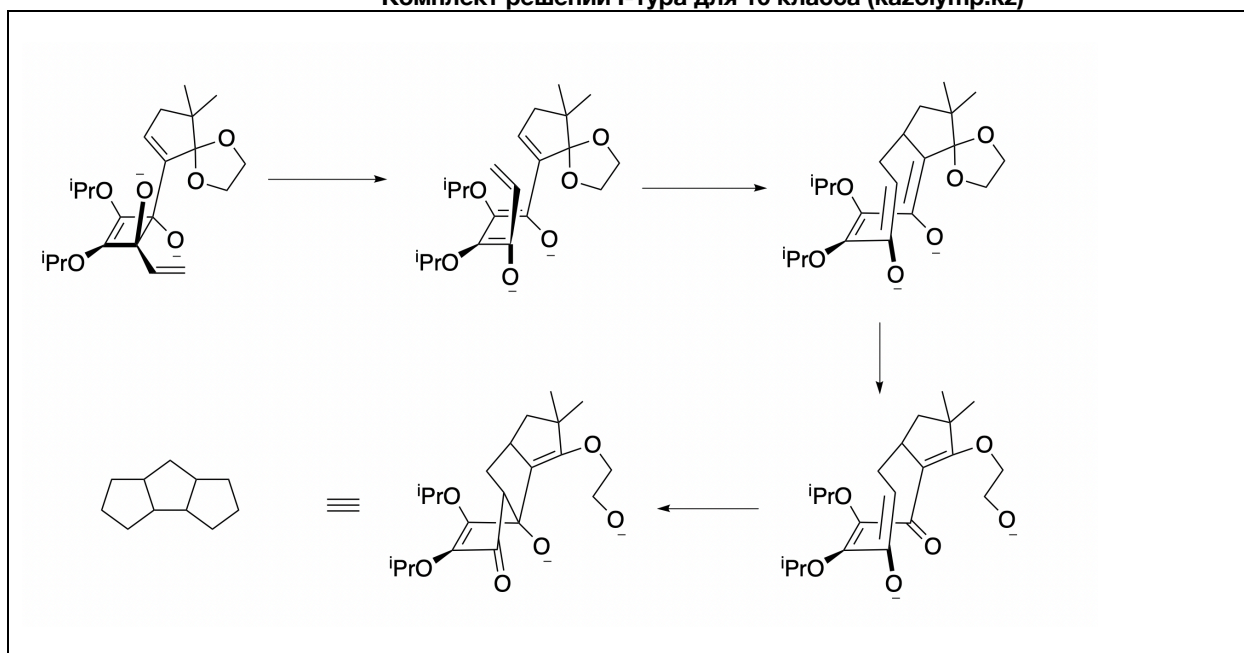
За каждую структуру по 1 баллу.



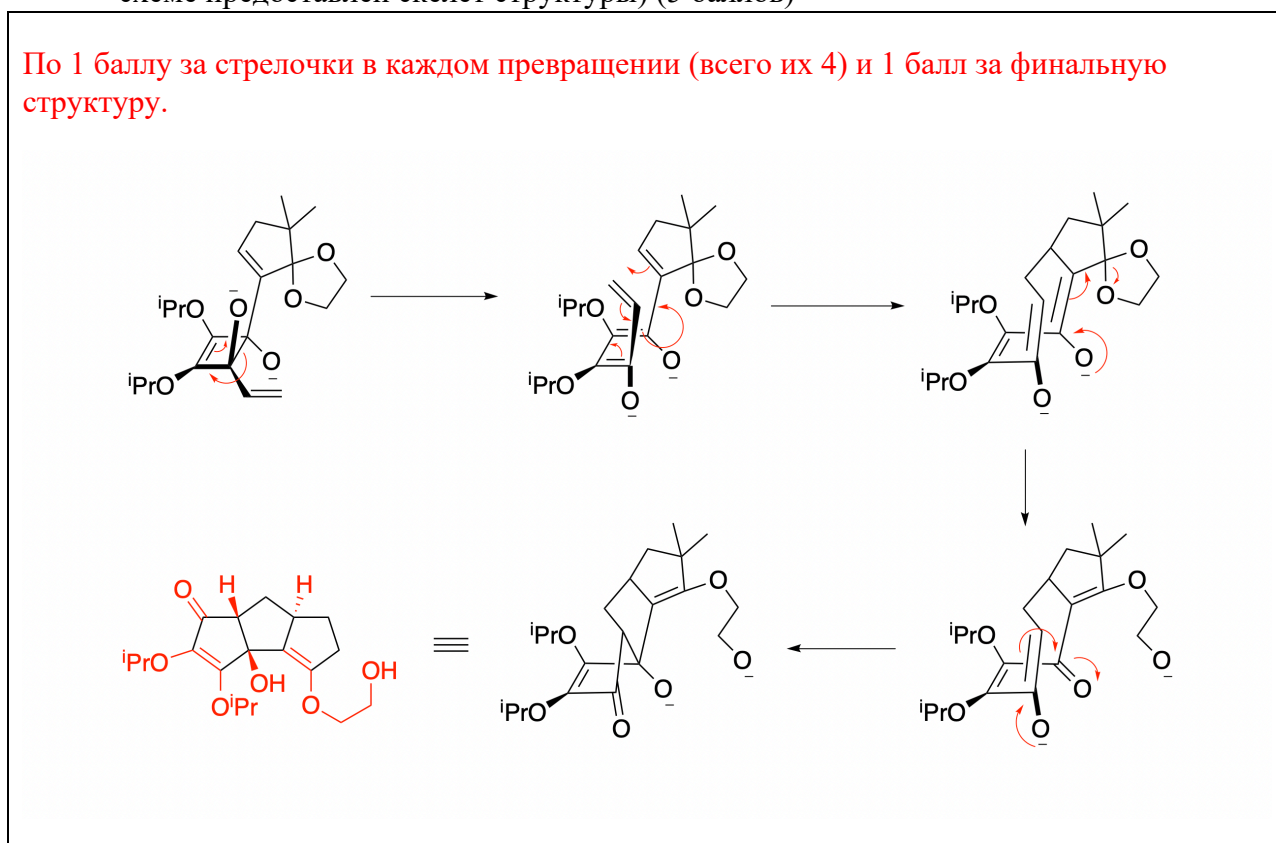
Задача 6. Реакции и спектры

Пункт	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Всего	Вес
Макс.	5	2	1	2	2	4	16	

Гипнофилин (*hypnophilin*) содержит в своей структуре три сочлененных пятичленника, тем самым относится к классу полихинанов. Синтез гипнофилина (и прочих полихинанов) представляет особый исследовательский интерес поскольку гипнофилин обладает четко выраженными антибактериальными и противоопухолевыми свойствами. Одна из первых стадий синтеза гипнофилина включает в себя целый каскад реакций, начинающийся с электроциклического раскрытия циклобутена и заканчивающийся S_N2 атакой.

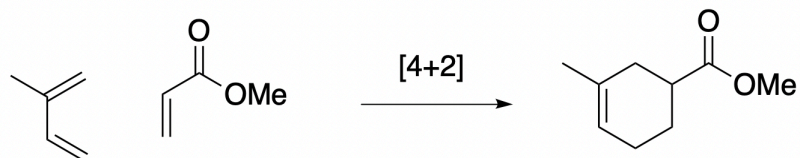


1. Дорисуйте механизм каскадной реакции, нарисовав двугловые стрелочки, показывающие движение электронов. В конце, перерисуйте финальный фрагмент в «плоском» виде (на схеме предоставлен скелет структуры) (5 баллов)

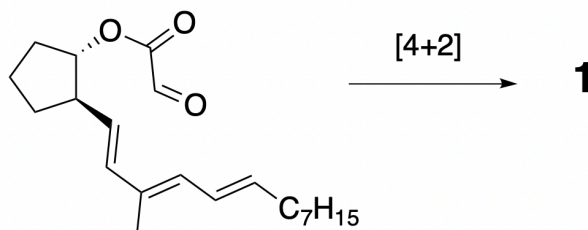


Реакция Дильса-Альдера – это реакция [4+2] циклоприсоединения (цифры 4 и 2 показывают количество электронов в сопряженной системе). Самый типичный пример реакции Дильса-Альдера показан ниже:

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

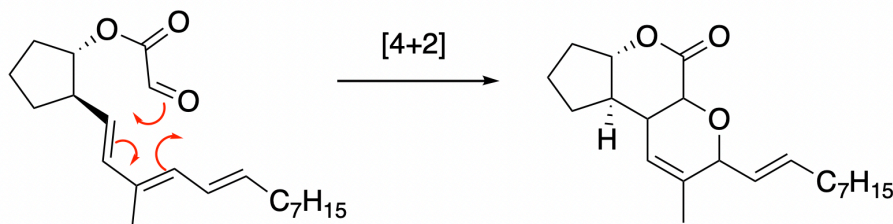


Однако, реакции [4+2] циклоприсоединения могут протекать с участием и атомов, отличных от атомов углерода. Например:



2. Нарисуйте механизм реакции образования **1** и структуру соединения **1**. (2 балла)

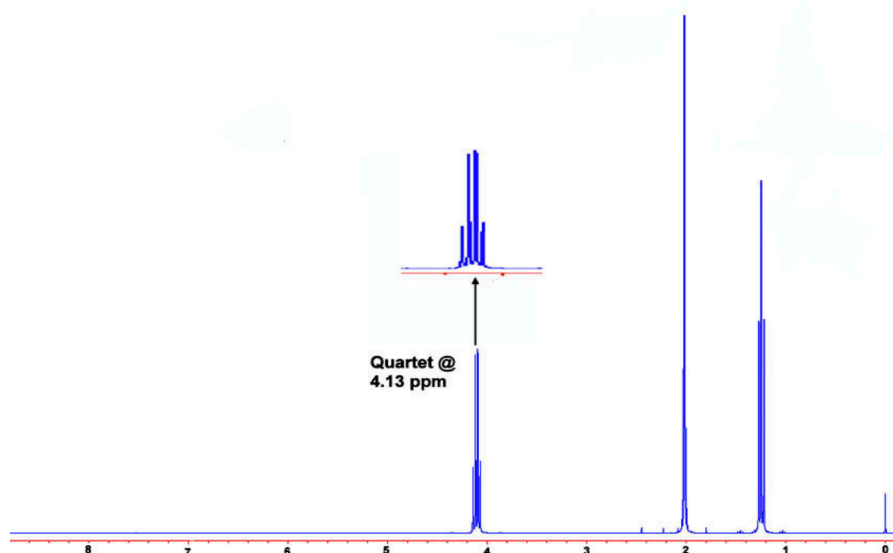
За механизм – 1 балл, за структуру тоже 1 балл. Если структуры указаны без стереохимии – штраф 0.5 б.



Чтобы получить экспериментальное подтверждение предполагаемых теоретических структур, химики используют разные спектроскопические методы, в том числе ЯМР.

Ниже представлен ^1H ЯМР спектр некоего соединения **X** с молекулярной формулой $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ снятый в дейтерохлороформе. Известны следующие интегральные интенсивности пиков:

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность
4.13	2.05
2.02	2.98
1.15	3.08

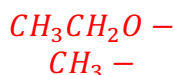


3. Запишите молекулярную структуру дейтерохлороформа (1 балл)

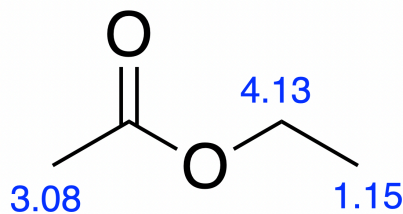
$CDCl_3$ (1 балл)

4. Нарисуйте структуру соединения X и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (2 балла)

Для начала посчитаем сколько атомов водорода принадлежит каждому пику.
Суммарная интегральная интенсивность: $2.05 + 2.98 + 3.08 = 8.11$. Всего в соединении 8 атомов водорода, значит на один атом водорода приходится $\frac{8.11}{8} = 1.01$ интегральной интенсивности. Тогда пик на 4.13 м.д. соответствует $\frac{2.05}{1.01} \approx 2$ атомам водорода, 2.02 м.д. - $\frac{2.98}{1.01} = 3$ атомам водорода, 1.15 м.д. - $\frac{3.08}{1.01} = 3$ атомам водорода. Пик на 1.15 м.д. очень похож на триплет. Тогда в соединении есть этиловая группа (комбинация триплет и квартета). Синглет на 2.02 м.д. может соответствовать метильной группе. С учетом необычайно большого сдвига пика с квартетной мультиплетностью, можно предположить, что он связан с электроотрицательным атомом (в данном случае это кислород). Таким образом, в соединении имеются фрагменты:



Или суммарно: C_3H_8O . В соединении есть еще один атом углерода и один атом кислорода. Скорее всего это карбонильная группа $C=O$. Итого, финальная структура X:



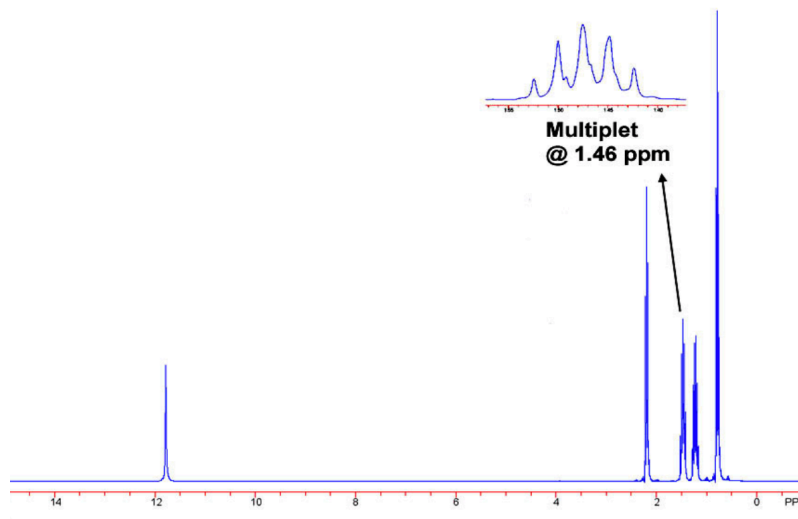
За структуру – 1 балл, за соотнесение пиков – 1 балл

Некое соединение Y имеет молекулярную формулу $C_5H_{10}O_2$. Ниже представлен 1H ЯМР спектр этого соединения в дейтерохлороформе.

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность	Мультиплетность
-------------------------	----------------------------	-----------------

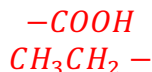
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

11.8	1.01	Синглет
2.20	1.92	Триплет
1.47	1.91	Мультиплет
1.22	1.91	Мультиплет
0.78	3.00	Триплет

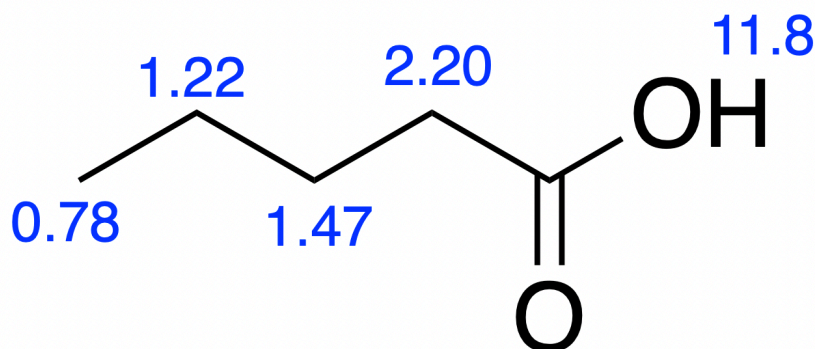


5. Нарисуйте структуру **Y** и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (2 балла).

Аналогично с п.4., определим, что пику при 11.8 соответствует 1 атом водорода, пику при 2.20 – два, пику при 1.47 – два, пику при 1.22 – два, пику при 0.78 – три. Атом водорода со сдвигом в 11.8 может соответствовать только атому водорода карбоновой кислоты. Триплет с тремя атомами водорода при 0.78 м.д. может соответствовать только метильной группе, связанной с метиленовой. Т.е., мы имеем фрагменты:



Или $C_3H_6O_2$. В соединении еще должно быть два атома углерода и четыре атома водорода. Учитывая то, что мы еще не учли два пика при 1.47 и 2.20, каждый соотносящийся с двумя атомами водорода, можно заключить, что в соединении есть еще два метиленовых фрагмента, а искомая структура – пентановая кислота.

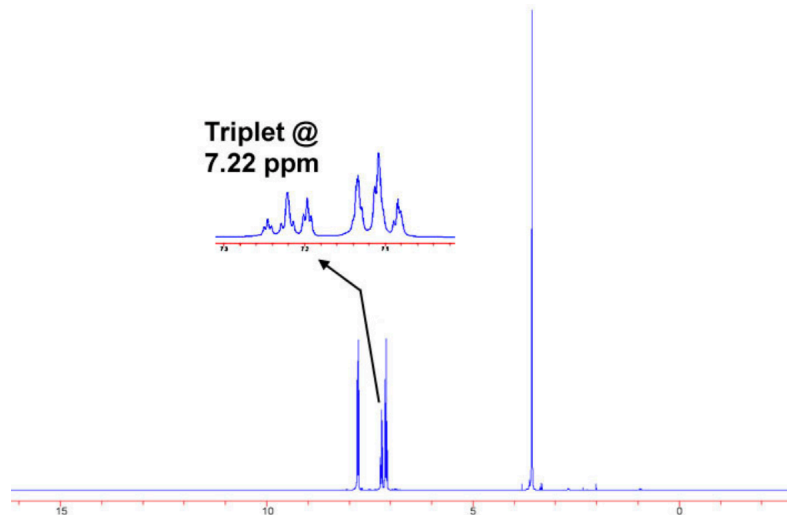


1 балл за структуру, 1 балл за соотнесение пиков

Некое соединение **Z** имеет молекулярную формулу $C_8H_8O_2$. Ниже представлен 1H ЯМР спектр этого соединения в дейтерохлороформе.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность	Мультиплетность
7.78	0.19	Дуплет дуплетов
7.22	0.10	Триплет
7.11	0.19	Триплет
3.58	0.30	Синглет



6. Нарисуйте структуру **Z** и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (4 балла)

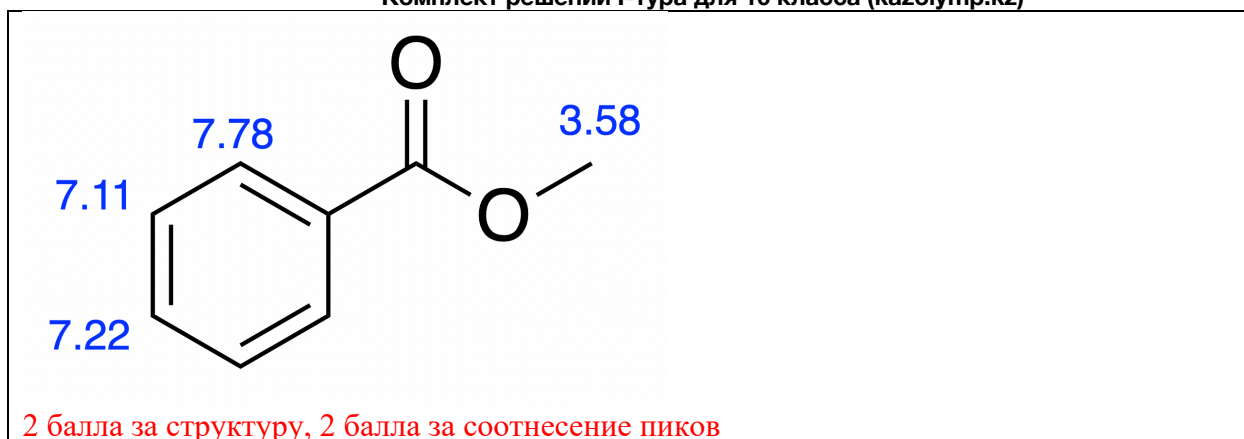
Аналогично с п.4 и п.5., определим что пикам при 7.78, 7.22, 7.11 и 3.58 соответствуют 2, 1, 2 и 3 атома водорода соответственно. При этом, HDI соединения равен 5, что может соответствовать бензольному циклу и еще одной двойной связи. Пики при 7.78, 7.22 и 7.11 однозначно относятся к ароматическому региону. Значит мы имеем дело с монозамещенным бензолом.



Остается фрагмент $C_2H_3O_2$. Учитывая наличие двойной связи и синглет при 3.58, это может быть только фрагмент сложного эфира:



В итоге можем заключить, что мы имеем дело с метилбензоатом. Соотнесение пиков при 3.58 и 7.22 м.д. однозначно. Соотнесение пиков при 7.78 и 7.11 можно сделать исходя из электрон-акцепторных свойств группы $-CO_2CH_3$, которые должны сдвигать пики в орто- и пара- положениях в сторону слабого поля. Таким образом, пик 7.78 должен соответствовать орто положению. Любопытный читатель, интересующийся природой дуплетного дуплета, должен заметить, что для атома водорода в орто-положении возможно спин-спиновое взаимодействие напрямую с атомом водорода в мета-положении и т.н. мета спин-спиновое взаимодействие с атомом водорода в пара-положении (которое находится в мета-положении по отношению к орто- атому водорода, отсюда и название, *мета взаимодействие*).



Задача 7. Вращения и колебания

Пункт	3.1.1	3.1.2	3.1.3	3.1.4	3.2.1	3.2.2	3.2.3	3.2.4	Всего	Вес
Макс.	1	1	3	3	1	1	4	1	15	

Любые химические связи, и в целом любые молекулы, не существуют «в замороженном» виде. Вместо этого они находятся в постоянном движении – вращательном или колебательном. Причем в движении находятся как отдельные связи, так и целые молекулы. В этой задаче мы рассмотрим аналитические методы с помощью, которых можно анализировать эти самые движения.

Часть 1. Вращательная спектроскопия

Отдельные связи и молекулы в целом находятся в постоянном вращении. Поскольку вращение не влияет на энергию и стабильность молекул, требуется крайне маленькое количество энергии, чтобы изменить вращательное состояние молекулы. Как правило, достаточно даже энергии микроволнового излучения (длины волн порядка 0.1-1 см, а частота близкая к 10 ГГц). Именно поэтому вращательную спектроскопию часто называют микроволновой спектроскопией.

Определить энергию вращательных состояний в первом приближении можно с помощью модели «жесткого ротора». Жесткий ротор – тело, которое не подвергается деформации во время вращения. Энергия вращательного уровня J (J так же называют вращательным квантовым числом) равна:

$$E_J = hBJ(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I}$$

Где h – постоянная Планка ($6.626 \cdot 10^{-34}$ кг м²/с), \hbar – приведенная постоянная Планка $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, I – момент инерции, а B – вращательная постоянная в Гц.

1.1. Определите изменение энергии ΔE при переходе с уровня J на $J + 1$ (1 балла)

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = hB(J + 1)(J + 2) - hBJ(J + 1) = hB(J + 1)(J + 2 - J) = 2hB(J + 1)$$

1 балл за расчет

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

1.2. Поставьте галочку напротив правильного(ых) утверждения(й) (1 балл):

При увеличении вращательного квантового числа J , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет увеличиваться	ГАЛОЧКА
При увеличении вращательного квантового числа J , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет оставаться неизменной	
При увеличении вращательного квантового числа J , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет уменьшаться	

Для линейных молекул AB момент инерции:

$$I = \mu R^2$$

Где $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ – эффективная масса молекулы, а R – межъядерное расстояние.

Экспериментально определили вращательную константу B для молекулы $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$. Ее значение оказалось: 0.1142 см^{-1} .

1.3. Определите длину связи в $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$. Здесь и далее, используйте значение $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ в качестве постоянной Авогадро и 3.141 в качестве значения π . Вам пригодится соотношение $c = \lambda \cdot \nu$ (где $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$), λ – длина волны, а ν – частота в Гц (или сек^{-1}). (3 балла)

В первую очередь необходимо либо перевести вращательную постоянную в Гц (единицы измерения частоты) либо преобразовать выражение для B так, чтобы оно измерялось в волновых числах. Волновое число $\tilde{\nu}$ – это величина обратная длине волны. Тогда:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

Т.е., чтобы перевести частоту в волновое число нужно поделить частоту на скорость света. Тогда:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}$$

Проведем некоторые алгебраические преобразования:

$$R = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu c B}}$$

$$R = \sqrt{\frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ кг м}^2 \text{ с}^{-1}}{8 \cdot 3.141^2 \cdot \left(\frac{127 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 35 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{127 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} + 35 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}} \cdot \frac{1}{1000 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ МОЛЬ}^{-1}} \right) 2.998 \cdot 10^{10} \frac{\text{СМ}}{\text{С}} \cdot 0.1142 \text{ см}^{-1}}}$$

$$= 2.32 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 232 \text{ пм}$$

3 балла за правильный ответ с вычислением. Если ученик не перевел одну или более постоянных или величин в правильные единицы измерения, максимум 1 балл за пункт при правильных рассуждениях.

Вращательные спектры можно анализировать не только в лаборатории на планете Земля, но и при изучении далеких галактик и созвездий. С одной поправкой: космические тела находятся в движении, что приводит к а) смещению и б) уширению сигналов во вращательной спектроскопии. Количественно, смещение можно выразить так:

$$\lambda' = \left(\frac{1 + s/c}{1 - s/c} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda$$

Где λ – длина волны до смещения, λ' – длина волны после смещения, s – скорость, с которой источник удаляется от наблюдателя, c – скорость света.

Ширину спектральной линии $\delta\lambda$ можно выразить так:

$$\delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \left(\frac{2RT \ln(2)}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Где M – молярная масса (в кг/моль) молекулы, излучающей или поглощающей электромагнитное излучение, T – температура в К, $R = 8.314$ Дж К/моль, а λ – длина волны до смещения.

- 1.4. Спектральная линия $^{48}\text{Ti}^{8+}$ в атмосфере далекой звезды смещена с 654.2 нм к 706.5 нм, а ее ширина равна 61.8 пм. Определите скорость, с которой звезда удаляется от наблюдателя, и температуру атмосферы звезды. (3 балла)

Для начала определим скорость удаления звезды:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 &= \frac{1 + s/c}{1 - s/c} \\ \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 - \frac{s}{c} \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 &= 1 + \frac{s}{c} \\ \frac{s}{c} &= \frac{\left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 - 1}{\left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 + 1} \\ s &= \frac{\left(\frac{706.5 \text{ нм}}{654.2 \text{ нм}} \right)^2 - 1}{\left(\frac{706.5 \text{ нм}}{654.2 \text{ нм}} \right)^2 + 1} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с} = 2.301 \cdot 10^7 \text{ м/с} \end{aligned}$$

1.5 балла за вычисление скорости отдаления звезды с расчетами.

Теперь определим температуру атмосферы звезды:

$$\begin{aligned} \left(\frac{(\delta\lambda)c}{2\lambda} \right)^2 &= \frac{2RT \ln(2)}{M} \\ T &= \frac{M}{2R \ln(2)} \left(\frac{(\delta\lambda)c}{2\lambda} \right)^2 \\ T &= \frac{48 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{2 \cdot 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1} \cdot \ln(2)} \left(\frac{61.8 \cdot 10^{-12} \text{ м} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{2 \cdot 654.2 \cdot 10^{-9} \text{ м}} \right)^2 = 8.35 \cdot 10^5 \text{ К} \end{aligned}$$

1.5 балла за вычисление температуры с расчетами

Часть 2. Колебательная спектроскопия

Все молекулы способны колебаться (или деформироваться). Это может проявляться в изменении длины связей (так называемые валентные или *stretching* колебания) или в изменении межсвязевых углов (так называемые деформационные или *bending* колебания). Даже у самых маленьких молекул может быть большое количество различных комбинаций этих самых колебаний.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

Например, у молекулы бензола, состоящей из 12 атомов, аж 30 различных колебательных режимов.

Очевидно, что такие колебания имеют гораздо более высокие энергетические барьеры, по сравнению с простыми вращениями. Потенциальная энергия на колебательном уровне n равна:

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Где:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Где k – силовая константа или «жесткость» связи, а μ – эффективная масса (такая же, как и в части 1).

Переходы с уровня n на $n + 1$ сопровождаются поглощением энергии в инфракрасном (ИК) диапазоне видимого спектра. Именно поэтому колебательную спектроскопию также называют ИК-спектроскопией.

2.1. Найдите разницу по энергии ΔE при переходе с уровня n на уровень $n + 1$ (1 балл)

$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \left(n + 1 + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = h\nu$
1 балл

2.2. Поставьте галочку напротив правильного(ых) утверждения(й) (1 балл):

При увеличении колебательного квантового числа n , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет увеличиваться	
При увеличении колебательного квантового числа n , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет оставаться неизменной	ГАЛОЧКА
При увеличении колебательного квантового числа n , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет уменьшаться	

Известно, следующие фундаментальные колебательные волновые числа для галогенводородов:

	HF	HCl	HBr	HI
$\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	4141.3	2988.9	2649.7	2309.5

2.3. Определите силовые константы связей для HF , HCl , HBr и HI , если известно, что фундаментальные колебательные волновые числа соответствуют разнице энергии перехода с n на $n + 1$ (4 балла). *Примечание:* используйте следующие значения $A_r(H) = 1.0078$, $A_r(F) = 18.998$, $A_r(Cl) = 34.9688$, $A_r(Br) = 80.9163$, $A_r(I) = 126.9045$

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)**

$$hc\tilde{\nu} = h\nu$$

$$c\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$c^2\tilde{\nu}^2 = \frac{k}{4\pi^2\mu}$$

$$k = 4\pi^2\mu c^2\tilde{\nu}^2$$

$$k = 4(3.141)^2 \frac{m_A \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}} m_B \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}}}{m_A \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}} + m_B \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}}} \frac{1}{1000 * 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} (2.998 \cdot 10^{10} \text{ см/с})^2 (\tilde{\nu} \text{ см}^{-1})^2$$

Проведем эти вычисления для каждого из галогенводородов:

	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>
$\tilde{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)}$	4141.3	2988.9	2649.7	2309.5
$k \text{ кг с}^{-2}$	967	515	412	314

За каждое из значений по 1 баллу

2.4. Есть ли какая-то корреляция между силовыми константами связей и энергией связи в галогенводородах? (1 балл)

С учетом трендов электроотрицательности и изменения размеров атомов при движении вниз по группе галогенов, можем сказать, что энергия связи уменьшается от *HF* к *HI*. Таким образом, мы имеем прямую корреляцию между силовой константой и энергией связи (1 балл)