

## Константы

Скорость света, $c$	$2.998 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Число Авогадро, $N_A$	$6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Элементарный заряд, $e$	$1.602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса электрона, $m_e$	$9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Универсальная газовая постоянная, $R$	$8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
Постоянная Больцмана, $k_B$	$1.381 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$
Постоянная Фарадея, $F$	$96485 \text{ Кл моль}^{-1}$
Постоянная Планка, $h$	$6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Число пи, $\pi$	3.141 592 653 589 793
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\text{°C}} + 273.15$
Ангстрем, $\text{Å}$	$1 \times 10^{-10} \text{ м}$
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12} \text{ м}$
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}$
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6} \text{ м}$

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 -



Республиканская олимпиада по химии

Заключительный этап (2023-2024).

Официальный комплект решений 10-класса.

## Содержание

Обращение к участникам	3
Химические сдвиги в ПМР	4
Уравнения и законы	4
Задача №1. Неизвестные кристаллогидраты (3%)	5
Задача №2. Неизвестные кристаллогидраты (4%)	6
Задача №3. ABCDF-ка (7%)	7
Задача №4. Термодинамические циклы (9%)	7
Задача №5. Спектрофотометрия и комплексы (11%)	11
Задача №6. Позитивный металл (14%)	14
Задача №7. Линии Гаммета (11%)	16
Задача №8. Органический синтез (11%)	21

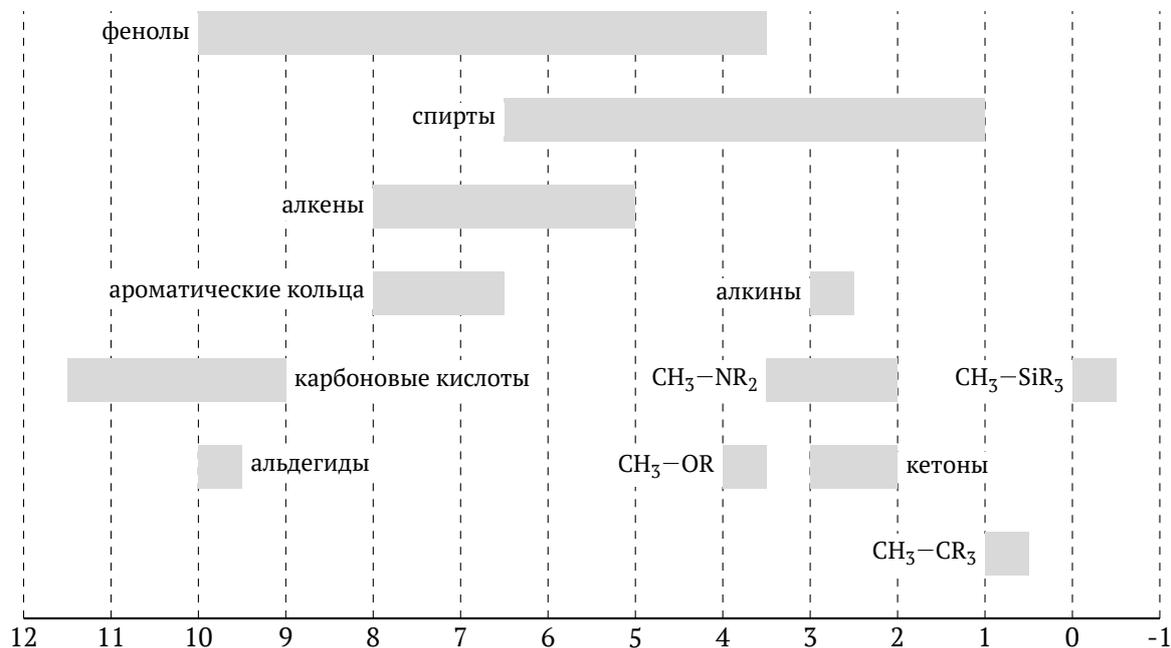
## Обращение к участникам

Уважаемые участники заключительного этапа!

Поздравляем вас с окончанием очередного цикла республиканских олимпиад! В этом году были как и простые задания, так и задания, которые по своей сложности могут сравниться с заданиями для отбора сборной. Но несмотря на это, мы надеемся, что для вас задачи были интересными и вы смогли узнать что-то, чего не знали раньше. А для обратной связи по заключительному этапу просим вас заполнить анкету [по этой ссылке](#).

## Химические сдвиги в ПМР

Значения химических сдвигов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре (в ppm, относительно TMS):



## Уравнения и законы

Уравнение Менделеева-Клапейрона

$$pV = nRT$$

Энтальпия,  $H$

$$H = U + pV$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Энергия фотона

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

Уравнение Нернста

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ред}}}{c_{\text{ок}}}$$

Уравнение Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Константа равновесия реакции  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

Волновое число,  $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Объем сферы с радиусом  $r$

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

## Задача №1. Неизвестные кристаллогидраты

Всего	Вес(%)
8	3

Автор: Бегдаир С.

### 1.1 (8 баллов)

Предположим, что в кристаллогидрате содержится только один атом магния. Исходя из этого, находим молярную массу кристаллогидрата:

$$M(X) = \frac{A(\text{Mg})}{w(\text{Mg})} = \frac{24}{0.09756} = 246 \text{ г моль}^{-1}$$

С помощью масс кристаллогидрата и образованного твердого остатка, находим массовую долю воды в кристаллогидрате:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_o - m_1 = 7.38 - 3.6 = 3.78 \text{ г}$$
$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m_o} = \frac{3.78}{7.38} = 0.5122$$

Находим количество воды в кристаллогидрате:

$$M(x\text{H}_2\text{O}) = M(A) \cdot w(\text{H}_2\text{O}) = 246 \cdot 0.5122 = 126 \text{ г моль}^{-1}$$
$$x = \frac{M(x\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{126}{18} = 7$$

Соотношение количества атомов водорода к количеству атомов кислорода меньше 2, что говорит о присутствии других источников кислорода. Это может быть кислотным остатком, в котором содержится  $x$  атомов кислорода

$$\frac{n(\text{H})}{n(\text{O})} = 1.273 = \frac{7 \cdot 2}{7 + x}$$
$$x = 4$$

Находим массу элемента в кислотном остатке:

$$M(E) = M(X) - M(x\text{H}_2\text{O}) - M(\text{Mg}) - 4 \cdot A(\text{O}) = 32 \text{ г моль}^{-1}$$

Данное значение соответствует молярной массе серы. Химическая формула английской соли:



## Задача №2. Неизвестные кристаллогидраты

Всего	Вес(%)
14	4

Автор: Бегдаир С.

### 2.1 (14 баллов)

Предположим, что в кристаллогидрате содержится только один атом железа. Исходя из этого, находим молярную массу кристаллогидрата:

$$M(A) = \frac{A(\text{Fe})}{w(\text{Fe})} = \frac{56}{0.1161} = 482 \text{ г моль}^{-1}$$

С помощью масс кристаллогидрата и образованного твердого остатка, находим массовую долю воды в кристаллогидрате:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_0 - m_1 = 9.64 - 5.32 = 4.32 \text{ г}$$
$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m_0} = \frac{4.32}{9.64} = 0.4481$$

Находим количество воды в кристаллогидрате:

$$M(x\text{H}_2\text{O}) = M(A) \cdot w(\text{H}_2\text{O}) = 482 \cdot 0.4481 = 216 \text{ г моль}^{-1}$$
$$x = \frac{M(x\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{216}{18} = 12$$

Соотношение количества атомов водорода к количеству атомов кислорода меньше 2, что говорит о присутствии других источников кислорода. Это может быть кислотным остатком, в котором содержится  $x$  атомов кислорода

$$\frac{n(\text{H})}{n(\text{O})} = 1.4 = \frac{12 \cdot 2}{12 + x}$$
$$x = 5.143$$

Таким образом, количество атомов кислорода в кислотном остатке равно 5.143, что не является целым числом. Это, говорит о потенциальном наличии дополнительного источника водорода — ионы аммония ( $\text{NH}_4^+$ ). Предположим, что в кристаллогидрате содержится один ион аммония. В таком случае

$$\frac{n(\text{H})}{n(\text{O})} = 1.4 = \frac{12 \cdot 2 + 4}{12 + x}$$
$$x = 8$$

Находим массу элемента в кислотном остатке:

$$M(X) = M(A) - M(x\text{H}_2\text{O}) - M(\text{Fe}) - M(\text{NH}_4) - 8 \cdot M(\text{O}) = 64 \text{ г моль}^{-1}$$

Разумным предположением будет наличие двух атомов серы. Таким образом, в кристаллогидрате должно содержаться два сульфат-иона. Химическая формула кристаллогидрата А:



### Задача №3. ABCDF-ка

Всего	Вес(%)
19	7

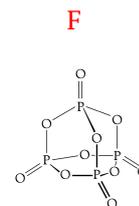
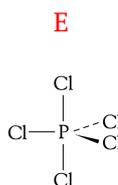
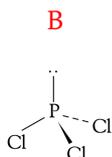
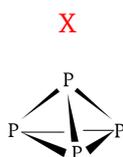
Автор: Касьянов А.

#### 3.1 (19 баллов)

По приведенным подсказкам, нетрудно догадаться, что речь идет о фосфоре (P), который имеет три аллотропные модификации: белый, черный и красный, из которых последние два имеют полимерную структуру. Более того, не многие кислоты элементов 2-го и 3-го периода могут конденсироваться. Зашифрованные вещества:

X	A	B	C	D	E
P <sub>4</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	PCl <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PCl <sub>5</sub>
F	G	H	I	J	
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	POCl <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	

Структурные формулы:



По 1 баллу за каждое вещество

По 2 балла за каждую пространственную структуру

### Задача №4. Термодинамические циклы

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Всего	Вес(%)
3	16	4	4	2	2	6	37	9

Автор: Жаксылыков А.

#### 4.1 (3 балла)

Молекула азота состоит из двух атомов, поэтому у азота  $3 \cdot 2 = 6$  степеней свободы: 3 поступательных, 2 вращательных и 1 колебательная. В задаче сказано пренебречь колебательными степенями свободы, поэтому будем учитывать только поступательные и вращательные. Каждая из этих степеней свободы вносит вклад в кинетическую энергию молекулы в размере  $\frac{1}{2}k_B T$ . Значит, кинетическая энергия одной молекулы азота равна:

$$E_k = 5 \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T. \text{ (0.5 балла)}$$

Поскольку азот — идеальный газ (в рамках этой задачи), в нем нет взаимодействий между молекулами, и внутренняя энергия системы полностью состоит из кинетической энергии молекул азота (0.5 балла).

$$U = E_k = \frac{5}{2}k_B T$$
$$U_M = \frac{5}{2}RT \text{ (на 1 моль)}$$

$C_V$  является удельной теплоемкостью азота при постоянном объеме, то есть  $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$  по определению. Представим себе процесс нагревания азота при постоянном объеме. Поскольку объем не изменяется, работа расширения газа  $W$  будет равна нулю. В таком случае, по первому закону термодинамики, теплота, поглощенная системой,  $Q$ , будет равна изменению внутренней энергии системы,  $\Delta U$ .

$$Q_M = \Delta U_M = \frac{5}{2}R\Delta T$$

С другой стороны,  $Q_M = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \Delta T$ . Объединяя это выражение с предыдущим, находим, что для азота  $C_V = \frac{5}{2}R$  (**1 балл**).

Аналогично с  $C_V$ ,  $C_P$  является удельной теплоемкостью азота при постоянном давлении, то есть  $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$  по определению. Представив процесс нагревания азота при постоянном давлении, мы можем понять, что в этом случае

$$Q_M = \Delta U_M + P\Delta V = \frac{5}{2}R\Delta T + R\Delta T = \frac{7}{2}R\Delta T.$$

В таком случае, поскольку  $Q_M$  также равно  $C_P \Delta T$ ,  $C_P = \frac{7}{2}R$  (**1 балл**).

Всего за пункт — **3 балла**. Ученику не обязательно показывать полный вывод. Достаточно лишь обоснованно показать выражения и/или значения  $C_V$  и  $C_P$ . Дается полный балл если количество степеней свободы и/или выражение для внутренней энергии системы лишь подразумеваются, а не показываются в явном виде.

#### 4.2 (16 баллов)

В этом пункте, помимо остального, спрашивается работа, совершенная телом, и теплота, поглощенная телом. Обозначим их за  $W$  и  $Q$ , соответственно. В таком случае, первый закон термодинамики будет выглядеть следующим образом:  $\Delta U = Q - W$ .

Процесс  $1 \rightarrow 2$  изотермический, а азот — идеальный газ, поэтому  $\Delta U = 0$  кДж. В таком случае, по первому закону термодинамики,

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$Q = W = 0.5 \text{ моль} \times 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \times 773.15 \text{ К} \times \ln \frac{5.0 \text{ бар}}{1.0 \text{ бар}} = 5.17 \text{ кДж.}$$

А изменение энтропии равно

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$\Delta S = 0.5 \text{ моль} \times 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \times \ln \frac{5.0 \text{ бар}}{1.0 \text{ бар}} = 6.69 \text{ Дж К}^{-1}.$$

Процесс 2 → 3 является адиабатическим, поэтому  $Q = 0$  кДж. В таком случае, по первому закону термодинамики,

$$-W = \Delta U = nC_V\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T = \frac{5}{2}(P_3V_3 - P_2V_2).$$

$V_2$  можно найти из процесса 1 → 2:  $V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} = \frac{nRT_1}{P_2} \cdot \frac{P_1}{P_2} = \frac{nRT_1}{P_2} = 32.1$  л. А  $P_3$  можно найти, используя тот факт, что в обратимом адиабатическом процессе, в котором участвует идеальный газ, произведение  $PV^{C_p/C_V}$  остается неизменным.

$$\begin{aligned}P_2V_2^{7/5} &= P_3V_3^{7/5} \\P_3 &= P_2 \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{7/5} \\ \Delta U &= \frac{5}{2}P_2 \left[ \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{7/5} V_3 - V_2 \right] = -4.94 \text{ кДж} \\ W &= -\Delta U = 4.94 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Поскольку  $Q = 0$  кДж, изменение энтропии тоже равно нулю,  $\Delta S = 0$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.

Аналогичным образом можно посчитать нужные величины для процессов 3 → 4 и 4 → 1. В итоге:

- Процесс 1 → 2:

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0.00 \text{ кДж} & \Delta S &= 6.69 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= 5.17 \text{ кДж} & Q &= 5.17 \text{ кДж}\end{aligned}$$

- Процесс 2 → 3:

$$\begin{aligned}\Delta U &= -4.94 \text{ кДж} & \Delta S &= 0.00 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= 4.94 \text{ кДж} & Q &= 0.00 \text{ кДж}\end{aligned}$$

- Процесс 3 → 4:

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0.00 \text{ кДж} & \Delta S &= -6.69 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= -1.99 \text{ кДж} & Q &= -1.99 \text{ кДж}\end{aligned}$$

- Процесс 4 → 1:

$$\begin{aligned}\Delta U &= 4.94 \text{ кДж} & \Delta S &= 0.00 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= -4.94 \text{ кДж} & Q &= 0.00 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Если ученик использовал значения  $C_V = 10.0$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> и  $C_p = 15$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>, должны выйти следующие значения:

- Процесс 1 → 2:

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0.00 \text{ кДж} & \Delta S &= 6.69 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= 5.17 \text{ кДж} & Q &= 5.17 \text{ кДж}\end{aligned}$$

- Процесс 2 → 3:

$$\begin{aligned}\Delta U &= -3.95 \text{ кДж} & \Delta S &= 0.00 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= 3.95 \text{ кДж} & Q &= 0.00 \text{ кДж}\end{aligned}$$

- Процесс 3 → 4:

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0.00 \text{ кДж} & \Delta S &= -6.69 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= -1.99 \text{ кДж} & Q &= -1.99 \text{ кДж}\end{aligned}$$

- Процесс 4 → 1:

$$\begin{aligned} \Delta U &= 3.95 \text{ кДж} & \Delta S &= 0.00 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= -3.95 \text{ кДж} & Q &= 0.00 \text{ кДж} \end{aligned}$$

За каждое верное значение  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $W$  и  $Q$  — по **1 баллу**. Всего за пункт — **16 баллов**.

#### 4.3 (4 балла)

Площадь области, ограниченной циклом является полезной работой, совершенной газом. Обозначим площадь за  $A$ . В таком случае

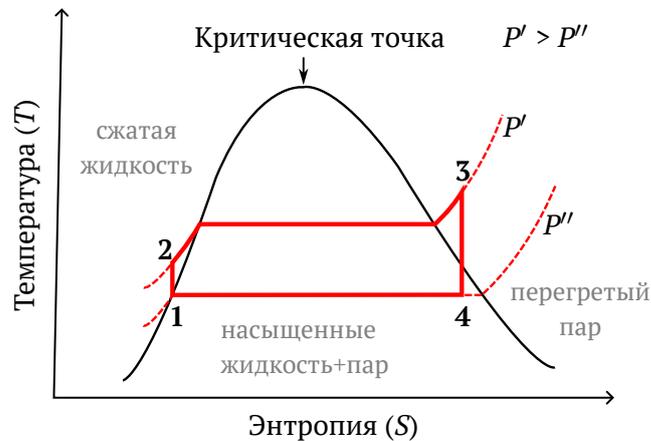
$$A = \sum W_i = 3.18 \text{ кДж} = 3180 \text{ Па м}^3. \text{ (2 балла)}$$

КПД данного цикла можно рассчитать через значения  $Q_i$  или через температуры нагревателя и охладителя. В обоих случаях результат одинаковый:

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_{34}}{Q_{12}} \right| = 1 - \frac{T_3}{T_1} = 1 - \frac{298.15 \text{ К}}{773.15 \text{ К}} = 61.4\%. \text{ (2 балла)}$$

Всего за пункт — **4 балла**.

#### 4.4 (4 балла)



**4 балла** если все 4 состояния расположены верно. **Не более 1 балла** если хотя бы одно состояние расположено неверно.

#### 4.5 (2 балла)

$$\eta = 1 - \frac{2020 \text{ кДж}}{2800 \text{ кДж}} = 27.9\%$$

**2 балла** за верно рассчитанное КПД. **0 баллов** если КПД рассчитано неверно или ответ дан без вычислений.

#### 4.6 (2 балла)

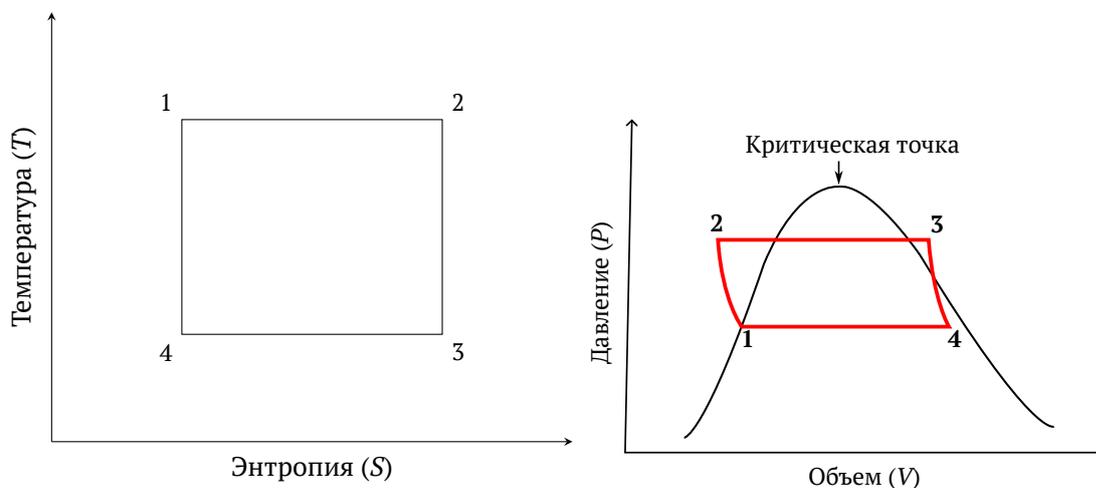
КПД цикла Ренкина можно увеличить несколькими способами:

1. Понижением давления конденсатора,  $P''$ ;
2. Нагреванием перегретого пара до более высокой температуры;
3. Повышением давления в котле,  $P'$ .

За каждый верно указанный способ увеличения КПД — по **1 баллу**. **Не более 2 баллов** за пункт. Любые другие разумные способы могут приниматься за верный ответ.

4.7 (6 баллов)

Слева — цикл Карно на диаграмме  $T$ - $S$ , а справа — цикл Ренкина на диаграмме  $P$ - $V$ .



**2 балла** за правильно изображенный цикл Карно. **4 балла** за правильно изображенный цикл Ренкина. Всего за пункт — **6 баллов**.

## Задача №5. Спектрофотометрия и комплексы

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Всего	Вес(%)
4	4	3	4	3	4	22	11

Автор: Касымалы М.

5.1 (4 балла)

Как можно заметить из графика, для комплекса  $XL$  точка максимума оптической плотности соответствует мольной доле лиганда в 50%, а для комплекса  $Y_2L$  точка максимума оптической плотности соответствует мольной доле лиганда в приблизительно 33%. Поскольку в условии задачи говорится, что можно экстраполировать полученный результат на общий случай, можно прийти к выводу о том, что для комплекса  $ML_n$ , точка максимума оптической плотности будет соответствовать мольной доле лиганда  $\frac{n}{n+1}$ .

За верную догадку на основе двух примеров — **2 балла**, за правильное выражение для мольной доли лиганда — **2 балла**.

### 5.2 (4 балла)

Поскольку мы имеем точки при маленькой и большой мольной доли лиганда, можно построить две прямые, а затем найти точку пересечения этих прямых. Эта точка и будет соответствовать приближенному максимуму оптической плотности. Уравнение для возрастающей прямой будет выглядеть следующим образом:

$$A - 0.291 = \frac{0.572 - 0.291}{0.2 - 0.1}(x_L - 0.1)$$

$$A = 2.81x_L + 0.01$$

Напротив, уравнение для убывающей прямой будет выглядеть следующим образом:

$$A - 1.131 = \frac{0.564 - 1.131}{0.9 - 0.8}(x_L - 0.8)$$

$$A = -5.67x_L + 5.667$$

Найдем точку пересечения этих двух прямых:

$$2.81x_L + 0.01 = -5.67x_L + 5.667$$

$$x_L = 0.667$$

Подставляя полученную мольную долю в выражение из первого пункта, мы получаем

$$n = \frac{1}{\frac{1}{0.667} - 1} \approx 2$$

Значит комплексное соединение имеет состав  $ML_2$ .

За идею с нахождением точки пересечения двух прямых — 2 балла, за определение стехиометрии комплексного соединения — 2 балла.

### 5.3 (3 балла)

В приготовленных растворах 1-2 лиганд взят в недостатке, и соответственно, расчеты будут идти по нему. Напишем выражение для концентрации комплекса в растворе:

$$[ML_2] = \frac{c_0}{2} \cdot \frac{V_L}{V_L + V_M} M$$

Поскольку  $A = \epsilon_{ML_2} l [ML_n]$ , можно сказать, что

$$\epsilon_{ML_2} = \frac{2A}{c_0 l} \left( 1 + \frac{V_M}{V_L} \right)$$

Напротив, в приготовленных растворах 8-9 ионы металла взяты в недостатке, и соответственно, расчеты будут идти по нему. Напишем выражение для концентрации комплекса в растворе:

$$[ML_2] = c_0 \cdot \frac{V_M}{V_L + V_M} M$$

Поскольку  $A = \epsilon_{ML_2} l [ML_n]$ , можно сказать, что

$$\epsilon_{ML_2} = \frac{A}{c_0 l} \left( 1 + \frac{V_L}{V_M} \right)$$

Ниже приведена таблица с рассчитанными значениями коэффициента экстинкции для четырех точек:

Раствор №	$\epsilon_{ML_2}, M^{-1} \text{ см}^{-1}$
1	5820
2	5720
8	5655
9	5640

Среднее значение коэффициента экстинкции в этих четырех точках составляет

$$\epsilon_{ML_2} = \frac{5820 + 5720 + 5655 + 5640}{4} = 5709 M^{-1} \text{ см}^{-1}$$

За правильную идею расчета — 1 балла, за оценку значения коэффициента экстинкции — 2 балла.

#### 5.4 (4 балла)

Для оценки константы комплексообразования можно использовать точку пересечения двух прямых из второго пункта. При мольной доле лиганда 66.7%, оптическая плотность раствора составляет 1.884. Рассчитаем концентрацию комплекса в растворе:

$$[ML_2] = \frac{A}{\epsilon_{ML_2} l} = 3.30 \cdot 10^{-4} M$$

Поскольку после смешивания растворов общая концентрация металла в растворе составляет  $0.001 \cdot \frac{3.33}{10} = 3.33 \cdot 10^{-4} M$ , а общая концентрация лиганда в растворе составляет  $0.001 \cdot \frac{6.67}{10} = 6.67 \cdot 10^{-4} M$ , можно сказать что равновесные концентрации ионов металла и лиганда составляют

$$[M^{2+}] = 3.33 \cdot 10^{-4} - 3.30 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-6} M$$

$$[L^-] = 6.67 \cdot 10^{-4} - 3.30 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 7 \cdot 10^{-6} M$$

Следовательно,

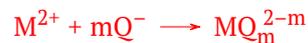
$$\beta_{ML_2} = \frac{3.30 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-6} \cdot (7 \cdot 10^{-6})^2} = 2.24 \cdot 10^{12}$$

За правильную идею расчета — 2 балла, за оценку значения константы комплексообразования — 2 балла.

#### 5.5 (3 балла)

Оптическая плотность полученного раствора прямо пропорциональна концентрации комплекса (по закону Бугера-Ламберта Бера). Исходя из линейности графика можно сказать,

что концентрация комплекса прямо пропорциональна общей концентрации металла/лиганда. Значит можно сделать допущение о том, что если ионы металла оказываются в большом избытке, то лиганд будет практически полностью существовать в виде комплекса, и наоборот. Напишем уравнение реакции комплексообразования:



Если ионы металла находятся в большом избытке, то  $[MQ_m] = \frac{c_Q}{m}$  моль/л, а если ионы лиганда находятся в большом избытке, то  $[MQ_m] = c_M$ . Обозначим коэффициент экстинкции комплекса как  $\epsilon_{MQ_m}$ , а длину кюветы как  $l$ , и тогда в случае избытка ионов металла

$$A = \frac{\epsilon_{MQ_m} l}{m} c_Q$$

а в случае избытка ионов лиганда

$$A = \epsilon_{MQ_m} l c_M$$

За сделанное допущение — 1 балл, за правильное выражение — по 1 баллу.

### 5.6 (4 балла)

Из предыдущего пункта понятно, что можно определить стехиометрию комплекса с помощью нахождения соотношения наклонов двух прямых  $A - c_Q$  и  $A - c_M$ . Наклоны двух прямых можно определить графически:

$$\text{наклон } A - c_M \approx \frac{0.34 - 0.08}{0.04 - 0.01} = 8.67$$

$$\text{наклон } A - c_Q \approx \frac{0.175 - 0.04}{0.04 - 0.01} = 4.5$$

Соотношение наклонов равно  $\frac{8.67}{4.5} = 1.93 \approx 2$ . Следовательно, комплекс имеет стехиометрию  $MQ_2$ .

За правильную идею — 2 балла, за определение стехиометрии комплекса — 2 балла.

## Задача №6. Позитивный металл

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Всего	Вес(%)
3	1	2	1	3	10	14

Автор: Бекхожин Ж.

### 6.1 (3 балла)

Для примитивной все структурные факторы являются 1 используя формулу  $e^{2\pi i n} = 1$ :

$$F_{hkl} = \frac{1}{8} \cdot \left( e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 1 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(0 + 0 + l)} \right. \\ \left. + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 1 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 0 + l \cdot 1)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 1 + l \cdot 1)} + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 1 + l \cdot 1)} \right)$$

Далее, сумма выше сразу будет записываться как 1. Для объемно-центрированной:

$$F_{hkl} = 1 + e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 0.5 + l \cdot 0.5)} = 1 + e^{-\pi i(h+k+l)} = 1 + (-1)^{h+k+l}$$

Таким образом, если сумма  $hkl$  четная, то  $F_{hkl} = 2$ ; если нечетная,  $F_{hkl} = 0$ . Для гранецентрированной:

$$F_{hkl} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \left( e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 0.5 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 0 + l \cdot 0.5)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0.5 + l \cdot 0.5)} \right. \\ \left. + e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 0.5 + l \cdot 1)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 1 + l \cdot 0.5)} + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 0.5 + l \cdot 0.5)} \right)$$

$$F_{hkl} = 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l}$$

Таким образом,  $h, k, l$  — либо все четные, либо все нечетные, и только тогда  $F_{hkl} = 4$ ; иначе,  $F_{hkl} = 0$ .

1 балл за каждую правильную формулу. Если была оставлена экспонента, дается только 0.5 балла.

Всего за пункт — 3 балла.

### 6.2 (1 балл)

Для примитивной  $F_{100} = F_{110} = F_{111} = 1$ . Для объемно-центрированной  $F_{100} = F_{111} = 0$ ;  $F_{110} = 2$ . Для гранецентрированной  $F_{100} = F_{110} = 0$ ;  $F_{111} = 4$ . Таким образом, атомы располагаются в гранецентрированной кубической ячейке.

0.05 балла за каждый структурный фактор; 0.55 балла за правильный ответ, основанный на интенсивности пиков.

Всего за пункт — 1 балл.

### 6.3 (1 балл)

Из описания, атомы второго элемента могут располагаться только в тетраэдрических полостях, ведь будь они в октаэдрических, у металла было бы октаэдрическое окружение. При этом все тетраэдрические полости должны быть заполнены, что и дает восемь атомов неметалла и 4 металла на элементарную ячейку, соответствующее структуре типа флюорита, формула —  $\text{XY}_2$ .

1 балл за правильную формулу.

Всего за пункт — 1 балл.

### 6.4 (2 балла)

Основываясь на описании неметалла, это кислород, так как это самый распространенный элемент в земной коре (за счет того, что он содержится в большинстве минералов). Кремний не подходит, так как силициды переходных металлов можно окислить в очень жестких условиях. Молярную массу элементарной ячейки можно получить, умножив плотность на объем, который рассчитывается, используя длину ребра куба. В элементарной ячейке 4 формульных единиц, поэтому разделим на 4:

$$M = \rho \cdot a^3 \cdot N_a \div 4 = 123.17 \text{ г моль}^{-1}$$

Если отнять массу двух кислородов, получится что  $\text{X}$  — цирконий.

1 балл за правильную молярную массу формульной единицы, 1 балл за правильное определение циркония.

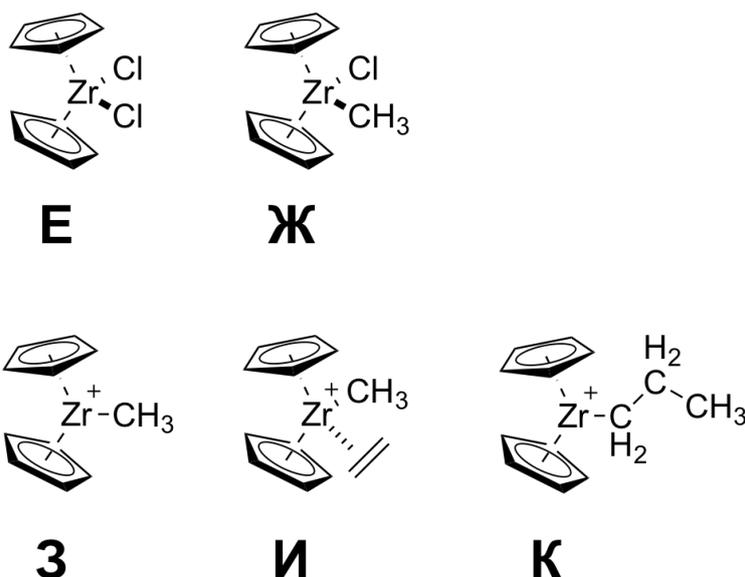
Всего за пункт — 2 балла.

**6.5 (3 балла)**

Циклопентадиенил-анион дает 6 электронов: 4 — от двойных связей и 2 — от отрицательно заряженного углерода. **Г** — HCl, **В** — CO<sub>2</sub>, тогда учитывая молярную массу, **Б** — фосген COCl<sub>2</sub>. При восстановительном хлорировании металл превращается в хлорид, **Д** — ZrCl<sub>4</sub>. **Е** обладает 16 электронами, значит в нем не больше двух циклопентадиенил лигандов, иначе оно содержало бы 18 или более электронов. Больше двух циклопентадиенилов также сложно разместить стерически; учитывая то, что изначально это был хлорид, дихлорид дициклопентадиенил циркония подходит под описание **Е**. Тогда **Ж** — комплекс, в котором один из хлоридов замещен на метил; при отрыве второго хлорида образуется **З** с треугольным координационным окружением; оно координирует этилен и дает **И**, в котором двойная связь не разрушена, после чего метил и этилен реагируют, образуя пропильный лиганд и треугольное координационное окружение

0.2 балла за Б, В, Г; 0.4 балла за Д, Е, Ж, З, И, К.

Всего за пункт — 3 балла.



**Задача №7. Линии Гаммета**

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Всего	Вес(%)
5	5	4	2	2	2	5	25	11

Автор: Молдагулов Г.

**7.1 (5 баллов)**

$$\sigma = \log \left( \frac{K_{a,X}}{k_{a,H}} \right) = \log (K_{a,X}) - \log (K_{a,H}) = pK_{a,H} - pK_{a,X}$$

Функц. группа	$pK_a$	$\sigma$	$k$ ( $M^{-1} c^{-1}$ )	$\log(k_X/k_H)$
NO <sub>2</sub>	3.49	<b>0.70</b>	$100 \times 10^{-4}$	<b>1.70</b>
Cl	3.83	<b>0.36</b>	$16 \times 10^{-4}$	<b>0.90</b>
F	3.87	<b>0.32</b>	$12 \times 10^{-4}$	<b>0.78</b>
H	4.19	<b>0</b>	$2 \times 10^{-4}$	<b>0.00</b>
Me	4.27	<b>-0.08</b>	$1.2 \times 10^{-4}$	<b>-0.22</b>

По **0.5 балла** за каждое правильное значение  $\sigma$  и  $\log(k_X/k_H)$ . Всего **5 баллов** за пункт.

### 7.2 (5 баллов)

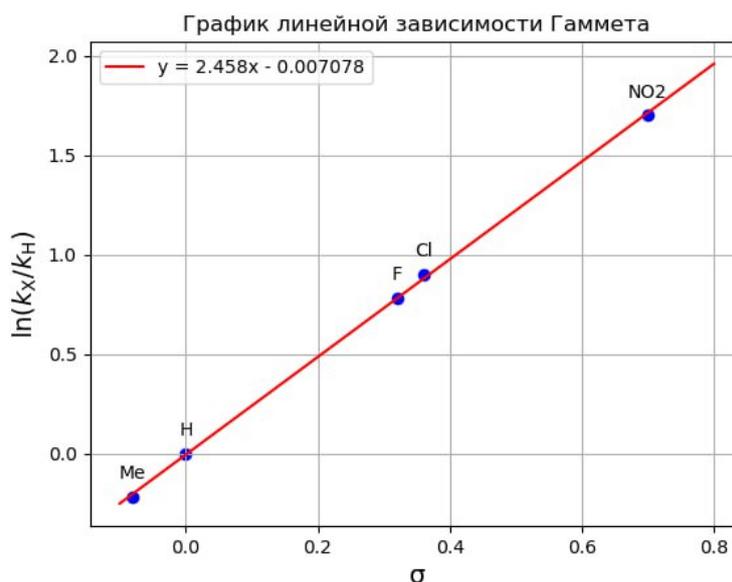
Исходя из уравнения Гаммета мы знаем, что параметр чувствительности реакции к смене заместителя ( $\rho$ ) равен наклону линейного уравнения ( $m$ ).

$N$	$\sum_i^N x_i$	$\sum_i^N x_i^2$	$\sum_i^N x_i y_i$	$\sum_i^N y_i$	$\rho$	$b$
5	1.300	0.7284	1.781	3.160	2.458	-0.007078

$$b = \frac{\sum_i^N y_i \cdot \sum_i^N x_i^2 - \sum_i^N x_i \cdot \sum_i^N x_i y_i}{N \cdot \sum_i^N x_i^2 - \left(\sum_i^N x_i\right)^2} = \frac{3.160 \cdot 0.7284 - 1.300 \cdot 1.781}{5 \cdot 0.7284 - 1.300^2} = -0.007078$$

$$\rho = m = \frac{N \cdot \sum_i^N x_i y_i - \sum_i^N x_i \cdot \sum_i^N y_i}{N \cdot \sum_i^N x_i^2 - \left(\sum_i^N x_i\right)^2} = \frac{5 \cdot 1.781 - 1.300 \cdot 3.160}{5 \cdot 0.7284 - 1.300^2} = 2.458$$

$$\hat{y} = 2.458 \cdot x - 0.007078$$



**2 балла** за решение линейной регрессии, **2 балла** за правильные параметры  $\rho$  и  $b$ . **1 балл** за нарисованный график. Всего **5 баллов** за пункт.

7.3 (4 балла)

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{OMe}} &= \text{p}K_{a,\text{H}} - \text{p}K_{a,\text{OMe}} = 4.19 - 4.10 = 0.09 \\ \log(k_{\text{OMe}}/k_{\text{H}}) &= 2.458 \cdot \sigma_{\text{OMe}} - 0.0071 \\ k_{\text{OMe}} &= k_{\text{H}} \cdot 10^{2.458 \cdot \sigma_{\text{OMe}} - 0.0071} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{2.458 \cdot 0.09 - 0.0071} = 3.27 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}\end{aligned}$$

По 2 балла за правильный расчёт  $\sigma_{\text{OMe}}$  и  $k_{\text{OMe}}$ . Всего 4 балла за пункт.

7.4 (2 балла)

Утверждения **a** и **d** верны. Электронодонорные заместители стабилизируют переходное состояние, в котором наблюдается накопление положительного частичного заряда  $\delta^+$ , что соответствует первому шагу механизма реакции, выступающего в роли лимитирующей стадии. Напротив, электроноакцепторные заместители стабилизируют переходное состояние, в котором наблюдается накопление отрицательного частичного заряда  $\delta^-$ , что соответствует второму шагу механизма реакции, выступающего в роли лимитирующей стадии. Для некоторой реакции с  $\rho < 0$ , наблюдается накопление положительного частичного заряда  $\delta^+$  в переходном состоянии, и наоборот.

По 1 баллу за каждое правильное утверждение. Всего 2 балла за пункт.

7.5 (2 балла)

Для начала запишем скорости образования комплексов молибдена.

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2]}{dt} &= -k_1[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2] + k_{-1}[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}][\text{L}] \\ \frac{d[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]}{dt} &= k_1[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2] - k_{-1}[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}][\text{L}] - k_2[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}][\text{CO}] \\ \frac{d[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}]}{dt} &= k_2[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}][\text{CO}]\end{aligned}$$

Зная, что интермедиат  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$  расходуется во второй реакции гораздо быстрее чем образуется по первой реакции, мы можем применить квазистационарное приближение, согласно которому концентрация  $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$  значительна мала и не изменяется на любом выбранном отрезке времени.

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]}{dt} &= k_1[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2] - k_{-1}[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}][\text{L}] - k_2[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}][\text{CO}] = 0 \\ [\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}] &= \frac{k_1[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2]}{k_{-1}[\text{L}] + k_2[\text{CO}]}\end{aligned}$$

Тогда,

$$\frac{d[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}]}{dt} = k_2[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}][\text{CO}] = \frac{k_1 k_2 [\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2][\text{CO}]}{k_{-1}[\text{L}] + k_2[\text{CO}]}$$

2 балла за квазистационарное утверждение. Всего 2 балла за пункт.

**7.6 (2 балла)**

Так как  $k_{-1} \ll k_2$  и  $k_1$ , то  $k_{-1}[L] + k_2[CO] \approx k_2[CO]$ .

Тогда скорость всей реакции будет зависеть только от концентрации исходного комплекса:

$$\frac{d[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2][\text{CO}]}{k_{-1}[\text{L}] + k_2[\text{CO}]} = \frac{k_1 k_2 [\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2][\text{CO}]}{k_2[\text{CO}]} = k_1 [\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2]$$

**1 балл** за сравнение констант скорости и **1 балл** за правильно упрощённое уравнение. Всего **2 балла** за пункт.

7.7 (5 баллов)

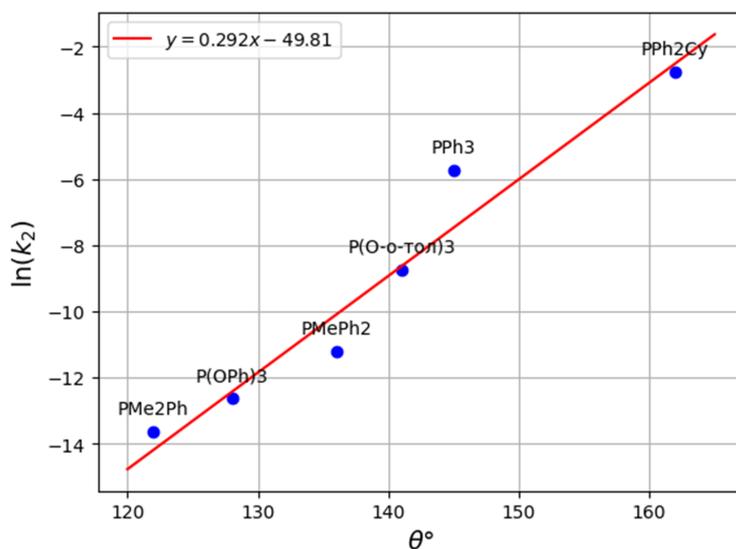
Лиганд	$\theta^\circ$	$k_2$ (с <sup>-1</sup> )	$\ln(k_2)$
PPh <sub>2</sub> Cy	162	$6.40 \times 10^{-2}$	-2.75
PPh <sub>3</sub>	145	$3.16 \times 10^{-3}$	-5.76
P(O-o-тол) <sub>3</sub>	141	$1.60 \times 10^{-4}$	-8.74
PMePh <sub>2</sub>	136	$1.33 \times 10^{-5}$	-11.23
P(OPh) <sub>3</sub>	128	$3.25 \times 10^{-6}$	-12.64
PMe <sub>2</sub> Ph	122	$1.20 \times 10^{-6}$	-13.63

$N$	$\sum_i^N x_i$	$\sum_i^N x_i^2$	$\sum_i^N x_i y_i$	$\sum_i^N y_i$	$\rho$	$b$
6	834	116914	-7321.1	-54.75	0.292	-49.81

$$b = \frac{\sum_i^N y_i \cdot \sum_i^N x_i^2 - \sum_i^N x_i \cdot \sum_i^N x_i y_i}{N \cdot \sum_i^N x_i^2 - \left(\sum_i^N x_i\right)^2} = \frac{-54.75 \cdot 116914 - 834 \cdot (-7321.1)}{6 \cdot 116914 - 834^2} = -49.81$$

$$\rho = m = \frac{N \cdot \sum_i^N x_i y_i - \sum_i^N x_i \cdot \sum_i^N y_i}{N \cdot \sum_i^N x_i^2 - \left(\sum_i^N x_i\right)^2} = \frac{6 \cdot (-7321.1) - 834 \cdot (-54.75)}{6 \cdot 116914 - 834^2} = 0.292$$

$$\hat{y} = 0.292 \cdot x - 49.81$$



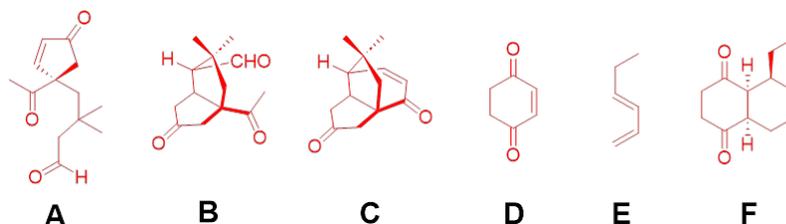
2 балла за решение линейной регрессии, 2 балла за правильные параметры  $\rho$  и  $b$ . 1 балл за нарисованный график. Всего 5 баллов за пункт.

## Задача №8. Органический синтез

8.1	8.2	8.3	Всего	Вес(%)
16	3	6	25	11

Автор: Молдагулов Г.

### 8.1 (16 баллов)



A

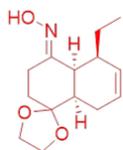
B

C

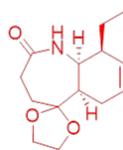
D

E

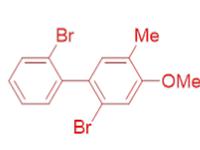
F



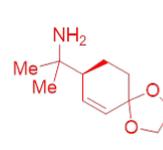
G



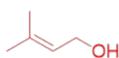
H



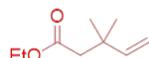
I



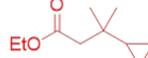
J



K



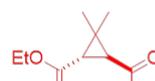
L



M



N



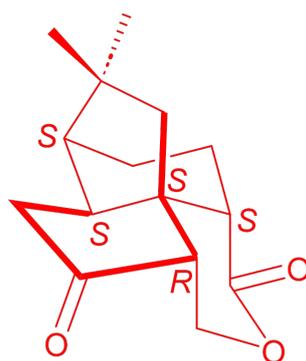
O



P

По 1 баллу за структуры А–Р. Всего 16 баллов за пункт.

### 8.2 (3 балла)

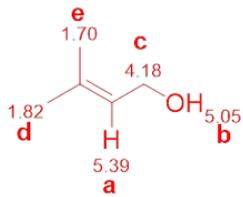


2

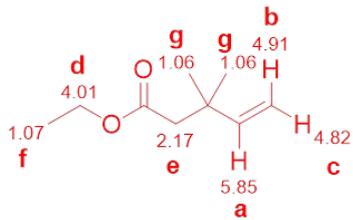
всего 5 стереоцентров

По 0.6 балла за каждую правильно записанную абсолютную конфигурацию стереоцентров. За каждый лишний или пропущенный стереоцентр снимается по 0.6 баллов. Кол-во набранных баллов в этом пункте не должно быть меньше нуля. Всего 3 балла за пункт.

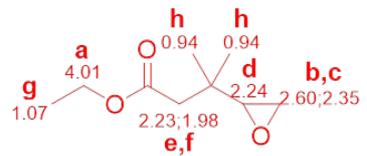
8.3 (6 баллов)



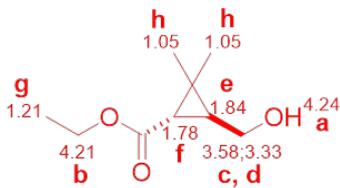
K



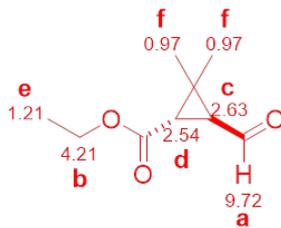
L



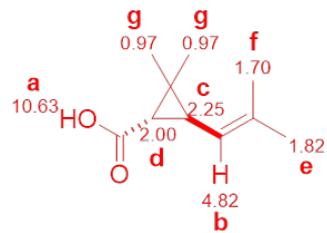
M



N



O



P

По 1 баллу за правильное сопоставление сигналов на  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре и структур К-Р. Всего 6 баллов за пункт.