

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, π	3.141 592 653 589 793
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\text{°C}} + 273.15$
Ангстрем, 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 11-класса.

Содержание

Обращение к участникам	3
Химические сдвиги в ПМР	4
Уравнения и законы	4
Задача №1. Разминка (3%)	5
Задача №2. Реальные газы (4%)	6
Задача №3. ABCDF-ка (7%)	7
Задача №4. Термодинамические циклы (9%)	8
Задача №5. Спектрофотометрия и комплексы (11%)	12
Задача №6. Позитивный металл (13%)	15
Задача №7. Раз кольцо, два кольцо... (11%)	17
Задача №8. Органический синтез (12%)	23

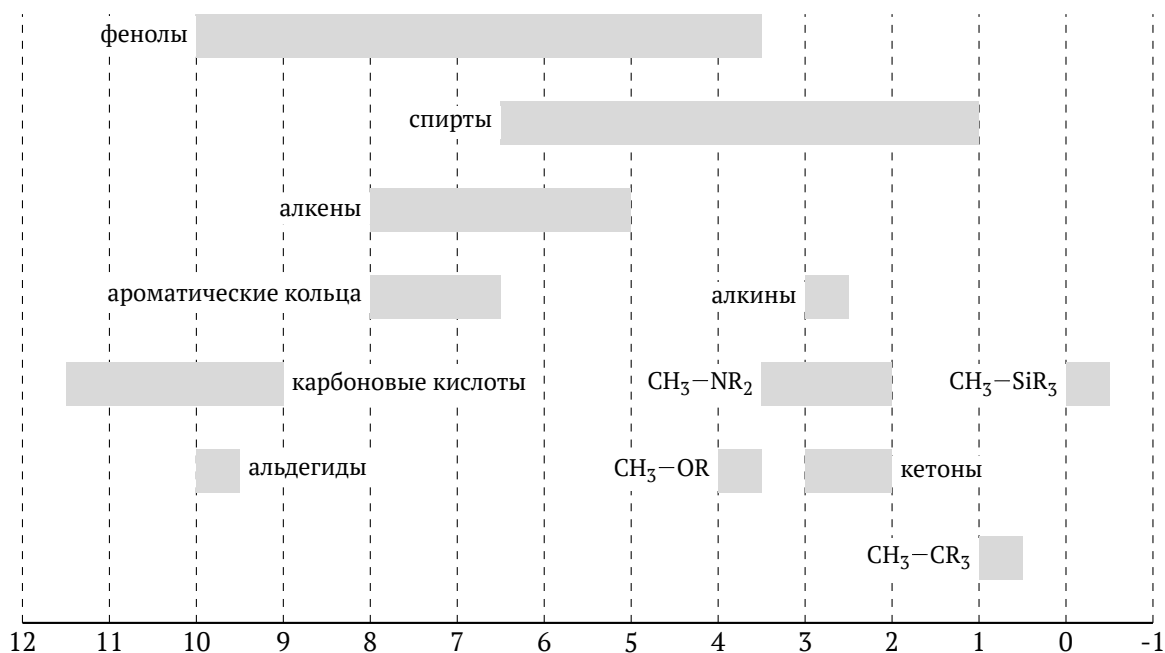
Обращение к участникам

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 ^1H 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. Разминка

Всего	Вес(%)
13	3

Автор: Жаксылыков А.

1.1 (13 баллов)

Ядовитый желто-зеленый газ — это хлор (Cl_2). Значит, **X** — Cl. Используя массовую долю хлора в веществе **A**, можно определить молярную массу элемента **Y**.

$$M_Y = \frac{1}{n_Y} \cdot \left(\frac{n_{\text{Cl}} \cdot M_{\text{Cl}}}{\omega_{\text{Cl}}} - n_{\text{Cl}} \cdot M_{\text{Cl}} \right)$$

Предположим, что в веществе **A** может быть 1–3 атома каждого из его элементов. Тогда получим следующие варианты для молярной массы **Y**:

$n_{\text{Cl}} \backslash n_Y$	1	2	3
1	19.00 (F)	9.50	6.33
2	37.99	19.00 (F)	12.66
3	56.99	28.49	19.00 (F)

Единственным вариантом является фтор. Следовательно, **Y** — F.

При добавлении холодной воды к ClF образуются HClO (**C**) и HF (**B**):



При добавлении горячей воды к ClF образуются HF (**B**), Cl_2 (**D**) и O_2 (**E**):



Если добавить NaOH к HClO, образуется NaOCl, который используется в отбеливателях:



По массовой доле хлора в соединении **G** можно понять, что **G** — HCl. В таком случае газ **F** — H_2 .



За каждое неизвестное вещество — по **1 баллу**. За каждое уравнение реакции — по **1 баллу** (**0.5 балла** если оно не сбалансировано).

Всего за пункт — **13 баллов**.

Задача №2. Реальные газы

2.1	2.2	2.3	Всего	Вес(%)
6	6	2	14	4

Автор: Жаксылыков А.

2.1 (6 баллов)

Из описания задачи можно понять, что физический смысл параметра b — это объем 1 моль хлора. Чтобы найти значение b используем значения давлений газа при разных температурах.

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (1)$$

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} (1) - (2) \quad \Rightarrow \quad P_1 - P_2 &= \frac{nR}{V - nb}(T_1 - T_2) \\ V - nb &= nR \cdot \frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2} \\ b &= \frac{V}{n} - R \cdot \frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2} \end{aligned} \quad (3)$$

Концентрированная соляная кислота реагирует с перманганатом калия согласно следующему уравнению:



Следовательно,

$$\begin{aligned} n &= \frac{3.161 \text{ г}}{158.04 \text{ г моль}^{-1}} \times 2.5 = 0.05000 \text{ моль,} \\ b &= 6.579 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}. \end{aligned}$$

b является объемом 1 моль молекул хлора. Поэтому, чтобы найти объем одной молекулы (V'), надо разделить это значение на N_A .

$$V' = \frac{b}{N_A} \quad (4)$$

Поскольку мы приняли, что каждая из молекул является сферой, объем одной молекулы также можно выразить как $\frac{4}{3}\pi r^3$. Используя последние два выражения, можно найти значение радиуса одной молекулы хлора:

$$\begin{aligned} \frac{b}{N_A} &= \frac{4}{3}\pi r^3 \\ r &= \sqrt[3]{\frac{3b}{4\pi N_A}} \\ r &= 296.6 \text{ пм} \end{aligned} \quad (5)$$

За каждое из уравнений 3–5 — по 2 балла.

Всего за пункт — 6 баллов.

2.2 (6 баллов)

Из-за того, что контейнер не был герметичным, действительное количество газа в контейнере оказалось меньше, чем ожидалось в эксперименте. Значит, будь контейнер герметичным, значение n было бы больше (оно было бы равным количеству выделившегося в ходе реакции газа).

Мы определили, что разница измеренных давлений газа выражается следующим образом:

$$P_1 - P_2 = \frac{nR}{V - nb}(T_1 - T_2).$$

Поскольку $V \gg nb$, можно принять, что знаменатель дроби остался бы неизменным. В таком случае, будь контейнер герметичным, разница в давлениях была бы больше той, что наблюдалась. Из-за этого, судя по уравнению 3, высчитанное значение параметра b было бы больше. Значит, судя по уравнению 5, **оценка радиуса тоже оказалась бы больше.**

За верный ответ с полным объяснением — 6 баллов. За верный ответ с частичным объяснением — не более 3-х баллов. За верный ответ без объяснения — 0 баллов.

2.3 (2 балла)

Уравнение реакции:



2 балла за реакцию. 1 балл если реакция не сбалансирована.

Задача №3. ABCDF-ка

Всего	Вес(%)
19	7

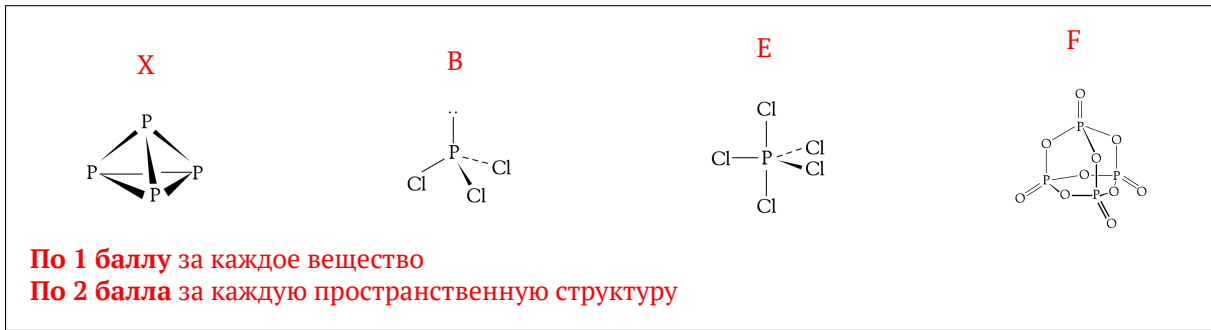
Автор: Касьянов А.

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 ₄	P ₄ O ₆	PCl ₃	H ₃ PO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	PCl ₅
F	G	H	I	J	
P ₄ O ₁₀	POCl ₃	H ₃ PO ₄	H ₄ P ₂ O ₇	H ₅ P ₃ O ₁₀	

Структурные формулы:



Задача №4. Термодинамические циклы

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Всего	Балл(%)
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, ΔU .

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

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

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

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

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.

$$P_2V_2^{7/5} = P_3V_3^{7/5}$$

$$P_3 = P_2 \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{7/5}$$

$$\Delta U = \frac{5}{2}P_2 \left[\left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{7/5} V_3 - V_2 \right] = -4.94 \text{ кДж}$$

$$W = -\Delta U = 4.94 \text{ кДж}$$

Поскольку $Q = 0$ кДж, изменение энтропии тоже равно нулю, $\Delta S = 0$ Дж моль⁻¹ К⁻¹.

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

- Процесс $1 \rightarrow 2$:

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

- Процесс $2 \rightarrow 3$:

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

- Процесс $3 \rightarrow 4$:

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

- Процесс $4 \rightarrow 1$:

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

Если ученик использовал значения $C_V = 10.0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $C_P = 15 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, должны выйти следующие значения:

- Процесс $1 \rightarrow 2$:

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

- Процесс $2 \rightarrow 3$:

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

- Процесс $3 \rightarrow 4$:

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

- Процесс $4 \rightarrow 1$:

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

За каждое верное значение ΔU , ΔS , 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

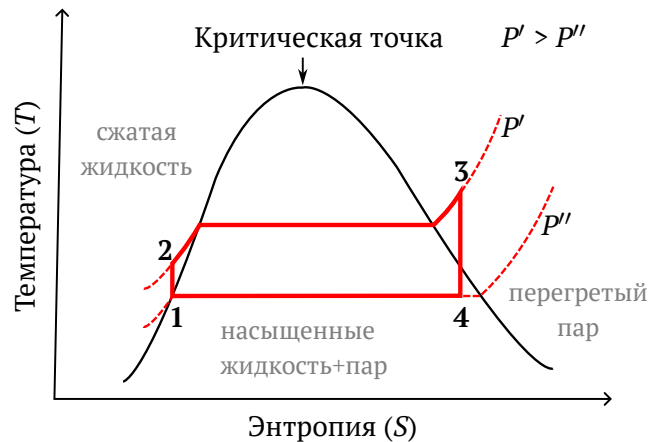
$$A = \sum W_i = 3.18 \text{ кДж} = 3180 \text{ Па м}^3. \text{ (2 балла)}$$

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)

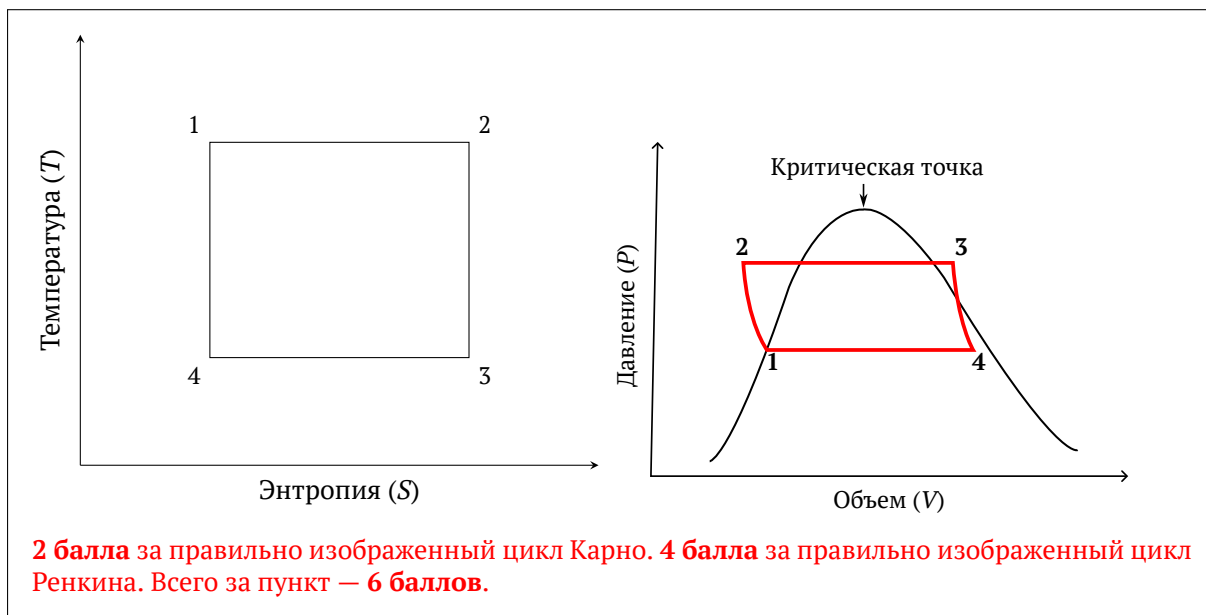
КПД цикла Ренкина можно увеличить несколькими способами:

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 $P-V$.



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 доле лиганда, можно построить две прямые, а затем найти точку пересечения этих прямых. Эта точка и будет соответствовать приблизительно 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:

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

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:

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

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

Среднее значение коэффициента экстинкции в этих четырех точках составляет

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

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:

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

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

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

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

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 ϵ_{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:

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

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

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	Балл(%)
3	1	2	1	3	10	13

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 — 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 **X** — цирконий.

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

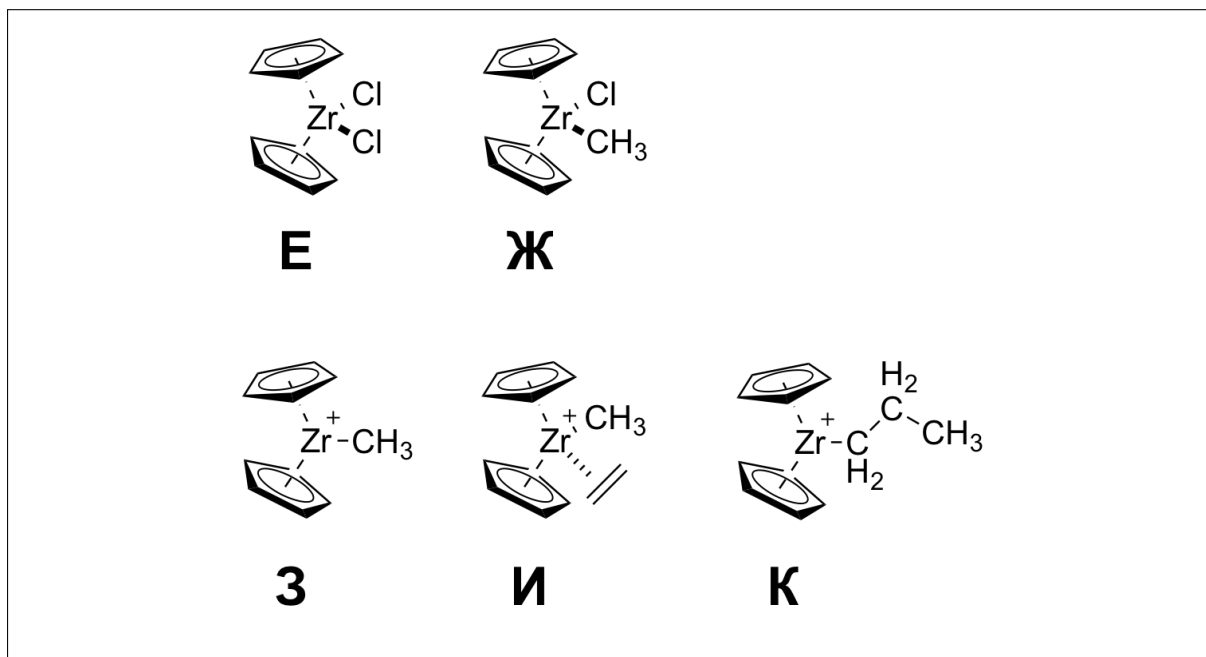
Всего за пункт — **2** балла.

6.5 (3 балла)

Циклопентадиенил-анион дает 6 электронов: 4 — от двойных связей и 2 — от отрицательно заряженного углерода. **Г** — HCl , **В** — CO_2 , тогда учитывая молярную массу, **Б** — фосген COCl_2 . При восстановительном хлорировании металл превращается в хлорид, **Д** — ZrCl_4 . **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. Раз кольцо, два кольцо...

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Всего	Вес(%)
3	7	8	2	11	35	7	73	11

Автор: Касьянов А.

7.1 (3 балла)

Угловыми аналогами скорости и массы, основываясь на информации из таблицы, являются угловая скорость, ω , и угловой импульс, I , соответственно. Выразим линейные величины в формуле через их угловые аналоги:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{I}{r^2} (\omega r)^2 = \frac{I\omega^2}{2}$$

что и является выражением кинетической энергии через угловые величины.

Чтобы записать выражение для кинетической энергии через угловой импульс, J , для начала запишем выражение через линейный импульс, p . Для этого, умножим числитель и знаменатель в изначальном выражении на m :

$$E_k = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

теперь заменим линейные величины на их угловые аналоги, предварительно выразив их из таблицы:

$$E_k = \frac{(J/r)^2}{2(I/r^2)} = \frac{J^2}{2I}$$

1 балл за выражение $E_k = \frac{I\omega^2}{2}$

2 балла за выражение $E_k = \frac{J^2}{2I}$

7.2 (7 баллов)

Учитывая, что полная энергия частицы является кинетической энергией, достаточно применить оператор кинетической энергии $-\frac{\hbar}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$ на волновую функцию, приведенную в тексте задачи:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} [e^{im_l\phi}] = -\frac{\hbar^2 im_l}{2I} \frac{d}{d\phi} [e^{im_l\phi}] = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2mr^2}$$

что и является выражением полной энергии частицы на кольце.

Основываясь на этом выражении, верными утверждениями являются:

- Энергия перехода, ΔE , между уровнями m_l и $m_l + 1$ увеличивается при увеличении m_l
- Основываясь на выражении кинетической энергии тела через его угловой импульс J , угловой импульс квантовой частицы равен $J = m_l \hbar$

второе утверждение верно, поскольку сравнивая выражения $E_k = \frac{J^2}{2I}$ и $E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I}$ заметно, что $J = \hbar m_l$.

5 баллов за выражение полной энергии частицы на кольце $E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I}$

По 1 баллу за каждое правильное утверждение. **-1 балл** за каждое неправильное утверждение, с минимальным баллом 0 за выбор утверждений.

7.3 (8 балла)

Заметим, что выражение комплексного числа включает в себя тригонометрические функции, имеющие период $T = 2\pi$. Предположим, что данная волновая функция имеет такой же период. Подставим 2π в условие периодичности:

$$\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$$

$$e^{im_l\phi} = e^{im_l(\phi+2\pi)}$$

$$e^{im_l\phi} = e^{im_l\phi} e^{i(2\pi m_l)}$$

Заметим, что последнее выражение содержит комплексное число $e^{i(2\pi m_l)}$, которое может быть записано в виде $\cos 2\pi m_l + i \sin 2\pi m_l$. В данном выражении, $\cos 2\pi m_l$ всегда принимает значение 1, поскольку m_l принимает значения целых чисел, а член $i \sin 2\pi m_l$ всегда принимает значение 0 при любых значениях m_l . Следовательно, $e^{i(2\pi m_l)} = 1$, что показывает периодичность волновой функции при значении периода $T = 2\pi$.

4 балла за полученное значение периода $T = 2\pi$

4 балла за доказательство правильности выбранного значения

7.4 (2 балла)

Проведя радиус из центра шестиугольника к двум соседним атомам, заметим, что полученный треугольник имеет две одинаковые стороны и два угла 60° , что говорит о том, что этот треугольник **равносторонний**. Следовательно, радиус окружности равен стороне шестиугольника, то есть $r = 1.40 \text{ \AA} = 1.40 \times 10^{-10} \text{ м}$.

2 балла за правильное значение радиуса окружности

7.5 (11 баллов)

Поскольку модель ЧНК может быть применена к электронам в молекуле бензола, их энергии можно рассчитать, используя выражение полной энергии частицы на кольце $E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2mr^2}$, в котором масса частицы - масса электрона, а радиус - радиус смоделированного кольца для

молекулы бензола. Заметим, что уровни со значениями m_l и $-m_l$ имеют одинаковую энергию, что подтверждается возведением m_l во вторую степень. Для удобства, запишем выражение полной энергии через h , вместо \hbar следующим образом:

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2m_e r^2} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \times \frac{m_l^2}{2m_e r^2} = \frac{h^2 m_l^2}{8\pi^2 m_e r^2}$$

Подставляя известные значения, получим следующие значения:

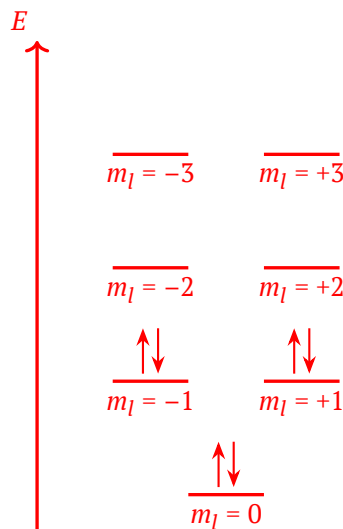
$$E_0 = 0$$

$$E_1 = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 1^2}{8\pi^2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.4 \times 10^{-10})^2} = 3.114 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 1.946 \text{ эВ}$$

$$E_2 = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2^2}{8\pi^2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.4 \times 10^{-10})^2} = 1.246 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 7.785 \text{ эВ}$$

$$E_3 = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 3^2}{8\pi^2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.4 \times 10^{-10})^2} = 2.803 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 17.52 \text{ эВ}$$

В π -системе бензола находятся 6 электронов. Заполнение энергетических уровней производится по общим принципам заполнения электронов по энергетическим уровням. Следовательно, правильно заполненная схема должна выглядеть следующим образом:



Из схемы видно, что ВЗМО является уровень с $m_l = 1$, а НСМО - с $m_l = 2$. Следовательно, наиболее вероятный переход, соответствующий одному из пиковых поглощений, соответствует энергии фотона $\Delta E = E_2 - E_1 = 1.246 \times 10^{-18} - 3.114 \times 10^{-19} = 9.346 \times 10^{-19} \text{ Дж}$. Из курса физики вам известно, что энергия фотона зависит от его длины волны и выражается как $E = \frac{hc}{\lambda}$. Для удобства, выразим и рассчитаем длину волны фотона с энергией ΔE :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{9.346 \times 10^{-19}} = 2.127 \times 10^{-7} \text{ м} = 2.127 \times 10^{-5} \text{ см}$$

Следовательно, волновое число, $\tilde{\nu}_0$, фотона с энергией ΔE :

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2.127 \times 10^{-5}} = 47\,015 \text{ см}^{-1}$$

По 1.5 балла за расчет E_0 , E_1 , E_2 , и E_3 .

По 0.5 балла за каждый электрон на правильном месте в диаграмме, **за вычетом 0.5 балла** за каждый электрон в неправильном месте, а также **максимально 1 балл** за вопрос, если спины электронов не указаны графически

2 балла за расчет $\tilde{\nu}_0$

7.6 (35 баллов)

Обратим внимание, что длина циклического пути, S_b , электрона в молекуле бензола равна длине окружности с радиусом r . Следовательно:

$$S_b = 2\pi r$$

Выразим радиус кольца через длину пути электрона:

$$r = \frac{S_b}{2\pi}$$

И подставим данное выражение в формулу полной энергии:

$$E = \frac{h^2 m_l^2}{8\pi^2 m r^2} = \frac{h^2 m_l^2}{8\pi^2 m \left(\frac{S_b}{2\pi}\right)^2} = \frac{h^2 m_l^2}{2m S_b^2}$$

что и является выражением полной энергии ОЧНК через длину циклического пути S_b . В случае нафталина и антрацена, следует заменить S_b на S_n и S_a , соответственно.

Обозначим длину связи С-С как d . По рисунку, приведенному в задаче, видно, что больший и малый радиус для нафталина и антрацена составляют:

$$\begin{aligned} a_n &= \sqrt{3}d = 2.425 \times 10^{-10} \text{ м} & b_n &= d = 1.4 \times 10^{-10} \text{ м} \\ a_a &= \frac{3\sqrt{3}}{2}d = 3.637 \times 10^{-10} \text{ м} & b_a &= d = 1.4 \times 10^{-10} \text{ м} \end{aligned}$$

Рассчитаем длину циклического пути электрона для нафталина и антрацена:

$$\begin{aligned} S_n &= 2\pi \sqrt{\frac{a_n^2 + b_n^2}{2}} = 2\pi \sqrt{\frac{(2.425 \times 10^{-10})^2 + (1.4 \times 10^{-10})^2}{2}} = 1.244 \times 10^{-9} \text{ м} \\ S_a &= 2\pi \sqrt{\frac{a_a^2 + b_a^2}{2}} = 2\pi \sqrt{\frac{(3.637 \times 10^{-10})^2 + (1.4 \times 10^{-10})^2}{2}} = 1.731 \times 10^{-9} \text{ м} \end{aligned}$$

Получив значения S , рассчитаем энергетические уровни движения электронов для **нафталина**:

$$\begin{aligned} E_0 &= 0 \\ E_1 &= \frac{h^2 m_l^2}{2m S_n^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 1^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 1.557 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 0.9732 \text{ эВ} \\ E_2 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 6.228 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 3.893 \text{ эВ} \\ E_3 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 3^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 1.401 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 8.759 \text{ эВ} \\ E_4 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 4^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 2.491 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 15.57 \text{ эВ} \\ E_5 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 5^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 3.893 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 24.33 \text{ эВ} \end{aligned}$$

и антрацена:

$$E_0 = 0$$

$$E_1 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 1^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 8.042 \times 10^{-20} \text{ Дж} = 0.5026 \text{ эВ}$$

$$E_2 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 3.217 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 2.010 \text{ эВ}$$

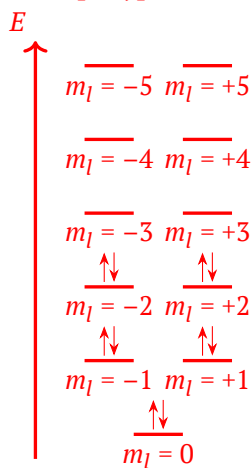
$$E_3 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 3^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 7.238 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 4.524 \text{ эВ}$$

$$E_4 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 4^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 1.287 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 8.042 \text{ эВ}$$

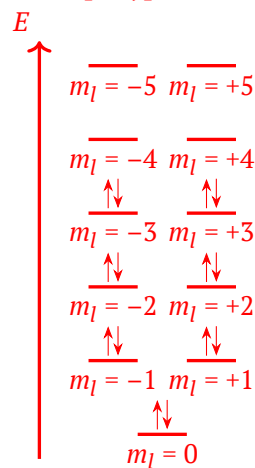
$$E_5 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 5^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 2.010 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 12.566 \text{ эВ}$$

Количество электронов в π -системе нафталина и антрацена составляют, соответственно, 10 и 14. Аналогично примеру с бензолом заполним энергетические уровни молекул электронами:

Основная конфигурация нафталина



Основная конфигурация антрацена



Из диаграмм видно, что энергия фотона, испускаемого при первом разрешенном переходе электрона между НСМО и ВЗМО в молекуле нафталина, $\Delta E_{\text{НСМО} \rightarrow \text{ВЗМО}}$, соответствует переходу между уровнями с $m_l = 2$ и $m_l = 3$, то есть:

$$\Delta E_{\text{НСМО} \rightarrow \text{ВЗМО}} = E_3 - E_2 = 1.401 \times 10^{-18} - 6.228 \times 10^{-19} = 7.782 \times 10^{-19} \text{ Дж}$$

В случае антрацена:

$$\Delta E_{\text{НСМО} \rightarrow \text{ВЗМО}} = E_4 - E_3 = 1.287 \times 10^{-18} - 7.238 \times 10^{-19} = 5.632 \times 10^{-19} \text{ Дж}$$

Рассчитаем длины волн фотонов, испускаемых при упомянутых переходах для каждой из молекул:

$$\lambda_n = \frac{hc}{\Delta E_n} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{7.782 \times 10^{-19}} = 2.554 \times 10^{-7} \text{ м} = 2.554 \times 10^{-5} \text{ см}$$

$$\tilde{\nu}_{0,n} = \frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{2.554 \times 10^{-5}} = 39\,154 \text{ см}^{-1}$$

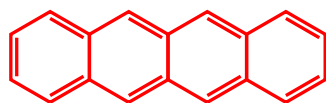
$$\lambda_a = \frac{hc}{\Delta E_a} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{5.632 \times 10^{-19}} = 3.529 \times 10^{-7} \text{ м} = 3.529 \times 10^{-5} \text{ см}$$

$$\tilde{\nu}_{0,a} = \frac{1}{\lambda_a} = \frac{1}{3.529 \times 10^{-5}} = 28\,337 \text{ см}^{-1}$$

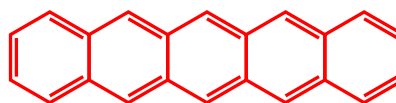
2 балла за выражение полной энергии через длину циклического пути
По 1 баллу за расчет длины циклического пути для каждой из молекул
По 1.5 балла за расчет энергии каждого уровня для каждой молекулы
По 0.5 балла за каждый электрон на правильном месте в диаграмме, **за вычетом 0.5 балла** за каждый электрон в неправильном месте, а также **максимально 1 балл** за вопрос, если спины электронов не указаны графически
По 2 балла за расчет $\tilde{\nu}_0$ для каждой из молекул

7.7 (7 баллов)

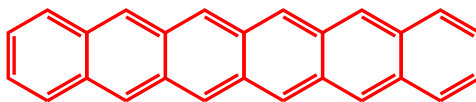
Заметим, что названия молекул следующих представителей полиаценов содержат числовые приставки тетра-, пента-, и гекса-, которые обозначают 4, 5 и 6, соответственно. Эти числовые приставки обозначают количество линейно соединенных бензольных колец. Значит структуры тетрацена, пентацена и гексацена следующие:



Тетрацен



Пентацен



Гексацен

Сравнивая значения $\Delta E_{\text{НСМО}} \rightarrow \text{ВЗМО}$ для бензола, нафталина и антрацена, можно заметить, что они **уменьшаются**. Следовательно, следующее утверждения является верным:

- При увеличении числа линейно соединенных бензольных колец, величина $\Delta E_{\text{НСМО}} \rightarrow \text{ВЗМО}$ **уменьшается**

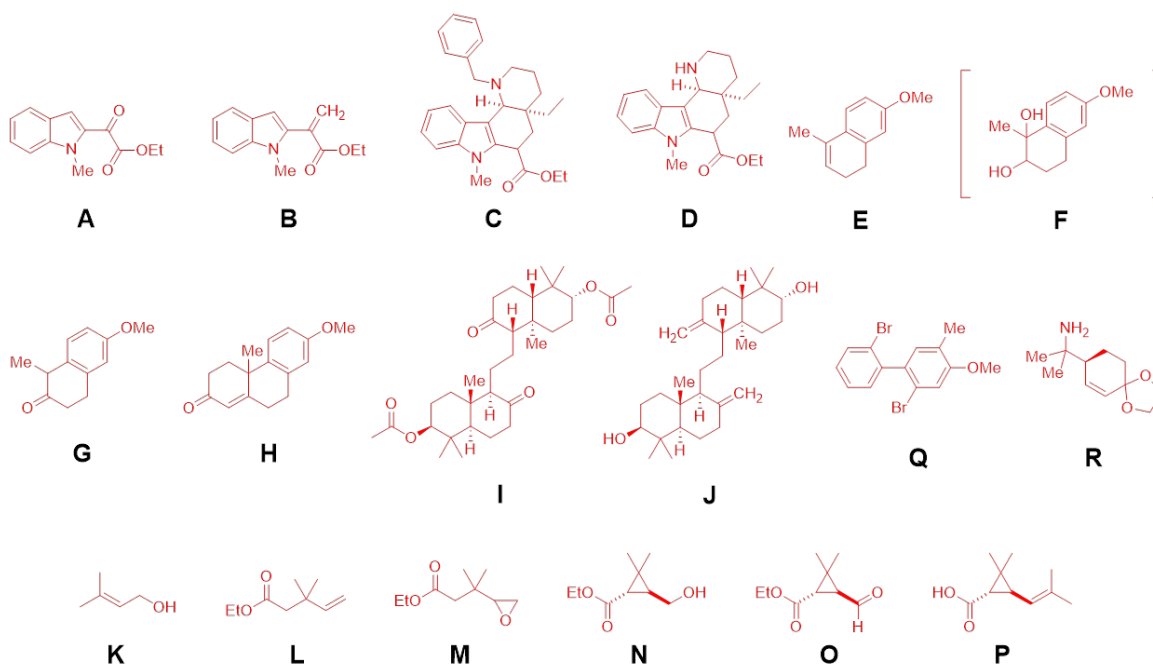
По 2 балла за каждую структуру
1 балл за выбор верного утверждения

Задача №8. Органический синтез

8.1	8.2	8.3	Всего	Вс(%)
18	3	6	27	12

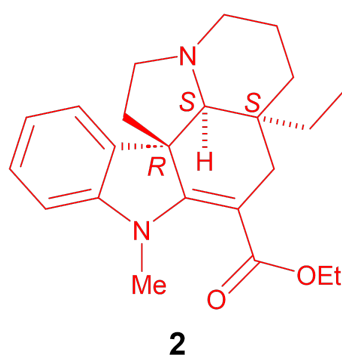
Автор: Молдагулов Г.

8.1 (18 баллов)



По 1 баллу за структуры A–R. Всего 18 баллов за пункт.

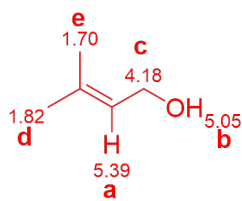
8.2 (3 балла)



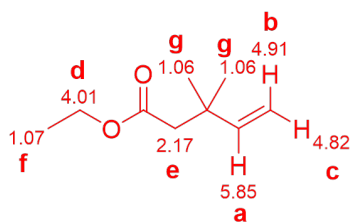
Всего 3 стереоцентра

По 1 баллу за каждую правильно записанную абсолютную конфигурацию стереоцентров. За каждый лишний или пропущенный стереоцентр снимается по 1 баллу. Кол-во набранных баллов в этом пункте не должно быть меньше нуля. Всего 3 балла за пункт.

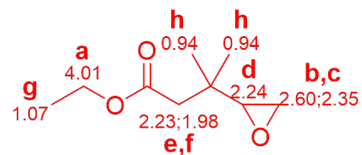
8.3 (6 баллов)



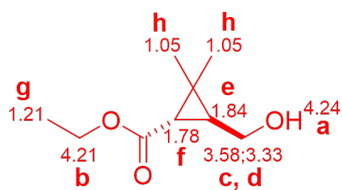
K



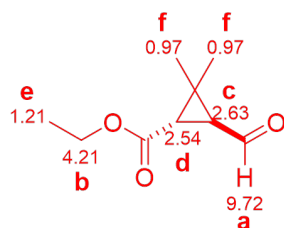
L



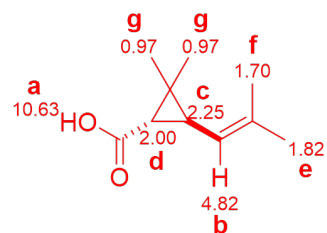
M



N



O



P

По 1 баллу за правильное сопоставление сигналов на ^1H -ЯМР спектре и структур **K–P**. Всего **6 баллов** за пункт.