Константы

Число Авогадро, N_A	6.022×10^{23} моль$^{-1}$
Элементарный заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Универсальная газовая постоянная, R	8.314 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	$96\,485$ Кл моль$^{-1}$
Постоянная Планка, h	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_{\text{К}} = T_{\circ\text{C}} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	1 пм $= 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	1 нм $= 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	1 мкм $= 1 \times 10^{-6}$ 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 -

Задача №1. Молекулярная Трансформация

1.1	1.2	Всего	Вес(%)
5	10	15	6

Автор: Мадиева М.

1.1 (5 баллов)

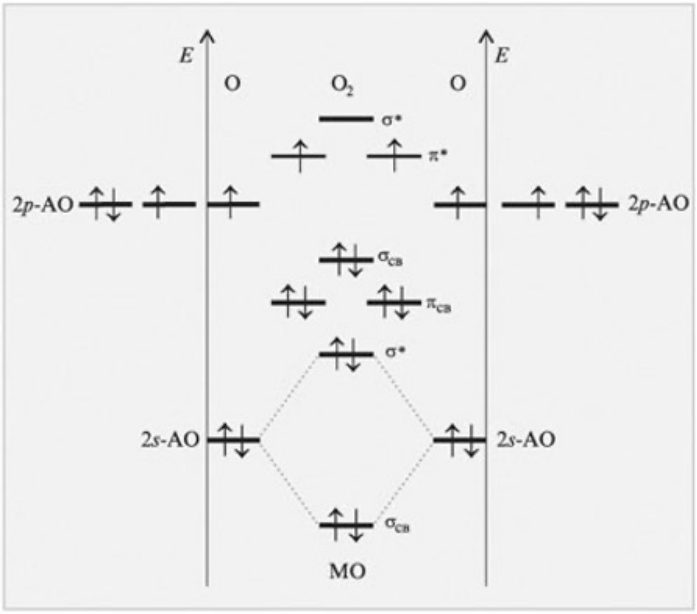
Начнем с конца задачи. Светло-голубой газ с резким запахом — это озон O_3, который в промышленности получают из кислорода в озонаторах с использованием электрического разряда:

$$3\,O_2 \longrightarrow 2\,O_3$$

Соответсвенно, бесцветное вещество – газообразный кислород O_2, который при температуре −183°C переходит в жидкую фазу. Жидкий кислород имеет характерный светло-голубой цвет и обладает парамагнитными свойствами, что связано с наличием двух неспаренных электронов в молекуле.
За полный правильный ответ и уравнение реакции – 5 баллов.

1.2 (10 баллов)

Кислород имеет 16 электронов, и его молекулярные орбитали заполняются следующим образом:



Последние две орбитали (π_{2px} и π_{2py}) содержат по одному неспаренному электрону. Это объясняет, почему молекула кислорода обладает парамагнитными свойствами: неспаренные электроны создают магнитный момент, который взаимодействует с внешним магнитным полем.

Задача №2. Две по цене одного

Всего	Вес(%)
5	7

Автор: Молдағұл Ә.

2.1 (5 баллов)

Схема процесса димеризации: $2\,C_6H_5COOH \longrightarrow (C_6H_5COOH)_2$
Количество бензойной кислоты:

$$n(C_6H_5COOH) = \frac{1.22\text{ г}}{122.12\text{ г моль}^{-1}} = 0.01\text{ моль}$$

Найдём изотонический коэффициент:

$$i = \frac{0.24\text{ K}}{5.12\text{ K кг моль}^{-1} \cdot 0.01\text{ моль} \cdot \frac{1}{0.128\text{ кг}}} = 0.6$$

Теперь можно определить какое количество кислоты димеризовалось:

$$0.6 = \frac{0.01\text{ моль} - 2n((C_6H_5COOH)_2) + n((C_6H_5COOH)_2)}{0.01\text{ моль}}$$

$$n((C_6H_5COOH)_2) = 0.004\text{ моль}$$

Теперь определим степень димеризации:

$$\alpha = \frac{2 \cdot 0.004\text{ моль}}{0.01\text{ моль}} = 0.8$$

За изотонический коэффициент **2 балла**

За количество димера бензойной кислоты **1 балл**

За степень димеризации **2 балла**
Итого **5 баллов**

Примечание:
Если ученик нашёл степень димеризации иным способом выдается полные 5 баллов за задачу.

Задача №3. Неизвестный Металл

3.1	3.2	3.3	3.4	Всего	Вес(%)
3	2.5	1.5	1	8	12

Автор: Алқабаев Қ.

3.1 (3 балла)

Опираясь на химическую эрудицию можно сделать несколько предположений. Зеленое твердое вещество **Б**, которое реагирует с гидроксидом калия в присутствии кислорода, образуя желтый раствор – Cr_2O_3. Значит металл **А** – Хром. Желтое соединение **В** – Хромат Калия. Вещество **Г**, использовавшееся в старых алкотестерах – Дихромат Калия. **Д** – Сульфат Хрома (III). Комплекс **Е** – $K_3[Cr(OH)_6]$.

Вышеперечисленные догадки можно проверить количественно. Молярная масса хромата калия равна 194 г/моль, а молярная масса дихромата калия равна 294 г/моль. В реакции с хлороводородом на один моль дихромата калия приходится два моля хромата калия.

$$n(KCrO_4) = \frac{10}{194} = 0.05155 \text{ моль}$$

$$n(K_2Cr_2O_7) = \frac{7.58}{294} = 0.02578 \text{ моль}$$

А их соотношение будет ровно 2 как в уравнении (см. пункт 2). Мы также знаем массовую долю металла в соединении **B**:

$$\omega(O) = \frac{16 \cdot 4}{194} \cdot 100\% = 33\%$$

что полностью соответствует условию. По 0.5 балла за каждое верное вещество.

3.2 (2.5 балла)

$$4\,Cr + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Cr_2O_3$$

$$2\,Cr_2O_3 + 8\,KOH + 3\,O_2 \longrightarrow 4\,K_2CrO_4 + 4\,H_2O$$

$$2\,K_2CrO_4 + 2\,HCl \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + 2\,KCl + H_2O$$

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 8\,H_2SO_4 + 3\,C_2H_5OH \longrightarrow 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 3\,CH_3COOH + 2\,K_2SO_4 + 11\,H_2O$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 12\,KOH \longrightarrow 2\,K_3[Cr(OH)_6] + 3\,K_2SO_4$$

3.3 (1.5 баллов)

Хром имеет шесть валентных электронов: один электрон в s-орбитали и пять электронов в d-орбиталях. Пять электронов в d-орбиталях равномерно распределены по пяти d-орбиталям, по одному электрону на каждой, что придает системе дополнительную стабильность благодаря симметрии и минимизации энергии. Если бы хром имел два электрона в s-орбитали и соответственно четыре электрона в d-орбиталях, одна из d-орбиталей осталась бы пустой, что сделало бы систему несимметричной (имеется в виду распределение электронной плотности) и менее стабильной.

3.4 (1 балл)

Хром имеет шесть валентных электронов в степени окисления 0, значит Хром в степени окисления +3 имеет три валентных электрона (0.5 балла).

Каждый лиганд OH^- донирует т.е. приносит по 2 электрона, значит всего мы имеем $3 + 6 \cdot 2 = 15$ электронов (0.5 балла).

Задача №4. Органический оксид

4.1	4.2	4.3	4.4	Всего	Вес(%)
4	2	1	3	10	15

Автор: Бекхожин Ж.

4.1 (4 балла)

$$CH_3CH{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CH(O)CH_2$$

$$\Delta H = E(C{=}C) + \frac{1}{2}E(O{=}O) - 2E(C{-}O) - E(C{-}C) = -207\ \text{кДж моль}^{-1}$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + \frac{9}{2}O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

$$\Delta H = E(C{-}C) + E(C{=}C) + 6\,E(C{-}H) + \frac{9}{2}E(O{=}O) - 6\,E(C{=}O) - 6\,E(O{-}H) = -1877\ \text{кДж моль}^{-1}$$

$$CH_3CH(O)CH_2 + 4\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

$$\Delta H = 2\,E(C{-}C) + 6\,E(C{-}H) + 2\,E(C{-}O) + 4\,E(O{=}O) - 6\,E(C{=}O) - 6\,E(O{-}H) = -1670\ \text{кДж моль}^{-1}$$

$$CH_3CH(O)CH_2 \longrightarrow (CH(CH_3)CH_2O)_n$$

$$\Delta H = 0\ \text{кДж моль}^{-1}$$

1 балл за каждую правильную энтальпию.

4.2 (2 балла)

$$\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{эксп}} = -207 - (-120) = -87\ \text{кДж моль}^{-1}$$

$$(\Delta H_{\text{теор}}(CH_3CH{=}CH_2) - \Delta H_{\text{эксп}}(CH_3CH{=}CH_2)) - (\Delta H_{\text{теор}}(CH_3CH(O)CH_2) - \Delta H_{\text{эксп}}(CH_3CH(O)CH_2))$$

$$= (-1877 - (-2058)) - (-1670 - (-2010)) = -159\ \text{кДж моль}^{-1}$$

1 балл за каждую правильную разницу; в обоих случаях принимаются так же значения с положительным знаком без потери баллов.

4.3 (1 балл)

$$W = -P_f * V_f * ln(\frac{V_f}{V_i}) = P_f * V_f * ln(\frac{P_f}{P_i}) = 24.5\ \text{кДж}$$

1 балл за правильное значение.

4.4 (3 балла)

Найдем количество молей прореагировавшего пропиленоксида через разницу давлений и уравнение идеального газа:

$$n = \frac{\Delta P * V}{R * T} = \frac{(50 - 6) \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{8.31 * 373} = 1.42\ \text{моль}$$

Тогда, пренебрегая незначительным вкладом PV члена в энтальпию, получаем:

$$\Delta H = \frac{-Q}{n} = -77.5\ \text{кДж моль}^{-1}$$

1 балл за правильное число молей, **1** балл за правильное значение молярной энтальпии, **1** балл за правильный знак.

Задача №5. Кинетика

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Всего	Вес(%)
3	2	4	2	4	15	15

Автор: Жақсылықов А.

5.1 (3 балла)

Можно заметить, что в первом и пятом экспериментах начальные скорости реакции выходят равными. Значит, 2-кратное увеличение начальной концентрации NO компенсируется 4-кратным уменьшением начальной концентрации O_2, что означает, что порядок реакции по NO в два раза больше, чем порядок реакции по O_2. А раз сказано, что они целочисленные, они должны быть равны 1 и 2 по O_2 и NO соответсвенно.

За идею о соотношении порядков — 1 балл. За каждый верно найденный порядок — по 1 баллу. Всего за пункт — 3 балла.

5.2 (2 балла)

Зная порядки реакции по NO и O_2, можем найти значение константы скорости реакции:

$$k = \frac{r_0}{[\mathrm{NO}]_0^2[\mathrm{O_2}]} = \frac{7.37 \times 10^{-5}\ \text{моль л}^{-1}\ \text{с}^{-1}}{(0.0020\ \text{моль л}^{-1})^2 \times (0.200\ \text{моль л}^{-1})} = 92.125\ \text{л}^2\ \text{моль}^{-2}\ \text{с}^{-1}$$

Используя найденное значение константы скорости, можем заполнить пропущенные значения.

№	$[\mathrm{O_2}]_0$, моль л$^{-1}$	$[\mathrm{NO}]_0$, моль л$^{-1}$	r_0, моль л$^{-1}$ с$^{-1}$
1	0.200	0.0020	7.37×10^{-5}
2	0.055	<u>0.0025</u>	3.17×10^{-5}
3	<u>0.060</u>	0.0035	6.77×10^{-5}
4	0.100	0.0025	<u>5.76×10^{-5}</u>
5	0.050	0.0040	7.37×10^{-5}
6	<u>0.035</u>	0.0060	1.16×10^{-4}
7	0.075	<u>0.0075</u>	3.89×10^{-4}

За каждое верно заполненное значение — 0.4 балла. Всего за пункт — 2 балла.

5.3 (4 балла)

Верные ответы: (c), (f), (h) и (i).

За каждый верный ответ +1 балл, за каждый неверный — −1 балл. Максимальное число баллов за пункт — 4, а минимальное — 0.

5.4 (2 балла)

Найдем значение константы скорости при 320 K:

$$k = \frac{1.27 \times 10^{-3}\ \text{моль л}^{-1}\ \text{с}^{-1}}{(0.045\ \text{моль л}^{-1}) \times (0.0050\ \text{моль л}^{-1})^2} = 1129\ \text{л}^2\ \text{моль}^{-2}\ \text{с}^{-1} \approx 1130\ \text{л}^2\ \text{моль}^{-2}\ \text{с}^{-1}$$

Поскольку предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса не изменяется с температурой, будет справедливо выражение

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Из первого пункта задачи нам известно значение k при 298 K. Следовательно, подставляя нужные значения в выражение выше, можем рассчитать, что $E_a = 90.3\ \text{кДж моль}^{-1}$.

Если было принято, что реакция имеет первый порядок по NO и второй — по O_2, и значение $81.5\ \text{л}^2\ \text{моль}^{-2}\ \text{с}^{-1}$ для константы скорости при 298 K, должны были выйти следующие значения:

$$k = \frac{1.27 \times 10^{-3}\ \text{моль л}^{-1}\ \text{с}^{-1}}{(0.045\ \text{моль л}^{-1})^2 \times (0.0050\ \text{моль л}^{-1})} = 125\ \text{л}^2\ \text{моль}^{-2}\ \text{с}^{-1}$$
$$E_a = 15.5\ \text{кДж моль}^{-1}$$

За нахождение энергии активации — 2 балла.

5.5 (4 балла)

Для решения этого пункта нужно заметить, что зависимость логарифма концентрации от времени — линейна. Увидев примечание из конца задачи, можно догадаться, что это может быть только в случае когда концентрация изменяется со временем по закону первого порядка.

Закон действующих масс для этой реакции выглядит следующим образом:

$$r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2].$$

Можно догадаться, что по этому закону может изменяться только концентрация кислорода. Но для этого нужно особое условие, чему третий пункт этой задачи является подсказкой — концентрация NO должна быть значительно больше концентрации O_2. В таком случае можно будет принять, что концентрация NO не изменяется со временем. В таком случае закон действующих масс примет следующий вид:

$$r = k[\text{NO}]_0^2[\text{O}_2] = k_{\text{eff}}[\text{O}_2].$$

В таком случае действительно выходит первый порядок по кислороду с эффективной константой скорости равной $k_{\text{eff}} = k[\text{NO}]_0^2$.

Из примечания задачи можно преобразовать выражение для первого порядка и получить следующее выражение:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt.$$

Отсюда можно понять, что $\ln\left(\frac{[\text{O}_2]_0}{\text{моль л}^{-1}}\right) = -6.502$, а $k_{\text{eff}} = 0.0449\ \text{с}^{-1} = k[\text{NO}]_0^2$.

Отсюда выходит, что $[\text{O}_2]_0 = 0.0015\ \text{моль л}^{-1}$, а $[\text{NO}]_0 = 0.250\ \text{моль л}^{-1}$ (используя выражение из решения предыдущего пункта и значение константы скорости при 298 K, можно найти значение константы скорости при 263 K — $0.721\ \text{л}^2\ \text{моль}^{-2}\ \text{с}^{-1}$).

За вывод о том, что измерялась концентрация кислорода со временем — 2 балла. За нахождение $[\text{O}_2]_0$ — 0.5 балла. За нахождение k при 263 K — 0.5 балла. За нахождение $[\text{NO}]_0$ — 1 балл.

Если использовались альтернативные значения из пункта 4, то нужно было сделать вывод о том, что измерялась концентрация NO. В таком случае k_{eff} была бы равна $k[O_2]_0^2$ и получились бы следующие значения:

$$[NO]_0 = 0.0015 \text{ моль л}^{-1}$$
$$k(298\text{ K}) = 81.5 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$$
$$E_a = 15.5 \text{ кДж моль}^{-1}$$
$$k(263\text{ K}) = 35.45 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$$
$$[O_2]_0 = 0.036 \text{ моль л}^{-1}$$

Обратите внимание на то, что в этом случае за концентрацию NO уже будет выдаваться 0.5 балла, а за концентрацию O_2 — 1 балл.

Если каким-то невероятным образом не был решен пункт 4, но ученик смог решить пункт 5, используя альтернативное значение для энергии активации реакции, так же надо было сделать вывод о том, что измерялась концентрация NO и получились бы следующие значения:

$$[NO]_0 = 0.0015 \text{ моль л}^{-1}$$
$$k(298\text{ K}) = 81.5 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$$
$$E_a = 80.0 \text{ кДж моль}^{-1}$$
$$k(263\text{ K}) = 1.11 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$$
$$[O_2]_0 = 0.201 \text{ моль л}^{-1}$$

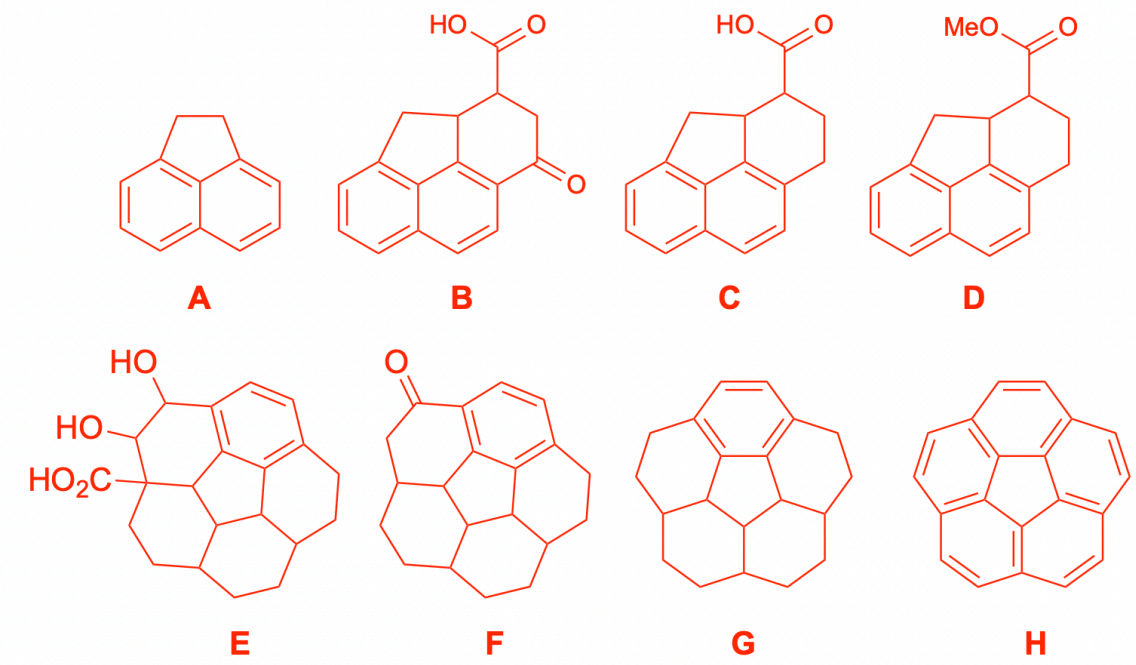
Всего за пункт — 4 балла.

Задача №6. Органический Синтез

6.1	6.2	Всего	Вес(%)
8	2	10	15

Автор: Молдағұл Ғ.

6.1 (10)



(1) По 1 баллу за каждую правильную структуру.
Частичные баллы не присуждаются. Итого 8 баллов за пункт.

(2) Ввиду высокой симметрии структура **H** будет иметь

всего 1 пик на ^{1}H-ЯМР спектре (1 балл),

и 3 пика на ^{13}C-ЯМР спектре (1 балл).

Итого 2 балла за пункт.