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. Казалось бы, причем тут Dogecoin

Всего	Вес(%)
11	11

Автор: Илюсизов Р.

1.1 (11 баллов)

Задача требует небольшого количества рассуждений. Очевидно, что если **X** образован двумя элементами (обозначим их как K и S), то один из них (K) выступает в роли окислителя, а металл **M** - в роли востановителя. Поскольку катион **Б** и **X** имеют одинаковый качественный состав, а анион **Б** имеет октаэдрическое строение, мы можем записать его как: $KS_n[MS_6]$ (очевидно, что S – одновалентный, тогда можно обозначить **X** как KS_m. То, что в комплексе заряды катиона и аниона равны, легко понять из заданного соотношения продуктов и реагентов). Тогда газ **B** является продуктом восстановления **X**, который можно обозначить как KS_a, где $a \in [0; m)$

Реакцию можно записать в следующем виде:

$$7KS_m + 2M => 2KS_n[MS_6] + 5KS_a$$

$$7m = 2n + 12 + 5a$$

Существует несколько решений, выражающихся общей формулой m=k+2, n=k+1, a=k. Чтобы прояснить картину, обратимся к данной массовой доле. Судя по тому, что в реакции **Б** с кислородом анион не подвергается изменениям, кислород становится частью катиона. Можно предположить, что катионом **Д** будет O_2^+, тогда сразу же напрашивается вариант, что анион – фторид благородного металла. Обозначим **Д** как O_2MF_6, тогда можно найти молярную массу металла:

$$M = \frac{16 \cdot 2}{0.0933} - 1 \cdot 6 - 16 \cdot 2 = 196.98$$

Тогда металл **M** – золото. Все указывает на то, что **X** – фторид инертного газа. По массовой доле подходит KrF_2 (Если неочевидно, что X – фторид инертного газа, можно просто перебрать разные фториды, удовлетворяющие условию о массовой доле). Тогда m=2, n=1, a=0. Отсюда **X** - KrF_2, **M** - Au, **Б** - $[KrF][AuF_6]$, **B** - Xe, **Д** - O_2AuF_6 Уравнение:

$$7\,KrF_2 + 2\,Au \longrightarrow 2\,[KrF][AuF_6] + 5\,Kr$$

$$2\,[KrF][AuF_6] + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,O_2[AuF_6] + 2\,Kr + F_2$$

За нахождение **Д** и **Б** – по 3 балла. За нахождение **M**, **X** и **B** по 1 баллу. За уравнение 2 балла. Всего 11 баллов. За рассуждения, которые не привели к нахождению ни одного из загаданных веществ, однако имеющие продвижения в правильную сторону, может выдаваться до 2 баллов

Задача №2. Накипь

2.1	2.2	Всего	Вес(%)
3	7	10	10

Автор: Бекхожин Ж.

2.1 (3 балла)

Используем константу Генри для вычисления концентрации растворенного CO_2:

$$[CO_2] = K_H * P_{CO_2} = 3.3 \times 10^{-2} \times 400 \times 10^{-6} = 1.32 \times 10^{-5}\ \text{моль л}^{-1}$$

Используем определения констант диссоциации для вычисления концентрации гидрокарбонат и карбонат-анионов:

$$[HCO_3^-] = \frac{[CO_2] \cdot K_{a,1}}{[H^+]} = 1.66 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{[HCO_3^-] \cdot K_{a,2}}{[H^+]} = 2.09 \times 10^{-7} \text{ моль л}^{-1}$$

Считаем произведение концентрации ионов кальция и карбонат-анионов:

$$[CO_3^{2-}] \cdot [Ca^{2+}] = 1.46 \times 10^{-9} < K_{sp}$$

Так как произведение меньше, осадок при таких условиях не выпадает. **0.5** балла за концентрацию растворенного CO_2, **1** балл за концентрацию гидрокарбонат, **1** балл за карбонат-анионов, **0.5** балла за правильное произведение растворимости и ответ. Если произошла ошибка например в расчете CO_2 но остальные значения рассчитаны правильно исходя из неправильной концентрации CO_2, дается полный балл за все последующие вычисления.

2.2 (7 балла)

Так как по условию раствор насыщенный, рассчитаем концентрацию карбонат-анионов через произведение растворимости, зная, что концентрация кальция осталась прежней в первом приближении:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Ca^{2+}]} = 1.43 \times 10^{-7} \text{ моль л}^{-1}$$

Рассчитаем концентрацию растворенного CO_2:

$$[CO_2] = K_H \cdot P_{CO_2} = 1 \times 10^{-3} \times 400 \times 10^{-6} = 4 \times 10^{-7} \text{ моль л}^{-1}$$

Разделив определение констант диссоциации для растворенного CO_2 на гидрокарбонат-анионов, получим следующее выражение, решая которое для $[HCO_3^-]$ получаем концентрацию:

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_2] \cdot [CO_3^{2-}]} = \frac{K_{a,1}}{K_{a,2}}; \quad [HCO_3^-] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$$

Так как на каждый прореагировавший ион кальция уходит по два гидрокарбонат-аниона, концентрация кальция после первой итерации стала:

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_0 - \frac{1}{2}([HCO_3^-]_0 - [HCO_3^-]) = 6.91 \times 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$$

Как видим, концентрация кальция поменялась незначительно, в то время как концентрация гидрокарбонат-анионов упала почти что в 10 раз, одной итерации достаточно чтобы получить необходимую точность. **2** балла за концентрацию карбонат-анионов, **1** балл за концентрацию растворенного CO_2, **3** балла за концентрацию гидрокарбонат-анионов, **1** балл за конечную концентрацию кальция.

Задача №3. Предсказуемо

3.1	3.2	3.3	Всего	Вес(%)
16	2	8	26	13

Автор: Молдағұл Ә.

3.1 (16 баллов)

Для начала определим элемент **X**, это можно сделать изходя от вещества **H**. Согласно условию, **H** скорее всего содержит азот и металл **X**. Из кристаллической структуры видно что металл и азот содержатся в соотношении 1 к 1. Находим молекулярную массу:

$$p = \frac{6 \cdot M(H)}{N_A \cdot 0.3175^2 \cdot 0.518 \cdot \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 10^{-21}\text{см}^3} = 6.15\text{г/см}^3 \Rightarrow M(H) = 83.742\text{г/моль}$$

$$M(X) = 69.723\text{г/моль} - \text{Ga}$$

Дальше попробуем определить состав квасцев. Если принять что кроме квасцев больше ничего не образовалось, то **B** – $NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot nH_2O$
$Ga_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,nH_2O \longrightarrow 2\,NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot nH_2O$
Количество воды в квасцах:

$$n(H_2O) = \frac{1.728\text{ г}}{18.016\text{ г моль}^{-1}} = 0.096\text{ моль}$$

Можно сделать соотношение молей и найти значение n:

$$n(NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot nH_2O) = \frac{3.967\text{ г}}{(279.885 + 18.016n)\text{ г моль}^{-1}} = \frac{0.096\text{ моль}}{n}$$

$$n = 12$$

Найдём молярную массу вещества **A**:

$$n(A) = \frac{0.096\text{ моль}}{24} : 0.4 = 0.01\text{ моль}$$

$$M(A) = \frac{7.52\text{ г}}{0.01\text{ моль}} = 752\text{ г моль}^{-1}$$

По условию задачи было сказано что **A** кристаллогидрат сульфата галлия $Ga_2(SO_4)_3 \cdot mH_2O$:

$$m = \frac{(752 - 427.712)\text{ г моль}^{-1}}{18.016\text{ г моль}^{-1}} = 18$$

При добавлении щелочи к соли галлия образуется его гидроксид – **C1**. Раз уж **C2** получается прокаливанием гидроксида, то он может содержать кислород и водород. Дальнейшее прокаливание приведёт к оксиду – **C3**. Найдём молекулярную массу **C2**:

$$M(C2) = 67.723\text{ г моль}^{-1} : 0.679 = 102.68\text{ г моль}^{-1} - \text{GaOOH}$$

Можно предположить что гидрогенизация происходит только по менее связанным атомам хлора. **E** скорее содержит два атома галлия, ведь получается из димера хлорида. Расчитаем молеулярную массу **E**:

$$M(E) = 69.723\text{ г моль}^{-1} \cdot 2 : 0.65 = 214.53\text{ г моль}^{-1} - Ga_2Cl_2H_4$$

Предположительно **G** - $LiGaH_4$, аналог $LiAlH_4$, гидрогенизует оставшиеся атомы хлора в **E**, в таком случае **D** - дигаллан что сходится с описанием.

X–Ga, **A**–$Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$, **B**–$NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, **C1**–$Ga(OH)_3$, **C2**–GaOOH, **C3**–$Ga_2O_3$, **D**–$Ga_2H_6$, **E**–$H_2Ga(\mu\text{–}Cl)_2GaH_2$, **F**–$Ga_2Cl_6$, **G**–$Li[GaH_4]$, **H**–GaN

За верный расчёт молекулярной массы **H – 2 балла**

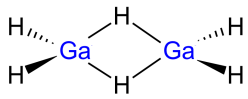
За определение **X, B, E – 2 балла**

За определение **A, C1, C2, C3, D, F, G, H – 1 балл**
Итого **16 баллов**

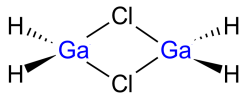
Цитирование работы 1989 года:
Pulham, C. R., Downs, A. J., Goode, M. J., Rankin, D. W. H., & Robertson, H. E. (1991). Gallane: synthesis, physical and chemical properties, and structure of the gaseous molecule Ga2H6 as determined by electron diffraction. Journal of the American Chemical Society, 113(14), 5149–5162. https://doi.org/10.1021/ja00014a003

Примечание:
В том случае если ученик записывает вещество **E** как $Ga_2Cl_2H_4$, **F** как $GaCl_3$, **D** как $H_2Ga(\mu{-}H)_2GaH_2$ или **B** как $(NH_4)_2Ga_2(SO_4)_4\cdot 24\,H_2O$, то во всех случаях присуждается полный балл(распространяется на все пункты)

3.2 (2 балла)



D



E

За каждую структуру по **1 баллу**
Итого **2 балла**

3.3 (8 баллов)

1) $Ga_2(SO_4)_3\cdot 18\,H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,NH_4Ga(SO_4)_2\cdot 12\,H_2O\downarrow$
2) $Ga_2(SO_4)_3\cdot 18\,H_2O + 6\,NaOH \longrightarrow 2\,Ga(OH)_3\downarrow + 3\,Na_2SO_4 + 18\,H_2O$
3) $Ga(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} GaOOH + H_2O$
4) $2\,GaOOH \xrightarrow{t^\circ} Ga_2O_3 + H_2O$
5) $Ga_2Cl_6 + 4\,Me_3SiH \longrightarrow H_2Ga(\mu{-}Cl)_2GaH_2 + 4\,Me_3SiCl$
6) $Ga_2Cl_6 + 8\,LiH \xrightarrow{C2H5OC2H5} 2\,LiGaH_4 + 6\,LiCl$
7) $H_2Ga(\mu{-}Cl)_2GaH_2 + 2\,LiGaH_4 \xrightarrow{-23^\circ C} 2\,Ga_2H_6\uparrow + 2\,LiCl$
8) $Ga_2H_6 + 2\,NH_3 \longrightarrow 2\,GaN + 6\,H_2\uparrow$

За каждую реакцию по **1 баллу**
Итого **8 баллов**

Примечание:
Если ученик записывает вещество **A** как $Ga_2(SO_4)_3$, то присуждается полный балл.

Задача №4. Органический оксид

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

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	Всего	Вес(%)
4	5	4	13	13

Автор: Жақсылықов А.

5.1 (4 балла)

Для определения порядков реакции по NO и O_2 можно использовать выражения для зависимости концентрации реагента от времени для разных порядков реакции (n = 0, 1 или 2).

$$n = 0: \quad [A] = [A]_0 - k_{eff}t$$
$$n = 1: \quad [A] = [A]_0 e^{-k_{eff}t}$$
$$n = 2: \quad [A]^{-1} = [A]_0^{-1} + k_{eff}t$$

Взяв значения концентрации в любых двух моментах времени, можно выразить и найти значение константы скорости реакции. В случае подбора верного порядка реакции, константа скорости должна выходить одинаковой или хотя бы схожей, какие бы моменты времени мы не хотели взять. В таблице ниже будут приведены значения констант скорости, рассчитанные с использованием значений концентрации в указанный момент времени и на 5 секунд раньше, при разных возможных порядках реакции.

Эксперимент 1:

Время, с	5	10	15	20	25	30
$[O_2]$, моль/л	1.04×10^{-3}	5.42×10^{-4}	2.82×10^{-4}	1.47×10^{-4}	7.64×10^{-5}	3.97×10^{-5}
k_{eff}, n = 0		9.96×10^{-5}	5.20×10^{-5}	2.70×10^{-5}	1.41×10^{-5}	7.34×10^{-6}
k_{eff}, n = 1		0.130	0.131	0.130	0.131	0.131
k_{eff}, n = 2		177	340	651	1257	2420

Эксперимент 2:

Время, с	5	10	15	20	25	30
[NO], моль/л	3.21×10^{-4}	1.68×10^{-4}	1.14×10^{-4}	8.63×10^{-5}	6.94×10^{-5}	5.80×10^{-5}
k_{eff}, n = 0		3.06×10^{-5}	1.08×10^{-5}	5.54×10^{-6}	3.38×10^{-6}	2.28×10^{-6}
k_{eff}, n = 1		0.129	0.078	0.056	0.044	0.036
k_{eff}, n = 2		567	564	563	564	566

Видно, что значения констант согласуются при первом порядке в первом эксперименте и при втором порядке во втором эксперименте. В таком случае порядок по кислороду — первый, а по NO — второй.

Это говорит о том, что справедливы следующие выражения для двух экспериментов:

$$[O_2] = [O_2]_0 e^{-k_{eff}t}$$
$$\frac{1}{[NO]} = \frac{1}{[NO]_0} + k'_{eff}t.$$

(Константы были обозначены k_{eff} и k'_{eff}, чтобы было ясно, что это разные константы.)

Используя значение $[O_2]$ или $[NO]$ при любом значении t из таблицы, можно вычислить, чему равны $[O_2]_0$ и $[NO]_0$. (Для значений констант стоит брать средние значения.)

Выходит, что $[O_2]_0 = 0.0020$ моль л$^{-1}$, а $[NO]_0 = 0.0033$ моль л$^{-1}$.

За верно найденные начальные концентрации и порядки реакции — по 1 баллу. Всего за пункт — 4 балла.

5.2 (5 балла)

Закон действующих масс для этой реакции выглядит следующим образом:

$$r = k[NO]^2[O_2].$$

В первом эксперименте концентрация NO значительно превышала концентрацию O_2, за счет чего реакция была псевдопервого порядка с эффективной константой $k_{\text{eff}} = k[NO]_0^2$. В таком случае константа скорости реакции при 273 K равна 3.265 л^2 моль$^{-2}$ с$^{-1}$.

Для второго эксперимента важно вывести выражение для концентрации NO от времени.

$$r = -\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = k[O_2]_0[NO]^2$$
$$\int_{[NO]_0}^{[NO]_1} \frac{d[NO]}{[NO]^2} = -\int_0^{t_1} 2k[O_2]_0 dt$$
$$\frac{1}{[NO]_0} - \frac{1}{[NO]_1} = -2k[O_2]_0 t_1$$
$$\frac{1}{[NO]_1} = \frac{1}{[NO]_0} + 2k[O_2]_0 t_1$$

Таким образом, во втором эксперименте $k'_{\text{eff}} = 2k[O_2]_0$. В таком случае константа скорости реакции при 320 K равна 1130 л^2 моль$^{-2}$ с$^{-1}$.

Используя эти значения константы скорости, можно найти энергию активации реакции:

$$\ln \frac{1130\ \text{л}^2\ \text{моль}^{-2}\ \text{с}^{-1}}{3.265\ \text{л}^2\ \text{моль}^{-2}\ \text{с}^{-1}} = \frac{E_a}{8.314\ \text{Дж моль}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{273\ \text{K}} - \frac{1}{320\ \text{K}}\right)$$
$$E_a = 90.35\ \text{кДж моль}^{-1}$$

За нахождение k при 273 K — 1.5 балла. За нахождение k при 320 K — 2 балла. За нахождение энергии активации реакции — 1.5 балла.

(Если k при 320 K отличается в два раза от нужного значения, за него дается 0.5 балла. За верное значение энергии активации с учетом этой ошибки дается полный балл.)

Всего за пункт — 5 баллов.

5.3 (4 балла)

Верные ответы: (c), (f), (h) и (i).

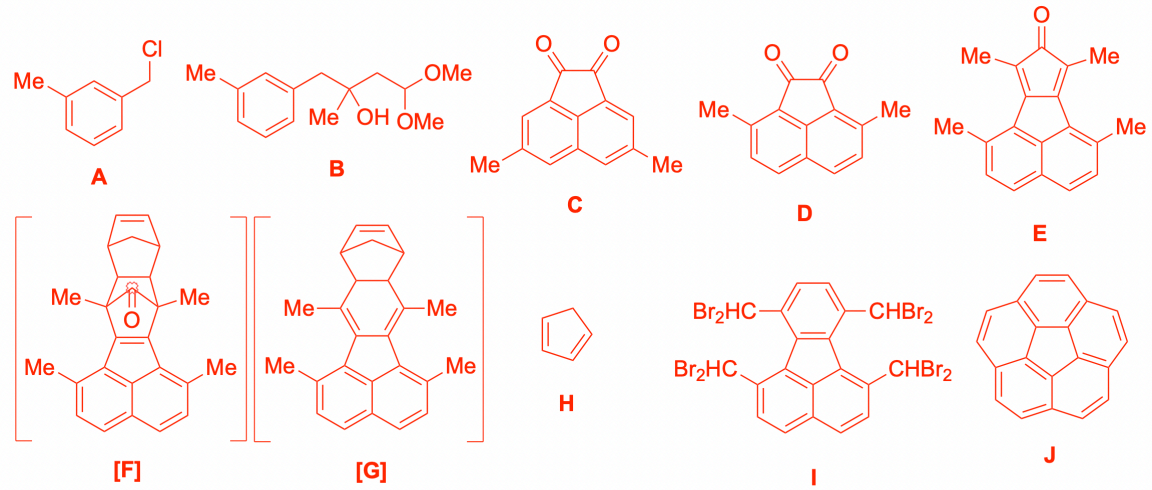
За каждый верный ответ +1 балл, за каждый неверный — −1 балл. Максимальное число баллов за пункт — 4, а минимальное — 0.

Задача №6. Органический Синтез

6.1	6.2	Всего	Вес(%)
10	2	12	13

Автор: Молдағұл Ғ.

6.1 (10)



(1) По 1 баллу за каждую правильную структуру.
Частичные баллы не присуждаются. Итого 10 баллов за пункт.

(2) Ввиду высокой симметрии структура **J** 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.