

**II етап Всеукраїнської олімпіади з хімії  
серед студентів класичних університетів**

II тур

Львів, 2016 рік

**Задача 1**

150 мл розчину солі аргентуму розділили на рівні порції та розлили в три сухі пробірки. До першої пробірки додали барій нітрат, випало 4,45 г осаду **A** (містить 46,1% барію). В другу пробірку додали кристалічний LiOH який повністю розчинився, а осаду не утворилося. Вміст третьої пробірки вилили в кристалізатор з водою до якої додано кілька крапель фенолфталеїну. Утворився осад речовини **B** (містить 57,4% аргентуму), колір рідини в кристалізаторі змінився на малиновий. Напишіть рівняння реакції в першій пробірці та визначте мольну концентрацію розчиненої речовини у вихідному розчині.

**Розв'язок**

Відсутність осаду при додаванні луку до солі аргентуму, випадання осаду із нітратом барію та при доливанні води свідчить про те що сіль аргентуму розчинена у неводному розчиннику.

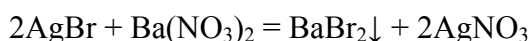
Обчислюємо молярну масу осаду у першій пробірці. Припустимо, що барію в складі сполуки один атом, тоді 137 г/моль відповідає 46,1 %, а  $x - 100$  %. Молярна маса сполуки становить 297 г/моль. Різниця між молярною масою сполуки та молярною масою металу становить 160.

Подібним чином визначаємо молярну масу осаду у третій пробірці – 188 г/моль, а різниця між нею та мольною масою аргентуму становить 80.

Звідси можна припустити, що у осаді в першій пробірці та у третій пробірці міститься одне і те ж саме угруповання X. В осаді A міститься два угруповання X, а в B – одне. Більше того, маса X – відповідає атомній масі Br.

Отже сіль аргентуму – AgBr, осад A – BaBr<sub>2</sub>, осад B – AgBr, що випадає при заміні розчинника на воду. Лужна реакція в третій пробірці підказує, що розчинником був рідкий аміак.

Рівняння реакції в першій пробірці



Для встановлення концентрації проводимо нескладні обчислення:

$v(\text{BaBr}_2) = 4,45 \text{ г} / 291,13 \text{ г/моль} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$ . Врахувавши поділ розчину на три частини, маємо

$C_m(\text{AgBr}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 3 / 0,150 = 0,6 \text{ моль/л}$

**Задача 2**

Чорну просту речовину **A** спалили в кисні. Утворився безбарвний бінарний газ (н.у.) **B**, який за наявності надлишку кисню та каталізатора перетворюється в інший бінарний газ **B**. При взаємодії останнього з аміаком утворюються кристали сполуки **G**. Розчинення в еквівалентній кількості води газу **B** веде до утворення сполуки **D** – безбарвної рідини за звичайних умов. В результаті електролізу **G** у водному розчині **D** утворюється сполука **E**. При взаємодії речовин **D** та **B** одержують сполуку **Ж** (безбарвні кристали, стійкі в сухому повітрі). Сполука **Ж**, в свою чергу, при взаємодії з аміаком перетворюється у сполуку **З**. Останню можна також отримати при нагріванні сполуки **E** до температури близько 120°C.

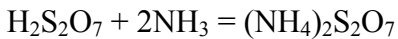
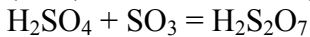
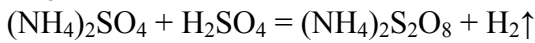
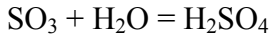
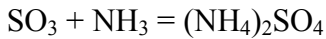
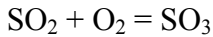
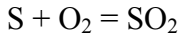
- Розпізнайте речовини **A – З**, напишіть рівняння реакцій;
- напишіть рівняння взаємодії **З** із натрій гідроксидом;
- наведіть конкретні приклади використання речовин **A** та **E** в промисловості;
- опишіть будову молекул **B** та **B** у газуватому стані з точки зору методу ВЗ, вкажіть стан гібридизації центрального атома; наведіть відповідні резонансні структури та вкажіть яка з них вносить найбільший вклад в будову молекули.

### Розв'язок

Утворення при взаємодії простої речовини з киснем газоподібного оксиду, який перетворюється в інший газоподібний оксид, підказує що *A* – проста речовина неметалічного елемента. Більше того, два газоподібних оксиди є тільки у одного неметалічного елемента – сульфуру. Отже, в задачі описано перетворення пов'язані зі сполуками сульфуру, а саме:

- *A* – полімерна модифікація *S*, *Б* –  $\text{SO}_2$ , *В* –  $\text{SO}_3$ , *Г* –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , *Д* –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *Е* –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , *Ж* –  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , *З* –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

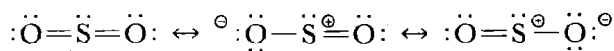
- Відповідні рівняння реакцій;



- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$

- Основна галузь використання полімерної сірки – виробництво гуми, амоній персульфат використовують як окисник у виробництві електронних плат.

- В  $\text{SO}_2$   $sp^2$  гібридизація, кутова молекула;



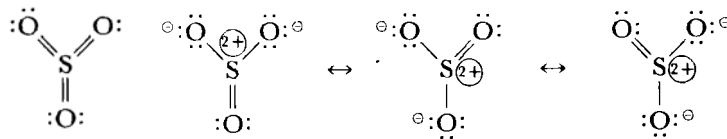
1

2

3

Найбільший внесок першої структури, проте внесок інших теж досить великий оскільки зв'язок S–O дещо довший ніж подвійний.

$\text{SO}_3$  –  $sp^3$  гібридизація, пласка трикутна молекула.

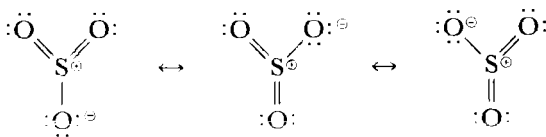


1

2

3

4



5

6

7

Найбільший внесок 2-ї структури, але ця молекула не так добре описується з точки зору резонансного підходу, оскільки S–O дещо довший за подвійний та коротший ніж одинарний.

### Задача 3

Бінарна сполука містить 47% кисню. Цю сполуку можна отримати при відщепленні двох молекул води від деякої кислоти, що містить 61,5% кисню. Про яку сполуку йде мова? Висновок підтвердіть розрахунками. Яка будова молекули цієї сполуки? Назвіть сполуку, наведіть рівняння реакції.

### Розв'язок

Позначимо молекулярну масу бінарної сполуки за  $M$ . Якщо молекула оксиду містить  $n$  атомів кисню, то молекула кислоти має  $n + 2$  атомів кисню, а її молекулярна маса дорівнює  $M + 36$ . Вирішуємо систему рівнянь:  $16n / M = 0,47$  і  $16(n + 2) / (M + 36) = 0,615$  щодо  $n$  і  $M$ . Отримуємо  $M = 68$ ,

$n = 2$ . Отже формула має вигляд  $E_xO_2$  і 1 моль оксиду містить  $68-16x2 = 36$  г другого елемента. Далі перевіримо всі отримані значення  $x$ :

при  $x = 1$  атомна маса елемента дорівнює 36, що близько до Cl, але оксид  $ClO_2$  який утворюється з  $HClO_3$  з відщепленням всього  $1/2$  молекули води на молекулу кислоти і ще з виділенням кисню, що не відповідає умовам завдання;

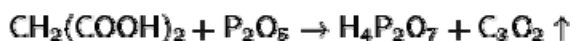
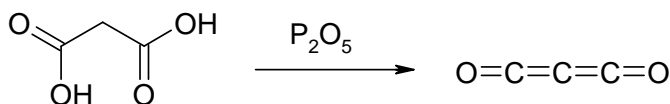
при  $x = 2$  атомна маса елемента дорівнює 16, що відповідає оксигену, але  $O_3$  не є бінарною сполукою;

при  $x = 3$  атомна маса елемента дорівнює 12, що відповідає оксиду  $C_3O_2$ , що утворюється з малонової кислоти  $CH_2(COOH)_2$  з відщепленням 2 молекул води і має лінійну будову, що відповідає умовам;

при  $x = 4$  атомна маса елемента дорівнює 9, що відповідає берилію, але оксид  $Be_4O_2$  не існує;

при  $x = 5$  атомна маса елемента дорівнює 7,2, що близько до атомної маси літію, але при значеннях  $x > 4$  значення валентності елемента стає менше 1, що неможливо.

Отже формула оксиду  $C_3O_2$  (трикарбодіоксид, 1,3-діоксопропадієн). Його структура  $O=C=C=C=O$ ; отримують дегідратацією малонової кислоти.



#### Задача 4

Який об'єм (у мл з точністю до десятих) 0,01 М розчину NaOH потрібно додати до 100 мл 0,01 М розчину  $HNO_2$  ( $K_a = 6,9 \cdot 10^{-4}$ ) щоб рівноважна концентрація нітрит-іона в одержаному розчині дорівнювала  $3 \cdot 10^{-3}$  М. Яке рН цього розчину? При обчисленнях слід врахувати автопротоліз води ( $K_{H_2O} = 10^{-14}$ ) і знехтувати впливом іонної сили ( $a_X = [X]$ ).

#### Розв'язок

Рівноважний стан в одержаному розчині визначається такою системою рівнянь:

$$\frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = K_a \quad (\text{вираз для константи кислотності } HNO_2)$$

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [NO_2^-] \quad (\text{рівняння електронейтральності})$$

Позначимо шуканий об'єм (мл) розчину NaOH через  $x$  і виразимо рівноважні концентрації компонентів системи через  $x$  та  $[H^+]$ :

$$C_{HNO_2} = 0,01 \cdot 100 / (100+x) = 1 / (100+x)$$

$$[NO_2^-] = 3 \cdot 10^{-3}$$

$$[HNO_2] = C_{HNO_2} - [NO_2^-] = 1 / (100+x) - 3 \cdot 10^{-3}$$

$$[Na^+] = 0,01 \cdot x / (100+x)$$

$$[OH^-] = 10^{-14} / [H^+]$$

Підставивши ці вирази одержимо систему рівнянь з двома невідомими. Розв'язком системи щодо  $[H^+]$  одержуємо квадратне рівняння:

$$\left(1 - \frac{3 \cdot 10^{-3}}{K_a}\right) \cdot [H^+]^2 + 4 \cdot 10^{-3} \cdot [H^+] - 10^{-14} = 0$$

та його корінь:  $[H^+] = 1,195 \cdot 10^{-3}$  М (рН = 2,92), з якого знаходимо об'єм доданого розчину NaOH:  $x = 22,0$  мл.

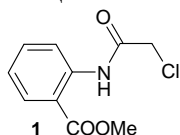
Таку ж відповідь можна одержати, якщо знехтувати концентрацією іонів  $OH^-$  у рівнянні електронейтральності:



адже їхня концентрація є значно меншою за концентрацію нітрит-іонів.

### Задача 5

Г. Бегбехані та Г.М. Ібрагім досліджували взаємодію метил-2-(2-хлороацетамідо)бензоату **1** з амоній тіоціанатом.



При кип'ятінні цих реагентів в метанолі протягом 6 годин було виділено речовину **X** (Т.пл. 109–110°C). Її спектральні характеристики:

ГЧ (KBr):  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3241, 2155, 1737, 1698;  $^1H$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 3.87 (с, 3H), 4.24 (с, 2H), 7.25 (т,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.63 (т,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 7.91 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 8.16 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 10.93 (с, 1H);  $^{13}C$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 37.4, 52.5, 112.7, 118.8, 121.7, 124.1, 130.6, 133.9, 138.4, 164.6, 167.2; MS (EI):  $m/z$  (%) 251 ( $M^+ + 1$ , 10.42), 250 ( $M^+$ , 34.91); HRMS (EI):  $m/z$  знайдено 250.0407.

При кип'ятінні цих же реагентів в метанолі протягом 12 годин утворювалась речовина **Y** (Т.пл. 191–192°C) з такими спектральними характеристиками:

ГЧ (KBr):  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3172, 1737, 1686;  $^1H$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 3.69 (с, 3H), 4.11 (с, 2H), 7.41–7.45 (м, 2H), 7.76 (т,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 8.03 (д,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 12.72 (с, 1H);  $^{13}C$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 32.1, 52.4, 119.8, 125.8, 125.9, 126.0, 134.7, 148.1, 154.6, 161.1, 169.0; MS (EI):  $m/z$  (%) 251 ( $M^+ + 1$ , 7.24), 250 ( $M^+$ , 32.55); HRMS (EI):  $m/z$  знайдено 250.0406.

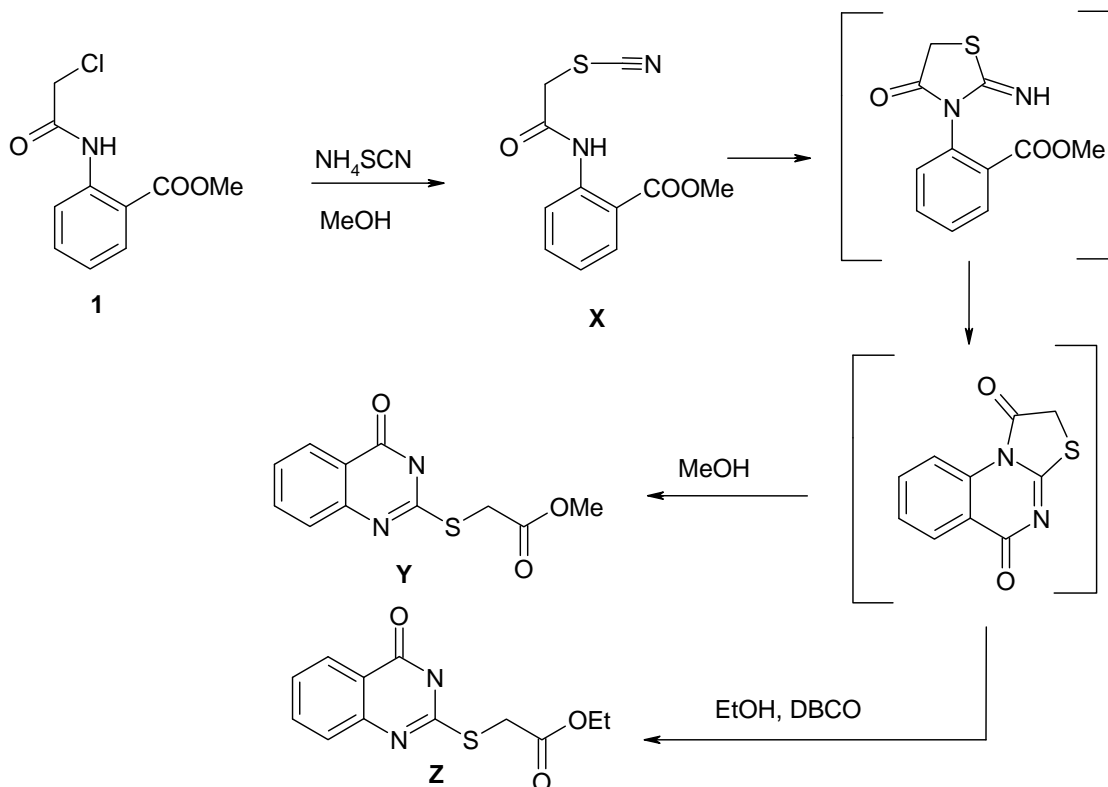
В результаті кип'ятіння речовини **X** в етанолі за наявності DABCO (1,4-діазабіцикло[2.2.2]октан) протягом 3 годин було виділено сполуку **Z** (Т.пл. 184–185°C). Спектральні характеристики речовини **Z**:

ГЧ (KBr):  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3167, 1728, 1697;  $^1H$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 1.20 (т, 3H,  $J = 7.2$  Гц), 4.08 (с, 2H), 4.14 (к, 2H,  $J = 7.2$  Гц), 7.40–7.44 (м, 2H), 7.75 (т,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 8.03 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 12.71 (с, 1H);  $^{13}C$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 14.1, 32.3, 61.1, 119.8, 125.8, 125.9, 126.1, 134.3, 148.1, 154.7, 161.1, 168.4; MS (EI):  $m/z$  (%) 265 ( $M^+ + 1$ , 14.25), 264 ( $M^+$ , 87.44); HRMS (EI):  $m/z$  вираховано 264.0563.

Встановіть структуру речовин **X**, **Y**, **Z**, напишіть рівняння реакцій. Здійсніть віднесення сигналів в ГЧ та  $^1H$  ЯМР спектрах цих сполук.

### Розв'язок

(Haider Behbehani and Hamada Mohamed Ibrahim. Organocatalysis in heterocyclic synthesis: DABCO as a mild and efficient catalytic system for the synthesis of a novel class of quinazoline, thiazolo [3,2-



**Метил-2-(2-тіоціанатоацетамідо)бензоат X.** IR (KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  3241 (NH), 2155 (SCN), 1737, 1698 (2CO);  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-*d*6):  $\delta$  = 3.87 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.24 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.25 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.63 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.91 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.16 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H) and 10.93 ppm (s, 1H, NH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-*d*6):  $\delta$  = 37.4 ( $\text{CH}_2$ ), 52.5 ( $\text{CH}_3$ ), 112.7 (SCN), 118.8, 121.7, 124.1, 130.6, 133.9, 138.4, 164.6 and 167.2 ppm (Ar-C and CO); MS (EI):  $m/z$  (%) 251 ( $\text{M}^+ + 1$ , 10.42), 250 ( $\text{M}^+$ , 34.91); HRMS (EI):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  ( $\text{M}^+$ ) 250.0406, found 250.0407.

**Метил-2-(4-оксо-3,4-дигідрохіназолін-2-ілтію)ацетат Y** IR (KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  3172 (NH), 1737, 1686 (2CO);  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-*d*6):  $\delta$  = 3.69 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.41-7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 12.72 ppm (s, 1H, NH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-*d*6):  $\delta$  = 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 52.4 ( $\text{CH}_3$ ), 119.8, 125.8, 125.9, 126.0, 134.7, 148.1, 154.6, 161.1 and 169.0 ppm (Ar-C and CO); MS (EI):  $m/z$  (%) 251 ( $\text{M}^+ + 1$ , 7.24), 250 ( $\text{M}^+$ , 32.55); HRMS (EI):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  ( $\text{M}^+$ ) 250.0406, found 250.0406.

**Етил-2-(4-оксо-3,4-дигідрохіназолін-2-ілтію)ацетат Z** IR (KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  3167 (NH), 1728, 1697 (2CO);  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-*d*6):  $\delta$  = 1.20 (t, 3H,  $J$  = 7.2 Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 4.08 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.14 (q, 2H,  $J$  = 7.2 Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 7.40-7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.75 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.03 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, Ar-H) and 12.71 ppm (s, 1H, NH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-*d*6):  $\delta$  = 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$ ), 61.1 ( $\text{CH}_2$ ), 119.8, 125.8, 125.9, 126.1, 134.3, 148.1, 154.7, 161.1 and 168.4 ppm (Ar-C and CO); MS (EI):  $m/z$  (%) 265 ( $\text{M}^+ + 1$ , 14.25), 264 ( $\text{M}^+$ , 87.44); HRMS (EI):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  ( $\text{M}^+$ ) 264.0563, found 264.0563.

### Задача 6

Розчин  $\text{Ti(I)}$  сульфату піддали електролізу в електролізері з розділеними катодним та анодним просторами, використавши талієвий анод та платиновий катод. Протягом експерименту в підключеному послідовно срібному ваговому кулонометрі виділилося 147,2 мг срібла. Після електролізу сумарна маса католіту і талію, який виділився на електроді, становила 87,98 г.

Талій, який виділили електрохімічно, надалі розчинили у сульфатній кислоті та додали отриманий розчин до католіту. В результаті додавання до цього змішаного розчину калій йодиду отримали осад талій йодиду масою 3054,8 мг.

Водночас з 34,02 г вихідного (до електролізу) розчину талій сульфату було осаджено 1099,2 мг талій йодиду.

Розрахуйте числа перенесення іонів у досліджуваному розчині, якщо вихід за струмом становить 100%. Порівняйте отримані значення з теоретичними та поясніть причини різниці між ними, якщо за температури досліду гранична абсолютна швидкість іонів  $Tl^+$  та  $SO_4^{2-}$  становить 710 та 772  $m^2(c \cdot B)^{-1}$ , відповідно.

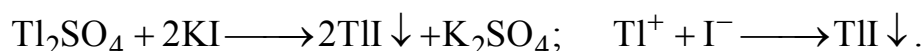
### Розв'язок

1. Під час електролізу через електролізер пройшла така кількість електрики:

$$Q = \frac{m(Ag)Fz}{M(Ag)} = \frac{147,2 \cdot 10^{-3} \cdot 96490 \cdot 1}{107,87} = 131,67 \text{ (Кл)}.$$

2.  $M(Tl^+) = 204,38 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $M(TlI) = 204,38 + 126,9 = 331,28 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

В результаті додавання калій йодиду до розчинів електроліту відбувається реакція:



3. Число перенесення іонів  $Tl^+$  можна знайти за зміною кількості моль (моль-екв) цього металу (його іонів) в католіті в результаті електролізу.

Тож спочатку розрахуємо кількість іонів  $Tl^+$  (з урахуванням металу, який виділився на катоді) після електролізу:

$$n_2(Tl^+) = \frac{m(TlI)}{M(TlI)} = \frac{3054,8 \cdot 10^{-3}}{331,28} = 9,221 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

4. Початкова кількість іонів  $Tl^+$  до електролізу становила:

$$n'_0(Tl^+) = \frac{m_0(TlI)}{M(TlI)} = \frac{1099,2 \cdot 10^{-3}}{331,28} = 3,188 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Оскільки маси розчинів, які використовували для осадження  $TlI$  до і після електролізу, є різні, то проведемо перерахунок початкової кількості іонів талію на масу 87,98 г (маса розчину + осаджений талій після електролізу):

$$n_0(Tl^+) = \frac{m(\text{розчину } Tl^+) \cdot n'_0(Tl^+)}{m'(\text{розчину } Tl^+)} = \frac{87,98 \cdot 3,188 \cdot 10^{-3}}{34,02} = 8,581 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

5. Отже, в результаті електролізу кількість талію в католіті зросла на:

$$\Delta n(Tl^+) = n_2(Tl^+) - n_0(Tl^+) = (9,221 - 8,581) \cdot 10^{-3} = 0,640 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

6. Звідси:

$$t(Tl^+) = \frac{\Delta n(Tl^+) F}{Q} = \frac{0,640 \cdot 10^{-3} \cdot 96490}{131,67} = 0,469.$$

$$t(1/2SO_4^{2-}) = 1 - 0,469 = 0,531.$$

7) Числа перенесення пов'язані з граничною абсолютною швидкістю іонів співвідношенням:

$$t(Tl^+) = \frac{u^\circ(Tl^+)}{u^\circ(Tl^+) + u^\circ(1/2SO_4^{2-})} = \frac{710}{710 + 772} = 0,479.$$

$$t(1/2SO_4^{2-}) = 1 - 0,479 = 0,521.$$

8) Різниця між отриманими значеннями пов'язана з тим, що:

а) експериментальні значення чисел перенесення є **ефективними**, а не істинними, оскільки разом з іонами в католіт переносяться також молекули розчинника (води) як складова їхніх сольватних (гідратних) оболонки, що також призводить до зміни маси електроліту в катодному просторі;

б) граничній абсолютній швидкості іонів відповідають рухливості іонів при безмежному розведенні (коли електростатичною взаємодією між іонами можна знехтувати), тоді як для досліджуваного розчину ця умова не виконується.

### Задача 7

Для основної коливальної смуги поглинання молекули  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  були отримані такі значення хвильових чисел окремих ліній:

$\omega, \text{см}^{-1}$	2752,0	2775,8	2799,0	2821,6	2843,6	2865,1
$\omega, \text{см}^{-1}$	2906,2	2925,9	2945,0	2963,3	2981,0	2998,0

Приймаючи, що маємо справу з гармонічним осцилятором, ідентифікуйте ці лінії та розрахуйте значення хвильового числа основного коливання ( $\omega_0$ ) молекули  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ . Знайдіть відносне видовження (у %) зв'язку Н – Сl при переході з основного на перший коливальний рівень молекули, а також оцініть значення обертальної сталої для другого збудженого коливального рівня.

### Розв'язок

1. Основна смуга поглинання молекули відповідає переходу з основного коливального рівня молекули ( $v''=0$ ) на перший збуджений рівень ( $v'=1$ ), тож наведені значення хвильових чисел відповідають окремим лініям коливально-обертального спектру.

2. Для їх ідентифікації (зміни обертального квантового числа  $J$  під час переходу  $v''=0 \rightarrow v'=1$ ), розрахуємо різницю хвильових чисел сусідніх ліній. Оскільки розрив спостерігається між лініями при 2865,1 та 2906,2  $\text{см}^{-1}$ , то лінії з  $\omega > 2906,2 \text{см}^{-1}$  будуть належати до позитивної R-гілки (для них справджується часткове правило відбору  $\Delta J = +1$ , тобто  $J'' \rightarrow J'+1$ ), а з  $\omega < 2865,1 \text{см}^{-1}$  будуть належати до негативної P-гілки (для них справджується часткове правило відбору  $\Delta J = -1$ , тобто  $J''+1 \rightarrow J'$ ):

№ лінії	$\omega, \text{см}^{-1}$	$\Delta\omega, \text{см}^{-1}$	Лінія	Перехід
1.	2752,0		P(6)	$J''_{v''=0} = 6 \rightarrow J'_{v'=1} = 5$
2.	2775,8	23,8	P(5)	$J''_{v''=0} = 5 \rightarrow J'_{v'=1} = 4$
3.	2799,0	23,2	P(4)	$J''_{v''=0} = 4 \rightarrow J'_{v'=1} = 3$
4.	2821,6	22,6	P(3)	$J''_{v''=0} = 3 \rightarrow J'_{v'=1} = 2$
5.	2843,6	22,0	P(2)	$J''_{v''=0} = 2 \rightarrow J'_{v'=1} = 1$
6.	2865,1	21,5	P(1)	$J''_{v''=0} = 1 \rightarrow J'_{v'=1} = 0$
7.	2906,2	41,1	R(0)	$J''_{v''=0} = 0 \rightarrow J'_{v'=1} = 1$
8.	2925,9	19,7	R(1)	$J''_{v''=0} = 1 \rightarrow J'_{v'=1} = 2$
9.	2945,0	19,1	R(2)	$J''_{v''=0} = 2 \rightarrow J'_{v'=1} = 3$
10.	2963,3	18,3	R(3)	$J''_{v''=0} = 3 \rightarrow J'_{v'=1} = 4$
11.	2981,0	17,7	R(4)	$J''_{v''=0} = 4 \rightarrow J'_{v'=1} = 5$
12.	2998,0	17	R(5)	$J''_{v''=0} = 5 \rightarrow J'_{v'=1} = 6$

3. Вираз для повної коливально-обертальної енергії двоатомної молекули має вигляд

$$E_{\text{кол.-об.}} = E_{\text{кол.}} + E_{\text{об.}} = hc \left( \omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + B_\nu J(J+1) \right).$$

Отже частота коливально-обертальних ліній, які виникатимуть при переході  $v''=0 \rightarrow v'=1$ , будуть виражатися формулою

$$\omega = \frac{E'_{\text{кол.-об.}} - E''_{\text{кол.-об.}}}{hc} = \frac{E'_{\text{кол.}} - E''_{\text{кол.}}}{hc} + \frac{E'_{\text{об.}} - E''_{\text{об.}}}{hc} = \left( \omega_0 \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega_0 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) \right) + (B_{\nu'} J'(J'+1) - B_{\nu''} J''(J''+1)) = \omega_0 + B_1 J'(J'+1) - B_0 J''(J''+1).$$

За умови  $J' - J'' = -1$  дістаємо набір ліній для P-гілки:

$$\omega_P(J) = \omega_0 + B_1(J-1)J - B_0 J(J+1) = \omega_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2,$$

тоді як при  $J'-J''=+1$  – для R-гілки:

$$\omega_R(J) = \omega_0 + B_1(J+1)(J+2) - B_0J(J+1) = \omega_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2.$$

4. На основі двох останніх рівнянь знаходимо обертальні сталі  $B_0$  та  $B_1$  для основного та першого коливальних рівнів, оскільки:

$$\omega_R(J) - \omega_P(J) = 4B_1 \left( J + \frac{1}{2} \right), \quad \text{тобто} \quad B_1 = \frac{\omega_R(J) - \omega_P(J)}{4 \left( J + \frac{1}{2} \right)}.$$

Аналогічно можна знайти обертальну сталу  $i$  для нижчого рівня:

$$\omega_R(J-1) - \omega_P(J+1) = 4B_0 \left( J + \frac{1}{2} \right), \quad \text{тобто} \quad B_0 = \frac{\omega_R(J-1) - \omega_P(J+1)}{4 \left( J + \frac{1}{2} \right)}.$$

	Обертальне квантове число $J''$					Середнє значення
	1	2	3	4	5	
$4J+2$	6	10	14	18	22	
$\omega_R(J) - \omega_P(J)$	60.8	101.4	141.7	182.0	220.2	
$B_1, \text{см}^{-1}$	10.133	10.140	10.121	10.111	10.009	10.101
$\omega_R(J-1) - \omega_P(J+1)$	62,6	104,3	146,0	187,5	229,0	
$B_0, \text{см}^{-1}$	10,433	10,430	10,429	10,417	10,409	10,424

5. При  $J=0$  – для R-гілки отримуємо:

$$\omega_R(0) = \omega_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 = \omega_0 + 2B_1.$$

Звідси хвильове число основного коливання молекули  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  становить:

$$\omega_0 = \omega_R(0) - 2B_1 = 2906,2 - 2 \cdot 10,101 \cong 2886,0 \text{ см}^{-1}.$$

6. Довжина зв'язку H – Cl пов'язана з моментом інерції молекули формулою

$$I = \mu r^2, \quad \text{де } \mu - \text{приведена маса молекули.}$$

Водночас зв'язок обертальної сталої молекул із моментом інерції має вигляд:

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B}, \quad \text{тож} \quad \mu r^2 = \frac{h}{8\pi^2 c B}, \quad \text{а} \quad r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c B \mu}}.$$

Якщо  $r_0$  та  $r_1$  – довжини зв'язку для основного та першого збудженого коливального рівнів, відповідно, то його відносно видовження становитиме:

$$\begin{aligned} \frac{r_1 - r_0}{r_0} 100\% &= \frac{\sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c B_1 \mu}} - \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c B_0 \mu}}}{\sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c B_0 \mu}}} 100\% = \frac{\sqrt{\frac{1}{B_1}} - \sqrt{\frac{1}{B_0}}}{\sqrt{\frac{1}{B_0}}} 100\% = \\ &= \left( \sqrt{\frac{B_0}{B_1}} - 1 \right) 100\% = \left( \sqrt{\frac{10,424}{10,101}} - 1 \right) 100\% = 1,586\%. \end{aligned}$$

7. Знаючи значення  $B_0$  для декількох різних коливальних станів, можна визначити постійні  $B_e$  та  $\alpha_e$  в формулі

$$B_\nu = B_e - \alpha_e (\nu + 1/2), \quad \nu = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Для основного та першого збудженого коливального станів маємо систему рівнянь:

$$B_0 = B_e - \alpha_e (0 + 1/2) = B_e - 0,5\alpha_e \quad \text{та} \quad B_1 = B_e - \alpha_e (1 + 1/2) = B_e - 1,5\alpha_e,$$

розв'язок якої дає значення:

$$B_e = 10,556 \text{ та } \alpha_e = 0,323.$$

Звідси:  $B_2 = B_e - \alpha_e (2 + 1/2) = B_e - 2,5\alpha_e = 10,586 - 2,5 \cdot 0,323 \cong 9,779 \text{ см}^{-1}$ .