

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА I (автор Беклемишев М.К.)

1. Удобнее фиксировать *появление* малой концентрации продукта (P), а не *убыль* относительно высокой концентрации реагента (пероксид). Кроме того, светопоглощение продукта P легко измерить с аппаратурной точки зрения. Ответ - б). (1 балл)

2. Продукт P образуется из Q по уравнению (3). Эта стадия, по условию, быстрая, однако реально скорость образования P не сможет превысить скорость образования Q, т.к. стадия 1 много медленнее стадии 2. Поэтому скорость образования P будет равна всего лишь скорости образования Q, которая, в свою очередь, будет складываться из скоростей образования P в отсутствие и в присутствии меди:

$$d[P]/dt = k_1[H_2O_2][H_2Q] + k_2[H_2O_2][H_2Q][Cu^{2+}] \quad (1 \text{ балл})$$

3. Пероксид расходуется в обеих стадиях (1 и 2). Скорость расхода пероксида на первой стадии равна

$$(-d[H_2O_2]/dt)_1 = k_1[H_2O_2][H_2Q] + k_2[H_2O_2][H_2Q][Cu^{2+}]$$

Каждая молекула прореагировавшего пероксида образует молекулу *n*-бензохинона, которая, в свою очередь, моментально реагирует еще с одной молекулой пероксида (2-я стадия). Поэтому расход пероксида на обеих стадиях вдвое выше, чем на одной только первой стадии:

$$(-d[H_2O_2]/dt)_{1+2} = 2k_1[H_2O_2][H_2Q] + 2k_2[H_2O_2][H_2Q][Cu^{2+}] \quad (5 \text{ баллов})$$

4. Считаем зависимость скорости от концентрации катализатора линейной (в соответствии с кинетическими уравнениями, записанными выше). Построив график зависимости сигнала (усл.ед.) от концентрации меди (нг/мл), можно увидеть, что он не проходит через начало координат. Очевидно, это связано с тем, что при $C_{Cu} = 0$ продукт P образуется по некаталитической реакции (1). Осознав это, можно рассчитывать по-разному. Например, рассчитаем наклон графика: $(56-22)/(4-1) = 11.33 \text{ усл.ед./нг}\cdot\text{мл}^{-1}$, тогда отсекаемый на оси *y* отрезок (скорость некаталитической реакции): $22 - 1 \times 11.3 = 10.7 \text{ усл.ед.}$ Вычтя ее из значения, полученного при анализе, получим скорость каталитической реакции в анализируемом растворе: $40 - 10.7 = 29.3 \text{ усл.ед.}$ Используя найденный ранее наклон графика, рассчитаем концентрацию меди: $29.3/11.3 = 2.6 \text{ нг/мл.}$ (5 баллов)

ЗАДАЧА 2 (автор Кебец П.)

1. А. Используя данные t_R , найдем k для всех углеводородов из *табл. 1*:

Углеводород	n_C	$t_R, \text{с}$	k	$\log k$	$T_{\text{кип}}, \text{°C}$
H-C ₄ H ₁₀	4	32.5	0.625	-0.204	---
H-C ₅ H ₁₂	5	45	1.25	0.097	---
H-C ₆ H ₁₄	6	70	2.5	0.3979	68,8

$\text{H-C}_7\text{H}_{16}$	7	120	5	0.6990	98,5
$\text{H-C}_x\text{H}_{2x+2}$	x	418	20.9	1.2988	?
C_yH_z	---	91	3.55	0.550	---
$\text{H-C}_p\text{H}_{2p+2}$	---	200	9.0	0,954	124

Поскольку величины k различаются вдвое при увеличении числа атомов углерода на один, то легко видеть, что

$$k_n = 0.625 \times 2^{n-4}, \text{ или } \log k_n = \log 0.625 + (n-4) \log 2 = 0.301n - 1.408.$$

Для неизвестного углеводорода **A**, имеющего $\log k = 1.2988$, получим уравнение: $1,2988 = 0.301x - 1.408$, откуда $x = 9.06$, т.е. **A** – *n*-нонан.

Альтернативный подход: ясно, что (при постоянных параметрах ГХ системы) $\log k$ в гомологическом ряду пропорционален числу атомов углерода (n_C) в молекуле:

$\log k = a + bn_C$, где a и b – константы, зависящие от условий анализа и функциональной группы гомологического ряда, следовательно, можно найти число атомов углерода в соединении **A**, составив систему уравнений с двумя неизвестными, например:

$$0.3979 = a + 6b \text{ и } 0.699 = a + 7b; \text{ откуда } b = 0.301; a = -1.408.$$

Тогда для вещества **A**: $1,2988 = -1.408 + 0.301x$; $x = 9$; **A** – это $\text{H-C}_9\text{H}_{18}$.

B. Для вещества **B** найдем $k = (t_R - t_0)/t_0 = 3.55$ и $\log k$, а затем рассчитаем индекс Ковача I_B по приведенной в условии задачи формуле:

$$I_B = 100(\log 3.55 - \log 2.5) / (\log 5 - \log 2.5) + 600 = 650.6$$

Из сравнения с данными табл. 2 следует, что **B** – бензол.

(по 3 балла за определение **A** и **B**)

2. По аналогии с предыдущим заданием, пробуем логарифмическую связь:

$\log k = A_2 + B_2 T_{\text{кип}}$. Для нахождения температуры кипения вещества **A** составляем систему из двух уравнений с двумя неизвестными по данным для гексана и гептана (вместо одного из них можно было бы использовать вещество **C**):

$$\text{гексан: } 0,3979 = A_2 + 68,8B_2$$

$$\text{гептан: } 0,699 = A_2 + 98,5B_2$$

Отсюда $B_2 = 0,0101$; $A_2 = -0,2970$.

Тогда для вещества **A**: $1,2988 = -0,2970 + 0,0101 \times T_{\text{кип}}(\mathbf{A})$; $T_{\text{кип}}(\mathbf{A}) = 158^\circ\text{C}$.

Проверяем связь $T_{\text{кип}}$ и индекса удерживания для вещества **C**:

$\log k = A_2 + B_2 \cdot T_{\text{кип}} = -0.297 + 0.0101 \cdot 124 = 0.955$, $k = 9.0$, что соответствует условию.

При другой форме связи k и температуры кипения (например, линейной) температура кипения одного из трех веществ (вещества **C**, если для составления системы уравнений использовали гексан и гептан) не будет соответствовать его индексу удерживания. (3 балла)

3. Запишем уравнение Ван-Деемтера: $H = A + B/V + CV$. Эффективность будет максимальной при минимальном значении H . Дифференцируем уравнение по V , тогда H – минимально, когда $dH/dV = -B/V^2 + C = 0$.

$$\text{т.е. } V_{\text{опт}} = (B/C)^{1/2}.$$

Так как в уравнении Ван-Деемтера фигурирует линейная скорость, то необходимо предварительно получить ее из объемной. Линейная скорость V связана с объемной F соотношением:

$$F = V \cdot S,$$

где S – площадь поперечного сечения колонки, $S = \pi R^2 = \pi d^2/4 = 1.257 \text{ см}^2$;

тогда $V_1 = F_1/S \approx 15 \text{ см/мин}$; $V_2 = F_2/S \approx 40 \text{ см/мин}$;

Для нахождения B и C определим H_1 и H_2 при скоростях подвижной фазы V_1 и V_2 :

$$H_1 = 500/12250 = 0.0408 \text{ см}; H_2 = 500/11000 = 0.045 \text{ см}.$$

Составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$0.0408 = B/15 + 15C \text{ и } 0.045 = B/40 + 40C; \text{ откуда } B = 0.42; C = 8.6 \cdot 10^{-4}.$$

$$V_{\text{опт}} = 22 \text{ см/мин}; F_{\text{опт}} = 17.5 \text{ мл/мин}; H_{\text{опт}} = 0.42/22 + 8.6 \cdot 10^{-4} \cdot 22 = 0.038 \text{ см};$$

$$N_{\text{опт}} = L/H_{\text{опт}} = 500/0.038 = 13155 \text{ ТТ}.$$

(по 3 балла за оптимальную скорость потока подвижной фазы и за эффективность колонки при этой скорости потока)

ЗАДАЧА 3 (автор Медведев Ю.Н.)

1.

вевеллит:	Ca:C:O:H = 27,40/40 : 16,44/12 : 54,79/16 : 1,37/1 = 1:2:5:2 (0.4 балла) CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O (моногидрат оксалата кальция) (0.4 балла)
ведделлит:	Ca:C:O:H = 24,39/40 : 14,63/12 : 58,54/16 : 2,44/1 = 1:2:6:4 (0.4 балла) CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (дигидрат оксалата кальция) (0.4 балла)
брушит:	Ca:H:P:O = 0,58:2,91:0,58:3,49 = 1:5:1:6 (0.4 балла) CaHPO ₄ ·2H ₂ O (дигидрат гидрофосфата кальция) (0.4 балла)
мочевая к-та:	C:H:N:O = 2,98:2,38:2,38:1,79 = 5:4:4:3 C ₅ H ₄ N ₄ O ₃ (0.8 балла)
гидроксиапатит:	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (0.8 балла)

2. Известно, что в растворе трехосновной кислоты H₃X:

$$[H_2X^-] \text{ максимальна при } \text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})/2 = 3,95$$

$$[HX^{2-}] \text{ максимальна при } \text{pH} = (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})/2 = 5,57$$

$$[H_2X^-] = [HX^{2-}] \text{ при } \text{pH} = \text{pK}_{a2} = 4,76$$

Отсюда $\text{pK}_{a1} = 3,14$ ($K_{a1} = 1,24 \cdot 10^{-4}$) (0.5 балла), $\text{pK}_{a2} = 4,76$ ($K_{a2} = 1,14 \cdot 10^{-5}$) (0.5 балла), $\text{pK}_{a3} = 6,38$ ($K_{a3} = 4,17 \cdot 10^{-7}$) (0.5 балла).

3.

- a) при $\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 1 = 2,14$ (допустим ответ при $\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 2 = 1,14$) (0.5 балла)
 b) при $\text{pH} > \text{p}K_{a3} + 1 = 7,38$ (допустим ответ при $\text{pH} > \text{p}K_{a3} + 2 = 8,38$) (0.5 балла)
 c) при $\text{pH} = \text{p}K_{a3} = 6,38$, т.к. $K_{a3} = \frac{[X^{3-}][H^+]}{[HX^{2-}]} = 1 \cdot [H^+]$ (0.5 балла)

4. Молярные доли компонентов χ в растворе трехосновной кислоты рассчитываются по известным формулам (мы опускаем вывод формул, см. доступную литературу типа Е.Дорохова, Г.Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии, изд-во МГУ, 1984, с.172 или З.Гольбрайх. Практикум по неорганической химии, 1986, с.41):

$$\chi_{H_3X} = \frac{[H_3X]}{C_{H_3X}} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = \frac{(10^{-6,8})^3}{(10^{-6,8})^3 + 10^{-3,14} \cdot (10^{-6,8})^2 + 10^{-3,14} \cdot 10^{-4,76} \cdot 10^{-6,8} + 10^{-3,14} \cdot 10^{-4,76} \cdot 10^{-6,39}} = 5,6 \cdot 10^{-7}$$

$$\chi_{H_2X^-} = \frac{[H_2X^-]}{C_{H_3X}} = \frac{K_{a1} \cdot [H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\chi_{HX^{2-}} = \frac{[HX^{2-}]}{C_{H_3X}} = \frac{K_{a1}K_{a2} \cdot [H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = 0,28$$

$$\chi_{X^{3-}} = \frac{[X^{3-}]}{C_{H_3X}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = 0,72$$

$\chi(H_3X) : \chi(H_2X^-) : \chi(HX^{2-}) : \chi(X^{3-}) = 5,6 \cdot 10^{-7} : 2,5 \cdot 10^{-3} : 0,28 : 0,72 = 1 : 4,5 \cdot 10^3 : 5 \cdot 10^5 : 1,28 \cdot 10^6$ (2 балла)

5. Из предыдущего примера видим, что преобладающие частицы в растворе лимонной кислоты при $\text{pH} = 6,8$ цитрат- и гидроцитрат-ионы. Составим **материальный баланс по цитрату** (с учетом преобладающих ионов):

$$C_0 = [HX^{2-}] + [X^{3-}] = C_{\text{кислоты}} + C_{\text{соли}}$$

Поскольку в п.4 найдено отношение гидроцитрат- и цитрат-ионов, которое равно $\chi(X^{3-}) / \chi(HX^{2-}) = 1,28 \cdot 10^6 / 5 \cdot 10^5 = 2,56$, то материальный баланс упростится:

$$C_0 = [HX^{2-}] + [X^{3-}] = [HX^{2-}] + 2,56[HX^{2-}] = 3,56[HX^{2-}]$$

Если Вы не справились с предыдущим пунктом 4, то соотношение этих ионов может быть найдено из выражения для K_{a3} :

$$K_{a3} = \frac{[H^+][X^{3-}]}{[HX^{2-}]} \quad ; \quad \frac{[X^{3-}]}{[HX^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{[H^+]} = \frac{10^{-6,39}}{10^{-6,8}} = 2,56$$

Составим теперь **условие электронейтральности раствора**:

$$[K^+] + [H^+] = [OH^-] + 2[HX^{2-}] + 3[X^{3-}]$$

или

$$[K^+] + 10^{-6,8} = 10^{-7,2} + 2[HX^{2-}] + 7,68[HX^{2-}]$$

Из последнего выражения следует

$$[K^+] = 9,68[HX^{2-}] - 9,54 \cdot 10^{-8}; C_{\text{соли}} = [H^+]/3 \text{ (1,5 балла)}$$

Пренебрежем малой величиной $9,54 \cdot 10^{-8}$ и найдем отношение $[K^+]/C_0$:

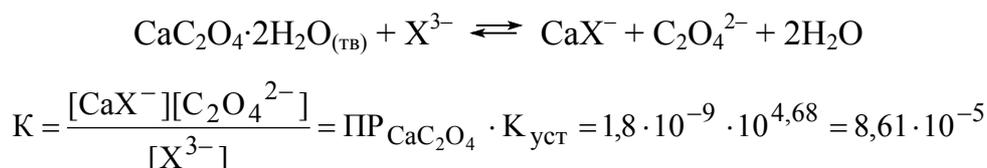
$$\frac{[K^+]}{C_0} = \frac{9,68[HX^{2-}]}{3,56[HX^{2-}]} = 2,72 = 3C_{\text{соли}} / (C_{\text{кислоты}} + C_{\text{соли}}).$$

Отсюда $C_{\text{соли}}/C_{\text{кислоты}} = 9.7$

Следовательно, отношение исходных концентраций цитрата калия и лимонной кислоты 9.7 (0.5 балла).

6. Ионы кальция тем полнее связываются в комплекс, чем больше концентрация цитрат-ионов, а последняя тем выше, чем больше рН. В кислой среде образуются кислые гидро- и дигидроцитрат-ионы, которые не дают прочных комплексов с кальцием (1 балл).

7. Растворимость оксалата кальция за счет комплексобразования передается уравнением:



В равновесии принимает участие не вся лимонная кислота, а только цитрат-ионы X^{3-} , доля которых составляет 0,72 от всей концентрации кислоты (см. п.4). Пусть растворилось S моль/л оксалата кальция, тогда в реакцию вступило S моль/л цитрат-ионов (и осталось их в растворе $0,72 \cdot 0,012 - S = 8,64 \cdot 10^{-3} - S$). Образовалось S моль/л комплекса и столько же оксалат-ионов. Тогда:

$$K = \frac{[CaX^-][C_2O_4^{2-}]}{[X^{3-}]} = \frac{S^2}{8,64 \cdot 10^{-3} - S} = 8,61 \cdot 10^{-5} \text{ (1.5 балла)}$$

откуда $S = 8,21 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0.25 балла) = 0,135 г/л (0.25 балла).

Примечание. Для щавелевой кислоты $pK_{a1} = 1,4$ и $pK_{a2} = 4,3$, поэтому при рН=6,8 в расчетах не было необходимости учитывать протолиз оксалат-ионов, ведущий к образованию гидрооксалат-ионов, что усложнило бы расчет.

8. Для двухосновной кислоты с константами кислотности $pK_{a1}=5,75$ и $pK_{a2}=10,3$ при рН=6,8 в растворе будут преобладать кислые ионы HY^- , а также, в меньшей концентрации, свободные молекулы H_2Y в соотношении примерно 11:1. Это следует из выражения:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HY^-]}{[H_2Y]} \quad ; \quad \frac{[HY^-]}{[H_2Y]} = \frac{K_{a1}}{[H^+]} = \frac{10^{-5,75}}{10^{-6,8}} \approx 11 \text{ (1 балл)}$$

РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА I (автор Маринчук А.)

1. A1 может содержать: X, Y, Na, Z. Так как YZ не хранят в стеклянной посуде, скорее всего это HF. Другие сведения подтверждают это предположение.

Учитывая образование XF₃, на роль X могут пойти несколько элементов, но лучше всех подходит бор.

Молекулярные формулы веществ:

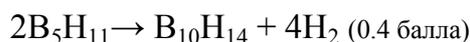
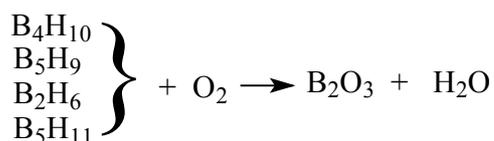
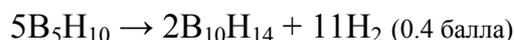
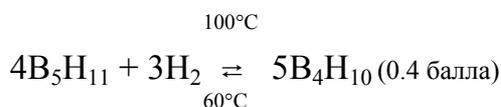
A1	A2	A3	A4	A5
B ₂ H ₆	B ₄ H ₁₀	B ₅ H ₁₁	B ₅ H ₉	B ₁₀ H ₁₄
X		Y		Z
B		F		H

Данные по веществам из таблицы:

Вещество	n_B/n_H	Простейшая формула	Молекулярная формула	Количество атомов X в молекуле
A1	0.334	BH ₃	B ₂ H ₆	2
A2	0.400	B ₂ H ₅	B ₄ H ₁₀	4
A3	0.455	B ₅ H ₁₁	B ₅ H ₁₁	5
A4	0.555	B ₅ H ₉	B ₅ H ₉	5
A5	0.712	B ₅ H ₇	B ₁₀ H ₁₄	10

(по 0.5 балла за каждое правильно указанное вещество, всего 4 балла)

2. Уравнения реакций:



(всего 5 баллов)

3. Потому что плавиковая кислота реагирует со стеклом:



(0.5 балла за объяснение и 0.5 балла за уравнение, всего 1 балл.

0.1 балла снимается, если стекло – SiO₂, или если образуется SiF₄).

4. Структура B_2H_6 показана на рис. 1. (всего 2 балла, 1,5 балла за структуру с равноценными связями В-Н-В, 0,5 балла за пространственное строение).

5. Структура BH_4^- показана на рис. 1. BH_4^- представляет собой тетраэдр с атомом В в центре и атомами Н в вершинах. Аналогичное строение имеют CH_4 и NH_4^+ . Их принципиальное различие – в зарядах.

(1 балл за структуру и по 1 баллу за каждый пример, всего 3 балла, по 0,5 балла за одинаковое пространственное и электронное строение).

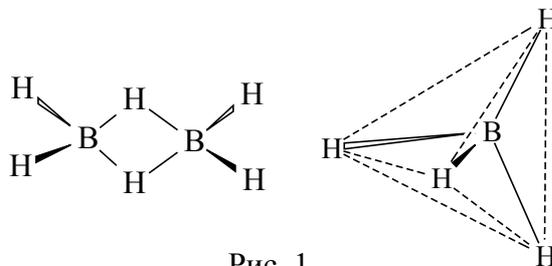


Рис. 1

ЗАДАЧА 2 (автор Розанцев Г.М.)

1. Так как элементный состав **Б**, **В** и **Д** одинаков; а $\nu_{XCl_n} = \nu_{YCl}$

$XCl_n + YCl \rightarrow A + mHCl$, где **А** – простейшая формула **Б**, **В** и **Д**.

$$\nu_{XCl_n} = \frac{12,41 - 0,21}{A_x + 35,5n} = \frac{12,20}{A_x + 35,5n}$$

$$\nu_{YCl} = \frac{12,52}{4(A_y + 35,5)} = \frac{3,13}{A_y + 35,5}$$

$$\nu_{HCl} = \frac{5,24}{22,4} = 0,234(\text{моль})$$

Тогда: $m\nu_{YCl} = \nu_{HCl}$ $\frac{3,13}{A_y + 35,5} = \frac{0,284}{m}$; (2,5 балла)

$$A_y = 13,38m - 35,5 \quad (0,5 \text{ балла}) \quad (m \geq 4);$$

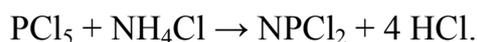
при $m = 4$ $A_y = 18$ г/моль. В составе **Х** или **У** должен быть водород (выделяется HCl). Если водород в **У**, то **У** – NH_4^+ (0,5 балла), хлорид – NH_4Cl , а **У'** – N.

Так как $4\nu_{XCl_n} = \nu_{HCl}$

$$\frac{12,20 \cdot 4}{A_x + 35,5n} = 0,234;$$

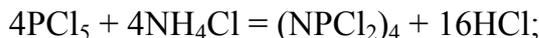
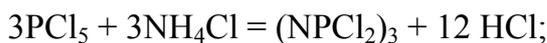
$$A_x = 208,5 - 35,5n. \quad (0,25 \text{ балла})$$

Подходят Ba^{2+} ($n = 2$) и P^{+5} ($n = 5$) (0,25 балла), но $BaCl_2$ не реагирует с NH_4Cl . Значит XCl_5 – PCl_5 (0,5 балла), а **А** – $NPCl_2$.

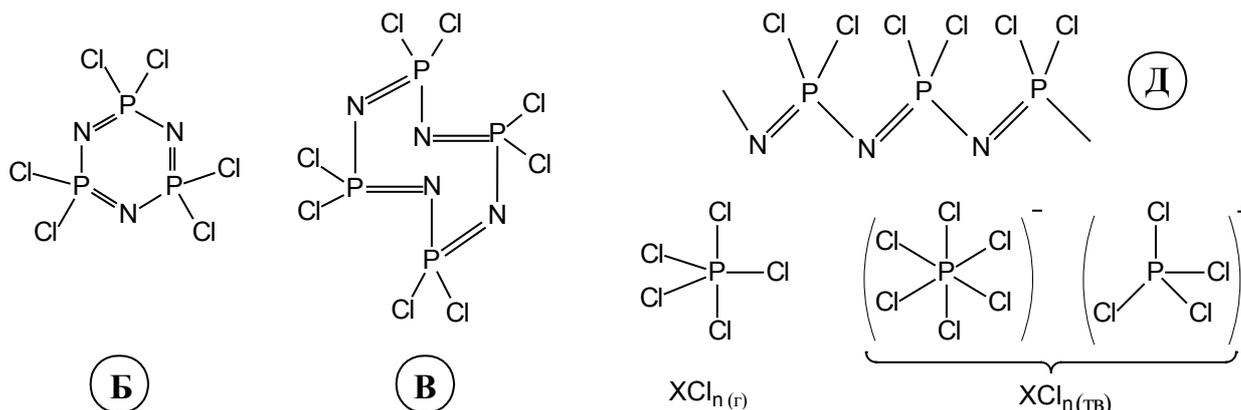


При $W_B = W_A$ и $\Delta t = \frac{K \cdot W \cdot 1000}{(100 - W)M}$; $\frac{\Delta t_B}{\Delta t_A} = \frac{M_B}{M_A} = \frac{1}{0,75} = \frac{4}{3}$. (1 балл)

Б – $(\text{NPCl}_2)_3$; **В** – $(\text{NPCl}_2)_4$; **Д** – $(\text{NPCl}_2)_a$; в **Г** – связь P–Cl как в **Б** и в PCl_5 (твердый). Скорее всего, полимерную цепь обрывают PCl_4^+ и PCl_6^- (ранее считали Cl^- и PCl_4^+). Поэтому **Г** – $\text{PCl}_6^- (\text{NPCl}_2)_b \text{PCl}_4^+$. (по 0,25 балла)



2.



(по 0,5 балла)

3. $(\text{NPCl}_2)_b \cdot 2\text{PCl}_5$ $M = 116 \cdot b + 417$ (0,25 балла) $10 \leq b \leq 17$ (0,25 балла)

4. **Б**: 120° , шестиугольник (0,5 балла)

В: $1,57\text{\AA}$; $1,98\text{\AA}$; не ароматичен (0,75 балла)

Д: $1,56\text{\AA}$; $1,98\text{\AA}$; линейный полимер (0,75 балла)

5. Прекращение выделения HCl в склянке с H_2SO_4 . (0,5 балла)

$$6. \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{кин}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ (0,5 балла)}$$

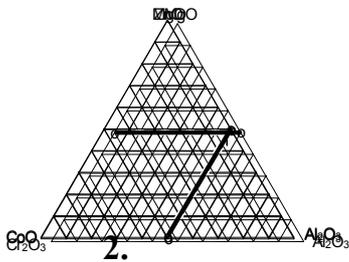
$$\Delta H_{\text{кин}}^0 = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 400 \cdot 529 \ln 10^5 / 1,7 \cdot 10^3}{529 - 400} = 55567 \text{ (Дж/моль)} \text{ (0,5 балла)}$$

$$\ln \frac{P_2}{1,7 \cdot 10^3} = \frac{55567}{8,314} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{413} \right);$$

$$P = 2,9 \cdot 10^3 \text{ (Па)} \text{ (0,5 балла)}$$

ЗАДАЧА 3 (автор Жиров А.И.)

1. Плотнейшая (трехслойная) упаковка для атомов кислорода соответствует гранцентрированной кубической решетке. Четыре атома X располагаются на вершинах и центрах граней куба, а еще четыре – внутри куба (на осях третьего порядка). Таким образом, $Z = 4 + 4 = 8$. (2 балла)



$ZnAl_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$MgAl_2O_4$
$CoAl_2O_4$	$CoAl_2O_4$	$MgCr_2O_4$
$(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$	$(Mg_{1-x}Co_x)Al_2O_4$	$Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

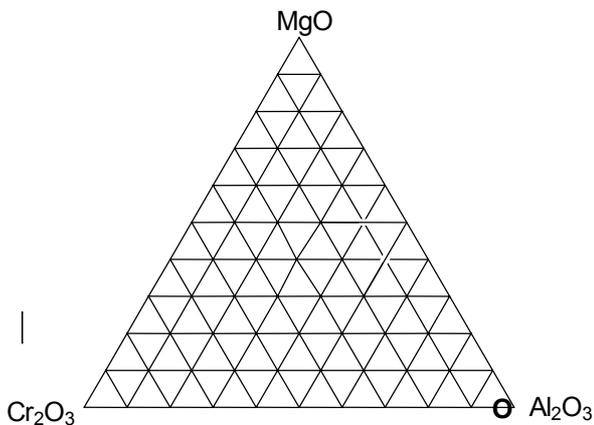
(2 балла)

3.

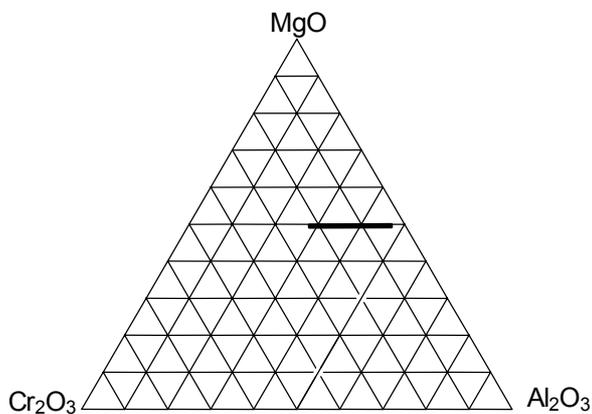
состав	вид шпинели	состав	вид шпинели
$ZnAl_2O_4$	нормальная	$MgAl_2O_4$	нормальная
$CoAl_2O_4$	нормальная	$(Mg_{1-x}Co_x)Al_2O_4$	нормальная
$(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$	нормальная	$MgCr_2O_4$	нормальная
$Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$	нормальная		

(2 балла)

4. Электронная конфигурация Cr(III) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$, три неспаренных электрона. (1 балл)



5.



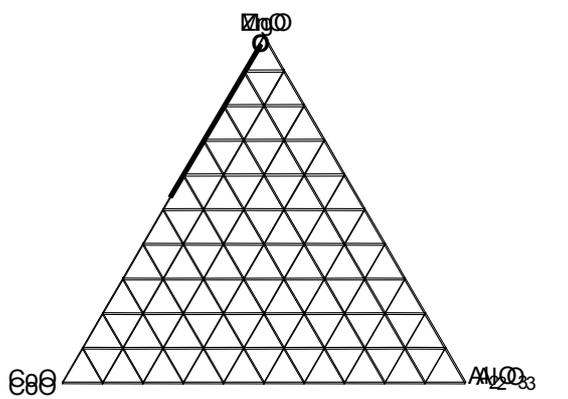
(1 балл)

6. Окружение Co(II) – тетраэдрическое (нормальная шпинель).

Электронная конфигурация Co(II) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$, число неспаренных электронов $10 - 7 = 3$

(2 балла)

7.



В кубической решетке типа NaCl координационный полиэдр кобальта – октаэдр. Окраска – красная (интенсивность окраски зависит от x).

(2 балла)

8.

а)

окраска	составы
белая	$ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$
синяя	$(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$
красная	$Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

(1.5 балла)

б)

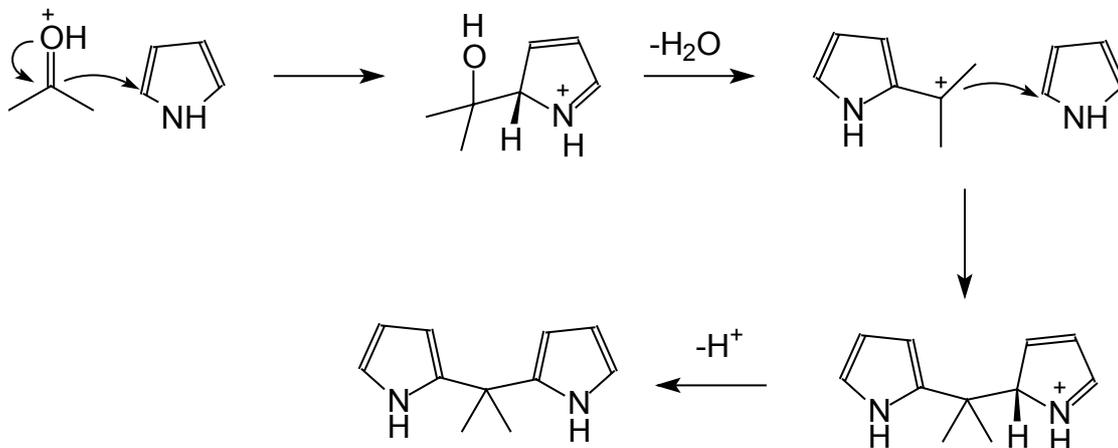
белая	MgO , Al_2O_3
синяя	$(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$
красная	$(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $(Mg_{1-x}Co_x)O$

(1.5 балла)

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

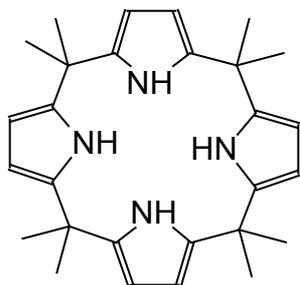
Задача I (автор Катаев Е.А.)

В присутствии трифторуксусной кислоты ацетон легко протонируется и вступает в реакцию электрофильного замещения с пирролом (очень напоминает образование фенолформальдегидных смол):

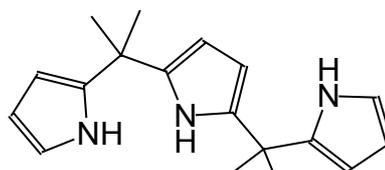


C

Таким образом, пирролы могут сшиваться по две (**C**), по три (**B**) и больше единиц. Тот факт, что в ПМР спектре **A** всего 3 типа сигналов говорит о том, что это высоко симметричная структура, скорее всего макроцикл, состоящий из пиррольных единиц, соединенных ацетоновыми мостиками.



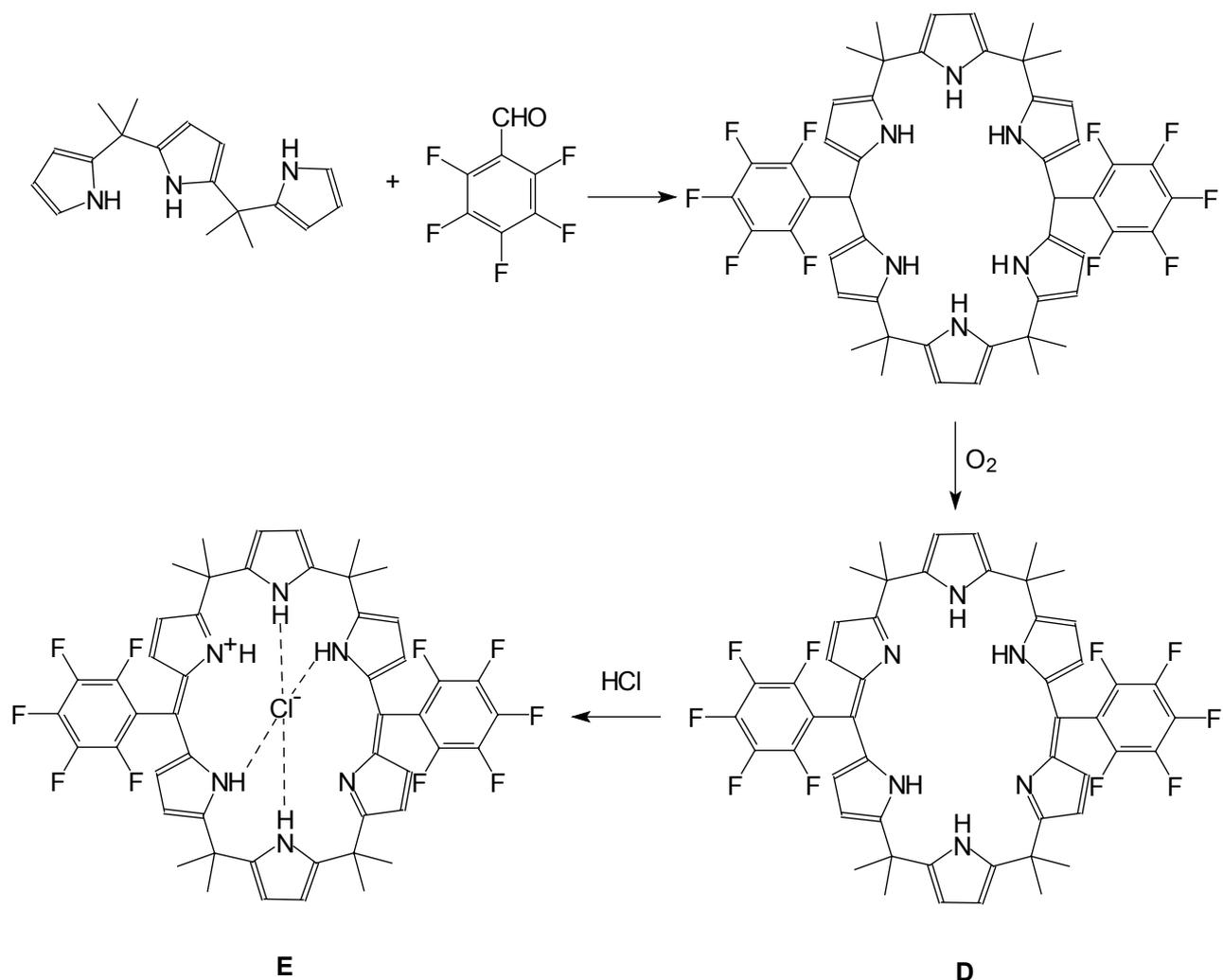
A



B

Такое интересное обстоятельство, что соединение **A** получается с очень большим выходом, обусловлено тем, что пирролы способны своим атомом водорода координировать различные анионы. Анион трифторуксусной кислоты служит “темплатой”, координирует вокруг себя 4 молекулы пиррола, таким образом получается макроцикл.

Понятно, что в реакции с пентафторбенальдегидом происходят те же самые процессы. В условии задачи видно, что в продукте **E** содержится атомы Cl, значит скорее всего это HCl, скоординированная с макроциклом **D**, полученного конденсацией двух молекул **C** и двух молекул пентафторбенальдегида, что подтверждается соотношением атомов Cl и N.



Задача 2 (авторы Асаченко А.Ф., Предеус А.В.)

Часть 1. В каких из нижеперечисленных растворителей можно проводить реакцию получения реактива Гриньяра?

- | | |
|---|--------------------------------|
| | 1. Дихлорометан |
| ✓ | 2. Диэтиловый эфир (0.5 балла) |
| | 3. Вода |
| | 4. Ацетон |

Все указанные растворители, кроме диэтилового эфира, будут достаточно быстро реагировать с любыми реактивами Гриньяра.

Для каких галогенов X в принципе возможно получение реактивов Гриньяра по уравнению (1)?

- | | |
|---|---------------------|
| ✓ | 1. F (0.125 балла) |
| ✓ | 2. Cl (0.125 балла) |
| ✓ | 3. Br (0.125 балла) |
| ✓ | |

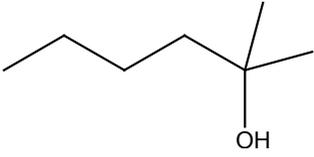
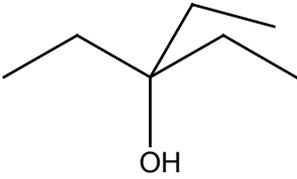
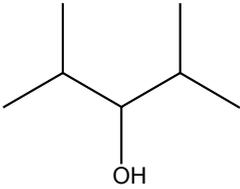
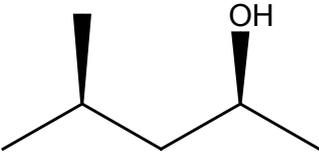
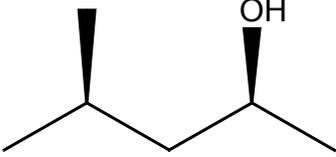
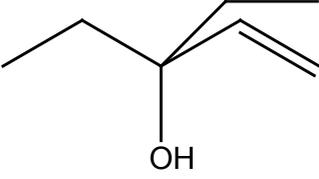
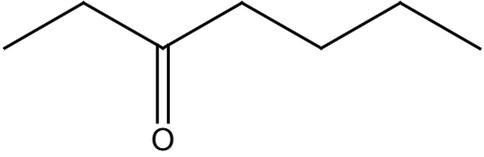
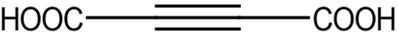
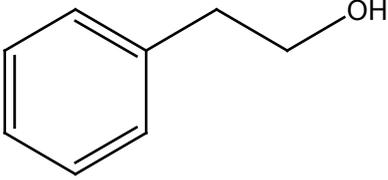
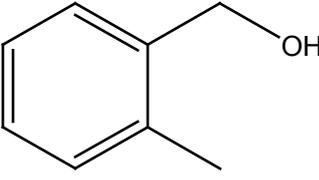
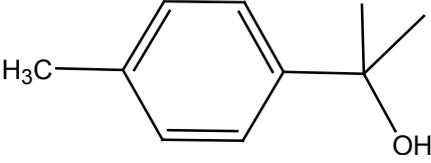
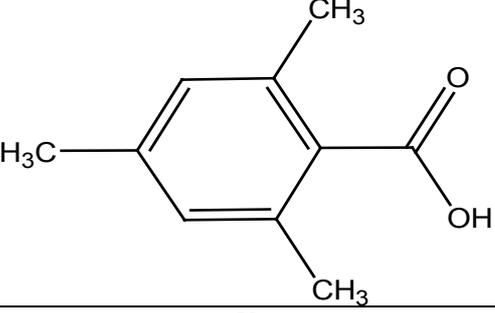
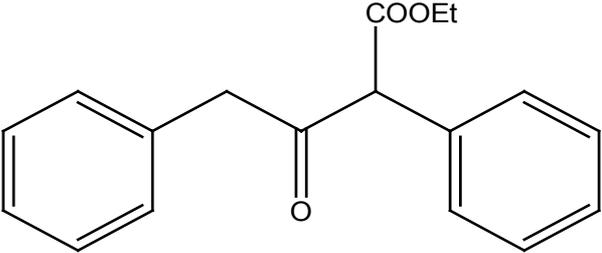
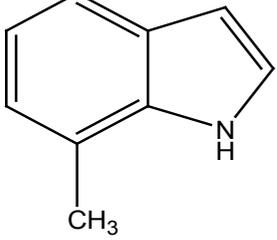
4. I (0.125 балла)

Большинство иодидов, бромидов и хлоридов дает реактивы Гриньяра в стандартных условиях. Фториды также могут быть введены в реакцию при условии использования активированного магния – например, полученного восстановлением хлорида магния металлическим калием в инертной атмосфере, либо при использовании коллоидного раствора (золя) магния в органическом растворителе.

Часть 2. В нижеприведенных пронумерованных полях нарисуйте структурные формулы **основного** органического продукта каждой реакции.

Ниже приведены пояснения к указанным реакциям с указанием роли реактива Гриньяра.

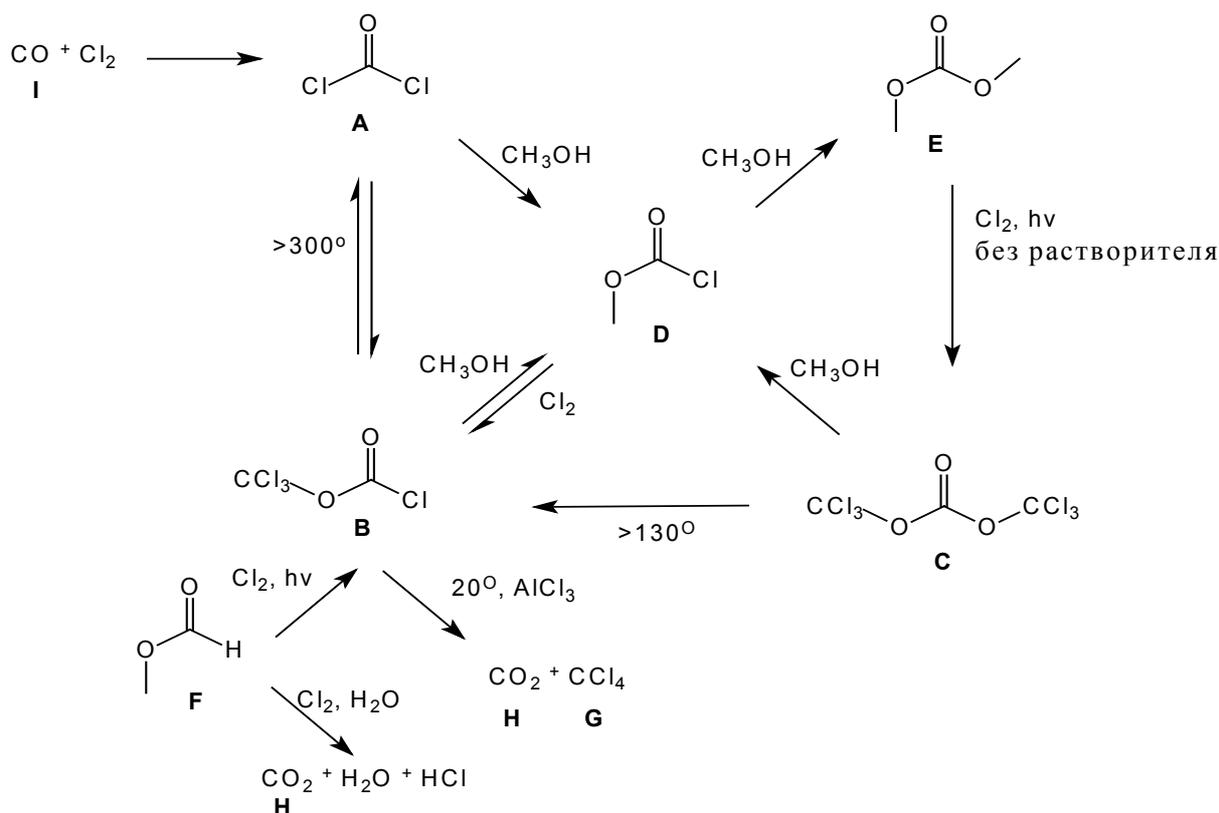
1. Наиболее классическая реакция для реактивов Гриньяра – присоединение по электрофильному углероду карбонильной группы. Продукт А – соотв. третичный спирт. В данном случае реактив Гриньяра выступает в роли *нуклеофила*.
2. Другая, не менее известная реакция магниорганических соединений – присоединение к сложным эфирам (в данном случае к эфиру угольной кислоты). Продукт В, изомерный А – триэтилкарбинол, или 3-этилпентанол-3.
3. Согласно условию, С изомерен А и В. В данном случае исходный кетон содержит столько же атомов углерода, как и А с В, и имеет степень ненасыщенности на единицу больше. Наиболее логично предположить, что С – вторичный спирт, продукт восстановления кетона. Основная причина такого течения реакции – стерическая затрудненность кетона и изопропилмагнийбромида (что мешает обычному присоединению). Здесь реактив Гриньяра выступает в роли *восстановителя*.
4. Указанный в условии спирт дает *диастереомерные* продукты присоединения D и E. Это связано с появлением в исходно хиральной молекуле еще одного хирального центра.
5. Присоединение к α, β - непредельным кетонам и альдегидам обычно протекает по двум конкурирующим путям – нормальное 1,2 – присоединение к карбонильной группе, и сопряженное 1,4 - присоединение.
6. Еще одно применение магниорганических соединений – получение карбоновых кислот. Нижеуказанный ацетиленовый реактив Гриньяра, носящий название реагента Июича, присоединяет сразу две молекулы CO_2 , образуя ацетилендикарбоновую кислоту.
7. Раскрытие окиси этилена нуклеофильным магниорганическим соединением приводит к образованию 2-фенилэтанола.
8. Электронная плотность в бензильном реактиве Гриньяра в значительной степени перераспределена между о- и п-положениями бензольного кольца, ввиду чего основным продуктом реакции, наряду с 2-фенилэтанолом, является о-метилбензиловый спирт J.
9. Еще один пример присоединения к сложным эфирам. Продукт – третичный бензиловый спирт К.
10. В этом случае присоединение у сложноэфирной группе сильно затруднено стерически, поэтому происходит нуклеофильная $\text{S}_{\text{N}}2$ – атака по вторичному атому бутильного радикала, связанному с кислородом. Роль уходящей группы играет здесь анион карбоновой кислоты. После подкисления регенерируется 2,4,6 – триметилбензойная кислота L. Альтернативный (также правильный) вариант ответа – н-бутилбензол, также содержащий 10 атомов углерода.
11. В этом случае протоны между сложноэфирной группой и бензольным кольцом являются крайне кислыми, ввиду чего реактив Гриньяра действует как основание – происходит конденсация Кляйзена (сложноэфирная конденсация).
12. Метильная группа и ароматический характер образующегося продукта практически не оставляют нам выбора – наверняка нитрогруппа подверглась нуклеофильной атаке с последующим восстановлением. Молекулярная формула продукта говорит о том, что произошла также циклизация, и продуктом N является 7-метилиндол.

<p style="text-align: center;">A</p> 	<p style="text-align: center;">B</p> 
<p style="text-align: center;">C</p> 	<p style="text-align: center;">D</p> 
<p style="text-align: center;">E</p> 	<p style="text-align: center;">F</p> 
<p style="text-align: center;">G</p> 	<p style="text-align: center;">H</p> 
<p style="text-align: center;">I</p> 	<p style="text-align: center;">J</p> 
<p style="text-align: center;">K</p> 	<p style="text-align: center;">L</p> 
<p style="text-align: center;">M</p> 	<p style="text-align: center;">N</p> 

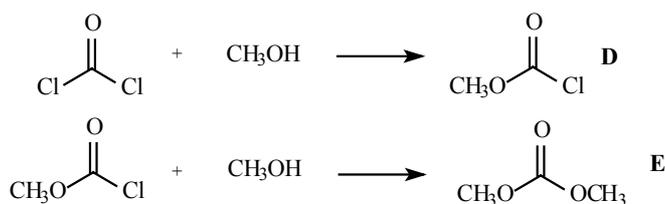
(по 1 баллу за каждую структуру)

Задача 3

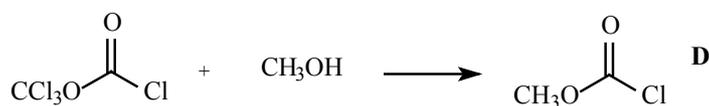
(автор Аббасов В.М., Аббасов М.М., Решетова М.Д., Ненайденко В.Г.)



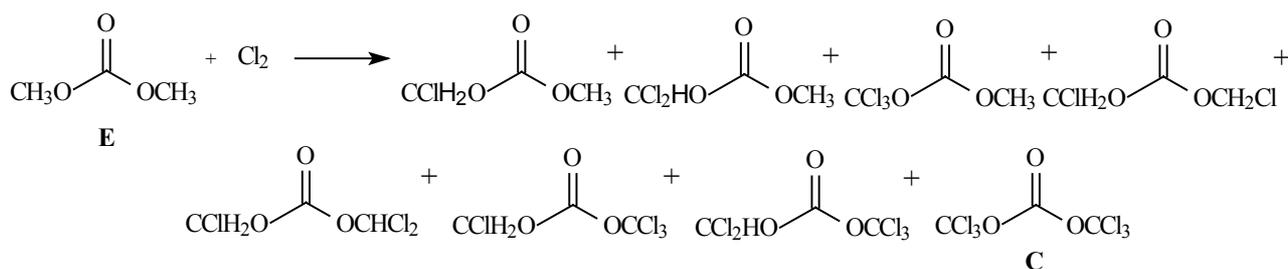
Соединение **B** образуется при хлорировании, поэтому можно предположить, что кроме углерода и кислорода оно может содержать хлор. Расчет содержания элементов показывает, что простейшая формула соединения COCl_2 . Такое соединение существует, это – фосген (дихлорангидрид угольной кислоты, дихлоркарбонат). Однако **B** не может быть фосгеном, поскольку при разложении он разлагается на более простое соединение **A**, которое реагирует аналогично соединению **B**. Тогда для **A** можно предложить формулу **фосгена**, а для **B** – **дифосгена** (COCl_2)₂, $\text{Cl}_3\text{CO-CO-Cl}$ (трихлорметил хлорформиаат). Фосген получают каталитическим хлорированием CO (**I**), а дифосген – фотохимическим хлорированием метилформиата CH_3OCHO (**F**). Соединение **A** реагирует с метанолом в две стадии (образование сначала соединения **D**, а затем – **E**), т.е. в фосгене последовательно замещаются оба атома хлора:



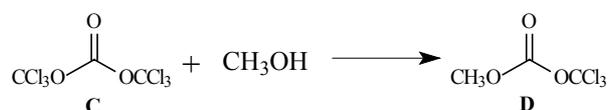
При реакции метанола с соединением **B** происходит образование метилового эфира хлоругольной кислоты **D**:



При хлорировании **D** происходит последовательное замещение атомов водорода в метильной группе на хлор с образованием **B**. Аналогично, хлорирование **E** также протекает с последовательным замещением всех атомов хлора в метильных группах:

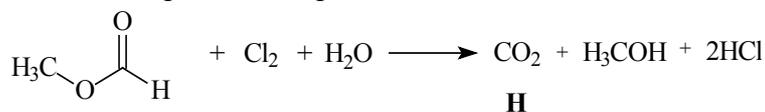


Соединение **C** – $\text{Cl}_3\text{CO}-\text{CO}-\text{OCCl}_3$ или $(\text{COCl}_2)_3$ – **трифосген**, бис-трихлорметилловый эфир угольной кислоты или бис-трихлорметилкарбонат. **C**, аналогично фосгену и дифосгену, является прекрасным хлорформилирующим агентом и замещает подвижный протон в реакции с метанолом на хлорформильную группу с образованием **D**.

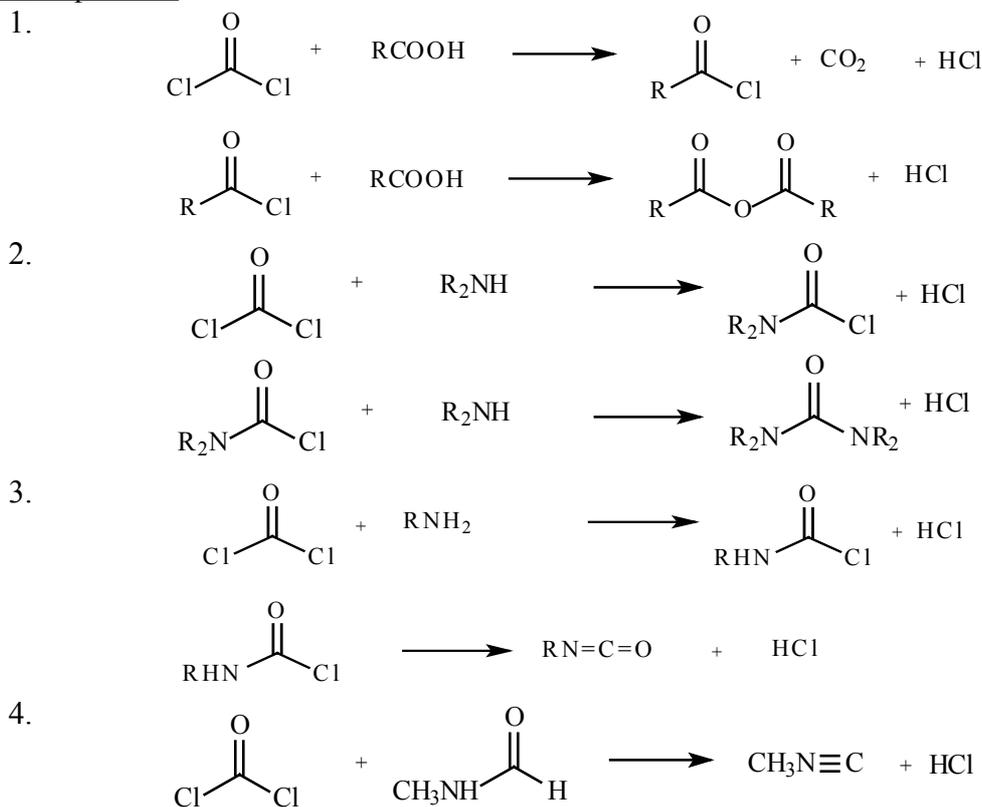


Дифосген **B**, как было обнаружено уже в 1887 году, в газообразном состоянии разлагается при 300°C с образованием двух молекул фосгена, а в жидком состоянии при комнатной температуре при добавлении хлоридов металлов (таких, как хлорид алюминия) разлагается с образованием CO_2 (**H**) и CCl_4 (**G**) (плотность паров смеси **H** и **G** равна 3,21) (*J.Amer.Chem.Soc.*, 1933, v.55, p.214).

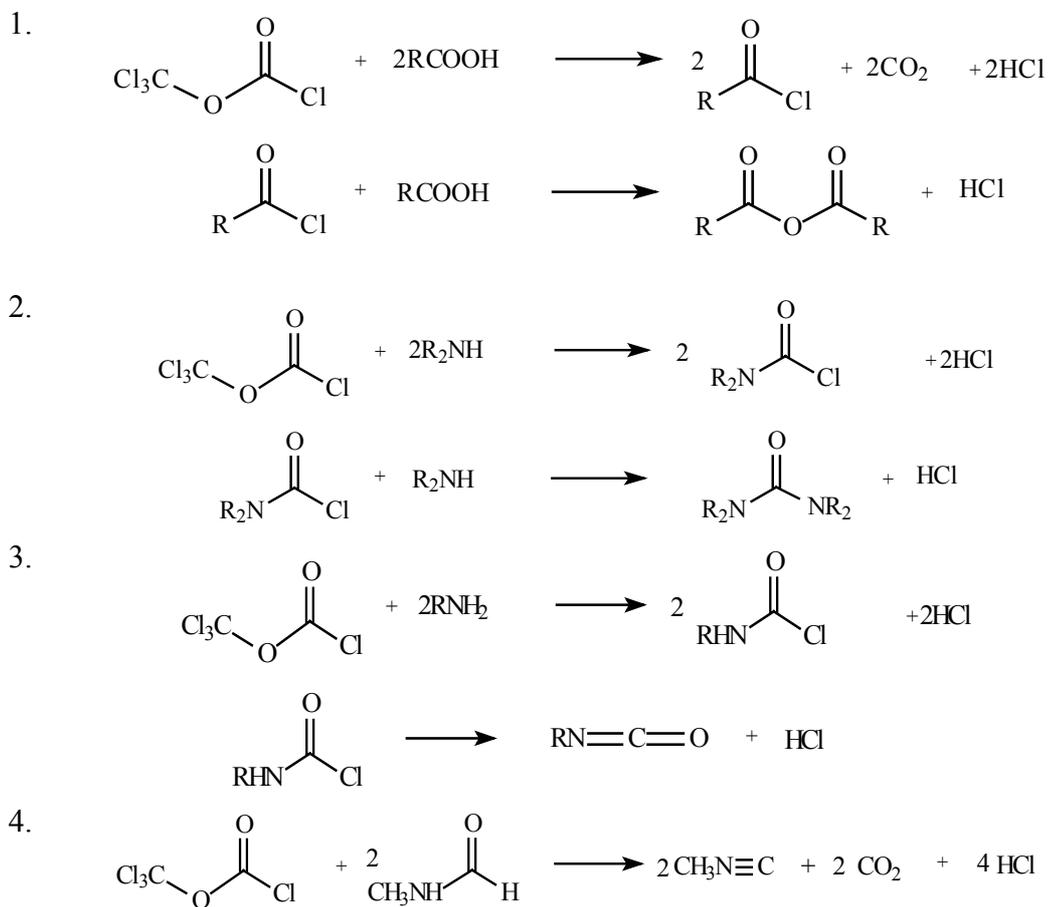
Метилформиат **F** под действием хлорной воды разлагается:



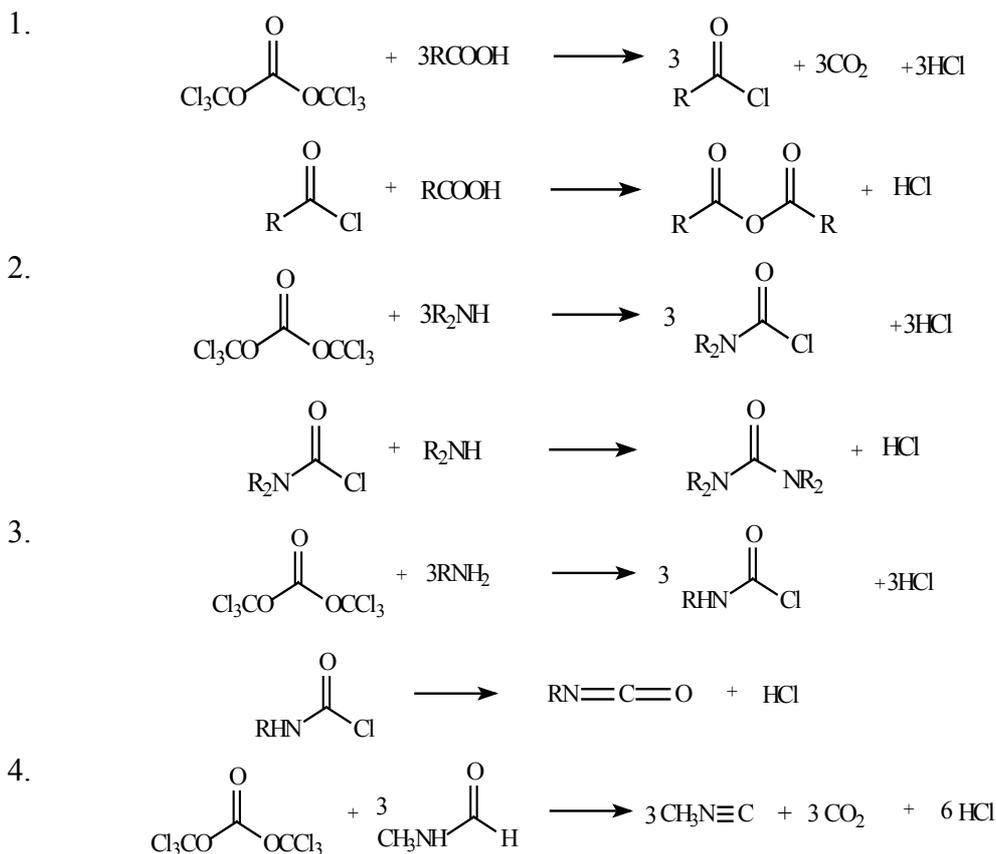
Реакции фосгена



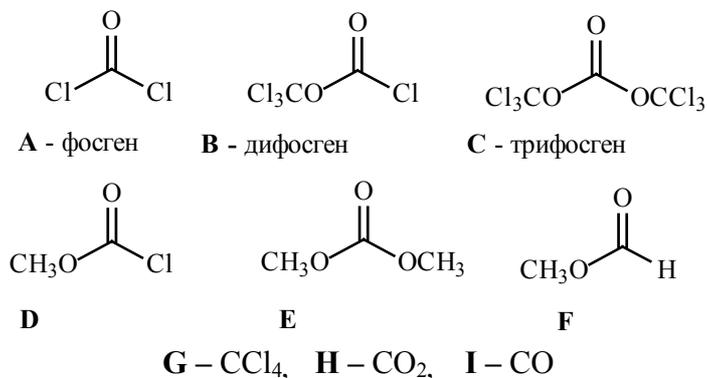
Реакции дифосгена:



Реакции трифосгена:



Ответы:



Структуры соединений **A, B, C**

0,5 * 3 = 1,5 балла

Названия соединений **A, B, C** (по три на каждое соединение)

0,3 * 9 = 2,7 балла

Структуры соединений **D-K**

0,4 * 5 = 2 балла

Названия соединений **A, B, C**

0,2 * 5 = 1 балл

8 структур, образующихся в качестве промежуточных продуктов при синтезе **C**

0,25 * 8 = 2 балла

4 уравнения реакций соединения **A**

0,65 * 4 = 2,6

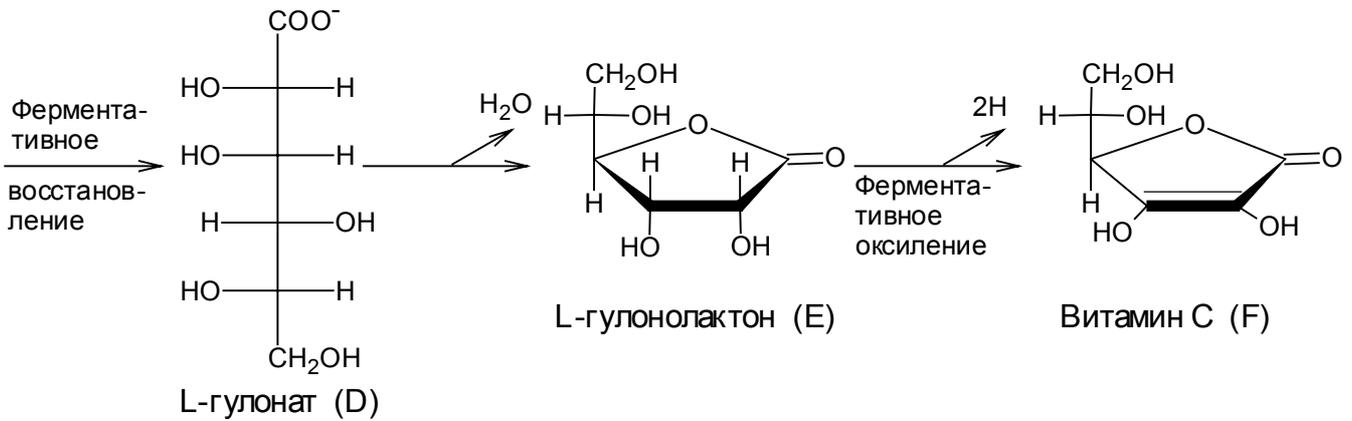
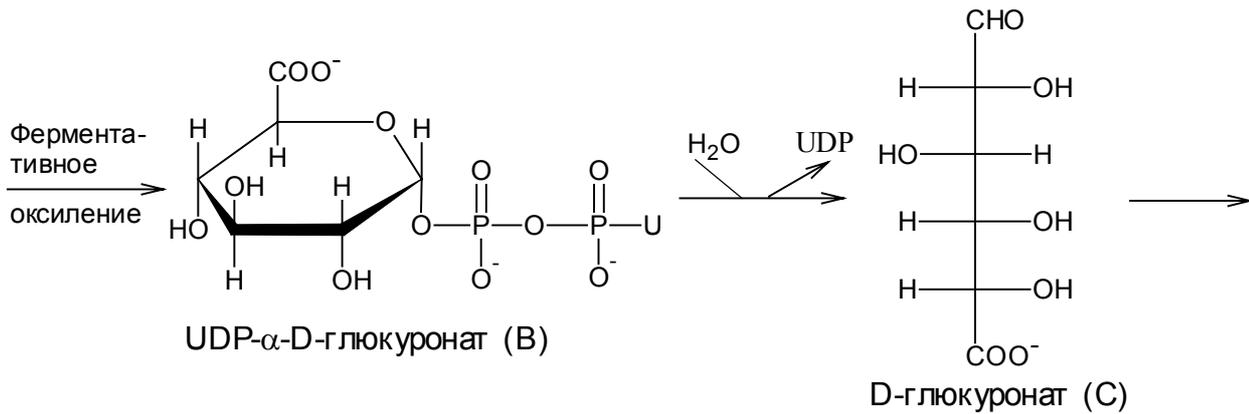
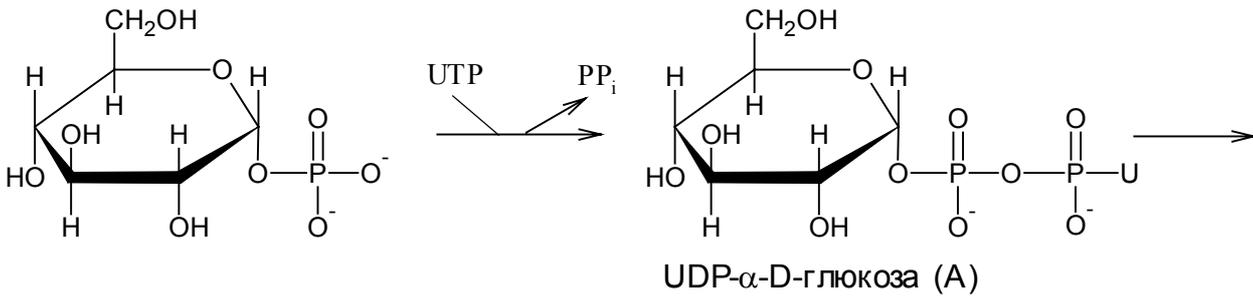
Уравнения реакций соединений **B, C** (по 4 на каждое соединение)

0,4 * 8 = 3,2

РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ

Задача I (авторы Головки Ю. и Гладилин А.К.)

1.



(5 баллов)

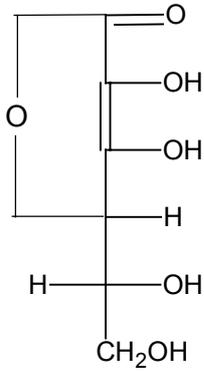
2.



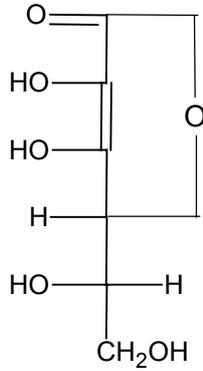
(1 балл)

3. В молекуле вещества F присутствует два асимметрических центра, следовательно всего существует 4 стереоизомера (1 балл).

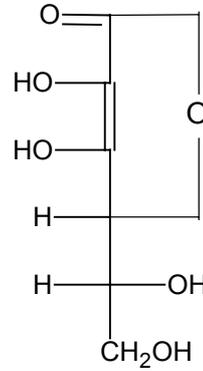
4.



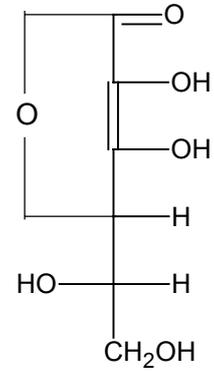
D-аскорбиновая кислота



L-аскорбиновая кислота



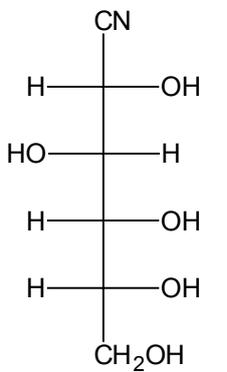
D-изоаскорбиновая кислота



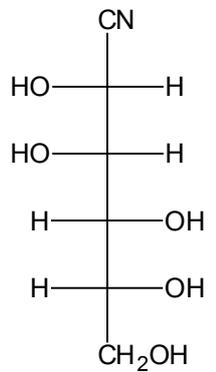
L-изоаскорбиновая кислота

(3 балла)

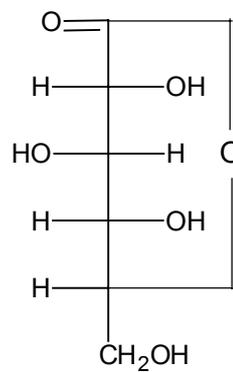
5.



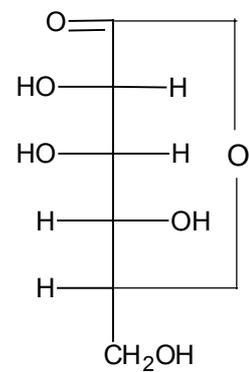
Циангидрин D-глюкозы (H)



Циангидрин D-маннозы (I)



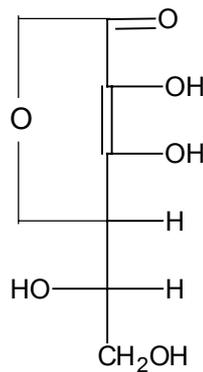
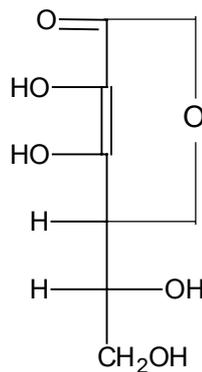
D-глюконолактон (K)



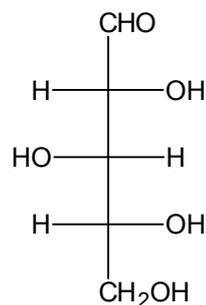
D-маннонолактон (J)

(2 балла)

6. (2 балла)



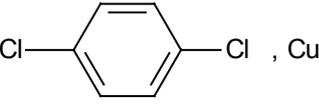
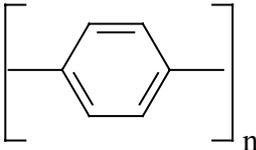
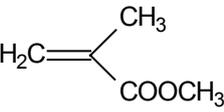
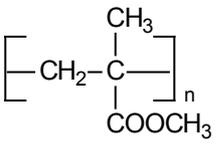
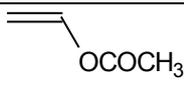
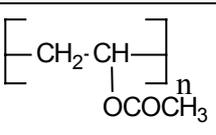
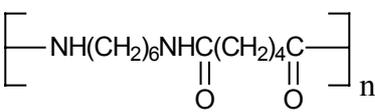
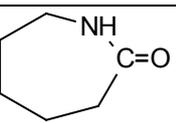
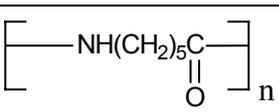
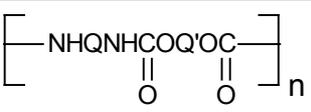
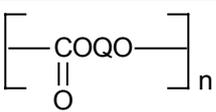
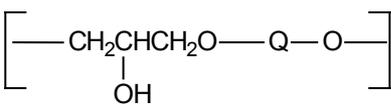
7. (1 балл)



D-ксилоза

Задача 2 (автор Язев О.В.)

1.

	Исходные вещества	Полимер	Название полимера	Тип процесса
1	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\left[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right]_n$	полиэтилен	1
2	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\left[\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—} \right]_n$	тефлон политетрафторэтилен	1
3	$\text{CH}_2=\text{O}$	$\left[\text{—CH}_2\text{—O—} \right]_n$	полиформальдегид полиоксиметилен	1
4	 , Cu		полифенилен	2
5			Полиметилметакрилат, ПМАК оргстекло	1
6			поливинилацетат ПВА	1
7	$\text{H}_2\text{N—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH}_2$, $\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_4\text{—COOH}$		Полиамид-6,6	2
8			полиамид-6	2
9	O=C=N—Q—N=C=O , HO—Q'—OH		Полиуретаны	2
10	HO—Q—OH , COCl_2		Поликарбонатные пластики	2
11	HO—Q—OH , 		Эпоксидные смолы	2

(1 – полимеризация, 2 - поликонденсация)

(6 баллов: по 0,2 балла за правильный ответ)

$$2. \quad K = \frac{C(Z) \cdot C(A)}{C(X) \cdot C(Y)} \quad (1 \text{ балл})$$

3. Нетрудно видеть, что в линейной поликонденсации цепь любого n -мера также имеет на концах две и только две функциональные группы. Тогда, если $n_0 = 2(C_0(X) + C_0(Y))$ – исходное количество молекул мономеров, то количество цепей n -меров в какой-либо момент времени равно $n = 2(C(X) + C(Y)) = (1-q)n_0$. Таким образом $P_n = n_0/n = 1/(1-q)$. (1 балл)

4. а) Из полученной формулы видно, что при $q \rightarrow 1$, $P_n \rightarrow \infty$. б) Однако это не совсем верно. Величина степени полимеризации ограничена сверху исходным количеством молекул мономеров. в) В принципе, при полном превращении функциональных групп в реакционной смеси будут содержаться только циклические n -меры. (3 балла: по баллу за пункт)

5.

$$C_0(A)/C_0(B) = r > 1,$$

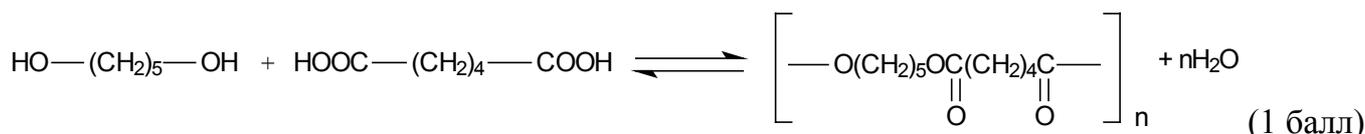
$$n_0 = 2(C_0(X) + C_0(Y)) = (1+r)C_0(Y),$$

$$n = (1-q)C_0(Y) + (r-1)C_0(Y) + (1-q)C_0(Y) = (1-2q+r)C_0(Y),$$

$$P_n = \frac{n_0}{n} = \frac{1+r}{1-2q+r}.$$

При $q = 1$, $P_n = \frac{1+r}{r-1}$. (1,5 балла: 1 балл + 0,5 балла)

6.



7. В общем случае константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{C(Z) \cdot C(A)}{C(X) \cdot C(Y)} = \frac{qC_0(Y) \cdot C(A)}{(1-q)C_0(Y) \cdot (r-q)C_0(Y)} = \frac{qC(A)}{(1-q)(r-q)C_0(Y)}.$$

Решив это уравнение относительно q , получаем:

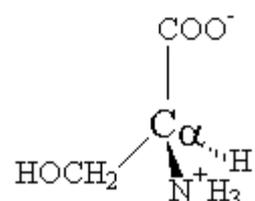
$$q = \frac{(1+r)KC_0(Y) + C(A) \pm \sqrt{(1-r)^2 K^2 C_0^2(Y) + 2(1+r)C(A)KC_0(Y) + C^2(A)}}{2KC_0(Y)}.$$

При подставлении $r = 1$, $C(A) = 0.02$ моль/л, $C(Y) = 2 \cdot 0.05 = 0.1$ моль/л получаем $q = 0.944$ и $q = 1.056$. Из этих ответов смысл имеет только первый.

$$P_n = \frac{1}{1-q} = 17.8. \quad (1,5 \text{ балла})$$

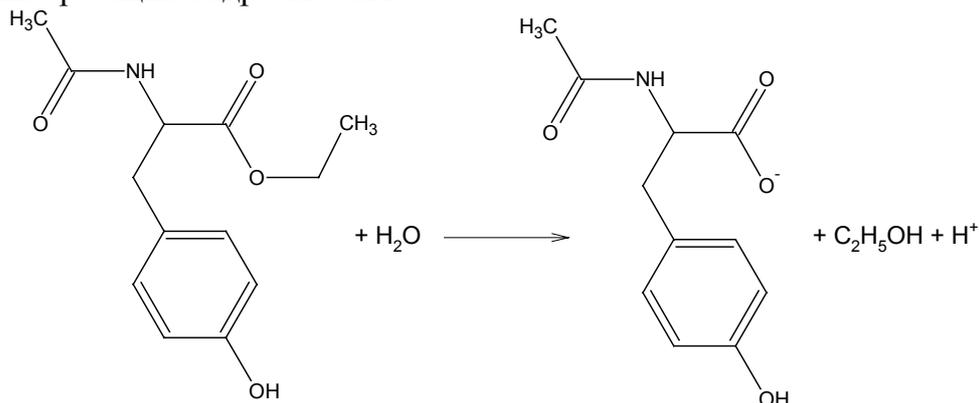
Задача 3 (автор Гладилин А.К.)

1. Поскольку в условии задачи требуется дорисовать структурную формулу аминокислоты из активного центра фермента, это L-изомер.

	<p>Тип конфигурационного изомера (отметьте правильный ответ крестиком)</p> <p><input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/></p> <p>R S</p>
---	---

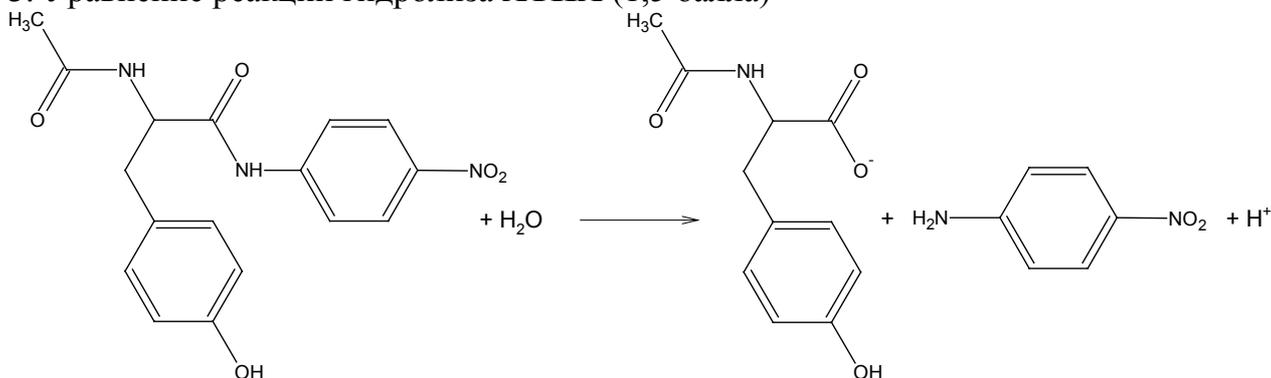
(1 балл)

2. Уравнение реакции гидролиза АТЭЭ



(1,5 балла)

3. Уравнение реакции гидролиза АТНА (1,5 балла)



4. Лимитирующая стадия определяет скорость всего процесса, то есть является самой медленной стадией. Соответственно, константа скорости для данной стадии значительно меньше констант скоростей других стадий.

- $k_2 \gg k_3$ $k_2 > k_3$ $k_2 = k_3$ $k_2 < k_3$ $k_2 \ll k_3$

(1 балл).

5. При гидролизе как АТНА, так и АТЭЭ образуется один и тот же ацилированный фермент, а именно, сложный эфир N-ацетил-L-тирозина и остатка серина активного центра фермента. Поскольку в реакции деацилирования вступает одно и то же соединение, константы скоростей деацилирования равны.

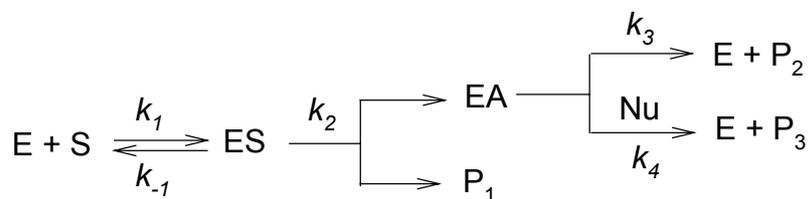
- $k_{3,ATNA} > k_{3,AT\gamma E}$ $k_{3,ATNA} = k_{3,AT\gamma E}$ $k_{3,ATNA} < k_{3,AT\gamma E}$

(2 балла).

6. Получить выражение $k_{кат}$ через k_2 и k_3 можно, осуществив полный вывод выражения для скорости ферментативной реакции в рамках трехстадийной кинетической схемы. Однако то же самое можно сделать на основании гораздо более простых качественных рассуждений. Действительно, пусть $k_2 \ll k_3$. В этом случае $k_{кат}$ равна k_2 (см. условие задачи и ответ на вопрос 4). Следовательно, после применения условия $k_2 \ll k_3$ и пренебрежения величиной k_2 константа k_3 сократилась, а k_2 изначально присутствовала в числителе дроби. Аналогичные рассуждения можно провести и для случая $k_3 \ll k_2$. Обобщая рассуждения для случаев $k_2 \ll k_3$ и $k_3 \ll k_2$, приходим

к симметричному выражению $k_{кат} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}$ (2 балла)

7. Дополнительный нуклеофил, конкурируя с водой на стадии деацилирования фермента, будет приводить к продукту P_3 (в случае изопропанола – к изопропиловому эфиру N-ацетил-L-тирозина). Поскольку количество изопропанола в системе невелико, вклад изопропанола будет выражаться как $k_4[Nu]$. (Обратите внимание: $k_3 = k_3'[H_2O]$).



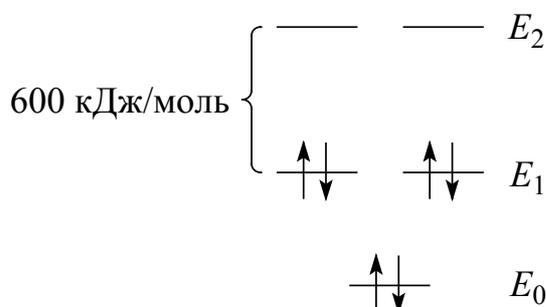
(2 балла)

8. Как следует из кинетической схемы (п. 7), при добавлении изопропанола появляется новый путь расщепления EA, и соответственно общая скорость расщепления EA возрастает. Однако условие стационарности означает, что концентрация EA постоянна, следовательно, возрастает и скорость его образования. Аналогичные рассуждения справедливы и для ES. В конечном счете добавление в систему изопропанола приводит к увеличению скорости расщепления S, то есть к ускорению ферментативной реакции. Концентрация нуклеофила входит в кинетическую схему, а, следовательно, и в выражение для скорости реакции. То есть, чем выше концентрация изопропанола, тем больше общая скорость расхода субстрата. Однако изопропанол – органический растворитель, который, начиная с некоторой концентрации, будет оказывать денатурирующее воздействие на фермент вплоть до полной его инактивации. Таким образом, при увеличении концентрации изопропанола общая скорость расхода субстрата будет проходить через максимум с последующим снижением до нуля. (2 балла)

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Еремин В.В.)

1. В молекуле бензола 6 π -электронов (1 балл).
2. В соответствии с моделью квантовой окружности, электронные уровни энергии молекулы бензола имеют вид:



Шесть электронов бензола занимают три низших уровня энергии. На каждом уровне, по принципу Паули, может находиться два электрона. Высший заполненный уровень в основном состоянии имеет квантовое число $n = 1$, неспаренных электронов в этом состоянии нет (3 балла).

3. Низший свободный уровень имеет квантовое число $n = 2$. Разница в энергии между этим уровнем и высшим заполненным равна (в расчете на 1 моль):

$$\Delta E = N_A (E_2 - E_1) = \frac{N_A \hbar^2}{2mr^2} (2^2 - 1^2) = 600 \text{ кДж/моль},$$

откуда

$$r = \sqrt{\frac{3N_A \hbar^2}{2m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (1.05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 600000}} = 1.35 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0.135 \text{ нм}.$$

Если правильный шестиугольник вписан в окружность, то его сторона равна радиусу этой окружности, т.е. длина связи С–С равна 0.135 нм (истинное значение 0.139 нм) (5 баллов).

4. Формула [14]аннулена – $C_{14}H_{14}$. Сопряженная система связей содержит 14 π -электронов. Молекула – ароматическая.

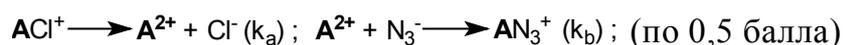
Радиус окружности: $r = 14 \times 0.135 / 2\pi = 0.301$ нм. 14 π -электронов занимают уровни с 0-го по 3-ий. Разница в энергии между высшим заполненным и низшим свободным уровнями:

$$\Delta E = N_A (E_4 - E_3) = \frac{N_A \hbar^2}{2mr^2} (4^2 - 3^2) = 281 \text{ кДж/моль}.$$

(6 баллов)

Задача 2 (авторы Швед Е.Н. и Розанцев Г.М.)

1. В водном растворе ионные пары не образуются (нет смещения полос поглощения в УФ-спектре). Первый порядок реакции указывает на S_N1 механизм:



$$k_b C_{A^{2+}} \cdot C_{N_3^-} = k_a C_{ACl^+}; \quad V = k_b \cdot C_{A^{2+}} \cdot C_{N_3^-} = k_a C_{ACl^+} \quad (1 \text{ балл}),$$

значит $k_{\text{э}} = k_a$ (0,5 балла).

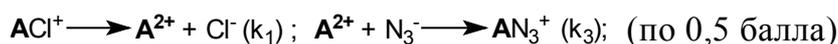
2. Из фрагмента в условии: $V = k_2 \cdot [ACl^+, N_3^-]$, где $[ACl^+, N_3^-]$ – равновесная концентрация ионной пары (есть смещение полос в УФ-спектре). Тогда

$$C_{ACl^+} = [ACl^+] + [ACl^+, N_3^-]; \quad \alpha_{ACl^+} = \frac{1}{1 + K[N_3^-]}; \quad \alpha_{ACl^+, N_3^-} = \frac{K[N_3^-]}{1 + K[N_3^-]};$$

$$V = \frac{k_2 \cdot K[N_3^-]}{1 + K[N_3^-]} \cdot C_{ACl^+}; \quad k_{\text{э}} = \frac{k_2 K[N_3^-]}{1 + K[N_3^-]} \quad (1,5 \text{ балла}) - \text{ не отвечает данным таблицы, так как}$$

при $[N_3^-] = 0$, $k_{\text{э}} = 0$ (реально $2 \cdot 10^{-3}$) (0,5 балла).

3. Дополнительный фрагмент не должен зависеть от $[N_3^-]$ или зависит, но $k_{\text{э}} \neq 0$ при $[N_3^-] = 0$. Это фрагмент, аналогичный механизму в водном растворе:



$$V = k_3 \cdot C_{A^{2+}} C_{N_3^-} = k_1 C_{ACl^+} = \frac{k_1}{1 + K[N_3^-]} \cdot C_{ACl^+}; \quad k_{\text{э}}^{\circ} = \frac{k_1}{1 + K[N_3^-]} - \text{зависит от } [N_3^-], \text{ но не}$$

превращается в ноль при $[N_3^-] = 0$.

$$V_{\text{общее}} = \frac{k_1 + k_2 \cdot K[N_3^-]}{1 + K[N_3^-]} \cdot C_{ACl^+}; \quad (2 \text{ балла})$$

$$k_{\text{э}} = \frac{k_1 + k_2 \cdot K[N_3^-]}{1 + K[N_3^-]} \quad (0,5 \text{ балла}) \quad (1)$$

4. При $[N_3^-] = 0$ $k_{\text{э}} = k_1 = 10^{-3}$. (0,5 балла)

$$\text{Из (1)} \quad \frac{k_{\text{э}} - k_1}{[N_3^-]} = k_2 K - k_{\text{э}} K$$

составив систему уравнений для $k_{\text{э}} - [N_3^-]$ и $k_{\text{э}}' - [N_3^-]'$, получим

$$K = \frac{(k_{\text{э}} - k_1)[N_3^-]' - (k_{\text{э}}' - k_1)[N_3^-]}{(k_{\text{э}}' - k_{\text{э}}) \cdot [N_3^-] \cdot [N_3^-]'} \quad (1,5 \text{ балла}) \quad (2)$$

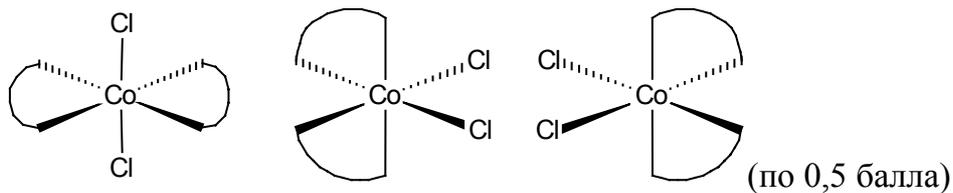
Среднее значение K , вычисленное по (2) и данным таблицы $K_{\text{ср}} = 187$ (0,5 балла).

$$\text{Из (1)} \quad k_2 = \frac{k_{\text{э}} - k_1 + k_{\text{э}} K[N_3^-]}{K \cdot [N_3^-]}; \quad (1 \text{ балл})$$

$$k_{2(\text{ср})} = 6,44 \cdot 10^{-3}. \quad (0,5 \text{ балла})$$

5. Чтобы понизить возможность образования других ионных пар типа: ACl^+ , CH_3O^- (0,5 балла).

6.



7. Цис-изомер легко образует ионную пару, благодаря наличию заметного дипольного момента. (0,5 балла)

8. В случае транс-изомера механизм реакции как в водном растворе $V = k_c \cdot C_{\text{ACl}^+}$. (0,5 балла)

Задача 3 (автор Смурный Е.)

1.

Соединение	W	p
изобутан	9	0
н-пентан	20	2
2-метилбутан	18	2
2,2-диметилпропан	16	0

(4 балла – по 0.25 за каждую правильную цифру).

2. В n -алкане существует $N - 3$ трёхсвязевых цепочек, каждая из которых начинается с n -ого атома углерода ($n \in \overline{1, N - 3}$). Т.о., $p_0 = N - 3$ (1 балл).

Для этана $W = 1$, для пропана – 4. Пусть $W(n) = a \cdot n^3 + b \cdot n^2 + c \cdot n + d$.

Получаем систему линейных уравнений, из которой

$b = d = 0, a = -c = 1/6$. Т.о. $W(n) = (n^3 - n) \cdot 1/6$ (2 балла).

3. Как следует из анализа ответа на вопрос 1, изомер с большим p более полярен – кипит выше (ответ b), с большим W – имеет больший объём (менее компактен). Ответ d (1 балл).

4. Т.к. при больших N $V_{vdw} \sim N$, а $N \sim W^{1/3}$, то $V_{vdw} \sim W^{1/3}$, т.е. $k = 1/3$.

Для $N = 20$ $W = 1330$, то $A = 300/1330^{1/3} \approx 300/11 \approx 27.3$ мл/моль (3 балла).

5. $a = 102.5, b = 5.1; t_{кип}(C_4H_{10}) = -12.0$ °C (2 балла).

6. 3 балла.