Задание 1. Аналитическая кинетика *(Жаксылык Шакир)*

(1) В схеме присутствуют две достаточно медленные стадии (с константами скорости k_1 и k_2 соответственно), и схему можно заменить эквивалентной с двумя последовательными реакциями (что и сделано в следующем пункте). Это означает, что лимитирующая стадия является самой медленной. При понижении pH амин в значительной степени протонирован, и первая реакция соответственно замедляется. Одновременно равновесие K2 смещено в сторону интермедиата TH^+, что обеспечивает высокую скорость протекания второй стадии. Аналогичные рассуждения можно провести в случае высокого pH. При низком pH лимитирует присоединение амина. При высоком pH лимитирует отщепление воды (по 2 балла за верное указание лимитирующей стадии).

(2) Выведем зависимость k_3 и k_4 от кислотности среды:

$$k_3 = k_1[\mathsf{RNH_2}] = k_1\frac{K_a}{K_a + [\mathsf{H}^+]}C(\mathsf{RNH_2})(2\text{ балла})$$

$$k_4 = k_2\frac{[\mathsf{TH}^+]}{[\mathsf{T}] + [\mathsf{TH}^+]} = k_2\frac{K_2[\mathsf{H}^+]}{1 + K_2[\mathsf{H}^+]}(2\text{ балла})$$

Условие $k_2 = k_4$ приводит к квадратному уравнению:

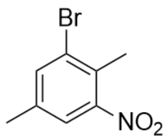
$$K_2[\mathsf{H}^+]^2 + K_aK_2(1 - \frac{k_1}{k_2}C(\mathsf{RNH_2}))[\mathsf{H}^+] - \frac{k_1}{k_2}K_aC(\mathsf{RNH_2}) = 0$$

откуда получаем $[\mathsf{H_{max}}^+] = 8.7 \cdot 10^{-5}M, pH_{max} = 4.1$ (4 балла)

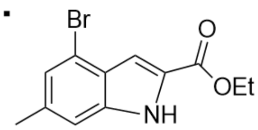
Задание 2. Вернион *(Кабдулхадыр Абылай)*

За А и Б по 0.75 баллов. За C-H и Vernion по 1.5 балла.

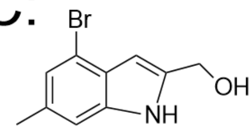
A:



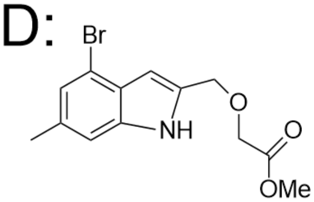
B:



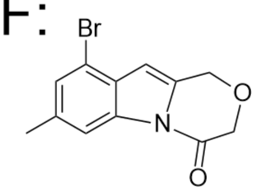
C:



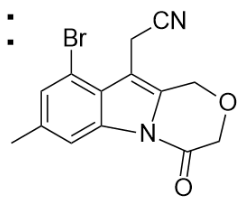
D:



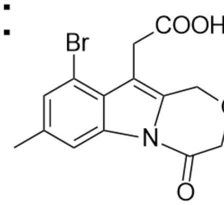
F:



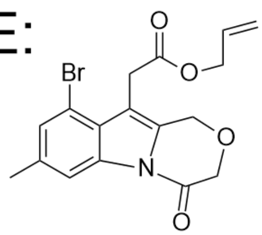
G:



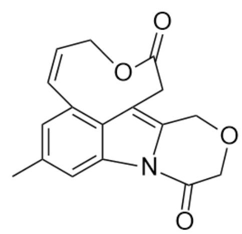
H:



E:



Vernion:



Задание 3. Алкадиены шашкуют *(Полетаев Данил)*

1. (6 баллов)
$k(T2)/k(T1) = 310^4$ (2 балла за отношение констант)
$k(T2) = exp[78000/(8.314305)]$
$k(T1) = exp[Eact2/8.314305)]$
Еакт2=51858 Дж
(2 балла за логарифмирование выражения и 2 балла за правильный ответ)

2.(6 баллов)
$r(T2) = r(T1) + 65$
$r(T2) = r(T1)2^{(}323 - 303)/10$
$r(T2) = 86.6$ моль/с (3 балла)
$r(T1) = 21.6$ моль/с (3 балла)

Задание 4. Плакать охота *(Мугалим Алиби и Бакытбекова Енлик)*

(1)

$$\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y = \ln\left(\frac{1}{y-5}\right)\left(\left(2x^2+3\right)^2\right)' = \ln\left(\frac{1}{y-5}\right)\cdot 2\left(2x^2+3\right)\cdot\left(2x^2+3\right)' =$$

$$= \ln\left(\frac{1}{y-5}\right)\cdot 2\left(2x^2+3\right)\cdot 4x = 8x\left(2x^2+3\right)\ln\left(\frac{1}{y-5}\right)$$

$$\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x = \left(2x^2+3\right)^2\left(\ln\left(\frac{1}{y-5}\right)\right)' = \left(2x^2+3\right)^2(y-5)\left(\frac{1}{y-5}\right)' = \left(2x^2+3\right)^2(y-5)\left((y-5)^{-1}\right)'$$

$$= \left(2x^2+3\right)^2(y-5)\cdot-\frac{1}{(y-5)^2} = -\frac{\left(2x^2+3\right)^2}{y-5}$$

(2)

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x\right)_y = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\left(2x^2+3\right)^2}{y-5}\right)\right)_y = -\frac{1}{y-5}\left(\left(2x^2+3\right)^2\right)' = -\frac{8x\left(2x^2+3\right)}{y-5}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial y}8x\left(2x^2+3\right)\ln\left(\frac{1}{y-5}\right)\right)_x = 8x\left(2x^2+3\right)\left(\ln\left(\frac{1}{y-5}\right)\right)' = -\frac{8x\left(2x^2+3\right)}{y-5}$$

(3)

$$f(x,y,z) = \left(\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial x}\right)_{y,z}dx + \left(\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial y}\right)_{x,z}dy + \left(\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial z}\right)_{x,y}dz$$

$$df(x,y) = \left(5x^2\right)'dx + \left(\sqrt{6y^2}\right)'dy = 10x\,dx + \sqrt{6}\,dy$$

$$df(x,y,z) = (2x)'dx + \left(3y^2\right)'dy + \left(4z^3\right)'dz = 2\,dx + 6y\,dy + 12z^2\,dz$$

(4)

$$dU = dq + dw = TdS - pdV$$

(5) По полученному выражению понимаем, что $U-$ функция S и V:

$$dU = \left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial V}\right)_S dV$$

(6) Понимаем, что $T = \left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial S}\right)_V$ и $p = -\left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial V}\right)_S$. Подставляем это в выражение 2-го пункта, и получаем первое соотношение Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

(7)

$$\begin{aligned} dH = TdS + Vdp \quad &\Longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ dF = -pdV - SdT \quad &\Longrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ dG = Vdp - SdT \quad &\Longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

(8) Возьмем соотношение Максвелла из энергии Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

При T=const,

$$\frac{nR}{V} = \frac{dS}{dV} \Longrightarrow dS = nR\frac{dV}{V} \Longrightarrow \int dS = nR\int\frac{dV}{V} \Longrightarrow S = nR\ln V + C$$

Каждый пункт весит по 1.5 балла.