

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА I (автор Беклемишев М.К.)

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

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

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

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:

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

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 Р 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 у 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, c	k	$\log k$	$T_{кип}, ^\circ C$
н-С ₄ H ₁₀	4	32.5	0.625	-0.204	---
н-С ₅ H ₁₂	5	45	1.25	0.097	---
н-С 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 $\text{H-C}_9\text{H}_{18}$.

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

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

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

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:

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

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

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

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

3.

- а) при $pH < pK_{a1} - 1 = 2,14$ (допустим ответ при $pH < pK_{a1} - 2 = 1,14$) (0.5 балла)
 б) при $pH > pK_{a3} + 1 = 7,38$ (допустим ответ при $pH > pK_{a3} + 2 = 8,38$) (0.5 балла)
 в) при $pH = pK_{a3} = 6,38$, т.к. $K_{a3} = [X^{3-}][H^+]/[HX^{2-}] = 1 \cdot [H^+]$ (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 $pH = 6,8$ 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 $[K^+]/C_0$:

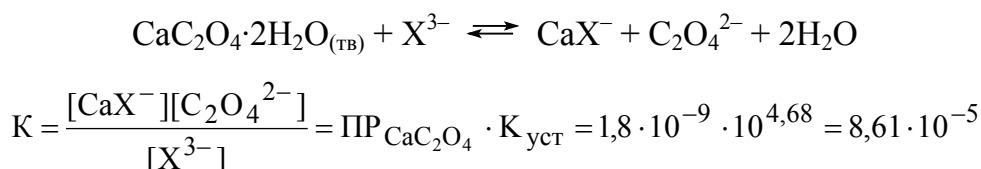
$$\frac{[K^+]}{C_0} = \frac{9,68[HX^{2-}]}{3,56[HX^{2-}]} = 2,72 = 3C_{\text{соли}}/(C_{\text{кислоты}} + C_{\text{соли}}).$$

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 pH. 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 $pH=6,8$ 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 $pH=6,8$ 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:

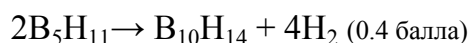
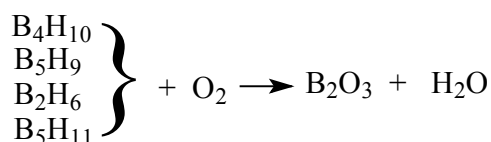
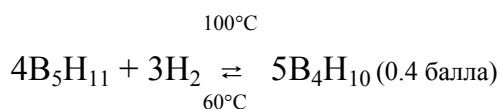
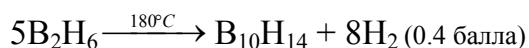
A1	A2	A3	A4	A5
B ₂ H ₆	B ₄ H ₁₀	B ₅ H ₁₁	B ₅ H ₉	B ₁₀ H ₁₄
X		Y		Z
B		F		H

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).

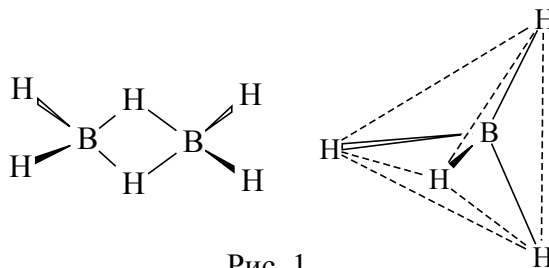


Рис. 1

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)

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

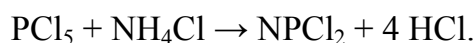
при $m = 4$ $A_y = 18$ г/моль. В составе **Х** или **У** должен быть водород (выделяется HCl). Если водород в **У**, то **У** – NH_4^+ (0,5 балла), хлорид – NH_4Cl , а **У'** – **N**.

Так как $4\nu_{XCl_n} = \nu_{HCl}$

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

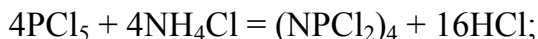
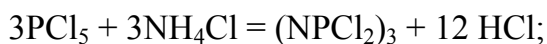
$$A_x = 208,5 - 35,5n. \quad (0,25 \text{ балла})$$

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** – $NPCl_2$.

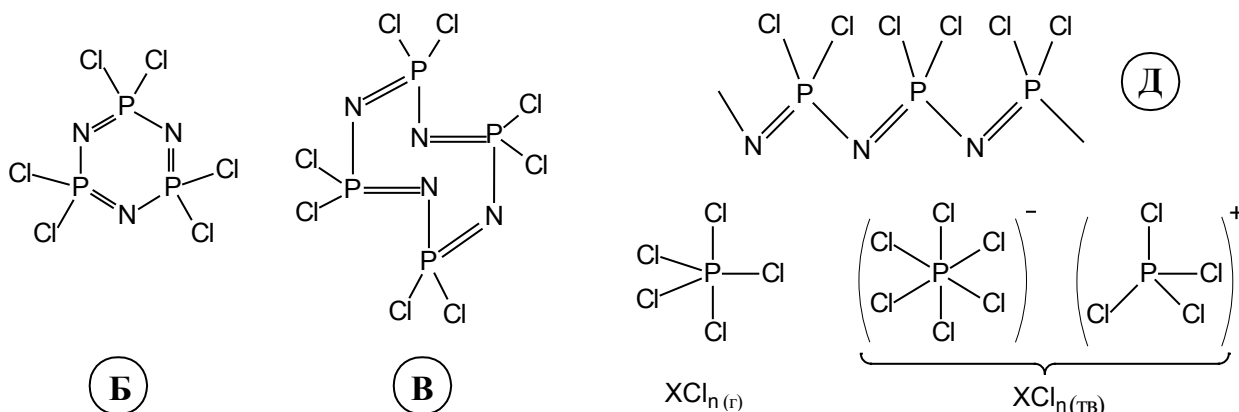


При $W_B = W_A$ и $\Delta t = \frac{K \cdot W \cdot 1000}{(100 - W)M}$; $\frac{\Delta t_B}{\Delta t_A} = \frac{M_B}{M_A} = \frac{1}{0,75} = \frac{4}{3}$. (1 балл)

Б – $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)_3$; **В** – $(\text{N}(\text{PCl}_2)_4)_4$; **Д** – $(\text{N}(\text{PCl}_2)_a)_a$; в **Г** – связь $\text{P}-\text{Cl}$ 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** – $\text{PCl}_6^- (\text{N}(\text{PCl}_2)_b \text{PCl}_4^+)$. (по 0,25 балла)



2.



(по 0,5 балла)

3. $(\text{N}(\text{PCl}_2)_b)_b \cdot 2\text{PCl}_5$ $M = 116 \cdot b + 417$ (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. $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{кин}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ (0,5 балла)

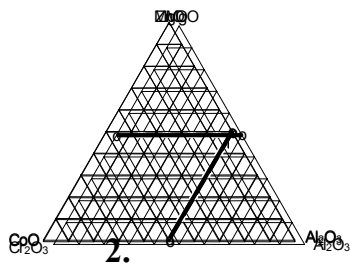
$$\Delta H_{\text{кин}}^0 = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 400 \cdot 529 \ln 10^5 / 1,7 \cdot 10^3}{529 - 400} = 55567 (\text{Дж} / \text{моль}) \text{ (0,5 балла)}$$

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

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

ЗАДАЧА 3 (автор Жиров А.И.)

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



2.

ZnAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
CoAl ₂ O ₄	CoAl ₂ O ₄	MgCr ₂ O ₄
(Zn _{1-x} Co _x)Al ₂ O ₄	(Mg _{1-x} Co _x)Al ₂ O ₄	Mg(Al _{1-x} Cr _x) ₂ O ₄

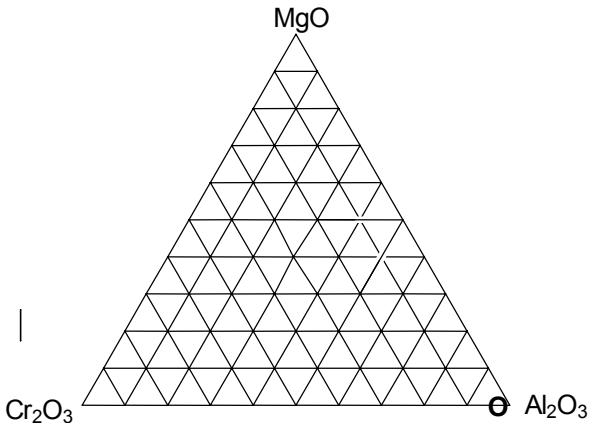
(2 балла)

3.

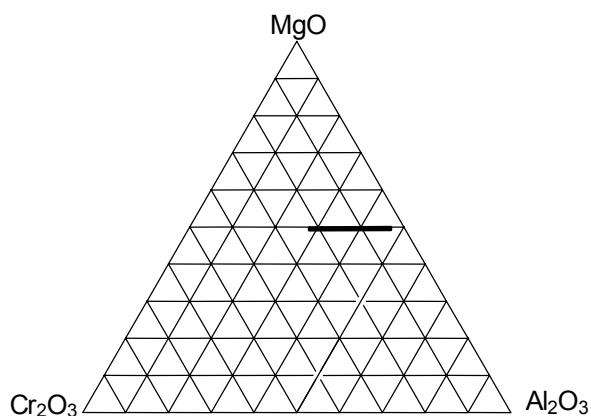
состав	вид шпинели	состав	вид шпинели
ZnAl ₂ O ₄	нормальная	MgAl ₂ O ₄	нормальная
CoAl ₂ O ₄	нормальная	(Mg _{1-x} Co _x)Al ₂ O ₄	нормальная
(Zn _{1-x} Co _x)Al ₂ O ₄	нормальная	MgCr ₂ O ₄	нормальная
Mg(Al _{1-x} Cr _x) ₂ O ₄	нормальная		

(2 балла)

4. Электронная конфигурация Cr(III) – 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d³, три неспаренных электрона. (1 балл)



5.



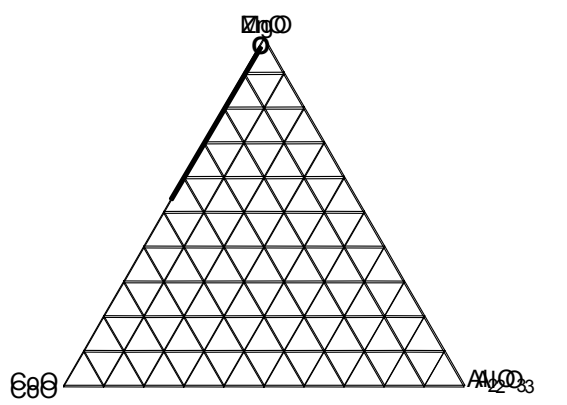
(1 балл)

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)

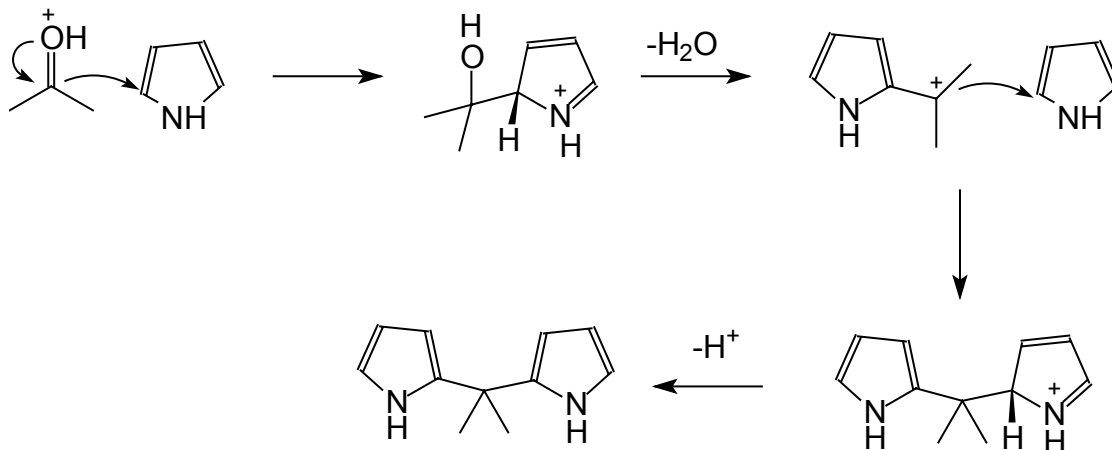
белая	MgO , Al_2O_3
синяя	$(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$
красная	$(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $(Mg_{1-x}Co_x)O$

(1.5 балла)

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

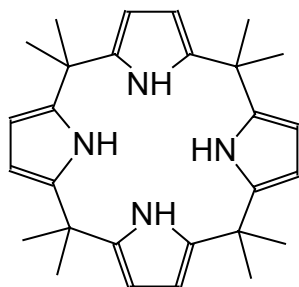
Задача I (автор Катаев Е.А.)

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

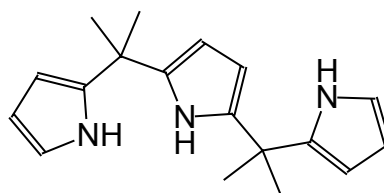


C

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.



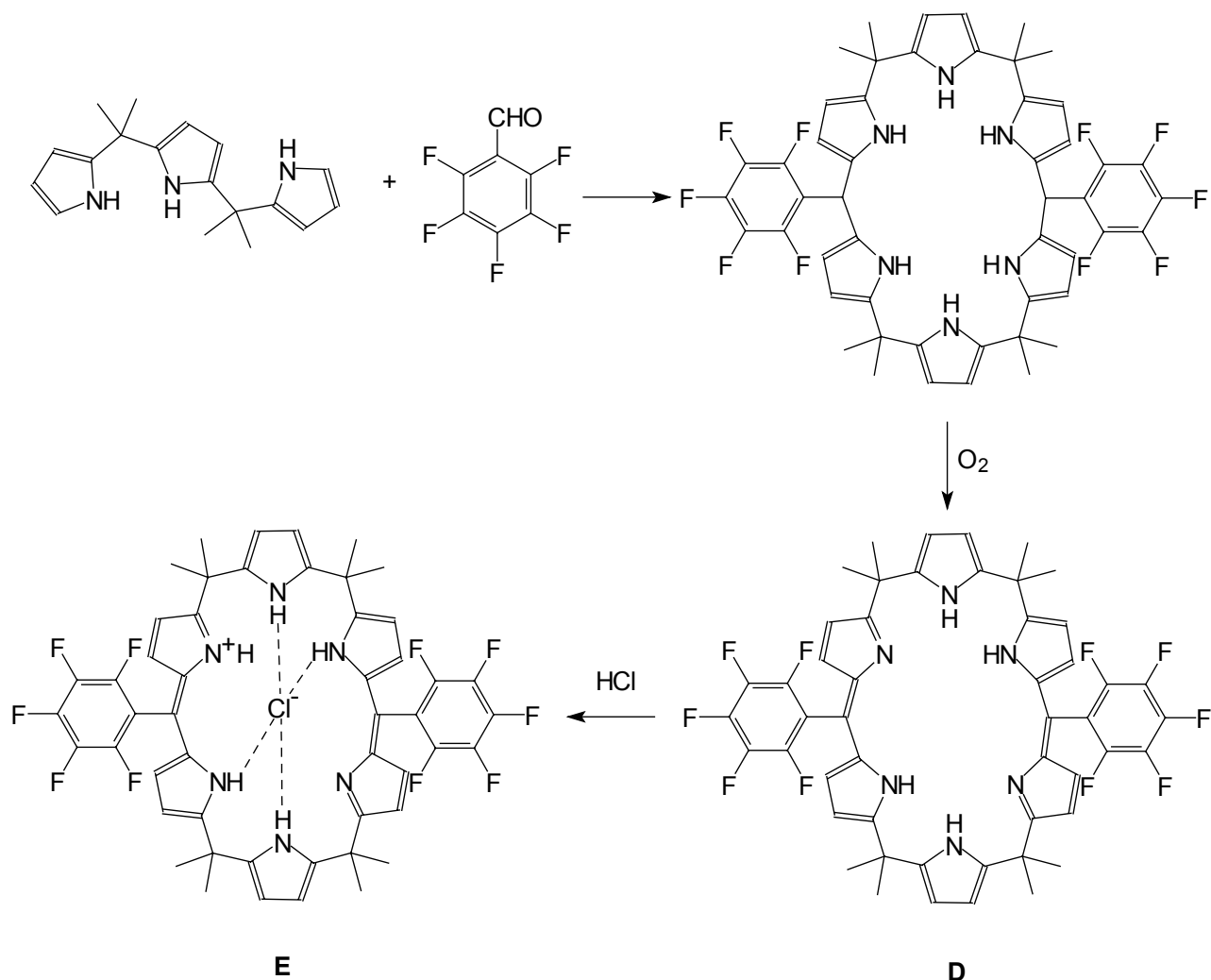
A



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)
✓				

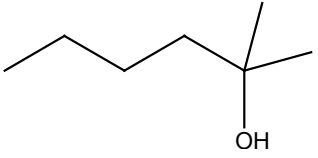
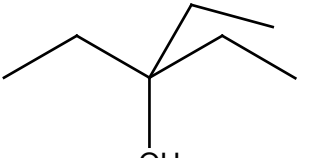
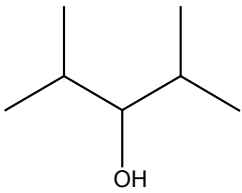
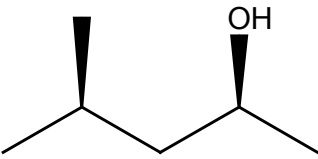
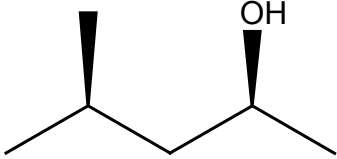
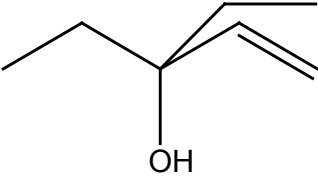
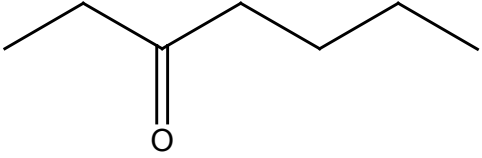
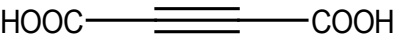
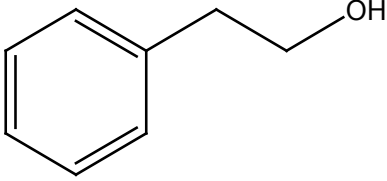
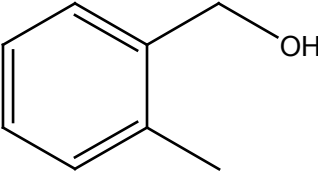
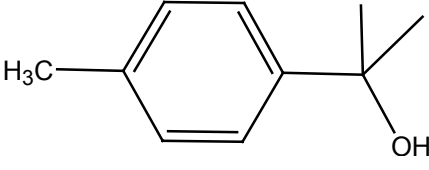
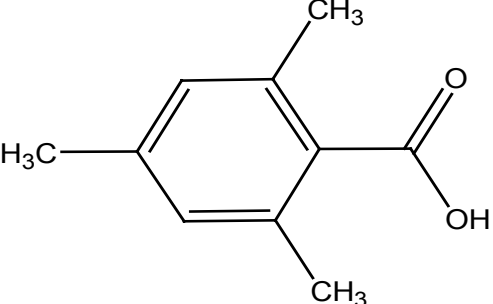
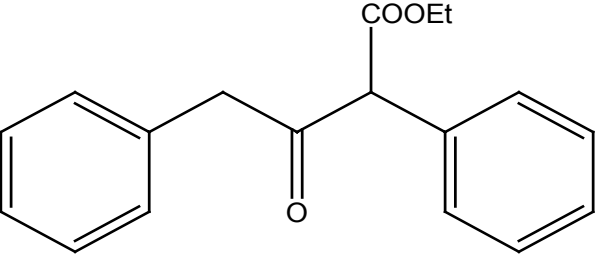
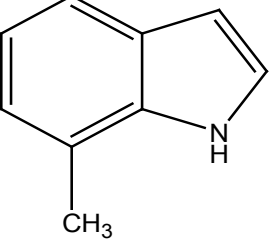
4. I (0.125 балла)

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.

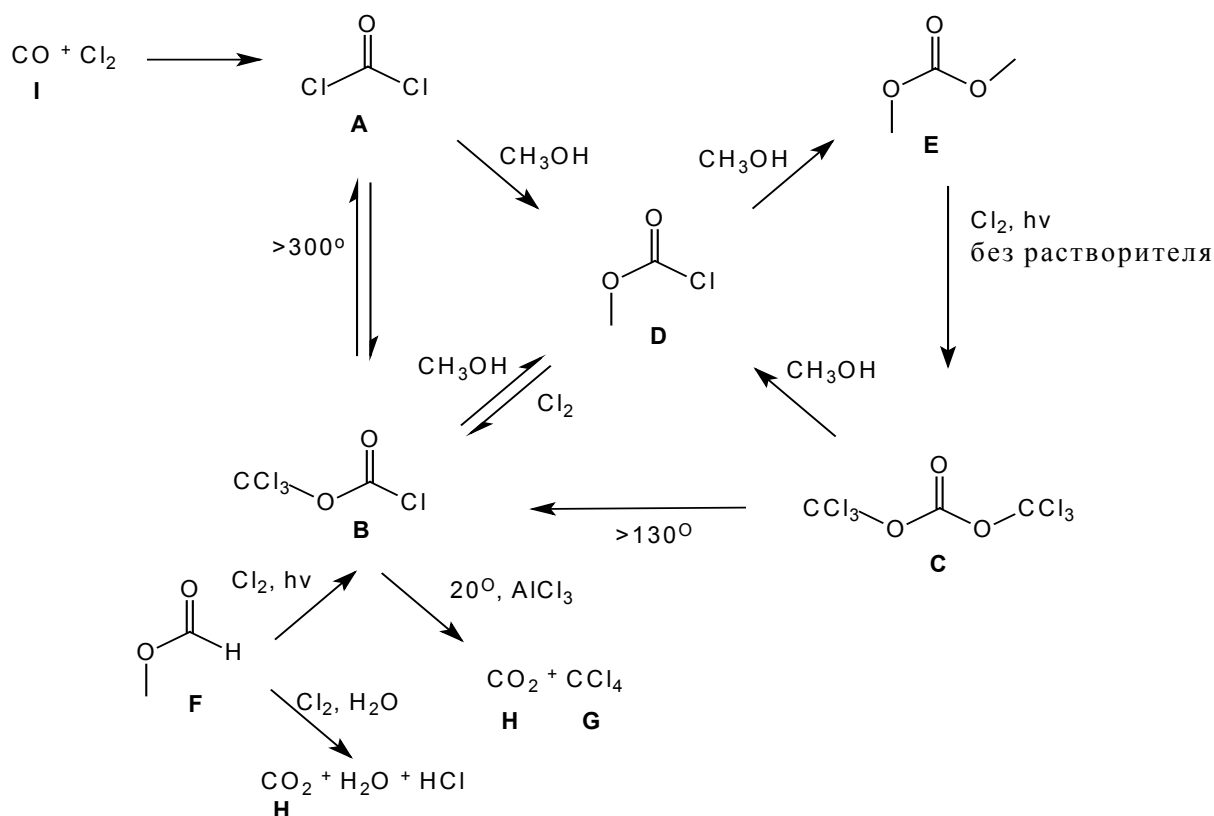
1. Наиболее классическая реакция для реактивов Гриньяра – присоединение по электрофильному углероду карбонильной группы. Продукт А – соотв. третичный спирт. В данном случае реактив Гриньяра выступает в роли *нуклеофила*.
2. Другая, не менее известная реакция магнийорганических соединений – присоединение 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 магнийорганических 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 магнийорганическим 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 K.
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.

A 	B 
C 	D 
E 	F 
G 	H 
I 	J 
K 	L 
M 	N 

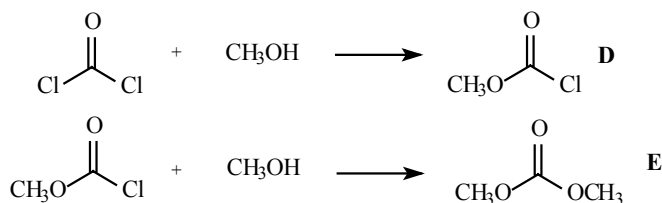
(по 1 баллу за каждую структуру)

Задача 3

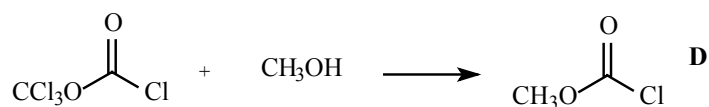
(автор Аббасов В.М., Аббасов М.М., Решетова М.Д., Ненайденко В.Г.)



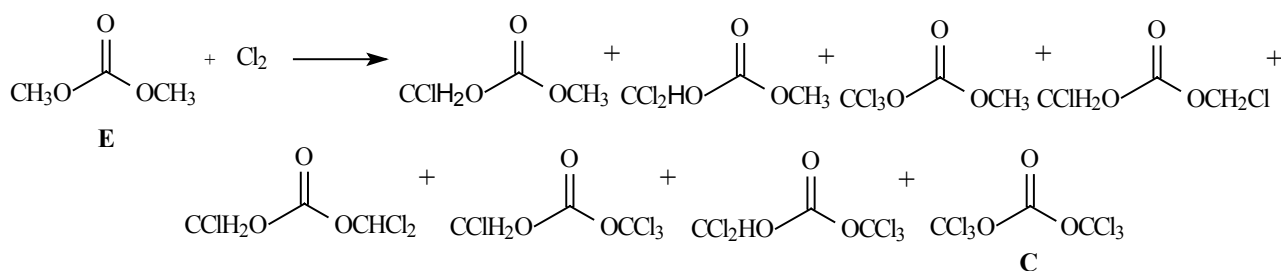
Соединение **B** образуется при хлорировании, поэтому можно предположить, что кроме углерода и кислорода оно может содержать хлор. Расчет содержания элементов показывает, что простейшая формула соединения COCl_2 . Такое соединение существует, это – фосген (дихлорангидрид угольной кислоты, дихлоркарбонат). 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 хлорформиата). 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:



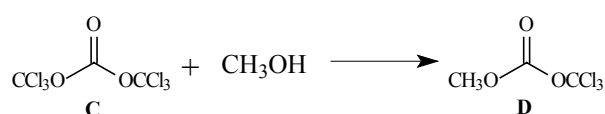
При реакции метанола с соединением **B** происходит образование метилового эфира хлоругольной кислоты **D**:



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:

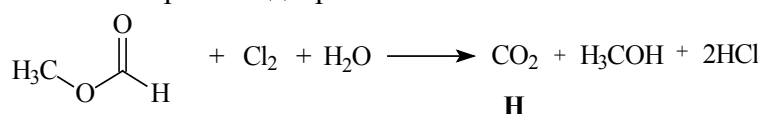


Соединение **C** – $\text{Cl}_3\text{CO}-\text{CO}-\text{OCCl}_3$ или $(\text{COCl}_2)_3$ – **трифосген**, бис-трихлорметилловый эфир угольной кислоты или бис-трихлорметилкарбонат. **C**, аналогично фосгену и дифосгену, является прекрасным хлорформилирующим агентом и замещает подвижный протон в реакции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

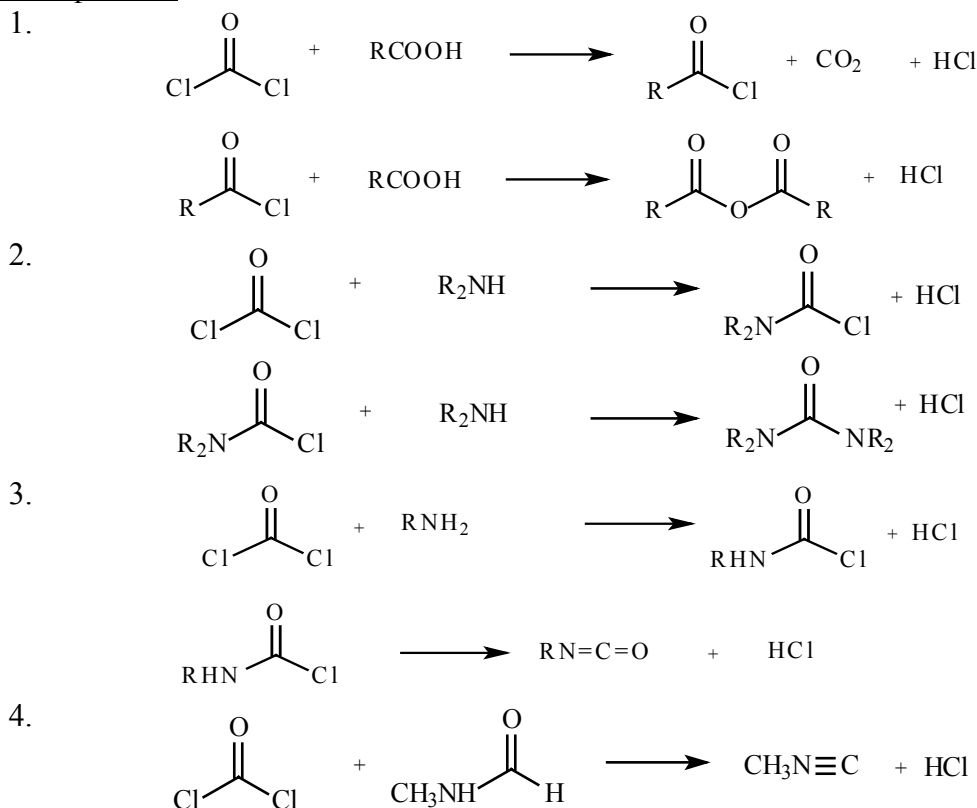


Дифосген **B**, как было обнаружено уже в 1887 году, в газообразном состоянии разлагается при 300°C с образованием двух молекул фосгена, а в жидком состоянии при комнатной температуре при добавлении хлоридов металлов (таких, как хлорид алюминия) разлагается с образованием CO_2 (**H**) и CCl_4 (**G**)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

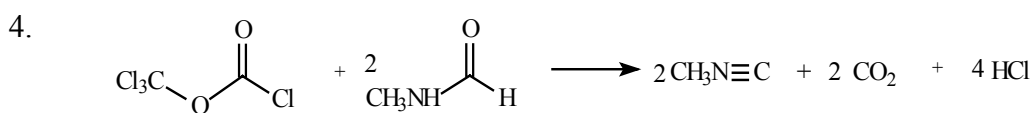
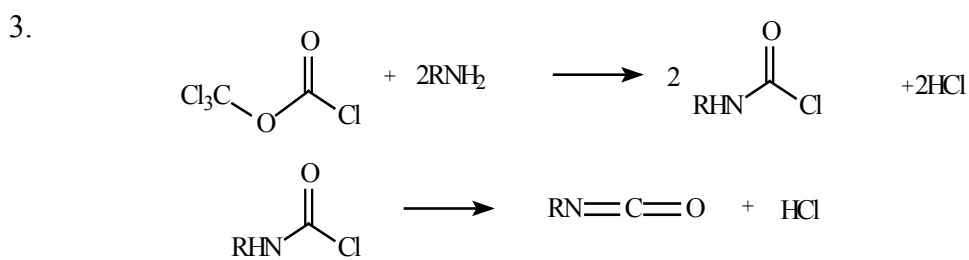
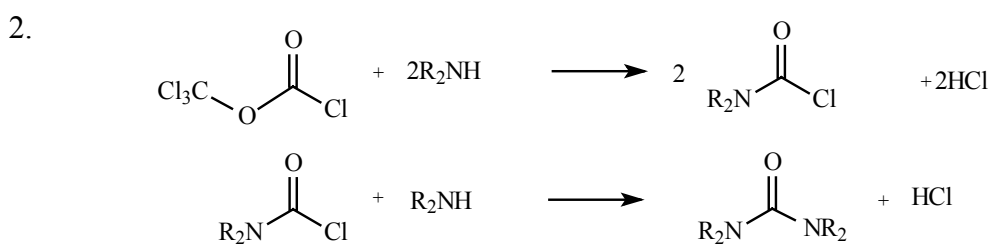
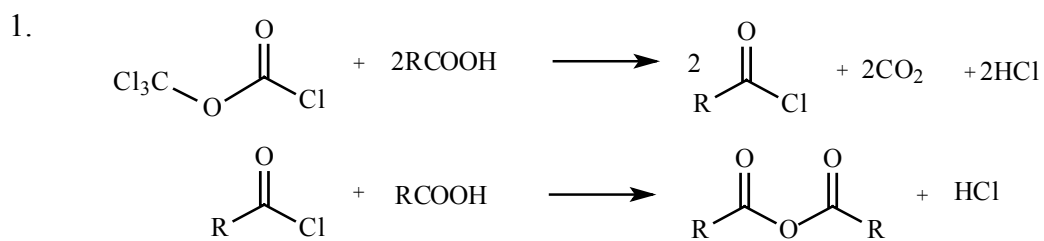
Метилформиат **F** под действием хлорной воды разлагается:



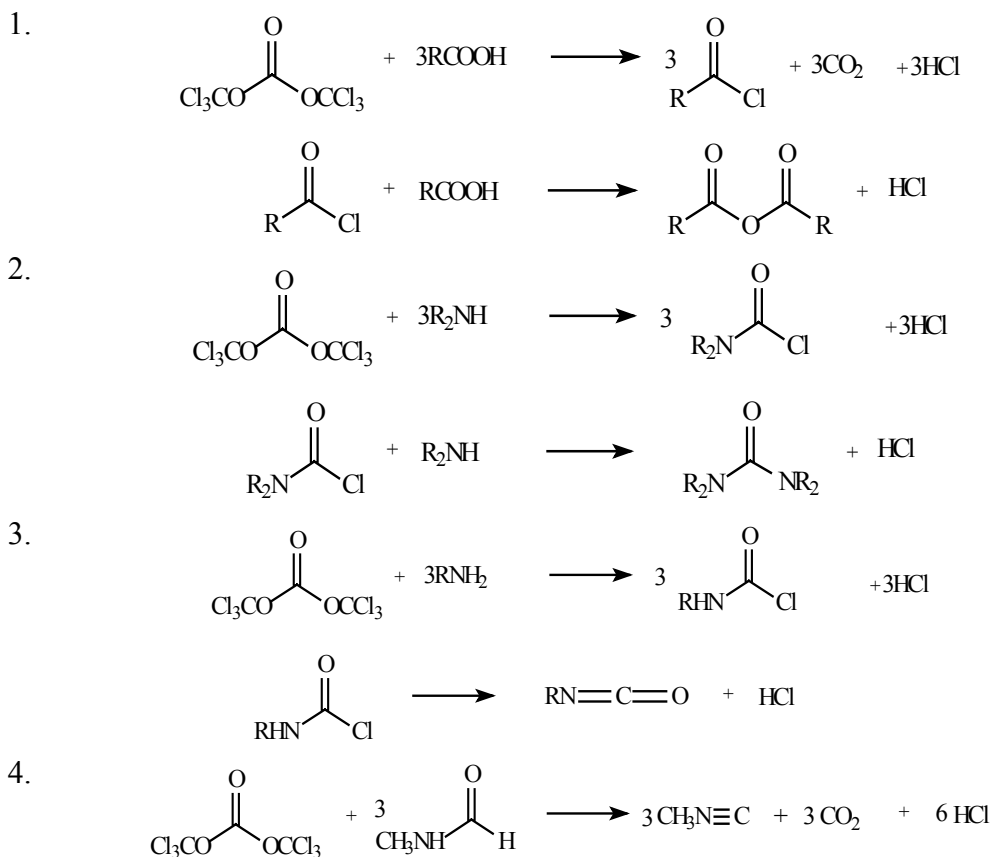
Реакции фосгена



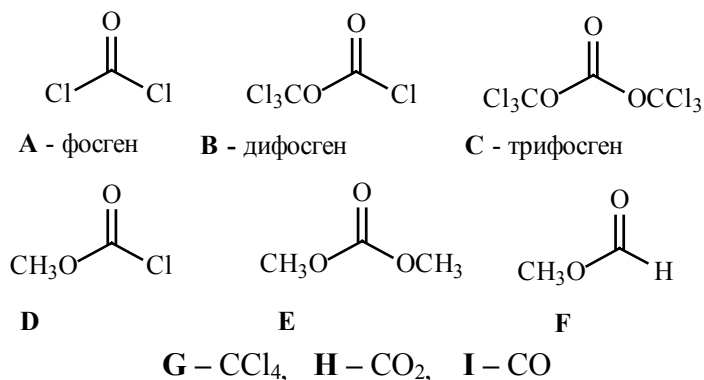
Реакции дифосгена:



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

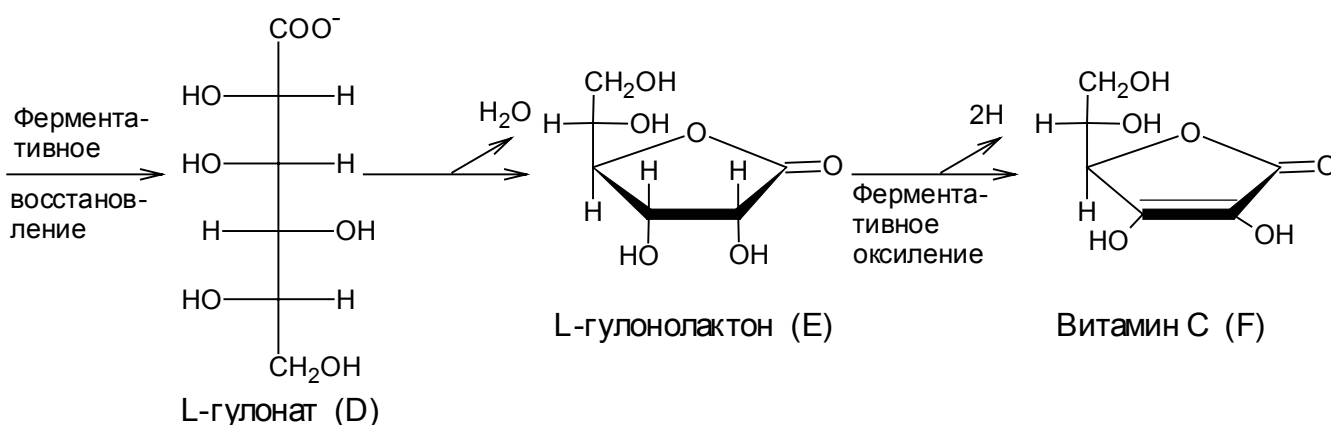
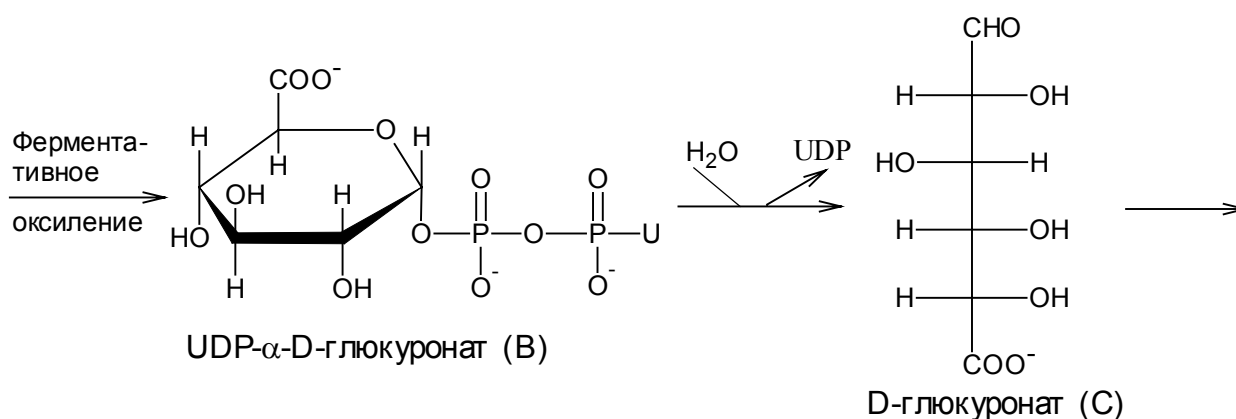
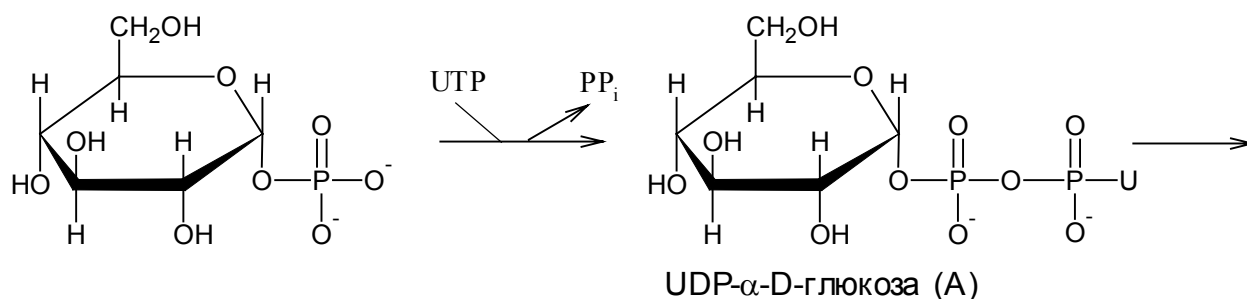
Уравнения реакций соединений **B, C** (по 4 на каждое соединение)

0,4 * 8 = 3,2

РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ

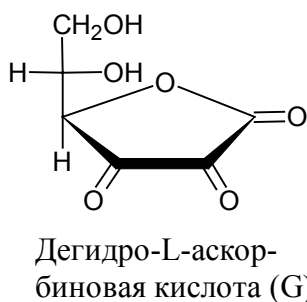
Задача I (авторы Головки Ю. и Гладилин А.К.)

1.



(5 баллов)

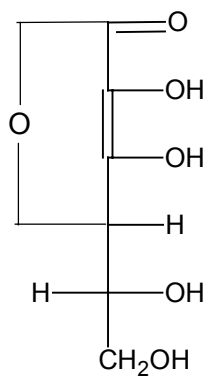
2.



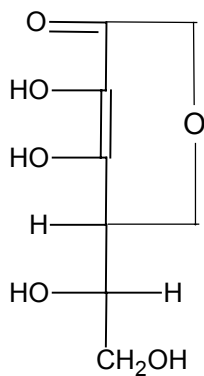
(1 балл)

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

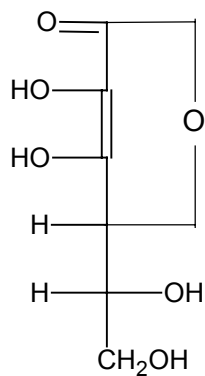
4.



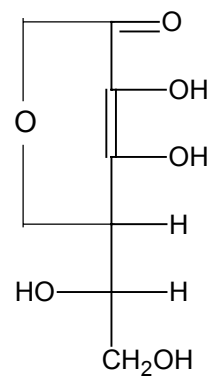
D-аскорбиновая
кислота



L-аскорбиновая
кислота



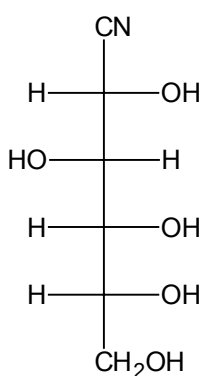
D-изоаскорби-
новая кислота



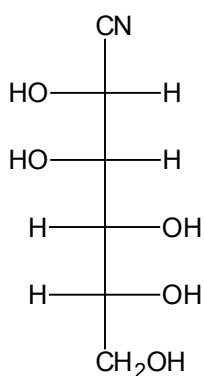
L-изоаскорби-
новая кислота

(3 балла)

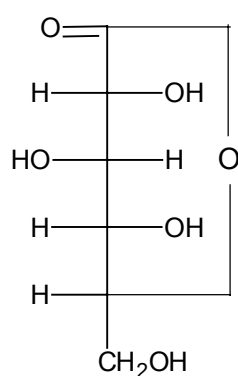
5.



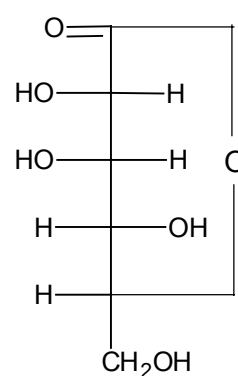
Циангидрин
D-глюкозы (H)



Циангидрин
D-маннозы (I)



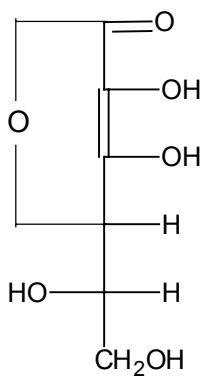
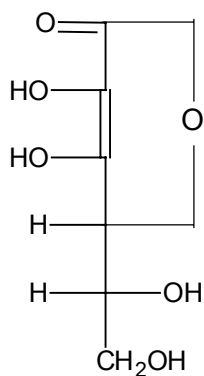
D-глюконо-
лактон (K)



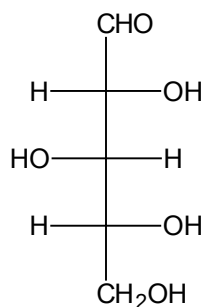
D-манноно-
лактон (J)

(2 балла)

6. (2 балла)



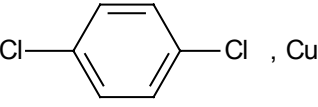
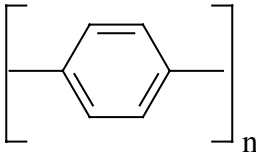
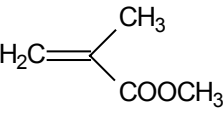
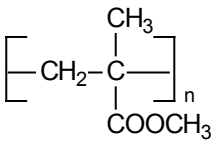
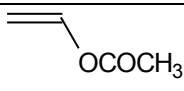
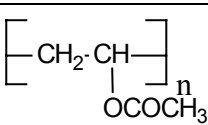
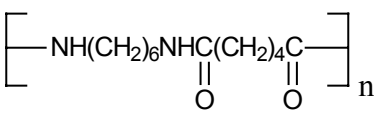
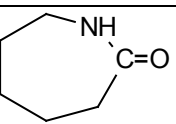
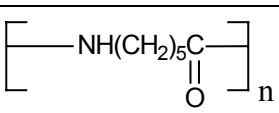
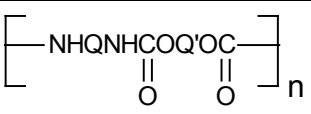
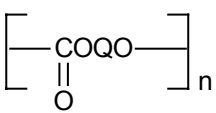
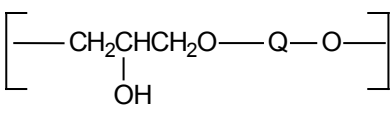
7. (1 балл)



D-ксилоза

Задача 2 (автор Язев О.В.)

1.

	Исходные вещества	Полимер	Название полимера	Тип процесса
1	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	полиэтилен	1
2	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$	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	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$		Полиамид-6,6	2
8			полиамид-6	2
9	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{Q}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{HO}-\text{Q}'-\text{OH}$		Полиуретаны	2
10	$\text{HO}-\text{Q}-\text{OH}$, COCl_2		Поликарбонатные пластики	2
11	$\text{HO}-\text{Q}-\text{OH}$, 		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.

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

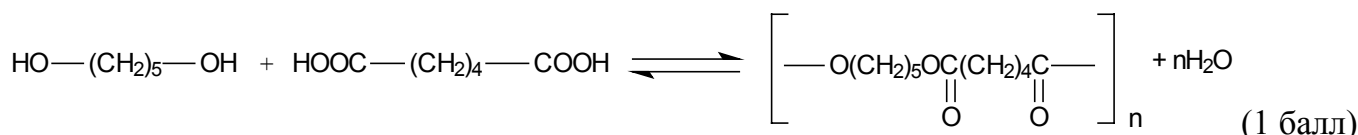
$$n_0 = 2(C_0(X) + C_0(Y)) = (1+r)C_0(Y),$$

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

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

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:

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

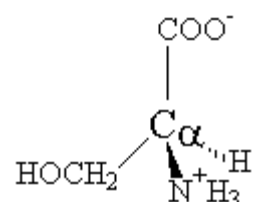
При подставлении $r = 1$, $C(A) = 0.02$ моль/л, $C(Y) = 2 \cdot 0.05 = 0.1$ моль/л получаем

$q = 0.944$ и $q = 1.056$. Из этих ответов смысл имеет только первый.

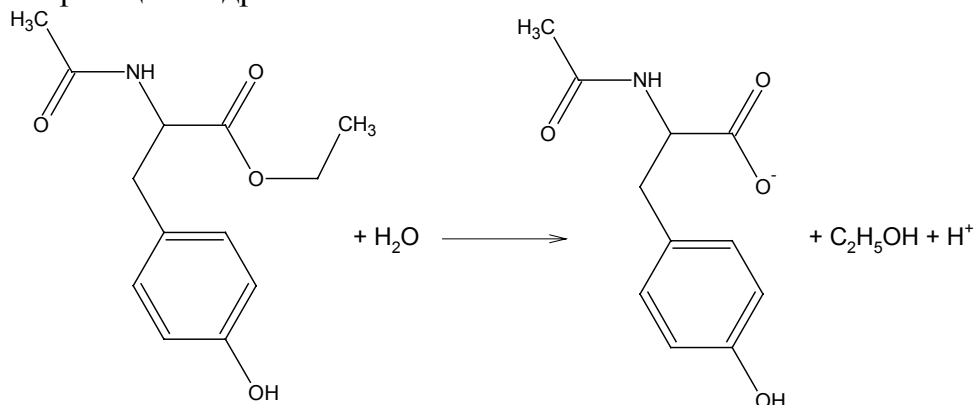
$$P_n = \frac{1}{1-q} = 17.8. \quad (1,5 \text{ балла})$$

Задача 3 (автор Гладилин А.К.)

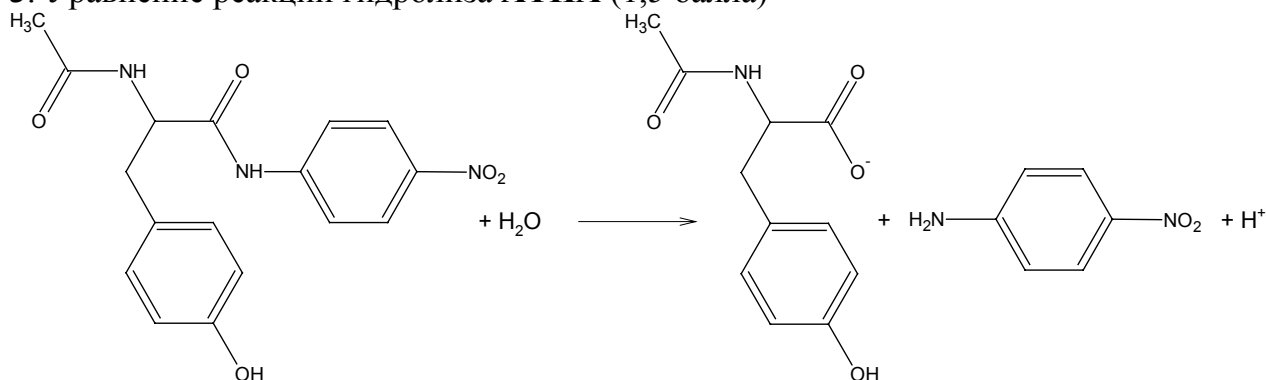
1. Поскольку в условии задачи требуется дорисовать структурную формулу аминокислоты из активного центра фермента, это L-изомер.

	Тип конфигурационного изомера (отметьте правильный ответ крестиком) ☐ R ☒ S
---	---

2. Уравнение реакции гидролиза АТЭЭ



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



☐ $k_2 > k_3$ ☐ $k_2 > k_3$ ☐ $k_2 = k_3$ ☐ $k_2 < k_3$ ☒ $k_2 < k_3$

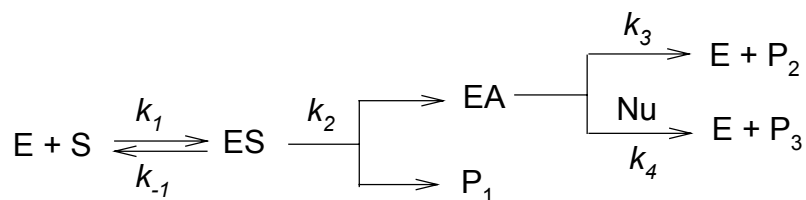
5. При гидролизе как АТНА, так и АТЭЭ образуется один и тот же ацилированный фермент, а именно, сложный эфир N-ацетил-L-тирозина и остатка серина активного центра фермента. Поскольку в реакции деацилирования вступает одно и то же соединение, константы скоростей деацилирования равны.

☐ $k_{3,ATHA} > k_{3,AT99}$ ☒ $k_{3,ATHA} = k_{3,AT99}$ ☐ $k_{3,ATHA} < k_{3,AT99}$

6. Получить выражение $k_{\text{кат}}$ 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 $k_{\text{кат}}$ 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: $k_3=k_3'[H_2O]$).



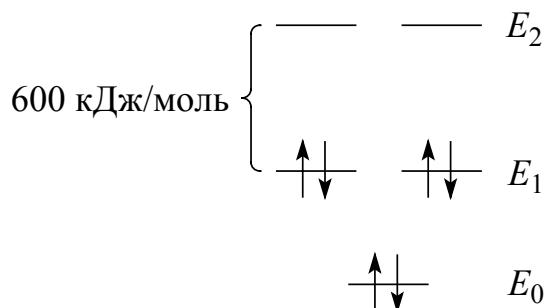
(2 балла)

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.

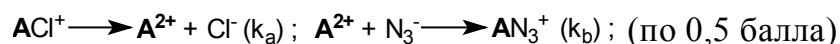
Радиус окружности: $r = 14 \times 0.135 / 2\pi = 0.301 \text{ нм}$. 14 π -электронов занимают уровни с 0-го по 3-ий. Разница в энергии между высшим заполненным и низшим свободным уровнями:

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

(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).

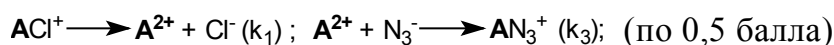
2. Из фрагмента в условии: $V = k_2 \cdot [ACl^+, N_3^-]$, где $[ACl^+, N_3^-]$ – равновесная концентрация ионной пары (есть смещение полос в УФ-спектре). Тогда

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

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

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

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

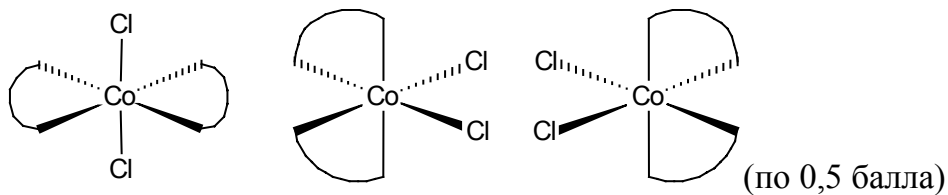
Среднее значение K , вычисленное по (2) и данным таблицы $K_{\text{ср}} = 187$ (0,5 балла).

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

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

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.