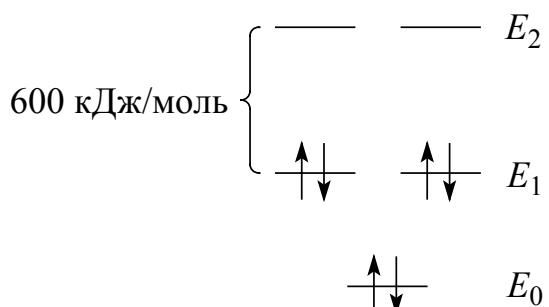


## РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Еремин В.В.)

1. В молекуле бензола 6  $\pi$ -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<sub>14</sub>H<sub>14</sub>. Сопряженная система связей содержит 14  $\pi$ -электронов. Молекула – ароматическая.

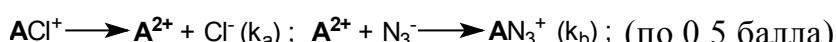
Радиус окружности:  $r = 14 \times 0.135 / 2\pi = 0.301 \text{ нм}$ . 14  $\pi$ -электронов занимают уровни с 0-го по 3-ий. Разница в энергии между высшим заполненным и низшим свободным уровнями:

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

(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<sub>N</sub>1 механизм:



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

значит  $k_3 = k_a$  (0,5 балла).

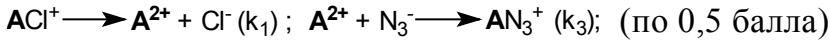
**2.** Из фрагмента в условии:  $V = k_2 \cdot [ACl^+, N_3^-]$ , где  $[ACl^+, N_3^-]$  – равновесная концентрация ионной пары (есть смещение полос в УФ-спектре). Тогда

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

$$V = \frac{k_2 \cdot K[N_3^-]}{1 + K[N_3^-]} \cdot C_{ACl^+}; \quad k_3 = \frac{k_2 K[N_3^-]}{1 + K[N_3^-]} \quad (1,5 \text{ балла}) - \text{не отвечает данным таблицы, так как}$$

$$\text{при } [N_3^-] = 0, \quad k_3 = 0 \text{ (реально } 2 \cdot 10^{-3}) \quad (0,5 \text{ балла}).$$

**3.** Дополнительный фрагмент не должен зависеть от  $[N_3^-]$  или зависит, но  $k_3 \neq 0$  при  $[N_3^-] = 0$ . Это фрагмент, аналогичный механизму в водном растворе:



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

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

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

$$k_3 = \frac{k_1 + k_2 \cdot K[N_3^-]}{1 + K[N_3^-]} \quad (0,5 \text{ балла}) \quad (1)$$

$$\text{4. При } [N_3^-] = 0 \quad k_3 = k_1 = 10^{-3}. \quad (0,5 \text{ балла})$$

$$\text{Из (1)} \quad \frac{k_3 - k_1}{[N_3^-]} = k_2 K - k_3 K$$

составив систему уравнений для  $k_3 - [N_3^-]$  и  $k_3' - [N_3^-]',$  получим

$$K = \frac{(k_3 - k_1)[N_3^-]' - (k_3' - k_1)[N_3^-]}{(k_3 - k_3') \cdot [N_3^-] \cdot [N_3^-]'} \quad (1,5 \text{ балла}) \quad (2)$$

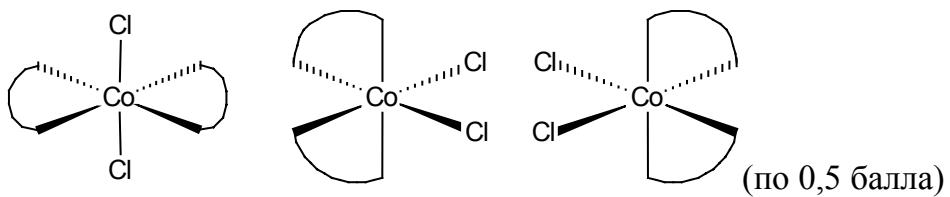
Среднее значение  $K$ , вычисленное по (2) и данным таблицы  $K_{\text{ср}}=187$  (0,5 балла).

$$\text{Из (1)} \quad k_2 = \frac{k_3 - k_1 + k_3 K[N_3^-]}{K \cdot [N_3^-]}; \quad (1 \text{ балл})$$

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

5. Чтобы понизить возможность образования других ионных пар типа:  $\text{ACl}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (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	<i>W</i>	<i>p</i>
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  $W(n) = a*n^3 + b*n^2 + c*n + d$ .

Получаем систему линейных уравнений, из которой

$b = d = 0, a = -c = 1/6$ . Т.о.  $W(n) = (n^3 - n)*1/6$  (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.**  $a = 102.5, b = 5.1; t_{\text{кип}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -12.0^\circ\text{C}$  (2 балла).

**6.** 3 балла.