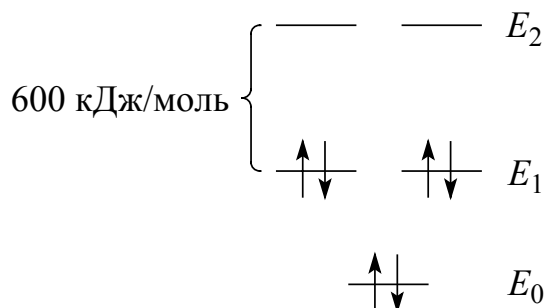


РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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.

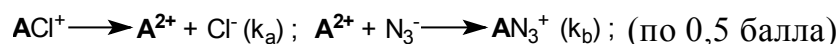
Радиус окружности: $r = 14 \times 0.135 / 2\pi = 0.301 \text{ нм}$. 14 π -электронов занимают уровни с 0-го по 3-ий. Разница в энергии между высшим заполненным и низшим свободным уровнями:

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

(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).

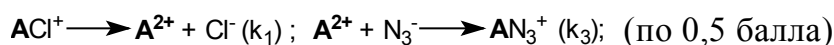
2. Из фрагмента в условии: $V = k_2 \cdot [ACl^+, N_3^-]$, где $[ACl^+, N_3^-]$ – равновесная концентрация ионной пары (есть смещение полос в УФ-спектре). Тогда

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

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

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

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

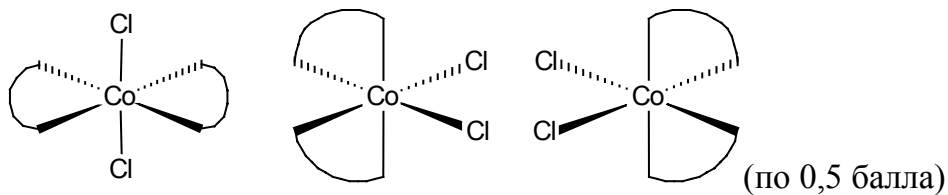
Среднее значение K , вычисленное по (2) и данным таблицы $K_{\text{ср}} = 187$ (0,5 балла).

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

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

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.