

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Химический факультет
кафедра физической химии**

А.И.Новоселов, В.Ф.Шевельков, В.А.Дуров, Г.М.Русакова

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
РЕАКЦИИ ИОДИРОВАНИЯ АЦЕТОНА**

**методическая разработка для студентов 4 курса,
выполняющих лабораторные работы в практикуме
по физической химии**

**Утверждено методической комиссией
кафедры физической химии**

Москва 2003 год

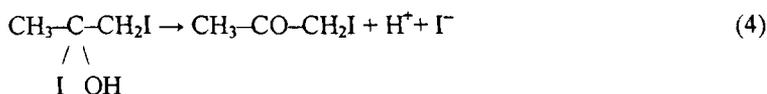
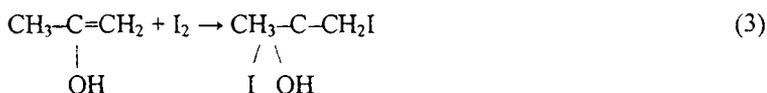
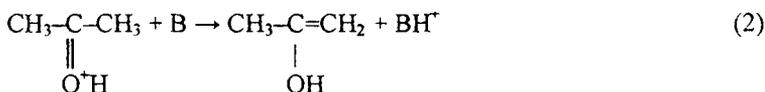
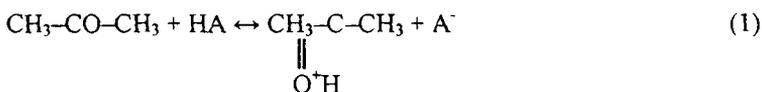
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ЙОДИРОВАНИЯ АЦЕТОНА

Краткое теоретическое введение

Реакция йодирования ацетона является примером реакции общего кислотно-основного катализа. Результаты большого числа исследований этого процесса указывают на независимость его скорости от концентрации галогена и его природы. Было показано, что скорость всего процесса определяется скоростью енолизации ацетона, являющейся лимитирующей стадией полного механизма реакции галогенирования ацетона.

I. Каталитическое йодирование ацетона

Общая схема каталитического йодирования ацетона включает пять стадий



Скорость процесса определяется скоростью медленной реакции – скоростью образования енола (2). Применяя метод стационарных концентраций Боденштейна, в соответствии с предложенной схемой можно показать, что уравнение для скорости реакции в присутствии сильной кислоты принимает следующий вид:

$$W = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{BH}^+] \quad /1/$$

Правильность представления о таком механизме галогенирования подтверждена экспериментально:

1) константы скорости галогенирования карбонильных соединений хлором, бромом и йодом, обычно различающиеся по реакционной способности, одинаковы;

2) такую же константу скорости имеют и процессы, скорость которых определяется первой стадией, например, рацемизация и дейтерообмен [4].

В этом случае скорость всего процесса определяется скоростью первой стадии (иначе она зависела бы от концентрации галогена). Ацетон всегда содержит некоторое количество енольной формы (примерно 10^{-4} массовых частей [4]) и поэтому стадия (6) формально должна рассматриваться как обратимая реакция первого порядка. Но так как кето-енольное равновесие сильно смещено в сторону кетонной формы, то можно принять, что реакция описывается кинетикой необратимой реакции первого порядка

$$W = k(a - x) \quad /5/$$

и, соответственно,

$$k = (1/t) \ln(a/a-x) \quad /6/$$

Это выражение можно представить также в виде

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad /7/$$

Некаталитическая стадия йодирования ацетона протекает достаточно медленно. При комнатной температуре и небольших количествах ацетона (менее 0.15 м/л) образование йодацетона, фиксируемое по убыли йода, не наблюдалось в течение нескольких часов. С увеличением концентрации ацетона и повышением температуры скорость реакции начинает увеличиваться. Поскольку константа скорости некаталитического процесса мала, то разложение экспоненты в ряд при малых значениях t позволяет применить для обработки экспериментальных данных уравнение

$$x = akt \quad /8/$$

В уравнениях /5-7/ a – начальная концентрация ацетона, x – концентрация образовавшегося йодацетона, равная также убыли концентраций йода и ацетона.

По мере накопления ионов водорода, являющихся катализатором данной реакции, процесс переходит в автокаталитический режим, меняется механизм процесса, а скорость заметно возрастает. Скорость реакции в этом случае описывается уравнением /2/, а константа скорости может быть рассчитана по уравнению /3/. Специфика использования этого уравнения в

данном случае заключается в том (см. ссылку [5]), что по мере протекания некаталитического йодирования возникает некоторая начальная концентрация водородных ионов $b=x_0$ ($x_0=[H^+]_0$), приводящая к началу каталитического процесса. При этом $a \gg b$ и $a \gg x$, через некоторое время x становится заметно больше x_0 и тогда в достаточно удовлетворительном приближении можно записать

$$k = 1/(at)\ln(x/x_0) \quad /9/$$

Данное выражение можно представить в виде

$$\ln x = \ln x_0 + (ka)t \quad /10/$$

Таким образом, измерение текущей концентрации йода в некаталитической реакции позволяет определить в начальный период протекания реакции константу скорости некаталитической стадии, а затем константу скорости автокаталитической стадии и начальную концентрацию ионов $[H^+]_0$, приводящую к протеканию автокаталитической стадии.

Следует отметить, что обе реакции (некаталитическая и каталитическая) протекают по разным механизмам, но при этом имеют одинаковые исходные вещества (ацетон и йод) и одинаковые продукты реакции (йодацетон и йодистоводородную кислоту). Поэтому экспериментальное определение констант скоростей дает возможность сравнить энергии активации, определяемые по уравнению Аррениуса

$$\ln k = - E_A/RT + \text{const} \quad /11/$$

для двух механизмов одной и той же реакции.

III. Солевой эффект в гомогенном катализе

При изучении гомогенных каталитических реакций Аррениус установил, что добавление в реакционную смесь растворов электролитов увеличивает скорость реакции. Количественная зависимость константы скорости от ионной силы раствора рассматривается на основе теории активированного комплекса для реакции типа



где A – ацетон, B^+ – ион гидроксония, $(AB^+)^*$ – активированный комплекс.

Константа скорости реакции записывается через концентрации реагирующих веществ:

$$k = (kT/h)K^*_C = (kT/h)(C_{AB^+}/C_A C_B) \quad /12/$$

При протекании реакции с участием растворов электролитов константа равновесия выражается через активности. Если выразить отношение концентраций продуктов через термодинамическую константу равновесия $K^* = a_{AB^*}/a_{A^*}a_{B^*} = (C_{AB^*}/C_A C_{B^*})(\gamma_{AB^*}/\gamma_{A^*}\gamma_{B^*})$ и подставить его в уравнение /12/, получим следующее выражение:

$$k = (kT/h)K^*(\gamma_{A^*}\gamma_{B^*}/\gamma_{AB^*}) \quad /13/$$

Обычно это уравнение представляют в виде:

$$k = k_0(\gamma_{A^*}\gamma_{B^*}/\gamma_{AB^*}) \quad /14/$$

Здесь k_0 принимается за константу скорости реакции при активности всех веществ, равных единице (т.е. для бесконечно разбавленных растворов). Последние два уравнения известны в химии, как уравнения Бренстеда-Бьеррума [1].

Примем для коэффициентов активности ионов в водном растворе при температуре 25°C выражение по третьему приближению Дебая-Гюккеля с поправкой Гюнтельберга [6]

$$\lg \gamma_i = -[0.5 Z_i^2 J^0.5 / (1 + J^0.5)] + \beta_i J \quad /15/$$

Здесь $-Z_i$ – заряд иона, J – ионная сила раствора и β_i – эмпирическая константа, примерно обратно пропорциональная размеру частицы. Такое уравнение позволяет работать с растворами 1,1-зарядных электролитов, имеющих ионную силу до моляльности $m = 1 - 5$.

Для незаряженных частиц в теории Бренстеда-Бьеррума коэффициент активности записывается выражением $\lg \gamma = \beta J$. После подстановки выражений для коэффициентов активности в уравнение /14/ получаем

$$k = k_0 \exp\{\beta_A J - (0.5 Z_{B^*}^2 J^0.5) / (1 + J^0.5) + \beta_{B^*} J + (0.5 Z_{(AB^*)}^2 J^0.5) / (1 + J^0.5) - \beta_{(AB^*)} J\} \quad /16/$$

Заряды ионов в данном случае одинаковы, поэтому выражения в круглых скобках сокращаются и, в окончательном виде, зависимость константы скорости от ионной силы раствора принимает вид

$$k = k_0 \exp[(\beta_A + \beta_{B^*} - \beta_{(AB^*)})J] \quad /17/$$

Как отмечалось выше, величины β являются эмпирическими константами. Их численные значения неизвестны, но в соответствии с теорией они являются положительными величинами. Поэтому их полное значение (в круглых скобках) должно быть положительным. В таком случае при малых значениях ионной силы раствора (показатель

экспоненты меньше 0.5) экспоненту можно разложить в ряд и получить линейную зависимость константы скорости от ионной силы раствора

$$k = k_0 \cdot [1 + (\beta_A + \beta_{B^+} - \beta_{(AB)^+}) J] \quad /18/$$

При больших значениях ионной силы раствора зависимость константы скорости от ионной силы раствора должна иметь отклонения от линейности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во всех предлагаемых ниже задачах общим является измерение убыли концентрации йода (равной концентрациям образующихся иодаcetона и ионов водорода и убыли концентрации аcetона), которая рассчитывается по разности оптических плотностей d , измеренных фотозлектроколориметрическим методом на приборе КФК в кварцевых кюветках толщиной 1 см по полосе поглощения йода 490,6 нм (раствором сравнения во всех задачах является дистиллированная вода) в начальный момент времени (d_0) и в момент времени t_i (d_i) с последующим пересчетом в концентрацию следующим образом

$$x = [(d_0 - d_i) / d_0] C_0(I_2) \text{ моль/л} \quad /19/$$

Используемая во всех задачах начальная концентрация йода обеспечивает выполнение закона светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера во всем интервале концентраций рабочих растворов.

Значения x входят в уравнения /4/, /8/ и /10/, по которым проводится обработка экспериментальных данных.

Точность определяемых констант скоростей реакции иодирования аcetона зависит от точности приготовления растворов, точности измерения оптических плотностей реакционной смеси и соответствия температуры реакционной смеси температуре термостата. Поэтому следует строго соблюдать все рекомендации по проведению экспериментов, приводимые ниже. Особенно следует помнить, что приготовление рабочего раствора и отбор проб для измерения оптической плотности необходимо проводить быстро и около термостата.

Исходные растворы готовятся в кварцевой колбе на 100 мл (без аcetона) и стеклянной колбе на 50 мл (только для раствора аcetона в воде). Использование кварцевых колб связано с выщелачиванием обычного стекла, что ведет к искажению результатов, особенно при низких концентрациях протонов. Колбы на 50 мл используются для того, чтобы при приготовлении рабочего раствора за счет добавления в реакционную смесь аcetона температура рабочего раствора соответствовала температуре термостата

ЗАДАЧА № 1.

Изучение кинетики реакции иодирования ацетона в нейтральной среде.

Цель работы – измерение кинетических параметров реакции иодирования ацетона в нейтральной среде (определение констант скорости некаталитической и автокаталитической стадий процесса, установление начальной концентрации ионов водорода, при которой начинается автокаталитический процесс, расчет энергии активации некаталитической и автокаталитической стадий).

Методика проведения эксперимента.

В колбах на 100 и 50 мл готовят исходные растворы в соответствии с данными, приведенными в таблице 1.

Таблица 1.

Составы исходных растворов для реакции иодирования ацетона в нейтральной среде

T-ра, °C	Объем колб мл	Объем дистил. воды, мл	Объем ацето- на, мл	Объем 0,1м раствора иода в 4% растворе KI, мл	Общий объем, мл	C ₀ ацетон а, М	C ₀ иода, М
35	100	48	-	2	100		
	50	15	35	-			
40	100	48	-	2	100		
	50	30	20	-			
45	100	48	-	2	100		
	50	40	10	-			

Начальные концентрации ацетона и йода при всех температурах найденные студентами для рабочего раствора заносятся в таблицу 1.

После приготовления исходных растворов колбы помещают в термостат при данной температуре. Когда температура рабочих растворов и термостата сравняются (10-15 минут) содержимое колбы на 50 мл количественно переносится в кварцевую колбу на 100 мл с одновременным включением секундомера – это время начала реакции ($t=0$). Колба тщательно закрывается заранее подготовленной и подогнанной пробкой, встряхивается (быстро!) несколько раз и необходимое для измерения начальной оптической плотности (d_0) количество рабочего раствора отбирается в кварцевую кювету толщиной 1

см. После этого колба с рабочим раствором помещается в термостат. Поскольку начальная стадия реакции идет достаточно медленно, то такой способ определения d_0 вполне приемлем. Дальнейший отбор проб производится в зависимости от температуры эксперимента, но не менее чем через 15 минут.

Результаты всех измерений для каждой температуры заносятся в таблицы 2.1, 2.2 и 2.3 соответственно.

Таблица 2.

Измеренные и рассчитанные значения экспериментальных величин.

№ изм	Время экспозиции мин.	Оптическая плотность d_i	$d_0 - d_i$	$x = [(d_0 - d_i)/d_0] C_0(I_2)$ М
1	2	3	4	5

После окончания измерений значений d_i заполняют колонку 5 и проводят обработку экспериментального материала по формулам /8/ и /10/.

Обработка результатов экспериментов

При обработке экспериментальных данных этой задачи следует учитывать два обстоятельства:

во-первых, как уже отмечалось выше, исходный ацетон содержит небольшое количество енольной формы, которая быстро взаимодействует с йодом, и таким образом уже в начальные моменты времени в реакционной смеси присутствует некоторое количество иодацетона (x), что, вообще говоря, необходимо учитывать при расчетах константы скорости некаталитической реакции;

во-вторых, в автокаталитической области реакции фактически идут два параллельных процесса – некаталитический и каталитический. Однако, поскольку константа скорости некаталитической реакции на 2-3 порядка меньше константы скорости каталитической реакции, то первый процесс в этой области можно практически не учитывать при обработке экспериментальных данных.

Поэтому обработку экспериментальных данных следует начать с построения графика $x = f(t)$ (Рис.1). Кинетическую кривую можно примерно разбить на следующие участки:

- 1 - быстрое иодирование начального количества енола
- 2 - медленная реакция иодирования образующегося енола
- 3 - ускорение реакции за счет автокатализа

4 – прекращение реакции иодирования за счет полного расходования иода.

Последний участок этой кривой в проводимых экспериментах не всегда имеет четко выраженную кривую замедления

Значения x_i на участке 2 используются для расчета константы скорости некаталитической реакции по формуле /8/ (при этом наклон прямой не зависит от начальной концентрации иодацетона), а значения x_i на участке 3 – для расчета константы скорости автокаталитической реакции и начальной концентрации $[H^+]_0$ по формуле /10/.

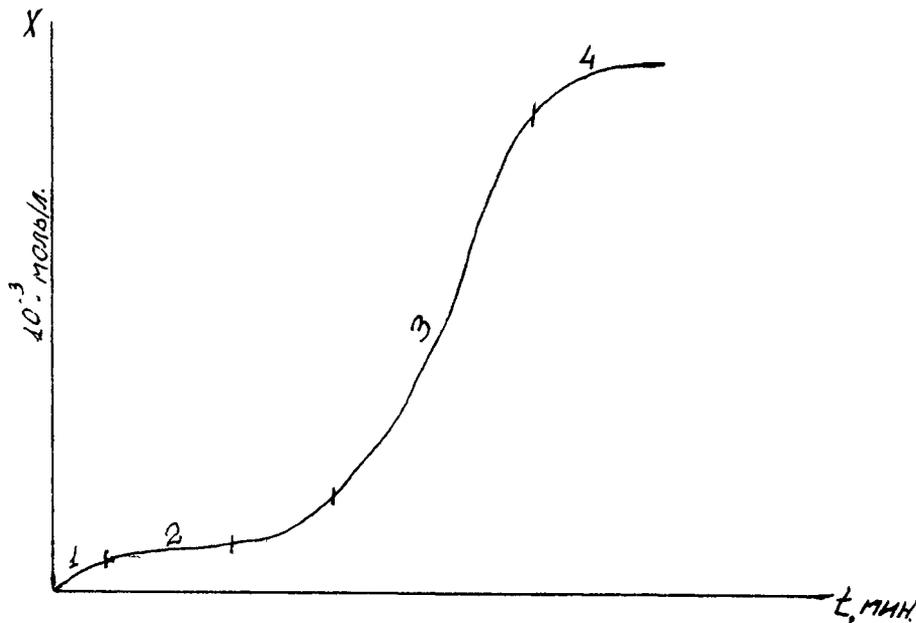


Рис.1. Кинетическая кривая реакции иодирования ацетона в нейтральной среде

Представление результатов.

Представление результатов включает:

1. Краткое описание содержания работы с указанием всех уравнений, необходимых для расчетов искомых величин.
2. Таблицу 1 и все таблицы 2.
3. Графики зависимости $x=f(t)$ для всех температур с выбором участков некаталитической и автокаталитической стадий.

4. Графики для расчета констант скоростей реакции по уравнениям /8/ и /10/ с результатами обработки на ЭВМ.
5. Рассчитанные значения $[H^+]_0$.
6. Графики для расчета энергии активации некаталитической и автокаталитической стадий по уравнению /11/ с обработкой на ЭВМ

ЗАДАЧА № 2.

Иодирование ацетона в кислой среде.

Цель работы – изучение кинетических закономерностей реакции иодирования ацетона в кислой среде (нахождение констант скоростей и энергии активации каталитического процесса).

Методика проведения эксперимента.

В двух колбах на 100 мл (№1 и №2) и в колбе на 50 мл (№3) готовят растворы, согласно данным таблицы 3.

Таблица 3

Состав исходных растворов для реакции иодирования ацетона в кислой среде

Температура, °С	Колба №	Объем 1м р-ра HCl, мл	Объем 0,1 м р-ра иода в 4% растворе KI, мл	Объем дистил. воды, мл	Объем ацетона, мл	C_0 HCl, М	C_0 I ₂ , М	C_0 ацетона, М
комн.	1	15	2	83	-			
	2	15	2	55	-			
	3	-	-	27	1			
25	1	10	2	88	-			
	2	10	2	60	-			
	3	-	-	27	1			
35	1	4	2	94	-			
	2	4	2	66	-			
	3	-	-	27	1			

Начальные концентрации кислоты, йода и ацетона для каждой температуры рассчитываются студентами для рабочих растворов и заносятся в таблицу 3.

После приготовления исходных растворов все три колбы второго и третьего экспериментов помещаются в термостат. Через 10-15 минут, когда температуры растворов и термостата сравняются, сначала измеряют оптическую плотность раствора, находящегося в колбе №1, не содержащей ацетона. Это значение оптической плотности принимается за d_0 . Так как в отсутствие ацетона реакция не идет, то раствор №1 может быть использован для контрольных измерений d_0 . Затем содержимое колбы №3 количественно переносится в колбу №2 с одновременным включением секундомера. Это время принимается за t_0 . Колба №2 тщательно закрывается заранее подобранной по размеру пробкой, содержимое ее перемешивается встряхиванием и помещается обратно в термостат.

Отбор проб для фотоэлектроколориметрического анализа при комнатной температуре проводится через 5 минут, при 25° и при 35° время экспозиции сокращается до 2-3 минут.

Все результаты измерений для каждой температуры заносятся в таблицы 4.1, 4.2 и 4.3.

Таблица 4.

Измеренные и рассчитанные значения экспериментальных величин.

№ изм	Время измерения, мин.	Оптическая плотность, d_i	$d_0 - d_i$	$x = [(d_0 - d_i)/d_0]C_0(I_2)$, М
1	2	3	4	5

После окончания измерений заполняют колонку 5 и проводят обработку экспериментального материала по формуле /4/.

Представление результатов

Представление результатов включает:

- 1 Краткое описание содержания задачи с указанием всех уравнений, необходимых для расчетов искомых величин.
2. Таблицу 3 и все таблицы 4.
- 3 Графики зависимости $X=f(t)$ всех исследуемых температур (по указанию преподавателя).
- 4 Графики для вычисления констант скоростей реакции по уравнению /4/ для всех температур с результатами обработки на ЭВМ
- 5 График для расчета энергии активации каталитической реакции по уравнению /11/ с результатами обработки на ЭВМ.

ЗАДАЧА № 3.

Изучение кинетики реакции иодирования ацетона в кислой среде в присутствии минеральных солей (солевой эффект в гомогенном катализе).

Цель работы – изучение влияния ионной силы раствора на скорость реакции иодирования ацетона в кислой среде в присутствии минеральной соли высокой концентрации (нахождение константы скорости реакции и определение энергии активации процесса).

В этой задаче для определения энергии активации реакции эксперименты также необходимо проводить при трех температурах. При этом при каждой температуре исследуются 5 составов растворов, что приводит к существенно большему (по сравнению с двумя предыдущими задачами) объему измерений. С этой связи по указанию преподавателя можно выполнять работу при одной из температур, указанных в описании задачи.

Методика проведения эксперимента

В двух колбах на 100 мл (№1 и №2) и в колбе на 50 мл (№3) готовят исходные растворы в соответствии с таблицами 5.1, 5.2 и 5.3 (см приложение).

Начальные концентрации кислоты, йода, ацетона, концентрация электролита в рабочем растворе и ионная сила раствора в каждом эксперименте рассчитываются студентами и заносятся в таблицу 5.

После приготовления исходных растворов три колбы первого эксперимента и две колбы четырех других экспериментов помещаются в термостат. Через 10-15 минут, когда температуры растворов и термостата сравниваются, сначала измеряют оптическую плотность раствора, находящегося в колбе №1 первого эксперимента, не содержащей ацетона. Это значение оптической плотности принимается за d_0 . Так как в отсутствие ацетона реакция не идет, то раствор №1 может быть использован для контрольных измерений d_0 . (Поскольку все эксперименты проводятся при одной температуре, это значение d_0 может использоваться в других четырех экспериментах). Затем содержимое колбы №3 количественно переносится в колбу №2 с одновременным включением секундомера. Это время принимается за t_0 . Колба №2 тщательно закрывается заранее подобранной по размеру пробкой, содержимое ее перемешивается встряхиванием и помещается обратно в термостат.

Отбор проб для фотоэлектроколориметрического анализа при температуре 20⁰С проводится через 5 минут, при 25⁰ и при 30⁰ время экспозиции сокращается до 2-3 минут.

Все результаты измерений для выбранной температуры заносятся в таблицы 6.1-6.5.

Таблица 6.

Измеренные и рассчитанные значения экспериментальных величин.

№ изм.	Время измерения, мин.	Оптическая плотность d_i	$d_0 - d_i$	$x = [(d_0 - d_i)/d_0]C_0(I_2)$, моль/л
1	2	3	4	5

Обработку полученных экспериментальных результатов проводят по уравнению /10/ Данные первого эксперимента, в котором в рабочем растворе нет добавленного электролита, используются для расчета константы скорости реакции, принимаемой за k_0 . В остальных четырех экспериментах определяются константы, зависящие от ионной силы раствора.

Представление результатов работы

Представление результатов включает:

1. Краткое описание содержания задачи с указанием всех уравнений, необходимых для расчетов искомых величин.
2. Таблицу 5 и все таблицы 6.
3. Графики для вычисления констант скоростей реакции по уравнению /4/ для всех составов рабочих растворов с результатами обработки на ЭВМ.
4. График зависимости константы скорости от ионной силы раствора.
5. График для расчета энергии активации реакции по уравнению /11/ с результатами обработки на ЭВМ(по указанию преподавателя).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.М.Панченков, В.П.Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд.МГУ, М.,1961г.
2. А.В.Раковский. Курс физической химии. М., 1939г.
3. Е.Н.Еремин. Основы химической кинетики в газах и растворах. Изд. МГУ, М., 1971г.
4. Т.И.Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Госхимиздат, Ленинград, 1962г., стр.539-589.
5. В.М.Байрамов. Катализ. Ч.1. М., 2000г. стр.25
6. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. Электрохимия. Изд.Высшая школа. 1987г. стр.43.

Таблица 5.1.

Составы исходных растворов для иодирования ацетона в кислой среде в присутствии минеральных солей (комнатная температура)

№ экспер	№ колбы	Объем 3н раствора соли, мл	Объем 1н раствора HCl, мл	Объем 0,1 м раствора иода в 4% растворе KI, мл	Объем ацетона, мл	Объем дистил. воды мл	C ₀ соли, М	C ₀ HCl, М	C ₀ I ₂ , М	C ₀ ацетона, М
1	1	-	20	2	-	78				
	2	-	20	2	-	50				
	3	-	-	-	1	27				
2	2	20	20	2	-	30				
	3	-	-	-	1	27				
3	2	30	20	2	-	20				
	3	-	-	-	1	27				
4	2	40	20	2	-	10				
	3	-	-	-	1	27				
5	2	50	20	2	-	-				
	3	-	-	-	1	27				

Таблица 5.2.

Составы исходных растворов для иодирования ацетона в кислой среде в присутствии минеральных солей (температура 25° С)

№ экспер.	№ колбы	Объем 3н раствора соли, мл	Объем 1н раствора HCl, мл	Объем 0,1 м раствора иода в 4% растворе KI, мл	Объем ацетона, мл	Объем дистил. воды, мл	C ₀ соли, М	C ₀ HCl, М	C ₀ I ₂ , М	C ₀ ацетона, М
1	1	-	10	2	-	88				
	2	-	10	2	-	60				
	3	-	-	-	1	27				
2	2	20	10	2	-	40				
	3	-	-	-	1	27				
3	2	30	10	2	-	30				
	3	-	-	-	1	27				
4	2	40	10	2	-	20				
	3	-	-	-	1	27				
5	2	50	10	2	-	10				
	3	-	-	-	1	27				

Таблица 5.3.

Составы исходных растворов для иодирования ацетона в кислой среде в присутствии минеральных солей (температура 30⁰ С)

№ экспер	№ колбы	Объем Zn раствора соли, мл	Объем 1н раствора HCl, мл	Объем 0,1 м раствора иода в 4% растворе KI, мл	Объем ацетона, мл	Объем дистил. воды, мл	C ₀ соли, М	C ₀ HCl, М	C ₀ I ₂ , М	C ₀ ацетона, М
1	1	-	5	2	-	93				
	2	-	5	2	-	75				
	3	-	-	-	1	27				
2	2	20	5	2	-	45				
	3	-	-	-	1	27				
3	2	30	5	2	-	35				
	3	-	-	-	1	27				
4	2	40	5	2	-	25				
	3	-	-	-	1	27				
5	2	50	5	2	-	15				
	3	-	-	-	1	27				

Подписано в печать 7.07. 2003 года. Заказ № 58.
Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.
печатано на ризографе в отделе оперативной печати и информац
Химического факультета МГУ.