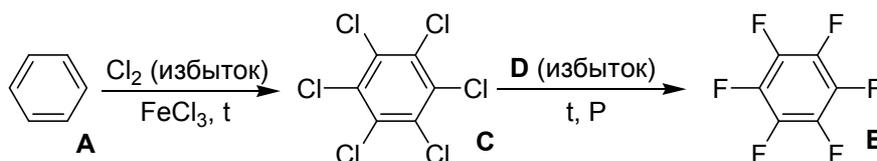
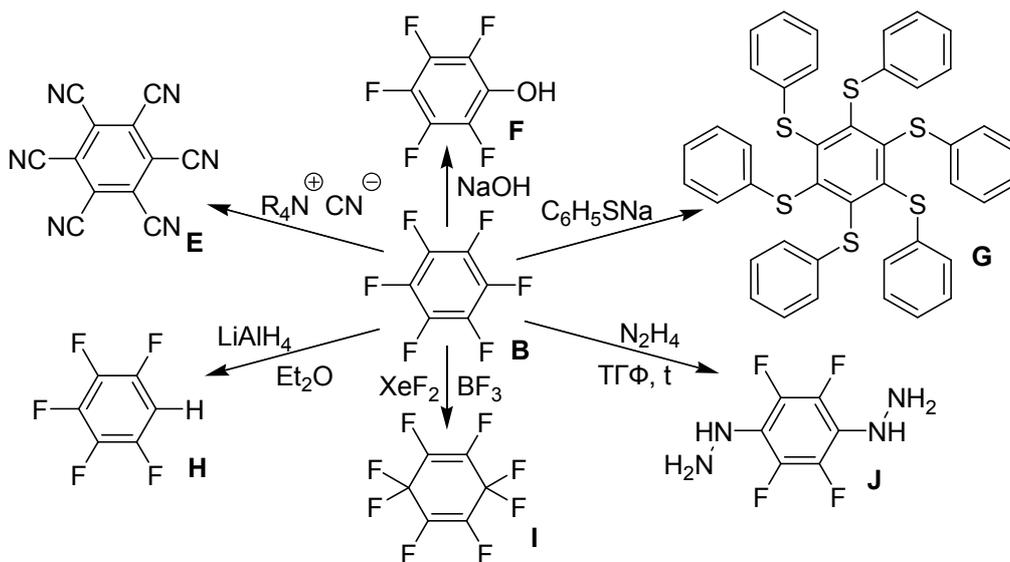


Задача 1 (автор Волочник Д.М.)

1. Соединение **I**, образующееся в результате фторирования **B**, является бинарным. Следовательно, **B** содержит фтор. Поскольку **B** вступает в реакции в различными нуклеофильными реагентами, можно сделать вывод, что в реакции с $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$ в молекулу вводится именно группа $-\text{CN}$. При этом **E** также бинарное соединение. Значит, соединение **B** содержало либо азот (фторид азота), либо углерод (фторуглеродное соединение). По содержанию элементов **X** и **Y** в **B** приходим к выводу, что **X** – это углерод, а **Y** – фтор, формула **B** – $(\text{CF})_n$. Это – гексафторбензол, а **A** – бензол. Тогда **D** – KF , а **C** – C_6Cl_6 .



Для расшифровки второй схемы необходимо использовать данные элементного состава и данные о симметрии молекул. Тогда схема приобретает следующий вид:

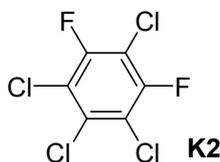


(10 веществ по 0.75 балла, всего 7.5 баллов)

2. Образование комплекса с переносом заряда (0.5 балла).

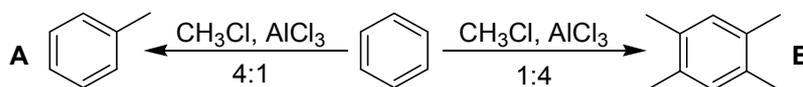
3. Если предположить, что молекула гексахлорбензола имеет ту же симметрию, что и бензол, т.е. что это плоская молекула, то расстояние между атомами хлора в ней должно быть: $r(\text{X}-\text{X}) + r(\text{X}-\text{Cl}) = 1.39 + 1.75 = 3.14 \text{ \AA}$, что существенно меньше двойного радиуса Ван-дер-Ваальса атома хлора (3.50 \AA). В результате из-за стерических препятствий происходит искажение плоской структуры, и точечная группа симметрии гексахлорбензола D_{3h} , в то время как у гексафторбензола и бензола – D_{6h} . Экспериментально этот факт был подтвержден спектральными методами (1 балл).

4. Замена шести атомов хлора на шесть атомов фтора в гексахлорбензоле происходит постадийно с поочередной заменой атомов хлора на фтор. Соответственно, соединение **К3** – это трифтортрихлорбензол. Исходя из данных о симметрии, получаем, что **К3** – 1,3,5-трифтор-2,4,6-трихлорбензол. Это возможно только в том случае, если **К2** – 1,3-дифтор-2,4,5,6-тетрахлорбензол (1 балл).



Задача 2 (автор Швед Е.Н.)

1. С учетом данных спектра ЯМР ^1H , соотношения реагентов и высокой степени симметрии **В** алкилирование идет по приведенной схеме (по 0.5 балла, всего 1 балл).



2. Рассчитаем константы равновесия для взаимопревращений трех изомерных ксилолов. Например, для равновесия *o*-ксилол \rightleftharpoons *m*-ксилол

$$\Delta_r H = \Delta_f H(\text{m-ксилол}) - \Delta_f H(\text{o-ксилол}); \Delta_r S = S(\text{m-ксилол}) - S(\text{o-ксилол})$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S; \ln K = -\Delta_r G / RT$$

реакция	$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/моль·К	$\Delta_r G$, Дж/моль	K_i
<i>o</i> -ксилол \rightleftharpoons <i>m</i> -ксилол	-1.02	6.2	-3022.6	3.08
<i>o</i> -ксилол \rightleftharpoons <i>n</i> -ксилол	0.06	1.4	-392.2	1.16
<i>m</i> -ксилол \rightleftharpoons <i>n</i> -ксилол	1.08	-4.8	2630.4	0.375

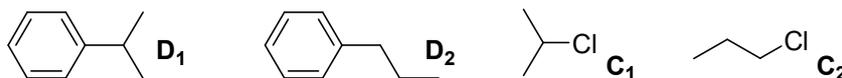
Общая концентрация ксилола: $C = [o\text{-ксилол}] + [m\text{-ксилол}] + [n\text{-ксилол}]$;

$[m\text{-ксилол}] = 3.08[o\text{-ксилол}]$; $[n\text{-ксилол}] = 1.16[o\text{-ксилол}]$. Тогда доля *o*-ксилола равна $1 / (1 + 3.08 + 1.16) = 0.191$ (19.1%); доля *m*-ксилола равна $3.08 / (1 + 3.08 + 1.16) = 0.588$ (58.8%); доля *n*-ксилола равна $1.16 / (1 + 3.08 + 1.16) = 0.221$ (22.1%) (расчет $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r G$ реакций – 1.5 балла, K_i – 0.75 балла, α – 0.75 балла).

Больше всего в равновесной смеси *m*-ксилола, т.е. это наиболее термодинамически устойчивый изомер (0.5 балла, всего 3.5 балла).

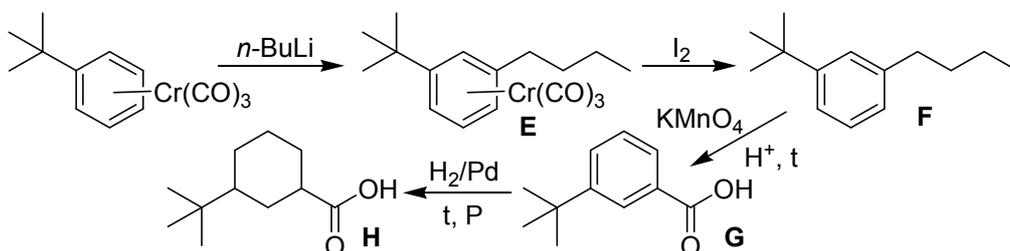
3. Из соотношения молярных масс $M(\mathbf{D}) = 1.54M(\text{C}_6\text{H}_6)$ получаем $M(\mathbf{D}) = 120$ г/моль. Общая формула $\mathbf{D} - \text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (арен). Тогда $120 = (12n + 2n - 6)$; $n = 9$; $\mathbf{D} - \text{C}_9\text{H}_{12}$. Этой формуле соответствуют *n*-пропилбензол и изопропилбензол. Таким образом, \mathbf{D}_1 – изопропилбензол (кумол), а \mathbf{D}_2 – *n*-пропилбензол. Только \mathbf{D}_1 образуется в реакции изо-

пропилхлорида (C_1), а смесь D_1 и D_2 – в реакции *n*-пропилхлорида (C_2) (4 структуры по 0.5 балла, всего 2 балла)



4. Обсуждавшиеся реакции показывают, что в условиях реакции Фриделя-Крафтса могут наблюдаться: а) нежелательное переалкилирование субстрата (введение двух и более алкильных групп); б) миграция алкильных групп от одной ароматической молекулы к другой, что приводит к образованию равновесной смеси продуктов вместо одного продукта; в) изомеризация алкильной группы, в результате чего вместо *n*-алкилбензолов образуются бензолы с разветвленной алкильной группой (3 ответа по 0.5 балла, неправильный ответ –0.5 балла, всего от 0 до 1.5 балла).

5. Поскольку речь в вопросе идет об алкилировании аренов, можно сделать вывод, что первая стадия представляет собой именно алкилирование. При этом соединение **F** – углеводород, то есть на этой стадии под действием иода расщепляется комплекс ароматического соединения с карбонилем хрома. Из описания спектра ЯМР 1H следует, что кроме *n*-бутильной группы, введенной на первой стадии, в **F** имеется *трет*-бутильная группа (9 одинаковых протонов), т.е. **F** – это *n*-бутил-*трет*-бутилбензол. В *пара*-изомере бензольное кольцо содержит два типа водородов, что не соответствует описанию спектра. В *орто*-изомере не может быть синглета. Таким образом, **F** – *мета*-изомер. При действии на **F** подкисленного раствора $KMnO_4$ *трет*-бутильная группа не изменяется, а *n*-бутильная окисляется до кислоты, что следует и из условия задачи. Последняя стадия – восстановление ароматического кольца (4 структуры по 0.5 балла, всего 2 балла).



Задача 3 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Решение задачи можно начать с первого пигмента. При сгорании не остается твердого остатка. Первый пигмент является простым веществом, неметаллом, черного цвета, которое при сгорании образует только один газ. Это уголь – С. Тогда газ **A** – CO_2 (0.5 балла за пигмент, 0.5 балла за газ, всего 1 балл).

Пигменты II и III имеют одинаковый качественный состав и одним из продуктов разложения этих соединений является CO_2 . Его образование в присутствии и без доступа воздуха, означает сложный состав данных соединений. Твердым остатком разложения является оксид металла. Мы можем найти неизвестный металл по данным о разложении, так как мы знаем массовую долю металла и фактически знаем массовую долю оксида металла. Это справедливо, если степень окисления металла остается неизменной.

$$\text{Пигмент II: } \frac{m(\text{Me})}{m(\text{MeO})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Me})}{M_{\text{экв}}(\text{MeO})} \Rightarrow \frac{55.311}{100 - 30.764} = \frac{x}{x + 8} \Rightarrow x = 31.78 \text{ г/моль-экв}$$

$$\text{Пигмент III: } \frac{m(\text{Me})}{m(\text{MeO})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Me})}{M_{\text{экв}}(\text{MeO})} \Rightarrow \frac{57.478}{100 - 28.051} = \frac{x}{x + 8} \Rightarrow x = 31.78 \text{ г/моль-экв}$$

Этот эквивалент соответствует меди, $M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ г/моль}$ (0.5 балла). Формулу пигментов II и III можно записать в виде: $(x + y)\text{CuO} \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Найдем отношение CO_2 и H_2O для пигмента II:

$$\begin{array}{l} 79.55 \cdot (x + y) \text{ г/моль} \quad (100 - 30.764) = 69.236\% \\ 44x + 18y \text{ г/моль} \quad 30.764\% \end{array} \Rightarrow x = 2y$$

Найдем отношение CO_2 и H_2O для пигмента III:

$$\begin{array}{l} 79.55 \cdot (x + y) \text{ г/моль} \quad (100 - 28.051) = 71.949\% \\ 44x + 18y \text{ г/моль} \quad 28.051\% \end{array} \Rightarrow x = y$$

Таким образом, пигмент II – $3\text{CuO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (0.75 балла), пигмент III – $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (0.75 балла).

Для рассмотрения остались пигменты IV и V с одинаковым качественным составом, а также пигмент VI. Все эти пигменты при обжиге дают одинаковый продукт **В**. Во всех этих случаях образуются или оксиды металлов, или металлы, которые достаточно легко переходят в газовую фазу. Начнем с рассмотрения пигмента VI. Из того, что при незначительном охлаждении происходит образование тяжелой жидкости **С**, можно сделать вывод, что, возможно, это ртуть. Так как пигмент VI бинарный, мы можем записать уравнения для нахождения эквивалентной атомной массы второго элемента по закону эквивалентов:

$$\frac{M_{\text{экв}}(\text{X})}{M_{\text{экв}}(\text{Hg})} = \frac{\omega(\text{X})}{\omega(\text{Hg})}$$

Принимая во внимание, что ртуть может иметь степень окисления +1 и +2 получаем два значения $M_{\text{экв}}(\text{X})$:

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(X)}{200.59} = \frac{13.784}{86.216} \Rightarrow M_{\text{ЭКВ}}(X) = 32.07 \text{ г/моль-ЭКВ}$$

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(X)}{100.295} = \frac{13.784}{86.216} \Rightarrow M_{\text{ЭКВ}}(X) = 16.035 \text{ г/моль-ЭКВ}$$

Во втором случае получается сера, $M(S) = 32.07 \text{ г/моль}$ (0.5 балла). Пигмент VI – киноварь HgS (0.5 балла), газ **B** – SO_2 , **C** – Hg (по 0.25 балла за **B** и **C**, всего 0.5 балла).

Мы определили, что газ **B** – это SO_2 , значит, пигменты IV и V содержат серу. Эквивалент неизвестного элемента в IV и V пигментах, как и в предыдущем случае, определяем по закону эквивалентов:

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(Y)}{M_{\text{ЭКВ}}(S)} = \frac{\omega(Y)}{\omega(S)}$$

Мы получим 2 эквивалента неизвестного элемента:

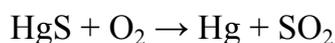
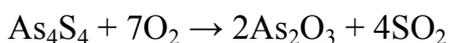
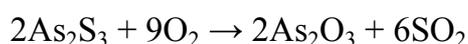
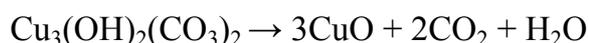
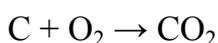
$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(Y)_1}{16.035} = \frac{60.898}{39.102} \Rightarrow M_{\text{ЭКВ}}(Y)_1 = 24.97 \text{ г/моль-ЭКВ}$$

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(Y)_2}{16.035} = \frac{70.025}{29.975} \Rightarrow M_{\text{ЭКВ}}(Y)_2 = 37.46 \text{ г/моль-ЭКВ}$$

Если в первом случае степень окисления металла +3, то во втором +2 и атомная масса металла 74.92 г/моль, что соответствует As (0.5 балла). Пигмент IV – As_2S_3 , пигмент V – AsS (более точно As_4S_4). Газ **D** – As_2O_3 (по 0.75 балла за пигменты IV и V, 0.5 балла за **D**, всего 2 балла)

Пигмент	Уголь	Азурит	Малахит	Аурипигмент	Реальгар	Киноварь
Цвет	черный	синий	зеленый	желтый	бурый	красный
Формула	C	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	As_2S_3	As_4S_4	HgS

2. (по 0.25 балла за реакцию, всего 1.5 балла)



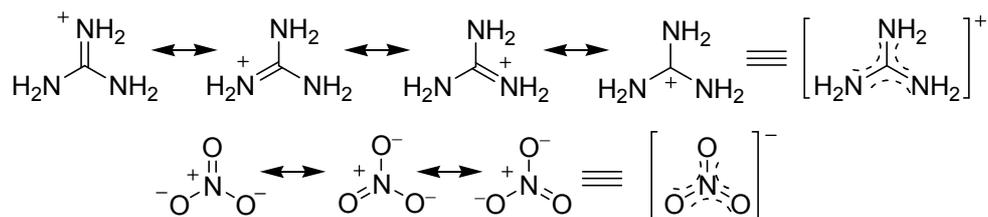
3. а) $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$ (0.5 балла)



с) к третьему варианту подходит сгорание любого органического вещества с элементами H, S, C и N. Для примера приведем сгорание аминокислоты метионина:



3. Соль **S** построена из треугольных катиона $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ и аниона NO_3^- (по 1 баллу за резонансные структуры, по 0.5 балла за резонансный гибрид, всего 3 балла).



Задача 5 (автор Сырлыбаева Д.Г.)

1. Из формулы $-dN / dt = \lambda N$ находим $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$, значит $T_{1/2} = N \cdot \ln 2 / (-dN / dt) = 1.592 \cdot 10^5$ лет (1 балл). Из закона радиоактивного распада вытекает формула

$$m(t) = m_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow m_0 - n M_C = m_0 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}} \Rightarrow M_C = \frac{m_0}{n} (1 - 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}),$$

где m_0 – исходная масса радиоактивного образца, m – текущая масса, $n M_C$ – масса, распавшаяся за время t , M_C – молярная масса **C**. Число моль n выделившегося гелия равно числу моль распавшегося элемента **C**. Имеем:

$$M_C = \frac{1 - 2^{-5 / 1592}}{9.333 \cdot 10^{-6}} = 233 \text{ г/моль}$$

Далее, $233 / 2.533 = 92$, значит **C** – уран (0.7 балла). Франций-221 получается из урана-233 в процессе трех α - и одного β -распада, следовательно X3, X4 и X5 – α -распады. Тогда **D** – это торий-229, **E** – радий-225, **F** – актиний-225 (по 0.3 балла за **D** – **F**, всего 2 балла).

2. На основании данных о содержании **I** в минералах пишем:

$$0.6 = \frac{M_I}{M_I + M_{As} + x M_S} = \frac{M_I}{M_I + 75 + 32x}$$

$$0.286 = \frac{4M_I}{4M_I + 3M_{Hg} + x M_{Sb} + 8M_{As} + 20M_S} = \frac{4M_I}{4M_I + 1843 + 122x}$$

Решая систему с двумя неизвестными, получаем $x = 2$; $M_I = 209$ г/моль, $209 / 2.58 = 81$. Таким образом, **I** – таллий, лорандит – TlAsS_2 , врбаит $\text{Tl}_4\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{As}_8\text{S}_{20}$ (1.5 балла). Разность массовых чисел есть $213 - 209 = 4$ а.е.м. В данном радиоактивном ряду таллий-209 образуется из висмута-213 при α -распаде последнего, т.е. X7 – α -распад. При β -распаде таллия образуется свинец-209 – **J** (0.5 балла, всего 2 балла).

3. Активность образца равна сумме активностей изотопов, входящих в его состав:

$$\sum_i A_i = \sum_i \frac{dN_i}{dt} = \sum_i \frac{\lambda_i N_i dt}{dt} = \sum_i \lambda_i N_i$$

Определяем сколько грамм **A1** и **A2** распалось за время t :

$$\ln \frac{m \cdot \omega_{A1}}{m \cdot \omega_{A1} - x_{A1}} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}(A1)} t \quad \ln \frac{3 \cdot 0.35}{3 \cdot 0.35 - x_{A1}} = \frac{0.693}{2.1 \cdot 24} \cdot 12 = 0.165 \quad x_{A1} = 0.159 \text{ г}$$

$$\ln \frac{1.95}{1.95 - x_{A2}} = \frac{0.693}{4.4 \cdot 24} \cdot 12 = 0.079 \quad x_{A2} = 0.148 \text{ г}$$

$$A = \frac{x_1}{M_1} \cdot N_A \cdot \lambda_1 + \frac{x_2}{M_2} \cdot N_A \cdot \lambda_2 = \frac{N_A \ln 2}{24 \cdot 3600} \left(\frac{1.05 - x_1}{M_1} \cdot \frac{1}{T_{1/2}(A1)} + \frac{1.95 - x_2}{M_2} \cdot \frac{1}{T_{1/2}(A2)} \right),$$

где A – активность, N_A – число Авогадро $M_{A1} = M_A + 1$, $M_{A2} = M_A - 3$. Подставляя данные соотношения в выражение для активности образца, и решая квадратное уравнение, получаем $M_A = 237$ г/моль. Поэтому **A** – нептуний-237 (3 балла).

4. Так как **X1** – α -распад, то **B** – протактиний-233, значит **X2** – β -распад. Висмут-209 образуется при β -распаде свинца-209. **X10** – β -распад. Так как **J** получается из **K** двумя разными способами, то очевидно, что в одном случае это α -распад, а потом β -распад, а во втором случае наоборот. То есть **X7** = **X9** – α -распад, а **X8** – β -распад. Свинец-209 образуется при распаде полония-213, следовательно, **H** – полоний-213. Он образуется в процессе β^- -распада **K**, поэтому **K** – висмут-213. Он образуется в результате α -распада астата-217. **G** – аstat. $213 - 209 = 4$ а.е.м., значит **X9** – α -распад. Аstat-217 образуется при распаде франция-221, $221 - 217 = 4$ а.е.м., значит **X6** – α -распад (по 0.5 балла за каждый нуклид, всего 2 балла).

5. (по 0.25 балла за уравнение, всего 0.5 балла)



6. Находим дефект массы ядра (z – заряд ядра, A – массовое число изотопа):

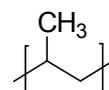
$$\Delta m = m_{\text{я}} - z m_p - (A - z) m_n \quad m_{\text{я}} = m_A - z m_e \quad \Delta m = -1.76122 \text{ а.е.м.}$$

$$1 \text{ а.е.м. (eV)} = 1 \text{ а.е.м. (кг)} \cdot c^2 / 1.602 \cdot 10^{-19} = 931.59 \text{ МэВ}$$

$$E_{\text{св}} = \Delta m \cdot c^2, E_{\text{св.ср.}} = E_{\text{св}} / A = 1.76122 \cdot 931.59 / 209 = 7.85 \text{ МэВ (0.5 балла).}$$

Задача 6 (авторы Беркович А.К., Карпушкин Е.А.)

1. Валентный угол между C–C связями основной цепи равен 109.5° , поэтому длина мономерного звена с учетом валентных углов и длин связей равна $l = 1.5 \text{ \AA} \cdot 2 \cdot \sin(109.5^\circ / 2) = 2.45 \text{ \AA}$. Контурная длина молекулы ПП равна $H = 2.45 \text{ \AA} \cdot 1000 = 2450 \text{ \AA}$ (1 балл за структуру, 1 балл за длину звена, 0.5 балла за контурную длину, всего 2.5 балла).

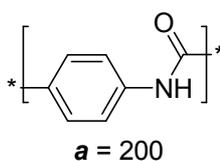
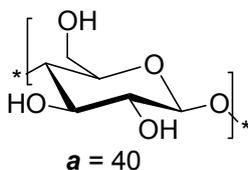
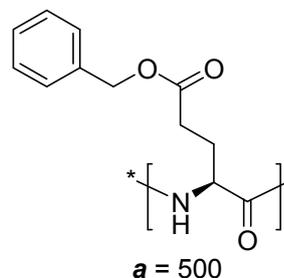
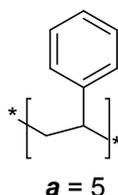
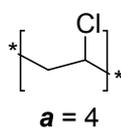
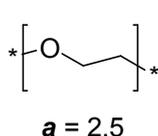


2. $\langle h \rangle = 2.45 \sqrt{1000} = 77.5 \text{ \AA}$ (1 балл).

3. Контурная длина макромолекулы не зависит от того, в какой модели она выражена, значит, $LN = ln$. $L = ln / N = la$. Подставляя это выражение в $\langle h \rangle = L \sqrt{N}$, $\langle h \rangle = la \sqrt{N} = l \sqrt{an}$ (2 балла).

4. $\langle h \rangle = 17.3 \text{ нм} = l \sqrt{an}$ Так как $l = 0.245 \text{ нм}$, $n = 1000$, то $a = 5$, $L = 5 \cdot 2.45 = 12.25 \text{ \AA}$ (2 балла).

5. Чем больше звеньев входят в сегмент, тем более жесткие цепи рассматриваемого полимера. Это следует из сравнения среднего расстояния между концами макромолекулы для свободно сочлененной цепи ПП (формально в сегмент входит 1 звено, $\langle h \rangle = 77.5 \text{ \AA}$), реальной цепи (5 звеньев на сегмент, $\langle h \rangle = 173 \text{ \AA}$) и полностью вытянутой цепи (формально 1000 звеньев на сегмент, $\langle h \rangle = \langle H \rangle = 2450 \text{ \AA}$). Соответственно, значения $a = 2.5$, 4 и 5 соответствуют самым гибкоцепным полимерам – полиэтиленоксиду, поливинилхлориду и полистиролу. В этом порядке уменьшается и гибкость цепей (поливинилхлорид уже изображен во втором ряду таблицы, а из-за присутствия объемного фенильного заместителя вращение вокруг связей основной цепи полистирола затруднено по сравнению с полиэтиленоксидом). Остается выбрать, какой из полимеров более жесткоцепной, поли-*n*-бензамид или поли-(γ -бензил-*L*-глутамат). Вращение вокруг амидной N–C связи поли-*n*-бензамида в значительной степени затруднено: кратность этой формально простой связи больше 1. Однако, α -спираль, протяженное образование, захватывающее большое количество последовательных звеньев, обуславливает гораздо более сильные препятствия вращению, поэтому цепи поли-(γ -бензил-*L*-глутамата) более жесткие (по 0.5 балла за структуру, 0.5 балла выбор самого жесткого, всего 2.5 балла).



Задача 7 (автор Беклемишев М.К.)

1. Скорость реакции $d[P]/dt = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ М} / 45 \text{ с} = 2.8 \cdot 10^{-7} \text{ М/с}$ (1 балл).

2. Образующиеся при фотолизе ОН-радикалы быстро реагируют по реакции (2), поэтому скорость их генерации w_{in} равна скорости исчезновения:

$$w_{in} = k_2[OH^\bullet][HD] \quad (11)$$

С другой стороны, скорость образования радикалов D равна скорости образования конечного продукта P: $k_2[OH^\bullet][HD] = d[P]/dt = w_0$

Иными словами, скорость генерации ОН-радикалов равна скорости образования продукта P (1.5 балла за обоснование, 0.5 балла за численное значение):

$$w_{in} = w_0 = 2.8 \cdot 10^{-7} \text{ М/с}$$

Стационарную концентрацию ОН-радикалов можно оценить из вышеприведенных равенств: $[OH^\bullet] = w_0 / k_2[HD]$

На начальном участке концентрация HD не успеет измениться по сравнению с исходной ($[HD] \approx c_{HD}$), тогда $[OH^\bullet] = 2.8 \cdot 10^{-7} / (3 \cdot 10^7 \cdot 1 \cdot 10^{-4}) = 9.3 \cdot 10^{-11} \text{ М}$ (1.5 балла за обоснование, 0.5 балла за численное значение, всего 4 балла).

3. Судя по концентрации продукта за 45 с, введение железа увеличило скорость реакции ровно в два раза. Это произошло за счет появления дополнительного источника ОН-радикалов. Поэтому в уравнение (11) следует ввести дополнительный член (2 балла):

$$w_{in} + k_3[Fe^{2+}][H_2O_2] = k_2[OH^\bullet][HD] \quad (12)$$

Поскольку увеличение скорости по сравнению с реакцией без железа двукратное, $k_2[OH^\bullet][HD] = 2w_0$, или:

$$w_{in} + k_3[Fe^{2+}][H_2O_2] = 2w_0 \quad (13)$$

Поскольку скорость фотолитической генерации ОН-радикалов w_{in} не изменилась, $[Fe^{2+}] = (2w_0 - w_{in}) / k_3[H_2O_2] = (2 \cdot 2.8 \cdot 10^{-7} - 2.8 \cdot 10^{-7}) / (50 \cdot 3) = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ М}$ (1 балл) (Заметим, что определять железо(2+) по реакции Фентона можно было бы и без УФ-облучения, но при этом скорость реакции *в отсутствие железа* определялась бы всегда присутствующими примесями ионов переходных металлов и поэтому была бы плохо воспроизводимой.)

4. Скорость образования продукта P равна скорости генерирования ОН-радикалов из обоих источников, т.е. (2 балла)

$$(d[P]/dt)_2 = w_{in} + k_3[Fe^{2+}]_2[H_2O_2] = 2.8 \cdot 10^{-7} + 50 \cdot 7.5 \cdot 10^{-9} \cdot 3 = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ М/с}$$

Задача 8 (авторы Головки Ю.С., Гарифуллин Б.Н.)

1. Например: а) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (500°C, 30 МПа, Fe-катализатор);

б) $N_2 + O_2 = 2NO$ (грозовой разряд) (по 0.5 балла за реакцию, всего 1 балл)

2. В месяц фиксируется $\frac{1.8 \cdot 10^{11}}{12} = 1.5 \cdot 10^{10}$ кг азота. Площадь поверхности Земли $S = 4\pi R^2 = 4 \cdot 3.14 \cdot (6.4 \cdot 10^6)^2 = 5.1 \cdot 10^{14}$ м². Из нее на сушу приходится около 30%. С учетом того, что бактерии обитают лишь в почве, полезная поверхность составит порядка $0.15 \cdot 5.1 \cdot 10^{14} = 7.7 \cdot 10^{13}$ м². Значит, в месяц бактерии обогащают 1 м² почвы на $\frac{1.5 \cdot 10^{13}}{7.7 \cdot 10^{13}} = 0.19$ г азота, или 0.014 моль атомов (2 балла, без учета доли суши 1.5 балла).

3. Из схемы следует, что за один цикл на субстрат поступает два протона и два электрона. **X1** – N_2H_2 , **X2** – N_2H_4 , **X3** – NH_3 , **X4** – NH_4^+ . (по 0.5 балла, всего 2 балла)

4. Поскольку нитрогеназная система осуществляет двухэлектронное восстановление, тестовую реакцию можно записать в виде: $C_xH_{2y} + H_2 = C_xH_{2y+2}$.

Тогда $1.077 = \frac{12.01x + 1.01 \cdot (2y + 2)}{12.01x + 1.01 \cdot 2y}$, откуда $(12x + 2y) = 26.0$, и речь идет о восстановлении ацетилена (C_2H_2) до этилена (C_2H_4). Формально условию по массовой доле удовлетворяют и кратные варианты ($C_4H_4 \rightarrow C_4H_8$, $C_6H_6 \rightarrow C_6H_{12}$, ...). Однако уже даже винилацетилен не является газом при н.у. ($t_{кип} = 5^\circ C$) (2 балла).

5. Поскольку **X6** восстанавливается с образованием только NH_4^+ , данная частица сама может содержать только атомы азота (и, возможно, водорода – то есть является участником рассмотренного ранее цикла). Более того, из уравнения следует, что по сравнению с **X5**, **X6** содержит на 1 атом азота меньше и имеет заряд на 1 выше. Единственным разумным вариантом будет **X5** – N_3^- , **X6** – N_2 (2 балла).

6. Пользуясь законами сохранения массы и заряда, имеем: **Z1** – NH_2OH , **Z2** – NOH , **Z3** – NO_2^- (всего 1 балл).

$$\Delta_r G = -F \sum n_i E_i^0 = -96500 \text{ Кл/моль} \cdot (2 \cdot 0.899 \text{ В} + 4 \cdot 0.069 \text{ В}) = -2 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$$