11 класс

Задача 1. Разделение соседей

1. При x = 0,11 состав минерала можно записать так: $\mathbf{L}_{0,89}\mathbf{M}_{1,11}\mathbf{S}_2$. Обозначим молярную массу этого химического соединения за M, молярные массы \mathbf{M} и $\mathbf{L} - M_{\mathrm{M}}$ и M_{L} соответственно. Тогда можно записать систему из следующих уравнений:

$$\frac{100}{M} \cdot 0,89 \cdot M_{\rm L} \cdot 0,83 = 23,95$$
 — масса выделенного **L** (с учетом выхода) $M = 0,89 M_{\rm L} + 1,11 M_{\rm M} + 2 \cdot 32,06$

Подставляя выражения для M в первое уравнение и немного преобразуя его получаем:

$$\frac{M_{\rm L}}{0.89M_{\rm L}+1.11M_{\rm M}+64.12} = 0.3242$$
$$0.711M_{\rm L}-0.36M_{\rm M}=20.75$$

Учитывая то, что **L** и **M** — соседи и находятся в одном периоде, для грубой оценки их молярных масс можно принять, что $M_{\rm L} \approx M_{\rm M}$. Тогда:

$$M_{\rm L} \approx M_{\rm M} \approx \frac{20,75}{0.351} = 59,1$$
 г/моль

Значит, **L** и **M** находятся в третьем периоде таблицы Менделеева. Из всех пар металлов-соседей подходят только Co и Ni, хотя близость их молярных масс не дает понять, кто из них обозначен как **L**, а кто как **M**. Это можно сделать, внимательно изучив методику их разделения. После второй стадии образуется водный раствор, содержащий ионы Co^{2+} и Ni^{2+} . При обработке хлором в щелочной среде кобальт окислится, и в слабокислой среде в осадок будет переходить именно Co^{3+} . То есть **L** – **Co**, а **M** – **Ni** (это можно понять и дальше по ходу решения задачи, т.к. плоско-квадратная геометрия комплексов характерна именно для никеля).

Реакции:

- 1) $Co_{0,89}Ni_{1,11}S_2 + 3O_2 = 0,89CoO + 1,11NiO + 2SO_2$
- 2) $CoO + NiO + 2H_2SO_4 = CoSO_4 + NiSO_4 + 2H_2O$
- 3) $Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2$
- 4) $2\text{Co}^{2+} + \text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- = 2\text{CoOOH} \downarrow + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $Ni(OH)_2 + 2HCl = NiCl_2 + 2H_2O$
- 6) $12\text{CoOOH} = 4\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 7) $Ni(OH)_2 = NiO + H_2O$

8)
$$Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO$$

9)
$$NiO + C = Ni + CO$$

Для пар реакций 2-3, 4-5, 6-7 и 8-9 порядок не влияет на оценку.

Осадок 1 — CoOOH (Co(OH)₃, CoOOH·xH₂O, Co₂O₃·xH₂O).

Осадок 2 – Ni(OH)₂.

2. Наиболее характерной степенью окисления никеля является степень окисления +2. То есть n=2. Тяжелым аналогом никеля можно назвать Pd (и Pt в меньшей степени). $M_2 - Pd$.

Квадратной геометрии комплекса соответствует dsp^2 -гибридизация орбиталей комплексообразователя.

- **3**. Интенсивная окраска раствора щелочного металла и низкая температура кипения однозначно указывают на то, что $\mathbf{F} \mathfrak{I} \mathbf{0} \mathbf{N} \mathbf{H}_3$. Интенсивная окраска растворов объясняется наличием в нем сольватированыхх электронов.
- **4**. По использованию сокращений HDPPN и KDPPN можно догадаться, что HDPPN органическая кислота. Причем условия получения ее калиевой соли указывают на то, что pK_a кислоты очень большое. Уравнение реакции HDPPN с калием (его раствором в жидком аммиаке) можно записать так:

$$2HDDPN + 2K = 2KDDPN + H_2$$

Тогда:

$$\frac{n(\text{KDPPN})}{n(\text{H}_2)} = 2$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{57,79 \cdot 10^{-3}}{22,4} = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{KDPPN}) = \frac{1,39}{2 \cdot 2,58 \cdot 10^{-3}} = 269,38 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{HDPPN}) = 269,38 - 39,098 + 1,008 = 231,29 \text{ г/моль}$$

 ${
m HDPPN}-{
m C}_x{
m H}_y{
m N}_z{
m O}_m$ и нельзя отрицать возможное присутствие других элементов. Тогда:

$$x = \frac{231,29 \cdot 0,9}{12} = 17,3 \Longrightarrow x = 17$$
$$z = \frac{231,29 \cdot 0,06}{14} = 0,99 \Longrightarrow z = 1$$

Без азота и углерода от молярной массы остается 13 г/моль. Значит, формула **HDPPN** – $C_{17}H_{13}N$. Соединение содержит тройную связь CN и CC и обра-

зует осадки с солями меди и серебра. Значит в нем есть терминальная тройная связь (источник кислого протона). Степень ненасыщенности соединения равна:

$$(17\cdot2 + 2 + 1 - 13)/2 = 12$$

За вычетом двух тройных связей останется 8. В соединении есть ароматические протоны, а значит, скорее всего, в нем есть бензольное кольцо. За вычетом четырех от 8 останется 4. Учитывая симметричность соединения (отсутствие хиральности), можно предположить наличие в нем еще одного бензольного кольца. Под все условия подходит несколько структур, из которых мы приведем две:

Иные подходящие структуры также считаются верным ответом. Засчитывается 2 верные структуры (если приведено больше — за каждую верную +2 балла, за каждую неверную минус 2 балла, в сумме не более 4 баллов и не менее 0).

5. Наиболее логичным продуктом реакции можно считать соединение $K_2[Ni(DPPN)_4]$ (учитывая намек на склонность никеля к образованию квадратных комплексов). Тогда:

$$n(\text{KDPPN}) = 2 \cdot 2,58 \cdot 10^{-3} = 5,16 \cdot 10^{-3}$$
 моль
 $n(\text{E}) = \frac{5,16 \cdot 10^{-3}}{4} = 1,29 \cdot 10^{-3}$ моль
 $M(\text{E}) = \frac{0,927}{0,67 \cdot 1,29 \cdot 10^{-3}} = 1072,54$ г/моль

Если вычесть из этого молярную массу предполагаемого соединения, останется еще примерно 15 г/моль, что может соответствовать только аммиаку. То есть \mathbf{E} – сольват $K_2[\mathrm{Ni}(\mathrm{DPPN})_4]$. \mathbf{E} – $\mathbf{K}_2[\mathrm{Ni}(\mathrm{DPPN})_4]$ •NH₃

Перейдем к определению **X**. Если в **X** содержится только один атом никеля, то:

$$M(X) = \frac{0.31}{1.29 \cdot 10^{-3}} = 240.31 \, \text{г/моль}$$

Судя по молярной массе, соединение \mathbf{X} – комплексное. В синтезе комплекса, где катионом выступает калий, логично использовать производные того же калия. Если формула $\mathbf{X} - K_2[\mathrm{NiR_4}]$, где R – отрицательно заряженный лиганд, то:

 $M(R) = 240,31 - 2 \cdot 39,1 \cdot 58,7 \approx 26$ г/моль, что соответствует цианиду.

$X - K_2[Ni(CN)_4]$

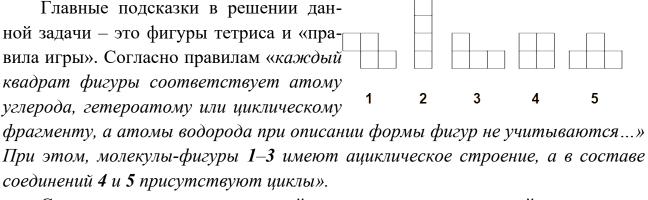
Анионы обоих соединений представляют из себя плоские квадраты $[NiL_4]^{2-}$, где для **E** L – DPPN, а для **X** L – CN.

Система оценивания:

- 1. Определение металлов L и M- по 0,5 балла. Реакции с 1 по 10 по 1 баллу. За уравнения реакций без коэффициентов или с ошибкой в коэффициентах по 0,5 балла. Осадки 1 и 2- по 1 баллу. Всего 13 баллов.
 - **2.** M_2 и n по **0,5 балла.** Гибридизация **1 балл**. Всего **2 балла**.
 - 3. Формула F и объяснение окраски по 1 баллу. Всего 2 балла.
- **4.** Определение молярной массы KDPPN **1 балл**. Изомеры по **2 балла** за правильные структуры (но не более **4 баллов**). За каждый неправильный штраф **2 балла** (но не более **2 баллов**). Если неправильно определена молярная масса, то штраф не накладывается. Всего **5 баллов**.
- **5.** Определение формул **X** и **E** по **1 баллу**. Строение анионов **E** и **X** по **0,5 балла**. Всего **3 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Химический тетрис



Синтез первых трех соединений представлен на следующей схеме и, как было упомянуто в подсказке, ни на одном из этапов не содержит циклических фрагментов:

При оценивании полный балл для соединения **1** засчитывается только в случае указания диена в *s-mpaнc*-конформации, поскольку именно она подходит под соответствующую форму фигуры. То же самое касается диацетилена **2**, в котором все валентные углы должны быть равны 180 градусам, и метилкетена **3**, у которого фрагмент C=C=O также является линейным.

Далее было предложено синтезировать оставшиеся соединения 4 и 5, про которые известно, что они могут содержать циклические фрагменты:

Комментарий:

- 1) Превращение \mathbf{J} в \mathbf{K} реакция Виттига, которая используется для получения алкенов заданного строения из илидов фосфора (первая стадия) и карбонильных соединений.
- 2) Превращение **К** в **4** реакция [2+2]-циклоприсоединения ацетона к 2,3-диметилбутену-2, приводящая к образованию гексаметилоксетана **4**. В данной молекуле присутствуют мешающие нам 6 метильных групп, однако по условию задачи мы о них осведомлены, а атомы четырех членного цикла составляют тот самый квадрат из четырех фрагментов, в роли которых выступают 3 атома углерода и один атом кислорода.

Последняя цепочка превращений наиболее сложная, поэтому на схеме были дополнительно представлены брутто-формулы продуктов реакций.

Первая стадия с участием реактива Гриньяра на первый взгляд должна протекать по карбонильному атому углерода, однако в данных условиях реактив Гриньяра преимущественно участвует в реакции 1,4-присоединения из-за сопряжения карбонильной группы с двойной связью:

Дополнительно нам сообщили, что в молекуле L присутствует только одна гидроксильная группа, что также исключает возможность протекания реакции по карбонильному атому углерода, поскольку тогда в результате гидролиза их осталось бы две.

Далее на основе брутто-формулы **М** можно сделать вывод, что протекает обычная реакция дегидратации, но двойная связь формируется не с третичным атомом углерода, а так, чтобы образовалось сопряжение с карбонильной группой. Реакция **М** с фениллитием протекает иначе, нежели с реактивом Гриньяра, этот реагент используют, когда в сопряженных альдегидах и кетонах требуется провести реакцию по карбонильному атому и избежать образования продукта 1,4-присоединения.

Последняя стадия – уже известная нам дегидратация, но со своими особенностями. Поскольку отщепление воды приводит к появлению положительного заряда на атоме углерода, двойная связь мигрирует ближе к ароматическому кольцу, создавая более длинную цепь сопряжения, а значит и более устойчивый карбкатион. Затем от соседнего атома отщепляется протон и формируется вторая С=С связь. В результате образуется продукт, в котором две двойные связи и два ароматических кольца образуют единую цепь сопряжения.

Система оценивания:

- 1. Ответ на первый вопрос 14 баллов (по 1 баллу за структурные формулы A—N).
- 2. Ответ на второй вопрос 11 баллов (по 2 балла за структурные формулы соединений 1—4, 3 балла за соединение 5). При оценивании полные 3 балла для соединения 5 засчитываются в случае правильного продукта с надлежащим расположением двойных связей в пятичленном цикле. 2 балла за правильный продукт с неверным расположением двойных связей. В случае написания продукта 1,4-присоединения PhLi к веществу М засчитывается 1 балл за продукт N и 0 баллов за неправильный продукт 5.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Китайские фонарики

1. В упомянутых комплексах на один ион комплексообразователя приходится два ацетат-иона, т. е. на один атом металла приходится четыре атома углерода, а на биядерный фрагмент — восемь (может приходится и больше, если лиганды L будут углерод-содержащими). Исходя из этого, можно вычислить молярные массы комплексов \mathbf{K}_1 — \mathbf{K}_4 соответственно:

```
M = 12,01 \cdot 8 / 0,2406 = 399,33 г/моль (К<sub>1</sub>)

M = 12,01 \cdot 8 / 0,2554 = 376,19 г/моль (К<sub>2</sub>)

M = 12,01 \cdot 8 / 0,2245 = 427,97 г/моль (К<sub>3</sub>)

M = 12,01 \cdot 8 / 0,1854 = 518,23 г/моль (К<sub>4</sub>)
```

Откуда можно вычислить атомные веса комплексообразователей:

```
M = 399,33 \cdot 0,3183 / 2 = 63,55 г/моль (К<sub>1</sub>)
M = 376,19 \cdot 0,2764 / 2 = 51,99 г/моль (К<sub>2</sub>)
M = 427,97 \cdot 0,4483 / 2 = 95,93 г/моль (К<sub>3</sub>)
M = 518,23 \cdot 0,3901 / 2 = 101,08 г/моль (К<sub>4</sub>)
```

Исходя из сопоставления полученных значений с Периодической системой можно сделать вывод о том, что комплексообразователем в \mathbf{K}_1 является медь, в \mathbf{K}_2 — хром, в \mathbf{K}_3 — молибден и в \mathbf{K}_4 — рутений. Далее вычитая из полученных ранее молярных масс комплексов молярные массы двух комплексообразователей и четырех ацетат ионов (59,04 г/моль) можно установить, что в комплексах \mathbf{K}_1 и \mathbf{K}_2 остается по 36 г/моль. Такая молярная масса соответствует двум молекулам воды. В случае аналогичного расчета для \mathbf{K}_3 получается, что лиганды L отсутствуют. Для \mathbf{K}_4 остается 79,9 г/моль, что соответствует одному иону брома.

Таким образом, комплексы \mathbf{K}_1 – \mathbf{K}_4 имеют следующий состав:

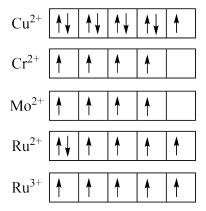
 $\mathbf{K}_1 - [Cu_2(AcO)_4(H_2O)_2]$ или $[Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$

 $\mathbf{K_2} - [\mathbf{Cr_2}(\mathbf{AcO})_4(\mathbf{H_2O})_2]$ или $[\mathbf{Cr_2}(\mathbf{CH_3COO})_4(\mathbf{H_2O})_2]$

 $\mathbf{K}_3 - [\mathrm{Mo}_2(\mathrm{AcO})_4]$ или $[\mathrm{Mo}_2(\mathrm{CH}_3\mathrm{COO})_4]$

 $\mathbf{K}_4 - [\mathrm{Ru}_2(\mathrm{AcO})_4\mathrm{Br}]_n$ или $[\mathrm{Ru}_2(\mathrm{CH}_3\mathrm{COO})_4\mathrm{Br}]_n$

2. Исходя из составов комплексов можно установить, что в комплексах \mathbf{K}_1 — \mathbf{K}_3 комплексообразователь находится в степени окисления +2, а в \mathbf{K}_4 два комплексообразователя имеют разную степень окисления: один +2, а другой +3. Приведем электронно-ячеечные формулы для таких ионов:



Исходя из этих формул нетрудно оценить общее число неспаренных электронов на два иона комплексообразователя, а также максимальную возможную кратность связи металл-металл (последняя определяется числом неспаренных электронов у одного иона комплексообразователя, если у двух ионов комплексообразователя оно разное (как в последнем комплексе), то определяется по тому иону, где меньше неспаренных электронов).

Исходя из этого получается, что максимально возможные кратности связей в комплексах \mathbf{K}_1 – \mathbf{K}_4 составят:

 $K_1 - 1$

 K_2-4

 K_3-4

 $K_4 - 4$

Число неспаренных электронов в двух свободных ионах для комплексов \mathbf{K}_1 – \mathbf{K}_4 будет равно:

 $K_1 - 2$

 $K_2 - 8$

 $K_3 - 8$

 $K_4 - 9$

3. Исходя из данных задачи можно сделать простое предположение, что если расстояние металл-металл равно или даже короче данного расстояния в металле, то связь металл-металл в комплексе присутствует. Если же расстояние в комплексе больше, чем расстояние в простом веществе, то связь металл-металл отсутствует, но при общем уменьшении числа неспаренных электронов есть антиферромагнитное взаимодействие через мостиковые лиганды. На основе этого можно сделать следующие заключения о наличии связи металл-металл в комплексах \mathbf{K}_1 — \mathbf{K}_4 :

 K_1 – нет (есть антиферромагнитное взаимодействие)

 \mathbf{K}_2 — есть

 K_3 – есть

 K_4 — есть

4. Простейший возможный ароматический дикарбоксилат — анион терефталевой кислоты (1,4-бензолдикарбоновая кислота, другие изомеры не подходят по стерическим причинам), его брутто-формула $C_8H_4O_4$, вычитая которую из общей формулы комплекса \mathbf{A} остается $C_3H_9NO_2$ (с вычетом и комплексообразователя). Лиганд L, являющийся простой неорганической молекулой, подходящий с учетом оставшейся брутто-формулы в такой состав — вода, причем одна молекула на один комплексообразователь. Тогда оставшаяся формула имеет вид C_3H_7NO . Из распространенных органических растворителей под такую формулу подходит диметилформамид. Структурные формулы дикарбоксилата и растворителя в составе \mathbf{A} следующие:

В структуре А пустоты имеют форму ромбической призмы.

5. Шестичленный ароматический N-донорный лиганд (отдельно существующий в виде жидкости с неприятным запахом и используемый как растворитель) в составе \mathbf{F} — это пиридин, брутто-формула которого C_5H_5N . Тогда на анион ароматического дикарбоксилата остается брутто-формула $C_{12}H_6O_4$. Структурная формула пиридина и возможные структуры дикарбоксилата (с учетом мостиковой роли и необходимости сохранения биядерных фрагментов в комплексе подходят структуры где две карбокси-группы расположены в примерно противоположных местах молекулы нафталина) в составе \mathbf{F} следующие:

6. В качестве таких лигандов могут быть приведены различные соединения на основе как пиридина, так и имидазола, и даже бензола. Следует учитывать доступность неподеленной пары электронов атома азота для участия в комплексообразовании (отсюда она не должна участвовать в сопряжении с ароматическим кольцом), а также достаточное удаление двух групп мостикового лиганда друг от друга, чтобы соседние биядерные фрагменты, связанные мостиком, не испытывали сильное стерическое отталкивание. Примеры возможных структур:

Система оценивания:

- **1.** Ответ на первый вопрос **8 баллов** (по **2 балла** за формулы комплексов \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_4 , подтвержденные расчетами, если нет расчета по **1 баллу** за правильную формулу).
- **2.** Ответ на второй вопрос -6 баллов (по 0.5 балла за электронную конфигурацию для двух ионов комплексообразователя каждого комплекса, кратность связи и число неспаренных электронов).
- 3. Ответ на третий вопрос 3 балла (по 0,5 балла за правильную правильное указание наличия связи, 1 балл за общее пояснение. *Примечание*: ввиду того, что в комплекте заданий, выданных участникам, были перепутаны заголовки столбцов таблицы (металл и комплекс), ответ засчитывается в соответствии с цифрами в выданном комплекте заданий; либо, если участник хорошо знает химию и догадался о перепутанности столбцов, то балл выставляется в соответствии с авторским решением).

- **4.** Ответ на четвертый вопрос **4 балла** (по **1 баллу** за правильные структуры дикарбоксилата и органического растворителя, **1 балл** за качественное описание пустот (оценивается любое разумное описание формы пустот), **1 балл** за указание неорганических молекул; в случае дикарбоксилата мета-изомер оценивается в **0,5 балла**, а орто в **0 баллов**).
- **5.** Ответ на пятый вопрос **2 балла** (по **1 баллу** за структуры дикарбоксилата и лиганда L; структура дикарбоксилата оценивается только одна).
- **6.** Ответ на пятый вопрос **2 балла** (по **1 баллу** за структуру, оценивается не более двух подходящих под условие задачи структур).

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Как дела? Снос NO

1. По описанному перечню продуктов можно записать следующие две реакции:

(I)
$$CH_2O + NO_2 \rightarrow CO + H_2O + NO$$

(II)
$$CH_2O + 2NO_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 2NO$$

2. Выразим отношение скоростей в первой и второй строчках таблицы экспериментальных данных:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k \left[\text{NO}_2 \right]_1^a \left[\text{CH}_2 \text{O} \right]_1^b}{k \left[\text{NO}_2 \right]_2^a \left[\text{CH}_2 \text{O} \right]_2^b} = \frac{\left(3.74 \cdot 10^{-3} \right)^a \left(4.67 \cdot 10^{-3} \right)^b}{\left(3.74 \cdot 10^{-3} \right)^a \left(1.31 \cdot 10^{-3} \right)^b} = \left(\frac{4.67}{1.31} \right)^b = \frac{5.56 \cdot 10^{-5}}{1.56 \cdot 10^{-5}}$$

$$3.56^b = 3.56$$

Очевидно, b = 1.

Аналогично поступим с отношением скоростей в 1 и 3 наборе данных:

$$\frac{r_1}{r_3} = \frac{k[\text{NO}_2]_1^a[\text{CH}_2\text{O}]_1}{k[\text{NO}_2]_3^a[\text{CH}_2\text{O}]_3} = \frac{(3.74 \cdot 10^{-3})^a (4.67 \cdot 10^{-3})}{(9.38 \cdot 10^{-3})^a (6.33 \cdot 10^{-3})} = \left(\frac{3.74}{9.38}\right)^a \cdot \frac{4.67}{6.33} = \frac{5.56 \cdot 10^{-5}}{1.89 \cdot 10^{-4}}$$

$$(0.399)^a \cdot 0.738 = 0.294$$

Очевидно, a = 1.

Рассчитаем константы скорости при двух температурах исходя из определенных порядков.

$$k_{177} = \frac{r_1}{\left[\text{NO}_2\right]_1 \left[\text{CH}_2\text{O}\right]_1} = \frac{5,56 \cdot 10^{-5}}{3,74 \cdot 10^{-3} \cdot 4,67 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{3,18} \text{ л/(моль·с)}$$

$$k_{157} = \frac{r_4}{\left[\text{NO}_2\right]_4 \left[\text{CH}_2\text{O}\right]_4} = \frac{1,37 \cdot 10^{-5}}{8,88 \cdot 10^{-3} \cdot 1,12 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{1,38} \text{ л/(моль·с)}.$$

3. Выразим отношение констант скорости при двух температурах, а затем из него – энергию активации. При расчетах температуры переведем в кельвины:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{\frac{-E_A}{RT_2}}}{Ae^{\frac{-E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{RT_1} - \frac{E_A}{RT_2}} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 430 \cdot 450}{450 - 430} \ln \frac{3,18}{1,38} = 67149 \text{ Дж/моль} = 67,1 \text{ к/Дж/моль}.$$

4. В параллельных реакциях такого типа отношение числа образующихся в двух путях молекул продуктов равно отношению констант скорости, то есть:

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{\text{[CO]}}{\text{[CO_2]}} = 2 \Rightarrow k_2 = 2 k_3$$

$$k_2 + k_3 = 3k_3 = 2,57 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль · c)}$$

$$k_3 = 8,57 \cdot 10^9 \text{ л/(моль · c)}$$

$$k_2 = 2k_3 = 1,71 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль · c)}.$$

Согласно условию, константы скоростей этих реакций не зависят от температуры. Это значит, что энергии активации этих реакций равны нулю ($E_{A2} = E_{A3} = 0$), что видно и из уравнения Аррениуса, и из уравнения для $d(\ln k)/dT$, приведенного в условии.

5. Радикалы СНО образуются по реакции (1) со скоростью $r_1 = k_1$ [CH₂O] [NO₂] и тратится в реакциях (2) и (3) с суммарной скоростью $r_2 + r_3 = (k_2 + k_3)$ [CHO][NO₂]. Для постоянства концентрации [CHO] необходимо, чтобы скорость образования была равна скорости траты:

$$k_1[\text{CH}_2\text{O}][\text{NO}_2] = (k_2 + k_3)[\text{CHO}][\text{NO}_2]$$

 $[\text{CHO}] = \frac{k_1[\text{CH}_2\text{O}]}{k_2 + k_3} = \frac{1.5 \cdot 10^{-3}}{2.57 \cdot 10^{10}} = 5.8 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}.$

6. Реакция распада азотистой кислоты на устойчивые продукты аналогична её разложению в растворе. Остальные стадии конструируются по описанию в условии:

$$(4) 2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

(5)
$$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$$

(6) OH + CH₂O
$$\rightarrow$$
 H₂O + CHO

(7) OH + CHO
$$\rightarrow$$
 H₂O + CO

7. Выразим логарифм константы скорости, затем, пользуясь уравнением из условия, продифференцируем его по температуре и выразим энергию активации.

$$\ln k = \ln \left(3 \cdot 10^{9}\right) + \ln \left(T^{1,27}\right) + \ln \left(e^{-\frac{1330}{T}}\right) = 21,82 + 1,27 \ln T - \frac{1330}{T}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1,27}{T} + \frac{1330}{T^{2}}$$

$$E_{A} = RT^{2} \left(\frac{1,27}{T} + \frac{1330}{T^{2}}\right) = 1,27 RT + 1330 R$$

При 298 К:

$$E_A = 1,27 \cdot 8,314 \cdot 298 + 1330 \cdot 8,314 = 14204$$
 Дж/моль = **14,2** кДж/моль.

Система оценивания:

- 1. Уравнения 2 реакций по 1 баллу. Всего 2 балла.
- **2.** Порядки a и b, k при двух температурах по **1 баллу**. Всего **4 балла**.
- **3.** Значение энергии активации **3 балла**. Ответ без приведенного решения и расчета **0 баллов**; верное решение и расчет, полученное исходя из неверных значений из $\pi.2$ **полный** балл.
- **4.** Значения 2 констант скорости и 2 энергий активации по **1 баллу**. Всего **4 балла**. Ответ без решения или обоснования **0 баллов**.
- **5**. Значение концентрации **3 балла**. Ответ без приведенного решения и расчета **0 баллов**.
 - **6**. Уравнения реакций (4)–(7) по **1 баллу**. Всего **4 балла**.
- 7. Выражение для энергии активации через температуру **3 балла**. Значение энергии активации при 298 K **2 балла**. Всего **5 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.