Тұрақтылар

Авогадро саны, N_A	6.022×10^{23} моль$^{-1}$
Элементар заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Әмбебап газ тұрақтысы, R	8.314 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$
Фарадей тұрақтысы, F	$96\,485$ Кл моль$^{-1}$
Планк тұрақтысы, h	6.626×10^{-34} Дж с
Кельвиндегі температура (К)	$T_{\text{К}} = T_{\circ\text{C}} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	1 пм $= 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	1 нм $= 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	1 мкм $= 1 \times 10^{-6}$ м

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Олимпиада ережелері:

Сізге химия пәнінен 2025-2026 жылғы республикалық олимпиаданың есептер жинағы берілді. Төмендегі нұсқаулар мен ережелердің барлығын **мұқият** оқып шығыңыз. Олимпиада тапсырмаларын орындау үшін сізде **5 астрономиялық сағат (300 минут)** беріледі. Сіздің жалпы нәтижеңіз - тапсырмалардың ұпай санын ескере отырып, әрбір тапсырма бойынша ұпайлар сомасы болып табылады.

Сіз шимайпарақта есептерді шеше аласыз, бірақ барлық шешімдерді жауап парақтарына көшіруді ұмытпаңыз. **Арнайы белгіленген жолақтардың ішіне жазған шешімдер ғана тексеріледі**. Шимайпарақтар **тексерілмейді**. Шешімдерді жауап парақтарына көшіру үшін сізге **қосымша уақыт берілмейтінін** ескеріңіз.

Сізге графикалық немесе инженерлік калькуляторды пайдалануға **рұқсат етіледі**.

Сізге кез келген анықтамалық материалдарды, оқулықтарды немесе жазбаларды пайдалануға **тыйым салынады**.

Сізге ішкі жадты немесе интернеттен жүктеп алынған мәтіндік, графикалық және аудио пішімінде ақпаратты сақтауға қабілетті кез келген байланыс құрылғыларын, смартфондарды, смарт сағаттарды немесе кез келген басқа гаджеттерді пайдалануға **тыйым салынады**.

Осы тапсырмалар жинағына кірмейтін кез келген материалдарды, соның ішінде периодтық кесте мен ерігіштік кестесін **пайдалануға рұқсат етілмейді**. **Мұқаба бетінде** периодтық жүйенің нұсқасы беріледі.

Кезең соңына дейін олимпиаданың басқа қатысушыларымен сөйлесуге **рұқсат етілмейді**. Ешбір материалдарды, соның ішінде кеңсе керек-жарақтарын өзара алмаспаңыз. Кез келген ақпаратты жеткізу үшін ымдау тілін қолданбаңыз.

Осы ережелердің кез келгенін бұзғаныңыз үшін сіздің жұмысыңыз **автоматты түрде 0 ұпаймен** бағаланады және бақылаушылар сізді аудиториядан шығаруға құқылы.

Жауап парақтарыңызға шешімдерді **анық** әрі **түсінікті** етіп жазыңыз. Қорытынды жауаптарды қарындашпен дөңгелектеу ұсынылады. **Өлшем бірліктерін көрсетуді ұмытпаңыз (өлшем бірліктері жазылмаған жауап есептелмейді)**. Арифметикалық амалдарда сандық мәліметтерді қолдану ережелерін сақтаңыз. Басқаша айтқанда, маңызды сандар бар екені есіңізде болсын.

Сәйкес есептерді бермей шешімнің соңғы нәтижесін ғана көрсетсеңіз, онда жауап дұрыс болса да **0** ұпай аласыз.

№1 Есеп. Шарттар шынымен толық па?

Автор: Бегдаир С.

Барлығы	Үлесі(%)
14	9

1.1 (14 ұпай)

Шартта қоспалардың көлемдері туралы ештеңе айтылмаған, сондықтан біз оларды елемейміз. 1-газ қоспасының бастапқы және соңғы күйдегі көлемдері, ықтимал түрде, әртүрлі болуы мүмкін. Егер соңында тек 1-газ қоспасы түзілсе, онда ондағы азоттың көзі 1-газ қоспасынан, ал сутектің көзі 3-газ қоспасынан болуы тиіс.

Түзілген кристалдар — аммоний хлориді, ол аммиак пен хлорсутектің реакциясы нәтижесінде түзіледі. Оның зат мөлшерін және түзілуі үшін қажет газдардың мөлшерін анықтаймыз: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$

$$n(NH_4Cl) = \frac{10.7}{53.5} = 0.2$$

$n(NH_4Cl)=n(NH_3)=n(HCl)$ 1-газ қоспасынан 2-газ қоспасына айналу: $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$ 1-қоспадағы зат мөлшерлері: $n(H_2)= 0.3$ моль, $n(N_2)= 0.1 + x$ моль 2-қоспадағы зат мөлшерлері: $n(NH_3)= 0.2$ моль, $n(N_2)= x$ моль 3-газ қоспасынан 4-газ қоспасына айналу: $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ 3-қоспадағы зат мөлшерлері: $n(H_2)= 0.1 + y$ моль, $n(Cl_2)= 0.1$ моль 4-қоспадағы зат мөлшерлері: $n(H_2)= y$ моль, $n(HCl)= 0.2$ моль

1-газ қоспасының қайта түзілуі: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ 5-қоспадағы зат мөлшерлері: $n(H_2)= y$ моль, $n(N_2)= x$ моль

Егер соңында 1-газ қоспасы түзілсе, онда ондағы газдардың көлемдік үлестері бастапқы 1-газ қоспасындағыдай болады. Осыны ескере отырып, теңдеулер құрамыз және белгісіздерді табамыз:

$$w(H2) = \frac{0.3}{0.4 + x} = \frac{y}{x + y}$$

$$w(N2) = \frac{0.1 + x}{0.4 + x} = \frac{x}{x + y}$$

$$x + y = (0.4 + x)/3$$

Осы теңдеулер жүйесін шешу нәтижесінде: x = 0.05 моль, y = 0.1 моль. Газдардың зат мөлшерлерін және олардың көлемдік үлестерін табамыз. 1 газ қоспасы:

$n(H_2)= 0.3$ моль, $n(N_2)= 0.15$ моль

$$x(H_2) = \frac{0.3}{0.45} = 0.667$$

$$x(N_2) = \frac{0.15}{0.45} = 0.333$$

2 газ қоспасы: $n(N_2)= 0.05$ моль, $n(NH_3)= 0.2$ моль

$$x(N_2) = \frac{0.05}{0.25} = 0.2$$

$$x(N_2) = \frac{0.2}{0.25} = 0.8$$

3 газ қоспасы: $n(H_2)= 0.2$ моль, $n(Cl_2)= 0.1$ моль

$$x(H_2) = \frac{0.2}{0.3} = 0.667$$

$$x(Cl_2) = \frac{0.1}{0.3} = 0.333$$

4 газ қоспасы: n(H_2)= 0.1 моль, n(HCl)= 0.2 моль

$$x(H_2) = \frac{0.2}{0.3} = 0.667$$

$$x(Cl_2) = \frac{0.1}{0.3} = 0.333$$

Есептеулер жүргізілгені үшін – 6 балл. Әрбір газ қоспасын анықтағаны үшін (моль, үлес немесе екеуі де) – 2 балл (жалпы 8 балл).

№2 Есеп. Қарап отырсаң, мұнда кинетиканың қандай қатысы бар?

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	Барлығы	Үлесі(%)
1.5	1	0.5	0.5	2.5	7	13	13

2.1 (13 ұпай)

Схема:

$$A -> [$$

k_1] B ->[k_2] C

Дифференциалдық теңдеулер:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Әр теңдеу үшін 0,5 балл, барлығы пункт үшін 1,5 балл.

2.

В үшін квазистационарлық жуықтау:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$k_1[A] - k_2[B]_{ss} = 0$$

$$[B]_{ss} = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

1 балл.

3.

Жұқтыру процесі:

$$S + I -> 2I$$

0.5 балла

4.

Сауығу процесі:

$$I- > R$$

0.5 балла

5.

Кинетикалық схема және дифференциалдық теңдеулер:

$$S + I - > [\beta]\ 2I$$

$$I - > [\gamma]\ R$$

$$\frac{dS}{dt} = -\beta SI$$

$$\frac{dI}{dt} = \beta SI - \gamma I$$

$$\frac{dR}{dt} = \gamma I$$

Тұрақтылардың өлшем бірліктері:

$$[\beta] = \frac{1}{\text{адам} \cdot \text{күн}}$$

$$[\gamma] = \frac{1}{\text{күн}}$$

Схема үшін 0,5 балл, үш өрнектің әрқайсысы үшін 0,5 балл, өлшем бірліктері үшін 0,5 балл, барлығы 2,5 балл.

6.

Бастапқы шарттар мен берілгендер:

$$N = 10^5$$
$$I_0 = 10$$
$$S_0 = N - I_0 \approx N$$
$$I(t) = 0.1N = 10^4$$
$$\beta = 3 \times 10^{-5}$$
$$\gamma = 0.2$$

$S \approx N$ = const деп қабылдаймыз:

$$\frac{dI}{dt} \approx \beta NI - \gamma I = (\beta N - \gamma)I$$

$$I(t) = I_0 \exp\left[(\beta N - \gamma)t\right]$$

$$10^4 = 10 \cdot \exp\left[(3 \times 10^{-5} \times 10^5 - 0.2)t\right]$$

$$10^3 = \exp[(3 - 0.2)t]$$

$$t = \frac{3\ln(10)}{2.8} = \frac{3 \times 2.303}{2.8} \approx 2.47 \text{ дней}$$

Дұрыс әрі негізделген шешім үшін 7 балл, ішінара алға жылжулар үшін 3 баллға дейін.

№3 Есеп. Газдар және магний

3.1	3.2	3.3	Барлығы	Үлесі(%)
6	8	4	18	12

3.1 (6 ұпай)

Шіріген жұмыртқа иісі бар Б газы — бұл H_2S, демек Z элементі — күкірт. Магнийдің күкіртпен реакциясының өнімі — магний сульфиді MgS. Оны қышқылда еріткенде H_2S бөлінеді. Фтормен түзетін бинарлы қосылыстар: SF_6,SF_4,S_2F_2. Сондықтан В газы — фтор.

Z - S

Б - H_2S

Z1 - SF_6

Z2 - SF_4

Z3 - S_2F_2

В - F_2

Әрбір сәйкестендіру үшін 1 балл (барлығы 6 балл).

3.2 (8 ұпай)

H_2S мөлшері:

$$n(H_2S) = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \text{ моль.}$$

Демек, барлық ыдыстардағы күкірттің жалпы мөлшері 0,3 моль.

Көлемдердің қатынасы бойынша әр ыдыстағы күкірт мөлшерін табамыз және теңдеу құрамыз:

x + x + 2x + 4x = 0,3

8x = 0,3

x = 0,0375 моль

Енді реакция теңдеулерін жазып, әр ыдыста әрекеттескен магний мөлшерін анықтаймыз:

Mg + S = MgS
(x моль Mg)

$4Mg + SF_6 = MgS + MgF_2$
(4x моль Mg)

$3Mg + SF_4 = MgS + 2MgF_2$
(6x моль Mg)

$3Mg + S_2F_2 = 2MgS + MgF_2$
(6x моль Mg)

Барлығын қосамыз:

x + 4x + 6x + 6x = 17x = 17 * 0,0375 = 0,6375 моль

Магнийдің массасы: 0,6375 * 24,3 = 15,49 г

Әр теңдеуді құрастыру және шешу үшін 1 балл (барлығы 4 балл). Коэффициенттерімен жазылған әр реакция үшін 1 балл, коэффициенттерсіз болса — 0,5 балл (барлығы 4 немесе 2 балл).

3.3 (4 ұпай)

$MgS + 2HCl = MgCl_2 + H_2S$

$MgF_2 + HCl$ = — реакция жүрмейді, себебі қышқыл сұйылтылған

$S + F_2 = SF_2$

$Mg + F_2 = MgF_2$

Әр реакция коэффициенттерімен дұрыс жазылса — 1 балл (коэффициенттерсіз — 0,5 балл). Егер HCl-мен реакция жүрмейтіні көрсетілмесе, балл берілмейді.

Барлығы 4 балл.

№4 Есеп. Кристалл өсіру

Автор: Молдагул А.

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Барлығы	Үлесі(%)
3	4	2	5	9	4	27	12

4.1 (3 ұпай)

50 °C температурада қаныққан ерітіндідегі мыс(II) сульфатының массалық үлесі **(1 ұпай)**

$$w(CuSO_4)_{50\,^\circ C} = \frac{33.5\ г}{33.5\ г + 100\ г} = 0.251$$

Мыс(II) сульфатының массасы **(1 ұпай)**

$$m(CuSO_4) = 200\ г \cdot 0.251 = 50.2\ г$$

Судың массасы **(1 ұпай)**

$$m(H_2O) = 200\ г - 50.2\ г = 149.8\ г$$

Егер оқушы массаларды массалық үлесті қолданбай тапса, **толық балл** беріледі

4.2 (4 ұпай)

25 °C температурада қаныққан ерітіндідегі мыс(II) сульфатының массалық үлесі **(1 ұпай)**

$$w(CuSO_4)_{25\,^\circ C} = \frac{23\ г}{23\ г + 100\ г} = 0.187$$

Мыс купоросындағы мыс(II) сульфатының массалық үлесі **(1 ұпай)**

$$w(CuSO_4)_{CuSO_4 \cdot 5\,H_2O} = \frac{159.61\ г\ моль^{-1}}{249.69\ г\ моль^{-1}} = 0.639$$

Ерітіндіден тұнбаға түскен мыс купоросының массасы **(2 ұпай)**

$$w(CuSO_4)_{25\,^\circ C} = \frac{50.2\ г - 0.639 \cdot m}{200\ г - m} = 0.187$$

$$m = 28.32\ г$$

Егер оқушы тұнбаның массасын басқа жолмен тапса, **толық балл** беріледі

4.3 (2 ұпай)

Тұнбаланудан кейінгі ерітіндінің массасы

$$m_{\text{ер-р}} = 200\ \text{г} - 28.32\ \text{г} = 171.68\ \text{г}$$

Тұнбаланудан кейінгі мыс(II) сульфатының массасы **(1 ұпай)**

$$m(\text{CuSO}_4) = 50.2\ \text{г} - 0.639 \cdot 28.32\ \text{г} = 32.1\ \text{г}$$

Тұнбаланудан кейінгі судың массасы **(1 ұпай)**

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 149.8\ \text{г} - (1 - 0.639) \cdot 28.32\ \text{г} = 139.6\ \text{г}$$

4.4 (5 ұпай)

Стақандағы судың беткі ауданы **(1 ұпай)**

$$S_{\text{шеңбер}} = \pi * (3.5\ \text{см})^2 = 38.485\ \text{см}$$

Екі тәулікте буланған судың массасы **(1 ұпай)**

$$m_{\text{бул. су}} = 9 * 10^{-3}\ \text{см кПа}^{-1}\ \text{ч}^{-1} \cdot 38.485\ \text{см} \cdot (1 - 0.6) \cdot 3.166\ \text{кПа} \cdot 48\ \text{ч} = 21.05\ \text{г}$$

Екі тәулікте қосымша тұнбаға түскен мыс купоросының массасы **(2 ұпай)**

$$w(\text{CuSO}_4)_{25\ ^\circ\text{C}} = \frac{32.1\ \text{г} - 0.639 \cdot m}{171.68\ \text{г} - 21.05\ \text{г} - m} = 0.187$$

$$m = 8.70\ \text{г}$$

Алынған тұнбаны бастапқы тұнбамен қосамыз **(1 ұпай)**

$$m_{\text{кристалл}} = 28.32\ \text{г} + 8.70\ \text{г} = 37.02\ \text{г}$$

Егер оқушы кристалл массасын басқа әдіспен тапса, **толық балл** беріледі

4.5 (9 ұпай)

Тұз ерітіндісінің үстіндегі судың тепе-тең бу қысымы келесі өрнекпен сипатталады **(1 ұпай)**

$$p = p^0 \cdot \chi = p^0 \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{ер-р}}}{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{ер-р}} + n(\text{Cu}^{2+}) + n(\text{SO}_4^{2-})} = p^0 \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{ер-р}}}{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{ер-р}} + 2 \cdot n(\text{CuSO}_4)}$$

Судың бу қысымын идеал газ теңдеуі арқылы да өрнектеуге болады **(1 ұпай)**

$$p = \frac{n(\text{H}_2\text{O})_{\text{бул}} RT}{V}$$

2-ерітіндідегі бастапқы су мөлшері

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{баст}} = \frac{139.6\ \text{г}}{18.016\ \text{г моль}^{-1}} = 7.749\ \text{моль} = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{бул}} + n(\text{H}_2\text{O})_{\text{ер-р}}$$

2-ерітіндідегі мыс(II) сульфатының мөлшері

$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{32.1\ \text{г}}{159.61\ \text{г моль}^{-1}} = 0.201\ \text{моль}$$

Бу қысымына арналған өрнектерді біріктірсек **(1 ұпай)**

$$p^0 \cdot \frac{n(H_2O)_{баст} - n(H_2O)_{бул}}{n(H_2O)_{баст} - n(H_2O)_{бул} + 2 \cdot n(CuSO_4)} = \frac{n(H_2O)_{бул} RT}{V}$$

Мәндерді қоямыз

$$3.166\ кПа \cdot \frac{7.749\ моль - n(H_2O)_{бул}}{7.749\ моль - n(H_2O)_{бул} + 2 \cdot 0.201\ моль} = \frac{n(H_2O)_{бул} \cdot 8.314\ Дж\ моль^{-1}\ K^{-1} \cdot 298\ K}{100\ л}$$

Квадрат теңдеуді шешіп, буланған судың мөлшерін табамыз **(3 ұпай)**

$$n(H_2O)_{бул} = 0.121\ моль$$

Квадрат теңдеудің екінші түбірі $n(H_2O)_{бул} = 8.157$ моль жарамсыз, себебі ол бастапқы су мөлшерінен үлкен.

Тепе-теңдік орнау барысында буланған судың массасы

$$m(H_2O)_{бул} = 0.121\ моль \cdot 18.016\ г\ моль^{-1} = 2.18\ г$$

Қосымша тұнбаға түскен мыс купоросының массасы **(2 ұпай)**

$$w(CuSO_4)_{25\ ^\circ C} = \frac{32.1\ г - 0.639 \cdot m}{171.7\ г - 2.18\ г - m} = 0.187$$
$$m = 0.884\ г$$

Құрғақ бокста түзілген кристаллдың толық массасы **(1 ұпай)**

$$m_{кристалл} = 28.32\ г + 0.884\ г = 29.204\ г$$

Егер оқушы кристалл массасын басқа әдіспен тапса, **толық балл** беріледі

4.6 (4 ұпай)

$CuSO_4$ ерітіндісіне тұз қышқылының ерітіндісін қосқанда ерітіндінің pH мәні төмендейді. Қышқыл ортада Ле Шателье принципі бойынша $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ тепе-теңдігі гидросульфат-аниондардың түзілуі бағытына ығысады, сондықтан ерітіндідегі сульфат-аниондардың концентрациясы азаяды. Cu^{2+} иондарының хлорид-аниондарымен кешен түзуі ерітіндідегі Cu^{2+} концентрациясының төмендеуіне әкеледі. Осы екі фактордың нәтижесінде иондық көбейтінді $[Cu^{2+}][SO_4^{2-}]$ ерігіштік көбейтіндісінен кіші болып, тепе-теңдік орнау үшін мыс купоросы ериді.
Факторлардың біреуін ғана дұрыс көрсеткен жағдайда **(2 ұпай)** беріледі.

$CuSO_4$ ерітіндісіне күкірт қышқылының ерітіндісін қосқанда сульфат-иондарының концентрациясы артады. Иондық көбейтінді $[Cu^{2+}][SO_4^{2-}]$ ерігіштік көбейтіндісінен үлкен болады, нәтижесінде тепе-теңдік орнау үшін мыс купоросы тұнбаға түседі. **(2 ұпай)**

№5 Есеп. Әлемдегі ең күшті қышқыл

Автор: Бегдаир С.

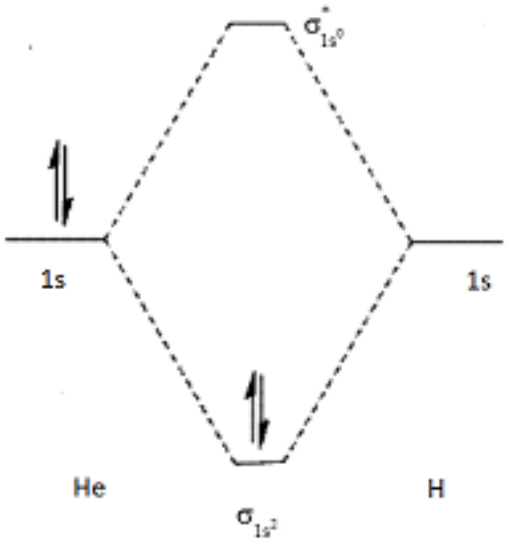
5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Барлығы	Үлесі(%)
1	4	4	3	5	17	12

5.1 (1 ұпай)

HeH^+ ионындағы электрондар саны — 2. Екі электроны бар кең таралған молекулалардың бірі — молекулалық сутек (H_2).

5.2 (4 ұпай)

Төменде ионның МО-диаграммасы көрсетілген. Ондағы байланыс реті:



$$\frac{2-0}{2} = 1.$$

МО-диаграмма үшін — 3 балл. Байланыс ретін анықтағаны үшін — 1 балл.

5.3 (4 ұпай)

Реакцияларды келесі ретпен комбинациялау HeH^+ ионының сулы ортадағы диссоциация реакциясының энтальпиясын береді:

$$\Delta H_5 = -\Delta H_4 + \Delta H_3 - \Delta H_2 + \Delta H_1$$

$$\Delta H_5 = -360 кДж/моль$$

Реакцияның энтропиясын анықтаймыз:

$$\Delta S_5 = \left(\Delta S(He) + \Delta S(H^+) - \Delta S(HeH^+)\right) = -2 Дж/(К{\cdot}моль)$$

Реакцияның Гиббс энергиясын және оның тепе-теңдік константасын (біздің жағдайда бұл қышқылдық константа) табамыз:

$$\Delta G_5 = \Delta H_5 - T \cdot \Delta S_5 = -360000 + 298 \cdot 2 = -359404 Дж/моль$$

$$K_a = k = \exp\left(-\frac{\Delta G_5}{RT}\right) = \exp\left(\frac{359404}{8.314 \cdot 298}\right) = 10^{63}$$

$$pK_a = -\log(K_a) = -63$$

pK_a мәнін анықтағаны үшін — 4 балл. pK_a толық анықталмаса — 2.5 балл.

5.4 (3 ұпай)

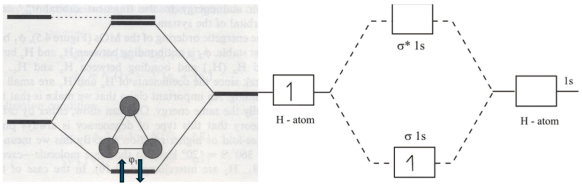
$$H^+ + H_2 = H_2^+ + H$$

$$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$$

Әр реакция үшін — 1.5 балл (барлығы 3 балл).

5.5 (5 ұпай)

Төменде **X** және **Y** молекулалық орбитальдары (МО) көрсетілген.



Әр МО үшін — 2.5 балл (барлығы 5 балл).

№6 Есеп. Аллильді жүйелердегі механизмдердің бәсекелестігі

Автор: Сарсенбай А.

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Барлығы	Үлесі(%)
15	3	3	3	2	26		

6.1 (15 ұпай)

Қарастырылып отырған субстрат — екіншілік аллилбромид:

$$CH_2=CH-CH(Br)-CH_3.$$

I. NaOEt/EtOH, 25 °C.

EtO^- ионы күшті нуклеофил әрі жеткілікті дәрежеде күшті негіз болып табылады. Протонды еріткіште екіншілік аллилбромид үшін орынбасу мен элиминация реакцияларының бәсекелестігі байқалады, алайда қалыпты температурада нуклеофильді орынбасу басым болады.

Реакцияның негізгі механизмі — **SN2′**. Нуклеофил аллильді жүйенің γ-көміртек атомына шабуыл жасап, қос байланыстың бір мезетте орын ауыстыруы жүреді.

Негізгі өнім:

$$CH_3-CH=CH-CH_2-OEt.$$

II. t−BuOK/t−BuOH, 25 °C.

$t-BuO^-$ ионы күшті, бірақ стерикалық тұрғыдан қиындатылған негіз, сондықтан орынбасу реакциялары тежеледі. Реакция негізінен **E2** механизмі бойынша жүреді.

Элиминация β-протонның үзілуі арқылы өтеді, нәтижесінде ең аз орынбасқан алкен түзіледі (Хофман ережесі).

Негізгі өнім:

$$CH_2=CH-CH=CH_2$$

(1,3-бутадиен).

III. $AgNO_3$/EtOH.

Ag^+ иондары Br^- ионымен әрекеттесіп, нашар еритін AgBr тұнбасын түзеді, бұл C–Br байланысының гетеролиттік үзілуін жеңілдетеді. Нәтижесінде резонанспен тұрақтандырылған аллильді карбкатион түзіледі.

Реакция SN1/E1 механизмдерінің бәсекелестігі арқылы жүреді, алайда этанолдың қатысуымен негізгі процесс — **SN1** орынбасуы.

Негізгі өнім:

$$CH_2{=}CH{-}CH(OEt){-}CH_3.$$

IV. NaCN/DMSO.

Полярлы апротонды еріткіш CN^- ионының нуклеофильдігін күшейтеді. Аллильді субстрат үшін қос байланыстың орын ауыстыруымен жүретін **SN2′** механизмі іске асады.

Негізгі өнім:

$$NC{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3.$$

V. H_2O, 80 °C**.**

Су — әлсіз нуклеофил; жоғары температура субстраттың иондалуын жеңілдетеді. Реакция **E1** механизмі бойынша жүреді.

Негізгі өнім — элиминация өнімі, 1,3-бутадиен:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2.$$

VI. NaI/Acetone, 25 °C**.**

Әрбір дұрыс анықталған механизм үшін — 1 ұпай

Әрбір дұрыс көрсетілген өнім құрылымы үшін — 2 ұпай

(15 ұпай)

6.2 (3 ұпай)

IV тәжірибеде реакция полярлы апротонды еріткіш — DMSO-де жүргізіледі, ол катиондарды тиімді тұрақтандырады, бірақ аниондарды сольваттамайды. Бұл CN^- ионының нуклеофильдігінің айтарлықтай артуына әкеледі.

Аллильді жүйе делокализацияланған π-электрондық жүйеге ие, сондықтан нуклеофил γ-көміртек атомына шабуыл жасай алады, қос байланыстың бір мезетте ығысуымен. Бұл жол тікелей SN2 механизміне қарағанда анағұрлым тұрақты ауыспалы күйге әкеледі.

Сондықтан реакция негізінен **SN2′** механизмі бойынша жүреді. **(3 ұпай)**

6.3 (3 ұпай)

I және II тәжірибелердегі реакция бағытының айырмашылығы негіздің табиғатына байланысты.

I тәжірибеде (NaOEt) EtO^- ионы жақсы нуклеофил болып табылады және айқын стерикалық кедергілерге ие емес, сондықтан **SN2′** механизмі іске асады.

II тәжірибеде (t–BuOK) стерикалық тұрғыдан қиындатылған негіз орынбасуды тежеп, **E2** механизмі бойынша элиминацияның жүруіне жағдай жасайды.

Осылайша, өнімдер құрамындағы айырмашылық нуклеофильдік пен стерикалық қолжетімділіктің арақатынасымен анықталады. **(3 ұпай)**

6.4 (3 ұпай)

III тәжірибеде Ag^+ иондары активатор рөлін атқарып, Br^- кететін тобын AgBr тұнбасы түрінде байланыстырады. Бұл C–Br байланысының үзілуін едәуір жеңілдетеді.

Түзілетін аллильді карбкатион резонанспен тұрақтандырылған және қайта құрылуға ұшырамайды, өйткені оның электрондық құрылымы энергетикалық тұрғыдан тиімді.

Этанол молекуласының нуклеофильді шабуылы SN1 механизміне тән орынбасу өніміне әкеледі. **(3 ұпай)**

6.5 (2 ұпай)

Ең термодинамикалық тұрғыдан тұрақты өнімдер **II** және **V** тәжірибелерінде түзіледі, мұнда реакциялар элиминация сатылары (E2 және E1) арқылы өтеді.

Түзілген алкендер π-сопряжение есебінен төмен энергияға ие, сондықтан нуклеофильді орынбасу нәтижесінде кинетикалық режимде түзілетін өнімдерге қарағанда тұрақтырақ болып табылады. **(2 ұпай)**

Егер оқушы төменде көрсетілген субстрат құрылымын пайдаланса, жұмыс баламалы шешім бойынша бағаланады:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2Br$$

6.6 (15 ұпай)

Қарастырылып отырған субстрат:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2Br$$

Бұл бромид **біріншілік гомоаллильді галогенид** болып табылады. Бром атомы аллильді күйде орналаспаған, сондықтан қос байланыстың орын ауыстыруымен жүретін реакциялар (SN2′) және аллильді карбкатионның түзілуі мүмкін емес.

I. NaOEt/EtOH, 25 °C**.**

EtO^- ионы — күшті нуклеофил әрі негіз. Протонды еріткіште біріншілік бромид үшін нуклеофильді орынбасу элиминацияға қарағанда басым болады.

Негізгі механизм — **SN2**.

Негізгі өнім:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}OEt.$$

II. t−BuOK/t−BuOH, 25 °C**.**

$t{-}BuO^-$ ионы — стерикалық тұрғыдан қиындатылған күшті негіз, сондықтан орынбасу реакциялары тежеледі. Реакция негізінен **E2** механизмі бойынша жүреді.

β-протонның үзілуі алкеннің түзілуіне әкеледі.

Негізгі өнім:

$$CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$$

III. $AgNO_3$/EtOH.

Ag^+ иондары Br^- иондарын AgBr тұнбасы түрінде байланыстырып, субстраттың иондалуын жеңілдетеді. Алайда түзілетін біріншілік карбкатион тұрақсыз, сондықтан реакция баяу жүреді.

SN1 механизмі мүмкін, бірақ оның тиімділігі төмен. Негізгі процесс — нуклеофильді орынбасу.

Негізгі өнім:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}OEt.$$

IV. NaCN/DMSO.

Полярлы апротонды еріткіш CN^- ионының нуклеофильдігін күрт арттырады. Біріншілік бромид үшін классикалық **SN2** механизмі іске асады.

Негізгі өнім:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CN.$$

V. H_2O, 80 °C**.**

Су — әлсіз нуклеофил. Жоғары температурада да біріншілік карбкатион тұрақсыз болғандықтан, реакция баяу жүреді.

Реакция негізінен **SN2** механизмі бойынша өтіп, спирт түзіледі.

Негізгі өнім:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}OH.$$

Әрбір дұрыс механизм үшін — 1 ұпай

Әрбір дұрыс өнім құрылымы үшін — 2 ұпай

(15 ұпай)

6.7 (3 ұпай)

IV тәжірибеде реакция полярлы апротонды еріткіш — DMSO-де жүргізіледі, ол катиондарды тұрақтандырады, бірақ аниондарды сольваттамайды. Бұл CN^- ионының нуклеофильдігінің айтарлықтай артуына әкеледі.

Субстрат біріншілік бромид болғандықтан және аллильді кететін топ болмағандықтан, реакция қос байланыстың орын ауыстыруынсыз, классикалық **SN2** механизмі бойынша жүреді.

(3 ұпай)

6.8 (3 ұпай)

I және II тәжірибелердегі өнімдер құрамының айырмашылығы негіздің табиғатымен түсіндіріледі.

I тәжірибеде (NaOEt) этоксид-ион жақсы нуклеофил болып табылады және айқын стерикалық кедергілерге ие емес, сондықтан орынбасу **SN2** механизмі бойынша жүреді.

II тәжірибеде (t−BuOK) стерикалық тұрғыдан қиындатылған негіз орынбасуды тежеп, **E2** механизмі бойынша элиминацияны жүзеге асырады.

(3 ұпай)

6.9 (3 ұпай)

III реакцияда Ag^+ иондары Br^- кететін тобын AgBr тұнбасы түрінде байланыстырып, C–Br байланысының үзілуін жеңілдетеді. Алайда түзілетін біріншілік карбкатион энергетикалық тұрғыдан тиімсіз, сондықтан SN1 механизмі шектеулі дәрежеде ғана жүзеге асады.

Негізгі өнім — нуклеофильді орынбасу өнімі. **(3 ұпай)**

6.10 (2 ұпай)

Ең термодинамикалық тұрғыдан тұрақты өнім **II** тәжірибе жағдайында түзіледі, мұнда реакция **E2** механизмі бойынша өтіп, конъюгацияланған алкен — 1,3-бутадиен түзіледі.

Орынбасу өнімдері (эфирлер, спирттер, нитрилдер) негізінен кинетикалық өнімдер болып табылады және термодинамикалық тұрақтылығы төмен. **(2 ұпай)**