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	11

№2 Есеп. Ақ фосфор

Автор: Молдагул А.

2.1	2.2	2.3	Барлығы	Үлесі(%)
3	3	2	8	11

2.1 (3 ұпай)

$4\,Ca_5(PO_4)_3F + 30\,C + 18\,SiO_2 \longrightarrow 3\,P_4 + 18\,CaSiO_3 + 30\,CO + 2\,CaF_2$
$2\,Ca_5(PO_4)_3F + 15\,C + 9\,SiO_2 \longrightarrow 6\,P + 9\,CaSiO_3 + 15\,CO + CaF_2$
$4\,Ca_5(PO_4)_3F + 15\,C + 18\,SiO_2 \longrightarrow 3\,P_4 + 18\,CaSiO_3 + 15\,CO_2 + 2\,CaF_2$
$4\,Ca_5(PO_4)_3F + 15\,C + 18\,SiO_2 \longrightarrow 12\,P + 18\,CaSiO_3 + 15\,CO_2 + 2\,CaF_2$
Жоғарыда келтірілген әрбір нұсқа үшін **толық балл** беріледі.
Реакция өнімдері дұрыс көрсетілсе — **2 балл**. Коэффициенттер дұрыс қойылса — **1 балл**.

2.2 (3 ұпай)

Фосфордың сулы ортада толық тотығуы нәтижесінде ортофосфор қышқылы H_3PO_4 түзіледі. Мелкодисперсті тұнба — тотықсызданған мыс Cu.
$P_4 + 10\,CuSO_4 + 16\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_4 + 10\,Cu + 10\,H_2SO_4$
немесе $2\,P + 5\,CuSO_4 + 8\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_4 + 5\,Cu + 5\,H_2SO_4$
Реакция өнімдері дұрыс көрсетілсе — **2 балл**. Коэффициенттер дұрыс қойылса — **1 балл**.
Сондай-ақ, егер оқушы Cu_2O түзілуімен жүретін реакцияны жазса, толық немесе жартылай балл беріледі.

2.3 (2 ұпай)

Жанама өнімдер бинарлы қосылыстар болғандықтан, олардың тек мыс пен фосфордан тұратынын байқауға болады.

$$\frac{0.1398}{A_r(P)} : \frac{1-0.1398}{A_r(Cu)} = 1:3$$

$$\frac{0.4936}{A_r(P)} : \frac{1-0.4936}{A_r(Cu)} = 2:1$$

Осыдан жанама өнімдер: Cu_3P **(1 балл)** және CuP_2 **(1 балл)**.

№3 Есеп. Металдық оба

Автор: Бегдаир С.

3.1	3.2	3.3	Барлығы	Үлесі(%)
12	14	6	32	

3.1 (12 ұпай)

Берілген элементар ұяшықтың суретіне сүйене отырып, белгісіз металдың молярлық массасын анықтаймыз. Бізге **ақ X** аллотропының тығыздығы белгілі, оның бір элементар ұяшығында 4 атом бар:

$$M = \frac{p * N_A * c^2 * a}{N} = \frac{7.289 * 6.02 * 10^23 * (583.13 * 10^-10)^2 * (318.11 * 10^-10)}{4}$$

=118.7 г моль$^{-1}$ Белгісіз элемент — қалайы (Sn). Енді сұр қалайының тығыздығын есептейміз. Оның элементар ұяшығында 8 атом бар:

$$p = \frac{M * N}{N_A * a^3} = \frac{118.7 * 8}{6.02 * 10^23 * (648.96 * 10^-10)^3} = 5.77/^3$$

X элементін анықтағаны үшін — 8 балл. Тығыздықты дұрыс есептегені үшін — 4 балл.

3.2 (14 ұпай)

Қалайы оттекпен әрекеттесіп, қалайы оксидін түзеді. Массалар арқылы оның формуласын анықтауға болады:

$$n(Sn) : n(O) = 5/117.81 : 1.35/16 = 1 : 2$$

А заты - SnO_2. Одан әрі цианид күкіртпен әрекеттесіп, тиоцианат түзеді. Б заты — KSCN. SnO_2 және KSCN өзара әрекеттеседі. Газ қоспасының молярлық массасы $1.25 \cdot 22.4 = 28$ г/моль.

Реагенттердің элементтік құрамын талдай отырып, газ ретінде SO_2,CO_2,CO,N_2,$(CN)_2$,NO,NO_2 түзілуі мүмкін деп болжауға болады. Алайда олардың кейбірі тотығу-тотықсыздану реакцияларының логикасына және химиялық қасиеттеріне сәйкес келмейді. Ең ықтимал газдар — көміртек(II) оксиді және азот.

Ал қатты қалдықтарда сульфид-аниондар болады. **В** заты — суда еритін калий сульфиді. **Г** — қалайы сульфиді. Сипаттама бойынша **А** затының массасы **Г**-дан аз және екеуінің құрамында да қалайы бар. Егер **Г** бір ғана қалайы атомын қамтиды деп болжасақ, онда:

$$M(\text{Г}) = 1.21 \cdot 150.7 = 182.3 \text{ г/моль}$$

Бұл мән қалайы дисульфидінің молярлық массасына сәйкес келеді. Сондықтан **Г** затының формуласы — SnS_2.

Д заты үшін оның элементар ұяшығы туралы ақпарат берілген. Қырцентрленген параллелепипедте барлығы 4 бөлшек болады. Белгісіз заттың молярлық массасын есептейміз:

$$M = \frac{p * N_A * c^2 * a}{N} = \frac{4.944 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (982.38 \cdot 10^{-10}) \cdot (478.28 \cdot 10^{-10}) \cdot (727.5 \cdot 10^{-10})}{4} = 254.3 \text{ г моль}^{-1}$$

Бұл молярлық масса молекулалық йодқа сәйкес келеді. Демек, **Д** — I_2.

Йод қалайымен 1:2 қатынаста әрекеттеседі. Сондықтан **Е** заты — SnI_4.

Ұпайлау: Д затынан басқа барлық заттарды дұрыс анықтағаны үшін — әрқайсысы 2 балл (барлығы 10 балл). Д затын дұрыс анықтағаны үшін — 4 балл.

3.3 (6 ұпай)

Барлық массалық үлестердің қосындысы 100%-ға тең емес, демек қосымша элемент(тер) бар. Бір қосымша элемент бар деп болжасақ, оның массалық үлесі 11.681% болады.

Элементтердің мольдік қатынасын табамыз:

$$n(\mathrm{Sn}) : n(\mathrm{Pb}) : n(\mathrm{Y}) : n(\mathrm{S}) = \frac{17.084}{118.71} : \frac{49.699}{207.2} : \frac{11.681}{Y} : \frac{21.536}{32} = 0.144 : 0.24 : \frac{11.681}{Y} : 0.673$$

$$n(\mathrm{Sn}) : n(\mathrm{Pb}) : n(\mathrm{Y}) : n(\mathrm{S}) = 3 : 5 : \frac{243.35}{Y} : 14$$

Егер $Y = 121.7$ (сурьма) деп алсақ, барлық коэффициенттер бүтін сан болады.

Франкеит минералының формуласы:

$$\mathrm{Sn_3Pb_5Sb_2S_{14}}$$

Сурьманы дұрыс анықтағаны үшін — 3 балл. Минерал формуласын дұрыс анықтағаны үшін — 3 балл.

№4 Есеп. Мыс

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Барлығы	Үлесі(%)
3	4	5	4	4	20	

4.1 (20 ұпай)

Берілген (25 °C):

$$K_{sp}\left(\mathrm{Cu(OH)_2}\right) = 2.2 \cdot 10^{-20}, \quad \beta_4\left([\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}\right) = 1.0 \cdot 10^{13},$$

$$K_b(\mathrm{NH_3}) = 1.8 \cdot 10^{-5}, \quad K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}, \quad C_{\mathrm{Cu}} = 1.00 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{M}.$$

Есептің барлық тармақтарында кешен түзілуін есептегенде тек $[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}$ кешені ғана ескеріледі.

Шешуі

1. pH = 5.0 кезіндегі $\mathrm{Cu(OH)_2}$ ерігіштігі (кешентүзгішсіз).

$\mathrm{pH} = 5.0 \Rightarrow \mathrm{pOH} = 14 - 5 = 9.0$, сондықтан

$$[\mathrm{OH^-}] = 10^{-9}\ \mathrm{M}.$$

$\mathrm{Cu(OH)_2(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{OH^-}$ тепе-теңдігі үшін:

$$K_{sp} = [\mathrm{Cu^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2.$$

Осыдан берілген pH мәнінде қаныққан ерітіндідегі $[\mathrm{Cu^{2+}}]$ концентрациясы:

$$[\mathrm{Cu^{2+}}] = \frac{K_{sp}}{[\mathrm{OH^-}]^2} = \frac{2.2 \cdot 10^{-20}}{(10^{-9})^2} = 2.2 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{M}.$$

Жауап: $\boxed{s(pH = 5.0) = 2.2 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{M}}$ ($\mathrm{Cu^{2+}}$ бойынша).

Толық балл: 3.

Бағалау критерийлері:

- 1 балл — pH → pOH ауысуының дұрыстығы және $[\mathrm{OH^-}]$ табылуы;
- 1 балл — $K_{sp} = [\mathrm{Cu^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2$ теңдеуінің дұрыс жазылуы;

- 1 балл — дұрыс сандық жауап (немесе шаманың дұрыс реті).

Жартылай баллдар ескеріледі. Егер шешу жолы дұрыс болып, бірақ арифметикалық қате жіберілсе, 2 баллға дейін беріледі.

2. Аммиак қатысында $[Cu^{2+}]$ пен C_{Cu} арасындағы байланыс.

Жалпы түзілу константасының анықтамасы бойынша:

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} \quad \Rightarrow \quad [Cu(NH_3)_4^{2+}] = \beta_4[Cu^{2+}][NH_3]^4.$$

Мысдың ерітіндідегі жалпы концентрациясы:

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [Cu(NH_3)_4^{2+}] = [Cu^{2+}]\left(1 + \beta_4[NH_3]^4\right).$$

Осыдан

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu}}{1 + \beta_4[NH_3]^4}.$$

Қажет болған жағдайда кешентүзгіш факторды енгізуге болады:

$$\alpha = 1 + \beta_4[NH_3]^4, \qquad [Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu}}{\alpha}.$$

Жауап: $\boxed{[Cu^{2+}] = \dfrac{C_{Cu}}{1 + \beta_4[NH_3]^4}}$.

Толық балл: 4.

Бағалау критерийлері:

- 2 балл — β_4 дұрыс жазылуы және $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$ өрнегінің алынуы;
- 1 балл — мыс бойынша баланс теңдеуінің дұрыс жазылуы $C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [Cu(NH_3)_4^{2+}]$;
- 1 балл — $[Cu^{2+}]$ үшін соңғы формула (немесе α арқылы).

Жартылай баллдар ескеріледі. Егер өрнек алынғанымен соңғы түрлендіру жасалмаса, 3 баллға дейін беріледі.

3. $[NH_3]_0 = 1.00$ М кезіндегі тұнбалану басталатын pH.

Тұнбалану келесі шарт орындалғанда басталады:

$$K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]^2.$$

Кешентүзілуді ескерсек:

$$K_{sp} = \frac{C_{Cu}}{\alpha}[OH^-]^2, \qquad \alpha = 1 + \beta_4[NH_3]^4.$$

Осыдан

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}\alpha}{C_{Cu}}}.$$

$[NH_3]_0 = 1.00$ М болғанда сілтілі ортада $[NH_3] \approx 1.00$ М деп алуға болады, сондықтан $\alpha \approx 1 + \beta_4 \approx 10^{13}$. Онда

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{2.2 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{13}}{1.0 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{2.2 \cdot 10^{-5}} = 4.7 \cdot 10^{-3}\ \text{М}.$$

$$\text{pOH} = -\log(4.7 \cdot 10^{-3}) \approx 2.33, \qquad \text{pH} = 14 - 2.33 = 11.67.$$

Жауап: $\boxed{\text{pH}_{\text{тұнбалану басы}} \approx 11.7}$.

Толық балл: 5.

Бағалау критерийлері:

- 1 балл — тұнбалану басталу шартының дұрыс жазылуы;
- 2 балл — кешентүзілудің ескерілуі (α енгізу);
- 1 балл — pOH ↔ pH ауысуының дұрыстығы;
- 1 балл — дұрыс сандық нәтиже (11.6–11.8 аралығы қабылданады).

Жартылай баллдар ескеріледі. Егер шарт пен формула дұрыс болып, бірақ сандық жауап болмаса, 3 баллға дейін беріледі.

4. pH = 9.50 және $[NH_3]_0$ = 1.00 M кезіндегі кешеннің мольдік үлесі.

Мольдік үлестің анықтамасы:

$$x = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{C_{Cu}}.$$

$\beta_4 = 10^{13}$ өте үлкен және pH = 9.50 кезінде бос NH_3 концентрациясы жоғары болғандықтан, $[Cu^{2+}] \ll C_{Cu}$, яғни мыс дерлік толығымен кешен күйінде болады:

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] \approx C_{Cu}, \approx 1.$$

Жауап: $\boxed{x \approx 1.00}$.

Толық балл: 4.

Бағалау критерийлері:

- 1 балл — x анықтамасының дұрыс жазылуы;
- 2 балл — сапалық негіздеме (β_4-тің үлкендігі және NH_3 болуы);
- 1 балл — $x \approx 1$ деген дұрыс қорытынды.

Жартылай баллдар ескеріледі. Егер дұрыс талқылау беріліп, бірақ нақты қорытынды жазылмаса, 3 баллға дейін беріледі.

5. $[NH_3]_0$ = 1.00 M кезіндегі x(pH) тәуелділігінің сапалық графигі.

pH артқан сайын $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3$ тепе-теңдігі NH_3 жағына ығысады, сондықтан $[NH_3]$ өседі, ал $\alpha = 1 + \beta_4[NH_3]^4$ факторы тез артады. Сәйкесінше,

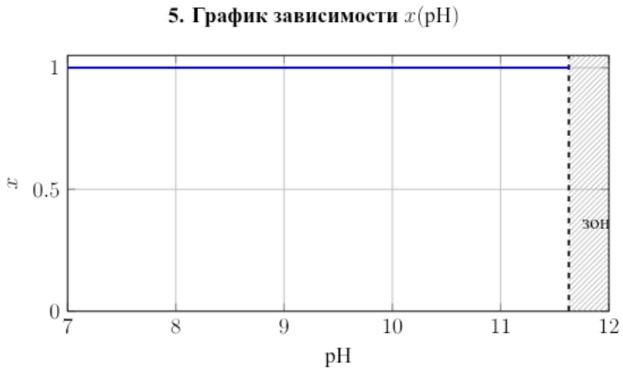
$$x = \frac{\beta_4[NH_3]^4}{1 + \beta_4[NH_3]^4}$$

монотонды түрде өсіп, $x \approx 1$ платосына жетеді.

pH ≈ 11.7 кезінде (3-т.) $Cu(OH)_2$ тұнбасы түзіле бастайды; бұл аймақ графикте бөлек көрсетіледі.

График формасын көрсетуге арналған бағалау нүктелерінің мысалы:

pH	7.0	8.0	9.0	9.5	10.5
x (бағ.)	≈ 0	~ 0.1	~ 0.9	~ 0.99	≈ 1



Толық балл: 4.

Бағалау критерийлері:

- 2 балл — графиктің дұрыс формасы (өсу және плато);
- 1 балл — тұнбалану аймағының дұрыс белгіленуі (pH ≈ 11.7 маңында);
- 1 балл — тәуелділік формасының сапалық түсіндірмесі.

Жартылай баллдар ескеріледі. Егер форма дұрыс болып, бірақ тұнбалану аймағы белгіленбесе, 2 баллға дейін беріледі.

Жалпы: 20 балл

№5 Есеп. Заттың автокаталитикалық түрленуі

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Барлығы	Үлесі(%)
7	5	4	4	5	25	

5.1 (25 ұпай)

Максимум: 25 балл.

Балдарды бөлу (қорытынды):

Берілген (1–3 тармақтар үшін)

Автокатализ реакциясы:

$$A + B \xrightarrow{k_1} 2B, \qquad v = k_1[A][B].$$

Бастапқы концентрациялар: $[A]_0 = 0{,}150$ М, $[B]_0 = 0{,}0040$ М. $t = 12{,}0$ мин өткен соң: $[B] = 0{,}0180$ М (25°C кезінде) және $[B] = 0{,}0400$ М (45°C кезінде).

Белгілейік:

$$C = [A]_0 + [B]_0 \quad \text{(тұрақты, себебі } [A] + [B] = \text{const)}.$$

1. Кинетикалық теңдеуді шығару [7 балл]

(a) Жылдамдықты жазу және концентрациялар байланысы [2 балл]

Стехиометрия бойынша $A \to B$ (мольдік қатынас 1:1), көлем тұрақты болғанда:

$$[A](t) + [B](t) = C = [A]_0 + [B]_0, \qquad [A] = C - [B].$$

Сонда

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B] = k_1(C - [B])[B].$$

(b) Айнымалыларды бөлу және интегралдау [4 балл]

$$\int \frac{d[B]}{[B](C - [B])} = k_1 \int dt.$$

Жіктеу:

$$\frac{1}{[B](C-[B])} = \frac{1}{C}\left(\frac{1}{[B]} + \frac{1}{C-[B]}\right).$$

Сонда

$$\frac{1}{C}\left(\ln[B] - \ln(C-[B])\right) - \frac{1}{C}\left(\ln[B]_0 - \ln(C-[B]_0)\right) = k_1 t.$$

(c) Қорытынды түрі [1 балл]

$$\boxed{\ln\left(\frac{[B]}{C-[B]} \cdot \frac{C-[B]_0}{[B]_0}\right) = k_1 C t}, \qquad \boxed{k_1 = \frac{1}{Ct}\ln\left(\frac{[B](C-[B]_0)}{[B]_0(C-[B])}\right)}.$$

2. 25°C және 45°C кезіндегі k_1 табу [5 балл]

Мұнда $C = 0{,}150 + 0{,}0040 = 0{,}1540$ М, $t = 12{,}0$ мин.

(a) 25°C кезінде: $[B] = 0{,}0180$ М [2.5 балл]

$$k_{25} = \frac{1}{0{,}1540 \cdot 12{,}0}\ln\left(\frac{0{,}0180 \cdot (0{,}1540 - 0{,}0040)}{0{,}0040 \cdot (0{,}1540 - 0{,}0180)}\right) = 0{,}867\ \text{M}^{-1}\,\text{min}^{-1}.$$

(b) 45°C кезінде: $[B] = 0{,}0400$ М [2.5 балл]

$$k_{45} = \frac{1}{0{,}1540 \cdot 12{,}0}\ln\left(\frac{0{,}0400 \cdot (0{,}1540 - 0{,}0040)}{0{,}0040 \cdot (0{,}1540 - 0{,}0400)}\right) = 1{,}39\ \text{M}^{-1}\,\text{min}^{-1}.$$

$$\boxed{k_1(25^\circ\text{C}) \approx 0{,}867\ \text{M}^{-1}\,\text{min}^{-1}, \quad k_1(45^\circ\text{C}) \approx 1{,}39\ \text{M}^{-1}\,\text{min}^{-1}.}$$

3. Активтену энергиясы E_a [4 балл]

(a) Аррениус теңдеуі (екі температура) [2 балл]

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Мұнда $T_1 = 298{,}15$ К, $T_2 = 318{,}15$ К, $k_1 = k_{25}$, $k_2 = k_{45}$, $R = 8{,}314$ J mol^{-1} K^{-1}.

(b) Есептеу [2 балл]

$$E_a = R\,\frac{\ln(k_{45}/k_{25})}{(1/T_1 - 1/T_2)} = 8{,}314 \cdot \frac{\ln(1{,}39/0{,}867)}{(1/298{,}15 - 1/318{,}15)} \approx 1{,}87 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1}.$$

$$\boxed{E_a \approx 18{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}.}$$

Берілген (4–5 тармақтар үшін)

25°C кезінде: $[A]_0 = 0{,}100$ М және $[B]_0 = 0{,}0120$ М. $k_1(25^\circ\text{C}) = k_{25} = 0{,}867\ \text{M}^{-1}\,\text{min}^{-1}$ қолдану. Онда $C = 0{,}100 + 0{,}0120 = 0{,}1120$ М.

4. A затының жартылай ыдырау уақыты [4 балл]

(a) $[A]_{1/2}$ және $[B]_{1/2}$ арасындағы байланыс [2 балл]

Анықтама бойынша $[A]_{1/2} = [A]_0/2 = 0{,}0500$ М. $[A] + [B] = C$ болғандықтан,

$$[B]_{1/2} = C - [A]_{1/2} = 0{,}1120 - 0{,}0500 = 0{,}0620 \text{ М}.$$

(b) Интегралдық заңды қолдану [2 балл]

1-тармақтан (ыңғайлы түрі):

$$t = \frac{1}{k_1 C} \ln\left(\frac{[B][A]_0}{[B]_0[A]}\right).$$

Сонда

$$t_{1/2} = \frac{1}{0{,}867 \cdot 0{,}1120} \ln\left(\frac{0{,}0620 \cdot 0{,}100}{0{,}0120 \cdot 0{,}0500}\right) \approx 24{,}1 \text{ мин}.$$

$$\boxed{t_{1/2} \approx 24{,}1 \text{ мин}.}$$

5. $t_{1/2}$ қалай өзгереді (көбейткіштер) [5 балл]

5.1-тармақ. $[B]_0$-ді 2 есе арттыру [1.67 балл]

Жаңа шарттар: $[A]_0 = 0{,}100$ М, $[B]'_0 = 0{,}0240$ М, $C' = 0{,}1240$ М, $[A]_{1/2} = 0{,}0500$ М, $[B]'_{1/2} = C' - [A]_{1/2} = 0{,}0740$ М.

$$t'_{1/2} = \frac{1}{k_{25} C'} \ln\left(\frac{[B]'_{1/2}[A]_0}{[B]'_0[A]_{1/2}}\right) \approx 16{,}9 \text{ мин}.$$

$$\boxed{\frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}} \approx \frac{16{,}9}{24{,}1} \approx 0{,}704.}$$

5.2-тармақ. Температураны 10°C-қа арттыру [1.67 балл]

$T = 298{,}15$ К және $T' = 308{,}15$ К болсын. Аррениус бойынша:

$$\frac{k'}{k} = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right), \qquad \frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}} = \frac{k}{k'}.$$

$E_a \approx 18{,}7$ kJ mol^{-1} қоя отырып:

$$\frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right) \approx 0{,}782.$$

$$\boxed{t_{1/2} \text{ 0,782 есе азаяды.}}$$

5.3-тармақ. Ерітіндіні 2 есе сұйылту (қатынасты сақтай отырып) [1.66 балл]

Сұйылтқанда: $[A]_0 \to [A]_0/2$, $[B]_0 \to [B]_0/2$, демек $C \to C/2$. Логарифмдік көбейткіш

$$\ln\left(\frac{[B]_{1/2}[A]_0}{[B]_0[A]_{1/2}}\right)$$

өзгермейді, себебі ондағы барлық концентрациялар бірдей көбейткішке қысқарады. Ал алдыңғы көбейткіш $1/(k_1 C)$ 2 есе артады, сондықтан

$$\boxed{\frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}} = 2.}$$

Қорытынды (негізгі жауаптар):

$$k_1(25^\circ\mathrm{C}) \approx 0{,}867\ \mathrm{M^{-1}\,min^{-1}}, \quad k_1(45^\circ\mathrm{C}) \approx 1{,}39\ \mathrm{M^{-1}\,min^{-1}}, \quad E_a \approx 18{,}7\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},$$

$$t_{1/2} \approx 24{,}1\ \text{мин}, \quad \left(\frac{t_{1/2}(2[B]_0)}{t_{1/2}}\right) \approx 0{,}704, \quad \left(\frac{t_{1/2}(T+10^\circ\mathrm{C})}{t_{1/2}}\right) \approx 0{,}782, \quad \left(\frac{t_{1/2}(\text{сұй.}\times 2)}{t_{1/2}}\right) = 2.$$

№6 Есеп. Аллильді жүйелердегі механизмдердің бәсекелестігі

Автор: Сарсенбай А.

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Барлығы	Үлесі(%)
18	3	3	3	2	3	32	

6.1 (18 ұпай)

Қарастырылып отырған субстрат — екіншілік аллилбромид:

$$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH(Br){-}CH_3}.$$

I. NaOEt/EtOH, 25 °C**.**

$\mathrm{EtO^-}$ 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:

$$\mathrm{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OEt}.$$

II. t−BuOK/t−BuOH, 25 °C**.**

$\mathrm{t{-}BuO^-}$ 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:

$$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

(1,3-бутадиен).

III. $\mathrm{AgNO_3}$/EtOH.

$\mathrm{Ag^+}$ иондары $\mathrm{Br^-}$ 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:

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

IV. NaCN/DMSO.

Полярлы апротонды еріткіш $\mathrm{CN^-}$ 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**.**

Ацетон — полярлы апротонды еріткіш, ол I^- ионының нуклеофильдігін арттырады. Иодид-ион — күшті нуклеофил және әлсіз негіз.

Екіншілік аллилбромид үшін аллильді π-жүйенің қатысуымен жүретін нуклеофильді орынбасу жүзеге асады. Негізгі механизм — **SN2′** және қос байланыстың орын ауыстыруымен өтеді.

Негізгі өнім:

$$CH_3-CH=CH-CH_2I.$$

Әрбір дұрыс анықталған механизм үшін — 1 ұпай

Әрбір дұрыс көрсетілген өнім құрылымы үшін — 2 ұпай

(18 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)**

6.6 (3 ұпай)

Орынбасу SN2 механизмі бойынша жүретіндіктен, реакция **конфигурацияның инверсиясымен** қатар жүреді. Егер бастапқы бромид хиральді болса, **бір оптикалық изомер** түзіледі.

Полярлы апротонды еріткіш реакция жылдамдығын арттырады, себебі I^- ионының нуклеофильдігін күшейтеді және оны сольваттамайды. **(3 ұпай)**

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

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

6.7 (18 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:

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

VI. NaI/Acetone, 25 °C**.**

Полярлы апротонды еріткіш — ацетонда I^- ионы жоғары нуклеофильдік қасиет көрсетеді. Субстрат — біріншілік гомоаллильді бромид, онда аллильді кететін топ жоқ.

Реакция классикалық **SN2** механизмі бойынша жүреді (Финкельштейн реакциясы).

Негізгі өнім:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2I.$$

Әрбір дұрыс механизм үшін — 1 ұпай

Әрбір дұрыс өнім құрылымы үшін — 2 ұпай

(18 ұпай)

6.8 (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)

6.9 (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)

6.10 (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)**

6.11 (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)**

6.12 (3 ұпай)

Реакциялық орталық хиральді болмағандықтан, **оптикалық изомерлердің түзілуі байқалмайды**.

Ацетон реакцияны едәуір жылдамдатады, себебі ол I^- нуклеофилінің айналасында берік сольваттық қабық түзбейді, нәтижесінде орынбасу реакциясы жылдам әрі селективті жүреді. **(3 ұпай)**