Константы

Число Авогадро, N_A	6.022×10^{23} моль$^{-1}$
Элементарный заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Универсальная газовая постоянная, R	8.314 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	96 485 Кл моль$^{-1}$
Постоянная Планка, h	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_{\text{К}} = T_{\circ\text{C}} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	1 пм = 1×10^{-12} м
нано, н	1 нм = 1×10^{-9} м
микро, мк	1 мкм = 1×10^{-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 -

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2025-2026 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **титульной странице** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получат право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко** и **разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы** измерения **(ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0** баллов, даже если ответ правильный.

Задача №1. Условия точно полные?

Автор: Бегдаир С.

Всего	Вес(%)
14	11

1.1 (14 баллов)

В условиях ничего не сказано про объемы смесей, поэтому мы проигнорируем их. Газовая смесь 1 исходная и конечная скорее всего должны иметь разные объемы. Если в конце образовалось лишь газовая смесь 1, тогда источником азота в нем должно быть от газовой смеси 1, а водорода - смесь 3. Образованные кристаллами являются хлоридом аммония, которая образовалась при реакции аммиака и хлороводорода. Определяем его химическое количество и также нужное количество газов для его образования: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$

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

$$n(NH_4Cl) = n(NH_3) = n(HCl)$$

Превращение с 1 во 2 газовую смесь: $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$ Химические количество в 1 смеси: $n(H_2)$= 0.3 моль, $n(N_2)$= 0.1 + x моль Химические количество во 2 смеси: $n(NH_3)$= 0.2 моль, $n(N_2)$= x моль Превращение с 3 в 4 газовую смесь: $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ Химические количество в 3 смеси: $n(H_2)$= 0.1 + y моль, $n(Cl_2)$= 0.1 моль Химические количество в 4 смеси: $n(H_2)$= y моль, n(HCl)= 0.2 моль

Получение 1 газовой смеси: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ Химические количество в 5 смеси: $n(H_2)$= y моль, $n(N_2)$= x моль

Если в конце образовалось газовая смесь 1, то объемные доли газов в нем одинаковое как в исходной газовой смеси 1. Зная это, составляем уравнение и находим неизвестные:

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

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

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

При решении данных уравнении, выходит что x = 0.05 моль, y = 0.1 моль. Находим химические количества газов и их объемные доли газов в смесях. 1 газовая смесь:

$n(H_2)$= 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 газовая смесь: $n(N_2)$= 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 газовая смесь: $n(H_2)$= 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 газовая смесь: n(H_2)= 0.1 моль, n(HCl)= 0.2 моль

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

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

За проведение расчетов - 6 балла. За определение каждой газовой смеси (моль, доли, или оба) - 2 балла (общ. 8 баллов).

Задача №2. Белый фосфор

Автор: Молдагул А.

2.1	2.2	2.3	Всего	Вес(%)
3	3	2	8	11

2.1 (3 балла)

$4\,Ca_5(PO_4)_3F + 30\,C + 18\,SiO_2 \longrightarrow 3\,P_4 + 18\,CaSiO_3 + 30\,CO + 2\,CaF_2$
$2\,Ca_5(PO_4)_3F + 15\,C + 9\,SiO_2 \longrightarrow 6\,P + 9\,CaSiO_3 + 15\,CO + CaF_2$
$4\,Ca_5(PO_4)_3F + 15\,C + 18\,SiO_2 \longrightarrow 3\,P_4 + 18\,CaSiO_3 + 15\,CO_2 + 2\,CaF_2$
$4\,Ca_5(PO_4)_3F + 15\,C + 18\,SiO_2 \longrightarrow 12\,P + 18\,CaSiO_3 + 15\,CO_2 + 2\,CaF_2$
за каждый из вышеописанных вариантов присуждается **полный балл**
Правильные продукты реакции **2 балла**. Правильно поставленные коэффициенты **1 балл**.

2.2 (3 балла)

Полное окисление фосфора в водной среде приводит к образованию ортофосфорной кислоты H_3PO_4. Мелкодисперсный осадок - восстановленная медь Cu.
$P_4 + 10\,CuSO_4 + 16\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_4 + 10\,Cu + 10\,H_2SO_4$
или $2\,P + 5\,CuSO_4 + 8\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_4 + 5\,Cu + 5\,H_2SO_4$
Правильные продукты реакции **2 балла**. Правильно поставленные коэффициенты **1 балл**.
Также полный/частичный балл выдаётся если ученик написал реакцию с Cu_2O.

2.3 (2 балла)

Так как побочные продукты это бинарные соединения можно догадаться что они будут содержать только медь и фосфор.

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

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

Откуда побочные продукты Cu_3P **(1 балл)** и CuP_2 **(1 балл)**.

Задача №3. Металлическая чума

Автор: Бегдаир С.

3.1	3.2	3.3	Всего	Вес(%)
12	14	6	32	12

3.1 (12 баллов)

По представленному рисунке элементарной ячейки, определяем молярная массу неизвестного металла. Нам известен плотность **Белого X**, в его одной элементарной ячейке присутсвуют 4 атома:

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

=118.7 г моль$^{-1}$ Неизвестный элемент - олово (Sn). Считаем плотность серого олово. В его элементарной ячейке находится 8 атомов:

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

За определение X - 8 баллов За определение плотности - 4 балла

3.2 (14 балла)

Олово реагирует с кислородом, образуя оксид олова. По массам, можно определить его формулу:

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

Вещество А - SnO_2. Далее цианид реагирует с серой, образуя тиоцианат. Вещество Б - KSCN.

SnO_2 и KSCN были прореагированы между собой. Молярная масса газовой смеси равен $1.25 \cdot 22.4 = 28$ г/моль. Если посмотреть элементарный состав реагентов, можно предположить что могут образовываться газы, такие как SO_2,CO_2,CO,N_2,$(CN)_2$,NO,NO_2 и так далее. Но, некоторые их них не подходят по логике и химическим свойствам окислительно-восстановительных реакции. Самые подходящие варианты - монооксид углерода и азот. Тогда как, у твердых остатков будут сульфид анионы. Вещество **В** - сульфид калия, так как оно может растворятся в воде. **Г** является сульфидом олово, и по описанию масса **А** меньше чем **Г**, и оба содержат также олово. Если предположить что содержит один атом олова, то можем расчетами определить формулу вещества: $M() = 1.21 \cdot 150.7 = 182.3/$ Данная молярная масса схожа с массой дисульфида олова. Формула **Г** - SnS_2. Нам дана информация про вещества **Д** про его элементарную ячейку. В гранецентрированном параддедепипеде содержится общий 4 единиц вещества. Находим молярную массу неизвестного вещества:
$M = \frac{p*N_A*c^2*a}{N} = \frac{4.944*6.02*10^23*(982.38*10^-10)*(478.28*10^-10)*(727.5*10^-10)}{4} = 254.3$ г моль$^{-1}$ Под данную молярную массу подходит молекулярный иод. Вещество **Д** - I_2. Иод реагирует с оловом в соотношении 1 к 2. Тогда, вещество **Е** - SnI_4.

За определение вещества (кроме Д) - 2 балла (общ. 10 баллов) За определение вещества Д - 4 балла

3.3 (6 баллов)

Сумма всех массовых долей не равен 100 %, поэтому есть дополнительный (дополнительные) элемент(ы). Предположим что есть еще один элемент, тогда его массовая доля будет равен 11.681 %. Найдем соотношение молей элементов: $n(Sn) : n(Pb) : n(Y) : n(S) = 17.084/118.71 : 49.699/207.2 : 11.681/Y : 21.536/32 = 0.144 : 0.24 : 11.681/Y : 0.673$
$n(Sn) : n(Pb) : n(Y) : n(S) = 3 : 5 : 243.35/Y : 14$ Если Y = 121.7 (сурьма), то будут ровные числа в соотношении. Формула франкеита - $Sn_3Pb_5Sb_2S_{14}$ За определение сурьмы - 3 балла. За определение формулы минерала - 3 балла.

Задача №4. Медь

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Всего	Вес(%)
3	4	5	4	4	20	12

4.1 (20 балла)

Дано (25 °C):

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

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

В пунктах образовние комлексов учитывается только комплекс $[\mathrm{Cu(NH_3)_4}]^{2+}$.

Решение

1. Растворимость $\mathrm{Cu(OH)_2}$ при pH = 5.0 (без комплексообразователя).

При pH = 5.0 $\Rightarrow$ pOH = 14 − 5 = 9.0, поэтому

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

Для равновесия $\mathrm{Cu(OH)_2(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}} + 2\mathrm{OH^-}$:

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

Отсюда концентрация $[\mathrm{Cu^{2+}}]$ в насыщенном растворе при данном pH:

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

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

Полный балл: 3.

Критерии оценивания:

- 1 балл — корректный переход pH → pOH и нахождение $[\mathrm{OH^-}]$;
- 1 балл — верная запись $K_{sp} = [\mathrm{Cu^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2$;
- 1 балл — правильный численный ответ (или корректный порядок величины).

Частичные баллы учитываются. Если записан верный ход решения, но допущена арифметическая ошибка, начисляется до 2 баллов.

2. Связь $[\mathrm{Cu^{2+}}]$ и C_{Cu} в присутствии аммиака.

По определению суммарной константы образования:

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

Общая растворённая концентрация меди:

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

Отсюда

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

При необходимости можно ввести фактор комплексообразования:

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

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

Полный балл: 4.

Критерии оценивания:

- 2 балла — корректная запись β_4 и выражение для $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$;
- 1 балл — верная запись баланса по меди $C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [Cu(NH_3)_4^{2+}]$;
- 1 балл — итоговая формула для $[Cu^{2+}]$ (или через α).

Частичные баллы учитываются. Если получено выражение без окончательного преобразования, начисляется до 3 баллов.

3. pH начала осаждения при $[NH_3]_0 = 1.00$ М.

Осаждение начинается при выполнении условия

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

С учётом комплексообразования:

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

Отсюда

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

При $[NH_3]_0 = 1.00$ М в щелочной области можно принять $[NH_3] \approx 1.00$ М, поэтому $\alpha \approx 1 + \beta_4 \approx 10^{13}$. Тогда

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

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

Ответ: $\boxed{pH_{\text{нач. осажд.}} \approx 11.7}$.

Полный балл: 5.

Критерии оценивания:

- 1 балл — корректное условие начала осаждения;
- 2 балла — учёт комплексообразования (подстановка α);
- 1 балл — правильный переход pOH $\leftrightarrow$ pH;
- 1 балл — верный численный результат (допускается диапазон 11.6–11.8).

Частичные баллы учитываются. Если записано правильное условие и формула для $[OH^-]$, но нет численного ответа, начисляется до 3 баллов.

4. Молярная доля комплекса при pH = 9.50 и $[NH_3]_0 = 1.00$ М.

Определение молярной доли:

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

Так как $\beta_4 = 10^{13}$ очень велика, а при pH = 9.50 концентрация свободного NH_3 высока, то $[Cu^{2+}] \ll C_{Cu}$, то есть почти вся медь находится в комплексной форме:

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

Ответ: $\boxed{x \approx 1.00}$.

Полный балл: 4.

Критерии оценивания:

- 1 балл — корректное определение x;
- 2 балла — качественное обоснование (роль большой β_4 и наличия NH_3);
- 1 балл — верный вывод $x \approx 1$.

Частичные баллы учитываются. Если дано верное рассуждение без явного вывода x, начисляется до 3 баллов.

5. Качественный график зависимости x(pH) при $[NH_3]_0 = 1.00$ М.

С ростом pH равновесие $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3$ смещается в сторону NH_3, поэтому $[NH_3]$ увеличивается, а фактор $\alpha = 1 + \beta_4[NH_3]^4$ быстро возрастает. Следовательно,

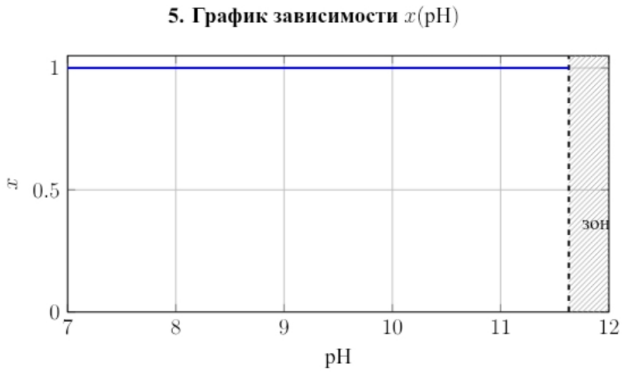
$$x = \frac{\beta_4[NH_3]^4}{1 + \beta_4[NH_3]^4}$$

монотонно увеличивается и выходит на плато $x \approx 1$.

При pH ≈ 11.7 (п. 3) начинается осаждение $Cu(OH)_2$; эту область отмечают на графике отдельно.

Пример оценочных точек (для ориентира формы графика):

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



Полный балл: 4.

Критерии оценивания:

- 2 балла — правильная форма графика (рост и выход на плато);
- 1 балл — корректно отмечена область осаждения (граница около pH ≈ 11.7);
- 1 балл — качественное объяснение формы зависимости.

Частичные баллы учитываются. Если нарисована правильная форма без подписи области осаждения, начисляется до 2- баллов.

Итого: 20 баллов

Задача №5. Автокаталитическое превращение вещества

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Всего	Вес(%)
7	5	4	4	5	25	12

5.1 (25 балл)

Максимум: 25 баллов.

Разбалловка (сводно):

Дано (для пунктов 1–3)

Реакция автокатализа:

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

Начальные концентрации: $[A]_0 = 0{,}150$ М, $[B]_0 = 0{,}0040$ М. Через $t = 12{,}0$ мин: $[B] = 0{,}0180$ М при 25°C и $[B] = 0{,}0400$ М при 45°C.

Обозначим

$$C = [A]_0 + [B]_0 \quad \text{(постоянно, т.к. } [A] + [B] = \text{const).}$$

1. Вывод кинетического уравнения [7 баллов]

(а) Запись скорости и связь концентраций [2 балла]

Из стехиометрии $A \to B$ (1:1 по молям) при постоянном объёме:

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

Тогда

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

(б) Разделение переменных и интегрирование [4 балла]

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

Разложение:

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

Тогда

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

(в) Итоговая форма [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. Нахождение k_1 при 25°C и 45°C [5 баллов]

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

(а) При 25°C: $[B] = 0{,}0180$ М [2.5 балла]

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

(б) При 45°C: $[B] = 0{,}0400$ М [2.5 балла]

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

$$\boxed{k_1(25°\text{C}) \approx 0{,}867\ \text{М}^{-1}\,\text{мин}^{-1}, \quad k_1(45°\text{C}) \approx 1{,}39\ \text{М}^{-1}\,\text{мин}^{-1}.}$$

3. Энергия активации E_a [4 балла]

(а) Уравнение Аррениуса (две температуры) [2 балла]

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

Берём $T_1 = 298{,}15$ К, $T_2 = 318{,}15$ К, $k_1 = k_{25}$, $k_2 = k_{45}$, $R = 8{,}314\ \text{Дж моль}^{-1}\,\text{К}^{-1}$.

(б) Расчёт [2 балла]

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

$$\boxed{E_a \approx 18{,}7\ \text{кДж моль}^{-1}.}$$

Дано (для пунктов 4–5)

При 25°C: $[A]_0 = 0{,}100$ М и $[B]_0 = 0{,}0120$ М. Использовать $k_1(25°\text{C}) = k_{25} = 0{,}867\ \text{М}^{-1}\,\text{мин}^{-1}$.
Тогда $C = 0{,}100 + 0{,}0120 = 0{,}1120$ М.

4. Период полураспада A [4 балла]

(а) Связь $[A]_{1/2}$ и $[B]_{1/2}$ [2 балла]

По определению $[A]_{1/2} = [A]_0/2 = 0{,}0500$ М. Так как $[A] + [B] = C$, то

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

(б) Использование интегрального закона [2 балла]

Из пункта 1 (удобная форма):

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

Тогда

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

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

5. Как изменится $t_{1/2}$ (множители) [5 баллов]

Подпункт 5.1. Увеличение $[B]_0$ в 2 раза [1.67 балла]

Новые условия: $[A]_0 = 0{,}100$ 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.

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

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

Подпункт 5.2. Повышение температуры на 10°C [1.67 балла]

Пусть $T = 298{,}15$ К и $T' = 308{,}15$ К. По Аррениусу:

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

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

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

$$\boxed{t_{1/2} \text{ уменьшится в } 0{,}782 \text{ раза.}}$$

Подпункт 5.3. Разбавление раствора в 2 раза (при сохранении соотношения) [1.66 балла]

При разбавлении: $[A]_0 \to [A]_0/2$, $[B]_0 \to [B]_0/2$, значит $C \to C/2$. Логарифмический множитель

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

не меняется, так как все концентрации в нём сокращаются одинаковым множителем. Предлогарифмический множитель $1/(k_1 C)$ увеличивается в 2 раза, следовательно

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

Итог (ключевые ответы):

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

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

Задача №6. Конкуренция механизмов в аллильных системах

Автор: Сарсенбай А.

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Всего	Вес(%)
18	3	3	3	2	3	32	

6.1 (15 балл)

Рассматриваемый субстрат — вторичный аллилбромид:

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

I. NaOEt/EtOH, 25 °C**.**

Ион EtO^- является сильным нуклеофилом и достаточно сильным основанием. В протонном растворителе для вторичного аллилбромида реализуется конкуренция замещения и элиминирования, однако при умеренной температуре преобладает нуклеофильное замещение.

Основной механизм реакции — **SN2′**. Нуклеофил атакует γ-атом углерода аллильной системы с одновременным переносом двойной связи.

Основной продукт:

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

II. t−BuOK/t−BuOH, 25 °C**.**

Ион $t{-}BuO^-$ является сильным, но стерически затруднённым основанием, что подавляет реакции замещения. Реакция протекает преимущественно по механизму **E2**.

Элиминирование происходит с отщеплением β-протона, что приводит к образованию наименее замещённого алкена (правило Хофмана).

Основной продукт:

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

(1,3-бутадиен).

III. $AgNO_3$/EtOH.

Ионы Ag^+ связывают Br^- с образованием малорастворимого осадка AgBr, что облегчает гетеролитический разрыв связи C–Br. В результате образуется резонансно стабилизированный аллильный карбкатион.

Реакция протекает по конкурентным механизмам SN1/E1, однако в присутствии этанола основным является замещение **SN1**.

Основной продукт:

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

IV. NaCN/DMSO.

Полярный апротонный растворитель усиливает нуклеофильность иона CN^-. Для аллильного субстрата реализуется механизм **SN2′** с переносом двойной связи.

Основной продукт:

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

V. H_2O, 80 °C**.**

Вода — слабый нуклеофил; высокая температура способствует ионизации субстрата. Реакция протекает по механизму **E1**.

Основным продуктом являются продукт элеминирования - 1,3-бутадиен:

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

VI. NaI/Acetone, 25 °C**.**

Ацетон является полярным апротонным растворителем, что усиливает нуклеофильность иона I^-. Иодид-ион — сильный нуклеофил и слабое основание.

Для вторичного аллильного бромида реализуется нуклеофильное замещение с участием аллильной π-системы. Основным является механизм **SN2′** с переносом двойной связи.

Основной продукт:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2I.$$

За каждый корректный выбор механизма — 1 балл

За каждую корректную структуру продукта — 2 балла

(15 балл)

6.2 (3 балл)

В опыте IV реакция проводится в полярном апротонном растворителе DMSO, который эффективно стабилизирует катионы, но не анионы. Это приводит к значительному увеличению нуклеофильности иона CN^-.

Аллильная система обладает делокализованной π-электронной системой, что позволяет нуклеофилу атаковать γ-атом углерода с одновременным смещением двойной связи. Такой путь приводит к более стабилизированному переходному состоянию по сравнению с прямым SN2.

Следовательно, реакция протекает преимущественно по механизму **SN2′**. **(3 балл)**

6.3 (3 балл)

В опытах I и II наблюдается различная направленность реакции, обусловленная природой основания.

В опыте I (NaOEt) реализуется механизм **SN2′**, поскольку этоксид-ион является хорошим нуклеофилом и не обладает выраженными стерическими затруднениями.

В опыте II (t−BuOK) замещение подавлено из-за стерических факторов, и реакция протекает по механизму **E2** с образованием менее замещённого алкена (правило Хофмана).

Таким образом, различие в составе продуктов определяется соотношением нуклеофильности и стерической доступности основания. **(3 балл)**

6.4 (3 балл)

В реакции III ионы Ag^+ выполняют роль активатора, связывая уходящую группу Br^- в виде осадка AgBr. Это существенно облегчает ионизацию субстрата.

Образующийся аллильный карбкатион стабилизирован резонансом и не претерпевает перегруппировок, так как его электронная структура уже является энергетически выгодной.

Нуклеофильная атака молекулы этанола приводит к продукту замещения, характерному для механизма SN1. **(3 балл)**

6.5 (2 балл)

Наиболее термодинамически устойчивые продукты образуются в условиях опытов **II** и **V**, где реакции протекают через стадии элиминирования (E2 и E1).

Образующиеся алкены обладают пониженной энергией за счёт π-сопряжения и отсутствия напряжённых связей, что делает их более устойчивыми по сравнению с продуктами нуклеофильного замещения, которые формируются преимущественно в кинетическом режиме. **(2 балл)**

6.6 (3 балл)

Поскольку замещение протекает по механизму SN2, реакция сопровождается **инверсией конфигурации** на реакционном центре. Если исходный бромид является хиральным, образуется **один оптический изомер** продукта.

Полярный апротонный растворитель увеличивает скорость реакции, усиливая нуклеофильность I^- и не стабилизируя его сольватацией. **(3 балл)**

Если ученик использовал структуру субстрата ниже, то работа оценивается по альтернативному решению:

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

6.7 (15 балл)

Рассматриваемый субстрат:

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

Данный бромид является **первичным гомоаллильным галогенидом**. Атом брома не находится в аллильном положении, поэтому реакции с переносом двойной связи (SN2′) и образование аллильного карбкатиона невозможны.

I. NaOEt/EtOH, 25 °C**.**

Ион EtO^- — сильный нуклеофил и основание. Для первичного бромида в протонном растворителе нуклеофильное замещение преобладает над элиминированием.

Основной механизм — **SN2**.

Основной продукт:

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

II. t−BuOK/t−BuOH, 25 °C**.**

Ион $t{-}BuO^-$ — сильное стерически затруднённое основание, что подавляет реакции замещения. Реакция протекает преимущественно по механизму **E2**.

Отщепление β-протона приводит к образованию алкена.

Основной продукт:

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

III. $AgNO_3$/EtOH.

Ионы Ag^+ связывают Br^- с образованием осадка AgBr, облегчая ионизацию субстрата. Однако образующийся первичный карбкатион неустойчив, поэтому реакция протекает медленно.

Возможен механизм **SN1**, но с низкой эффективностью. Основным процессом остаётся нуклеофильное замещение.

Основной продукт:

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

IV. NaCN/DMSO.

Полярный апротонный растворитель резко усиливает нуклеофильность иона CN^-. Для первичного бромида реализуется классический механизм **SN2**.

Основной продукт:

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

V. H_2O, 80 °C**.**

Вода является слабым нуклеофилом. Даже при повышенной температуре первичный карбкатион неустойчив, поэтому реакция идёт медленно.

Реакция протекает преимущественно по механизму **SN2** с образованием спирта.

Основной продукт:

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

VI. NaI/Acetone, 25 °C.

В полярном апротонном растворителе ацетоне ион I^- проявляет высокую нуклеофильность. Субстрат является первичным гомоаллильным бромидом, в котором отсутствует аллильная уходящая группа.

Реакция протекает по классическому механизму **SN2** (реакция Финкельштейна).

Основной продукт:

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

За каждый корректный выбор механизма — 1 балл

За каждую корректную структуру продукта — 2 балла

(15 балл)

6.8 (3 балл)

В опыте IV реакция проводится в полярном апротонном растворителе DMSO, который стабилизирует катионы, но не анионы. Это приводит к значительному росту нуклеофильности CN^-.

Поскольку субстрат является первичным бромидом и не содержит аллильной уходящей группы, реакция протекает по классическому механизму **SN2** без переноса двойной связи.

(3 балл)

6.9 (3 балл)

В опытах I и II различие в составе продуктов обусловлено природой основания.

В опыте I (NaOEt) этоксид-ион является хорошим нуклеофилом и не обладает выраженными стерическими затруднениями, что приводит к реакции замещения по механизму **SN2**.

В опыте II (t−BuOK) стерически затруднённое основание подавляет замещение и способствует элиминированию по механизму **E2**.

(3 балл)

6.10 (3 балл)

В реакции III ионы Ag^+ связывают уходящую группу Br^- в виде осадка AgBr, облегчая разрыв связи C–Br. Однако образующийся первичный карбкатион является энергетически невыгодным, поэтому SN1 реализуется лишь в ограниченной степени.

Основным продуктом остаётся продукт нуклеофильного замещения. **(3 балл)**

6.11 (2 балл)

Наиболее термодинамически устойчивый продукт образуется в условиях опыта **II**, где реакция протекает по механизму E2 с образованием конъюгированного алкена — 1,3-бутадиена.

Продукты замещения (эфиры, спирты, нитрилы) являются преимущественно кинетическими и менее устойчивы термодинамически. **(2 балл)**

6.12 (3 балл)

Так как реакционный центр не является хиральным, **образование оптических изомеров не наблюдается**.

Ацетон существенно ускоряет реакцию, так как не образует прочной сольватной оболочки вокруг нуклеофила I^-, что делает замещение быстрым и селективным. **(3 балл)**