

## Константы

Число Авогадро, $N_A$	$6.022 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Элементарный заряд, $e$	$1.602 \times 10^{-19}$ Кл
Универсальная газовая постоянная, $R$	$8.314$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея, $F$	$96\,485$ Кл моль <sup>-1</sup>
Постоянная Планка, $h$	$6.626 \times 10^{-34}$ Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\circ C} + 273.15$
Ангстрем, Å	$1 \times 10^{-10}$ м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ 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 -



Республиканская олимпиада по химии

Областной этап (2023-2024).

Официальный комплект решений 11-класса.

## Содержание

Оценивание работ	3
Обращение к членам жюри	3
Задача №1. Здравствуй, Молли! (9%)	4
Задача №2. Бесцветные жидкости (11%)	5
Задача №3. Горный дух (11%)	6
Задача №4. Экстракция (13%)	7
Задача №5. Кинетика без интегрирования (13%)	9
Задача №6. Органический синтез (13%)	14

## Оценивание работ

Каждая задача в этом комплекте имеет определенный вес, который указывается в таблице, перед условием задачи. Таким образом, участник получает больше баллов не за задачи, в которых больше баллов, а за задачи, которые сложнее. Но использование такой системы может вызвать недопонимания во время проверки работ участников. Поэтому, в этой памятке мы объясняем как правильно считать итоговый результат участника в случае, когда задачам присваиваются веса.

Представим комплект, состоящий из двух задач. Максимальное количество баллов за первую задачу является 80, а ее вес составляет 10%. В свою очередь, максимальное количество баллов за вторую задачу равняется 30, а ее вес — 15%. Допустим, после оценивания работы одного ученика, оказалось, что он получил 25 баллов по первой задаче и 25 баллов по второй. Баллы ученика с учетом веса задачи высчитываются по следующей формуле:

$$\text{Баллы с учетом веса} = \frac{\text{Полученные баллы}}{\text{Максимальный балл}} \times \text{Вес задачи.}$$

Таким образом, за первую задачу данный участник получает  $\frac{25}{80} \times 10 = 3.125$  балла, а за вторую —  $\frac{25}{30} \times 15 = 12.5$  баллов. Итоговый результат этого ученика является суммой баллов за каждую задачу с учетом ее веса, то есть  $3.125 + 12.5 = 15.625$  баллов.

## Обращение к членам жюри

Перед вами находится официальный комплект решений областного этапа республиканской олимпиады по химии (2023-2024 учебный год). Мы расписали как должен оцениваться каждый пункт каждой задачи (включая максимальный балл за задачу и за отдельный пункт). Если у вас есть вопросы по решению той или иной задачи или по ее оцениванию, вы можете связаться с составителями через специальный чат для жюри. Ссылка на чат есть на странице [qazcho.kz/join/](https://qazcho.kz/join/).

В большинстве решений мы указываем разбалловку за финальные ответы. Если не указано иное, вы можете выдавать баллы за правильные рассуждения даже если финальный ответ неправильный или отсутствует вовсе (но иногда авторское решение ограничивает сколько баллов можно давать за рассуждения без конечного ответа). Во всех задачах, за правильный ответ без расчетов и рассуждений (если не указано иное) ученику должно присуждаться 0 баллов.

## Задача №1. Здравствуй, Молли!

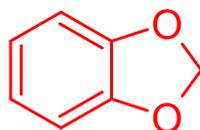
Всего	Вес(%)
5	9

Автор: Жақсылықов А.

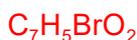
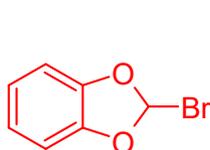
### 1.1 (5 баллов)

Молекула состоит из 7 атомов углерода. Для такого количество атомов, степень ненасыщенности равная пяти довольно высока. При этом в соединении есть два цикла. Это все должно подтолкнуть на идею о том, что соединение **X** содержит в себе бензольное кольцо.

Из неиспользованных атомов остались только два атома кислорода и один атом углерода. Раз в **X** нет связей O–O и есть второй цикл, он должен содержать фрагмент O–CH<sub>2</sub>–O. Единственным вариантом является структура указанная ниже.



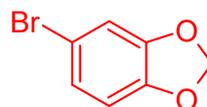
Но в таком случае неясно, как будет проходить реакция между **X** и указанным реагентом. В задаче не говорится об отсутствии каких-либо элементов помимо углерода, водорода и кислорода. Следуя из условий реакции, можно сделать вывод, что в **X** наверняка есть бром, потому что указанная реакция является реакцией Гриньяра. Есть три разных способа присоединить бром:



**X<sub>1</sub>**



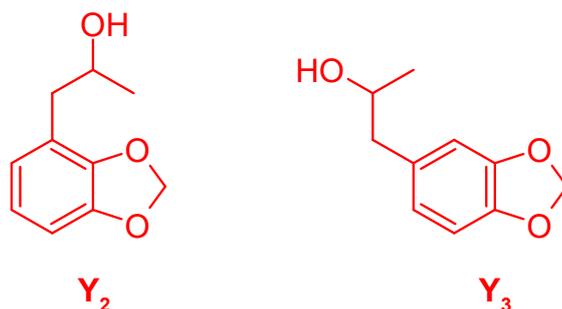
**X<sub>2</sub>**



**X<sub>3</sub>**

Из этих структур можно исключить **X<sub>1</sub>**, так как в его ПМР-спектре будет всего 3 сигнала. А из информации, которая дана в задаче, невозможно точно сделать выбор между структурами **X<sub>2</sub>** и **X<sub>3</sub>**, поэтому за любую из этих двух структур дается полный балл.

В зависимости от выбора **X<sub>2</sub>** или **X<sub>3</sub>** в качестве соединения **X**, участник должен предложить одну из следующих двух структур в качестве соединения **Y**.



**1 балл** за идею о том, что в соединении есть бром. (Если структура неверна, но в ней содержится бром, балл дается.)

**1 балл** если молекулярная формула соответствует описанию задачи: имеет 7 атомов углерода, 2 атома кислорода и степень ненасыщенности, равную 5-и. Если молекулярная формула не выписана в явном виде, балл не дается.

**2 балла** за верную структуру **X** (принимается либо **X<sub>2</sub>**, либо **X<sub>3</sub>**).

**1 балл** за верную структуру **Y**. (Принимается **Y<sub>2</sub>** если за **X** был взят **X<sub>2</sub>** и **Y<sub>3</sub>** если за **X** был взят **X<sub>3</sub>**.)

Всего за задачу — 5 баллов.

## Задача №2. Бесцветные жидкости

2.1	2.2	2.3	Всего	Вес(%)
16	3	2	21	11

Автор: Касымалы М.

### 2.1 (16 баллов)

Белый творожистый осадок соответствует хлориду серебра, а нерастворимый в кислотах белый осадок, который является солью двухосновной кислоты соответствует сульфату бария. Варианты с карбонатом и сульфитом бария не подходят, поскольку они легко растворяются в кислотах. Фосфат бария также не подходит под условие, поскольку фосфорная кислота не является двухосновной кислотой. Таким образом, **D** — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **E** — HCl, **F** — BaSO<sub>4</sub>, **G** — AgCl.

Поскольку гидролизу подвергалось одинаковое кол-во молей соединений **A**, **B** и **C**, соотношение масс осадка **F** должно соответствовать соотношению числа атомов серы в этих соединениях, а соотношение масс осадка **G** должно соответствовать соотношению числа атомов хлора в этих соединениях. Найдем соотношение числа атомов серы и хлора в соединении **A**:

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Cl})} = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{m(\text{AgCl})} \cdot \frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{9.33}{11.49} \cdot \frac{143.5}{233} = \frac{1}{2}$$

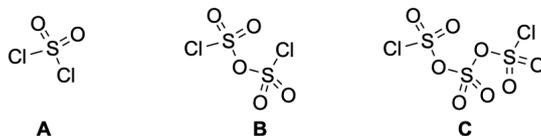
Значит в соединении **A** число атомов хлора в два раза больше чем число атомов серы.

Поскольку масса осадка **G** во всех случаях примерно одинаковая, и число атомов серы в **B** в два раза больше чем в **A**, а в **C** в три раза больше чем в **A**, можно сделать следующий вывод:

Соединение	$n(\text{S}) : n(\text{Cl})$
<b>A</b>	1:2
<b>B</b>	2:2
<b>C</b>	3:2

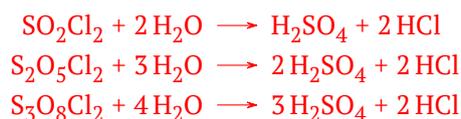
Так как эти соединения не содержат атомы водорода, третьим элементом является кислород. Поскольку серная кислота и соляная кислота являются единственными продуктами

гидролиза этих соединений, можно предположить что степени окисления атомов серы и хлора в этих соединениях составляют +6 и -1, соответственно. Учитывая соотношение числа атомов серы и хлора, соединение **A** —  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , соединение **B** —  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , а соединение **C** —  $\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$ .



За определение соединений **D–G** — по **1 баллу** (всего **4 балла**), за правильное соотношение числа атомов серы и хлора — по **1 баллу** (всего **3 балла**), за определение соединений **A–C** — по **2 балла** (всего **6 баллов**), за структурные формулы — по **1 баллу** (всего **3 балла**). Итого **16 баллов** за пункт.

## 2.2 (3 балла)



За каждое уравнение реакции по **1 баллу** (всего **3 балла**).

## 2.3 (2 балла)

В каждом случае кол-во молей хлорид ионов составляет  $\frac{11.48}{143.5} = 0.08$  моль. Если заменить раствор нитрата бария на раствор хлорида бария, то масса осадка, очевидно, должна увеличиться. Рассчитаем кол-во молей хлорид ионов от  $\text{BaCl}_2$ :

$$n(\text{Cl}^-) = \frac{119}{1000} \cdot 0.42 \cdot 2 = 0.1 \text{ моль}$$

Значит общее кол-во молей хлорид ионов в каждом случае составляет  $0.1 + 0.08 = 0.18$  моль. Следовательно, масса хлорида серебра должна быть равна  $0.18 \cdot 143.5 = 25.83$  г.

За правильный ответ — **2 балла**. За ответ без расчетов — **0 баллов**.

## Задача №3. Горный дух

3.1	3.2	3.3	3.4	Всего	Вес(%)
3	1	4	2	10	11

Автор: Бекхожин Ж.

### 3.1 (3 балла)

Обжиг проводился в присутствии воздуха, неметалл в **B** — кислород. В **A** 8 атомов металла в вершинах, 4 на ребрах, что дает 2 целых атома **X**. 2 атома неметалла полностью внутри, поэтому в ячейке содержится по два атома металла и неметалла. Точно так же в **B** 4 атома **X** и 4 атома кислорода.

0.75 балла за каждое правильное число атомов.

3.2 (1 балл)

Объем элементарной ячейки **A** составляет  $56.12 \text{ \AA}^3$ . Объем элементарной ячейки **B** составляет  $73.03 \text{ \AA}^3$ .

0.5 балла за каждый правильный объем.

3.3 (4 балл)

Молярная масса внутри ячейки **A** составляет

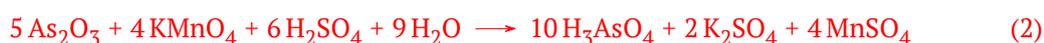
$$M = \rho \cdot V \cdot N_A = 267.23 \text{ г моль}^{-1} \quad (1)$$

Точно так же, молярная масса внутри ячейки **B** составляет  $298.85 \text{ г моль}^{-1}$ . Так как оба вещества имеют формулу **X<sub>2</sub>Y**, молярные массы внутри ячеек надо делить на 2 для **A** и на 4 для **B**, так как в ячейках присутствуют 2 и 4 формульных единицы, соответственно, давая молярные массы  $133.62 \text{ г моль}^{-1}$  для **A** и  $74.71 \text{ г моль}^{-1}$  для **B**. Тогда металл **X** — никель, если отнять молярную массу кислорода от молярной массы **B**, неметалл в **A** — мышьяк. **A** — NiAs, **B** — NiO.

1 балл за каждую правильную молярную массу формульной единицы, 1 балл за каждое правильное вещество.

3.4 (2 балл)

При обжиге мог получиться оксид мышьяка (III) или (V). Тот факт что оксид окислили дальше говорит о том, что **B** — As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Г** — H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>. Анион **Д** — [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.



По 0.5 балла за каждое правильное вещество и за реакцию. Если вместо H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> записано HAsO<sub>3</sub> и реакция уравнена правильно, дается полный балл.

## Задача №4. Экстракция

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Всего	Вес(%)
4	4	2	4	2	4	20	13

Автор: Касымалы М.

4.1 (4 балла)

- а) При увеличении pH, концентрация протонов уменьшается, равновесие в системе смещается в сторону диссоциации кислоты и, следовательно, мольная доля кислоты, находящаяся в форме A<sup>-</sup>, возрастает. Это приводит к тому, что степень извлечения кислоты будет уменьшаться.

- б) При уменьшении pH, концентрация протонов увеличивается, равновесие в системе смещается в сторону перехода кислоты из водной фазы в органическую фазу и, следовательно, мольная доля кислоты, находящаяся в форме  $\text{HA}_{(o)}$ , возрастает. Это приводит к тому, что степень извлечения кислоты будет увеличиваться.

За обоснованный ответ на каждый вопрос — по 2 балла (всего 4 балла за пункт). Если ответ приведен без объяснения, то ставится 0 баллов.

#### 4.2 (4 балла)

Напишем выражение для степени извлечения кислоты:

$$R = \frac{n(\text{HA}_{(o)})}{n(\text{HA})_0}$$

Напишем выражения для констант равновесий равновесных процессов в системе:

$$K_D = \frac{[\text{HA}_{(o)}]}{[\text{HA}_{(a)}]} = \frac{n(\text{HA}_{(o)})}{n(\text{HA}_{(a)})} \cdot \frac{V_a}{V_o}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}_{(a)}]} = [\text{H}^+] \cdot \frac{n(\text{A}^-)}{n(\text{HA}_{(a)})}$$

Выразим кол-во молей кислоты (в двух формах) в водной фазе через кол-во молей кислоты в органической фазе:

$$n(\text{HA}_{(a)}) = n(\text{HA}_{(o)}) \cdot \frac{V_a}{K_D V_o}$$

$$n(\text{A}^-) = n(\text{HA}_{(a)}) \cdot \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = n(\text{HA}_{(o)}) \cdot \frac{K_a V_a}{K_D V_o [\text{H}^+]}$$

Подставляем эти выражения в формулу для расчета степени извлечения:

$$R = \frac{1}{1 + \frac{V_a}{K_D V_o} + \frac{K_a V_a}{K_D V_o [\text{H}^+]}} = \frac{K_D [\text{H}^+]}{(K_D + \frac{V_a}{V_o})[\text{H}^+] + K_a \frac{V_a}{V_o}}$$

За правильный вывод выражения для степени извлечения — 4 балла

#### 4.3 (2 балла)

Из выведенного выражения видно, что если увеличивать концентрацию протонов, то в какой-то момент можно пренебречь слагаемым  $\frac{K_a V_a}{V_o}$ , и тогда максимальное значение степени извлечения будет равно

$$R_{\max} = \frac{K_D}{K_D + \frac{V_a}{V_o}}$$

За правильное выражение для максимальной степени извлечения — 2 балла

#### 4.4 (4 балла)

Если начальное кол-во молей кислоты в водном растворе составляет  $n_0$ , то после первой экстракции, в водном растворе остается  $(1 - R)n_0$  моль кислоты. Значит после второй экстракции в водном растворе остается  $(1 - R)(1 - R)n_0 = (1 - R)^2 n_0$  моль кислоты, а после третьей экстракции  $(1 - R)^3 n_0$  моль кислоты. После n-ной экстракции, в водном растворе

останется  $(1 - R)^n n_0$  моль кислоты, и следовательно, экстрагировалось  $(1 - (1 - R)^n) n_0$  моль кислоты. Общая степень извлечения кислоты в таком случае составляет

$$R_{\text{total}} = \frac{(1 - (1 - R)^2) n_0}{n_0} = 1 - (1 - R)^n$$

За правильный вывод — 4 балла.

4.5 (2 балла)

$$\begin{aligned} 0.8 &< 1 - (1 - 0.3)^n \\ 0.7^n &< 0.2 \\ n \ln 0.7 &> \ln 0.2 \\ n &> \frac{\ln 0.2}{\ln 0.7} \\ n &> 4.5 \end{aligned}$$

Значит потребуется как минимум пять последовательных экстракций, чтобы достичь более чем 80%-ного извлечения кислоты из водного раствора.

За правильный расчет и ответ — 2 балла. За ответ без расчета — 0 баллов.

4.6 (4 балла)

Все три кривые имеют разные горизонтальные асимптоты, т.е. разные максимальные значения степени извлечения. Максимальное значение степени извлечения в рассматриваемом случае равно  $\frac{K_D}{K_D + \frac{V_a}{V_0}}$ , и можно сравнивать полярность кислот по значениям соответствующих констант  $K_D$ . Поскольку функция  $R_{\text{max}} = f(K_D)$  является возрастающей, можно сделать вывод о том, что а) наиболее полярна кислота А (имеет наименьшее значение  $K_D$ ), б) наименее полярна кислота С (имеет наибольшее значение  $K_D$ ).

За правильный выбор с объяснением — по 2 балла (всего 4 балла за пункт)

## Задача №5. Кинетика без интегрирования

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Всего	Вес(%)
3	2	1	3	4	2	5	20	13

Автор: Жақсылықов А.

5.1 (3 балла)

Разделим переменные в данном дифференциальном уравнении (1 балл):

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Обе части уравнения можно проинтегрировать относительно соответствующих переменных (1 балл).

$$\int_{[A]_0}^{[A]_1} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^{t_1} k dt$$
$$\ln[A]_1 - \ln[A]_0 = -kt_1$$

Немного преобразовав это выражение, можно показать, что оно эквивалентно выражению в ур. 2 из задачи (1 балл).

$$\ln[A]_1 = \ln[A]_0 - kt_1$$
$$[A]_1 = e^{\ln[A]_0 - kt_1}$$
$$[A]_1 = [A]_0 \cdot e^{-kt_1}$$

Если какое-то из указанных преобразований не записано, балл за это преобразование не дается. Из последних трех выражений можно проигнорировать одно из первых двух.

Всего за пункт — 3 балла.

### 5.2 (2 балла)

Для начала выразим  $\Delta t$  из уравнения:

$$\Delta t = -\frac{1}{k[A]} \cdot \Delta[A].$$

$\Delta[A]$  можно довольно легко выразить, зная, что концентрация изменяется с  $[A]_0$  до  $[A]_0/2$ .

$$\Delta[A] = \frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -\frac{[A]_0}{2}$$

В задаче сказано считать  $[A]$  как среднее арифметическое значений концентрации в начале и в конце стадии.

$$[A] = \frac{1}{2} \cdot \left( [A]_0 + \frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{3}{4}[A]_0$$

Теперь можно подставить эти значения в выражение для  $\Delta t$ .

$$\Delta t = -\frac{4}{3k[A]_0} \cdot \left( -\frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{2}{3k}$$

**1 балл** за правильное приближение значения  $[A]$ .

**1 балл** за верное выражение  $\Delta t$ .

Всего за пункт — 2 балла.

### 5.3 (1 балл)

На второй стадии концентрация вещества изменяется от  $[A]_0/2$  до  $[A]_0/4$ . В таком случае

$$\begin{aligned}\Delta[A] &= \frac{[A]_0}{4} - \frac{[A]_0}{2} = -\frac{[A]_0}{4} \\ [A] &= \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{[A]_0}{4} + \frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{3}{8}[A]_0 \\ \Delta t &= -\frac{8}{3k[A]_0} \cdot \left( -\frac{[A]_0}{4} \right) = \frac{2}{3k}.\end{aligned}$$

**1 балл** за выражение, которое совпадает с тем, что участник предоставил в предыдущем пункте. (Если участник неверно решил предыдущий пункт, но в этом пункте по той же ошибке получил такое же выражение, балл дается.)

#### 5.4 (3 балла)

$$\begin{aligned}\Delta[A] &= [A]_0 \cdot \left( 1 - \frac{1}{M} \right) - [A]_0 = -\frac{[A]_0}{M} \\ [A] &= \frac{1}{2} \cdot [A]_0 \left( 2 - \frac{1}{M} \right) = [A]_0 \cdot \left( 1 - \frac{1}{2M} \right) \\ \Delta t &= -\frac{2M}{k[A]_0(2M-1)} \cdot \left( -\frac{[A]_0}{M} \right) = \frac{2}{k(2M-1)}\end{aligned}$$

Можно заметить, что если подставить  $M = 2$ , концентрация будет изменяться так же, как и в пунктах 2 и 3, а  $\Delta t$  будет равно  $\frac{2}{3k}$ .

По **1 баллу** за каждое верное выражение.

Всего за пункт — 3 балла.

#### 5.5 (4 балла)

Поскольку в каждой стадии концентрация вещества изменяется с  $[A]_0$  до  $[A]_0 \cdot \left( 1 - \frac{1}{M} \right)$ , через  $n$  стадий концентрация **A** будет выражаться следующим образом (**1 балл**):

$$[A] = [A]_0 \cdot \left( 1 - \frac{1}{M} \right)^n.$$

В условии также сказано, что  $\Delta t$  выражается одинаково для всех стадий. В таком случае можно выразить время, за которое пройдут  $n$  стадий,  $t$  (**1 балл**):

$$t = n \cdot \Delta t = \frac{2n}{k(2M-1)} = \frac{n}{k(M-1/2)}.$$

Отсюда можно выразить  $n$  как  $k(M-1/2)t$ . (Учитывая, что в данном случае  $M$  — большое число, так же верным будет выражение  $n \approx kMt$ .)

В таком случае выражение для концентрации **A** через  $n$  стадий изменяется следующим образом:

$$[A] = [A]_0 \cdot \left( 1 - \frac{1}{M} \right)^{k(M-1/2)t}.$$

Найдем предел этого значения при  $M \rightarrow \infty$  (**2 балла**):

$$\begin{aligned}\lim_{M \rightarrow \infty} [A]_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{M}\right)^{k(M-1/2)t} &= [A]_0 \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{M}\right)^{k(M-1/2)t} = [A]_0 \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{M}\right)^{kMt} \cdot \left(1 - \frac{1}{M}\right)^{-kt/2} \\ &= [A]_0 \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{M}\right)^{kMt} \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{M}\right)^{-kt/2} \\ &= [A]_0 \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{M}\right)^{kMt} = [A]_0 \cdot \left[ \lim_{M \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{M}\right)^M \right]^{kt}\end{aligned}$$

Здесь использовано значение предела, который дан в условии задачи

$$= [A]_0 \cdot (e^{-1})^{kt} = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Всего за пункт — 4 балла.

### 5.6 (2 балла)

Как сказано в задаче, подставим  $[A] = [A]_0/2$  и  $t = \tau_{1/2}$  в нужное уравнение:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \cdot e^{-k\tau_{1/2}}.$$

Видно, что  $[A]_0$  сокращается. Немного преобразив это равенство, получим выражение для действительного периода полураспада  $A$ :

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} &= e^{-k\tau_{1/2}} \\ \ln \frac{1}{2} &= -k\tau_{1/2} \\ \ln 2 &= k\tau_{1/2} \\ \tau_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k}\end{aligned}$$

Сравним это значение со значением  $\Delta t$ , полученным в п. 2:

$$\frac{\tau_{1/2}}{\Delta t} = \frac{\ln 2/k}{2/3k} = \frac{3 \ln 2}{2} \approx 1.04.$$

Получается, что действительное значение периода полураспада в 1.04 раза больше найденного значения из п. 2.

(Если участник использовал  $\Delta t = 1/2k$ , он должен был получить  $2 \ln 2 \approx 1.39$ .)

**1 балл** за верный вывод периода полураспада.

**1 балл** за найденное значение  $1.04 \left(\frac{3 \ln 2}{2}\right)$  или  $1.39 (2 \ln 2)$  в зависимости от того, какое  $\Delta t$  было взято для расчета. Если участник неверно нашел  $\Delta t$  в п. 2, но верно провел расчеты в этом пункте, дается полный балл. За расчет обратного соотношения  $\left(\frac{\Delta t}{\tau_{1/2}}\right)$  балл не дается.

Всего за пункт — 2 балла.

**5.7 (5 баллов)**

Используем выражение, полученное в п. 5, и совместим его с уравнением 4 из условия:

$$[A] = [A]_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{M}\right)^{k(M-1/2)t} = [A]_0 \cdot e^{-\kappa_M t}.$$

Можно сократить  $[A]_0$  и прологарифмировать обе стороны равенства:

$$k \left(M - \frac{1}{2}\right) t \cdot \ln \left(1 - \frac{1}{M}\right) = -\kappa_M t.$$

Отсюда можно сократить  $t$  и получить выражение для  $\kappa_M$  (**1 балл**):

$$\kappa_M = k \left(M - \frac{1}{2}\right) \ln \frac{M}{M-1} = k \left(M - \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 + \frac{1}{M-1}\right).$$

Теперь надо рассчитать предел этого выражения при  $M \rightarrow \infty$ , но здесь мы сталкиваемся с неопределенностью  $0 \cdot \infty$ :

$$\lim_{M \rightarrow \infty} k \left(M - \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 + \frac{1}{M-1}\right) = (k \cdot \infty \cdot 0).$$

В условии задачи дано правило Лопиталья, которое можно применить в случаях неопределенностей вида  $\frac{0}{0}$  или  $\frac{\infty}{\infty}$ . В таком случае можно первый сомножитель в выражении выше преобразовать так, чтобы из неопределенности вида  $0 \cdot \infty$  получить неопределенность вида  $\frac{0}{0}$ , а дальше можно будет применить правило Лопиталья.

$$\begin{aligned} \lim_{M \rightarrow \infty} k \left(M - \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 + \frac{1}{M-1}\right) &= k \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\ln \left(1 + \frac{1}{M-1}\right)}{\frac{1}{M-1/2}} & (3) \\ &= k \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\left[\ln \left(1 + \frac{1}{M-1}\right)\right]'}{\left(\frac{1}{M-1/2}\right)'} \\ &= k \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M-1}{M} \cdot \left[-\frac{1}{(M-1)^2}\right] \cdot \left[-\left(M - \frac{1}{2}\right)^2\right] \\ &= k \cdot \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M^3}{M^3} = k \end{aligned}$$

**2 балла** за приведение выражения для  $\kappa_M$  к виду из ур. 3.

**2 балла** за верное вычисление предела.

Всего за пункт — 5 баллов.

## Задача №6. Органический синтез

6.1	6.2	6.3	Всего	Вес(%)
12	3	3	18	13

Автор: Молдагулов Ғ.

**6.1 (12 баллов)**

По **0.5 балла** за структуры **A1–A4**, по **1 баллу** за структуры веществ **B, C, D, E, F, G, H, I, J** и **K**.  
Итого **12 баллов** за пункт.

Если структура нарисована без указания стереохимии или с неверной стереохимией, за нее **0 баллов**.

### 6.2 (3 балла)

- I. Реакция 1  $\rightarrow$  B : g) (1)  $O_3$ , (2)  $Me_2S$   
 II. Реакция 2  $\rightarrow$  E : j) (1)  $CH_3MgI$ , (2)  $H_3O^+$   
 III. Реакция 4  $\rightarrow$  H : c) (1)  $LiAlH_4$ , (2)  $H_3O^+$

По **1 баллу** за каждый правильный выбор. Для каждой реакции принимается не более одного варианта условий/реактивов. Итого **3 балла** за пункт.

### 6.3 (3 балла)

- A1** и **A2** являются диастереомерами;
- A3** и **A4** являются диастереомерами;
- A1** и **A3** являются диастереомерами;
- A1** и **A3** являются эписомерами;

- e. В этой задаче присутствует реакция Фриделя-Крафтса;
- f. В этой задаче присутствует реакция окисления по Джонсу.

По **0.5 балла** за каждый правильный выбор. За каждый неправильный выбор отнимаются **0.25 баллов** от общего количества заработанных баллов в этом пункте задачи. Общее количество баллов за пункт **не** может быть **меньше 0 баллов**. Итого **3 балла** за пункт.