



Химия пәні бойынша
Beyond Olympiad #3
тапсырмалар жиынтығы

I тур

Жоғарғы лига

10-12 сынып

3 желтоқсан 2022

Олимпиаданың уақыт тәртібі

Олимпиаданы орындауға сіздерге 3 сағат беріледі. Олимпиаданың басталуы: Алматы қаласының уақыты бойынша 11:00-де, олимпиаданың аяқталуы – 14:00. Аяқтаған соң жауаптарыңызды chemistry@bc-pf.org поштасына жіберуіңіз қажет. (Жіберу бойынша нұсқаулықты төменде көруге болады)

Орындау мен рәсімдеу бойынша нұсқаулық:

Тапсырмаларды кез-келген ретпен орындай аласыздар, бірақ төменде көрсетілген талаптарды қатаң ұстануларыңыз қажет.

- Әр тапсырманы **бөлек параққа** шығаруларыңыз қажет;
- Парақтың жоғарғы жағына тапсырманың нөмірін жазуларыңыз қажет, бірақ атыңызды, тегіңізді, аты-жөніңіздің бірінші әріптерін немесе жеке сәйкестендіру мәліметтерін жазуға **тиым салынады**;
- Егер тапсырманың шешімі бір беттен артық орынды талап етсе, онда парақтың төменгі жағына “Нөмір __ тапсырманың жалғасы келесі бетте” деп жазуыңыз керек. Бұл ретте келесі беттің жоғарғы жағына беттің белгілі бір тапсырманың жалғасы екендігін белгілеп кету керек;
- Түсінікті, әрі анық қолжазбаны ұстануға және артық түзетулер жасамауға **кеңес береміз**.

Жауаптарды жіберу бойынша нұсқаулық:

Тапсырмаларды орындауды Алматы қаласының уақыты бойынша 14:00-ден кешікпей аяқтау қажет. Аяқтаған соң шешімдеріңіздің скандарын бір pdf-файлға біріктірулеріңіз қажет. Мұндай мақсаттар үшін Google Play мен AppStore-да көптеген қосымшалар (PDF scanner, scanner app, scanbot және т.б.) бар екендігін атап өтейік. Кейін PDF-файлды chemistry@bc-pf.org поштасына жіберіңіз. Сіздің жұмысыңыз олимпиада аяқталғаннан кейін 20 минут ішінде қабылданады.

Қатысушыға жадынама:

- Кеңсе жабдықтарынан қарындаш, қалам, өшіргіш, сызғышты қолдануға **рұқсат етіледі**;
- Калькуляторды (қарапайым, инженерлі, графикалық), периодты кестені (бесінші бетте) және ерігіштік кестесін қолдануға **рұқсат етіледі**;
- Жауаптарды **төрт мәнді санға дейін дөңгелектеу** керек;
- Өзгелердің көмегін, интернет-дереккөздер, оқу құралдарын немесе қосымша әдебиетті қолдануға **қатаң тиым салынады**;

- Көшіру мен академиялық адалдықтың бұзу әрекеттері қатысушының дисквалификациялануына әкеледі, сондай-ақ Beyond Curriculum-ның барлық кейінгі олимпиадаларына қатысуына тыйым салынатын болады.

Нәтижелер Олимпиада аяқталғаннан кейін 21 күннің ішінде жарияланады.

Олимпиаданың өткізілуі бойынша сұрақтарыңыз болған жағдайда chemistry@bc-pf.org поштасына немесе Beyond Curriculum-ның әлеуметтік желілердегі ресми парақшаларына жазуларыңызды сұраймыз.

Ұйымдастырушылар, тапсырмаларды құрастырғандар мен олимпиаданың төрешілері:

- Әлмұханов Әмір, Қарағанды қ. ХББ НЗМ оқушысы
- Бисенәли Санжар, Астана қ. ФМБ НЗМ оқушысы
- Илюсизов Ринат, Павлодар қ. дарынды балаларға арналған №8 лицей оқушысы
- Қасымалы Мадияр, NU студенті
- Қоршыбек Диас, Тараз қ. БИЛ оқушысы
- Молдағұлов Ғалымжан, the Pennsylvania State University аспиранты
- Нурланова Альмира, Ақтау қ. ХББ НЗМ оқушысы
- Нұрғалиев Санжар, NU студенті
- Рахимбаева Тамила, Павлодар қ. ХББ НЗМ оқушысы

Сәттілік тілейміз!

Бұл жинақ 5 тапсырмадан тұрады:

1-тапсырма. Сергіту.....	6
2-тапсырма. Ферментативті кинетика.....	8
3-тапсырма. Квант химиясының бастауы.....	10
4-тапсырма. Y элементінің химиясы.....	11
5-тапсырма. Толық ассиметрия.....	12

Тапсырма нөмірі	Тапсырма үшін ең жоғарғы балл	Тапсырманың салмағы
1	8	11
2	28	14
3	22	13
4	28.5	15
5	25	17

Кестедегі ақпарат нені білдіреді?

Бұл кестеде әр тапсырманың меншікті салмағын көре аласыз. Яғни, бір тапсырманың бір баллы басқа тапсырманың бір баллына тең емес. Тапсырманы құрастырушылардың балл қою жүйесі бойынша әр тапсырма үшін сіздің баллыңыз есептелінеді, кейін пропорция бойынша тапсырма үшін тұжырымды баллыңыз анықталады.

Әр тапсырманың меншікті салмағы төрешілердің әрбір мүшесімен мақұлданған.

Периодтық кесте

1 H 1.008																	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 -

1-тапсырма. Сергіту

1.1	1.2	1.3	Барлығы	Үлесі
3	2	3	8	11

Олимпиадалық есептерді шеше отырып, сіз реакция энтальпиясы мен Гесс заңы ұғымдары туралы естіген боларсыз. Бұл тапсырмада сізге реакциялардың энтальпиясы мен тепе-теңдігіне қатысты кейбір ұғымдармен танысу ұсынылады. Көміртек монооксидінің жану реакциясын қарастырайық:



$T = 298K$: үшін анықтамалық ақпарат:

$$\Delta H_f^\ominus (CO_{2(g.)}) = -393.5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^\ominus (CO_{(g.)}) = -110.5 \text{ кДж/моль}$$

1. Анықтамалық деректерді пайдалана отырып, СО жану реакциясының стандартты энтальпиясын есептеңіз. Температура – 298К. Бұл реакция эндотермиялық па, әлде экзотермиялық па? Температураны арттырғанда тепе-теңдік қай жаққа ауысады?

Шын мәнінде, реакция энтальпиясы температураның өзгеруіне тәуелді. Бұл өзгерісті Кирхгоф заңымен сипаттауға болады. Кирхгоф Заңы бойынша температураның шамалы өзгеруі үшін реакция энтальпиясының өзгеруін келесі формуламен сипаттауға болады:

$$\Delta H_r^\ominus (T_2) = \Delta H_r^\ominus (T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

СО-ның жану реакциясы үшін:

$$\Delta C_p = -12.93 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

2. Температура 200К және 375К болғандағы СО-ның жану реакциясының энтальпияларын есептеңіз.

Химиялық тепе теңдікті дәлірек зерттеу үшін Гиббстың бос энергиясын қолдануға болады. Ол үшін келесі формуланы қолдану қажет:

$$\Delta G_r^\ominus = \Delta H_r^\ominus - T\Delta S_r^\ominus$$

Габер процесінің мысалында Гиббс энергиясының өзгеруін қарастырыңыз:



$T = 298K$ үшін анықтамалық ақпарат:

$$\Delta H_f^\ominus (NH_{3(g.)}) = -46.00 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_r^\ominus = -198.3 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

3. Аммиак синтезі реакциясының стандартты энтальпиясын есептеңіз. Температураның өзгеруіне байланысты энтальпия мен энтропия өзгермейтінін ескере отырып, т_{сындық}

температурасын есептеңіз(сындық температура). Жауаптар парағында реакцияның тепе-теңдігі өнім жағына жылжыту үшін орнату керек шартты белгілеңіз.

Тепе теңдікті жылжыту үшін қажетті шарт:

☐ $T > T_{\text{сындық}}$

☐ $T < T_{\text{сындық}}$

2-тапсырма. Ферментативті кинетика

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	Барлығы	Үлесі
2	6	5	9	6	28	14

Біздің денеміздегі реакциялардың көпшілігі ферменттермен катализденеді. Ферменттер бейорганикалық катализаторларға қарағанда өте күшті каталитикалық күшке ие. Субстрат іріктеу таңдамалығы жоғары болғандықтан, химиялық реакциялар өте тез және сулы ерітінділердегі өте жұмсақ жағдайларда да жұмыс істейді.

- Кез-келген катализатор сияқты, ферменттер _____ тұрақтандыру арқылы реакцияның активтену энергиясын төмендетеді. Бос орынның орнын толтырыңыз. Жауабыңызды негіздеңіз.
 - субстратты
 - өнімді
 - ауыспалы күйді
 - интермедиатты

GLUT1, қызыл қан жасушаларының мембранасында болатын фермент, глюкозаны жасушаларға тасымалдайды. Михаэлис-Ментен механизмі бойынша осы процестің кинетикасын қарастырыңыз:



E — фермент

S — субстрат

ES — фермент-субстратты комплекс

P — өнім

Ферменттің материалдық балансы: $[E]_0 = [E] + [ES]$, мұндағы $[E]_0$ — ферменттің бастапқы(суммарная) концентрациясы.

- Квазистационарлық жуықтау әдісін қолдана отырып, өнімнің түзілу жылдамдығы V теңдеуін субстрат концентрациясы, ферменттің бастапқы(суммарная) концентрациясы және k_{-1} , k_1 , k_2 жылдамдық константалары арқылы шығарыңыз. Михаэлис тұрақтысын $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ пайдаланыңыз.
- Төмендегі кесте және 2-пунктте қорытылып шығарылған теңдеуді қолдана отыра, $V_{\max}$ мәндерін нмоль мин⁻¹ мкм⁻³ и K_m өлшем бірліктерімен беріңіз. Сондай-ақ $\frac{1}{V}$ -нің $\frac{1}{S}$ ке тәуелділік графигін сызыңыз.

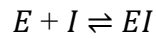
Нұсқаулық: $V_{\max}$ — максималды мүмкін жылдамдық. Ол бұл бүкіл фермент комплекс күйіне өткен кезде орнайды.

[S], mM	1.0	2.0	4.0	10.0
V, нмоль мин ⁻¹ мкм ⁻³	1.0	1.5	2.0	2.5

GLUT4 – функциясы GLUT1-ге ұқсас, тежелуге(ингибирование) жиі ұшырайтын фермент.

Fasentin (N -[4-хлор-3-(трифторометил)фенил]-3-оксобутанамид), бәсеке еместік ингибирлену (неконкурентное ингибирование) механизмі арқылы GLUT4 ферментін тежейді:





Ингибирование реакциясы үшін тепе-теңдік константасының өрнегі: $K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$

4. Бәсеке еместік ингибирлену (неконкурентное ингибирование) механизмі бойынша өнімнің түзілу жылдамдығы V_I -ны қорытып шығарыңыз.
5. Түтікте GLUT4 және 5 mM глюкоза бар. GLUT4 ферменті үшін K_m және K_I сәйкесінше 10 mM және 1 mM. Реакция жылдамдығы бастапқы жылдамдықтың 10% құрағандағы *Fasentin* концентрациясын есептеңіз.

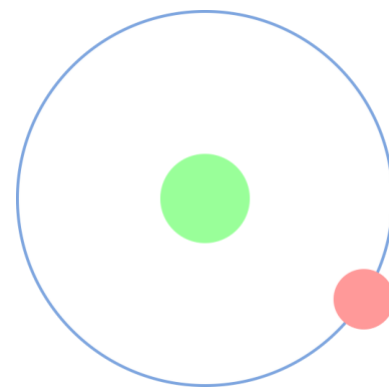
3-тапсырма. Квант химиясының бастауы

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	Барлығы	Үлесі
2	2	4	8	3	3	22	13

19 ғасырдың аяғында ғалымдар барлық маңызды нәрселер ашылды және зерттелді деп сенді; периодтық кесте салынды, Кекуле бензолдың дұрыс циклдік құрылымын ұсына алды, кинетика Аррениустың жұмысымен түсіндірілді. Физика саласы да қалмай дамыды; Сади Карноның зерттеулері қазіргі кезде энтропия және термодинамиканың екінші заңы деп аталатын тұжырымға әкелді. Бұл жұмыс Джозая Гиббстің термодинамика саласын толықтыруына алып келді. Көп ұзамай ғалымдар физика заңдарын химиялық жүйелерде қолдануға болатынын анықтап, қазіргі квант химия саласының ашылуына алып келеді. Дәл сол кезде олар классикалық физика ережелерінің кванттық әлемге қаншалықты қолданылатынын зерттей бастады.

Келесі пункттерді шешу үшін оң жақтағы суретке сүйеніңіз:

1. Оң және теріс зарядталған зарядтар арасында туындайтын күшті атаңыз. Бұл күштің формуласын жазыңыз.
2. Шеңбер бойымен қозғалатын денеге түсетін күшті атаңыз. Бұл күштің формуласын жазыңыз.



Квант әлемін сипаттаудағы ең маңызды модельдердің бірі Бор моделі болып табылады. Бор моделі арқылы сутек-тәнді бөлшектердегі белгілі бір орбитальда орналасқан электронның энергиясын $E = -R \frac{1}{n^2}$ формуласы арқылы болжай аламыз.

3. Бор моделін тұрақты оң заряд және оның айналасында айналатын теріс заряд ретінде қарастырыңыз. Денелерге әсер ететін барлық күштердің векторларын көрсетіңіз. Егер күштердің бірі екіншісінен кішірек болса, теріс зарядпен не болатынын сипаттаңыз? Ал егер көп болса?

Нұсқаулық: денеге небәрі 2 күш әсер етеді.

Бұл тапсырмада R мәнін өзіңіз шығарып көретін боалсыз. Шешім көрсетілмеген жауап қабылданбайды. Орбитальдағы толқындар саны бүтін сан екенін ескеріңіз.

4. Жүйе тепе-теңдікте екенін ескере отырып, орбиталь радиусы үшін өрнекті шығарыңыз. Қорытқы формулада электрон жылдамдығы мен импульс болмауы керек екенін ескеріңіз. Де Бройль толқынының формуласын қолданыңыз.

Нұсқаулық: Тепе – теңдік - бұл суреттегі қызыл зат белгілі бір траектория бойынша қозғалатын күй. Траектория суретте көк сызықпен көрсетілген.

5. Жүйенің жалпы энергиясын қорытып шығарыңыз.
6. Ридберг константасын жалпы энергия арқылы қорытып шығарыңыз.

Дерек:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

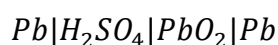
4-тапсырма. Y элементінің химиясы

4.1	4.2	4.3	4.4	Барлығы	Үлесі
5	1.5	13	9	28.5	15

Минерал X – сары, суда ерімейтін, кристалды улы зат. Ол моноклиндік сингониялы сары кристалдардан құралады. Ұяшық параметрлері $a = 0,7108 \text{ нм}$, $b = 0,7410 \text{ нм}$, $c = 0,677 \text{ нм}$, $\beta = 102,45^\circ$, $Z = 4$, $\rho = 6.16377 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Минералдың құрамында Y элементі, қорғасын және оттегі бар.

1. Минералдың формуласын табыңыз.

Сыртқы көзден тұрақты ток өткізгенде, аккумуляторды қолдану барысында реакцияның жүруіне қажетті реагенттер (батареяны зарядтауға қажет) бөлінетіндіктен, батареяларды бірнеше рет қолдануға болады. Ең көп тараған түрі – қорғасын аккумуляторы:



2. Әр электродтарда жүретін процесстер мен жалпы реакцияны жазыңыз.

X минералын азот қышқылында еріткенде B тұзы мен A қышқылы түзіледі. A қышқылын сілтінің көп мөлшеріне (негіз, KOH) қосқан кезде анион ыдырап, C тұзы түзіледі. C тұзына су мен аммиак сульфидін қоссақ, D және E тұнбалары түзіледі. E тұнбасы сары түсті жай зат. D тұнба сұр-жасыл түсті қосылыс. Сарғыш (оранжевый) призмалық F кристалдары A қышқылының калий тұзына концентрацияланған тұз қышқылын қосқанда түзіледі (F-тен бөлек су түзіледі, су мен A қышқылының калий тұзының индекстерінің қатынасы = 1:1). Дәл осы кристалдарды калий хлориді мен A қышқылының ангидридi G арасындағы реакция барысында алуға болады.

3. Барлық белгісіз заттарды(A-G) тауып, реакция теңдеулерін жазыңыз.

100 мл суда массасы 533 мг Y элементінің хлоридінің кристаллогидраты ерітілді (1-қосылыс, кристалды судың мөлшері 40.525%). Ерігенде ашық жасыл түсті комплексті зат пайда болды (2-қосылыс). Алынған ерітіндінің қату температурасы таза судың қату температурасынан $0,1116^\circ\text{C}$ төмен болды. Температураны 0°C түсіргенде күлгін түсті жоғары спинді комплекс түзілді (3-қосылыс). Бұл күлгін түсті комплексті қайнату кезінде лигандтары өзара цис болып орналасқан қара-жасыл комплекс пайда болды (4-қосылыс, кристалды судың массалық үлесі 13.508%, комплекстің ішкі сферасындағы судың кристаллдық суға қатынасы = 2:1).

4. Барлық белгісіз қосылыстарды табыңыз.

Нұсқаулық: судың криоскопиялық константасы $1.86\text{K}^*\text{кг/моль}$ тең.

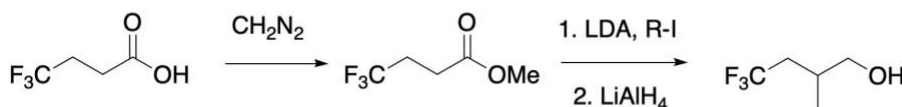
$$V = abc * \sin(\beta)$$

5-тапсырма. Толық ассиметрия

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Барлығы	Үлесі
2	6	11	4	2	25	17

Энантиомерлер бірдей физикалық және химиялық қасиеттерге ие болғанымен, олардың арасында үлкен айырмашылық болуы мүмкін. Мысалы, (S)-циталопрам антидепрессанттық әсерге ие болса, оның энантиомері, (R)- циталопрам, мүлдем мұндай қасиетке ие емес. Осы себепті, энантиомерлі таза қосылыстар алу органикалық химиядағы басты міндеттердің бірі болып табылады.

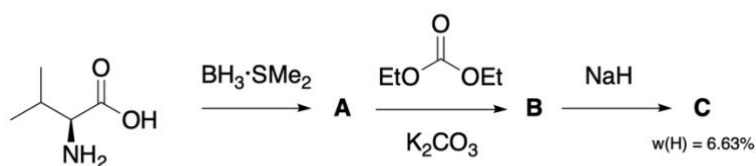
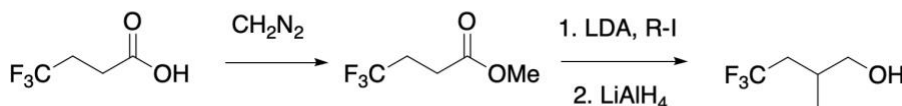
4,4,4 - трифторбутан қышқылының α -көміртек атомына алкилдеу жүргізілу қажет болатын жағдайды елестетіп көріңіз. Мұны әртүрлі тәсілдермен жасауға болады, мысалы:



Дегенмен, реакция нәтижесінде энантиомерлі таза препаратты алу мүмкін емес. Бұл жағдайда алкилдеудің басқа әдісін іздеу керек.

1. Неліктен жоғарыда аталған алкилдеу әдісі сәтсіз деп саналады?

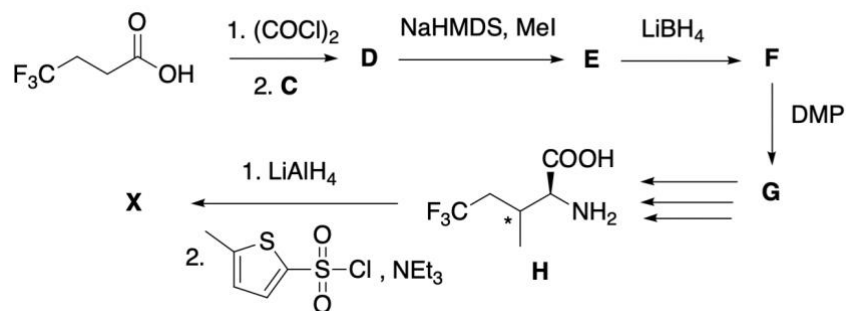
Бұл мәселенің керемет шешімі - "хиральды көмекші қосылыстарды" қолдану (одан әрі ХВС). Төменде мұндай қосылысты l-валин табиғи амин қышқылынан синтездеу әдісі келтірілген:



2. Стереохимияны ескере отырып, А-С қосылыстарының құрылымдық формулаларын көрсетіңіз.

ХВС-тың реакциядағы функциясы – бастапқы молекулаға еніп, өздерінің "**рөлін**" орындап, кетеді. Сіз бұл есепте жоғарыда аталған дәрі-дәрмекті ХВС (С) көмегімен синтездеумен танысатын боласыз.

3. Стереохимияны ескере отырып, **D-X** қосылыстарының құрылымдық формулаларын жазыңыз. **N** қосылысында жұлдызшамен белгіленген көміртек атомы S конфигурациялы екені белгілі.



4. Синтездегі **C** қосылыстың "рөлі" қандай?

5. Сізге синтездеуге **H'** қосылысы керек делік. Ол **H** қосылысынан тек жұлдызшасы бар көміртегі атомындағы салыстырмалы конфигурациямен ерекшеленеді. Көздеген мақсатқа жету үшін қажетті, құрамында **C** қосылындағыдай гетероциклі бар кез келген ХВС құрылымдық формуласын келтіріңіз.