



Химия пәні бойынша
Beyond Olympiad #2
тапсырмалар жиынтығы

I тур

10 сынып

26 ақпан 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 Gradescore платформасы арқылы жіберулеріңіз керек. (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 Gradescore.com сайтына жүктеу керек. Сіздің жұмысыңыз олимпиада аяқталғаннан кейін 20 минут ішінде қабылданады. Курс коды: **P536BW**.

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@bcedu.kz немесе olympiads@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
- Қасымалы Мадияр, Қарағанды қ. БИЛ оқушысы
- Молдағұлов Ғалымжан, KAIST студенті
- Мужубаев Әбілмансұр, NU студенті
- Нурланова Альмира, Павлодар қ. ХББ НЗМ оқушысы
- Тайшыбай Айдын, NU студенті
- Тұрсын Нұржан, PTE студенті
- Черданцев Владислав, MIT студенті

Сәттілік тілейміз!

Бұл жинақ 5 тапсырмадан тұрады:

1-тапсырма. Потенциометрия (Бисенәли С.).....	6
2-тапсырма. Органикалық реакциялардың кинетикасы (Әлмуханов Ә.).....	10
3-тапсырма. Анестетикалық зат синтезі (Тайшыбай А.).....	15
4-тапсырма. Гажап минерал (Нурланова А.)	17
5-тапсырма. Белгісіз органикалық зат (Мужубаев А.).....	20

Тапсырма нөмірі	Тапсырма үшін ең жоғарғы балл	Тапсырманың салмағы
1	17	20
2	24	20
3	8	20
4	24	20
5	19	20

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										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 -

1-тапсырма. Потенциометрия (Бисенәли С.)

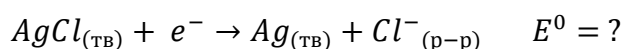
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Барлығы	Жалпыдан %-ы
1	3	2	1	8	2	17	20

Потенциометрия – титрлеу мен ерітінді қоспасының шекті нүктесін анықтау үшін қолданылатын электрохимиялық анализ әдістерінің бірі. Әдетте ол үшін талданбалы ерітіндіге жұмысшы және стандартты электродтар салынады. Біріншісі тотығу-тотықсыздану реакцияларының өтетін орын ретінде болса, ал екінші электродқа қатысты ерітіндінің электр қозғаушы күші анықталады. Титрантты аналитке қосқан сайын потенциалдар айырмашылығы өзгереді және осыған орай талданып отырған ерітіндінің сандық құрамын анықтауға мүмкіндік пайда болады.

1. Электрохимияда барлық потенциалдар нөлге тең саналатын сутектің стандарт потенциалына қатысты өлшенеді, бірақ потенциометрияда одан гөрі каломельді немесе хлоркүмісті электродтарды қолдануды жөн көреді. Неліктен?

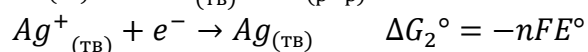
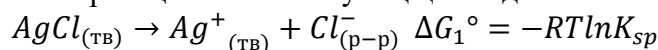
Сутектің стандарт электродын қолдану біршама қиын, себебі сутектің қысымын 1 барда және $[H^+]$ -ты 1М-де сақтап тұру қажет, ал олардың мәндері қосалқы реакциялардың барысында өзгере алады, бұл есептеулердегі қателікті көбейтуі мүмкін. Каломельді және хлоркүмісті электродтар әлдеқайда ыңғайлы, себебі потенциал Cl^- иондардың артық болуымен қамтамасыз етіледі. (1 балл)

2. Хлоркүмісті электродты толығырақ қарастырайық. Оның ішінде келесі жартылай реакция жүреді:

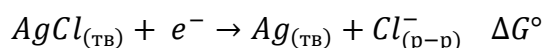


Егер $K_{sp}(AgCl) = 1.80 \cdot 10^{-10}$, ал $E^0_{Ag^+/Ag} = 0.799$ В болса, хлорсутекті электродтың стандарт потенциалын анықтаңыз. $E^0_{AgCl/Ag}$ -ты есептей алмасаңыз, келесі есептеулеріңізге 0.200 В мәнін қолданыңыз.

Анықталмалы жартылай реакция келесі екеуінің қосындысы:



(реакциялар қосындысы идеясы үшін 1 балл)



Сондықтан Гиббс энергиясының жалпы өзгеруі жоғарыдағы екі реакцияның Гиббс энергияларының қосындысына тең болады:

$$\Delta G_1^0 = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln(1.8 \cdot 10^{-10}) = 55.6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 \text{ балл})$$

$$\Delta G_2^0 = -96500 \cdot 0.799 = -77.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 \text{ балл})$$

Онда біздің жартылай реакциямыздың Гиббс энергиясы төмендегіге тең болады:

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = 55.6 - 77.1 = -21.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 \text{ балл})$$

Осыдан потенциалды табу қиын емес:

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{-nF} = -\frac{21500}{-96500} = 0.222 \text{ В} \quad (0.5 \text{ балл})$$

3. Стандартты потенциалдарды анықтағанда барлық еріген заттардың концентрациялары бір ретінде қабылданады, алайда хлоркүмісті электродта 25°C – тағы KCl қаныққан ерітіндісі қолданылады. Егер калий хлоридінің ерігіштігі бұл жағдайда бір литр суда 355 граммға тең болатын болса, салыстырмалы электродтың шынайы потенциалын анықтаңыз.

Алдымен осы ұяшыққа Нернст теңдеуін жазып аламыз:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln[Cl^{-}] \quad (1 \text{ балл})$$

Потенциал хлорид иондардың концентрациясына тікелей тәуелді екендігі көрініп тұр, сондықтан оны KCl – дың ерігіштігі арқылы табу қажет.

$$n(KCl) = \frac{355}{39 + 35,5} = 4.765 \text{ mol} \quad (0.5 \text{ балл})$$

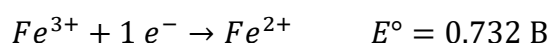
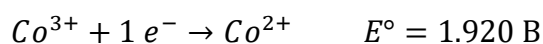
Көлем 1 литрге тең болғандықтан, хлорид иондарының концентрациясы 4.765 M . Бастапқы формулаға қойсақ, $E = 0.1819 \text{ V}$ екендігін табамыз. **(0.5 балл)**

Егер 0.200 V -ты қолдансақ, 0.160 V – ты аламыз.

Жас химик Сұлтанға бір эксперимент үшін $FeCl_2$ ерітіндісі керек болды. Өкінішке орай, шыны ыдыстың заттаңбасы аздап қырылып қалған, сондықтан нақты концентрацияны көру мүмкін емес еді. Одан бөлек, оның әріптестерінің бірі шыны ыдысты жабуды ұмытып кеткен. Ол екі валентті темірдің концентрациясы бастапқыдан азайып қалғанын бірден түсінді, себебі оның аздаған бөлігі Fe^{3+} -ке тотығып кеткен. Жоспарлап отырған тәжірибедегі есептеулерде қателікті болдырмау үшін Сұлтан Fe^{2+} -тың жаңа концентрациясын потенциометрияның көмегімен анықтауды шешті. Ол үшін ол 10 мл аликвотаны алып, оны 1 л-ге дейін сұйылтты. Кейін жас химик қаныққан ерітіндіге хлоркүмісті және платина жұмыс жасаушы электродтарын салып, оларды потенциометр арқылы қосты. Титрант ретінде ол 0.05 M концентрациялы $Co(NO_3)_3$ ерітіндісін қолдануды шешті. Титрлеуді бастардың алдында потенциометр 0.372 V кернеуді көрсетіп тұрды, ал Сұлтан 16 мл титрантты қолданғанда, аспаптың мәні бірден өзгерді.

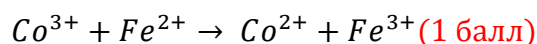


Сізге келесі мәндер қажет болуы мүмкін:



Егер алдыңғы тармақта (пункте) қаныққан хлоркүмісті электродтың потенциалын ала алмасаңыз, оны 0.160 V ретінде алыңыз.

4. Титрлеудің реакция теңдеуін жазыңыз



5. Эквиваленттілік нүктесінде жүйенің потенциалы тезірек өзгеретінін ескере отырып, бастапқы ерітіндідегі Fe^{2+} және Fe^{3+} – тің концентрацияларын есептеңіз. Сұлтан 16 мл $CoCl_3$ -ты қосқан соң аспапта қандай мәнді көрді?

Алдымен жұмыс істейтін электродтағы кернеуді есептеу қажет:

$$E = E_+ - E_{ref}$$

$$E_+ = E + E_{ref} = 0.372 + 0.182 = 0.554 \text{ V (1 балл)}$$

Кейін Fe^{2+} и Fe^{3+} концентрацияларының қатынасын табамыз:

$$E_+ = E^\circ_{Fe} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$0.554 = 0.732 - \frac{8.314 * 298}{96500} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 1026 \text{ (1 балл)}$$

Шарт бойынша эквиваленттілік нүктесі 16 мл-ді қосқанда орын алады:

$$n(Co^{3+}) = n(Fe^{2+}) = c * V = 0.05 * 0.016 = 8 * 10^{-4} \text{ (0.5 балл)}$$

Бастапқы қатынастан $n(Fe^{3+}) = 7,97 * 10^{-7}$ екендігін табамыз.

Бастапқы ерітіндіде концентрация 100 есе жоғары, себебі аликвотаны 1 л-ге дейін сұйылтты.

$$[Fe^{2+}] = 0.08 \text{ M (0.5 балл)}$$

$$[Fe^{3+}] = 7.97 * 10^{-5} \text{ M (0.5 балл)}$$

Егер $E_{ref} = 0.160 \text{ V}$ мәнін қолдансақ, онда

$$[Fe^{2+}] = 8 * 10^{-4} \text{ M}$$

$$[Fe^{3+}] = 3,3 * 10^{-5} \text{ M}$$

Алынған концентрациялардан Fe^{3+} мөлшері аз еленбегендігін көреміз, сондықтан

$$n(Fe^{3+}) = n(Co^{2+}) \text{ (0.5 балл)}$$

$$n(Fe^{2+}) = n(Co^{3+}) \text{ (0.5 балл)}$$

Темір мен кобальт үшін Нернст теңдеуін жазайық:

$$E_+ = E^\circ_{Fe} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_+ = E^\circ_{Co} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Co^{3+}]}$$

Екі теңдеуден тұратын жүйе құрғаны үшін (0.5 балл)

Теңдеулерді қосайық:

$$2E_+ = E^\circ_{Fe} + E^\circ_{Co} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} * \frac{[Co^{2+}]}{[Co^{3+}]}$$

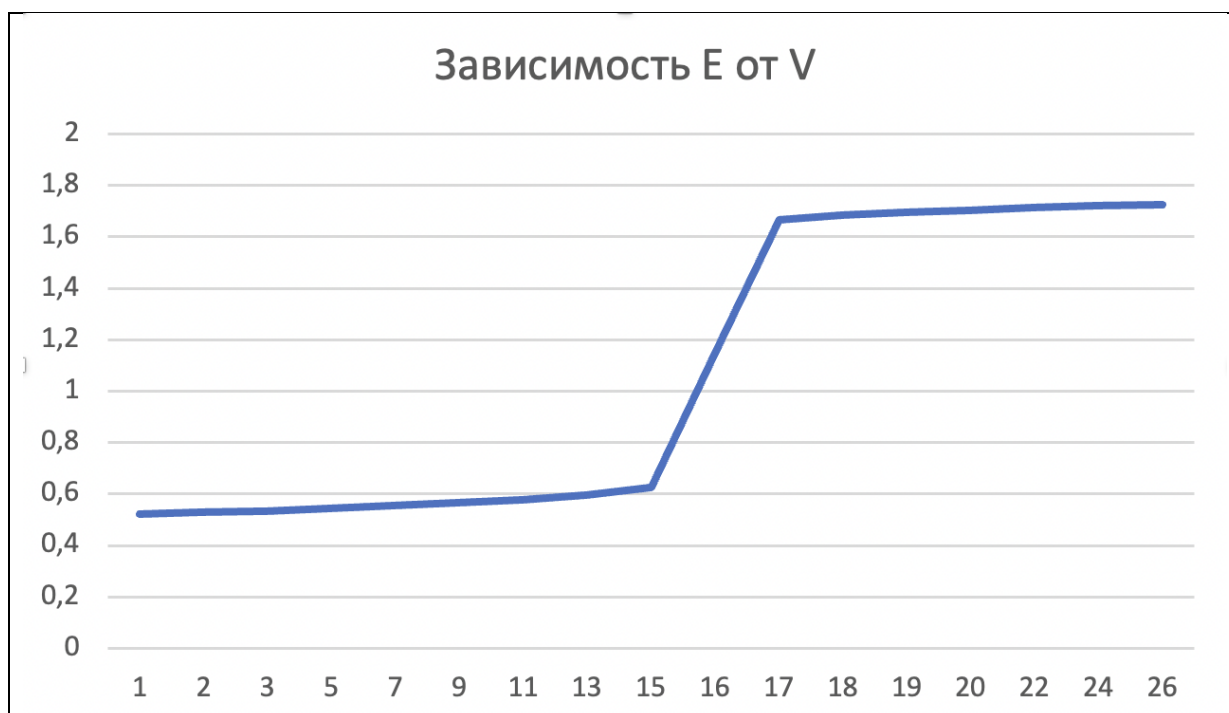
Логарифмде концентрациялар қысқарады және

$$E_+ = \frac{E^\circ_{Fe} + E^\circ_{Co}}{2} = \frac{1.92 + 0.732}{2} = 1.326 \text{ V (1 балл)}$$

$$E = E_+ - E_{ref} = 1.144 \text{ V (1 балл)}$$

екендігін табамыз.

6. E -нің V қосылған титрант көлеміне (мл) тәуелділік графигін сапалы түрде сызыңыз.



Нернст теңдеуі:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

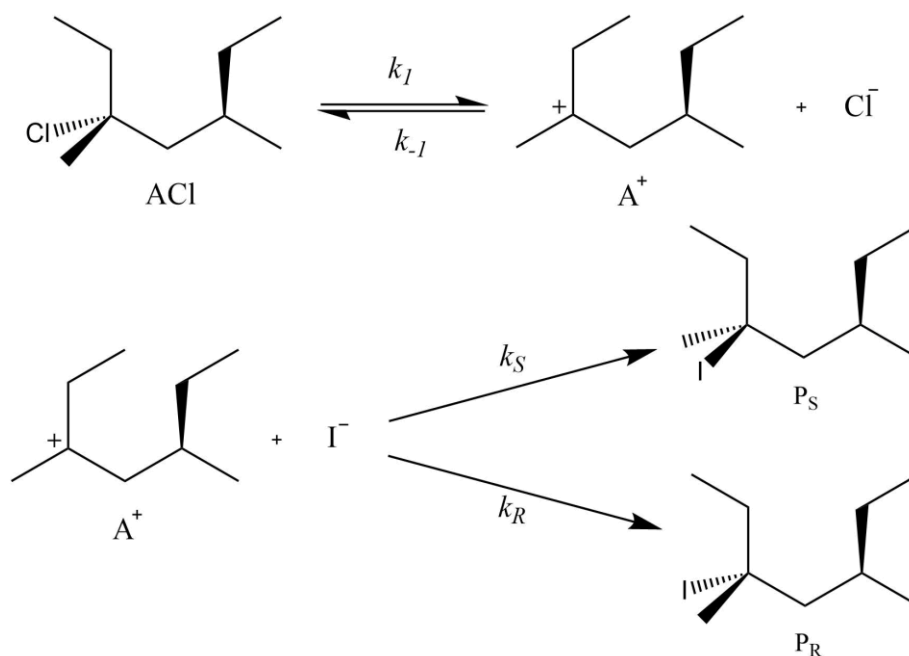
Мұндағы E° – стандартты электрод потенциалы, R – универсал газ тұрақтысы ($8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$), T – кельвиндегі температура, n – жартылай реакциядағы электрондар саны, F – Фарадей тұрақтысы ($96500 \text{ Кл моль}^{-1}$), Q – тотықсыздану реакциясындағы өнімдер мен реагенттердің қатынасы.

2-тапсырма. Органикалық реакциялардың кинетикасы (Әлмуханов Ә.)

1.1	1.2	2.1	2.2	Барлығы	Жалпыдан %
8	4	5	7	24	20

Органикалық химия – химияның ең арбап алатын бөлімдерінің бірі. Органикалық заттар бізді барлық жерде қоршап тұрады: синтетикалық бояулар мен полимерлерден бастап, нейромедиаторлар мен тірі ағзалардың гормондарына дейін. Бұл тапсырмада сізге органикалық реакциялардың кинетикасын зерттеу ұсынылады.

- Органикалық реакциялардың негізгі типтерінің бірі салыстырмалы тұрақты карбокатионды интермедиатты жасау арқылы өтетін S_N1 реакциялары болып табылады. Сонымен бірге, реагентке байланысты диастереоизомерлер жұбының пайда болуы ықтимал. Мысал ретінде (3R,5R)-3,5-диметил-3-хлоргептанның йодид анионымен реакциясын қарастырайық.



- Карбокатионды интермедиат жоғары реактивті бөлшек екендігін қабылдап, k_1, k_{-1}, k_R, k_S және $[ACl], [Cl^-], [I^-]$ константаларын қолданып, P_S және P_R құралу жылдамдықтарының теңдеуін қорытып шығарыңыз. P_S және P_R құрылу жылдамдықтарының теңдеулерін қолданып, қандай шартта бірінші реттік реакция жылдамдығының түрі қабылданатындығын көрсетіңіз. Нәтижелі ерітіндідегі $[P_S]$ -тың $[P_R]$ -ге қатынасы неге тең?

Катион концентрацияның өзгеруінің жылдамдығы үшін теңдеуді жазып алып, квазистационарлы жуықтауды қолданаық:

$$\frac{d[A^+]}{dt} = k_1[ACl] - k_{-1}[A^+][Cl^-] - k_S[A^+][I^-] - k_R[A^+][I^-]$$

(1 балл)

$$\frac{d[A^+]}{dt} = 0$$

$$k_1[ACl] = k_{-1}[A^+][Cl^-] + k_S[A^+][I^-] + k_R[A^+][I^-]$$

(1 балл)

Катион концентрациясын өрнектейік:

$$[A^+] = \frac{k_1[ACl]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]}$$

(1 балл)

P_S және P_R өнімдерінің құрылу жылдамдықтары үшін теңдеу жазайық:

$$r_R = \frac{d[P_R]}{dt} = k_R[A^+][I^-]$$

$$r_S = \frac{d[P_S]}{dt} = k_S[A^+][I^-]$$

(1 балл)

Катион концентрациясының өрнегін жылдамдықтар теңдеуіне қойып, келесідей теңдеуді аламыз:

$$r_R = \frac{d[P_R]}{dt} = \frac{k_1 k_R [ACl][I^-]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]}$$

$$r_S = \frac{d[P_S]}{dt} = \frac{k_1 k_S [ACl][I^-]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]}$$

(1 балл)

Бұл теңдеулер $k_{-1}[Cl^-] \ll (k_S + k_R)[I^-]$ шартында, яғни едәуір аз $[Cl^-]$ концентрациясында бірінші реттік реакция жылдамдығының теңдеуінің түрін қабылдайды (1 балл)

$$r_R = \frac{d[P_R]}{dt} = \frac{k_1 k_R [ACl][I^-]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]} \approx \frac{k_1 k_R [ACl]}{k_S + k_R}$$

$$r_S = \frac{d[P_S]}{dt} = \frac{k_1 k_S [ACl][I^-]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]} \approx \frac{k_1 k_S [ACl]}{k_S + k_R}$$

(1 балл)

$\frac{[A]}{[B]} \approx \frac{\frac{d[A]}{dt}}{\frac{d[B]}{dt}}$ жуықтауын қолданып, $[P_S]$ -тың $[P_R]$ -ге қатынасын өрнектейік:

$$\frac{[P_S]}{[P_R]} \approx \frac{r_S}{r_R} = \frac{k_S[A^+][I^-]}{k_R[A^+][I^-]} = \frac{k_S}{k_R} \quad (1 \text{ балл})$$

- 1.2. E_{aR} , E_{aS} – сәйкесінше P_R және P_S құрылу реакцияларының белсендірілу энергиясы. $\Delta E_a = E_{aS} - E_{aR}$ мәнін есептеңіз, егер $[P_S]$ -тың $[P_R]$ -ге қатынасы 25.0°C-та 1.500 және 65.0°C-та 1.270 тең болса.

Аррениуса теңдеуін қолданып, $[P_S]$ -тың $[P_R]$ -ге қатынасын қайта жазайық:

$$\frac{[P_S]}{[P_R]} = \frac{k_S}{k_R} = \frac{A_S e^{-\frac{E_{aS}}{RT}}}{A_R e^{-\frac{E_{aR}}{RT}}} = \frac{A_S}{A_R} e^{\frac{E_{aR} - E_{aS}}{RT}} = \frac{A_S}{A_R} e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

(1 балл)

25.0°C және 65.0°C-ты T_1 және T_2 деп белгілеп, оларға алдыңғы қадамда қортып шығарылған теңдеуді жазайық:

$$1.500 = \frac{[P_S]_1}{[P_R]_1} = \frac{A_S}{A_R} e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_1}}$$

$$1.275 = \frac{[P_S]_2}{[P_R]_2} = \frac{A_S}{A_R} e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_2}}$$

(1 балл)

Бірінші теңдеуді екіншісіне бөліп, ΔE_a арқылы өрнектейік:

$$\frac{1.500}{1.275} = e^{\frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{1.500}{1.275} \right)$$

$$\Delta E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.500}{1.275} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

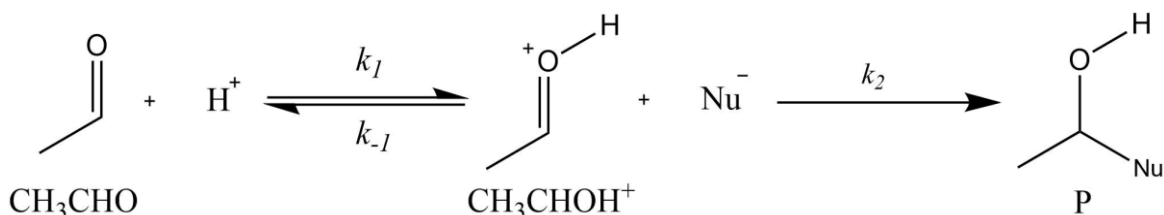
(1 балл)

Алынған өрнекке T_1 және T_2 -ні қойып жазып, ΔE_a мәнін шығарайық:

$$\Delta E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.5}{1.275} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{1.500}{1.275} \right)}{\frac{1}{(65.0 + 273.15) \text{ К}} - \frac{1}{(25.0 + 273.15) \text{ К}}} = -3.406 \text{ кДж моль}^{-1}$$

(1 балл)

2. Органикалық реакциялардың басқа ерекше түрі органикалық синтезде жиі кездесетін карбонил тобына нуклеофилді қосылу болып табылады. Мысал ретінде ацетальдегидтің қышқыл катализаторлы ерітіндідегі кездейсоқ нуклеофилмен реакциясын алайық.



- 2.1. $[\text{CH}_3\text{CHO}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{Nu}^-]$, және k_1 , k_{-1} , k_2 константалары арқылы құралған өнімнің жылдамдығын жазыңыз. Құралған катион тұрақты емес және реакцияға тез ұшырайтындығын ескеріңіз.

1.1 тармағындағы шешімдегідей, катион концентрацияларының өзгеруінің жылдамдықтарын өрнектеп жазайық және квазистационарлы жуықтауды қолданайық:

$$\frac{d[CH_3CHOH^+]}{dt} = k_1[CH_3CHO][H^+] - k_{-1}[CH_3CHOH^+] - k_2[CH_3CHOH^+][Nu^-]$$

(1 балл)

$$\frac{d[CH_3CHOH^+]}{dt} = 0$$

$$k_1[CH_3CHO][H^+] = k_{-1}[CH_3CHOH^+] + k_2[CH_3CHOH^+][Nu^-]$$

(1 балл)

Катион концентрациясын өрнектейік:

$$[CH_3CHOH^+] = \frac{k_1[CH_3CHO][H^+]}{k_{-1} + k_2[Nu^-]}$$

(1 балл)

Өнімнің түзілу жылдамдығы теңдеуін жазайық:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[CH_3CHOH^+][Nu^-]$$

(1 балл)

Катион концентрациясын жылдамдық теңдеуіне қойып, жауабын аламыз:

$$r = \frac{k_1 k_2 [Nu^-]}{k_{-1} + k_2 [Nu^-]} [CH_3CHO][H^+]$$

(1 балл)

2.2. Ерітіндінің қышқылдығы буферлік жүйенің әсерінен тұрақты сақталып тұруы мүмкін. Бір координаталық жазықтықта $[H^+]$ -тің екі түрлі тұрақты мәндері, яғни, аз $[H^+]_1$ және көп $[H^+]_2$ үшін өнімнің түзілу жылдамдығының нуклеофиль концентрациясына қатысты схемалық графигін құрыңыз. Графиктердің формасын негіздеңіз, әр графиктің жанына сәйкес $[H^+]$ мәнін белгілеңіз.

$[Nu^-]$ ең аз мәндерінде ($k_2[Nu^-] \ll k_{-1}$) теңдеу мына түрге келеді:

$$r = \frac{k_1 k_2 [Nu^-]}{k_{-1} + k_2 [Nu^-]} [CH_3CHO][H^+] \approx \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [Nu^-] [CH_3CHO][H^+]$$

Сәйкесінше $[Nu^-]$ ең аз мәндерінде жылдамдық графигі өспелі сызықтық болып табылады.

(1 балл)

$[Nu^-]$ өте үлкен мәндерінде ($k_2[Nu^-] \gg k_{-1}$) жылдамдық теңдеуі мына түрге келеді:

$$r = \frac{k_1 k_2 [Nu^-]}{k_{-1} + k_2 [Nu^-]} [CH_3CHO][H^+] \approx k_1 [CH_3CHO][H^+]$$

Сәйкесінше $[Nu^-]$ өте үлкен мәндерінде жылдамдық графигі горизонталды болады ($r = k_1[CH_3CHO][H^+]$ горизонталды асимптотасы бар). (1 балл)

Осы пайымдауларға негізделе отырып, r -дың Nu^- —ға тәуелділік схемалық графиктерін салайық:

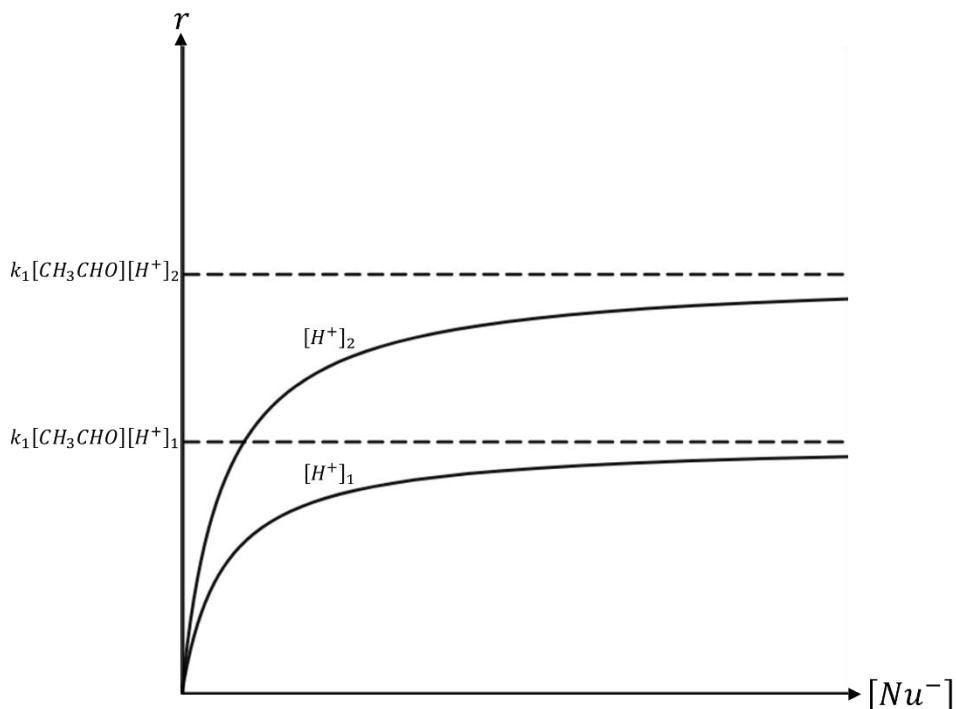


График 1 (1 балл)

График 2 (1 балл)

Координаталарды белгілеу: r ; $[Nu^-]$ (1 балл)

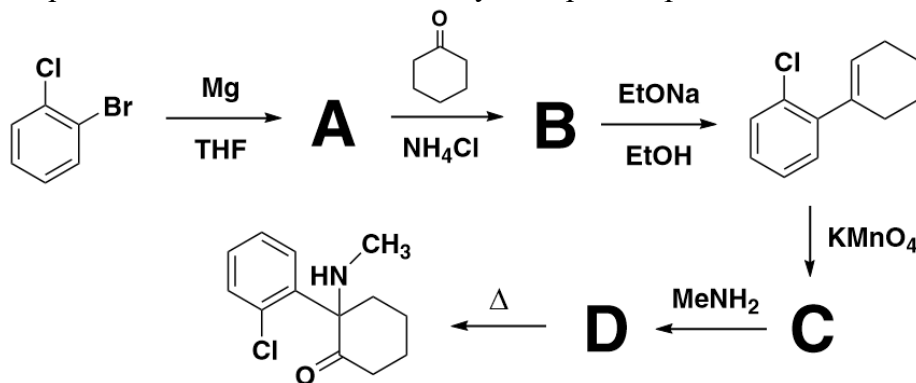
Графиктерді белгілеу: $[H^+]_1$; $[H^+]_2$ (1 балл)

Асимптоталарды белгілеу: $k_1[CH_3CHO][H^+]_1$; $k_1[CH_3CHO][H^+]_2$ (1 балл)

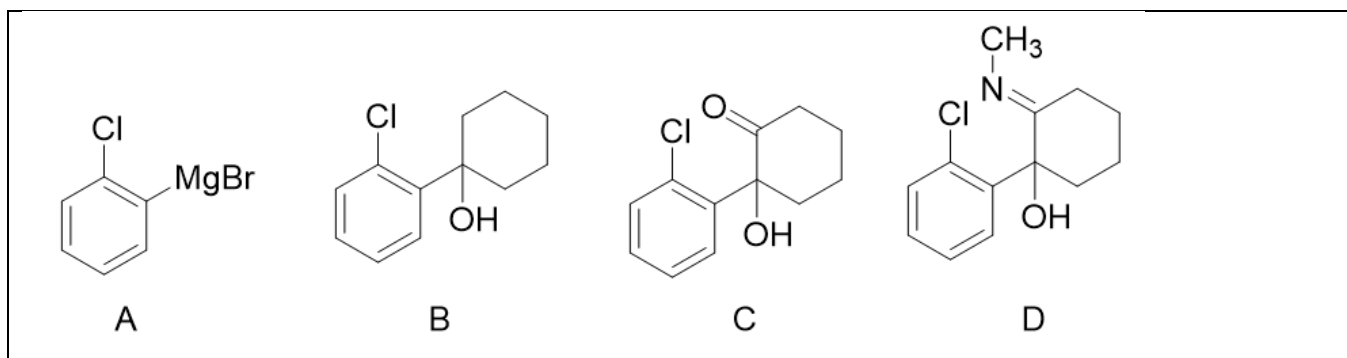
3-тапсырма. Анестетикалық зат синтезі (Тайшыбай А.)

3.1	3.2	3.3	Барлығы	Жалпыдан %
4	2	2	8	20

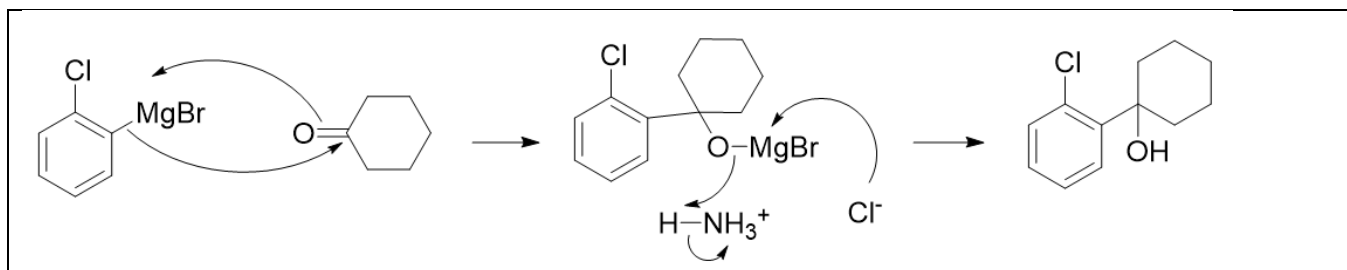
Кетамин – бұл медицинада анестезия және наркоз ретінде кеңінен қолданылатын органикалық қосылыс. Бұл тапсырмада сізге кетаминді синтездеудің бір әдісі ұсынылған.



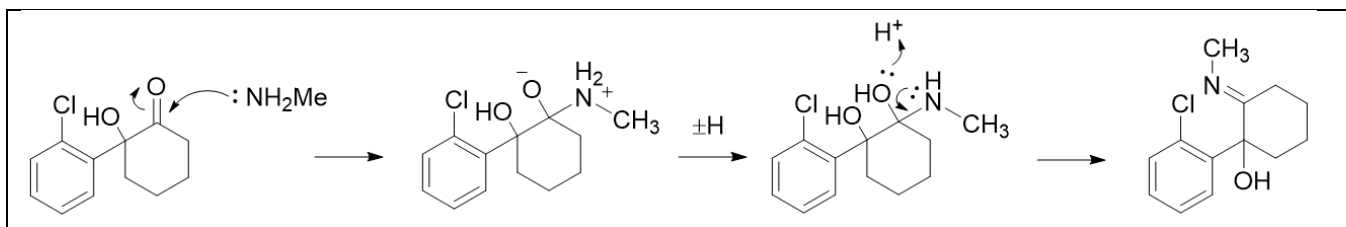
1. **B, C, D** қосылыстарының ИҚ спектрінде $3200-3600\text{ см}^{-1}$ аралығында кең сигнал бар екенін және соңғы реакция **D** затының перегруппировкасы екендігін ескере отырып, **A-D** қосылыстарын анықтаңыз



2. **A**-дан **B** түзілу реакциясының механизмін жазыңыз

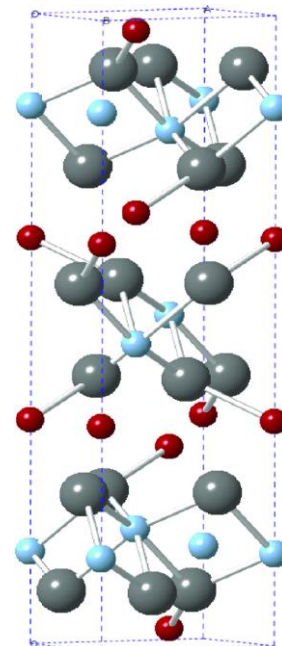


3. **C**-дан **D** түзілу реакциясының механизмін жазыңыз



4-тапсырма. Гажап минерал (Нурланова А.)

4.1	4.2	4.3	Барлығы	Жалпыдан %
8	1	15	24	20



Алғаш Ресейдегі Оңтүстік Оралда табылған белгісіз **Z** минералы **X** ауыспалы металының және оның туындыларының (оксидтерінің, галогенидтерінің және т.б.) өндірісінде маңызды шикізат болып табылады.

- Минералдың құрамындағы элементтердің бірі (**Y**) бізге бұрыннан белгілі және тарихтың белгілі бір дәуіріне сай аталған металл. Бұл металдың тұздары отты ашық сары түске бояйды.
- Минерал құрамына оттектен кіреді. Оттектің массалық үлесі 31.64%-ды құрайды.

Минералдың кристалдық ұяшығының құрылымы оң жақта келтірілген. Сұр атомдар – O, көк атомдар – X, қызыл атомдар – Y.

1.1. X және Y металдарын, сонымен қатар Z минералының формуласын анықтаңыз. Есептеулеріңізді көрсетіңіз.

Сипаттамасы бойынша Y металлы темір екендігі анық. (1 балл)

Минералдың кристалдық торын зерделей келе, минералдың жалпы формуласын қорытып шығарайық. Бір кристалдық тордағы оттектің атомдарының саны – 18 (1 балл), темір атомдарының саны = $8 \times \frac{1}{4} + 4 = 6$ (1.5 балл), X атомдарының саны = $8 \times \frac{1}{4} + 4 = 6$ (1.5 балл).

Минералдың брутто-формуласы – $XFeO_3$ (0.5 балл).

Кейін:

$$\omega(O) = \frac{15.999 \times 3}{55.845 + A_r(X) + 15.999 \times 3} = 31.64\%$$

Бұдан $A_r(X) = 47.855$, сәйкесінше X = Ti. (1.5 балл)

Белгісіз минералдың формуласы – $FeTiO_3$. (1 балл)

Тапсырманы кристалдық торды қолданбай-ақ шығарған жағдайда да, толық балл беріледі.

Максимум 8 балл.

1.2. Суретте көрсетілген минералдың бір кристалдық ұяшығында қанша формулалық бірлік бар?

Бір кристалдық ұяшығында оттектен атомдарының саны – 18, темір атомдарының саны – 6, титан атомдарының саны – 6. $Ti_6Fe_6O_{18} = (TiFeO_3)_6$.

Кристалдық ұяшығында 6 формулалық бірлік бар. (1 балл)

2. **Z** минералын 110-120°C градуста концентрлі күкірт қышқылында еріткенде ақ **A** ($w_X = 29.93\%$) заты және **Y** металының сульфаты түзіледі (**1-ші реакция**). Егер **A**-ны каустикалық содамен өндесе, массасының 49.04% оттектен тұратын **B** қосылысы түзіледі (**2-ші реакция**). **B** затын қыздыру барысында **C** заты (**X** затының оксиді) түзіледі (**3-ші реакция**). **B**-ның сутек пероксиді мен судың қосылу реакциясы құрамында пероксоанионы бар ерекше **D** кристаллогидратты түзеді (**4-ші реакция**). Бұл реакциядағы стехиометриялық коэффициенттерді 1:1:1-ге тең. **X** металлының **D**-дағы массалық үлесі = 31.93%.

- 2.1. **A – D** жасырын заттарының формулаларын анықтаңыз, сонымен қатар 1 – 4 реакцияларының теңдеулерін жазыңыз. Есептеулеріңізді көрсетіңіз.

$$FeTiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow A + FeSO_4 + H_2O$$

$w_{Ti} = 29.93\% = \frac{Ar(Ti) \times n}{M(A)}$, мұндағы n – молекуладағы титан атомдарының саны. Сәйкесінше $M(A) = \frac{Ar(Ti) \times n}{0.2993} = 159.93n \frac{г}{моль}$. Реакцияға қарағанда, **A** затында титан мен сульфат ионы SO_4^{2-} болуы мүмкін. **A** формуласын $Ti_nX_y(SO_4)_m$ ретінде жазайық, мұндағы **X** – белгісіз анион. $n=1$ деп болжайық:

Онда $M(A) = 159.93$ г/моль. Кейін бізге белгілі аниондар мен катиондардың массаларын алып тастаймыз. $M(SO_4^{2-}) = 96.056$ г/моль. Бұл заттың құрамында сульфат анионның максимум мөлшері – 1. $M_{қал} = 159.93 - 47.867 - 96.056 = 16.007$, бұл оттектің массасына сәйкес келеді.

Қосылыстың жалпы заряды бойынша дұрыстыққа тексереміз: $Ti^{4+} O^{2-} SO_4^{2-}$. Бәрі сәйкес келеді, формуланы қорытып шығара аламыз. **A** қосылысының формуласы - $TiOSO_4$.

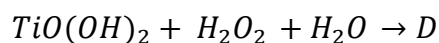


Бұл реакция титанил сульфаты (TiO^{2+}) мен натрий гидроксиді арасындағы алмасу реакциясы. $TiO(OH)_2$ титанил гидроксиді түзілетіні анық.

Сонымен қатар, берілген оттектің массалық үлесін қолдана отырып та, **B** қосылысын табуға болды.

$w_O = 49.04\% = \frac{Ar(O) \times m}{M(B)}$, мұндағы m – молекуладағы оттектен атомдарының саны.

Сәйкесінше $M(B) = \frac{Ar(O) \times m}{0.4904} = 32.62m \frac{г}{моль}$. $m \neq 1$ екендігі анық, себебі 32.62г молярлы массалы қосылыстың құрамында 47.867г атомдық массалы титан атомы бола алмайды. Тура осылай, $m \neq 2$, $65.24 \frac{г}{моль}$ молярлы массалы қосылыс титан мен екі атом оттектен тұра алмайды. $m = 3$ болғанда **B**-ның молярлы массасы 97.87-ні құрайды. Үш атом оттектен пен титан атомының массасын алып тастаймыз: $97.87 - 47.867 - 48 = 2$, ал бұл екі сутек атомына сәйкес келеді. **B** қосылысының формуласы – $TiO(OH)_2$. Сипаттамасы бойынша **C** – **X** металлының оксиді, сәйкесінше TiO_2 .



$w_{Ti} = 31.93\% = \frac{Ar(Ti) \times l}{M(A)}$, мұндағы l – молекуладағы титан атомының саны.

Реагенттердің коэффициенттері 1:1:1, сондықтан D-ның құрамында бір атом титан ғана бар. Сәйкесінше $M(D) = \frac{Ar(Ti) \times l}{0.3193} = 149.91 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Титан мен пероксоанионның массаларын алып тастаймыз: $149.91 - 47.867 - 32 = 70$. Реагенттердің коэффициенттерін білу қанша және қандай элементтер қалғанын білуге көмектеседі. 6 сутек атомдары, 4 оттегі атомы қалады (жалпы 6, -2 пероксоанионға), бұл қосылыс құрамында болатын 3 молекула су мен бір оттекке сәйкес келеді. D қосылысының формуласы мынадай:

$TiO(O)_2 \cdot 3 H_2O$.

A – $TiOSO_4$ (2 балл)*

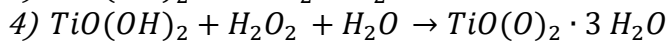
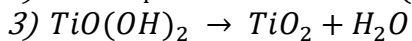
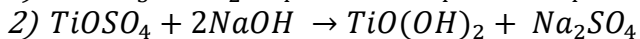
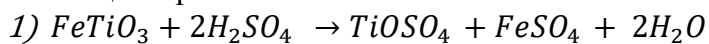
B – $TiO(OH)_2$ (2 балл)*

C – TiO_2 (1 балл)

D – $TiO(O)_2 \cdot 3 H_2O$ (2 балл)*

* - Егер сәйкес есептеулер келтірілмесе, заттың анықталу логикасы түсіндірілмесе, әр зат үшін 0.5 баллдан.

Реакциялар:



Әрбір коэффициенттері бар дұрыс реакция үшін – 2 балл.
Коэффициенттердегі қателіктер бойынша реакция үшін -1 балл. Осы тармақ үшін максимум 15 балл.

5-тапсырма. Белгісіз органикалық зат (Мужубаев А.)

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Барлығы	Жалпыдан %
3	6	4	3	3	19	20

А заты пластмасса өндіруде кеңінен қолданылады. Қышқыл ортада ол **В** цикліді қосылысын түзеді (*1-ші реакция*). **В** заты гидролизге ұшырағанда (*2-ші реакция*) алдымен суда ыдырайтын **С** затын түзеді, алайда ол да судың әсерінен ыдырап **А** заты мен суды түзейді (*3-ші реакция*).

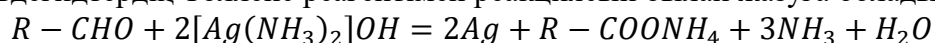
Сонымен қатар, **А** затының 1 граммына күміс оксидінің аммиакты ерітіндісін қосқанда сынауықтың қабырғалары 14.37 грамм жылтыр затпен қапталып кетеді де ерітіндіден **Д** газы бөлінеді (*4-ші реакция*). **Д** газын толықсыз тотықтырғанда молекулалық азотқа изоэлектронды газ түзіледі.

1. **А** затының химиялық формуласын анықтаңыз және есептеулеріңізді көрсетіңіз.

Аммиак ерітіндісіндегі күміс оксидінің (Толлен реактиві) реакциясы (күміс айна реакциясы) **А** қосылысында альдегид тобының фрагменті бар екенін көрсетеді. Сынауықтың қабырғаларында түзілген күмістің мөлшерін есептейік:

$$n = \frac{14.37}{108} = 0.133 \text{ моль (1 балл)}$$

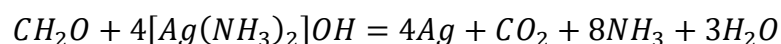
Жалпы альдегидтердің Толленс реагентімен реакциясын былай жазуға болады:



Альдегидтің молекулярлық массасын есептейік:

$$M = \frac{1}{0.133} = 15 \text{ г/моль}$$

Молярлық массасы 15 г/моль болатын қосылыста альдегидтер тобы бола алмайды, сондықтан альдегид күміс айнамен екі рет әрекеттесетін формальдегид екеніне қорытынды жасауға болады. Сонда реакцияны келесі түрде жазамыз:



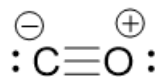
Осы реакцияға молекулярлық масса да дәлел:

$$M = \frac{3.12}{\frac{0.416}{4}} = 30 \text{ г/моль (1 балл)}$$

Осылайша, **А** – формальдегид. (1 балл)

2. Егер **В** затының молекулярлық массасы **А** затынан үш есе көп болса, **В**, **С** және **Д** қосылыстарының құрылымдық формулаларын табыңыз.

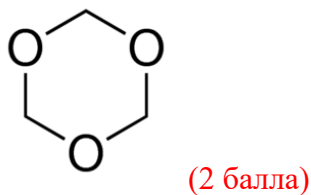
Реакция кезінде екі газ бөлінеді - аммиак және көмірқышқыл газы. Олардың қайсысы **Д** газын оның тотығу ақпараттың арқасында анықтауға болады. Аммиак молекуласында азот ең төменгі тотығу күйінде, сондықтан ол ары қарай тотығу реакциясына түсе алмайды. CO_2 газы CO газына дейін тотығады. CO және N_2 молекулалары үшін Льюис құрысытарын сызып, олардың бір-біріне изоэлектронды екеніне көз жеткізейік:



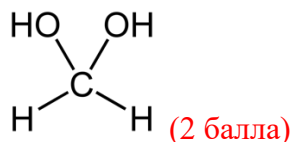
Сонда Д газы – CO_2 . (анықтау үшін 1 балл)



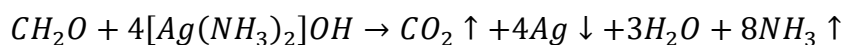
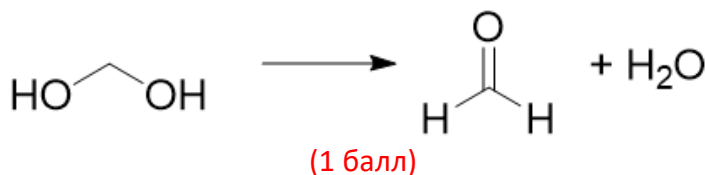
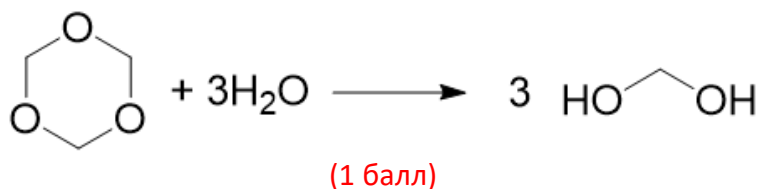
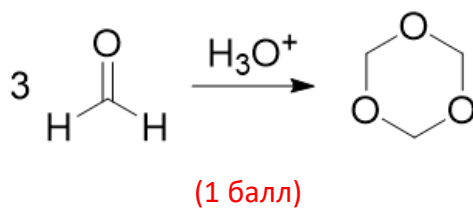
Егер В заты А затынан үш есе ауыр болса, онда ол формальдегидтің тримері екеніне көз жеткізе аламыз. Формальдегидтің қышқылды ерітіндісінде келесі зат түзіледі:



Бұл заттың гидролизі алдымен метандиолдың түзілуіне әкеледі, кейін олда ыдырап су мен формальдегидті түзеді:



3. 1-4 реакцияларының теңдеулерін жазыңыз.



(1 балл)

4. **D** қосылысы қандай геометриялық пішінге ие? **D** заты үшін Льюис құрылысын салыңыз.

Валенттік қабаттың электронды жұптарының тебілу теориясына сәйкес CO_2 молекуласы сызықты геометриялық пішінге ие. (1 балл)

Льюис құрылысы:



5. Температураны 0 К-ге дейін түсірген кезде 2.72 моль **D** газының энтропиясының абсолютті мәнін есептеңіз.

CO_2 молекуласына 0 К температурада тек қана бір микрোকүй сәйкес келеді. (1 балл)

Сонда статистикалық термодинамикаға сүйіне отырып, энтропияны келесі формула арқылы есептейміз:

$$S_{\text{бір молекула}} = k \ln(W)$$

$$S_{2.72 \text{ моль}} = 1.38 * 10^{-23} * \ln(1^{2.72 * N_A}) = 0 \text{ Дж/К} \text{ (2 балл)}$$