



Химия пәні бойынша
Beyond Olympiad #2
тапсырмалар жиынтығы

I тур

11-12 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, РТЕ студенті
- Черданцев Владислав, MIT студенті

Сәттілік тілейміз!

Бұл жинақ 5 тапсырмадан тұрады:

1-тапсырма. Потенциометрия (Бисенали С.).....	6
2-тапсырма. Органикалық реакциялардың кинетикасы (Әлмуханов Ә.).....	10
3-тапсырма. Графеннің π -жүйесі (Әлмуханов Ә.).....	15
4-тапсырма. Координациялық қосылыстар (Қасымалы М.).....	21
5-тапсырма. Эргоалкалоидтар синтезі (Қасымалы М.).....	24

Тапсырма нөмірі	Тапсырма үшін ең жоғарғы балл	Тапсырманың салмағы
1	17	20
2	24	20
3	23	20
4	17	20
5	16	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												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 (Бисенали С.)

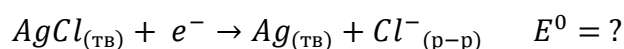
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Барлығы	Жалпыдан %-ы
1	3	2	1	8	2	17	20

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?

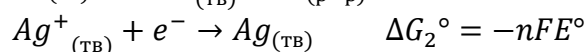
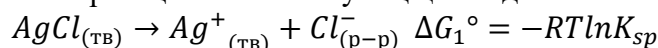
Сутектің стандарт электродын қолдану біршама қиын, себебі сутектің қысымын 1 барда және $[H^+]$ -ты 1М-де сақтап тұру қажет, ал олардың мәндері қосалқы реакциялардың барысында өзгере алады, бұл есептеулердегі қателікті көбейтуі мүмкін. Каломельді және хлоркүмісті электродтар әлдеқайда ыңғайлы, себебі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

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

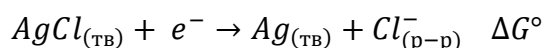


Егер $K_{sp}(AgCl) = 1.80 \cdot 10^{-10}$, ал $E^0_{Ag^+/Ag} = 0.799$ В болса, хлорсутекті электродтың стандарт потенциалын анықтаңыз. $E^0_{AgCl/Ag}$ -ты есептей алмасаңыз, келесі есептеулеріңізге 0.200 В мәнін қолданыңыз.

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.

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

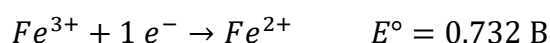
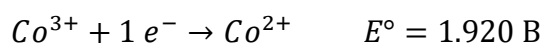
Көлем 1 литрге тең болғандықтан, хлорид иондарының концентрациясы 4.765 M . Бастапқы формулаға қойсақ, $E = 0.1819 \text{ V}$ екендігін табамыз. (0.5 балл)

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.

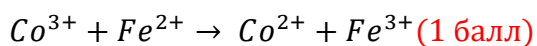


Сізге келесі мәндер қажет болуы мүмкін:



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 өзгертінін 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:

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

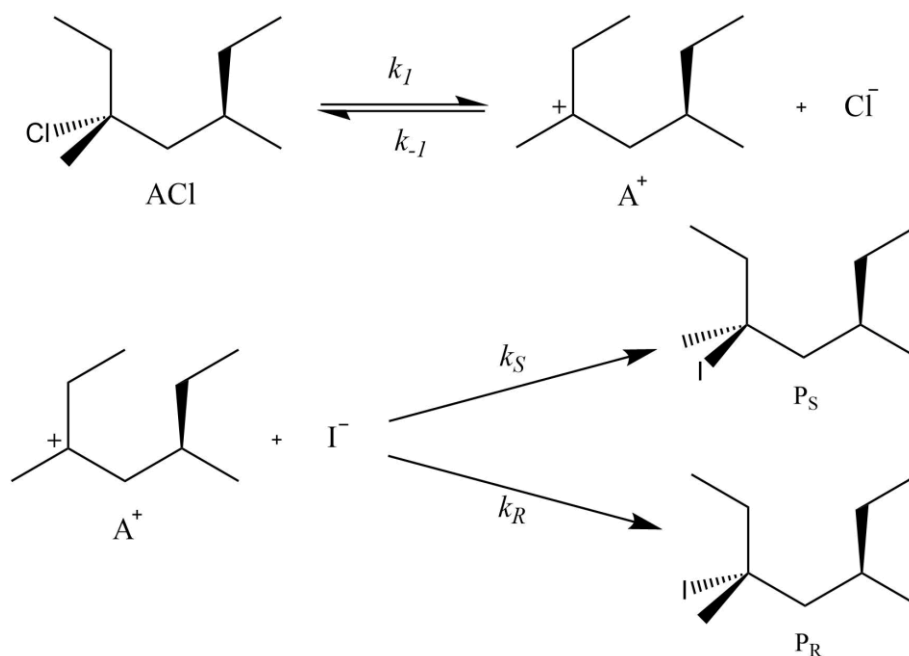
Мұндағы E° – стандартты электрод потенциалы, R – универсал газ тұрақтысы ($8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$), T – кельвиндегі температура, n – жартылай реакциядағы электрондар саны, F – Фарадей тұрақтысы ($96500 \text{ Кл моль}^{-1}$), Q – тотықсыздану реакциясындағы өнімдер мен реагенттердің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

1. 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.



- 1.1. 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 қолданайық:

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

(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:

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

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

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

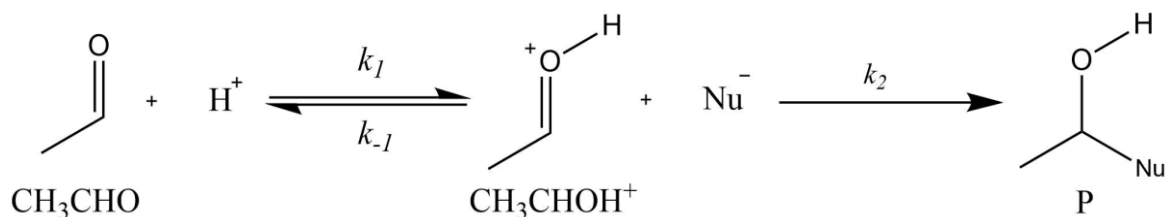
(1 балл)

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

$$\Delta E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.5}{1.27} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{1.500}{1.275} \right)}{\frac{1}{(65.0 + 273.15) \text{ К}} - \frac{1}{(25.0 + 273.15) \text{ К}}} = -3.406 \text{ кДж моль}^{-1}$$

(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. $[CH_3CHO]$, $[H^+]$, $[Nu^-]$, 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:

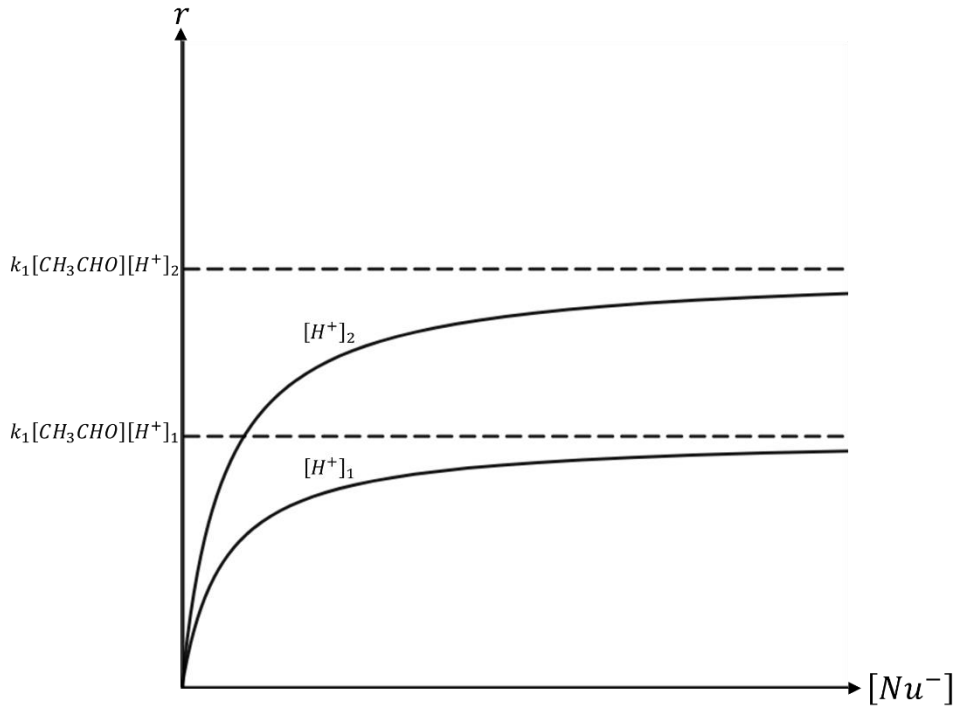


График 1 (1 балл)

График 2 (1 балл)

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

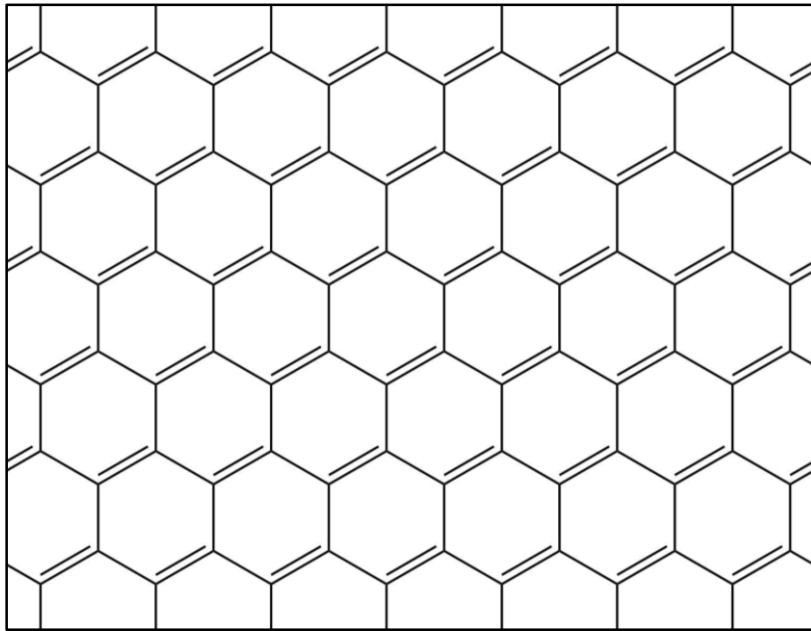
Графиктерді белгілеу: $[H^+]_1$; $[H^+]_2$ (1 балл)

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

3-тапсырма. Графеннің π -жүйесі (Әлмуханов Ә.)

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	Барлығы	Жалпыдан %
4	4	2	4	3	3	3	23	20

Графен – көміртектің аллотропты модификацияларының бірі, ол қалыңдығы бір атом sp^2 -будандастырылған көміртектер қабатынан құрылған. Графеннің басты ерекшелігі – оның макроскопиялық түйіндес π жүйесі. Графеннен түрлі наноматериалдар алынады, сондықтан ол қазіргі нанотехнология саласында өте маңызды. Графенді төмендегі суреттегідей түрде елестетуге болады:



Осындай макроскопиялық электрон жүйелерді сипаттауда ең жоғары энергия деңгейлерінің энергиясына тең Ферми энергиясы қолданылады. Бұл тапсырмада сізге Ферми энергиясының графендегі химиялық байланыстың орташа ұзындығына тәуелділігін анықтап, графеннің Ферми энергиясының орташа мәнін есептейсіздер.

Анықтамалық ақпарат:

Планк тұрақтысы: $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Электрон массасы: $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$ кг.

1. Графеннің біріктірілген π жүйесін «екі өлшемді қораптағы бөлшек» моделінің көмегімен сипаттауға болады. Бұл модельде (n_x, n_y) деңгейдегі энергияны берілген теңдеумен есептеуге болады:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

Ферми энергиясын E_F деп белгілеп, Ферми энергиясына тең барлық деңгейлерді келесі теңдеумен есептеуге болады:

$$E_F = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

1.1. Бұл теңдеуді төменде көрсетілген түрге келтіріңіз:

$$\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} = 1$$

a мен b коэффициенттерін есептеңіз. Төмендегі тізімнен барлық бос емес энергия деңгейлері үшін орындалатын дұрыс теңсіздікті таңдаңыз.

Теңсіздіктің екі жағын да E_F -ке бөліп, жақшаларды ашып, біз теңсіздікті шартта көрсетілген түрге келтіреміз.

$$\frac{h^2}{8m_e E_F} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) = 1$$
$$\frac{h^2 n_x^2}{8m_e E_F L_x^2} + \frac{h^2 n_y^2}{8m_e E_F L_y^2} = 1$$

(1 балл)

Сәйкес мүшелерді теңестіріп, a коэффициентін табамыз:

$$\frac{n_x^2}{a^2} = \frac{h^2 n_x^2}{8m_e E_F L_x^2}$$
$$a^2 = \frac{8m_e E_F L_x^2}{h^2}$$
$$a = \sqrt{8m_e E_F} \frac{L_x}{h}$$

(1 балл)

Ал b коэффициенті үшін:

$$b = \sqrt{8m_e E_F} \frac{L_y}{h}$$

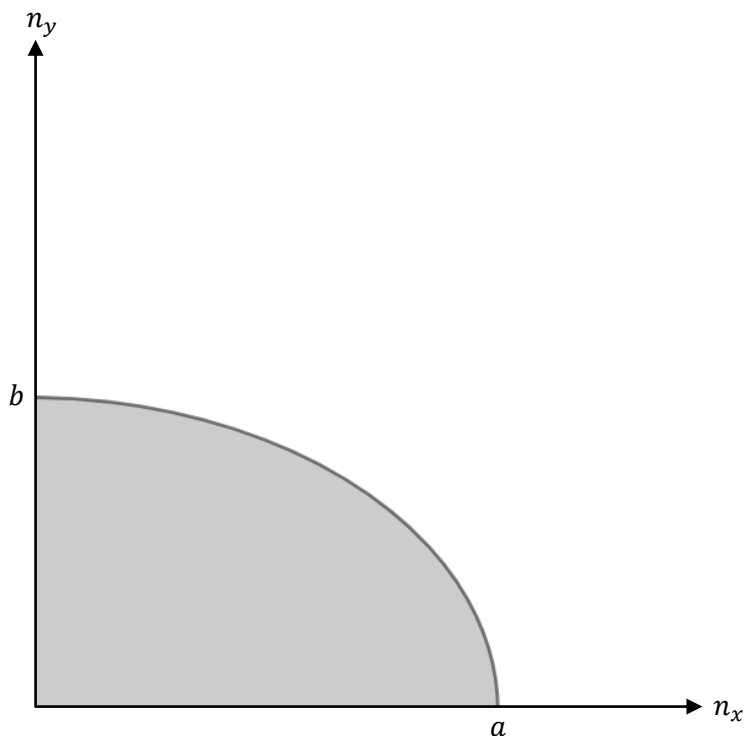
(1 балл)

- a) $\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} > 1$
- b) $\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \geq 1$
- c) $\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} < 1$ (0.5 балл)
- d) $\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \leq 1$ (1 балл)

1.2. Төменде ұзындығы $2a$, ені $2b$ және координата басы центрі болатын эллипс теңдеуі жазылған:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$

n_x және n_y координаттар ретінде қолданып, **1.1.** тармағындағы теңдеудің схемалық графигін салыңыз. n_x және n_y мәндері теріс бола алмайтындығын ескеріңіз. Графикте барлық қажетті белгілерді көрсетіңіз. Графикке **1.1.** тармағындағы теңсіздіктің шешімдеріне сәйкес аймақты белгілеңіз.



(Эллипс графигі үшін 1 балл)

(Егер график тек бірінші ширекте орналаспаса, 0 балл)

(n_x ; n_y координаталарын белгілегені үшін 1 балл)

(Графиктің осьтермен қиылысу нүктелерін a ; b ретінде белгілені үшін 1 балл)

Боялған аймақ **1.1.**-тармағындағы теңсіздіктің барлық мүмкін шешімдері болып табылады.

(График аймағын белгілегені үшін 1 балл)

1.3. Теңсіздіктің шешімдеріне сәйкес келетін a мен b коэффициенттерінің үлкен мәндері үшін аймақтың ауданы бос емес энергия деңгейлерінің санына өте жақын болады. Екі өлшемді қорап үшін бос емес энергия деңгейлерінің санының ($N_{\text{деңгей}}$) Ферми энергиясына тәуелділік теңдеуін шығарыңыз.

Қосымша ақпарат: Ұзындығы $2a$ және ені $2b$ эллипстің ауданы: $S = \pi ab$.

Боялған аймақтың ауданы бүкіл эллипстің төрттен бір бөлігін құрайды. Демек, бос емес энергия деңгейлерінің санын ($N_{\text{деңгей}}$) келесі формула бойынша табуға болады:

$$N_{\text{деңгей}} \approx \frac{1}{4}S = \frac{\pi}{4}ab = \frac{\pi}{4}\sqrt{8m_e E_F} \frac{L_y}{h} \sqrt{8m_e E_F} \frac{L_x}{h}$$

$$N_{\text{деңгей}} = 2\pi m_e E_F \frac{L_x L_y}{h^2}$$

(2 балл)

($\frac{1}{4}$ жауапта ескерілмесе -1 балл)

1.4. Графендегі қос байланыстар санының ($N_{\text{байланыс}}$) L_x -тен L_y -ге үшін байланыстың орташа ұзындығына тәуелділігін шығарыңыз. Қолданылған теңдеулердің қорыту жолдарын көрсетіңіз.

Қосымша ақпарат: графеннің бір алтыбұрышты бөлігіндегі қос байланыстардың санын анықтау үшін шарттағы графен кескінін пайдаланыңыз.

Шарттағы суретке сәйкес графеннің бір алтыбұрышты фрагментінде бір қос байланыс бар. (1 балл)

Сондықтан қос байланыстардың санын бүкіл графеннің ауданын бір алтыбұрышты фрагменттің ауданына қатынасын табуға болады.

$$N_{\text{байланыс}} = \frac{S}{S_{\text{фраг.}}} = \frac{L_x L_y}{S_{\text{фраг.}}}$$

(1 балл)

Байланыстың орташа ұзындығын l деп белгілейік. Бір фрагменттің ауданы ұзындығы l қабырғалары бар кәдімгі алтыбұрыштың ауданына тең. Дұрыс алтыбұрыштың ауданын алты теңбүйірлі үшбұрыштың ауданы ретінде көрсетуге болады, сондықтан фрагменттің ауданын келесідей көрсетуге болады:

$$S_{\text{фраг.}} = 6S_{\text{үшбұрыш}} = 6 \cdot \frac{1}{2} \cdot l \cdot \sin(60^\circ)l = \frac{3\sqrt{3}l^2}{2}$$

(Фрагменттің ауданын дұрыс алу үшін 1 балл)

(Қорытылмаған дұрыс формула үшін 0 балл)

Енді фрагменттің ауданын қолданып қос байланыстар санын есептеу өрнегін жазайық:

$$N_{\text{св.}} = \frac{L_x L_y}{S_{\text{фраг.}}} = \frac{2L_x L_y}{3\sqrt{3}l^2}$$

(1 балл)

1.5. Алдыңғы тармақтардың жауаптарын пайдалана отырып, қос байланыстардың саны энергия деңгейлерінің санына тең болса, Ферми энергиясының байланыстың орташа ұзындығына тәуелділік теңдеуін шығарыңыз. Графендегі байланыстың орташа ұзындығы 142.0 пм екенін ескере отырып, орташа Ферми энергиясын есептеңіз.

Қос байланыстардың саны шамамен алған энергия деңгейлерінің санына тең болғандықтан, келесі жуықтауды жазуға болады:

$$N_{\text{деңгей}} \approx N_{\text{байланыс}}$$

$$2\pi m_e E_F \frac{L_x L_y}{h^2} = \frac{2L_x L_y}{3\sqrt{3}l^2}$$

(1 балл)

Демек, Ферми энергиясыны келесі тендеуге сәйкес байланыстың орташа ұзындығы l -ға тәуелді:

$$E_F = \frac{h^2}{3\sqrt{3}\pi m_e l^2}$$

(1 балл)

Енді шығарған тендеуіміз арқылы Ферми энергиясын есептейміз:

$$E_F = \frac{(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{3\sqrt{3}\pi \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (142.0 \cdot 10^{-12} \text{ м})^2} = 1.464 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

(1 балл)

2. Графеннің түйіндес пи-жүйесін «үш өлшемді қораптағы бөлшек» моделі арқылы да сипаттауға болады. Жазықтыққа перпендикулярлы түйіндес пи орбитальдарына байланысты графеннің кішігірм қалыңдығын L_z деп белгілеуге болады. Бұл жағдайда еркін деңгейдегі энергия тендеу (n_x , n_y , n_z):

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Сонда үш өлшемді қорапта бос емес энергия деңгейлерінің санының E_F -ке тәуелділігін төмендегі тендеу арқылы шығаруға болады :

$$N_{\text{деңгей}} = \frac{\pi (8E_F m_e)^{\frac{3}{2}} L_x L_y L_z}{6 h^3}$$

- 2.1. 1.4. және 1.5. тармақтарындағы ұқсас тәсілдерді қолданып, үш өлшемді қорап үшін Ферми энергиясының байланыстың орташа ұзындығына және графен қалыңдығына тәуелділік тендеуін шығарыңыз. Графендегі байланыстың орташа ұзындығы – 142.0 пм, ал графен қалыңдығы – 345.0 пм болса, орташа Ферми энергияны есептеңіз.

1.5. тармақтағыдай, $N_{\text{деңгей}}$ -ін $N_{\text{байланыс}}$ -қа теңестіреміз және E_F -ті өрнектейміз.:

$$N_{\text{деңгей}} \approx N_{\text{байланыс}}$$

(1 балл)

$$\frac{2L_x L_y}{3\sqrt{3}l^2} = \frac{\pi (8E_F m_e)^{\frac{3}{2}} L_x L_y L_z}{6 h^3}$$

$$(8E_F m_e)^{\frac{3}{2}} = \frac{4h^3}{\sqrt{3}\pi l^2 L_z}$$

$$E_F = \left(\frac{4}{\sqrt{3}\pi l^2 L_z} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{8m_e}$$

(1 балл)

Алынған теңдеуге мәндерді қою арқылы Ферми энергиясын есептейміз.

$$E_F = \left(\frac{4}{\sqrt{3}\pi (142.0 \cdot 10^{-12} \text{ м})^2 (345.0 \cdot 10^{-12} \text{ м})} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}} = 1.347 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

(1 балл)

2.2. Егер графеннің Ферми энергиясын тәжірибелік тәсілмен анықталған мөлшері 8.250 эВ болса, **1.5.** және **2.1.** тармақтарында алынған мәндердің салыстырмалы пайыздық қателіктерін есептеңіз. Модельдердің қайсысы графеннің Ферми энергиясын жақсырақ болжады?

1.5. тармағында алынған мәннің салыстырмалы пайыздық қателігін есептейік;

$$\% \Delta E_F = \frac{1.464 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot \text{эВ}^{-1}} - 8.250 \text{ эВ} \cdot 100\% = 10.77\%$$

(1 балл)

2.1 тармағындағы мәннің салыстырмалы пайыздық қателігін есептейік:

$$\% \Delta E_F = \frac{1.347 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot \text{эВ}^{-1}} - 8.250 \text{ эВ} \cdot 100\% = 1.918\%$$

(1 балл)

«Үш өлшемді қораптағы бөлшек» моделі графеннің Ферми энергиясын болжауда сәтті болды. (1 балл)

4-тапсырма. Координациялық қосылыстар (Касымалы М.)

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Барлығы	Жалпыдан %
6	2	5	2	2	17	20

Атаулары тарихпен байланысты **X** және **Y** металдары ұқсас химиялық қасиеттерге ие. Жоғары температураларда екі металл оттектен әрекеттесіп, **A** және **B** оксидтерін түзеді, ал осы оксидтердің эквимолярлы қоспасында оттектің массалық үлесі 22.61%-ға тең. **X** және **Y** металдарын хлорлағанда **C** және **D** хлоридтері түзіледі.

1. Егер сізге $\frac{M_w(A)+M_w(C)}{M_w(B)+M_w(D)} = 0.6702$ қатынасы белгілі және металдардың тотығу дәрежелері оксидтерде де, хлоридтерде де бірдей болатыны белгілі болса, **X** және **Y** металдарын, **A** және **B** оксидтерін және **C** және **D** хлоридтерін анықтаңыз.

Шарт бойынша, **X** және **Y** ұқсас химиялық қасиеттерге ие, бұл олардың сандық құрамы бойынша ұқсас оксидтер мен хлоридтер түзетіндігі туралы ой тудырады. Мұндай жағдайда **A** - X_2O_n ; **B** - Y_2O_n ; **C** - $XCln$; **D** - YCl_n

$$w(O) = \frac{32n}{2X + 2Y + 32n} = 0.2261$$

$$\frac{2X+16n+X+35.5n}{2Y+16n+Y+35.5n} = 0.6702$$

Теңдеулер жүйесін шығара отырып, $Y = 36.18n$, $X = 18.6n$ екендігін аламыз. $n=5$ болғанда ғана $Y = 181$ г/моль (**Ta**); $X = 93$ г/моль (**Nb**) болатын дәлме-дәл варианттарды аламыз.

Осылайша **X** - **Nb**; **Y** - **Ta**; **A** - Nb_2O_5 ; **B** - Ta_2O_5 ; **C** - $NbCl_5$; **D** - $TaCl_5$

- Екі теңдеу құрғаны үшін - 2 балл (Әр теңдеу үшін 1 баллдан)
- Металдарды тапқаны үшін - 2 балл (Әр металл үшін 1 баллдан)
- **A, B, C, D** анықтағаны үшін - 2 балл (Әр қосылыс үшін 0.5 баллдан)

Барлығы: 6 балл

Заманауи әлемде **X** және **Y** металдарын қолдану үлкен мәселе, себебі олардың қолданылу аясы электровакуумды техникадан (бұл металдардың газдарды сорып алу қасиетінің тиімділігіне байланысты) бастап, атомды реакторларға дейін ұлғаюда. Сонымен қатар, осы екі металдың басқа заттармен өзара әсерлесу қабілетін атап өткен жөн. **X** пен **Y** металдарына вольфрамды қосқан кезде олардың жоғары температураға тұрақтылығы жоғарылайды, ал ___ қосқан кезде олардың электрөткізгіштігі ұлғаяды.

2. Жауаптар парағынан **X** пен **Y** металдарының электрөткізгіштігін ұлғайтатын заттарды таңдаңыз (қате жауаптар нәтижеңізді нөлге дейін төмендетуі мүмкін)

S	C(алмаз)	Ag
---	----------	----

Cu

SiO₂CaCO₃(бор)

Ұсынылғандардың ішінен тек күміс пен мыс қана тоқты өте жақсы өткізеді.

- Әр дұрыс жауапқа 1 баллдан (барлығы 2 балл)
- Әр дұрыс емес жауап үшін нөлге дейін 0.5 баллдан алынады

Барлығы : 2 балл

X және Y металдарының негізгі өзіндік ерекшелігі ішінде металл-металл байланыстары кездесетін кластерлік қосылыстардың молшылығы болып табылады. Осы тапсырманың барысында біз екі кластерге тоқталатын боламыз: [X₃Cl₈] және [Y₆Cl₁₈]⁻³.

[Y₆Cl₁₈]⁻³ құрамында Y атомдарынан тұратын октаэдрлі кластер бар, ол хлор атомдарымен екі әдіспен байланысқан: а) хлор бір Y атомымен байланысқан; б) хлор екі Y атомымен байланысқан. Сонымен қатар, кластердегі байланыстардың бәрі дара, ал [Y₆Cl₁₈]⁻³ кластеріндегі Y-Cl байланыстарының жалпы саны 30-ға тең.

3. [Y₆Cl₁₈]⁻³ кластерінің құрылымдық формуласын салыңыз. Кластерде әр әдіс бойынша байланысқан қанша хлор атомы бар? Есептеулеріңізді көрсетіңіз.

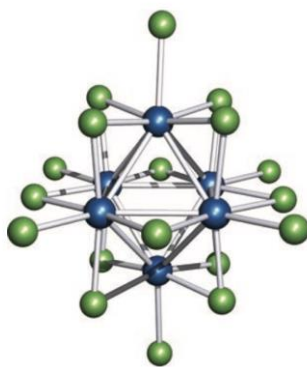
Кластерде тек бір Y-мен байланысқан x атом хлор және екі Y атомына жалғанған y хлор атомдары болсын. Ондай жағдайда,

$$x + y = 18$$

$$x + 2y = 30$$

Осы теңдеуді шеше отырып, x = 6; y = 12 екендігін аламыз.

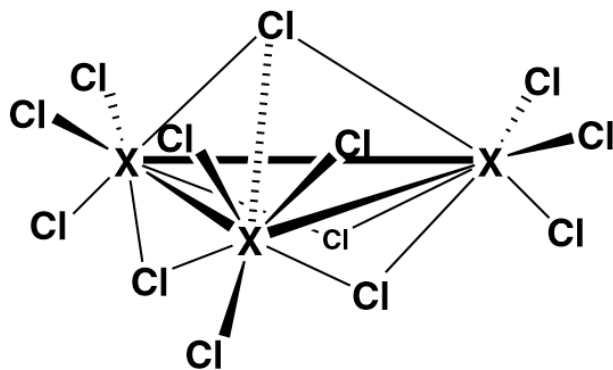
Кластердің құрылымдық формуласы:



- Дұрыс теңдеу үшін - 1 балл
- Хлор атомдарының типін анықтағаны үшін - 2 балл (әр тип үшін 1 баллдан)
- Кластердің құрылымдық формуласы үшін - 2 балл

Барлығы : 5 балл

Төменде хлор атомдары екі немесе үш X атомдарымен байланысқан [X₃Cl₈] кластерінің фрагменті келтірілген.



4. Қарапайым санақ арқылы кластердің бір фрагментінде хлордың 13 атомы бар екендігін анықтауға болады. Алайда, X-тың 3 атомына Cl-дың 8 атомы тиісілі. Кластердің құрылысы оның стехиометриясына қалай сәйкес келетіндігін түсіндіріңіз.

Байқағанымыздай, кластер фрагментінде барлығы 9 хлор атомы X-пен анықталмаған байланыс түріне ие және хлордың тек 4 атомының түрін нақты анықтауға болады.

Хлордың m атомы X-тің екі атомымен байланысқан және n атом хлор үш атом X-пен байланысқан. Ондай жағдайда,

$$m + n + 4 = 13$$

$$m/2 + n/3 + 4 = 8$$

Бұл теңдеуді шеше отырып, $m = 6$; $n = 3$ екендігін таптық. Кластер құрылысындағы тармактанудың бірінде $M-(L)3 \frac{2}{3}$ хлор атомы екі X атомымен байланысқан және $\frac{1}{3}$ хлор атомы үш X атомымен байланысқан.

- Түсіндіргені үшін - 2 балл
Барлығы : 2 балл

5. Тәжірибелік деректер бойынша, $[X_3Cl_8]$ кластерінде бір еркін электронның бар болғандығынан кластер магниттік қасиеттерге ие. Аталған еркін электрон қайдан алынуы мүмкін екендігін түсіндіріңіз. (Тұспал: X үш атомы және Cl-дың сегіз атомы химиялық байланыстар құру үшін жалпы 23 электрон береді)

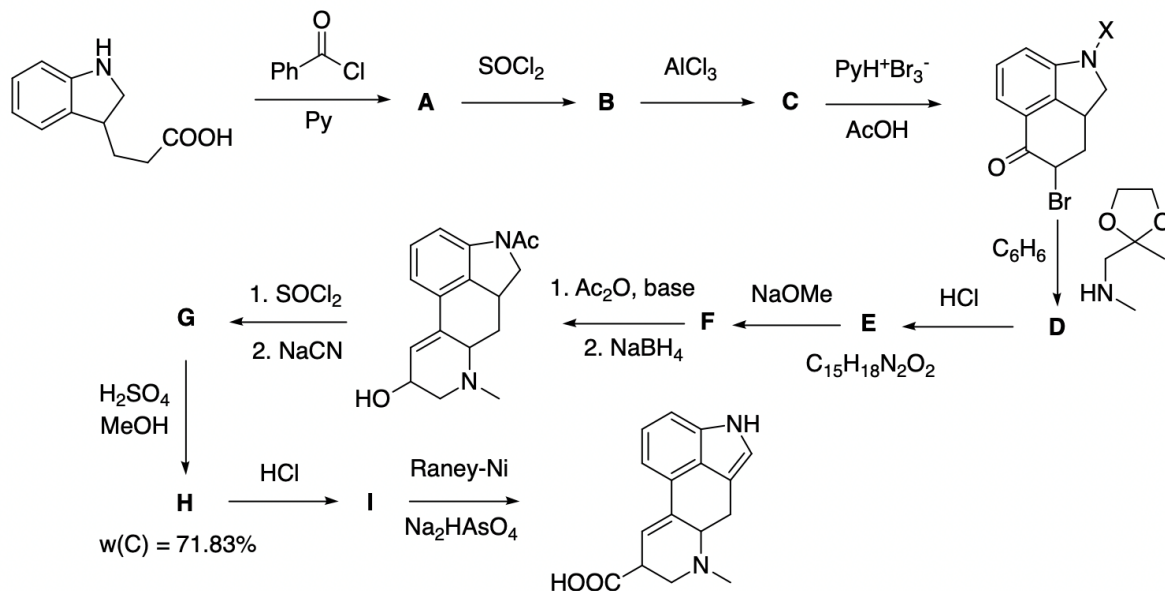
Бір химиялық ковалентті байланыста 2 электрон бар. Бірақ бізге бір X-Cl байланысына, сәйкесінше, $\frac{2}{3}$ және 1 электроннан келетін төртцентрлі екі электронды X-Cl(X)-X және үшцентрлі екі электронды X-Cl-X байланыстардың болуын ескеру керек. Осылайша байланыстарды түзуге $2*3 + 2 + 6*1 + 3*\frac{2}{3} + 2*3 = 22$ электрон қатысады және $23 - 22 = 1$ еркін электрон қалады.

- Түсіндіргені үшін - 2 балл
Барлығы : 2 балл

5-тапсырма. Эргоалкалоидтар синтезі (Қасымалы М.)

5.1	5.2	5.3	5.4	Барлығы	Жалпыдан %
2	10	2	2	16	20

Алдарыңызда эргоалкалоидтардың құрамында болатын және олардан сілтілік гидролизбен алуға болатын қышқылдың жартылай синтезі ұсынылған.



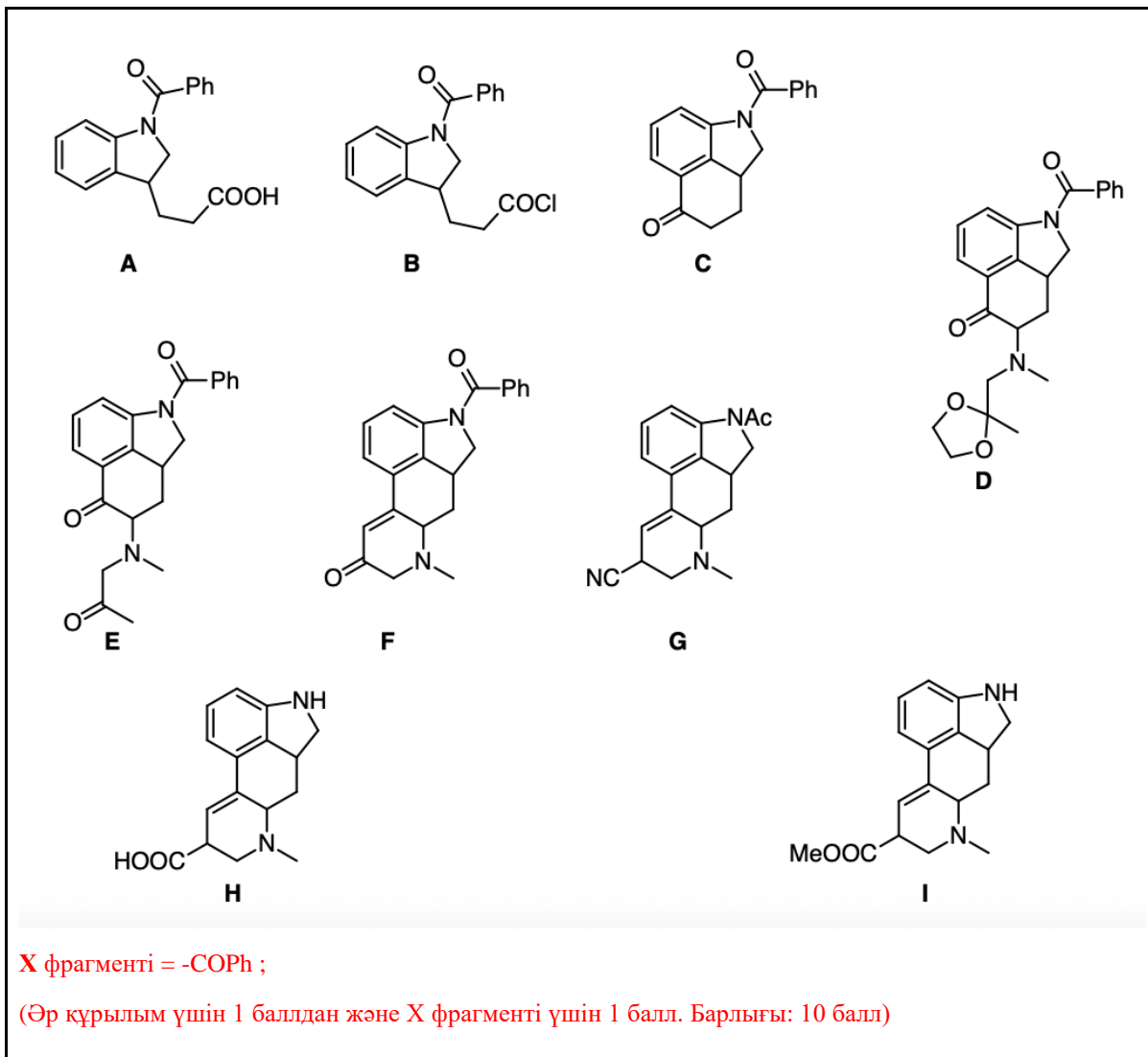
Қосымша F қосылысының ИҚ-спектрінде енонға сәйкес сигнал байқалатындығы белгілі.

1. Қай атомның нуклеофильдік күші көбірек: азот немесе оттек? Жауабыңызды түсіндіріңіз.

Оттек атомы азот атомынан әлдеқайда электртерістігі жоғары. Демек, оттек атомы электрондарды жақсырақ тартады, ал азот атомы керісінше. Бұдан азоттың бөлінбеген электрон жұбы энергия бойынша жоғарырақ, сондықтан азот нуклеофильдірек болады деген қорытынды жасай аламыз.

(Жауап+түсіндірме үшін 2 балл. Түсіндірме болмаған жағдайда 0 балл қойылады)

2. A-I қосылыстарының құрылымдық формулаларын анықтаңыз (стереохимияны ескермеуге болады). Сонымен қатар, алғашқы аралық өнімнің құрылымдық формуласындағы X фрагментін анықтаңыз.



3. **B** → **C** реакциясы $AlCl_3$ қосқан кезде тезірек жүретіндігі белгілі. Бұл құбылыстың себебін түсіндіріңіз.

$AlCl_3$ бензол сақинасының жанында электрофильді орынбасу реакциясын карбонил қосылысын белсендіру жолымен катализдейді. Басқа сөзбен айтқанда, $C=O$ тобы электрофильдірек бола түседі және осыдан бензол сақинасына нуклефильді шабуыл жасау тезірек болады.

(Түсіндірме үшін 2 балл)

4. Жауаптар парағынан **D** қосылысын алуға қатысты дұрыс тұжырымдарды тандаңыз.

- a) Реакция S_N1 механизмы арқылы жүреді
- b) Реакция S_N2 механизмы арқылы жүреді
- c) Бензол еріткіш ретінде қолданылады
- d) Бензол қажетсіз реакцияларды доғару үшін қолданылады

(Әр дұрыс таңдау үшін 1 баллдан, осы тармақ үшін барлығы - 2 балл)

Әрбір қате жауап үшін нөлге дейін 1 баллдан алынады.