



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 дөнгелектеу** 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(Альмуханов А.)	6
2-тапсырма. Ферментативті кинетика(Нұрғалиев С.).....	8
3-тапсырма. Квант химиясының бастауы(Нурланова А.)	10
4-тапсырма. Y элементінің химиясы(Қоршыбек Д.).....	11
5-тапсырма. Толық ассиметрия(Касымалы М.)	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?

Реакцияның стандартты энтальпиясын әр өнімнің түзілу энтальпиясын қосып, сол саннан реагент түзілу энтальпиясының қосындысын алып тастау арқылы табуға болады.

$$\Delta H_r^\ominus = \Delta H_f^\ominus (CO_{2(g.)}) \cdot 2 - \Delta H_f^\ominus (CO_{(g.)}) \cdot 2$$

$$\Delta H_r^\ominus = (-393.5 \text{ кДж/моль} + 110.5 \text{ кДж/моль}) \cdot 2 = -566.0 \text{ кДж/моль}$$

(1 балл)

Реакция экзотермиялық. (1 балл)

Ле Шателье принципі бойынша температураның жоғарылауы реакция тепе-теңдігін реагенттерге қарай/сол жаққа жылжытады. (1 балл)

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.

Формулаға алдыңғы тармақтың жауабын, $T_2 = 200K$ мен C_p тұрақтысын қоя отырып, біз реакцияның энтальпиясын таба аламыз.

$$\begin{aligned}\Delta H_{r.}^{\ominus}(200\text{K}) &= -566.0 \text{ кДж/моль} - 12.93 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot (-98\text{K}) \\ &= -564.7 \text{ кДж/моль} \\ &\quad (1 \text{ балл})\end{aligned}$$

Дәл солай, біз $T=375\text{K}$ үшін реакция энтальпиясын есептейміз.

$$\begin{aligned}\Delta H_{r.}^{\ominus}(375\text{K}) &= -567.0 \text{ кДж/моль} \\ &\quad (1 \text{ балл})\end{aligned}$$

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:



$T = 298\text{K}$ үшін анықтамалық ақпарат:

$$\begin{aligned}\Delta H_{f.}^{\ominus}(\text{NH}_{3(g.)}) &= -46.00 \text{ кДж/моль} \\ \Delta S_{r.}^{\ominus} &= -198.3 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}\end{aligned}$$

3. Аммиак синтезі реакциясының стандартты энтальпиясын есептеңіз. Температураның өзгеруіне байланысты энтальпия мен энтропия өзгермейтінін ескере отырып, $t_{\text{сындық}}$ температурасын есептеңіз(сындық температура). Жауаптар парағында реакцияның тепе-теңдігі өнім жағына жылжыту үшін орнату керек шартты белгілеңіз.

Реакция энтальпиясын есептейік

$$\begin{aligned}\Delta H_{r.}^{\ominus} &= \Delta H_{f.}^{\ominus}(\text{NH}_{3(g.)}) \cdot 2 = -92.00 \text{ кДж/моль} \\ &\quad (1 \text{ балл})\end{aligned}$$

$T = T_{\text{сындық}}$ болғанда $\Delta G_{r.}^{\ominus} = 0 \text{ кДж/моль}$. Сондықтан:

$$\Delta H_{r.}^{\ominus} - T_{\text{сындық}} \Delta S_{r.}^{\ominus} = 0$$

$$T_{\text{сындық}} = \frac{\Delta H_{r.}^{\ominus}}{\Delta S_{r.}^{\ominus}}$$

$$\begin{aligned}T_{\text{сындық}} &= \frac{-92.00 \text{ кДж/моль}}{-198.3 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}} = 463.9\text{K} \\ &\quad (1 \text{ балл})\end{aligned}$$

Тепе теңдікті жылжыту үшін қажетті шарт:

$$\square T > T_{\text{крит.}}$$

$$\square T < T_{\text{сындық}}$$

2-тапсырма. Ферментативті кинетика

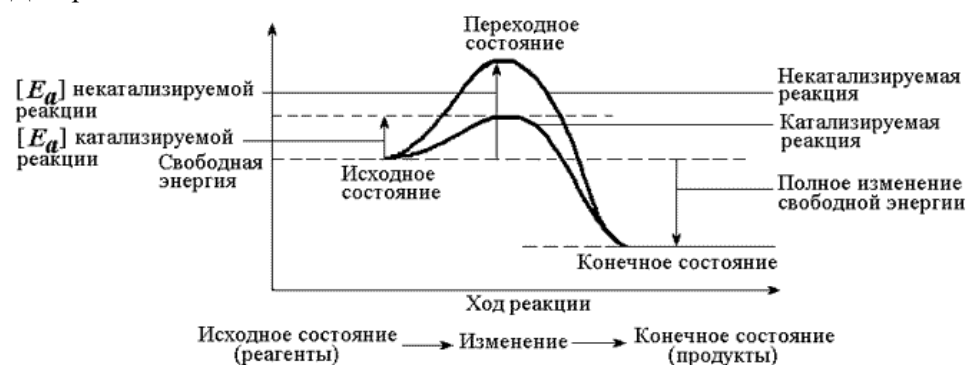
2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	Барлығы	Үлесі
2	6	5	9	6	28	14

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

Активация энергиясы – ауыспалы күй мен реагент арасындағы энергия айырымы. Сондықтан, ауыспалы күйдің энергиясын азайтсақ, активация энергия төмендеп, реакция жақсырақ жүреді.

Диаграмма:



Диаграммада көрсетілгендей, катализденген реакцияның активация энергиясы азаяды. Дұрыс жауап - С. (2 балла)

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.

Өнімнің түзілу жылдамдығы $k_2[ES]$.

Квазистационарлы жуықтаудың өрнегін жазайық:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

ES концентрациясын өрнектейік:

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad (2 \text{ балла})$$

Материалды баланстың тендеуі мен [ES]-тің өрнегін жазайық:

$$[E]_0 = [ES] + [E]$$

$$[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[ES](k_{-1} + k_2 + k_1[S]) = k_1[E]_0[S]$$

Екі жақты k_1 -ге бөлейік:

$$[ES] \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S] \right) = [E]_0[S]$$

$$[ES](K_m + [S]) = [E]_0[S]$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad (3 \text{ балла})$$

Өнімнің түзілу жылдамдығы:

$$V = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad (1 \text{ балл})$$

(6 баллов за пункт)

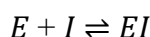
3. Төмендегі кесте және 2-пунктте қорытылып шығарылған тендеуді қолдана отыра, $V_{\max}$ мәндерін нмоль мин⁻¹ мкм⁻³ и K_m өлшем бірліктерімен беріңіз. Сондай-ақ $\frac{1}{V}$ -нің $\frac{1}{S}$ ке тәуелділік графигін сызыңыз.

Нұсқаулық: $V_{\max}$ – мүмкін максималды 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:



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

Максималды өнімнің түзілу жылдамдығы $V_{\max} [E]_0 = [ES]$ болған кезде орнайды. Сол себепті $V_{\max} = k_2[E]_0$

Онда өнімнің түзілу жылдамдығы:

$$V = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

Бұл теңдеуді $\frac{1}{V}$ және $\frac{1}{S}$ тәуелділігіне келтіру керек:

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m + [S]}{V_{\max}[S]}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

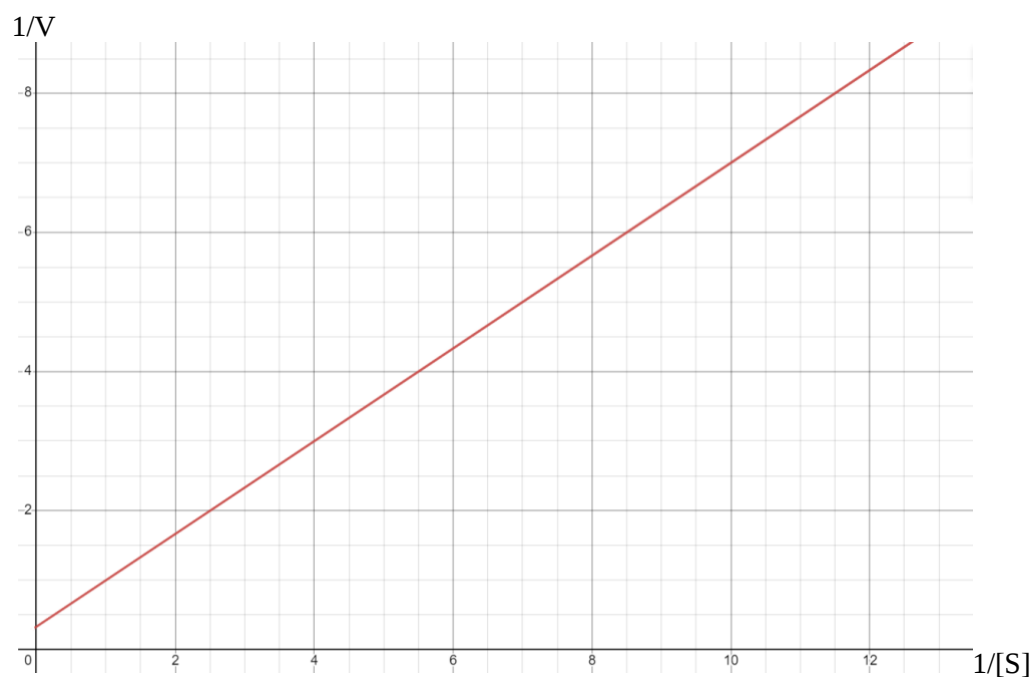
Кестеден V мен $[S]$ -тің екі мәнін алып, теңдеулер жүйесін шешейік:

$$\frac{1}{1.0} = \frac{K_m}{V_{\max} \times 1.0} + \frac{1}{V_{\max}}$$

$$\frac{1}{2.0} = \frac{K_m}{V_{\max} \times 4.0} + \frac{1}{V_{\max}}$$

$V_{\max} = 3 \text{ нмоль мин}^{-1} \text{ мкм}^{-3}$ (1.5 балла, өлшем бірлік жазылмаса 1 балл)

$K_m = 2 \text{ мМ}$ (1.5 балла, өлшем бірлік жазылмаса 1 балл)



Абцисса – $\frac{1}{[S]}$, ордината – $\frac{1}{V}$

(Дұрыс графикке 2 балл беріледі)

4. Бәсеке еместік ингибирлену (неконкурентное ингибирование) механизмі бойынша өнімнің түзілу жылдамдығы V_I -ны қорытып шығарыңыз.

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[EI] = \frac{[E][I]}{K_I}$$

$$[E]_0 = [E] + \frac{[E]k_1[S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{[E][I]}{K_I}$$

$$[E] = \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{[I]}{K_I}\right)}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} \times \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{[I]}{K_I}\right)}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{\left(k_{-1} + k_2 + k_1[S] + (k_{-1} + k_2)\frac{[I]}{K_I}\right)}$$

$$[ES] = \frac{[S][E]_0}{\left(K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]\right)}$$

$$V_I = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]}$$

(9 балл)

5. Түтікте GLUT4 және 5 мМ глюкоза бар. GLUT4 ферменті үшін K_m және K_I сәйкесінше 10 мМ және 1 мМ. Реакция жылдамдығы бастапқы жылдамдықтың 10% құрағандағы *Fasentin* концентрациясын есептеңіз.

$$V_I = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]} = 0.1V$$

$$\frac{k_2[E]_0[S]}{K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]} = \frac{0.1k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

$$0.1\left(K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]\right) = K_m + [S]$$

$$0.1\left(10\left(1 + \frac{[I]}{1}\right) + 5\right) = 10 + 5; \quad [I] = 13.5 \text{ мМ}$$

(6 балл)

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.

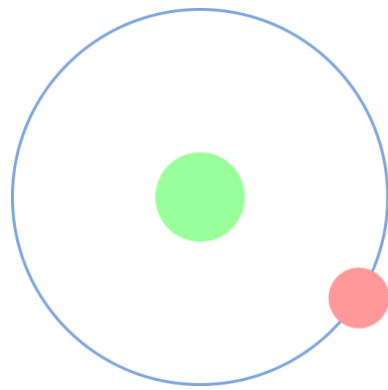
Бұл күш – электростатикалық тартылыс күші. (1 балл)

Формула – $F = \frac{q_1 q_2}{4\epsilon_0 \pi r^2}$ (1 балл)

2. Шеңбер бойымен қозғалатын денеге түсетін күшті атаңыз. Бұл күштің формуласын жазыңыз.

Бұл күш – центрден тепкіш күш (центробежная). (1 балл)

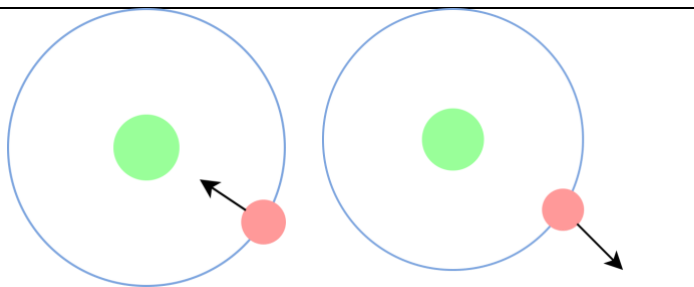
Формула – $F = \frac{mv^2}{r}$ (1 балл)



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?

Бірінші сурет – электростатикалық күштің, ал екіншісі – центрден тепкіш күштің векторы. (2 балл)
Егер электростатикалық күш центрден тепкіш күштен аз болса, онда электроннан ядроға дейінгі қашықтық артады. (1 балл)
Егер электростатикалық күш үлкен болса, онда электрон тепе-теңдік күйіне қарағанда ядроға жақынырақ орналасады. (1 балл)



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.

Жүйе тепе-теңдікте, яғни қорытқы вектор нөлге тең, сәйкесінше екі күштің мәндері тең. Яғни, (1 балл)

$$\frac{q_1 q_2}{4 \varepsilon_0 \pi r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

Жүйе сутегі тәрізді бөлшектерге арналған, яғни бөлшектердің заряд модулі 1-ге тең. Сәйкесінше, $q_1 q_2$ —ні e^2 деп жазуға болады. Мұндағы e — электронның заряды. Жылдамдық қорытқы формулада болмауы керек. Жылдамдықтан құтылу үшін $p = mv$, формуласын қолданып, жылдамдықты импульспен өрнектеуге болады.

$$mv^2 = p * v = \frac{p^2}{m} \text{ (1 балл)}$$

Соңғы формулада импульс те болмауы тиіс. Біз де Де Бройль толқынының формуласын қолдана отырып, импульстен құтыла аламыз:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

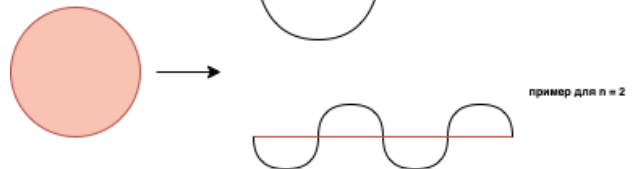
Сонда: (2 балл)

$$\frac{e^2}{4 \varepsilon_0 \pi r^2} = \frac{h^2}{mr \lambda^2}$$

Сондай-ақ, орбитальдағы толқындар саны бүтін екені белгілі. Бұл шеңбердің ұзындығына (егер шеңберді ашсақ) толқындардың бүтін саны орналастырылатынын білдіреді. Бұл $2\pi r = n\lambda$ мұндағы n — толқындар саны. (2 балл)

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

$$\frac{e^2}{4 \varepsilon_0 \pi r^2} = \frac{h^2 n^2}{mr (2\pi r)^2}$$



Сурет орбитальдағы толқындар саны бүтін сан екенін түсіндіру үшін берілген.

$$\frac{e^2}{4 \varepsilon_0 \pi r^2} = \frac{h^2 n^2}{4 m \pi^2 r^3} \text{ (1 балл)}$$

Сокращаем 4, π , r :

$$\frac{e^2}{\varepsilon_0} = \frac{h^2 n^2}{m r \pi}$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{e^2 m \pi} \text{ (1 балл)}$$

Нұсқаулық: Тепе – теңдік - суретте қызыл болып көрсетілген шар белгілі бір траектория бойынша қозғалатын күй. Траектория суретте көк сызықпен көрсетілген.

5. Жүйенің жалпы энергиясын қорытып шығарыңыз.

$$E = E_k + E_p$$

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

Алдыңғы пунктте біз $\frac{p^2}{2m}$ мен r өрнектедік.

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{2m(2\pi r)^2}$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{e^2 m \pi}$$

электронның E_p – электронның ядромен кулондық әрекеттесуінің потенциалдық энергиясы. Сондықтан,

$$E_p = - \frac{e^2}{4\varepsilon_0 \pi r} \quad (1 \text{ балл})$$

$$E = \frac{h^2 n^2}{2m(2\pi r)^2} - \frac{e^2}{4\varepsilon_0 \pi r^2}$$

Радиустың өрнегін орнына қоямыз: (1 балл)

$$E = \frac{h^2 n^2}{2m \left(2\pi \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{e^2 m \pi} \right)^2} - \frac{e^2}{4\varepsilon_0 \pi \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{e^2 m \pi}}$$

$$E = \frac{h^2 n^2 e^4 m^2 \pi^2}{8m \pi^2 \varepsilon_0^2 h^4 n^4} - \frac{e^4 m \pi}{4\varepsilon_0^2 \pi h^2 n^2}$$

Қысқартамыз: (1 балл)

$$E = \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} - \frac{e^4 m}{4\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = - \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

6. Ридберг константасын жалпы энергия арқылы қорытып шығарыңыз.

Дерек:

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

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = - \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2 m^2} - \left(- \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \right)$$

(1 балл)

$$\Delta E = - \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = hc * \frac{1}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)}{hc} = \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

(1 балл)

$$R = \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

(1 балл)

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 $a = 0,7108$ нм, $b = 0,7410$ нм, $c = 0,677$ 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.

Бір ұяшықтың массасын табу үшін $m = \rho V$ формуласын қолдану керек. Ұяшықтың тығыздығы белгілі; көлемді табу ғана қалды:

$$V = abc \cdot \sin(\beta) = 0.7108 \cdot 0.741 \cdot 0.677 \cdot 10^{-21} \cdot \sin(102.45) = 3.482 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \quad (1 \text{ балл})$$

Бір ұяшықтың массасы арқылы минералдың молярлық массасын пропорция арқылы табуға болады.

Бір ұяшықтың массасы m — 4 молекула, онда

молярлық масса — N_A молекула.

$$M = \frac{\rho \cdot N_A \cdot V}{4} = \frac{6.16377 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.482 \cdot 10^{-22}}{4} = 323 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \quad (1 \text{ балл})$$

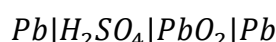
Минералдың формуласы PbZO_n , n -ді есептеу үшін кесте құрайық:

n	Атомдық масса Z	Элементке сәйкес келеді ме?
1	100 г/моль	Жоқ
2	84 г/моль	Кг, Келмейді
3	68 г/моль	Жоқ
4	52 г/моль	Ия, Сг

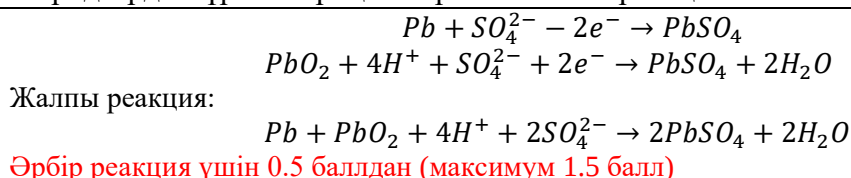
Сонымен, Y - Сг (1 балл), X - PbCrO_4 (2 балл)

5 балл

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.

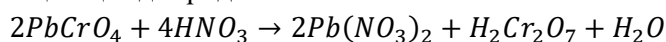


X минералын азот қышқылында еріткенде **B** тұзы мен **A** қышқылы түзіледі. **A** қышқылын сілтінің көп мөлшеріне (негіз, KOH) қосқан кезде анион ыдырап, **C** тұзы түзіледі. **C** тұзына су мен аммиак сульфидін қоссақ, **D** және **E** тұнбалары түзіледі. **E** тұнбасы сары түсті жай зат. **D** тұнба 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 ангидридін **G** арасындағы реакция барысында алуға болады.

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

Бірінші пункттен $X - PbCrO_4$ екенін таптық.

Бұл зат төмендегідей қышқылда ериді:

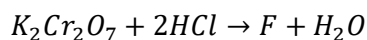


Онда **B** – $Pb(NO_3)_2$, а қышқыл **A** – $H_2Cr_2O_7$.

Қышқылға сілтіні қосқанда ерітіндінің түсі сарғыштан сарығы өзгеріп, калий хроматы түзіледі. **C** – K_2CrO_4 .

Хроматтар мен дихроматтар күшті тотықтырғыштар болып табылады, сондықтан аммиак сульфидімен әрекеттескенде күкірт тотықсыздандырғыш болып, тотығады. **E** тұнбасы сары түсті жай зат, яғни күкірт екені анық (**E** – S), ал жасыл зат **D** – хром гидроксиді (III).

F затының формуласын бірден табу оңай емес, сондықтан судың бастапқы реагентке (**A қышқылының калий тұзы**) қатынасы туралы ақпаратты қолдану қажет болады. **F** түзілу реакциясын жазайық:



Теңестіре отырып, біз тұз қышқылының екі молекуласы болуы керек екенін көреміз.

Сонымен қатар массаның сақталу заңы бойынша біз қалған атомдардан **F** молекуласын "жинай" аламыз.

F – $K_2Cr_2O_6Cl_2$, алайда мұндай құрылым мүмкін емес, сондықтан коэффициенттерді екіге азайту керек. **F** – $KCrO_3Cl$, яғни калий хлорхроматы түзіледі.

A қышқылының ангидридін, яғни оның сусыз туындысы **G**-хром(VI) оксиді, CrO_3 .

Сонымен, біз барлық заттардың тізімін аламыз:

A – $H_2Cr_2O_7$ (1 балл)

B – $Pb(NO_3)_2$ (1 балл)

C – K_2CrO_4 (1 балл)

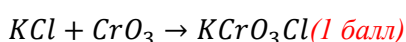
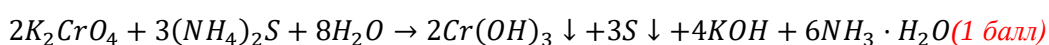
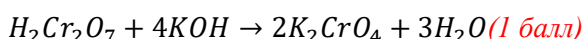
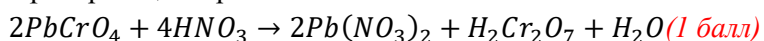
D – $Cr(OH)_3$ (Cr_2O_3 де қабылданады) (1 балл)

E – S (1 балл)

F – $KCrO_3Cl$ (2 балл)

G – CrO_3 (1 балл)

Түгел реакциялар:



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 °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 кара-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 1.86K*кг/моль тең.

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

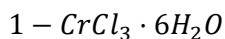
Y элементінің хлориды - $CrCl_3$. Кристалды судың массалық үлесін қолдана отыра, *1-қосылыстың* молярлық массасын таба аламыз:

$$M(1) = \frac{158.5}{1 - 0.40525} = 266.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Онда,

$$m(H_2O) = 266.5 - 158.5 = 108 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \text{ кристалды судың саны } \frac{108}{18} = 6.$$

Сол себепті,



1-қосылыстың зат мөлшерін табамыз:

$$n(CrCl_3 \cdot 6H_2O) = \frac{0.533}{266.5} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

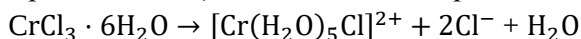
Криоскопиялық константаны қолдана отырып, реакция өнімдерінің жалпы зат мөлшерін табуға болады:

$$n(2) = \frac{\Delta T}{K} \cdot m = \frac{0.1116}{1.86} \cdot 0.1 = 6 \cdot 10^{-3}$$

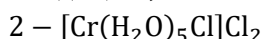
Өнімдердің зат мөлшерінің реагенттердің зат мөлшеріне қатынасын табуға болады:

$$\frac{n(2)}{n(1)} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 3$$

Бұл қатынас *2-қосылыс* пен 2 ион түзілген жағдайда ғана мүмкін болады:



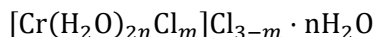
Сондықтан,



3-қосылыс жоғары спинді болғандықтан, бұл орталық атомның айналасында әлсіз су лигандтары бар деп тұжырымдауға болады. Сондай-ақ, біз комплекс құрамындағы металл бірдей лигандтармен қоршалғанын білеміз.

Онда, $3 - [Cr(H_2O)_6]Cl_3$

4-қосылыстың лигандтары өзара цис-орналасқан, яғни комплексте екі түрлі лиганд бар: су және хлор. Массалық үлесі мен қатынасы бойынша *4-қосылысты* анықтауға болады.

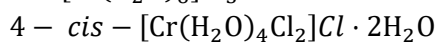
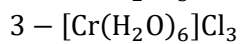
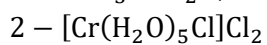
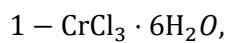
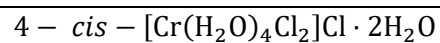


$$w(H_2O) = \frac{18n}{18n + 52 + 18 \cdot 2n + 35.45m + 35.45(3 - m)} = 13.508\%$$

$$w(H_2O) = \frac{18n}{158.35 + 54n} = 13.508\%$$

$$n = 2$$

Тапсырманың шарты бойынша, *4-қосылыс* цис-комплекс.



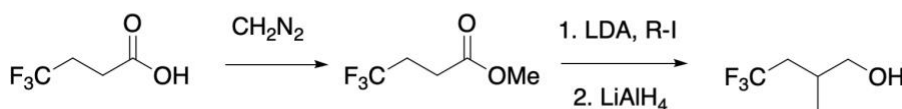
1, 3–4 қосылыстарын тапқан үшін 2 баллдан, 2 қосылысты анықтағаны үшін 3 балл (барлығы 9 балл)

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:



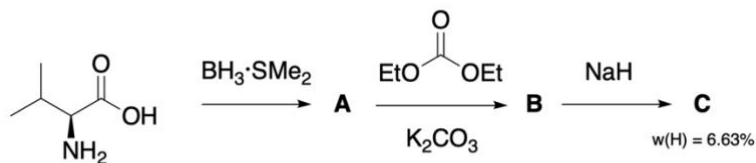
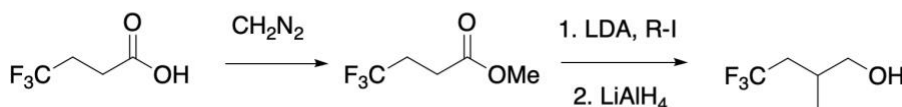
Дегенмен, реакция нәтижесінде энантиомерлі таза препаратты алу мүмкін емес. Бұл жағдайда алкилдеудің басқа әдісін іздеу керек.

1. Неліктен жоғарыда аталған алкилдеу әдісі сәтсіз деп саналады?

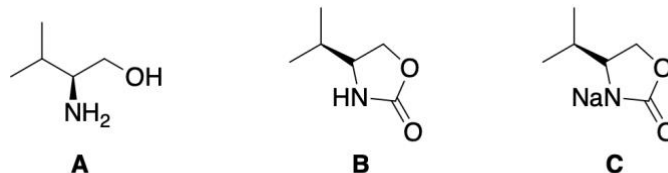
LDA/R-I көмегімен алкилденгенде, бірінші кезеңде пайда болған энولات RI-пен екі жағынан да әрекеттесе алады. Нәтижесінде рацемиялық қоспа пайда болады. Біздің міндетіміз энантиомерлі таза қосылыс алу болғандықтан, бұл әдіс бастапқы мақсатқа жету үшін қолайлы емес.

Толық және дұрыс түсіндірсе – 2 балл, толық емес түсіндірілсе – 1 балл.

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



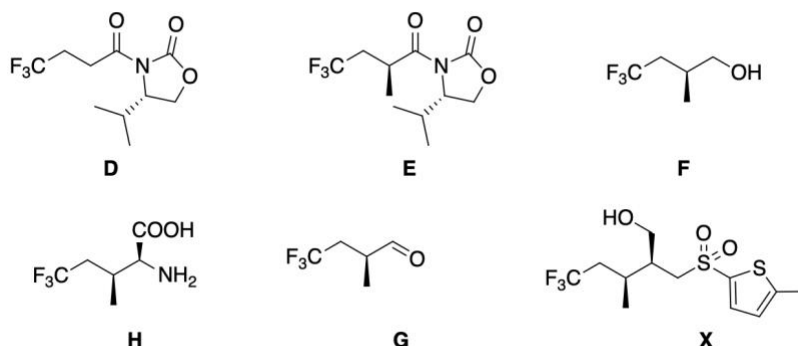
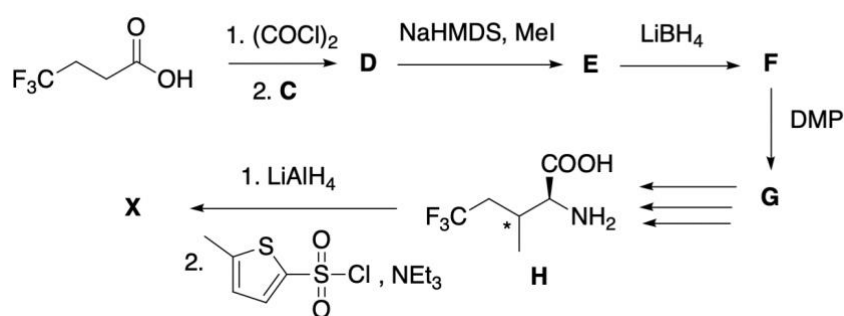
2. Стереохимияны ескере отырып, А-С қосылыстарының құрылымдық формулаларын көрсетіңіз.



Әрбір қосылыстың құрылымдық формуласы үшін 2 балл, барлығы 6 балл.

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

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



D, E, F, G, X қосылыстарының құрылымдық формуласы үшін 2 баллдан, H қосылысы үшін – 1 балл. Барлығы – 11 балл.

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

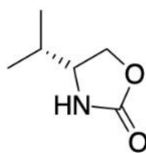
D-нің **E**-ге айналу кезеңінде алдымен енолят пайда болады. Бұл енолят **MeI**-тің тек бір жағымен әрекеттеседі. Көріп отырғаныңыздай, енолят радикалы тығыз емес орналасқан жағымен әрекеттесті. Осы жерден **C** қосылысының "**рөлі**" әрекеттесудің бір жағын қиындату арқылы асимметриялық центр құру болып табылады деген қорытынды жасауға болады.

C қосылымының рөлін дұрыс негіздеу үшін 4 балл.

5. Сізге синтездеуге **H'** қосылысы керек делік. Ол **H** қосылысынан тек жұлдызшасы бар көміртегі атомындағы салыстырмалы конфигурациямен ерекшеленеді. Көздеген мақсатқа жету

үшін қажетті, құрамында С қосылындағыдай гетероциклі бар кез келген ХВС құрылымдық формуласын келтіріңіз.

Н' қосылысын алу үшін төмендегі мысалдағыдай экранның артына қарап тұратын көлемді алмастырғышы бар «ХВС» қажет:



Шартты қанағаттандыратын "ХВС"-тің кез келген мысалы үшін 2 балл.