

**Республиканская олимпиада
по химии 2019
Заключительный этап**

Комплект задач теоретического тура

11 класс

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2019 года по предмету химия. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами.

У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на лист ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишите на листе ответов** (отдельный буклет). Черновики проверяться **не будут**.

Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Не указывайте персональную информацию включая, но не ограничиваясь, фамилию, имя, город на листах ответов.

По окончании выделенного времени прекратите писать и отложите буклет с бланком ответов на край стола. Сохраняйте **тишину** и **не покидайте** свои места, пока ваши работы не будут собраны проктором. По **команде проктора** Вы можете покинуть аудиторию.

Если во время олимпиады вам будет необходимо покинуть аудиторию, поднимите руку и уведомите об этом проктора. Время Вашего выхода и возвращения будет **зафиксировано** на титульной странице Вашего бланка ответов. Время Вашего отсутствия в аудитории компенсировано **не будет**.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 5** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получат право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. Не забудьте указать единицы измерения. Соблюдайте правила

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2019
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс

использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр и не превышайте точность данных в задаче.

В задачах с большим количеством вычислений **рекомендуем** не округлять промежуточные ответы.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0** баллов, даже если ответ правильный.

Вы **имеете право** задать уточняющие вопросы по **формулировке** той или иной задачи. Для этого просто поднимите руку и скажите проктору по какой задаче у вас есть вопрос. Члены жюри не будут отвечать на вопросы, непосредственно связанные с решением задач, они могут только разъяснять формулировки вопросов.

Этот комплект задач состоит из **19 страниц**, включая титульный лист.

Перед каждой задачей вы увидите таблицу с разбалловкой и весом задачи (% от финального балла). Например, в первой задаче всего 9 баллов, а ее вес 6%. Если вы наберете 4 балла, ваш результат за первую задачу составит $\frac{4}{9} * 6 = 2.67$ балла. Учтите, что суммарно теоретический тур представляет **70%** от ваших финальных результатов.

(эта страница намеренно оставлена пустой)

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2019
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс

1																18			
1 H 1.008	2 He 4.003														13	14	15	16	17
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 La-Lu	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 Ac-Lr	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 -

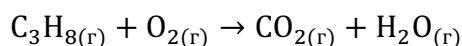


Задача №1. Реакция горения

1.1	1.2	1.3	1.4	Всего	% от общего
2	2.5	2	2.5	9	6

Сгорание углеводородов является экзотермическим процессом, при котором выделяется большое количество тепла. Поэтому, данная реакция является важным источником энергии. До недавнего времени использовался обычный процесс сжигания углеводородов путем смешения их с кислородом и последующим поджиганием с помощью искры. В наше же время становится все популярнее использовать электрохимические элементы для реакции «горения» углеводородов.

В этой задаче мы рассмотрим реакцию сгорания пропана:



1. Рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса для данной реакции при 1000 К. Примите, что энтальпия и энтропия не зависят от температуры.
2. Исходя из Вашего ответа в предыдущем пункте, рассчитайте константу равновесия этого процесса. Что станет с константой равновесия при повышении температуры (увеличится, уменьшится или не изменится)? Ответ подтвердите соответствующим уравнением.
3. Любой электрохимический процесс характеризуется ЭДС. Каким будет значение стандартного ЭДС у реакции «сгорания» пропана при стандартных парциальных давлениях всех составляющих?
4. Важно быть готовым к различным непредвиденным изменениям в условиях проведения химических процессов. Таким изменением может быть понижение давления. Рассчитайте ЭДС цепи, если у процесса из предыдущего пункта общее давление упало в 10 раз.

	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$
$\Delta_{\text{обр}}H^\circ$, кДж/моль	-103.85	-393.51	-241.81	0
S° , Дж/(моль·К)	269.91	213.80	188.83	205.04

Задача №2. Электролиз

2.1	2.2	Всего	% от общего
4	2	6	6

В этой задаче мы с Вами рассмотрим электролиз 38 мл 5.13%-раствора хлорида меди с плотностью 1.38 г/см³.

1. Рассчитайте изменение энергии Гиббса данного процесса при 25°С.
2. Насколько уменьшится масса раствора если проводить электролиз в течение 2 часов с силой тока 0.7А?

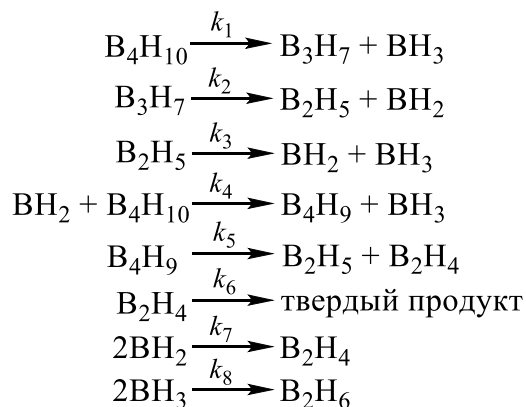
Данные: $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0.337V$, $E_{Cl_2/2Cl^{-}}^{\circ} = +1.359V$

Задача №3. Кинетика разложения тетраборана[10]

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	Всего	% от общего
3	3	2	1	1	10	8

Тетраборан[10] – неустойчивое соединение, которое по цепному механизму разлагается на более простые бораны. Зависимость скорости разложения от концентрации B_4H_{10} имеет следующий вид: $r = A \cdot [B_4H_{10}] + B \cdot [B_4H_{10}]^{1.5}$.

Для объяснения экспериментальных данных был предложен следующий механизм реакции:



1. Обозначив скорости соответствующих стадий r_i , примените квазистационарное приближение для концентраций B_3H_7 , BH_3 , B_2H_5 , BH_2 , B_2H_4 , B_4H_9 и запишите шесть уравнений, связывающих r_i .
2. Выразите стационарные концентрации B_3H_7 , BH_2 и B_4H_9 через константы скорости $k_1 - k_7$ и концентрацию B_4H_{10} .

- Выразите скорость распада r через константы скорости и концентрацию B_4H_{10} и запишите выражения для коэффициентов A и B .
- В каких единицах измеряются A и B , если концентрации выражены в моль/л, а время – в секундах?
- Каков порядок реакции распада при больших концентрациях тетраборана? Ответ обоснуйте.

Задача №4. Дихромат Цетилпиколиния

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Всего	% от общего
0.5	0.5	2	4	1	1	1	10	8

Окислители на основе Cr^{VI} применяются для окисления различных органических веществ. Новый окислитель – дихромат цетилпиколиния $(\text{Q}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, – был предложен для окисления альдегидов до карбоновых кислот.

Исследование кинетики взаимодействия $(\text{Q}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с бензальдегидом начали с определения стехиометрии реакции. Для этого в кювету поместили раствор, изначально содержащий 0.131 ммоль/л $(\text{Q}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 0.0730 ммоль/л бензальдегида. Оптическое поглощение раствора на длине волны 354 нм по окончании реакции оказалось в 1.23 раз меньшим начального.

- Считая, что на длине волны 354 нм поглощает только дихромат-ион, определите мольное соотношение, в котором вступают в реакцию бензальдегид и дихромат цетилпиколиния. Дополнительно известно, что оптическое поглощение раствора прямо пропорционально концентрации поглощающих частиц.
- Сколько электронов принимает бихромат-ион в этой реакции?

Была исследована кинетика реакции в условиях большого избытка бензальдегида, когда скорость реакции зависит только от концентрации дихромата цетилпиколиния ($r = k_{\text{эфф}}[(\text{Q}^+) _2\text{Cr}_2\text{O}_7]^n$). В двух экспериментах было измерено время τ , за которое концентрация бихромат-ионов уменьшается до значения $3.0 \cdot 10^{-5}$ М при одинаковом избытке альдегида.

Номер опыта	Начальная концентрация $(\text{Q}^+) _2\text{Cr}_2\text{O}_7$, М	Время τ , мин
1	$1.00 \cdot 10^{-4}$	2.57
2	$2.00 \cdot 10^{-4}$	4.05

- Определите порядок n по $(\text{Q}^+) _2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и константу скорости $k_{\text{эфф}}$.

Дополнительная информация: Зависимость концентрации реагирующего вещества от времени для реакции:

$$\text{– 1 порядка: } c = c_0 \cdot e^{-kt},$$

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2019
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс

- n порядка: $\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)kt$.

Эффективная константа скорости $k_{эфф}$ зависит от концентрации бензальдегида. По экспериментальным данным, зависимость $\frac{1}{k_{эфф}}$ от $\frac{1}{[\text{PhCHO}]}$ линейна. Для определения численного вида зависимости было выбрано два воспроизводящихся измерения, занесенных в таблицу ниже.

Концентрация PhCHO, М	$k_{эфф}$, мин ⁻¹
0.0160	0.481
0.0200	0.599

4. Определите коэффициенты a и b в линейном виде зависимости $\frac{1}{k_{эфф}} = a \cdot \frac{1}{[\text{PhCHO}]} + b$.

В ответе не забудьте указать единицы измерения.

5. Какой порядок по бензальдегиду будет наблюдаться при очень малых его концентрациях?

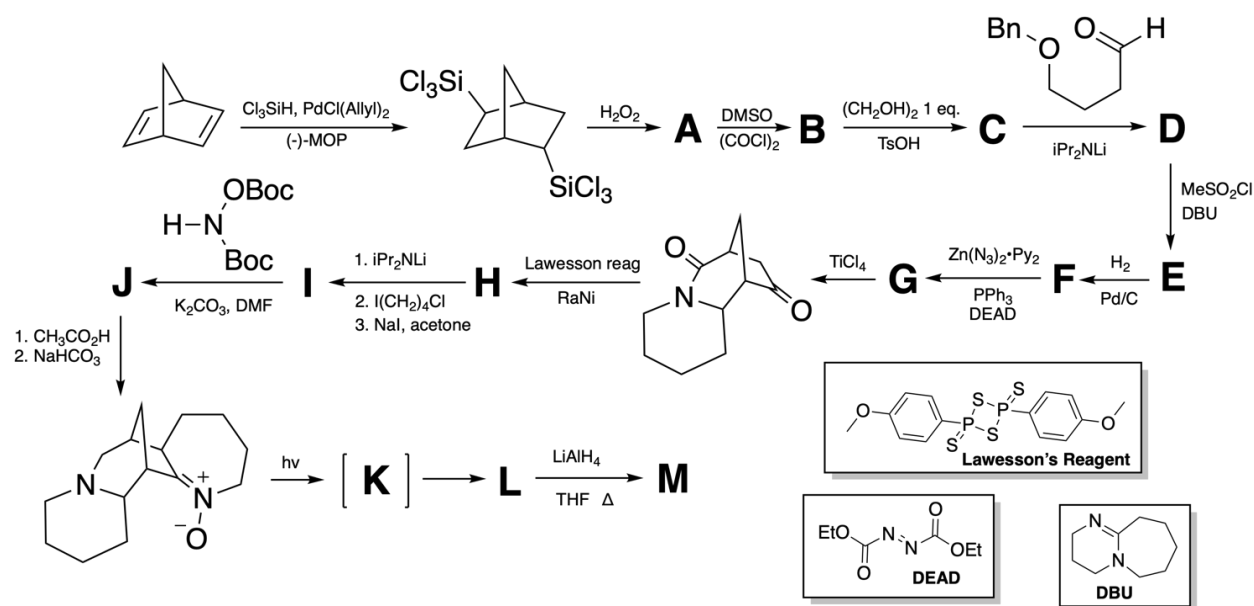
6. Какая концентрация бензальдегида использовалась в опытах из п.3?

7. Каково максимально возможное значение $k_{эфф}$?

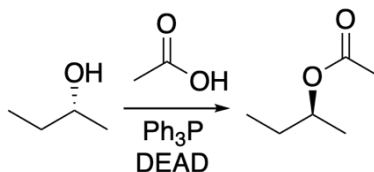
Задача №5. Синтез пахикарпина

5.1	5.2	5.3	Всего	% от общего
1	2	13	16	9

Алкалоид пахикарпин, содержащийся в растении *софора толстоплодная*, иногда применяется в медицине в качестве ганглиоблокатора, а также отлично подходит для снижения артериального давления. Примечательно, что он также может выступать хиральным лигандом для энантиоселективных реакций депротонирования и окисления. (+)-изомер пахикарпина, который также известен как Spartein, уже давно производится синтетическим путем, а вот синтез (-)-пахикарпина (**M**) был опубликован сравнительно недавно учеными из Канзасского университета.



Известно, что превращение **F** в **G** протекает по механизму Мицунобу. Пример реакции Мицунобу приведен ниже.



Также известно, что Lawesson's Reagent широко используется для превращения карбонильных групп в тиокарбонильные и чем выше электронная плотность на карбонильном атоме углерода, тем скорее протекает реакция. При образовании **H** используется 1 эквивалент этого реагента. При образовании интермедиата **K** образуется еще один цикл, а **L** образуется в результате реакции фрагментации. Соединение **M** обладает плоскостью и C_2 осью симметрии.

1. Нарисуйте продукт реакции (R)-пропан-2-ола с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты.

2. Какая из карбонильных групп в промежуточном соединении на схеме будет восстанавливаться при образовании **H**? Объясните, почему именно эта карбонильная группа обладает более высокой электронной плотностью.

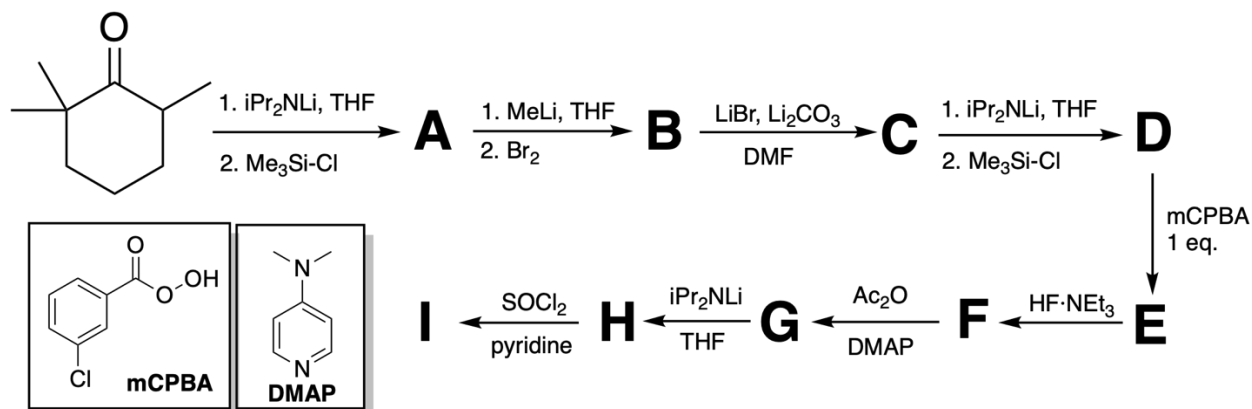
3. Расшифруйте синтез (–)-пахикарпина и нарисуйте структурные формулы **A-M**. Если вы не укажете стереохимию соединений, вы потеряете 50% от баллов за структуру. Первая стадия – энантиоселективная реакция гидросилилирования.

Задача №6. Синтез Actiniolide

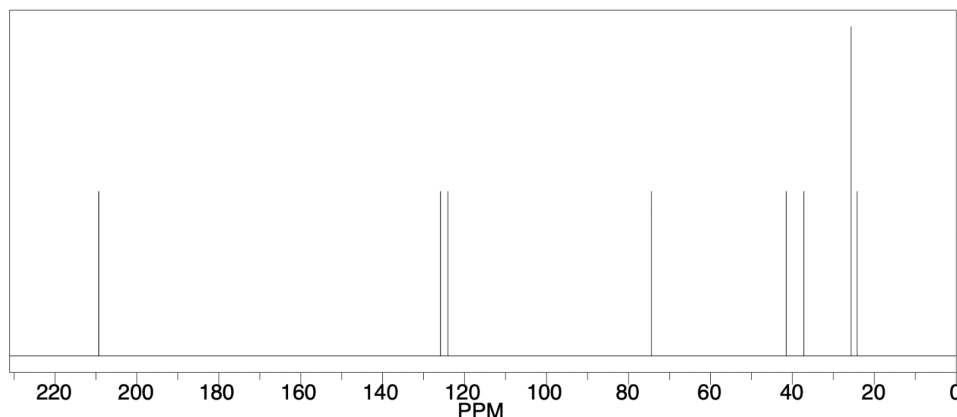
6.1	6.2	6.3	6.4	Всего	% от общего
1	10	1	2	14	9

Лактон Actiniolide (**I**) зачастую экстрагируется из растения *Актинидия полигамная*, которое произрастает на Дальнем Востоке. Это соединение, так же, как и многие сложные эфиры, обладает специфическим запахом и поэтому обладает потенциалом для использования в парфюмерных изделиях.

Синтез **I** приведен ниже



Известно, что соединение **F** содержит 70.10% (по массе) углерода, 9.15% водорода и 20.75% кислорода. ^{13}C NMR-спектр **F** приведен ниже:



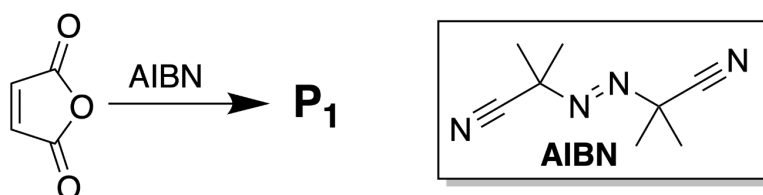
1. Определите формулу соединения **F**
2. Расшифруйте цепочку и нарисуйте структуры молекул **A-I**.
3. Соотнесите пики ^{13}C NMR спектра **F** с атомами углерода.
4. Является ли соединение **I** хиральным? Если да, то нарисуйте все возможные стереоизомеры и укажите конфигурацию асимметричных атомов. Если нет, то укажите prochirальные атомы.

Задача №7. Полимерная солянка

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	Всего	% от общего
3	2	2	5	1	1	1	3	18	7

Если классифицировать по механизму образования, существует два типа полимеров – Chain-Growth Polymers и Step-Growth Polymers.

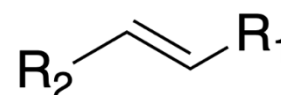
Начнем с первого типа. Такие полимеры как полиэтилен, полипропилен и полистирол относятся к этому типу. Особенностью Chain-Growth Polymers является то, что нарастание цепи происходит постепенно, новые молекулы мономера присоединяются только к активированному полимеру.



1. Покажите механизм образования полимера **P₁**, а также его структуру. Начните с того, какие превращения претерпевает катализатор AIBN. Известно, что на стадии инициации наблюдается выделение газа с плотностью по водороду 14.

При этом, Chain-Growth Polymers могут образовываться не только в процессе радикальных реакций, но и в ходе реакций с полярным механизмом. Однако, для этого необходимы специфичные субстраты.

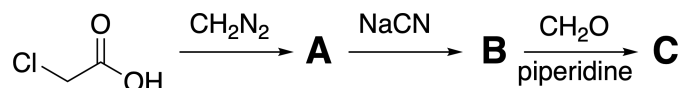
2. Приведите пример полимеризации с участием анионного катализатора. Укажите, какие требования применяются к заместителям R_1 , R_2 .



3. Приведите пример полимеризации с участием катионного катализатора. Укажите, какие требования применяются к заместителям R_1 , R_2 .

Наверное, каждый из вас хоть раз в жизни пользовался суперклеем. Суперклей – это раствор мономера **C**, который в присутствии *правильного* катализатора полимеризуется в полимер **P₂**.

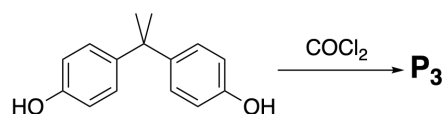
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2019
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс



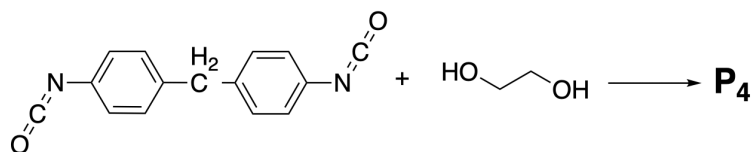
4. Нарисуйте структуры **A**, **B**, **C**. Укажите, какой катализатор необходим для полимеризации **C**. Нарисуйте структуру полимера **P₂**.

5. Объясните, почему капли суперклея затвердевают если попадают на пальцы неосторожного человека.

Второй тип полимеров – Step-Growth Polymers – характеризуется тем, что образование полимера происходит между любыми молекулами мономера. Сначала образуются блоки из двух мономеров, трех, потом они могут соединяться между собой, и так далее. Полиэтилентерефталат относится к этому типу.

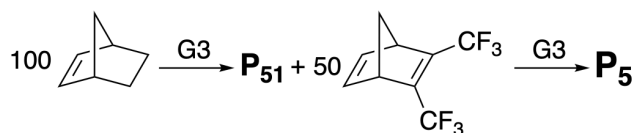
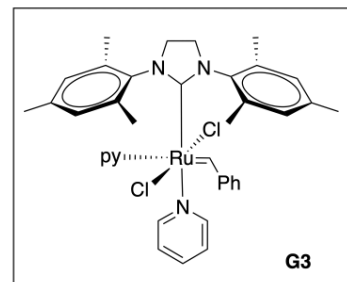


6. **P₃** – широко распространённый пример полимеров этого типа. **P₃** может быть известен вам под другим именем – поликарбонат. Нарисуйте его структуру.



7. **P₄** – относится к другому, не менее распространенному классу полиуретанов. Нарисуйте его структуру.

Сравнительно новым механизмом образования полимеров является – Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP). Уникальным преимуществом этого метода является точность – можно четко варьировать размеры полимеров и даже создавать ко-полимеры. Ко-полимеры – это полимеры, которые образуются из двух или более типов мономерных единиц.



8. Нарисуйте структуры полимеров **P₅₁** и **P₅**. Дополнительно известно, что **G3** – катализатор Граббса третьего поколения.

Задача №8. Метаболизм глюкозы

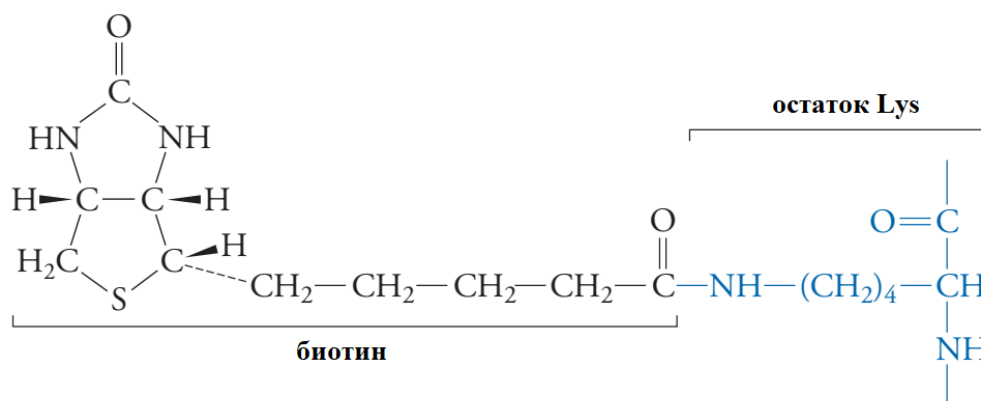
8.1	8.2	8.3	Всего	% от общего
3.5	10	3	16.5	8

Глюкоза играет главную роль в метаболизме, так как именно она является основным источником энергии. Основные пути метаболизма глюкозы:

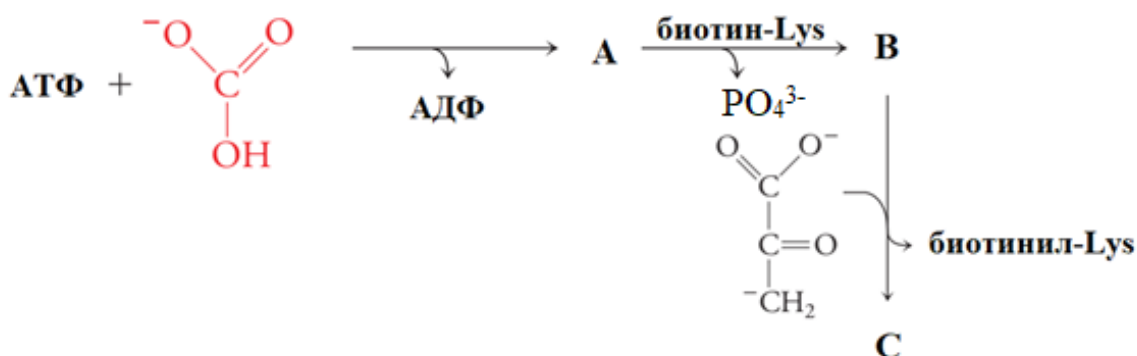
- катаболизм глюкозы – *гликолиз*;
- синтез глюкозы – *глюконеогенез*;
- депонирование и *распад гликогена*;
- синтез пентоз - *пентозофосфатные пути*.

Катаболизм глюкозы – гликолиз

Пируват — важное химическое соединение в биохимии, поскольку он является конечным продуктом метаболизма глюкозы в процессе гликолиза. Одним из ферментов, которые катализируют реакции пирувата, является пируват карбоксилаза. Этот фермент имеет биотиновую группу, которая действует как переносчик CO_2 .



1. Дополните недостающие фрагменты реакции, катализируемой пируваткарбоксилазой. Иными словами, нарисуйте структуры А, В, С.

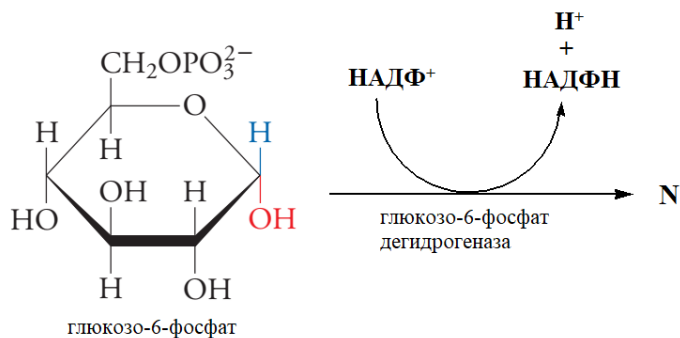


Пентозофосфатный путь (ПФП)

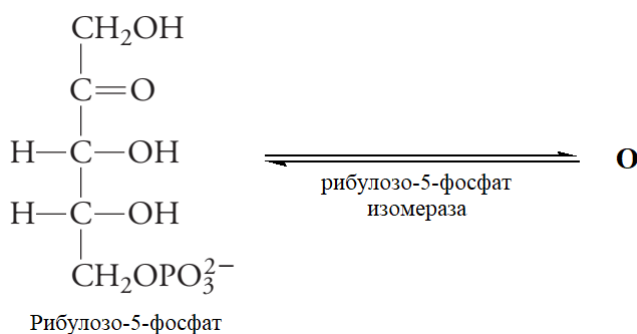
ПФП, называемый также гексозомонофосфатным шунтом, служит альтернативным путем окисления глюкозо-6-фосфата. ПФП состоит из 2 фаз (частей) – окислительной и неокислительной.

3. Ниже приведены химические реакции ПФП. Нарисуйте структурные формулы недостающих элементов реакции (N, O).

Реакция 1.



Реакция 2.



Задача №9. Квантовая химия сопряженных систем

9.1.1	9.1.2	9.1.3	9.1.4	9.2.1	9.2.2	9.2.3	9.2.4	9.2.5	Всего	% от общего
1	2	4	2	2.5	4	3.5	0.5	6.5	26	9

Одним из фундаментальных уравнений в квантовой механике является уравнение Шрёдингера:

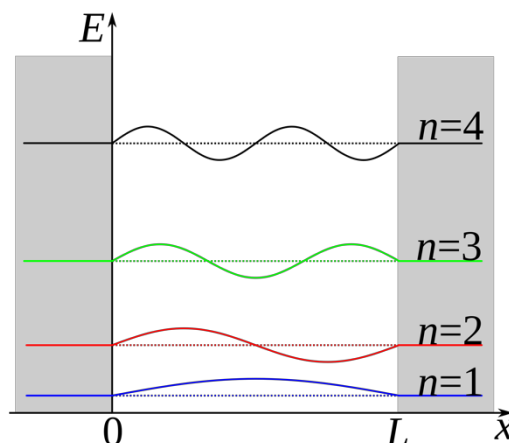
$$H\psi = E\psi$$

Данное уравнение сопоставляет оператор Гамильтониана, примененный к волновой функции (Ψ) с энергией орбиталей, соответствующим этой волновой функции.

Парадоксально, но несмотря на кажущуюся простоту, это уравнение невозможно решить (с ныне существующим математическим аппаратом) для многоатомных молекул с математической точностью. Для приближенного подсчета энергий необходимо использовать суперкомпьютеры. Очевидно, что это не самый удобный и дешевый вариант. Именно поэтому были разработаны теоретические модели, позволяющие предсказать значение уровней энергии с достаточной степенью точности.

1. Частица в одномерном ящике

Данная модель рассматривает π – электроны сопряженных систем как частицы в одномерном ящике с длиной L . Данная модель считает, что энергия электрона обуславливается **только кинетической энергией**. При этом, учитывается квантовый феномен корпускулярно-волнового дуализма, который математически выражается соотношением Де-Бройля $\lambda = \frac{h}{p}$, где h – постоянная Планка $6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, λ – длина волны электрона, p – импульс электрона.



1.1 На рисунке сверху нарисовано поведение волновой функции электрона в данной модели для разных уровней энергии n . Выведите соотношение между длиной волны электрона, длиной ящика и уровнем энергии.

1.2 Используя соотношение Де-Бройля, допущение данной модели относительно энергии и Ваш ответ в предыдущем пункте, выведите формулу энергии электрона на уровне n в данной модели.

Известно, что длина связи C–C 154 pm, C=C 134 pm, где pm – пикометр (10^{-12} м). Также, считайте, что центральный угол в фрагменте C=C=C 120°. Масса электрона $9.11 \cdot 10^{-31}$ кг

1.3 Нарисуйте молекулярные орбитали и посчитайте их уровни энергии для аллильного карбокатиона в электронвольтах ($1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж). Ответ укажите с двумя значащими цифрами.

1.4 Найдите длину волны (нм) поглощаемого света при переходе с ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) на НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь) для аллильного карбокатиона и аллильного карбаниона. Ответ укажите с двумя значащими цифрами.

2. Метод Хюккеля

Второй метод использует значительно больше математического аппарата квантовой механики и поэтому мы не будем рассматривать вывод всего метода. Однако, если ввести следующие обозначения:

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

Где E – уровень энергии орбитали, α - усредненный уровень энергии электрона на $2p$ – орбитали атома углерода, β – резонансный интеграл, отвечающий за энергию взаимодействия двух *соседних* атомов. И α , и β отрицательные числа. Наиболее искушенные олимпиадники могут почитать о методе Хюккеля в интернете после олимпиады и посмотреть, откуда берутся эти обозначения. Любая сопряженная π – система с n p -электронами может быть смоделирована $n \times n$ определителем.

Краткий экскурс в линейную алгебру:

Самый простой определитель 2×2 имеет вид, указанный справа. Определители больших размеров (например 3×3) можно приводить к этому же виду следующим путем:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \cdot \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \cdot \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \cdot \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

Самое прекрасное в этом обозначении, что ряды и колонки можно рассматривать как атомы сопряженной системы. Все значения, соответствующие одному атому (т.е. элементы главной диагонали, a_{11} , a_{22} , a_{33} и т.д) обозначают за x , все элементы, соответствующие двум связанным атомам – например $i = 1$ и $j = 2$ у бутадиена – приравнивают к 1, а все элементы, соответствующие двум несвязанным атомам – например $i = 1$ и $j = 3$ у бутадиена – приравнивают к 0. Получающийся определитель приравнивают к нулю и находят значения x . Например, для этилена получается следующий определитель:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

2.1 Решите это уравнение и найдите уровни энергии π -системы этилена. Укажите, какой уровень является ВЗМО, какой НСМО. Здесь и далее примите следующие значения: $\alpha = -11.2$ eV, $\beta = -4.02$ eV

Замечание: значение резонансного интеграла зависит от количества атомов в системе. Здесь приведено примерное значение для системы из трех атомов)

2.2 Составьте аналогичные уравнения (не раскрывая определители) для следующих соединений: аллильный катион, бутадиен, гексатриен и бензол. Вам **не нужно** их решать, в ответ напишите только сами определители, приравненные к нулю.

2.3 Решите уравнение из пункта 2.2 для аллильного катиона. Найдите длину (нм) волны поглощаемого света для перехода с ВЗМО на НСМО в аллильном катионе и аллильном карбанионе.

2.4 Сравните ответы пунктов 1.4 и 2.3. Как вы считаете, какой ближе к действительным значениям?

Используя значения x , можно найти выражения для волновых функций МО через линейную комбинацию атомных орбиталей (ЛКАО). Например, для трех атомов углерода:

$$\psi_n = c_1 \cdot \phi_1 + c_2 \cdot \phi_2 + c_3 \cdot \phi_3$$

В данном случае необходимо умножить матрицу идентичную определителю на матрицу коэффициентов:

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & j \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{cases} a \cdot c_1 + b \cdot c_2 + c \cdot c_3 = 0 \\ d \cdot c_1 + e \cdot c_2 + f \cdot c_3 = 0 \\ g \cdot c_1 + h \cdot c_2 + j \cdot c_3 = 0 \end{cases}$$

(умножение двух матриц слева идентично системе уравнений справа)

При этом вместо x подставляется значение x того уровня, на котором рассчитываются коэффициенты. Также, существует еще одно условие: сумма квадратов всех коэффициентов всегда равна единице.

2.5 Найдите коэффициенты c_1 , c_2 и c_3 для всех уровней энергии аллильной системы. Нарисуйте МО, соответствующие этим уровням с учетом полученных коэффициентов.

**Химия пәнінен республикалалық
олимпиада 2019
Ақтық кезең**

Теориялық турдың тапсырмалары

11 сынып

Олимпиада ережелері:

2019 жылы химия пәні бойынша республикалық олимпиаданың тапсырмалар жиынтығы ұсынылған. Төмендегі барлық нұсқауларды және ережелерді **мұқият** оқып шығыңыз.

Сіздерде олимпиаданың міндеттерін аяқтау үшін сізде **5 астрономиялық сағат (300 минут)** бар.

Сіз есептерді черновикте шеше аласыз, бірақ барлық шешімдеріңізді жауап парағына көшіруді ұмытпаңыз. **Тек жауап парағында жазғаныңыз** ғана (бөлек кітапша) тексерілетін болады. Черновик **тексерілмейді**.

Жауап парағына өзіңіз туралы жеке ақпаратты **көрсетпеңіз**, тегі, аты, мектебі, қаласы сияқты мәліметтерді де.

Шешімдерді черновиктен жауап парағына көшіруге **қосымша уақыт берілмейді**.

Бөлінген уақыт бітуімен жазбаны тоқтатып, жауап парағы бар буклетті үстелдің шетіне қойыңыз. **Тыныштық сақтаңыз** және жұмысыңызды проктор жинағанға дейін орындарыңызды **қалдырмаңыз**. **Проктордың командасымен** сіз аудиториядан кете аласыз.

Егер олимпиада кезінде аудиториядан кету керек болса, қолыңызды көтеріп, прокторға бұл туралы хабарлаңыз. Сіздің шығу және қайтару уақыты сіздің жауап парағыңыздың мұқабасына **жазылады**. Аудиториядан тысқары уақыт **өтелмейді**.

Кез келген анықтамалық материалдарды, оқулықтарды немесе конспектілерді қолдануға **тыйым салынады**.

Мәтінді, графикалық және / немесе аудио форматтағы ақпаратты ішкі жадтан немесе интернеттен жүктеп алатын кез-келген байланыс құралдарын, смартфондарды, ақылды сағаттарды немесе басқа да гаджеттерді пайдалануға **тыйым салынады**.

Графикалық немесе инженерлік калькуляторды пайдалануға **рұқсат етіледі**.

Периодтық кесте мен ерігіштік кестесін қоса, осы жиынтыққа кірмейтін материалдарды пайдалануға **тыйым салынады**. 5-бетте периодтық кестенің біріңғай нұсқасын ұсынамыз.

Тур аяқталуына дейін олимпиаданың басқа қатысушыларымен сөйлесуге **тыйым салынады**. Кез келген материалдарды, соның ішінде кеңсе материалдарын тасымалдауға болмайды. Кез келген ақпаратты беру үшін ишара тілін пайдаланбаңыз.

Осы ережелердің бірін бұзғаныңыз үшін сіздің жұмысыңыз **автоматты түрде 0 ұпаймен** бағаланады, ал прокурорлар сізді аудиториядан шығаруға құқылы.

Жауап парақтарын **анық және түсінікті** жазыңыз. Соңғы жауаптарды қарындашпен қоршап қоюды ұсынамыз. Өлшем бірлігін көрсетуді ұмытпаңыз. Арифметикалық операцияларда сандық деректерді пайдалану ережелерін сақтаңыз. Басқаша айтқанда, маңызды сандардың бар екендігін есте сақтаңыз.

Есептеулердің көп саны бар тапсырмаларда аралық жауаптарды жуықтамауды **ұсынамыз**.

Тиісті есептеулерсіз тек есептің қорытынды жауабын көрсеткен жағдайда, жауабы дұрыс болса да, сіз **0** балл аласыз.

**Химия пәнінен республикалық олимпиада 2019. Ақтық кезең
Теориялық турдың тапсырмалары. 11 сынып.**

Белгілі бір тапсырманы **құрылымына** қатысты сұрақтарды қоюыңызға **құқығыңыз бар**. Мұны істеу үшін, қолыңызды көтеріп, прокторға қандай мәселе бар екенін сұраңыз. Қазылар алқасының мүшелері проблемаларды шешумен тікелей байланысты сұрақтарға жауап бермейді, олар сұрақтар тұжырымдамасын түсіндіре алады.

Бұл тапсырмалар жиынтығы титулдық бетті қоса есептегенде **19 беттен** құралған.

Тиісті есептеулерсіз тек есептің қорытынды жауабын көрсеткен жағдайда, жауабы дұрыс болса да, сіз **0** балл аласыз.

Әрбір тапсырма алдында масштабтау және тапсырма салмағы жазылған кестені көресіз (қорытынды балл%). Мысалы, бірінші тапсырмада тек 9 балл, ал оның салмағы 6%. Егер сіз 4 ұпай жинасаңыз, бірінші тапсырманың нәтижесі $\frac{4}{9} * 6 = 2.67$ ұпай болады. Жалпы теориялық тур қорытынды нәтижелеріңіздің **70% -ын** құрайды.

(бұл бет әдейі бос қалдырылған)

Химия пәнінен республикалық олимпиада 2019. Ақтық кезең
Теориялық турдың тапсырмалары. 11 сынып.

1	2																18
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 -

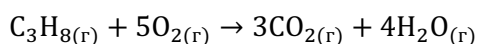


№1 Есеп. Жану реакциясы

1.1	1.2	1.3	1.4	Барлығы	% жалпы баллдан
2	2.5	2	2.5	9	6

Көмірсутектердің жану реакциясы нәтижесінде көп мөлшерде жылу бөлінуіне байланысты процесс экзотермиялық болып табылады. Сондықтан бұл реакция теңдеуі энергияның маңызды көзі болып табылады. Осыған дейін көмірсутектерді жағудың әдеттегі процесі оларды оттегімен араластырып, содан кейін ұшқынның көмегімен жандыру арқылы жүзеге асырылатын. Біздің кезімізде көмірсутектерді «жағу» реакциясы үшін электрохимиялық элементтерді пайдаланудың танымалдығы артып отыр.

Бұл есепте пропанның жану реакциясын қарастырамыз:



1. Берілген реакция үшін 1000 К-дегі стандартты Гиббс энергиясын есептеңіз. Энтальпия мен энтропия температураға тәуелді емес деп есептеңіз.
2. Алдыңғы абзацтағы жауаптың негізге ала отырып, осы процестің тепе-теңдік тұрақтысы мәнін есептеңіз. Температураның жоғарылауымен (өседі, азаяды немесе өзгермейді) тепе-теңдік тұрақтысы қалай өзгереді? Жауапты негіздеңіз.
3. Кез-келген электрохимиялық процесс ЭҚК-пен сипатталады. Пропанның «жану» реакциясының стандартты ЭҚК мәні барлық компоненттердің қалыпты қысымы кезінде қандай болады?
4. Химиялық процестер жағдайында күтпеген өзгерістерге дайын болу маңызды. Мұндай өзгерістердің бірі қысымның төмендеуі болуы мүмкін. Алдыңғы абзацтағы процестің жалпы қысымы 10 есеге азайған жағдайда, тізбектің ЭҚК есептеңіз.

	$\text{C}_3\text{H}_{8(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_{\text{обр}}H^\circ$, кДж/моль	-103.85	-393.51	-241.81	0
S° , Дж/(моль·К)	269.91	213.80	188.83	205.04

№2 Есеп. Электролиз

2.1	2.2	Барлығы	% жалпы баллдан
4	2	6	6

Бұл есепте біз 38 мл 5,13%-тік, тығыздығы 1,38 г/см³ болатын мыс хлоридінің ерітіндісінің электролизін қарастырамыз.

1. Берілген реакция үшін 25°C-дегі стандартты Гиббс энергиясын есептеңіз.
2. Электролизді 0,7 А токпен 2 сағат бойы жүзеге асырғанда, ерітіндінің массасы қаншаға азаяды?

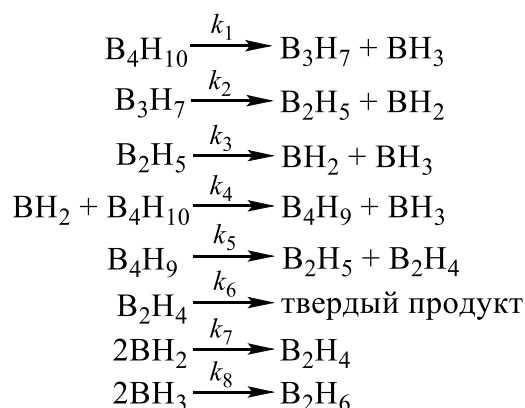
Мәліметтер: $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0.337V$, $E_{Cl_2/2Cl^{-}}^{\circ} = +1.359V$

№3 Есеп. Тетраборан[10]-ның ыдырау кинетикасы

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	Барлығы	% жалпы баллдан
3	3	2	1	1	10	8

Тетраборан[10] тізбекті механизммен қарапайым боранға ыдырайтын тұрақсыз қосылыс. Ыдырау жылдамдығының B_4H_{10} концентрациясына тәуелділігі келесідей: $r = A \cdot [B_4H_{10}] + B \cdot [B_4H_{10}]^{1.5}$.

Эксперименттік мәліметтерді түсіндіру үшін келесі реакция механизмі ұсынылды:



1. Сәйкес сатылардың жылдамдықтарын r_i деп белгілеп, B_3H_7 , BH_3 , B_2H_5 , BH_2 , B_2H_4 , B_4H_9 концентрациялары үшін квазистационарлық жуықтауды қолданып r_i байланыстыратын 6 теңдеуді жазыңыз.
2. B_3H_7 , BH_2 и B_4H_9 стационарлы концентрасияларын B_4H_{10} концентрациясы мен $k_1 - k_7$ жылдамдық тұрақтылары арқылы өрнектеңіз.
3. r ыдырау жылдамдығын жылдамдық тұрақтылары және B_4H_{10} концентрациясы арқылы өрнектеп, A и B коэффициенттері үшін өрнектерді жазыңыз.

4. А және В қандай бірліктерде өлшенеді, егер концентрациялар моль/л-де және уақыт секундпен көрсетілсе?

5. Тетраборанның жоғары концентрациясы кезінде ыдырау реакциясының реті қандай? Жауапты негіздеңіздер.

№4 Есеп. Цетилпиколиния бихроматы

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Барлығы	% жалпы баллдан
0.5	0.5	2	4	1	1	1	10	8

Өртүрлі органикалық заттардың тотығуы үшін Cr^{VI} негізіндегі тотықтырғыштар қолданылады. Альдегидтердің карбон қышқылдарына тотығуы үшін жаңа тотығу агенті, цетил пиколинийлік дихромат $(\text{Q}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ұсынылған болатын.

$(\text{Q}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -тің бензальдегидпен өзара әрекеттесу кинетикасын зерттеуді реакцияның стехиометриясын анықтаудан бастады. Ол үшін бастапқыда $0,131$ ммоль/л $(\text{Q}^+)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ және $0,0730$ ммоль/л бензальдегид бар ерітіндіні кюветқа орналастырылған. Реакцияның соңында 354 нм толқын ұзындығында ерітіндінің оптикалық жұтуы бастапқыдан $1,23$ есе төмен болды.

1. 354 нм толқын ұзындығын тек дихромат-ион жұтады ескере отырып, бензальдегид және цетил пиколиния дихроматының молярлы қатынасын анықтаңыз. Сонымен қатар, ерітіндінің оптикалық жұтуы жұтатын бөлшектердің концентрациясына тура пропорционал екендігі белгілі.

2. Бұл реакцияда дихромат ионының қанша электрон қабылдайды?

Реакция жылдамдығы тек цетилпиколинийлік дихроматтың концентрациясына ғана тәуелді болғанда ($r = k_{\text{эфф}}[(\text{Q}^+) _2\text{Cr}_2\text{O}_7]^n$), бензальдегидтің айрықша артық мөлшері жағдайында реакция кинетикасы зерттелді. Екі экспериментте альдегидтің бірдей артық мөлшерінде бихромат иондарының концентрациясы $3,0 \cdot 10^{-5}$ М мәніне дейін төмендегендеуіне кететін уақыт τ өлшенді.

Тәжірибе нөмірі	Бастапқы концентрация $(\text{Q}^+) _2\text{Cr}_2\text{O}_7$, М	Уақыт τ , мин
1	$1.00 \cdot 10^{-4}$	2.57
2	$2.00 \cdot 10^{-4}$	4.05

3. n ретін анықтап $(\text{Q}^+) _2\text{Cr}_2\text{O}_7$ бойынша анықтап, $k_{\text{эфф}}$ жылдамдық тұрақтысын анықтаңыздар.

Қосымша мәліметтер: реакция үшін әрекеттесуші заттардың концентрациясының уақытқа тәуелділігі:

$$- 1 \text{ рет үшін: } c = c_0 \cdot e^{-kt};$$

$$- n \text{ реті үшін: } \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)kt.$$

Химия пәнінен республикалық олимпиада 2019. Ақтық кезең
Теориялық турдың тапсырмалары. 11 сынып.

$k_{эфф}$ эффективті жылдамдық константасы бензальдегид концентрациясына тәуелді. Тәжірибелік мәліметтер бойынша $\frac{1}{k_{эфф}}$ -нің $\frac{1}{[PhCHO]}$ -ке тәуелділігі сызықты болып табылады. Тәуелділіктің сандық мәнін анықтау үшін, төмендегі кестеде келтірілген екі қайталанатын өлшемдер таңдалды.

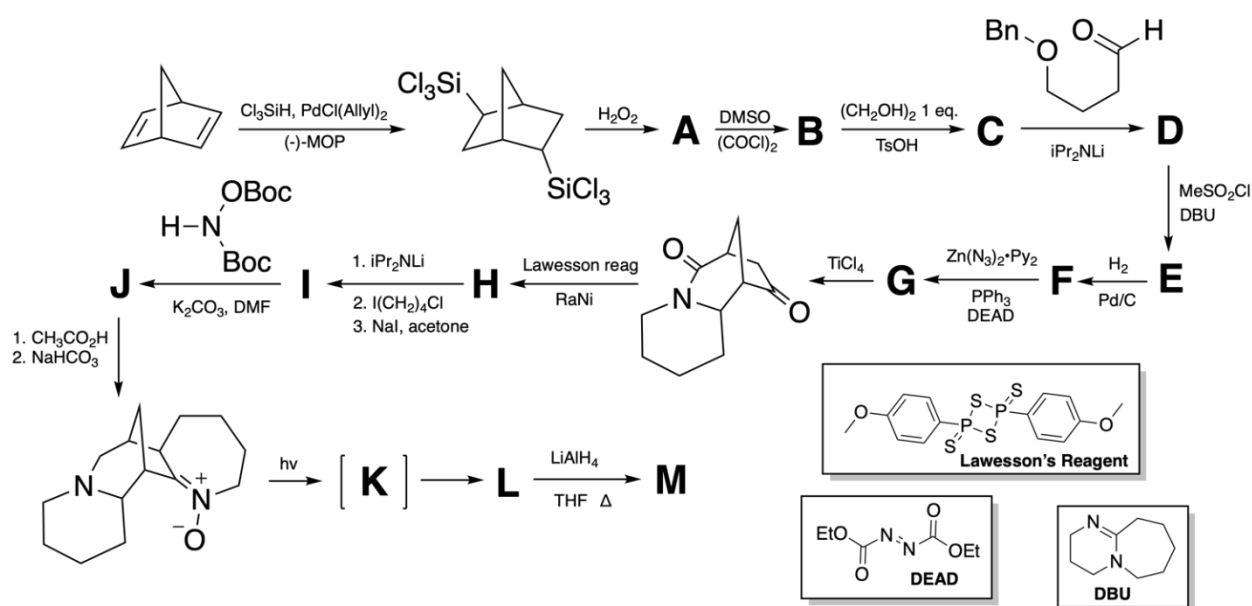
Концентрация PhCHO, М	$k_{эфф}$, мин ⁻¹
0.0160	0.481
0.0200	0.599

4. $\frac{1}{k_{эфф}} = a \cdot \frac{1}{[PhCHO]} + b$ сызықтық тәуелділігі үшін a және b коэффициенттерін анықтаңыздар. Жауапта өлшем бірліктерді көрсетуді ұмытпаңыздар.
5. Бензальдегид бойынша оның өте төмен концентрациясында қандай тәртіп байқалады?
6. 3-пунктегі экспериментте бензальдегидтің қандай концентрациясы қолданылды?
7. $k_{эфф}$ -тің мүмкін максималды мәні қандай?

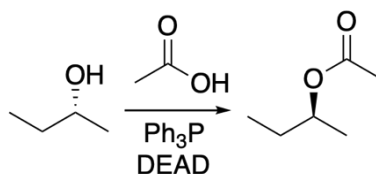
№5 Есеп. Пахикарпин синтезі

5.1	5.2	5.3	Барлығы	% жалпы баллдан
1	2	13	16	9

Алколоид пахикарпин өсімдік *Soroga* қалыңдығында кездеседі, кейде медицинада ганглиоблокатор ретінде және қан қысымын төмендету үшін қолданылады. Сонымен қатар, ол энантиоселективтік депротондану және тотығу реакцияларына арналған хираль лиганд ретінде әрекет ете алады. «Спартеин» деп аталатын пахикарпиннің (+)-изомері ұзақ уақыттан бері синтетикалық жолмен шығарылады, ал пахикарпин(M)-нің (-)-изомерін синтездеу жолын Канзас университетінің ғалымдары жақында жариялаған болатын.



F -тің G – ге айналуы Мицунобу механизмі арқылы жүзеге асырылатыны белгілі. Мицунобу реакциясының мысалы төменде көрсетілген:



Сондай-ақ, Lawesson's Reagent карбонил топтарын тиокарбонилге айналдыру үшін кеңінен қолданылады және карбонилді көміртек атомындағы электронды тығыздық неғұрлым жоғары болса, соғұрлым реакция тезірек өтеді. H түзілуі кезінде осы реагенттің 1 эквиваленті пайдаланылады. Аралық K түзілген кезде тағы бір цикл, ал L фрагментация реакциясы нәтижесінде пайда болады. M қосылысы жазық және C₂ – нің симметрия осі бар.

1. Күкірт қышқылы қатысында (R) -пропан-2-ол мен сірке қышқылының әрекеттесу реакциясының өнімін салыңыз.

2. H түзілуі кезінде сызбадағы аралық қосылыстардағы карбонильді топтардың қайсысы тотықсызданады? Бұл карбонил топтары неге жоғары электронды тығыздыққа ие екенін түсіндіріңіз.

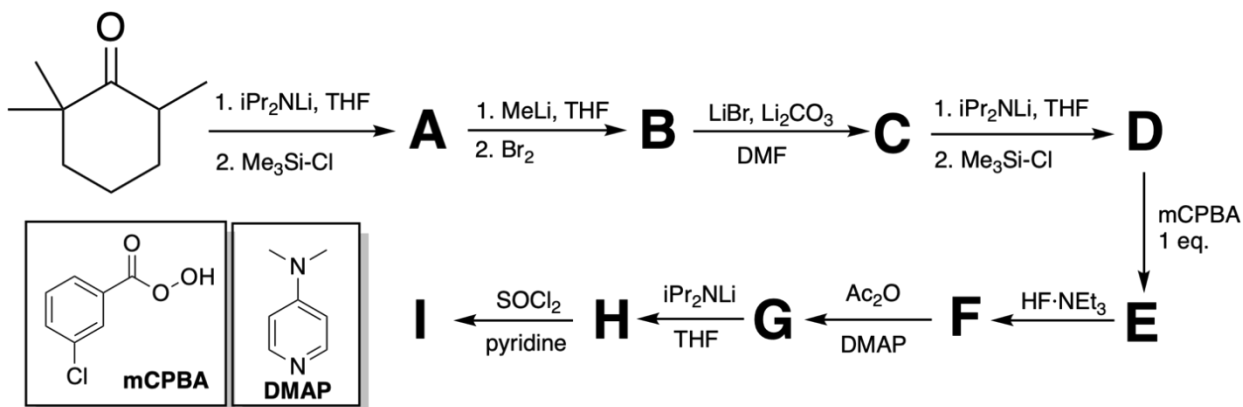
3. (-)-пахикарпиннің синтезінің белгісіз элементтерін анықтап, А-М қосылыстарының құрылымдық формулаларын салыңыздар.

№6 Есеп. Actiniolide синтезі

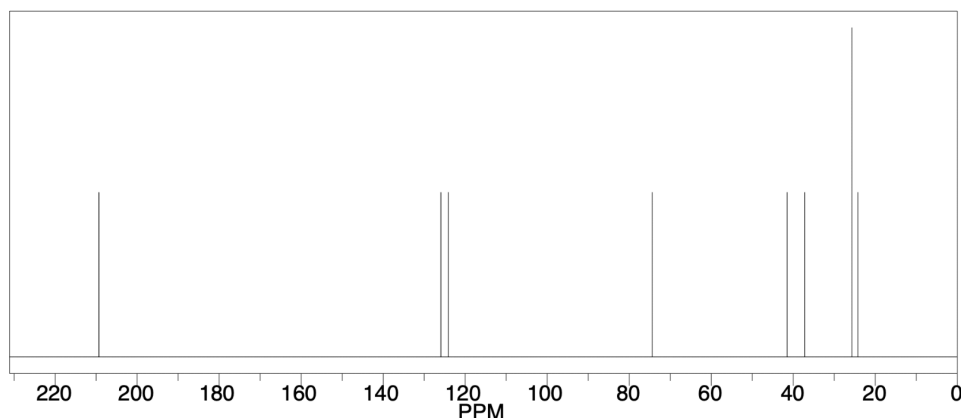
6.1	6.2	6.3	6.4	Барлығы	% жалпы баллдан
1	10	1	2	14	9

Әдетте Actiniolide (I) лактонын Қиыр Шығыста өсетін *Актинидия полигамнаяны* экстракциялау арқылы алады. Бұл қосылыс, көптеген эфирлер сияқты өзіндік иіске ие және сондықтан парфюмерлік өнімдерде пайдаланылады.

I синтезі төменде көрсетілген



F қосылысының құрамында 70.10% (массасы бойынша) көміртегі, 9,15% сутегі және 20,75% оттегі бар екені белгілі. **F** үшін ^{13}C NMR-спектрі төменде келтірілген:



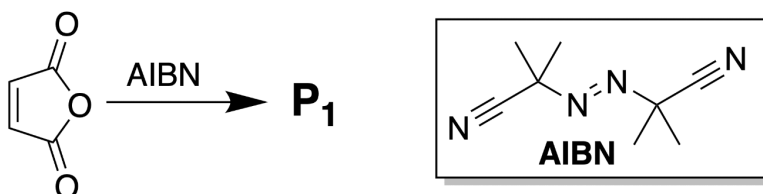
1. F қосылысының формуласын анықтаңыздар.
2. Тізбектің белгісіз элементтерін анықтап, A-I қосылыстарының құрылымдық формулаларын салыңыздар.
3. F – тің ^{13}C NMR спектрі пиктерін көміртек атомдарымен байланыстырыңыздар.
4. I қосылысы хиралды ма? Егер солай болса, барлық ықтимал стереоизомерлерді салып, асимметриялық атомдардың конфигурациясын анықтаңыз. Егер жоқ болса, прохиралдық атомдарды көрсетіңіз.

№7 Есеп. Полимерлі сораңдар

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	Барлығы	% жалпы баллдан
3	2	2	5	1	1	1	3	18	7

Полимерлердің түзілу механизміне байланысты 2 топқа бөліп қарастыруға болады. Олар Chain-Growth Polymers и Step-Growth Polymers.

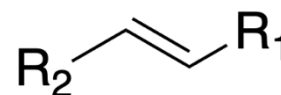
Бірінші типтен бастайық. Оған полиэтилен, полипропилен және полистирол сияқты полимерлер жатады. Chain-Growth Polymers-тың ерекшелігі, тізбектің біртіндеп өсуі бірте-бірте жүреді, жаңа мономерлер молекулалары белсендірілген полимерге ғана қосылады.



1. P₁ полимердің түзілу механизмін, сондай-ақ оның құрылымдық формуласын көрсетіңіз. AIBN катализаторы қандай өзгерістерге ұшырайтынынан бастаңыздар. Инициация сатысында сутек бойынша тығыздығы 14 тең газ бөлінгені белгілі.

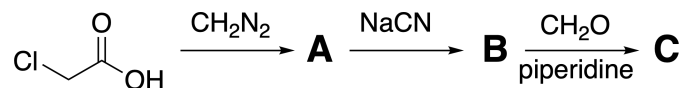
Сонымен қатар, Chain-Growth Polymers тек радикалдық реакциялар барысында ғана емес, сондай-ақ полярлы механизмді реакция кезінде түзіледі. Алайда, бұл арнайы субстраттарды қажет етеді.

2. Аниондық катализатор қатысында жүретін полимерация түріне мысал келтіріңіз. R₁, R₂ орынбасарларына қандай талаптар қойылатынын көрсетіңіз.



3. Катиондық катализатор қатысында жүретін полимерация түріне мысал келтіріңіз. R₁, R₂ орынбасарларына қандай талаптар қойылатынын көрсетіңіз.

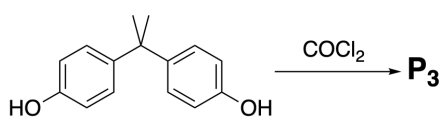
Сіздердің әрқайсыңыз кем дегенде бір рет супержелімді қолданған боларыздар. Супержелім тиісті катализатордың қатысуымен P₂ полимеріне полимерленетін C мономерінің ерітіндісі.



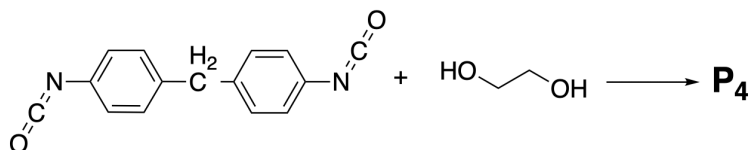
4. **A**, **B**, **C** құрылымын сызыңыз. **C** полимерленуі үшін қандай катализатор қажет?
P₂ полимерінің құрылымын сызыңыз.

5. Ұқыпсыз адамның қолына тамған супержелім неліктен қатып қалатынын түсіндіріңіздер.

Полимердің екінші түрі, Step-Growth Polymers, полимердің қалыптасуы кез-келген мономерлер молекулалары арасында кездесетіндігімен ерекшеленеді. Ең алдымен екі, үш мономер блоктары пайда болып, кейін олар өзара байланысып, жалғаса береді. Полиэтилентерефталат осы типке жатады.

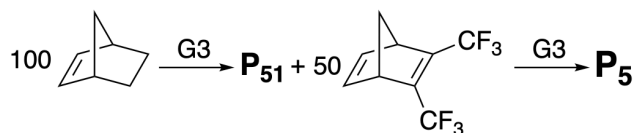
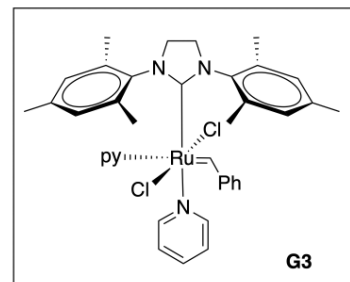


6. **P₃** бұл типтегі кең тараған полимерлердің бірі. **P₃** сіздерге поликарбонат атымен таныс болуы мүмкін.



7. **P₄** – полиуретан классына жататын полимер. Оның құрылымын салыңыз.

Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP) полимерлерді синтездеудің жаңа механизмдерінің бірі болып табылады. Осы әдістің бірегей артықшылығы оның дәлдігі болып табылады, полимерлердің өлшемдерін өзгертуге мүмкіндік береді, және ко-полимерлер құрауға болады. Ко-полимерлер - екі немесе одан да көп типтегі мономерлер бірліктерінен құралған полимерлер.



8. **P₅₁** және **P₅** құрылымдық формулаларын салыңыздар. Сонымен қатар, **G3** Граббс катализаторларының үшінші буыны екені белгілі.

№8 Есеп. Глюкоза метаболизмі

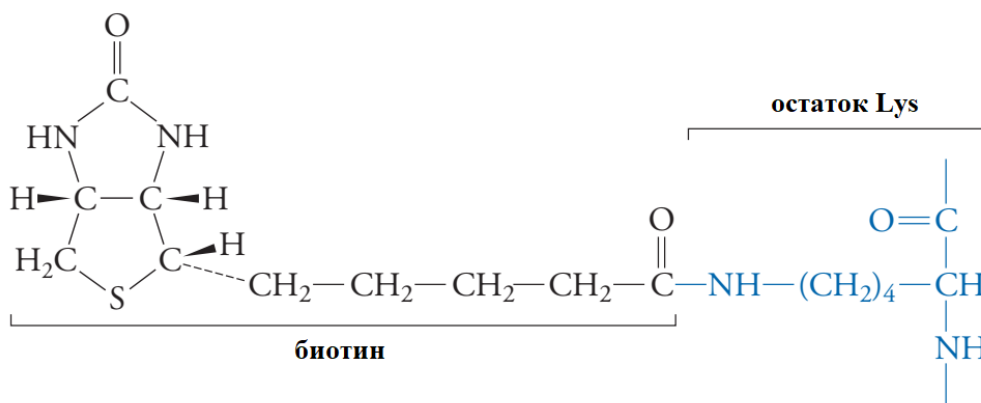
8.1	8.2	8.3	Барлығы	% жалпы баллдан
3.5	10	3	16.5	8

Глюкоза метаболизмде маңызды рөл атқарады, себебі ол энергияның негізгі көзі болып табылады. Глюкоза метаболизмінің негізгі жолдары:

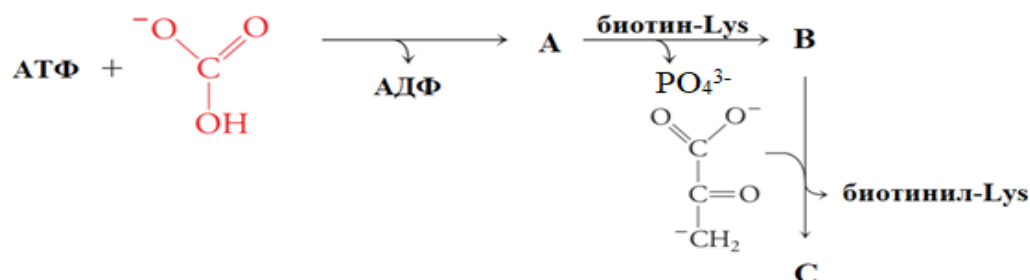
- глюкоза катаболизмі - *гликолиз*;
- глюкоза синтезі - *глюконеогенез*;
- гликогенді тұндыру және *ыдырау*;
- пентозалардың синтезі - пентоздық фосфат жолдары.

Глюкоза катаболизмі – гликолиз

Пируват – гликолиз кезінде глюкоза метаболизмінің соңғы өнімі болғандықтан биохимиядағы маңызды химиялық құрам болып табылады. Пируват карбоксилаза пируват реакцияларын катализдейтін ферменттердің бірі. Бұл ферменттің құрамында CO_2 тасымалдаушы қызмет атқаратын биотин тобы бар.



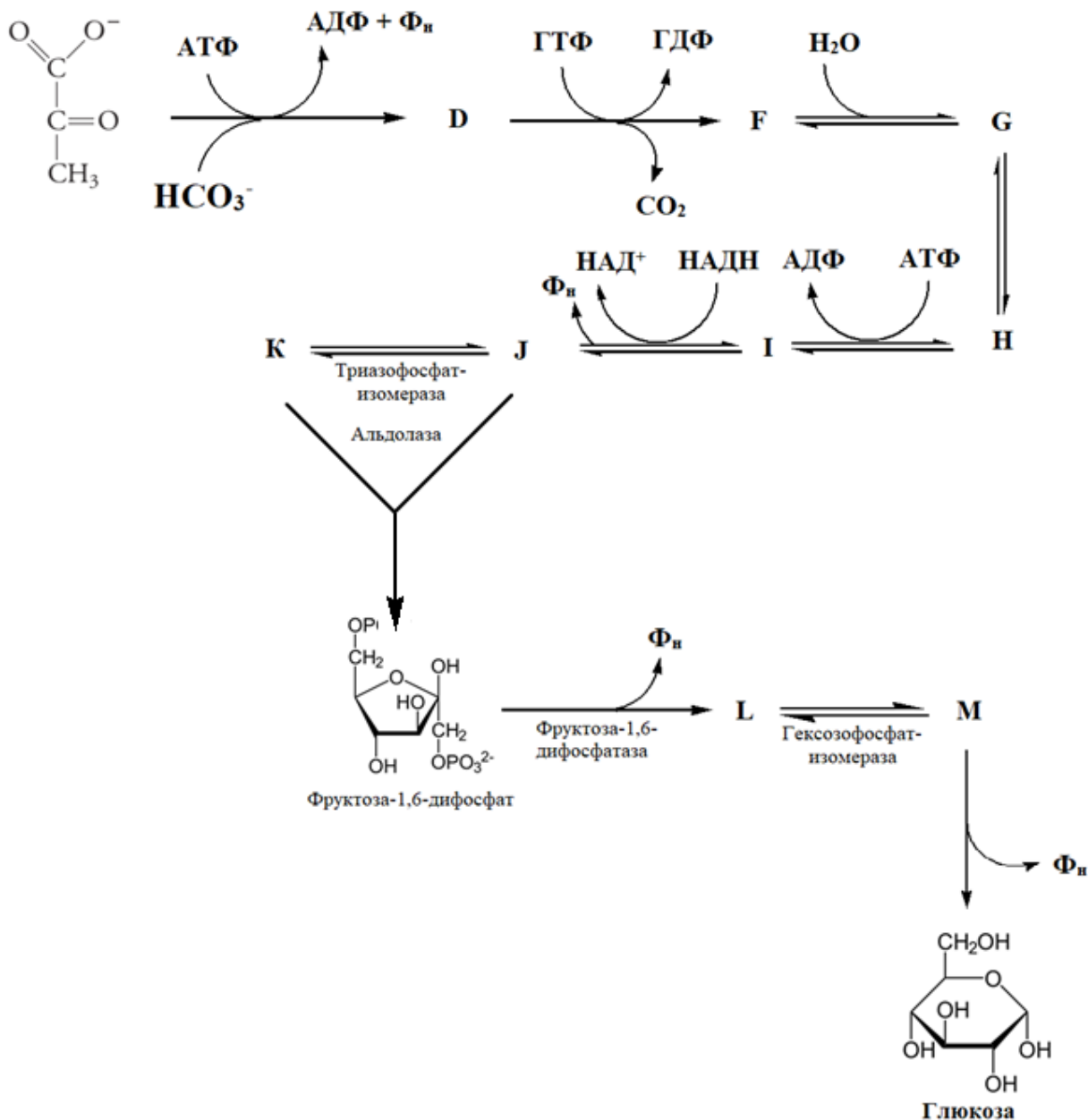
1. Пируват карбоксилазымен катализделген реакцияның жетіспейтін фрагменттерін толтырыңыз. Басқаша айтқанда, **A**, **B**, **C** құрылымдарын салыңыздар.



Глюкоза синтезі – глюконеогенез

Глюконеогенез - көміртегі прекурсорларынан алынған глюкозаның синтезі. Сүтқоректілерде бұл функцияны негізінен бауыр, аз дәрежеде - бүйрек және ішектің шырышты қабықшалары атқарады. Бұл процеске пируват немесе басқа кез-келген глюконеогенез метаболитіне айнала алатын заттар қатыса алады.

2. **D-M** қосылыстарының құрылымдық формулаларын сызыңыз және оларды атаңыз.

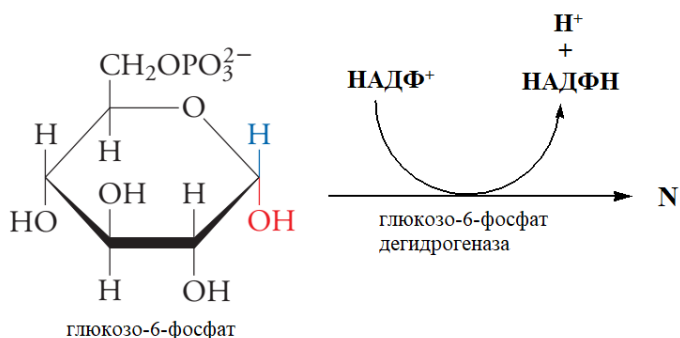


Пентоздық фосфат жолы

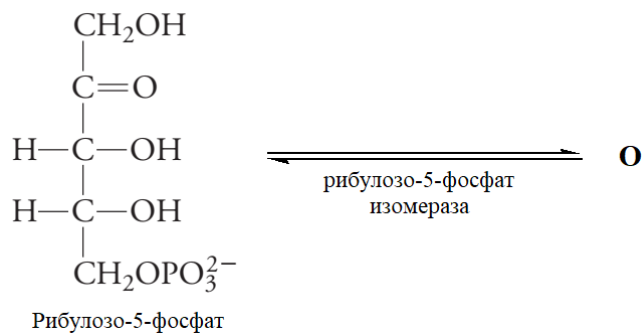
ПФЖ, басқаша гексоза-монофосфат шунты глюкоза-6-фосфатын тотықтыратын жолдардың баламасы ретінде қызмет етеді. ПФЖ 2 фазадан тұрады - тотығу және тотықсыздандыру.

3. Төменде ПФЖ-ның химиялық реакциялары берілген. **N**, **O** қосылыстарының құрылымдық формулаларын салыңыздар.

1 Реакция.



2 Реакция.



№9 Есеп. Түйіндес жүйелердің кванттық химиясы

9.1.1	9.1.2	9.1.3	9.1.4	9.2.1	9.2.2	9.2.3	9.2.4	9.2.5	Барлығы	% жалпы баллдан
1	2	4	2	2.5	4	3.5	0.5	6.5	26	9

Кванттық механикадағы іргелі теңдеулердің бірі Шредингер теңдеуі болып табылады:

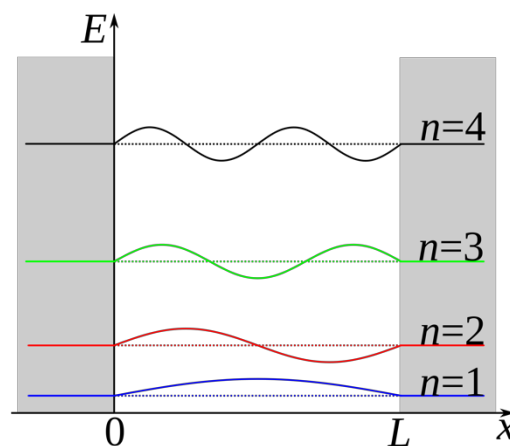
$$H\psi = E\psi$$

Бұл теңдеу Гамильтониан операторын толқындық функцияға (Ψ) осы толқынды функцияға сәйкес келетін орбиталды энергиямен салыстырады.

Қарапайым болғанына қарамастан, математикалық дәлдікпен полиатомдық молекулалар үшін бұл теңдеуді (қазіргі кездегі математикалық аппаратпен) шешу мүмкін емес. Энергияны шамамен есептеу үшін суперкомпьютерлерді қолдану қажет. Әлбетте, бұл ең ыңғайлы және ең арзан нұсқа емес. Сондықтан теориялық үлгілер жеткілікті дәлдік дәрежесі бар энергетикалық деңгейлердің мәнін болжау үшін жасалды.

1. Бір өлшемді қораптағы бөлшектер

Бұл модель π - электрондардың энергиясын кинетикалық энергиямен ғана туындаған деп санайды. Бұл модель ұзындығы L -ге ие бір өлшемді қораптағы бөлшектер ретінде конъюгирленген жүйелердің электрондарын қарастырады. Бұл жағдайда толқындық-дуализм кванттық феномені есепке алынады, ол Де -Бройл қатынасы $\lambda = h/p$, мұндағы h - Планктің тұрақты $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с, λ - бұл электронның толқын ұзындығы, p - электронның импульсі.



1.1 Жоғарыда келтірілген суретте осы үлгідегі электронды толқынды функцияның әртүрлі энергетикалық деңгейлердің тәртібі көрсетілген. Электрондық толқын ұзындығы, қораптың ұзындығы мен энергетикалық деңгей арасындағы байланысын шығарыңыз.

1.2 Де -Бройл қатынасын, энергия қатысты жорамал мен алдыңғы оунктегі жауапты пайдаланып, бұл модельдегі n деңгейі үшін электрон энергиясының формуласын қорытып шығарыңыз.

C-C 154 pm, C=C 134 pm байланыс ұзындықтары белгілі, бұл жердегі pm – пикометр (10^{-12} м). Сондай-ақ, C - C = C фрагментіндегі орталық бұрышы 120° деп қарастырайық. Электрон массасы $9.11 \cdot 10^{-31}$ кг тең.

1.3 Молекулярлық орбитальдардың суретін салыңыздар және олардың энергия деңгейлерін электронвольтта есептеңіз. Жауапты екі маңызды цифрмен беріңіз.

1.4 Аллил карбкатионы және аллил карбанионы үшін ТБМО (төменгі бос молекулалық орбиталь) деңгейінен (жоғарғы толған молекулалық орбиатль атқарған) ЖТМО көшкенде жұтылатын жарық толқынының ұзындығы (нм) табыңыз.

2. Хюккел әдісі

Екінші әдіс кванттық механиканың математикалық аппаратынан әлдеқайда көп пайдаланады, сондықтан біз барлық әдістердің пайда болуын қарастырмаймыз. Дегенмен, келесі белгілерді енгізсеңіз:

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

Мұндағы E - орбиталдың энергетикалық деңгейі, π - электронның орташаланған энергетикалық деңгейі $2p$ - көміртек атомының орбитальды, β - көрші атомдардың өзара әрекеттесуіне жауап беретін резонанстық интеграл.

α және β - теріс сандар. Қызығушылық танытқан олимпийстер олимпиададан кейін Хюкель әдісі туралы интернеттен оқып, осы белгілердің қайдан шыққанын көре алады. Кез келген конъюнгті π - n р-электроны бар жүйені $n \times n$ анықтаушымен модельдеуге болады.

Сызықтық алгебраға қысқаша шолу:

Ең қарапайым 2×2 анықтауыш оң жақта көрсетілген түрге ие. Ірі өлшемдердің анықтамалары (мысалы, 3×3) бірдей формада мынадай түрде болуы мүмкін:

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \cdot \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \cdot \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \cdot \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

Бұл белгілер туралы ең әдемі нәрсе - жолдар мен бағандарды біріктірілген жүйенің атомдары ретінде қарастыруға болады. Бір атомға сәйкес келетін барлық мәндер (яғни, негізгі диагональдың элементтері, a_{11} , a_{22} , a_{33} , т.б.) x арқылы белгіленеді, яғни екі қосылыстың атомдарына сәйкес келетін барлық элементтер - мысалы, $i = 1$ және $j = 2$ бутадиен - тең 1, ал барлық екі элементке сәйкес келмейтін атомдарға сәйкес келетін барлық элементтер - мысалы, бутадиендегі $i = 1$ және $j = 3$ - 0 тең. Алынған анықтауыш нөлге тең және x мәндерін табады. Мысалы, этилен үшін келесі анықтауыш алынады:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

2.1 Осы теңдеуді шешіп, этилен π -жүйесінің энергия деңгейлерін табыңыз. ЖТМО қандай деңгейде екенін көрсетіңіз, ТБМО қандай. Бұдан әрі келесі мәндерді қабылдайсыз: $\alpha = -11.2$ эВ, $\beta = -4.02$ эВ.

Ескерту: резонанстық интегралдың мәні жүйенің атомдарының санына байланысты.

2.2 Мұнда үш атомның жүйесі үшін жуықтау келтірілген). Анықтауыштарды ашпай, келесі қосылыстар үшін дәл осындай теңдеу құрыңыздар: аллилдік катион, бутадиен, гексатриен и бензол.

2.3 Аллилдік катионға арналған 2.2-тармақтан теңдеулерді шешіңіз. ЖТМО -дан ТБМО -ға аллил катиондары мен аллил карбанионға көшу үшін жұтылған жарықтың толқын ұзындығын (нм) табыңыз.

2.4. 1.4 және 2.3 пункттерінің жауаптарын салыстырыңыз. Сіздің ойыңызша шынайы мәнге қайсысы жуық болады?

X мәндерінің көмегімен, атомдық орбитальдардың (АОСК) сызықтық комбинациясы арқылы МО толқындық функцияларына арналған өрнектерді табуға болады. Мысалы, үш көміртегі атомы үшін:

$$\psi_n = c_1 \cdot \phi_1 + c_2 \cdot \phi_2 + c_3 \cdot \phi_3$$

Бұл жағдайда коэффициенттердің матрицасы бойынша анықтауышқа ұқсас матрицаны көбейту керек:

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & j \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{cases} a \cdot c_1 + b \cdot c_2 + c \cdot c_3 = 0 \\ d \cdot c_1 + e \cdot c_2 + f \cdot c_3 = 0 \\ g \cdot c_1 + h \cdot c_2 + j \cdot c_3 = 0 \end{cases}$$

(сол жақта екі матрицаның көбеюі оң жақтағы теңдеулер жүйесімен бірдей)

Бұл жағдайда x мәнінің орнына x мәні коэффициенттер есептелетін деңгейге ауыстырылады. Сондай-ақ, тағы бір шарт бар: барлық коэффициенттердің квадраттарының сомасы әрқашан бірдей.

2.5 Аллил жүйесінің барлық энергетикалық деңгейлері үшін c_1 , c_2 және a_3 коэффициенттерін табыңыз. Алынған коэффициенттерді ескере отырып, осы деңгейлерге сәйкес келетін МО-ды сызыңыз.