

Республикалық химия олимпиадасы - 2021

Қорытынды кезең I-тур

10 сынып

Қорытынды кезең ережелері:

Сіздің қолыңызда химия пәні бойынша 2021 жылы өтетін республикалық олимпиаданың қорытынды кезеңінің I турына арналған тапсырмалар жинағы бар. Бастамас бұрын келесі нұсқаулар мен ережелерді **мұқият** оқып шығыңыз.

Олимпиада тапсырмаларын орындау үшін сізде **5 астрономиялық сағат (300 минут)** беріледі.

Әрбір тапсырманың алдында сіз тапсырмаға берілетін балл саны (қорытынды баллдан %) мен нөмірі көрсетілген кестені көресіз. Назар аударыңыз, теориялық тур сіздің жалпы нәтижелеріңіздің **70%** құрайды.

Сіз шимайпарақта есептер шеше аласыз, бірақ барлық есептер шешімдерді таза параққа жазуды ұмытпаңыз. Әр есептің шешімі жеке парақта болуы шарт. **Тапсырмалар шешімдерінің ішкі пунктерін міндетті түрде жазыңыз.** Шимайпарақтар тексерілмейді.

Сізге кез-келген анықтамалық материалдарды, оқулықтарды немесе конспектілерді пайдалануға **тыйым салынады.**

Сізге ішкі жадтан немесе интернеттен жүктелген мәтіндік, графикалық немесе аудио форматта ақпарат бере алатын кез-келген байланыс құрылғыларын, смартфондарды, смарт-сағаттарды немесе басқа гаджеттерді пайдалануға **тыйым салынады.**

Сізге графикалық немесе инженерлік калькуляторды **пайдалануға рұқсат етіледі.**

Сізге осы тапсырмалар жиынтығына кірмейтін кез-келген материалдарды, оның ішінде периодтық кестені және ерігіштік кестесін **пайдалануға тыйым салынады.** **3 беттерде** біз периодтық кесте көрсеттік.

Осы ережелердің кез келгені бұзылғаны үшін сіздің жұмысыңыз **автоматты түрде 0 баллмен** бағаланады.

Жауаптарды парақтарға **анық** әрі **түсінікті** етіп жазыңыз. Соңғы жауаптарыңызды қарындашпен дөңгелектеу ұсынылады. Өлшем бірліктерді міндетті түрде қоюды ұмытпаңыз. Арифметикалық амалдарда сандық мәліметтерді қолдану ережелерін сақтаңыз. Басқаша айтқанда, маңызды цифрлардың бар екендігі туралы есте сақтаңыз және тапсырмадағы деректердің дәлдігін асырмаңыз.

Есептеулер барысында аралық жауаптарды **дөңгелектемеуге кеңес береміз.**

Егер сіз тиісті есептеулерді келтірмей шешімнің тек соңғы нәтижесін көрсетсеңіз, онда сіз жауап дұрыс болса да, **0 балл** аласыз.

Бұл тапсырмалар жинағы титулды парақты қосқанда **32 беттен** тұрады.

**Химия пәнінен республикалық олимпиаданың қорытынды кезеңі 2021 ж
10-сыныпқа арналған 1-турға арналған тапсырмалар жинағы (kazolymp.kz)**

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Таблица оценивания:

Эта страница предназначена для членов жюри. Пожалуйста, не пишите ничего на этой странице.

Задача	Изначаль- ный балл	Апелляция	Конечный балл	Макс. Балл	Вес Задачи	Финальный балл
№1. Неизвестный газ				12	9	
№2. Неорганическая изомерия				28	9	
№3. Кинетика и электрохимия				25	9	
№4. Химия соединений кобальта				35	10	
№5. Синтез альфа-пинена				12	11	
№6. Реакции и спектры				16	10	
№7. Вращения и колебания				15	12	
Суммарно					70	

Есеп 1

Пункт	1.1	1.2	1.3	1.4	Жалпы	Үлесі
Макс.	8	1	1	2	12	9

Жас химик Әлихан ғылыми жәрмеңкеде жүріп, үсті толықтай ашық, Х газымен толтырылған үлкен ыдысқа қағаз қайықты салып көрді. Қағаз қайық ыдысқа құламай, ыдыстың бетінде қалқып жүрді. Ыдыстағы газ ауа секілді түссіз еді. Бұл Әлиханды қатты таңқалдырды.

Бұған қызыққан Әлихан үйге келіп, осы газды синтездеу жолын тауып, жазып алды. Бірақ уақыт өте келе жазбалардың кейбір бөліктері өздігінен жойылды. Сізге төмендегі жазбаларды қарауды ұсынамыз.

“А бинарлы қосылысы Х және В заттарына ыдырайды (диспропорцияланады) (1). В қосылысының Х-тен айырмашылығы - молекуласында екі атом ... аз. Бұл элемент мені (басқаларына қарағанда) тек бір ғана тотығу дәрежесіне ие бола алатындығымен таң қалдырды. Х қосылысының элементар заттарға (2) теориялық ыдырауы кезінде түзілген қатты қалдықтың түзілген газға мольдік қатынасы 1:3-ке қатынасындай. В қосылысы жоғары температурада ... ұнтаққа, Х қосылысымен бірге ыдырайды (3). Сол түзілген ұнтақ сілтілерде еріп, тұздар түзеді (4). В қосылысы сумен әрекеттесіп (диспропорцияланып), екі жаңа қосылыс береді (5). А қосылыстарының сумен реакциясы алдыңғы реакциямен бірдей, бірақ өнім ретінде қосымша батареяларда қолданылатын С (6) қосылысы да түзіледі”.

Ескерту: жақшадағы сандар жеке реакцияларды көрсетеді; 2-реакция - Әлиханның ойы, оны іс жүзінде жүргізу мүмкін емес.

1. Жоғарыда аталған заттардың формулаларын тауып, барлық реакцияларды жазыңыз. (8 балл)

2. X және B қосылыстарының құрылымдарын салыңыз. X және B құрылымдары қандай формада болады? (1 балл)

3. X қосылысы неліктен газ тәрізді болады? Неліктен жеткілікті мөлшерде ... (элемент) бар көптеген қосылыстар қалыпты жағдайда газ фазасында болады? (Нұсқау: молекулалардың диполь моментін қолданыңыз) (1 балл)

Әлихан белгісіз ұнтақты байқатпай ұрлап алып, онымен тәжірибе жасай бастады. 52 г ұнтақты алып, Әлихан оны массасы 72 г мырыш металымен бірге қыздырды. Қалған ұнтақты ашық ауада өртеп жіберді. Нәтижесінде белгісіз ұнтақ толығымен қолданылып кетті.

4. Нәтижесінде қанша грамм тұз түзілді? Жану кезінде пайда болған газды толық бейтараптау үшін натрий гидроксиді ерітіндісінің қандай мөлшері (мл) ($\omega(\text{NaOH})=21,25\%$, $\rho_{\text{ерітінді}} = 1,18 \text{ г/мл}$) қажет?



Есеп 2. Бейорганикалық изомерия.

Пункт	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	Жалпы	Үлесі
Макс.	12	2	12	1	1	28	9

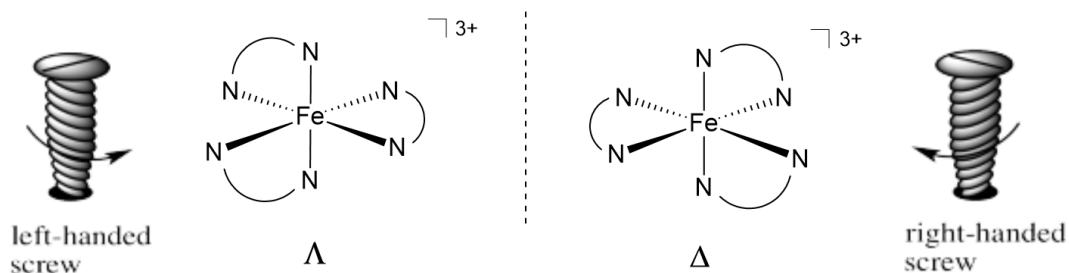
«Зор кеңістіктік ойлай алатын адамдар бар, бірақ олардың ойлары қандай өлшемде болатыны түсініксіз»

М. М. Мамчич

Бейорганикалық химияның ең түрлі-түсті және қарқынды зерттелген бөлімінің бірі - басқа атомдармен қоршалған металдарды зерттейтін координациялық қосылыстар химиясы. Металл комплекстері молекулалық құрылымына байланысты изомерияның әртүрлі түрлерін көрсете алады:

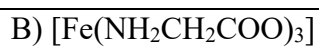
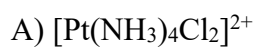
- екі бірдей лигандтар бір жақты (*цис*) немесе қарама-қарсы (*транс*) орналасқан комплекстің тек екі изомері болатын *цис-транс* изомериясы;
- үш бірдей лигандтар полиэдрдің бір бетінде (*fac*) немесе жиегінің (*mer*) бойында орналасқан комплекстерге сәйкес келетін *fac-mer* изомериясы;
- бір-бірінің айналық бейнелері болып табылатын үйлесімсіз құрылымдарға сәйкес келетін *оптикалық изомерия*.

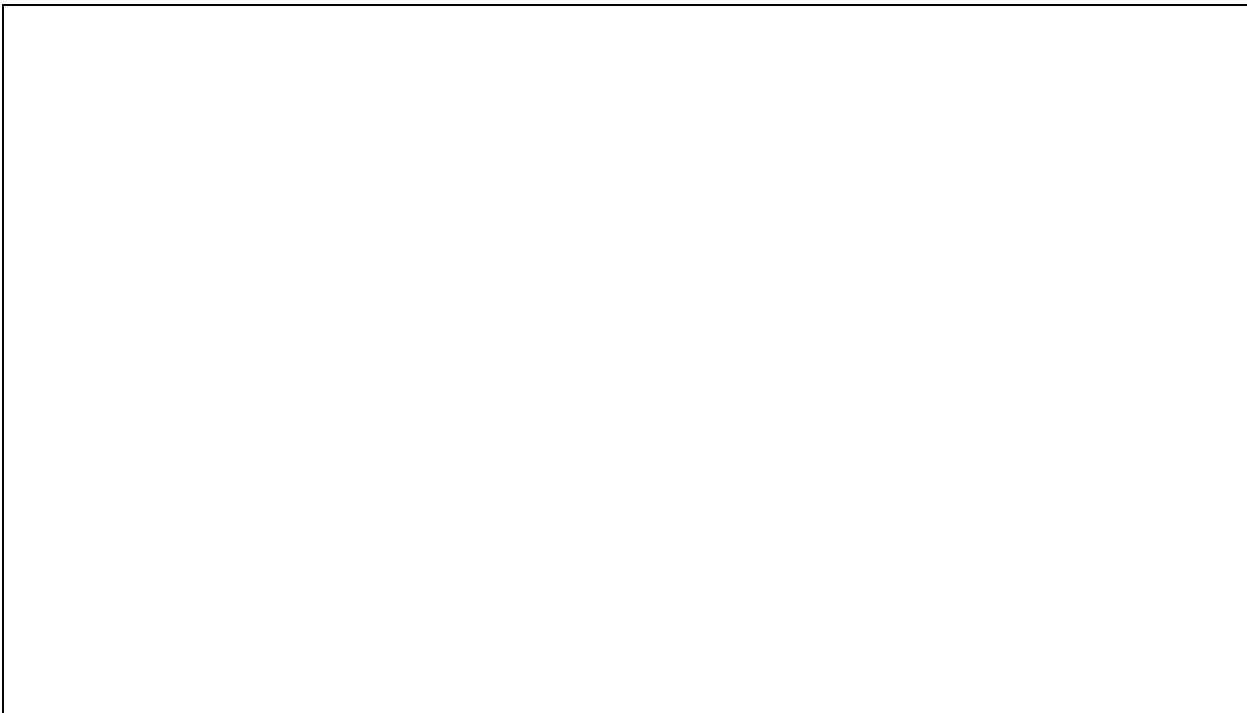
Айта кететін жайт: бидентантты октаэдрлік комплекстер үшін оптикалық изомерияның ерекше жағдайы бар – ол спиральды изомерия. Мұнда құрылымдар бұрандаларға ұқсайды. Төменде трис(этилендиамин)темірінің (III) екі энантиомері келтірілген:



Оңай көрнекілік ретінде біз сол қолмен (Λ -энантиомер) және сағат тілімен оңға (Δ -энантиомер) бұрандалардың сағат тіліне қарсы бұралуын елестете аламыз.

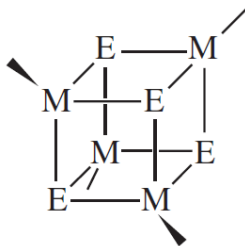
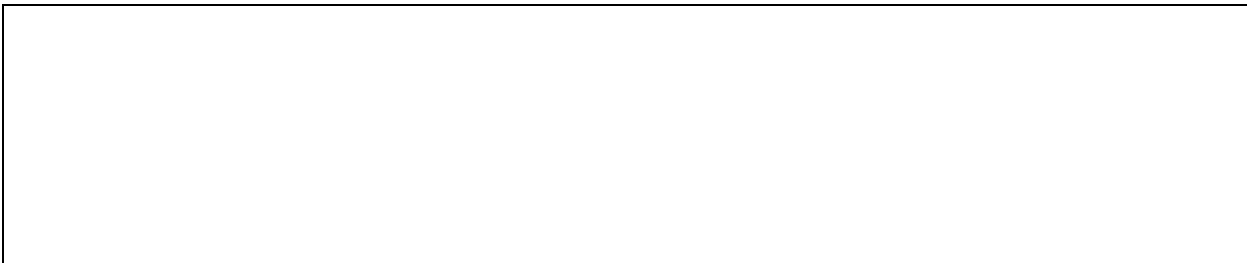
1. Ұсынылған комплекстердің әрқайсысының барлық мүмкін изомерлерін салыңыз және олардың арасында энантиомерлер, *цис/транс*-, *фас/мер*-, Λ/Δ -изомерлер жұбын көрсетіңіз. Полидентатты лигандтар үшін металмен байланыс түзетін атомдарды, сонымен қатар олардың арасындағы «қисық көпірді» көрсету жеткілікті. (12 балл)





Жоғарыда келтірілген мысалдан алынған (2-аминоэтил)фосфин лиганды палладиймен монодентантты комплекстер түзуге қабілетті және азоттан гөрі фосфор атомы арқылы металл ионымен байланысады.

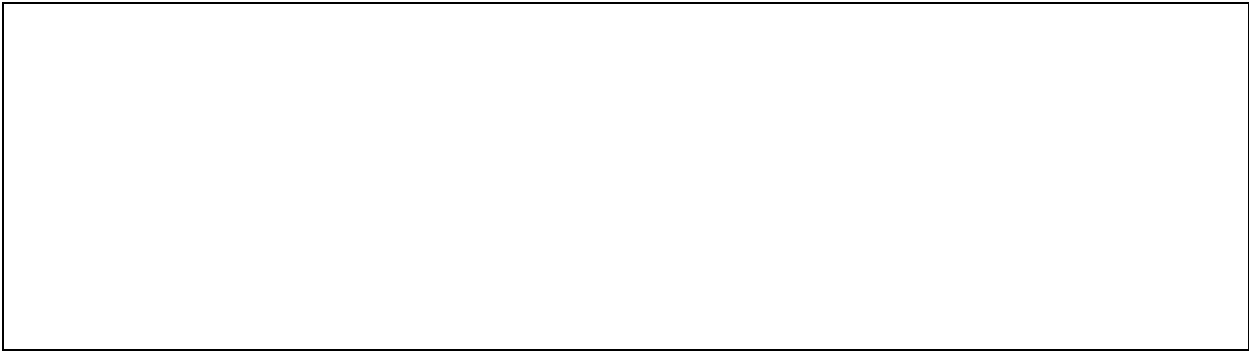
2. Бұл құбылыстың себебін қысқаша түсіндіріңіз. (2 балл)



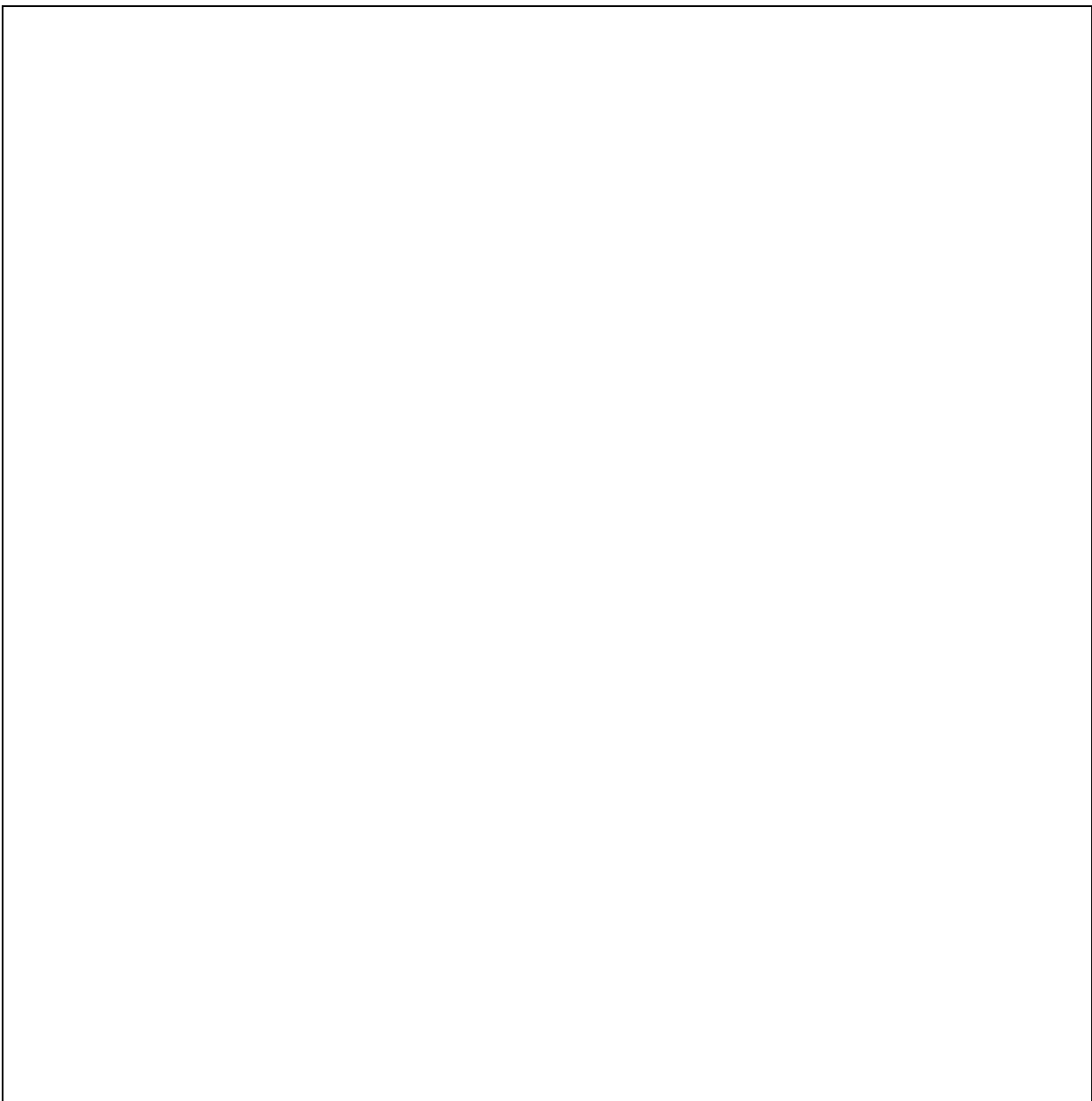
Бүгінгі таңда адамзат органикалық кубаның C_8H_8 формальды аналогы M_4E_4 кубанының кластері бар бейорганикалық заттардың көп түрін біледі. Мұндай құрылым әдетте кубтың қарама-қарсы бұрыштарындағы төрт металдан, сондай-ақ қалған бұрыштарындағы оттегі тобының төрт бейметалдарынан тұрады.

3. Барлық изомерлерді сызып, олардың арасында энантиомерлік жұптарды көрсетіңіз, егер мұндай кластерде мына формулалар болса: (12 балл)

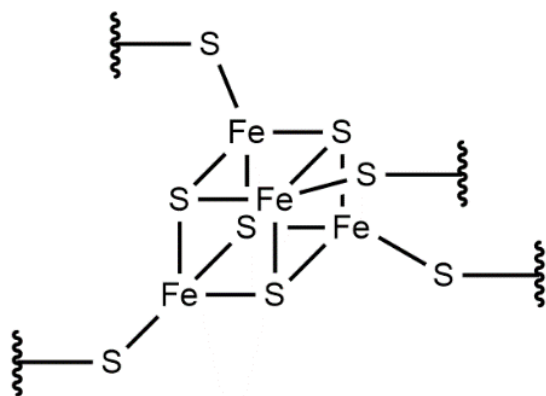
А) $\text{Mo}_3\text{WO}_2\text{S}_2$



Б) $\text{CrMo}_2\text{WO}_2\text{SSe}$



4. Fe_4S_4 кубан кластерінің ядросы бар металлорганикалық молекуланың жарықтың поляризация жазықтығын қалай айналдыра алатындығын қысқаша түсіндіріңіз. (1 балл)



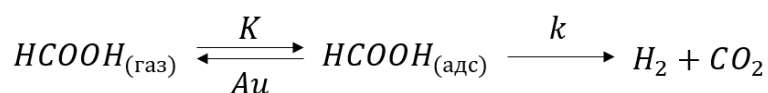
5. Төмендегі биомолекулалардың қайсысының құрылымында Fe_4S_4 кубан кластері болуы мүмкін? (1 балл)

- нуклеин қышқылдары
- ферменттер
- полисахаридтер
- майлар
- құрылымдық нәруыздар

Есеп 3. Кинетика және электрохимия

Пункт	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	Жалпы	Үлесі
Макс.	3	2	2	3.5	0.5	3.5	4	1	2.5	3	25	9

Көптеген өндірістік процестер гетерогенді катализаторлардың, көбінесе асыл металдар мен олардың туындыларының қатысуымен жүреді. Бір зерттеуде құмырсқа қышқылының алтын қабықшалардан тұратын катализатордағы каталитикалық ыдырау кинетикасы зерттелген.



Процестің бірінші сатысында құмырсқа қышқылы алтын бетіне адсорбцияланады (адсорбция тепе-теңдік константасы K -ге тең), содан кейін жылдамдық тұрақтысы k болатын реакция өнімдеріне айналады. Жалпы реакция жылдамдығын келесі формула арқылы сипаттауға болады:

$$r = kK \cdot p^x(\text{HCOOH}) = k_{\text{байқ}} \cdot p^x(\text{HCOOH}),$$

Мұнда, $k_{\text{байқ}}$ – байқалған реакция жылдамдығы тұрақтысы, x – құмырсқа қышқылы бойынша реттілік.

Эксперименттік жағдайда алынған өнімдер катализатор бетінде адсорбцияланбайды және белгілі бір уақытта адсорбцияланған құмырсқа қышқылының мөлшері адсорбцияланбаған қышқылдың мөлшерімен салыстырғанда шамалы деп болжауға болады. Бастапқыда реактор 22°C температурада 80 Па қысымға дейін тек құмырсқа қышқылдарының буларымен толтырылды және алынған көмірқышқыл газы мұздату арқылы қоспадан шығарылды. Реактордағы сутегі қысымының уақытқа тәуелділігі туралы мәліметтер төмендегі кестеде келтірілген.

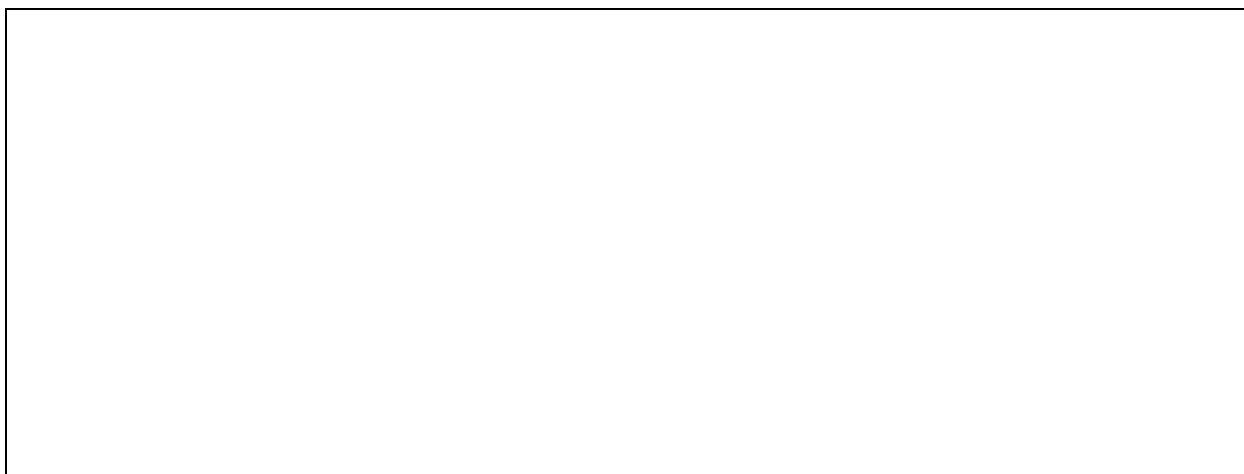
$t, \text{ мин}$	0	5	15	30	60
$p(\text{H}_2), \text{ Па}$	0	8.8	24.1	39.7	60.5

1. Құмырсқа қышқылы бойынша x реттілікті, бақыланатын жылдамдықтың тұрақтысының шамасын берілген өлшемде табыңыз.

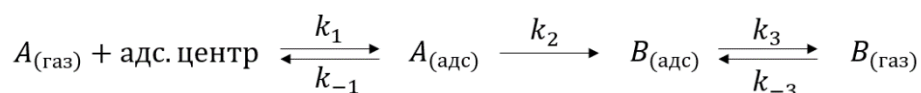
Басқа экспериментте дәл осындай реакция 32°C -та зерттелген. Эксперименттік мәліметтер кестеде де көрсетілген.

$t, \text{ мин}$	0	10	20	40
$p(\text{H}_2), \text{ Па}$	0	41.8	61.8	75.9

2. 32°C -тағы жылдамдық константасын және осы реакция үшін активтену энергиясын есептеңіз.



Көп жағдайларда, гетерогенді катализ өнім(дерінің) өзі катализатор бетінде адсорбциялануға қабілетті және бұл процесс жылдамдығына әсер етеді. A реагентін B өніміне айналдыру катализінің жалпы схемасын қарастырыңыз:

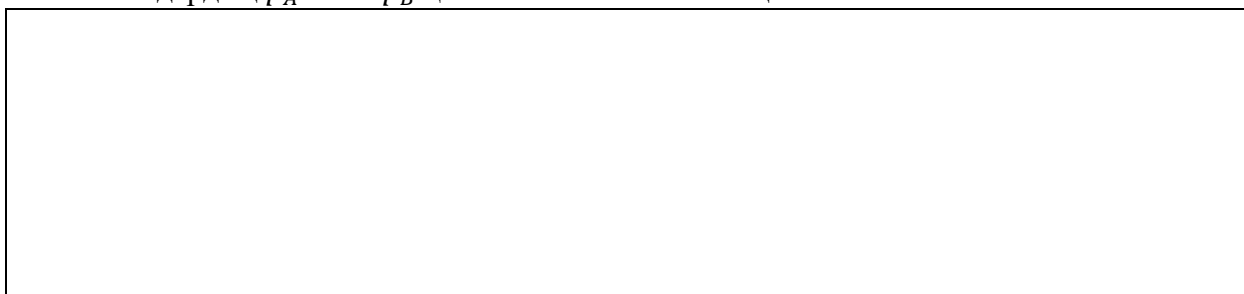


Бұл жағдайда адсорбция–десорбция тепе-теңдігі тез орнайды. Яғни, анықталған газдың адсорбция жылдамдығы оның десорбция жылдамдығына тең болады. Сандық түрде бұл тепе-теңдікті адсорбция константасы арқылы жазуға болады: A газы үшін $K_A = \frac{k_1}{k_{-1}}$ және B газы үшін адсорбция константасы: $K_B = \frac{k_{-3}}{k_3}$.

Каталитикалық реакцияның жылдамдығы адсорбциялық қабатта жүретін реакция жылдамдығымен анықталады және θ_A - катализатордың белсенді учаскелерін реагентпен толтыру дәрежесіне пропорционалды: $r = k_2 \cdot \theta_A$

A және B газдары бір-бірінен тәуелсіз адсорбция процесіне қатысады және олардың бос адсорбция орталықтарының орналасу дәрежелері сәйкесінше θ_A және θ_B құрайды. Еркін адсорбция учаскелерінің үлесін θ_0 деп белгілейді.

3. A және B газдары үшін адсорбция мен десорбция жылдамдықтарының теңдеулерін элементар сатылардың жылдамдық константалары, θ_A және θ_B , сондай-ақ реактордағы газдардың p_A және p_B қысымы бойынша жазыңыз.



4. Адсорбция центрлерінің A және B газдарымен және еркін центрлер үлесімен толу дәрежелерінің қосындысы бірлікке тең болатындығын ескеріп ($\theta_A + \theta_B + \theta_0 = 1$), θ_A -ны K_A, K_B, p_A және p_B арқылы өрнектеңіз.

5. Каталитикалық реакцияның жалпы жылдамдығының өрнегін k_2, K_A, K_B, p_A және p_B байланысты жазыңыз.

6. Алдыңғы пункттегі өрнекті қолдана отырып, а) реактив пен өнімнің адсорбциясы шамалы дәрежеге жеткен жағдайда реагентке сәйкес ретті анықтаңыз; б) реагенттің адсорбциясы үлкен, ал өнімнің адсорбциясы шамалы дәрежеде жүреді. Бұл реттіліктер 1-пункте алынған мәліметтермен үйлеседі ме?

Реагенттің де және өнімнің де адсорбциясы жүретін каталитикалық реакцияға мысал ретінде платина бетіндегі азот диоксидінің азот монооксиді мен оттегіне дейін ыдырауын жатқызуға болады. Тәжірибелік мәліметтер кестеде келтірілген.

t, c	320	700	1400	2100	3500	5100
$p_{O_2} \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	1.27	2.55	3.82	5.09	6.35	7.62
$p_{NO_2} \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	1.16	1.02	0.88	0.73	0.59	0.46
$1/r, \text{c/Па}$	0.2253	0.3322	0.4724	0.6747	0.9640	1.4036

Осы жағдайдағы реакция жылдамдығы келесі өрнекпен сипатталады:

$$r = \frac{k_{eff} \cdot p_{NO_2}}{1 + K_{O_2} \cdot p_{O_2}}$$

7. Жоғарыда келтірілген формуланың сызықтық әдісін қолдана отырып, кестені сызғаннан кейін, тиімді жылдамдық константасы k_{eff} және оттегінің адсорбция константасы K_{O_2} мәндерін бағалаңыз.



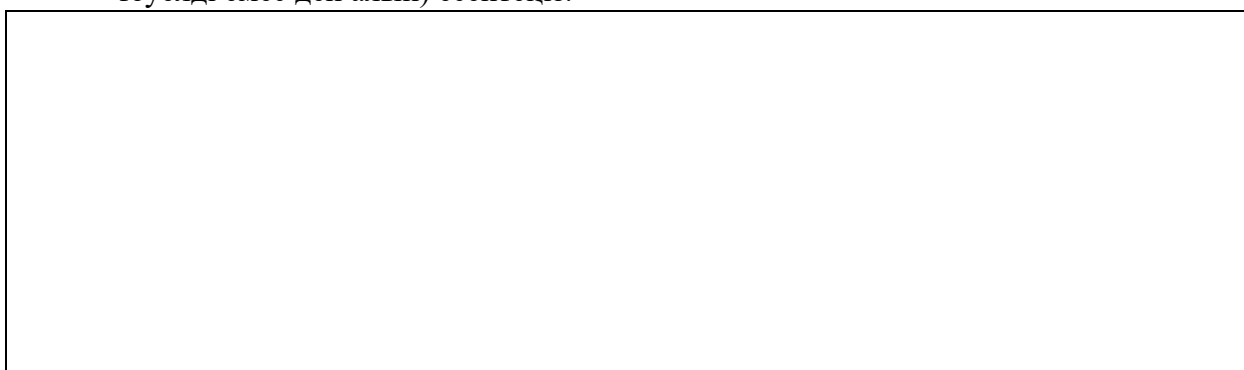
8. Азот диоксидінің ыдырау жылдамдығының өрнегін 5-пункте алынған өрнекпен салыстырып, дұрыс тұжырымды таңдаңыз:

- o Оттегінің платинада адсорбциясы төмен және реакция жылдамдығын арттырады
- o Оттегінің платинада адсорбциясы төмен және реакция жылдамдығына әсер етпейді
- o Оттегінің платинада адсорбциясы жоғары және реакция жылдамдығын арттырады
- o Оттегінің платинада адсорбциясы жоғары және реакция жылдамдығына әсер етпейді
- o Оттегінің платинада адсорбциясы жоғары және реакция жылдамдығын төмендетеді

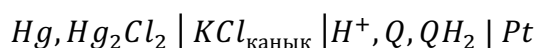
Платина тек гетерогенді тепе-теңдіктің катализаторы ретінде ғана емес, сонымен қатар әртүрлі ерітінділердің рН-ын анықтау үшін қолданылатын хиндрон электродының элементі ретінде де қолданыла алады.

Берілген электрод үшін жартылай реакция теңдеуі келесідей жазылады: $Q + 2H^+ + 2e = QH_2$, мұнда Q әрпімен $C_6H_4O_2$ хинон белгіледі, ал QH_2 – гидрохинон $C_6H_6O_2$. Бұл электродтың стандартты сутек электродына қатысты стандартты потенциалы $25^\circ C$ кезінде $E^0 = 0.6992$ В-ке, $50^\circ C$ -та 0.7177 В-ке тең.

9. Стандартты сутегі мен хингидрон электродынан тұратын жүйеде жалпы реакция теңдеуін жазыңыз. Осы реакцияның стандартты энтальпиясы мен энтропиясын (температураға тәуелді емес деп алып) есептеңіз.



рН ерітінділерін өлшеу үшін электрохимиялық элемент әдетте хингидрон мен қаныққан каломель электродынан тұрады ($Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$, $E^0 = 0.242$ В, $25^\circ C$ -та):



10. Егер осы қышқыл ерітіндісінде жоғарыда сипатталған электрохимиялық элементтің электродтық потенциалы $0,2436$ В болса, онда қышқыл ерітіндісіндегі рН мәнін анықтаңыз.

Есеп 4.

Пункт	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Жалпы	Үлесі
Макс.	3	7	4	5	4	6	6	35	10

Массасы 10 г кобальт сульфаты кристаллогидратын 100 г суда еріткенде 5,0%-дық CoSO_4 ерітіндісі алынды. Ерітіндіге концентрлі күкірт қышқылын қосып қышқылдандырды. Қоспаны мұзбен салқындатып, электролизді жалпы беттік ауданы 32 см^2 анод ретінде платина пластинкасында $0,055 \text{ А/см}^2$ ток тығыздығында жүргізді. Ток бойынша шығымы 93% болғанда анодта сұр-көк түсті **X** затының тұнбасы алынды.

X затын суға салғанда түссіз, иіссіз, жануды қолдайтын **Y** газ көпіршіктері пайда болады (*реакция 1*). **Y** сияқты сапалық құрамды **Z** газы - бұл **X** затын алу кезінде анодта аз мөлшерде бөлінетін қосалқы өнімдердің бірі. Кобальт (II) сульфатының күкірт қышқылды ерітіндісінің **Z** газымен өзара әрекеттесуі нәтижесінде **X** заты түзіледі (*реакция 2*). Элементтік анализ деректері бойынша **X**-тің құрамында 16,14% Co, 13,17% S бар.

Бір қызығы, егер кобальт сульфатын электролиздеу кезінде ерітіндіге бір валентті катионның сульфаты M_2SO_4 қосылса, онда кварц құрылымды (кубтық кристалды тордың параметрі $a = 12,29 \text{ \AA}$, бірлік ұяшықтағы **M** катиондар саны 4, **Q**-дің кристаллографиялық тығыздығы $2,146 \text{ г/см}^3$) көк түсті **Q** заты түзіледі.

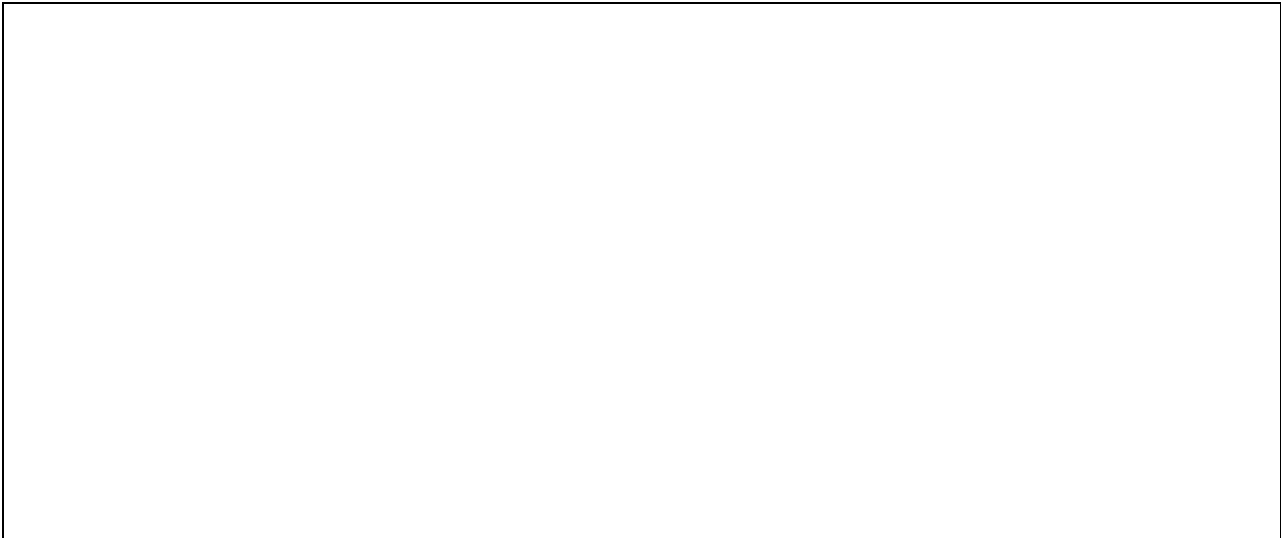
1. Кобальт (II) сульфатының бастапқы кристаллогидратының формуласын анықтаңыз. Жауабын есептеу арқылы дәлелдеңіз.

2. X, Y, Z заттарын анықтаңыз. X-тің құрамын есептеу арқылы дәлелдеңіз.

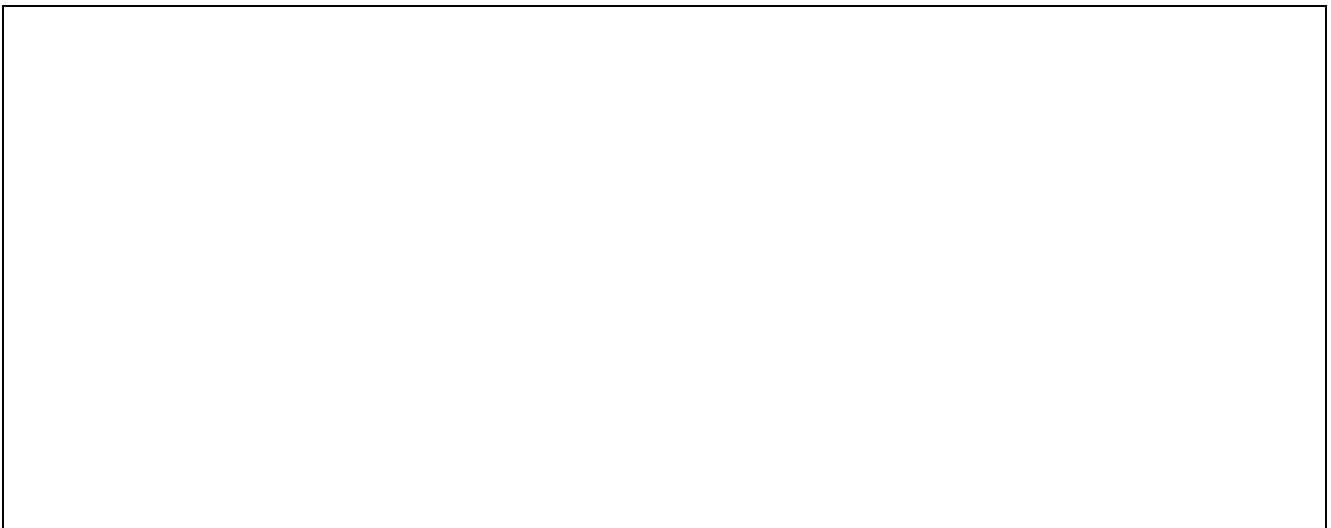
3. 1, 2 реакциялар теңдеулерін жазыңыз.

4. M металы мен Q қвасц формуласын анықтаңыз. Жауабын есептеу арқылы дәлелдеңіз.

5. 90% кобальтты X-ға айналдыру үшін сипатталған әдіс бойынша X алу үшін электролизге қанша уақыт кетеді? Фарадейдің тұрақтысы: $F = 96485$ Кл/моль.

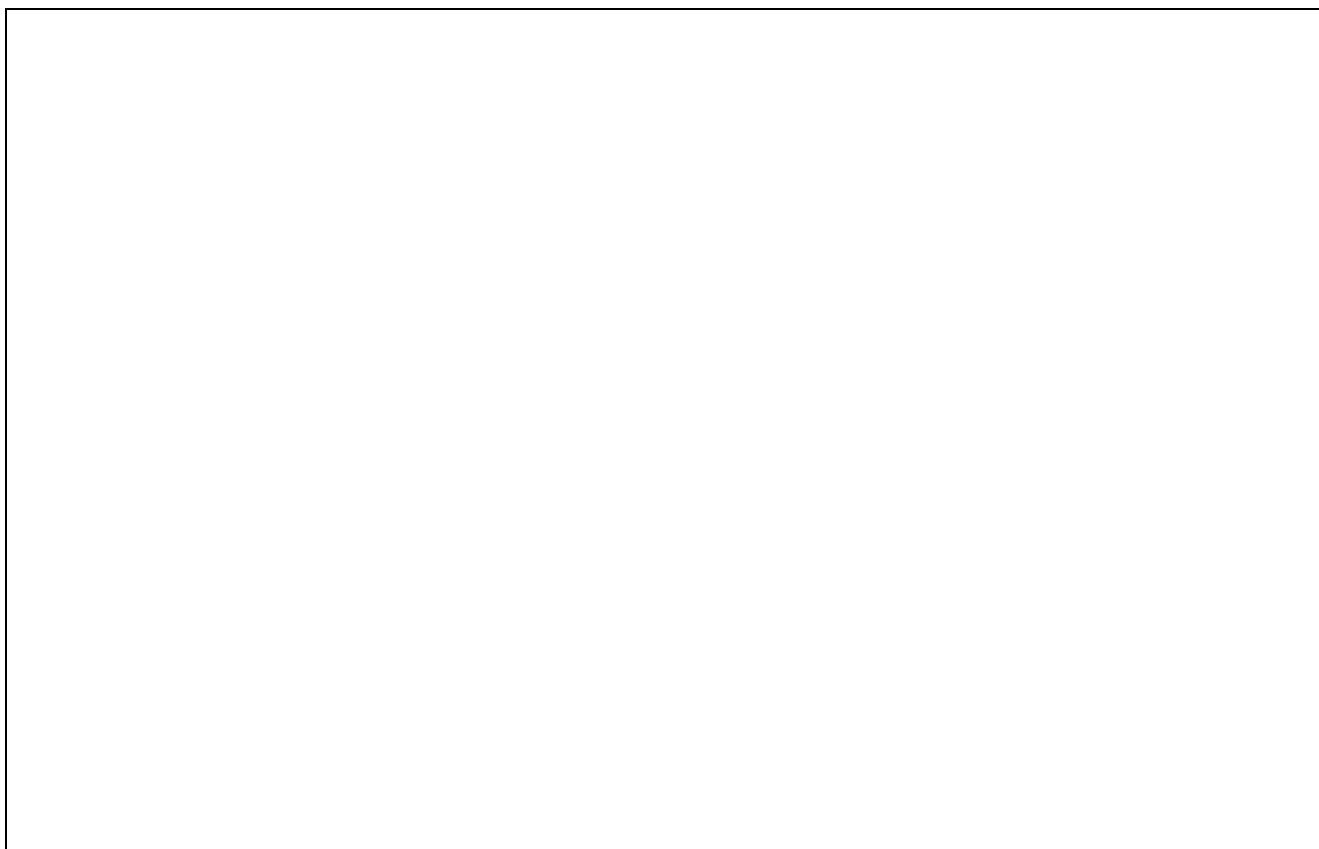


6. X және Q заттары - ол үшін тұрақсыз тотығу дәрежесінде кобальттың октаэдрлік аква-ионын қамтитын қосылыстардың сирек мысалдары. Суды әлсіз өрісті лиганд ретінде қарастыра отырып, осы аква-ионға арналған ТКП (Комплексті өріс теориясы) диаграммасын толтырыңыз. Q қосылысының магниттік моментін (Бор магнетонында) және оның магниттік қасиеттерінің сипатын (парамагниттік, диамагниттік, ферромагниттік) болжаңыз.



7. Q-дің кристалдық құрылымын аква-ионды бетке бағытталған $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}]$ кубты орамы ретінде қарастыруға болады, онда қуыстардың бір түрін M^+ иондары толығымен алады, ал екінші түрдегі қуыстарды сульфат иондары алады. Бұл жағдайда су молекулаларының бір бөлігі сутектік байланыс арқылы аква иондары мен сульфат иондарын үш өлшемді каркаста байланысады.

- a) M^+ иондары қуыстардың қандай түрін (тетраэдрлік немесе октаэдрлік) алады?
- б) Сульфат иондары қандай типтегі қуыстарды алады?
- в) Q бірлік ұяшықта қанша су молекуласы тек сутектік байланысының каркасын құруға қатысады, аква иондарының түзілуіне қатыспайды?



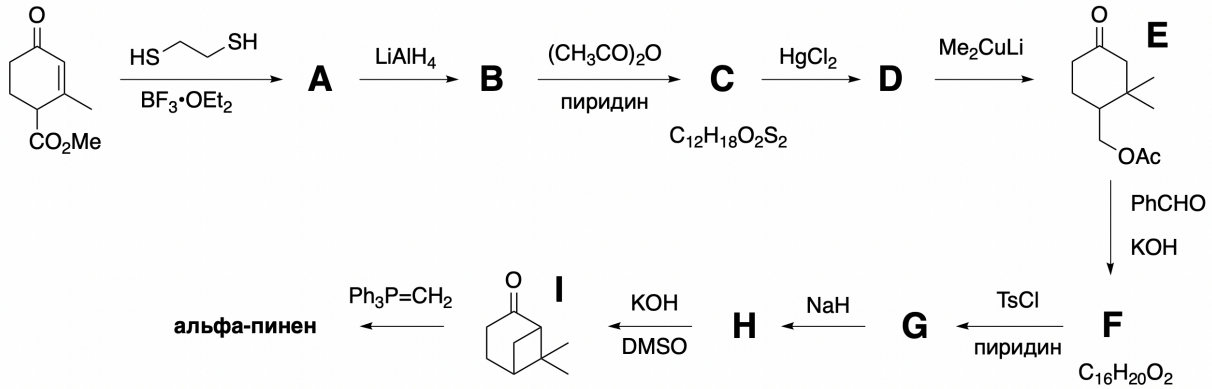
Есеп 5. Альфа-пинен синтезі

Пункт	5.1	5.2	5.3	5.4	Жалпы	Үлесі
Макс.	1	1	2	8	12	11

Пинендер - бұл қылқан жапырақты ағаштар шайырының маңызды компоненті болып табылатын $C_{10}H_{16}$ формулалы бициклді терпендер. «Пинен» атауы латынның *Pinus* - қарағай сөзінен шыққан. Пинендер көптеген өсімдіктердің эфир майларында да кездеседі.

Пиненес - қарағай қылқанды иісті, полярсыз органикалық еріткіштерде оңай еритін, суда ерімейтін түссіз сұйықтықтар. Олар ауада тотығып, тұтқыр сары майға айналады.

Пинендер лактар мен бояуларға арналған еріткіштер ретінде, қарағай майы, терпинеол және хош иісті заттарды алу үшін шикізат ретінде қолданылады. Бұл тапсырмада сізге **альфа-пиненнің** синтезін шешуді ұсынамыз.



1. **E** мен **I** заттарының молекулалық формулаларын жазыңыз (1 балл)

2. **C** мен **F** заттары үшін HDI (*Hydrogen Deficiency Index* немесе сутектің қанықпау индексі) анықтаңыз. **C** қосылысында күкірт –2 тотығу дәрежесінде. (1 балл)

3. **I** қосылысында хиральды (асимметриялық) көміртек атомдары бар ма? Егер жоқ болса, онда про-хираль атомдар бар ма? Егер бар болса, **I** стереоизомерлері қандай болуы мүмкін (құрылымдарын сызыңыз)? (2 балл)

4. Сызбаны шешіп, **A-H** қосылыстарының және **альфа-пиненнің** құрылымын салыңыз. Әр құрылым үшін сізге 1 балл беріледі, барлығы 8 балл. Стереохимиялық ақпаратты көрсетпесе болады.

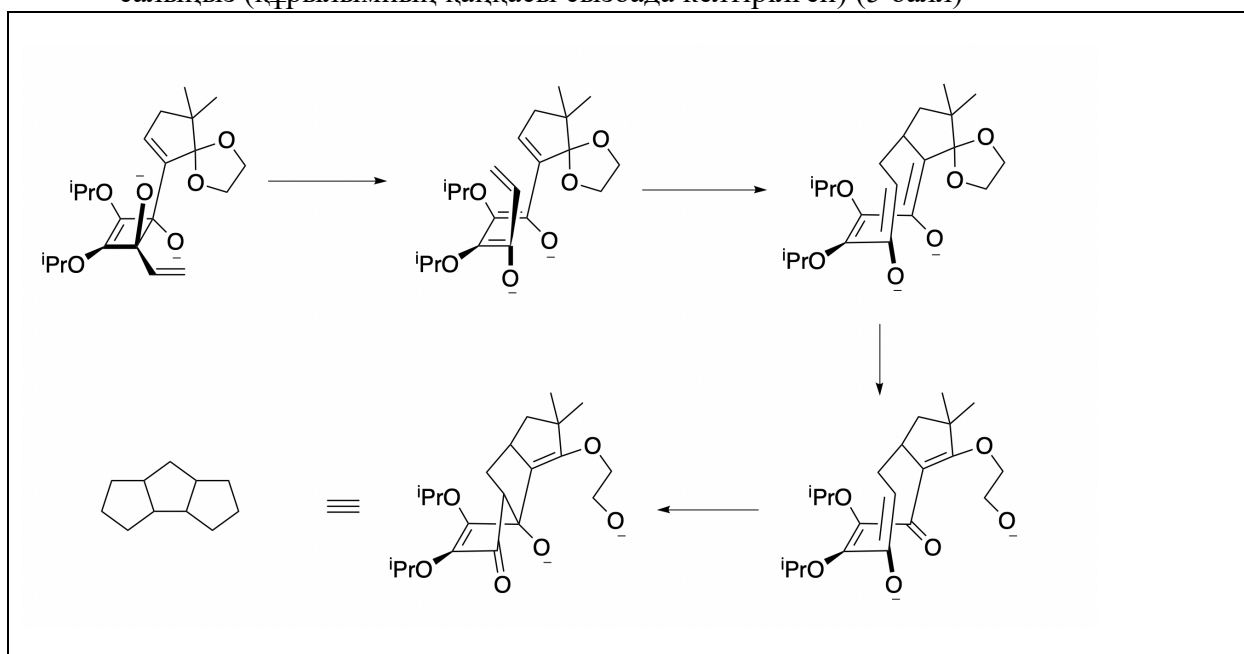


Есеп 6. Реакциялар мен спектрлер

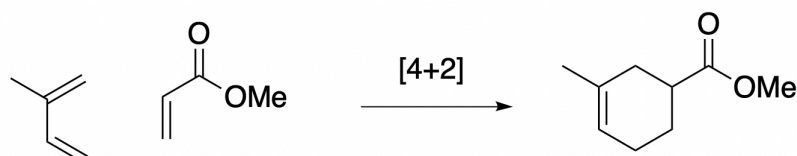
Пункт	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Жалпы	Үлесі
Макс.	5	2	1	2	2	4	16	10

Гипнофилин (*hypnophilin*) құрылымында полихинандар класына жататын үш мүшелі бес мүше бар. Гипнофилиннің (және басқа полихинандардың) синтезі ерекше қызығушылық тудырады, өйткені гипнофилин антибактериалды және ісікке қарсы қасиеттерге ие. Гипнофилин синтезінің алғашқы кезеңдерінің біріне циклобутеннің электроциклдік ашылуынан басталып, S_N2 шабуылымен аяқталатын бүкіл реакциялар тізбегі кіреді.

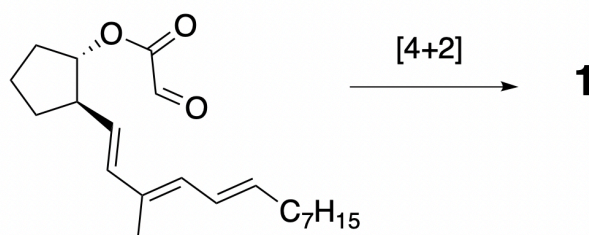
1. Электрондардың қозғалысын көрсететін екі жақты көрсеткілерді салу арқылы тізбекті реакцияның механизмін салыңыз. Соңында, соңғы бөлікті «жазықтықты» көріністе қайта салыңыз (құрылымның қаңқасы сызбада келтірілген) (5 балл)



Дильс-Альдер реакциясы - [4+2] циклоқосылу реакциясы (4 және 2 сандары біріктірілген жүйеде электрондар санын көрсетеді). Дильс-Альдер реакциясының ең типтік мысалы төменде көрсетілген:



Алайда [4+2] циклоқосылу реакциялары көміртек атомдарынан басқа атомдардың қатысуымен жүре алады. Мысалға:

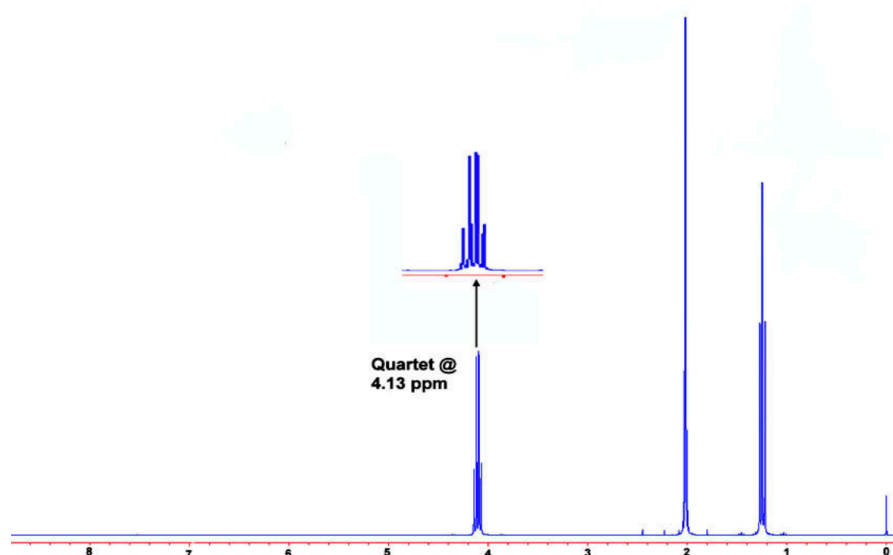


2. **1** түзілу реакциясы механизмін және **1** қосылыстың құрылымын салыңыз. (2 балл)

Болжамды теориялық құрылымдардың эксперименталды растамасын алу үшін химиктер ЯМР-ді қоса алғанда, әр түрлі спектроскопиялық техниканы қолданады.

Төменде дейтерохлороформада алынған $C_4H_8O_2$ молекулалық формуласымен белгілі бір **X** қосылысының 1H ЯМР спектрі келтірілген. Келесі интегралды шыңның интенсивтілігі белгілі:

Химиялық ығысу (м.д.)	Интегралды интенсивтілік
4.13	2.05
2.02	2.98
1.15	3.08

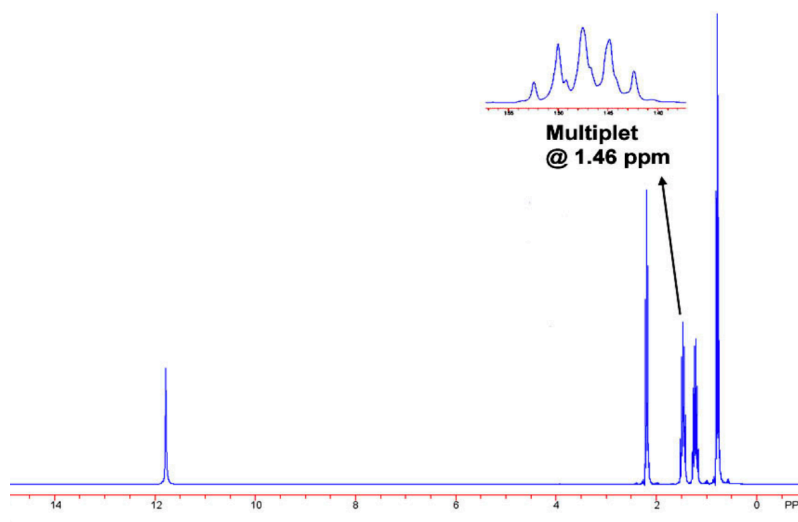


3. Дейтерохлороформның молекулалық құрылымын жазыңыз (1 балл)

4. X қосылысының құрылымын сызыңыз және шыңдарды осы қосылыстың сутек атомдарымен сәйкестендіріңіз (2 балл)

Y қосылысының молекулалық формуласы $C_5H_{10}O_2$. Төменде дейтерохлороформдағы осы қосылыстың 1H ЯМР спектрі келтірілген.

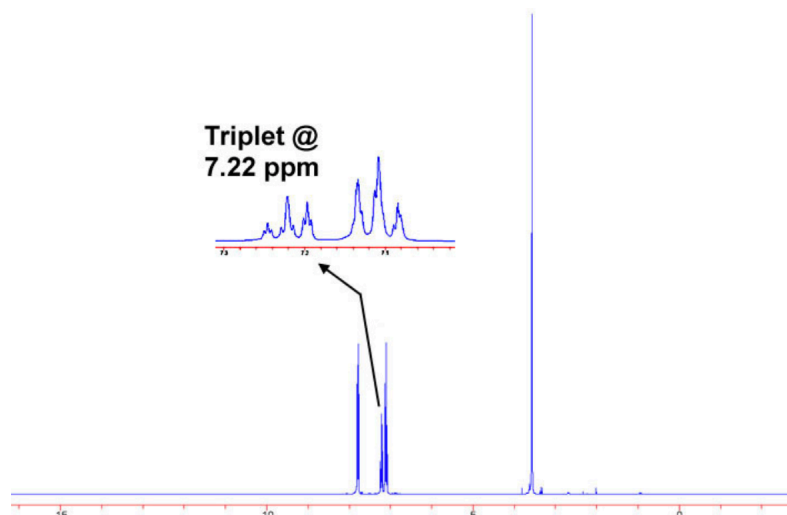
Химиялық ығысу (м.д.)	Интегралды интенсивтілік	Мультиплеттілік
11.8	1.01	Синглет
2.20	1.92	Триплет
1.47	1.91	Мультиплет
1.22	1.91	Мультиплет
0.78	3.00	Триплет



5. **Y** құрылымын сызыңыз және шындарды осы қосылыстың сутегі атомдарымен сәйкестендіріңіз. (2 балл).

Z қосылысының молекулалық формуласы $C_8H_8O_2$. Төменде осы қосылыстың дейтерохлороформдағы ЯМР 1H спектрі берілген.

Химиялық ығысу (м.д.)	Интегралды интенсивтілік	Мультиплеттілік
7.78	0.19	Дуплеттің дуплеті
7.22	0.10	Триплет
7.11	0.19	Триплет
3.58	0.30	Синглет



6. Z затының құрылымын салыңыз және шыңдарды осы қосылыстың сутегі атомдарымен сәйкестендіріңіз (4 балл)

Есеп 7. Айналулар мен тербелістер

Пункт	3.1.1	3.1.2	3.1.3	3.1.4	3.2.1	3.2.2	3.2.3	3.2.4	Жалпы	Үлесі
Макс.	1	1	3	3	1	1	4	1	15	12

Кез-келген химиялық байланыстар және жалпы кез-келген молекулалар «тыныш» қалыпта болмайды. Олар үнемі қозғалыста (айналмалы немесе тербелмелі) болады. Сонымен қатар, жеке байланыстар да, тұтас молекулалар да қозғалыста болады. Бұл тапсырмада біз осы қозғалыстарды талдайтын аналитикалық әдістерді қарастырамыз.

1 бөлім. Айналмалы спектроскопия

Жеке байланыстар мен молекулалар тұтастай алғанда тұрақты айналып тұрады. Айналу молекулалардың энергиясы мен тұрақтылығына әсер етпейтіндіктен, молекуланың айналу күйін өзгерту үшін өте аз энергия қажет. Әдетте, ол үшін микротолқынды сәулеленудің энергиясы да жеткілікті (толқын ұзындығы 0,1-1 см, ал жиілігі 10 ГГц-ке жақын). Сондықтан айналмалы спектроскопияны көбінесе микротолқынды спектроскопия деп атайды.

Бірінші жуықтаудағы айналу күйлерінің энергиясын «қатты ротор» моделінің көмегімен анықтауға болады. Қатты ротор - бұл айналу кезінде деформацияланбайтын дене. J айналу деңгейінің энергиясы (J айналмалы кванттық сан деп те аталады) мынаған тең:

$$E_J = hBJ(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I}$$

Мұнда, h – Планк тұрақтысы ($6.626 \cdot 10^{-34}$ кг м²/с), \hbar – келтірілген Планк тұрақтысы $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, I – инерция моменті, B – айналу константасы Гц-пен.

1.1 J деңгейінен $J + 1$ деңгейіне өткенде ΔE энергия өзгерісін анықтаңыз (1 балл)

--

1.2. Дұрыс тұжырым(дар) жанына құсбелгіні (галочка) қойыңыз (1 балл):

Айналмалы кванттық сан J өскен сайын, көршілес екі деңгей арасындағы энергия айырмашылығы өседі.	
Айналмалы кванттық сан J өскен сайын, көршілес екі деңгей арасындағы энергия айырмашылығы өзгеріссіз қалады.	
Айналмалы кванттық сан J өскен сайын, көршілес екі деңгей арасындағы энергия айырмашылығы азаяды.	

AB сызықты молекулалары үшін инерция моменті:

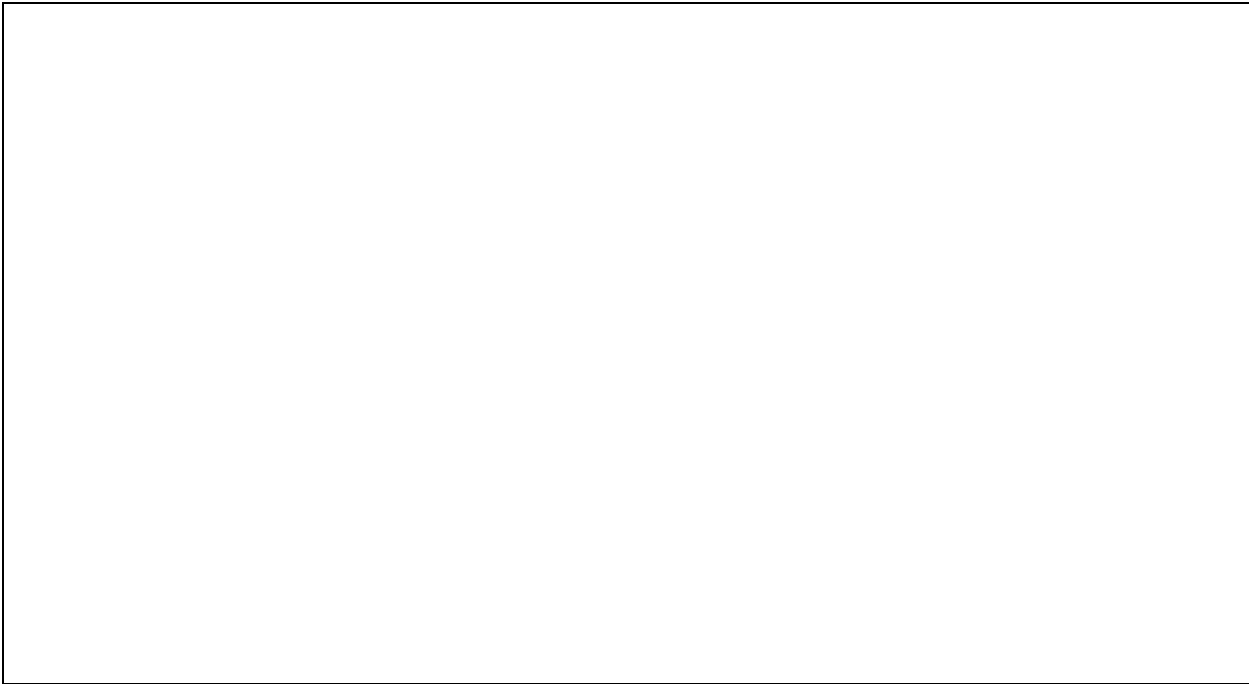
$$I = \mu R^2$$

Мұнда, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ – молекуланың эффективті массасы, R – ядроаралық қашықтық.

$^{127}I^{35}Cl$ молекуласы үшін B айналу константасы тәжірибе жүзінде анықталған. Оның мәні 0.1142 см^{-1} -ге тең.

1.3. $^{127}I^{35}Cl$ молекуласының байланыс ұзындығын анықтаңыз. Осында және келесіде Авогадро тұрақтысын $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, π мәнін 3.141-ге тең деп алыңыз. Мына теңдеуді де қолданыңыз: $c = \lambda \cdot \nu$ ($c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$), λ – толқын ұзындығы, ν – жиілік, Гц-пен (немесе сек^{-1}). (3 балл)

--



Айналмалы спектрлерді тек Жер планетасындағы зертханада ғана емес, сонымен қатар алыс галактикалар мен шоқжұлдыздарды да зерттеу кезінде талдауға болады. Тек бір түзетумен: ғарыш денелері ылғи қозғалыста болады, бұл а) орын ауыстыруға және айналмалы спектроскопияда сигналдардың кеңеюіне әкеледі. Сандық тұрғыдан ығысуды келесі түрде көрсетуге болады:

$$\lambda' = \left(\frac{1 + s/c}{1 - s/c} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda$$

Мұнда, λ – ығысуға дейінгі толқын ұзындығы, λ' – ығысудан кейінгі толқын ұзындығы, s – жарық көзінің бақылаушыдан алыстау жылдамдығы, c – жарық жылдамдығы.

Спектрлік сызықтың ені $\delta\lambda$ ретінде өрнектеуге болады:

$$\delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \left(\frac{2RT \ln(2)}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Мұнда, M – электромагниттік сәуле шығаратын немесе сіңіретін молекуланың молярлық массасы (кг/моль), T – температура К-мен, $R = 8.314$ Дж К/моль, λ – ығысуға дейінгі толқын ұзындығы.

- 1.4. Алыс жұлдыздың атмосферасындағы $^{48}\text{Ti}^{8+}$ -тің спектральды сызығы 654.2 нм-ден 706.5 нм-ге дейін ығысқан, ал ені 61.8 пм-ге тең. Жұлдыздың бақылаушыдан алыстау жылдамдығын және жұлдыз атмосферасының температурасын анықтаңыз. (3 балл)



2 бөлім. Тербелісті спектроскопия

Барлық молекулалар тербеліске (немесе деформацияға) қабілетті. Бұл байланыс ұзындығының өзгеруінде (валентті немесе *stretching* тербелісі деп аталады) немесе байланыс аралық бұрыштарының өзгеруінде (деформациялы немесе *bending* тербелісі деп аталады) көрінуі мүмкін. Ең кішкентай молекулалардың өзінде осы тербелістердің көптеген комбинациялары болуы мүмкін. Мысалы, 12 атомнан тұратын бензол молекуласының 30-ға жуық тербеліс режимі бар.

Мұндай тербелістердің қарапайым айналулармен салыстырғанда әлдеқайда жоғары энергетикалық тосқауылдары бар екені анық. n тербеліс деңгейіндегі потенциалдық энергия мынаған тең:

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Мұнда:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Мұнда, k – күш тұрақтысы немесе байланыс «беріктігі», μ – эффективті масса (1 бөлімдегі секілді).

n -ден $n + 1$ деңгейіне өту көрінетін спектрдің инфрақызыл (ИҚ) диапазонында энергия сіңірілуімен қатар жүреді. Сондықтан тербеліс спектроскопиясын ИҚ-спектроскопия деп те атайды.

2.1. n деңгейден $n + 1$ деңгейге өткенде ΔE энергиясының айырмашылығын табыңыз (1 балл)

--

2.2. Дұрыс тұжырым(дар) жанына күсбелгі қойыңыз (1 балл):

n тербеліс кванттық санының өсуімен қатар тұрған екі деңгей арасындағы энергия айырмашылығы өседі.	
Тербеліс кванттық саны n өскен сайын, көршілес екі деңгей арасындағы энергия айырмашылығы өзгеріссіз қалады.	
Тербеліс кванттық саны n өскен сайын, көршілес екі деңгей арасындағы энергия айырмашылығы азаяды.	

Сутегі галогенидтері үшін келесі негізгі тербелмелі толқын сандары белгілі:

	HF	HCl	HBr	HI
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	4141.3	2988.9	2649.7	2309.5

2.3. HF , HCl , HBr және HI үшін күштің байланысу тұрақтылықтарын анықтаңыз, егер фундаментальды тербеліс толқын сандары n -ден $n + 1$ -ге ауысу энергиясының айырмашылығына сәйкес келетіні белгілі болса. Ескерту: келесі мәндерді қолданыңыз $A_r(H) = 1.0078$, $A_r(F) = 18.998$, $A_r(Cl) = 34.9688$, $A_r(Br) = 80.9163$, $A_r(I) = 126.9045$

--



2.4. Сутегі галогенидтеріндегі байланыстың күштік тұрақтылары мен байланыс энергиясы арасында өзара байланыс бар ма? (1 балл)

