

Республикалық химия олимпиадасы - 2021

Қорытынды кезең I-тур

11 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 конспектiлердi 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.** 3-4 беттерде біз периодтық кесте мен ерігіштік кестесін 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 **33 беттен** тұрады.

**Химия пәнінен республикалық олимпиаданың қорытынды кезеңі 2021 ж
11-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	Изначальный балл	Апелляция	Конечный балл	Макс. Балл	Вес Задачи	Финальный балл
№1. Химия соединений кобальта				37	9	
№2. Ферментативный катализ				10	9	
№3. Синтез альфа-пинена				11	11	
№4. Реакции и спектры				18	10	
№5. Вращения и колебания				18	12	
№6. Кинетика и электрохимия				25	10	
№7. Биосинтез антибиотиков				10	9	
Суммарно					70	

Есеп 1

Пункт	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	Жалпы	Үлесі
Макс.	3	7	4	4	6	5	2	6	37	9

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 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.

Q кристалдық торы барлық октаэдрлік қуыстар M^+ иондарымен, ал тетраэдрліктер сульфат иондарымен толтырылған $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ катиондарының бетке бағытталған кубтық торы ретінде ұсынылуы мүмкін. Сонымен қатар, әрбір элементарлы ұяшықта кобальтпен координациялық байланыспайтын, бірақ сульфат ионымен және кобальт аква-ионымен сутектік байланыс түзетін 24 су молекуласы бар, олар үш өлшемді кристалды «қаңқа» жасайды.

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

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

3. 1, 2 реакциялар теңдеулерін жазыңыз.

4. 90% кобальтты X-ға айналдыру үшін сипатталған әдіс бойынша X алу үшін электролизге қанша уақыт кетеді? Фарадейдің тұрақтысы: $F = 96485$ Кл/моль.

5. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$, M^+ , SO_4^{2-} Q элементарлы ұяшығындағы иондар санын анықтаңыз.

6. **M** металы мен **Q** формуласын анықтаңыз. Жауабын есептеу арқылы дәлелдеңіз.

7. Егер **M⁺** иондарын бөлек қарастыратын болсақ, онда олар **Q** кристалдық құрылымында қандай тор түзеді (ОЦК, ГЦК, ПК, ГПУ)?

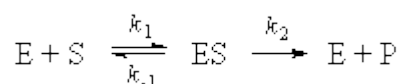
8. **X** және **Q** заттары - ол үшін тұрақсыз тотығу дәрежесінде кобальттың октаэдрлік аква-ионын қамтитын қосылыстардың сирек мысалдары. Суды әлсіз өрісті лиганд ретінде қарастыра отырып, осы аква-ионға арналған ТКП (Комплексті өріс теориясы) диаграммасын толтырыңыз. **Q** қосылысының магниттік моментін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



Есеп 2. Ферментативті катализ

Пункт	2.1	2.2	2.3	2.4	Жалпы	Үлесі
Макс.	2	2	4	2	10	9

Ферменттер тірі организмдердегі көптеген химиялық реакцияларда шешуші рөл атқарады. Ферментативті катализдің қарапайым моделі Е ферментінен және S субстратынан ES комплексінің қайтымды түзілуін және одан әрі Р өнім түзілу үшін осы комплекстің ыдырауын қамтиды.

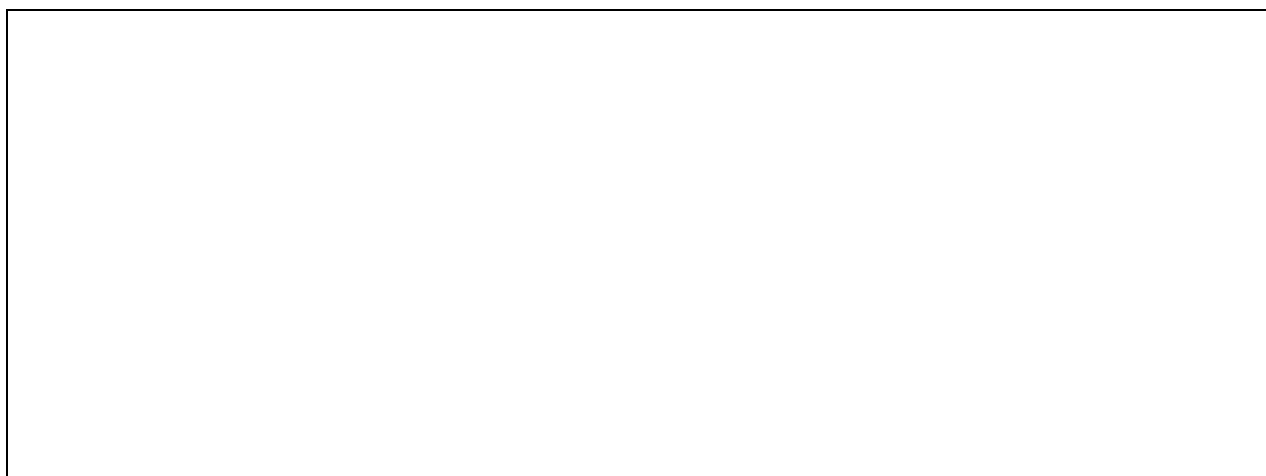


Бұл жүйенің шешімі - Михаэлис-Ментен теңдеуі:

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{[S] + K_m} = \frac{k_2[E]_0[S]}{[S] + K_m}$$

Мұнда, K_m – Михаэлис константасы; $[E]_0$ - ферменттің бастапқы концентрациясы; $[S]$ - субстрат концентрациясы; v_{\max} - $k_2[E]_0$ -ге тең максималды реакция жылдамдығы.

1) Михаэлис-Ментен теңдеуіне реакция реті субстраттың бастапқы концентрациясына байланысты. Төмен $K_m \gg [S]$ үшін, ал жоғары K_m үшін $\ll [S]$ субстрат концентрациясы үшін теңдеу жазыңыз. Әр жағдайда реакцияның ретін анықтаңыз (2 балл).



2) 0,1 μM фермент 0,8 K_m концентрациялы субстраттың өзгеруін катализдейді. Егер k_2 мәні $1,4 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ екені белгілі болса, реакция жылдамдығын $\mu\text{M}/\text{c}$ -пен табыңыз. (2 балл)

3) K_m және V_max маңызды кинетикалық тұрақтыларының мәндерін анықтау үшін Михаэлис-Ментен сызықтық теңдеуі қолданылады, мұндағы $1/v - 1/[S]$ сызықтық функциясы.

[S], моль/л	0.1	0.05	0.025	0.0125	0.00625
$v \cdot 10^3 \text{ M c}^{-1}$	15.44	8.015	4.086	2.062	1.036

Михаэлис-Ментен теңдеуі үшін сызықтық байланысты шығарыңыз. Кестеде келтірілген деректерді пайдаланып, K_m және V_max мәндерін табыңыз (4 балл).

4) Төменде әр түрлі ферменттерге арналған K_m және k_2 мәліметтері келтірілген. Михаэлис-Ментен теңдеуіне сүйене отырып, ферменттердің қайсысы тиімді, қайсысы тиімді емес екенін анықтаңыз (2 балл).

Фермент	k_2 (с ⁻¹)	K_m (моль/л)
Ацетилхолинэстераза	$1.4 \cdot 10^4$	$9.0 \cdot 10^{-5}$
Фумараза	$8.0 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^{-6}$
β -Лактамаза	$2.0 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Каталаза	$4.0 \cdot 10^7$	1.1
Пепсин	$5.0 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$

Есеп 3. Альфа-пинен синтезі

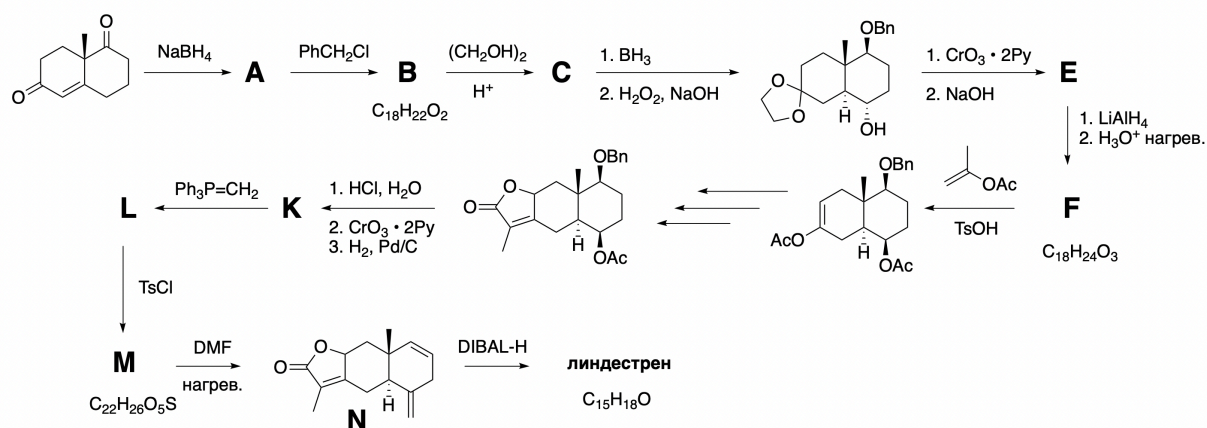
Пункт	3.1	3.2	3.3	Жалпы	Үлесі
Макс.	1	1	9	11	11

Линдестрен - мирраның негізгі компоненттерінің бірі болып табылатын органикалық қосылыс, ол Коммифор тектес (Бурзеровые патшалығы) африкандық және арабтық ағаштардан алынатын шайыр

Мирра жағымды иіс пен дәмді дәмге ие. Ежелгі уақытта ол хош иісті темекі шөгетін зат ретінде бағаланды. Ол ангинаға, цингаға, тісті шаюға, сондай-ақ ингаляцияға қолданылған.

Қазіргі уақытта ол медицинада ас қорытуды жақсарту құралы ретінде және парфюмерия саласында қолданылады. Т.А.Мельниченко құрастырған орта арнаулы оқу орындарына арналған

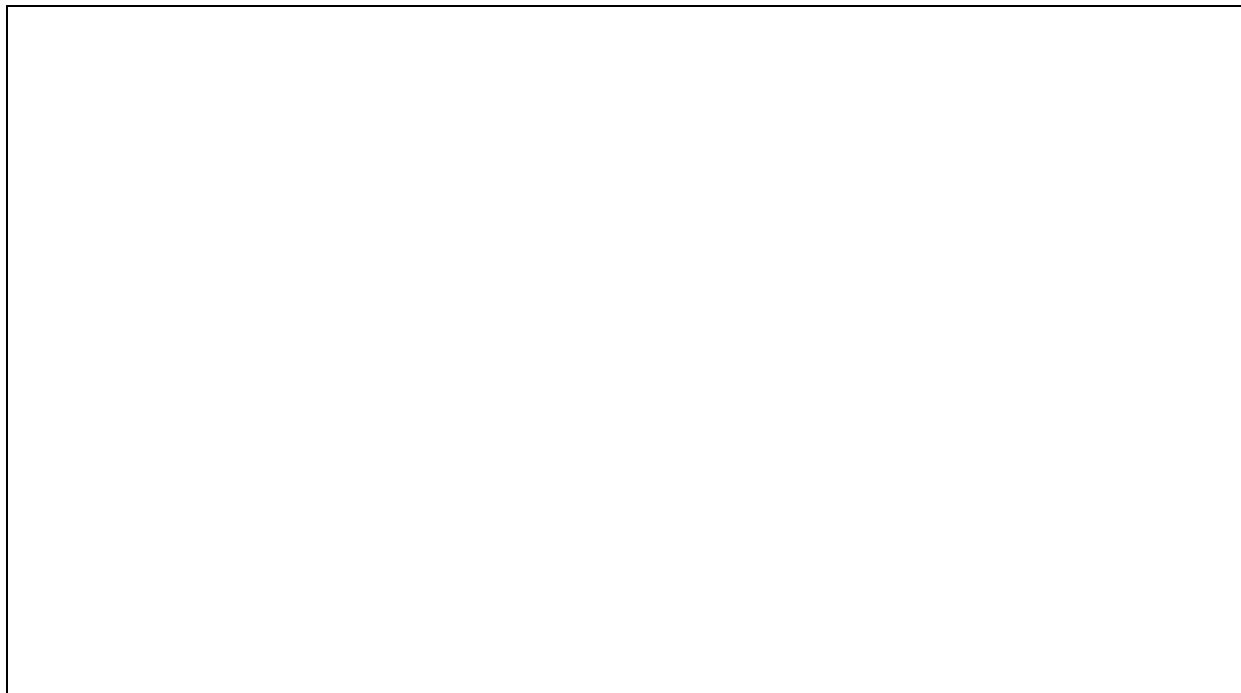
оқулықта оның хош иісі «оптимизмге тәрбиелейді және эмоционалдық стрессті жеңілдетеді» деген тұжырым келтірілген.



1. N молекулалық формуласын жазыңыз (1 балл)

2. N қосылысының қанша стереоизомері бар? (1 балл)

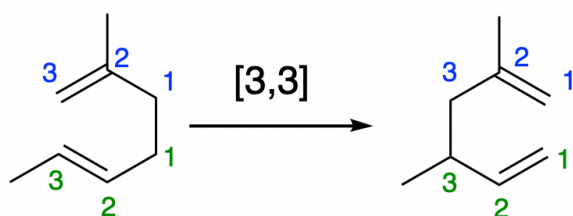
3. Линдестрен синтезінің сызбасын шешіп, A-M және линдестрен құрылымын сызыңыз. Сіз әр құрылым үшін 1 балл аласыз (жалпы 9 балл беріледі).



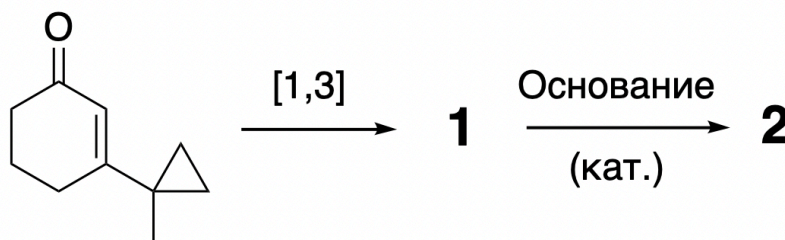
Есеп 4. Реакциялар және спектрлер

Пункт	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Жалпы	Үлесі
Макс.	3	4	1	2	4	4	18	10

[3,3]-сигматропты қайта топтасу - бұл σ және π байланыстарының орны өзгеретін перициклдік реакция. 3 және 3 сандары үзілген σ байланыс пен түзілген σ байланыс арасындағы атомдар санын білдіреді. [3,3]-сигматропты қайта топтасудың классикалық мысалына Коуп қайта топтасуын жатқызуға болады:

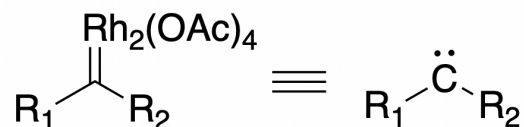


Алайда, сигматропты қайта топтасу молекулалардың әр түрінде болуы мүмкін. Мысалы, 1 қосылысының түзілуі [1,3]-сигматропты қайта топтасу механизміне сәйкес жүреді:

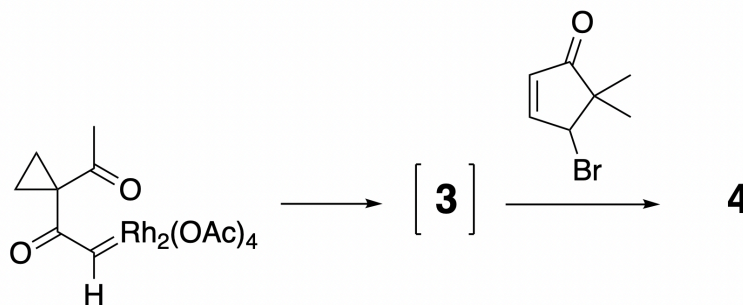


1. **1** және **2** қосылыстарының құрылымын салыңыз. Атомдардың нөмірленуін нақты көрсетіңіз, соның арқасында бұл [1,3]-сигматропты қайта топтасу болып табылады. Мыналар белгілі: ИҚ-спектріндегі карбонил тобының толқын сандары алдымен ұлғаяды (**1** қосылыс түзілгенде), содан кейін бастапқы мәнге дейін төмендейді (**2** қосылыс түзілгенде). Сондай-ақ, негізгі қосылыс, **1**-қосылыс және **2**-қосылыс, бірдей молекулалық формулаға ие. (3 балл)

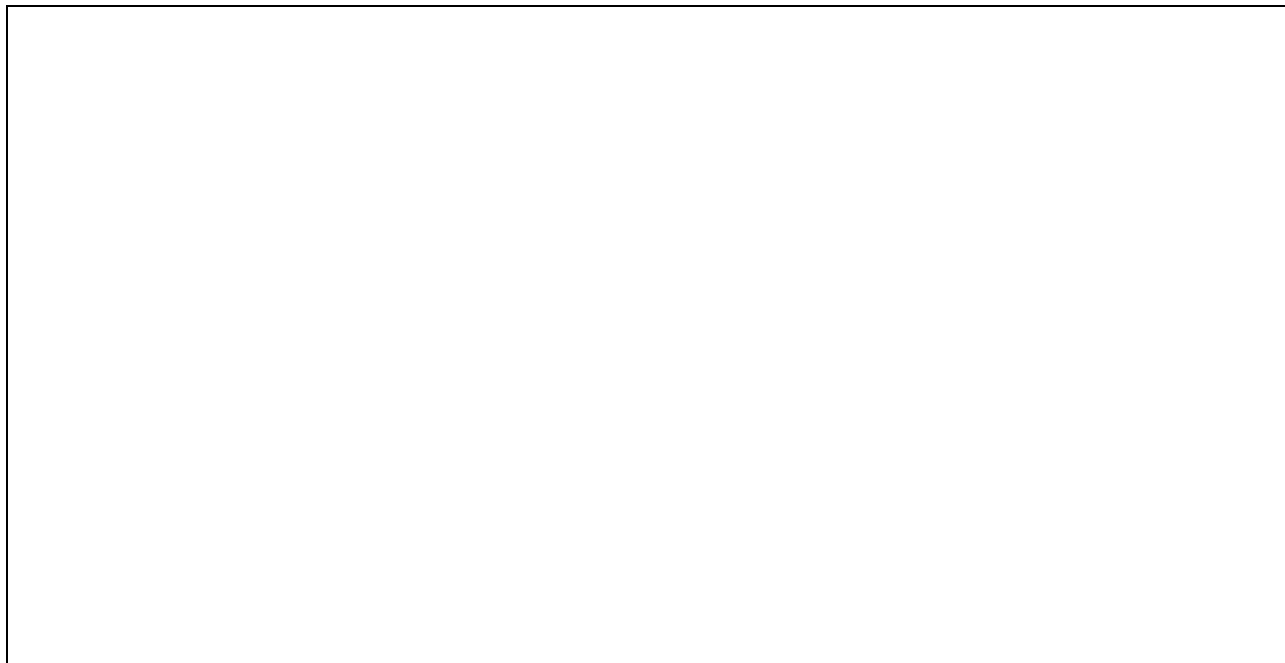
Карбендер - көміртек атомының сыртында 6 электрон болатын көміртектің қосылыстары. Соған байланысты карбендер өте реактивті қосылыстар болып табылады. Карбендерді тұрақтандырудың бір жолы - бұл родий сияқты ауыспалы металл қосылысы арқылы карбендерді «бүркеп қою»:



Карбендерді қолданудың бір жолы - антибактериалды және ісікке қарсы қасиеттері бар цитотоксикалық сесквигтерпен Иллидин М синтезі болып табылады:



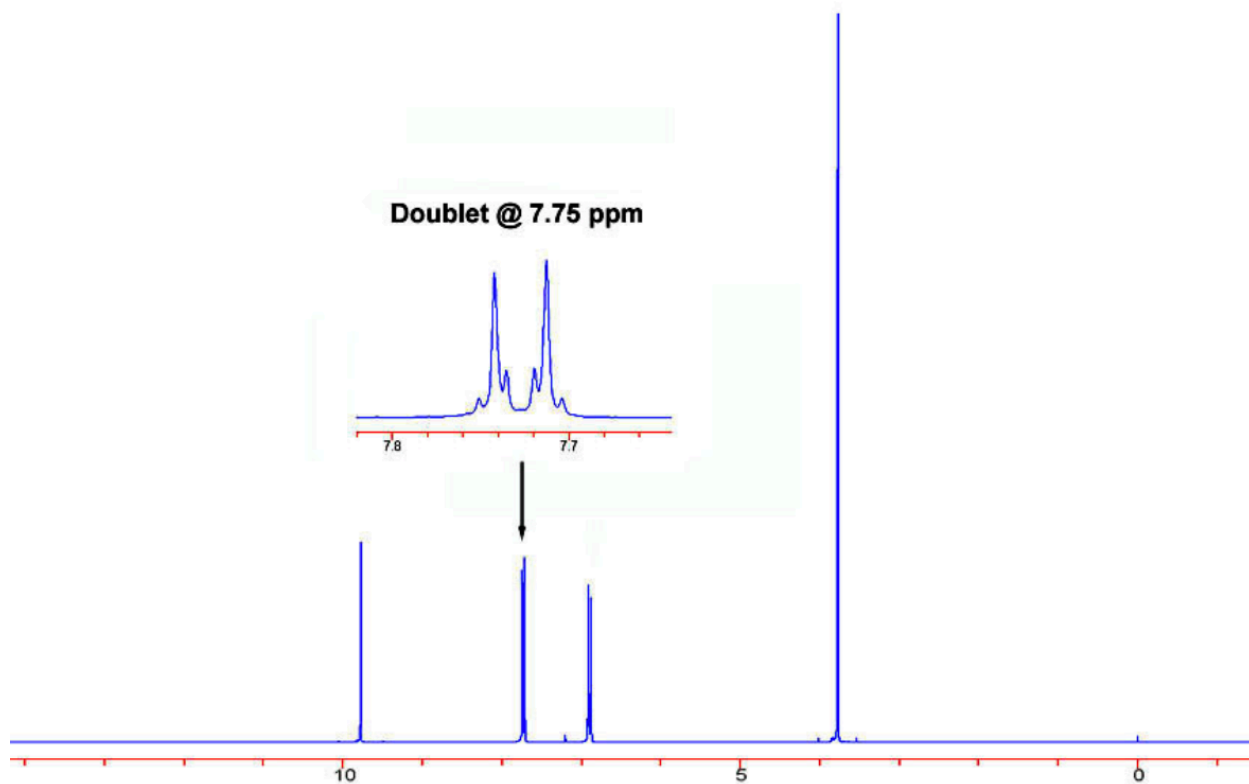
2. **3** және **4** қосылыстарының құрылымын жазыңыз, егер **3** қосылысының илид (яғни, көршілес атомдарда теріс және оң зарядтар болса) екендігі белгілі болса (4 балл)



Болжамды теориялық құрылымдардың эксперименталды растамасын алу үшін химиктер ЯМР-мен қоса әр түрлі спектроскопиялық әдістерді қолданады.

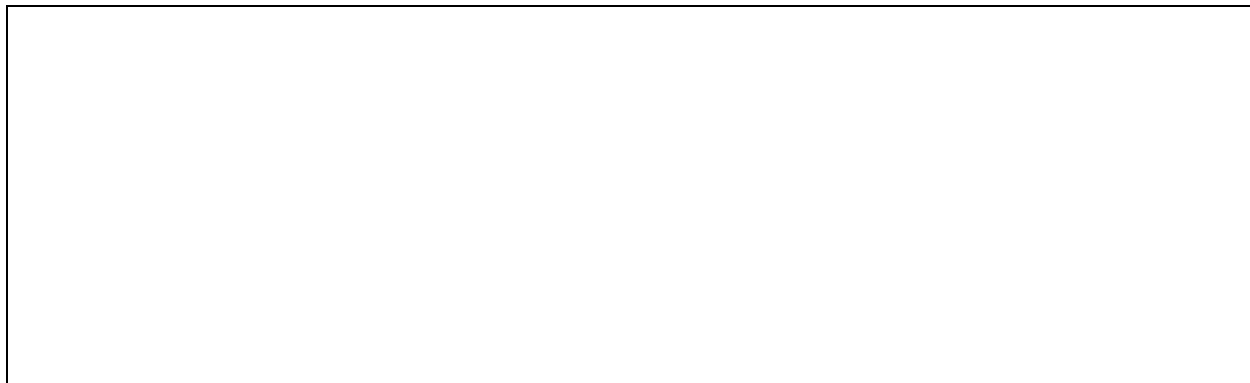
Төменде дейтерохлороформда түсірілген $C_8H_8O_2$ молекулалық формуласымен X қосылысының 1H ЯМР спектрі келтірілген. Келесі интегралды шыңның интенсивтіліктері белгілі:

Химиялық ығысу (м.д.)	Интегралды интенсивтілік	Мультиплеттілік
9.78	1.00	Синглет
7.75	2.02	Дуплет
6.90	2.01	Дуплет
3.77	3.17	Синглет



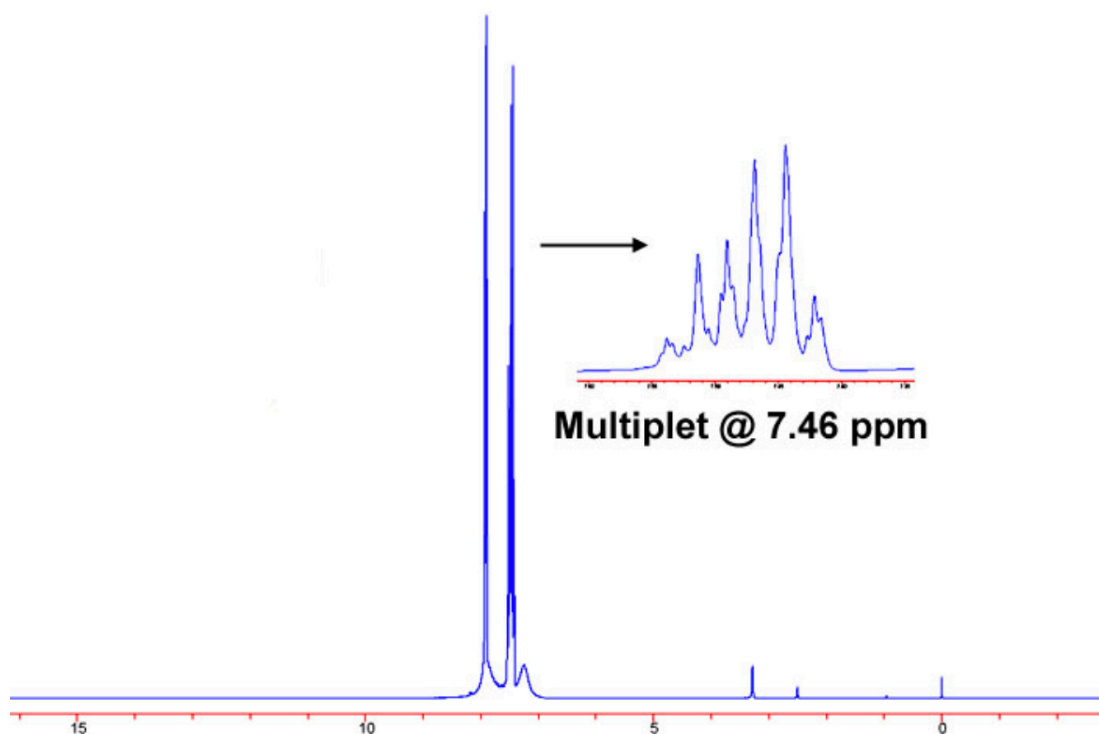
3. Дейтерохлороформның молекулалық құрылымын жазыңыз (1 балл)

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

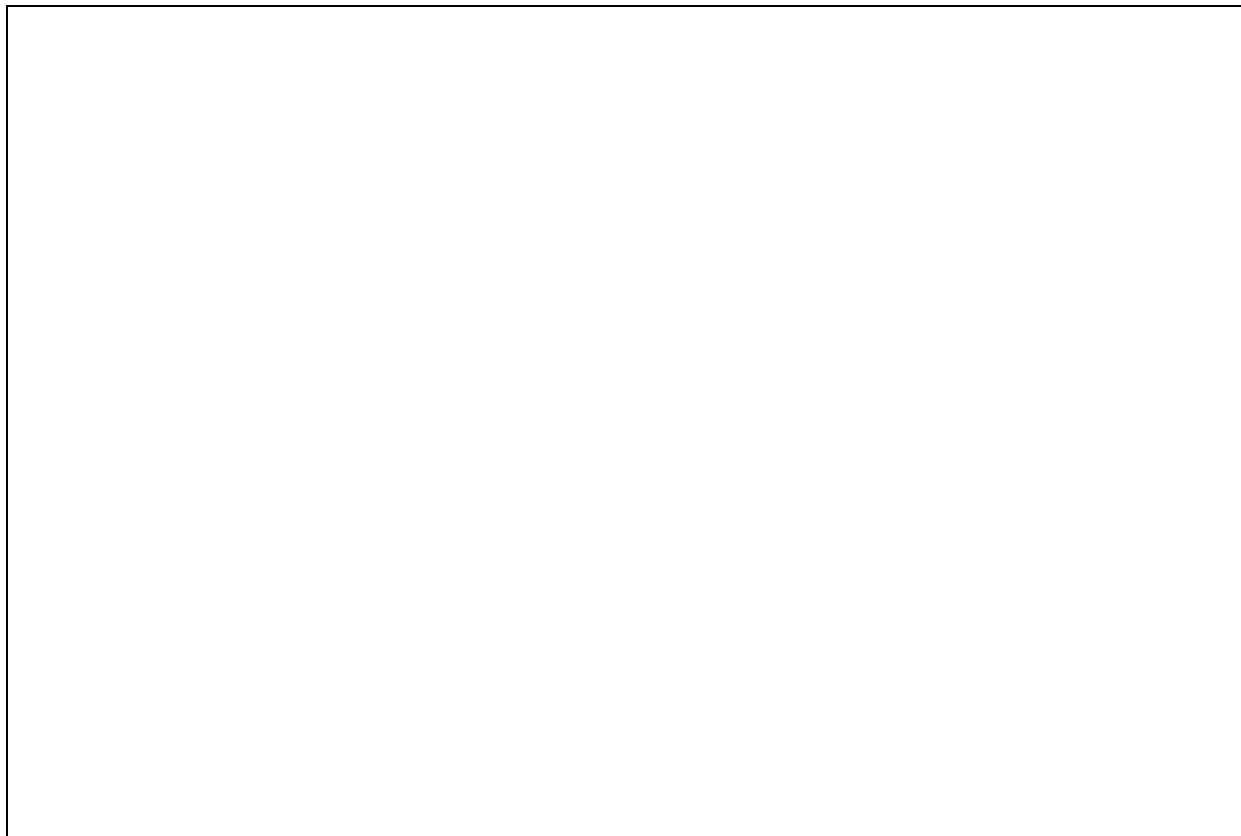


Ү қосылысының молекулалық формуласы C_7H_7NO . Төменде ДМСО- d_6 -дағы осы қосылыстың 1H ЯМР спектрі көрсетілген. Ескерту: кейбір сутегі атомдары толығымен немесе жартылай дейтериленген мүмкін.

Химиялық ығысу (м.д.)	Интегралды интенсивтілік	Мультиплеттілік
7.92	2.00	Душет
7.46	3.16	Мультиплет
7.24	0.51	Кеңейтілген синглет

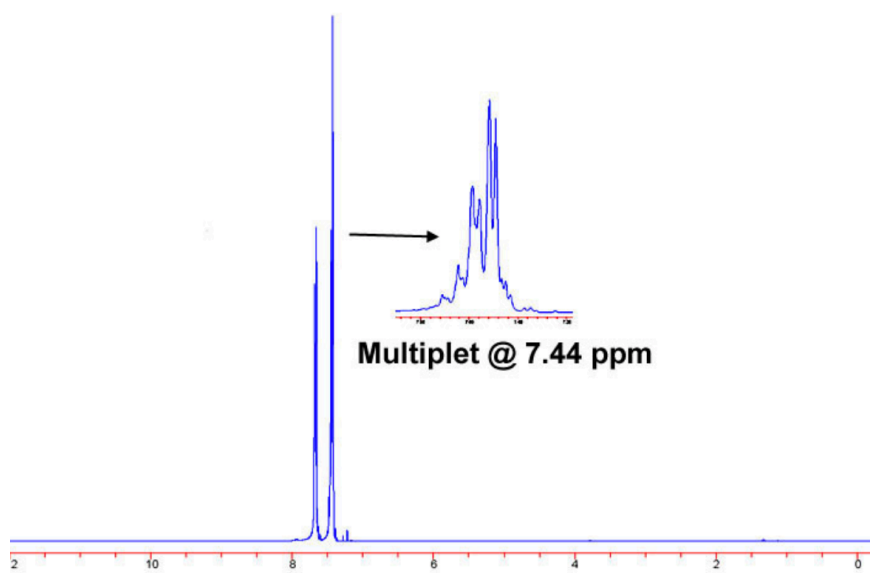


5. Ү қосылысының құрылымын салыңыз және осы қосылыстың шыңдарын сутек атомдарымен сәйкестендіріңіз (4 балл)

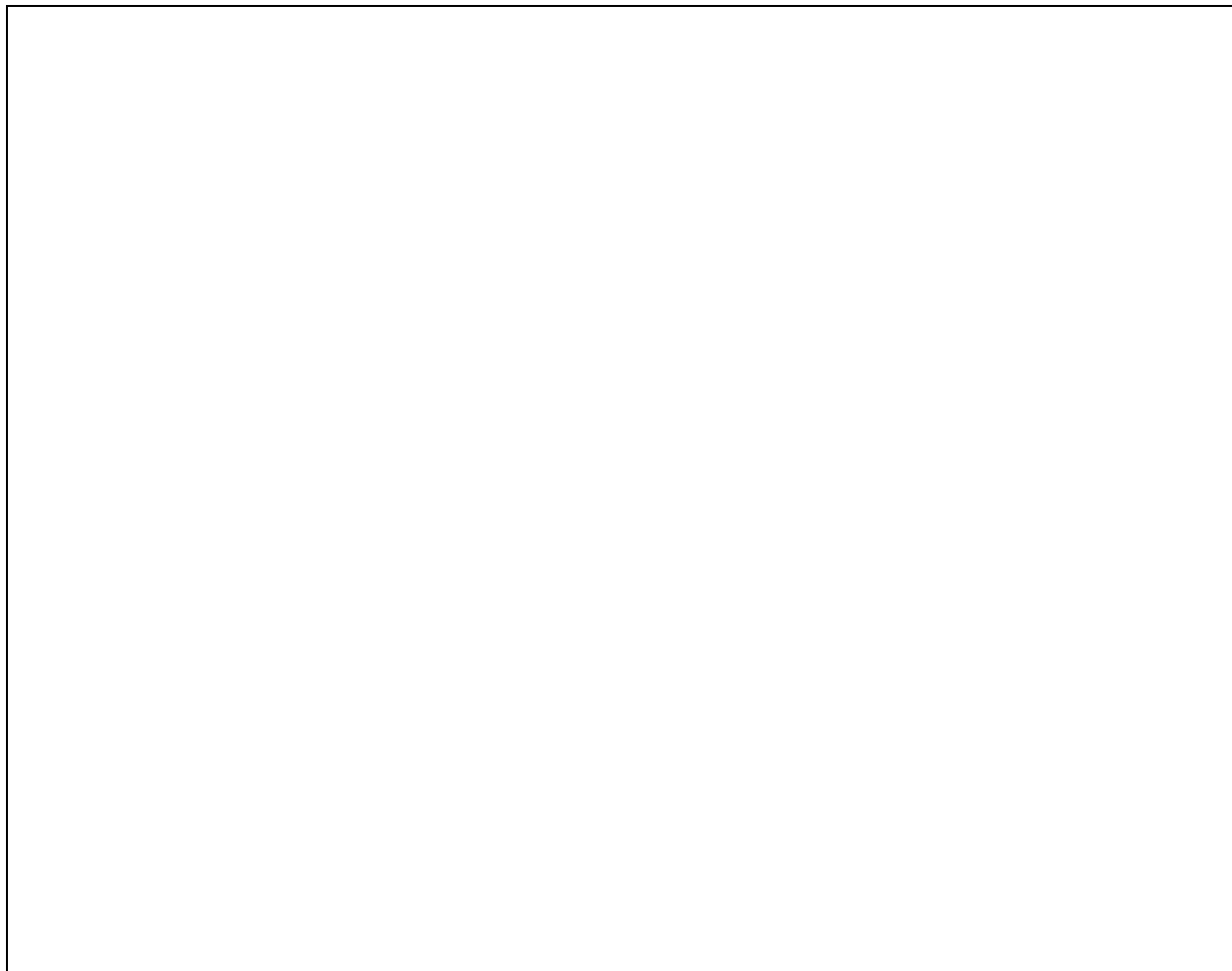


Z қосылысының молекулалық формуласы $C_{14}H_{10}$. Төменде дейтерохлороформдағы осы қосылыстың 1H ЯМР спектрі келтірілген.

Химиялық ығысу (м.д.)	Интегралды интенсивтілік	Мультиплеттілік
7.67	2.02	Мультиплет
7.44	2.82	Мультиплет



6. **Z** қосылысының құрылымын салыңыз және осы қосылыстың шыңдарын сутек атомдарымен сәйкестендіріңіз (4 балл)



Есеп 5. Айналулар және тербелістер

Пункт	5.1.1	5.1.2	5.1.3	5.1.4	5.1.5	5.1.6	5.2.1	5.2.2	5.2.3	5.2.4	Жалпы	Үлесі
Макс.	1	1	3	4	2	2	1	1	2	1	18	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.	

n деңгейі өзгешеленген кезде энергиясы E_J деңгейінде молекуланы табу ықтималдығы:

$$P_J \propto n \cdot e^{-\frac{E_J}{kT}}$$

1.2. Сызықтық молекулалар үшін E_J айналу деңгейінің әрқайсысы туындыға ие $(2J + 1)$. $P(J)$ ықтималдығы максималды болатын J мәнін табыңыз. (3 балл)

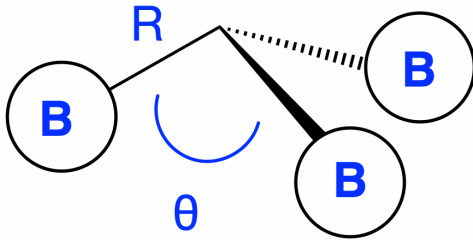
--

AB_3 типті молекулалар үшін екі инерция моменті бар: параллель және негізгі молекулалық оске перпендикуляр:

$$I_{\parallel} = 2m_B(1 - \cos(\theta))R^2$$

$$I_{\perp} = m_B(1 - \cos(\theta))R^2 + \frac{m_B m_A}{3m_B + m_A} (1 + 2 \cos(\theta))R^2$$

Мұнда, R – $A - B$ байланыс ұзындығы, θ – BAB бұрышы (төмендігі суретті қараңыз)



Бұл жағдайда екі жаңа константалар пайда болады:

$$A = \frac{\hbar}{4\pi I_{\parallel}} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi I_{\perp}}$$

Сіз жұлдызаралық газ бұлттарының микротолқынды спектрінде жазықтықтық SO_3 молекулаларының болуын (немесе болмауын) анықтауға тырысып жатырмын деп елестетіп көріңіз.

1.3. $^{32}S^{16}O_3$ үшін A мен B -ның айналым тұрақтыларын анықтаңыз. $S - O$ байланыс ұзындығы - 143 пм. (4 балл)

1.4. Сіз микротолқынды спектрді зерттей отырып, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3$ мен $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_3$ молекулаларының салыстырмалы молекула санын анықтай аласыз ба? (2 балл)

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

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

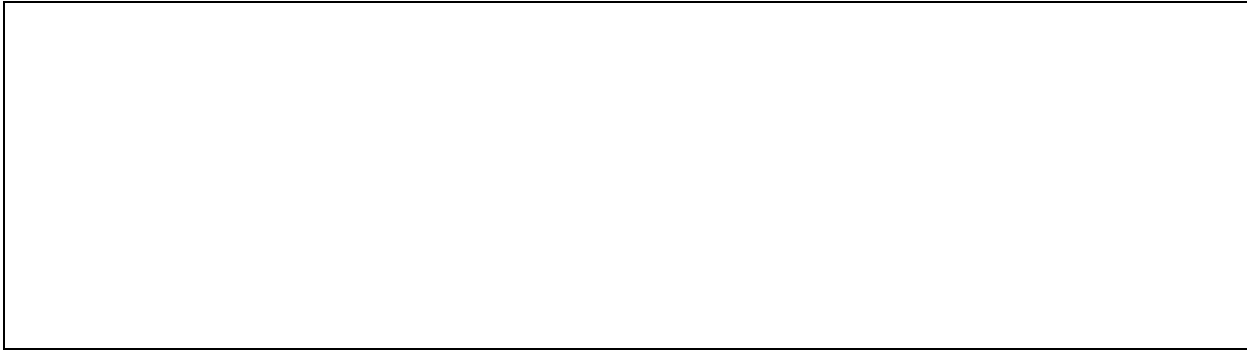
Мұнда, λ – ығысуға дейінгі толқын ұзындығы, λ' – ығысудан кейінгі толқын ұзындығы, s – жарық көзінің бақылаушыдан алыстау жылдамдығы, c – жарық жылдамдығы.

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.

1.5. 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. (2 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 (ИК) 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 құсбелгі 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
$\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	4141.3	2988.9	2649.7	2309.5

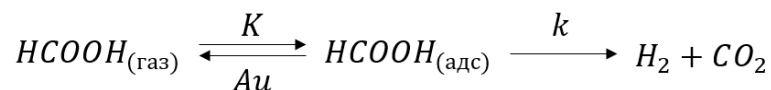
2.3. HF , HCl , HBr және HI үшін күштің байланысу тұрақтылықтарын анықтаңыз, егер фундаментальды тербеліс толқын сандары n -ден $n + 1$ -ге ауысу энергиясының айырмашылығына сәйкес келетіні белгілі болса (2 балл). *Ескерту:* келесі мәндерді қолданыңыз $A_r(H) = 1.0078$, $A_r(F) = 18.998$, $A_r(Cl) = 34.9688$, $A_r(Br) = 80.9163$, $A_r(I) = 126.9045$

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

Есеп 6. Кинетика және электрохимия

Пункт	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Жалпы	Үлесі
Макс.	3	2	2	3.5	0.5	3.5	4	1	2.5	3	25	10

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 form 22°C температурада тек құмырсқа қышқылының буымен толтырылды, реактордағы жалпы қысымның уақытқа қатысты мәліметтері төмендегі кестеде келтірілген.

$t, \text{ мин}$	0	5	15	30	60
$P_{\text{жалпы}}, \text{ Па}$	80	88.8	104.1	119.7	141.9

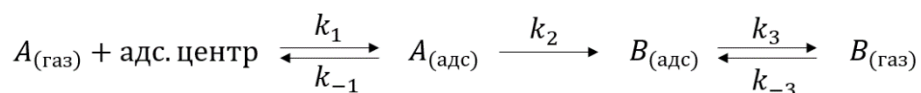
1. Құмырсқа қышқылы бойынша x реттілікті, бақыланатын жылдамдықтың тұрақтысының шамасын берілген өлшемде табыңыз.

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

$t, \text{мин}$	0	10	20	40
$P_{\text{жалпы}}, \text{Па}$	80	121.8	141.8	155.9

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, 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, с	320	700	1400	2100	3500	5100
$p_{O_2} \cdot 10^{-3}$, Па	1.27	2.55	3.82	5.09	6.35	7.62
$p_{NO_2} \cdot 10^{-4}$, Па	1.16	1.02	0.88	0.73	0.59	0.46
$1/r$, с/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

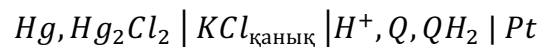
(1 балл)

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 7

Пункт	7.1	7.2	7.3	Жалпы	Үлесі
Макс.	4	2	4	10	9

Антибиотиктердің **Z** тобының биосинтезі үш альфа-аминқышқылдарының **A**, **B** және **C**-ті рибосомалық емес пептид синтаза арқылы АТФ көмегімен **D** пептидіне конденсациялаудан басталады. Альфа-аминқышқылдары **B** және **C** канондық, яғни олардың **A**-дан айырмашылығы - нәруыздардың құрамына кіреді. Оттегінің массалық үлестері **A**-да **39,71%**, **B**-да **26,41%** және **C**-да **27,32%** құрайды. **A** және **C** төрт химиялық элементтен, ал **B** – бес химиялық элементтен құралған. Осы үш аминқышқылдары (*S*) - конфигурациядағы бір стереоцентрге ие. **C** құрамында үшінші реттік (үш көміртек атомымен байланысқан) көміртек бар және құрамында екінші реттік (екі көміртек атомымен байланысқан) бүйір тізбекті көміртектер жоқ. **A** мен **B** құрамында екіншілік көміртек бар, бірақ үшінші реттік бүйірлі тізбекті көміртектер жоқ. **A** және **B** - үш, ал **C** екі иондалатын топқа ие. **A** ақуыздар құрамына кірмесе де, бұл басқа екі канондық аминқышқылдарының басқа метилен тобымен гомологтың бір түрі, олардың құрамында **A** тәрізді, оттегі атомдары әдеттегіден көп.

1. Аминқышқылында минималды қанша оттегі атомы болуы мүмкін? Осы ақпаратты пайдаланып, аминқышқылдарының молекулалық массасын есептеңіз, егер олар құрамында минималды, минималды +1, минималды +2 оттегі атомдары болса. Осының негізінде стереохимияны қолдана отырып **A**, **B** және **C** құрылымдарын анықтаңыз. Молекулалық массасы төмен құрылымдарға, егер олар шартқа сәйкес келсе, оларға артықшылық беріңіз. (4 балл)

A

B

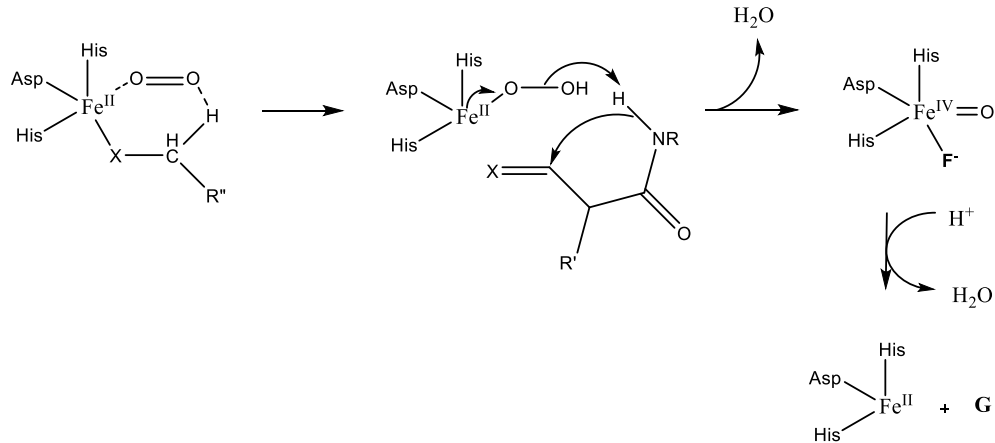
C

D пептиді - бұл өз тобының ерекше мүшесі. Жалпы пептидтердің N-терминал амин тобы конъюгат қышқылының рKa-сы ~8-ге тең болса, **D**-ның N-терминал амин тобы рKa-сы ~ 9,7-ға тең. Бос аминқышқылдарының құрамындағы альфа-амин топтарының рKa мәні шамамен 9,5 болатындығы назар аудартады. Бос аминқышқылдары мен пептидтердің қасиеттерінің арасындағы бұл айырмашылық пептидтердегі амин тобына іргелес карбоксил тобының амидке айналуымен, физикалық-химиялық қасиеттерін едәуір өзгертумен байланысты. Тағы бір ерекшелігі, **D**-нің толық гидролизі кезінде бос **A**, **B** және **E** аминқышқылдары түзіледі, яғни фермент **C** аминқышқылын **E**-ге айналдырады, Сонымен бірге **C** мен **E** бірдей химиялық қасиеттерге, бірдей құрамға, бірдей молекулалық массаға ие және ондағы атомдар өзара бірдей байланысқан.

2. Сонымен **C** және **E** _____ (1 сөз) жұптарына мысал болып табылады. Егер **A**-ның карбоксил тобы **B**-ның амин тобымен амид түзсе, ал **B**-ның карбоксил тобы **E**-нің амин тобымен амид түзсе (**E**-нің карбоксил тобы бос қалады), стереохимияны ескере отырып **D**-ның құрылымын салыңыз. (2 балл)

D

D түзілгеннен кейін тағы бір фермент «іске кіріседі». Бұл ақуыздың мүмкіндіктері кез-келген органик-химикті бей-жай қалдырмайды. **D**-дан **Z** топтасының бициклді ядросын түзу сызбасы төменде көрсетілген. Ақуыздың белсенді орталығындағы реакциялар тізбегі оттегі молекуласы мен пептидтің **D** аминқышқылының қалдықтары **B** химиялық заттардың **X** бесінші химиялық элементі арқылы темірмен координирленуінен басталады. Осыдан **D** **X** арқылы бір протонды жоғалтып, анионға айналады. R, R', R'' қалған молекулаларды білдіреді.



Оттегінің молекуласын **D** пептидмен тотықсыздандырудан кейін пайда болған гидропероксид анионы 4 валентті темір мен гидроксидтің оксо лигандына ыдырайды, ол **B** және **E** қалдықтары арасындағы амидті депротондайды, нәтижесінде **F** анионын циклдануға әкеледі. Теріс заряд қайтадан **X** элементін тасымалдайды. 4-валентті темір оксо лиганд арқылы протонды жұлып және радикалдың түзілуімен **E** қалдықтарының бүйірлік тізбегімен әрекеттеседі, бұл түзілгендердің ішіндегі ең тұрақтысы (радикалды тұрақтылық диапазоны катиондар диапазонына сәйкес келеді). Содан кейін **X** элементі радикалмен байланыс түзіп, екінші циклды аяқтайды және екінші электронды береді, бұл **G**-дің түзілуіне әкеледі.

3. Егер **F**-те пайда болған стерецентр (*R*)-конфигурацияда болса, стереохимияны ескере отырып, **F** (яғни анион емес, бейтарап молекула) пен **G**-дің құрылымдарын салыңыз. (4 балл)

F	
G	