



Республикалық химия олимпиадасы

Қорытынды кезең (2021-2022).

11-сыныпқа арналған ресми тапсырмалар жинағы

Олимпиада ережелері:

Сізге химия пәнінен 2022 жылғы республикалық олимпиаданың есептер жинағы берілді. Төмендегі нұсқаулар мен ережелердің барлығын **мұқият** оқып шығыңыз. Олимпиада тапсырмаларын орындау үшін сізде **5 астрономиялық сағат (300 минут)** беріледі. Сіздің жалпы нәтижеңіз - тапсырмалардың ұпай санын ескере отырып, әрбір тапсырма бойынша ұпайлар сомасы болып табылады.

Сіз шимайпарақта есептерді шеше аласыз, бірақ барлық шешімдерді жауап парақтарына көшіруді ұмытпаңыз. **Арнайы белгіленген жолақтардың ішіне жазған шешімдер ғана тексеріледі.** Шимайпарақтар тексерілмейді. Шешімдерді жауап парақтарына көшіру үшін сізге **қосымша уақыт берілмейтінін** ескеріңіз.

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

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

Сізге ішкі жадты немесе интернеттен жүктеп алынған мәтіндік, графикалық және аудио пішімінде ақпаратты сақтауға қабілетті кез келген байланыс құрылғыларын, смартфондарды, смарт сағаттарды немесе кез келген басқа гаджеттерді пайдалануға **тыйым салынады.**

Осы тапсырмалар жинағына кірмейтін кез келген материалдарды, соның ішінде периодтық кесте мен ерігіштік кестесін **пайдалануға рұқсат етілмейді.** 3-бетте периодтық жүйенің нұсқасы беріледі.

Кезең соңына дейін олимпиаданың басқа қатысушыларымен сөйлесуге **рұқсат етілмейді.** Ешбір материалдарды, соның ішінде кеңсе керек-жарақтарын өзара алмаспаңыз. Кез келген ақпаратты жеткізу үшін ымдау тілін қолданбаңыз.

Осы ережелердің кез келгенін бұзғаныңыз үшін сіздің жұмысыңыз **автоматты түрде 0 ұпаймен** бағаланады және бақылаушылар сізді аудиториядан шығаруға құқылы.

Жауап парақтарыңызға шешімдерді **анық** әрі **түсінікті** етіп жазыңыз. Қорытынды жауаптарды қарындашпен дөңгелектеу ұсынылады. **Өлшем бірліктерін көрсетуді ұмытпаңыз (өлшем бірліктері жазылмаған жауап есептелмейді).** Арифметикалық амалдарда сандық мәліметтерді қолдану ережелерін сақтаңыз. Басқаша айтқанда, маңызды сандар бар екені есіңізде болсын.

Сәйкес есептерді бермей шешімнің соңғы нәтижесін ғана көрсетсеңіз, онда жауап дұрыс болса да **0** ұпай аласыз.

Бұл олимпиаданың шешімдері www.gazcho.kz сайтында жарияланады.

Химия пәнінен олимпиадаға дайындық бойынша ұсыныстар www.kazolymp.kz сайтында берілген.

Республикалық химия олимпиадасының қорытынды кезеңі - 2022.
Теориялық кезең тапсырмаларының жинағы. 11-сынып

1																	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-тапсырма. Химиялық блиц.

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Жалпы	Үлесі (%)
2	3	3	4	4	2	3	21	5

Сізге аздап зияткерлік жаттығу жасап, келесі тапсырмаларды шешуді ұсынамыз.

1. Құрамында оттегінің массалық үлесі 56,36% болатын оксидтің формуласын табыңыз.
2. а) Калий нитраты, б) мырыш нитраты, в) күміс нитратының ыдырау реакцияларының теңдеулерін жазыңыз.
3. Калий перманганатының калий нитритімен қоспасының а) күкірт қышқылында, б) суда, в) калий гидроксидіндегі жүретін реакцияларын жазыңыз.
4. 7,57 г темір (II) оксиді және мыс оксиді қоспасын толық тотықсыздандыру үшін 2,24 л сутегі (қ.ж.) қажет. Бастапқы қоспадағы оксидтердің массалық үлесін анықтаңыз.
5. Химик көбірек олеум керектігін түсінді. Массалық үлесі 1,804%-дық олеум алу үшін 50 г 98%-дық (масса бойынша) күкірт қышқылына массалық үлесі 20%-дық олеумнен қанша қосу керек?
6. Мыс атомының толық электрондық конфигурациясын жазыңыз.
7. Төмендегі заттардағы әрбір атомының тотығу дәрежелерін анықтаңыз: а) $K_4[Fe(CN)_6]$ б) $Na_2Cr_2O_7$ в) I_2

2-тапсырма. Күш неде?

2.1	2.2	2.3	2.4	Жалпы	Үлесі (%)
6	8	4	5	23	9

Кейбір химиялық элементтер бірегей қасиеттерге ие - олардың қосылыстарының әртүрлілігі мен әдемілігіне таң қалуға болады. Бірақ, өкінішке орай, қиындықтар да кездеседі. Мүлдем түсініксіз себептермен кейбір химиктер коронавирустық инфекциямен ауырып, **тек шындықты** (бұларды **рыцарьлар** деп атаймыз) немесе **тек өтірікті** (бұларды **өтірікшілер** деп атаймыз) айта бастайды.

Бірде коронавирустан емделген төрт химик жиналды. Бұлар Антон (А), Богдан (Б), Малена (М), Дильназ (Д) және Тания (Т). Олардың арасында «екі рыцарь» бар. Олар X элементінің қосылыстарын талқылады. Химиктер X-тен түзілетін қосылыстардың тотығу-тотықсыздану қасиеті туралы айтса, X өзінің тотығу дәрежесін өзгертетін процестер туралы айтады.

А.: 2 қосылысы (массасы бойынша құрамында 32,84% X бар) X затының бір элементтен құралған сарғыш-жасыл түсті 1 газбен реакциясы нәтижесінде пайда болады.

Д.: Иә, бір элементтен құралған газ 1 сарғыш-жасыл түсті. Бірақ ол X-пен реакцияласып 2 қосылысын түзеді (оның құрамында 34,90% X бар).

М.: Химиктер, сендер осылай ойлайсыңдар ма? Бөлме жағдайында **1** заты - қою қызыл түсті сұйық (буланғанда қоңыр газға айналады), бірақ ол бір элементтен тұрады және **X**-пен реакцияласып, **2** затын түзеді (құрамында 18,90% **X** бар).

Б.: Мырзалар! **2** автопротолизге ұшырайды. Бұл керемет емес пе?

М.: Қою қызыл сұйықтық **1** натрий хлоридімен реакцияға түсіп, сарғыш жасыл түсті газ түзеді. Химияның сиқыры осы емес пе!

А: **X** қызғылт сары **3** оксидін құрайды, ондағы **X**-тің массалық үлесі дәл 52,00% құрайды!

Д: Ақымақтық! **3** жоғары оксидтегі **X**-тің массалық үлесі 56,01%-ға тең.

Т.: Ең болмағанда барлығымыз қышқылдарда еріген кезде **3** жоғары оксиді қызғылт сары түсті ерітінді, ал сілтілерде еріткенде сары түсті ерітінді пайда болатынына келісейік.

Б.: Қайдағы! Қышқылдардағы **3** заты ерітінділері ашық сары түсті, ал сілтілерде мүлдем түссіз!

Д.: Егер **3** затын натрий гидроксидінде ерітсек, **4** тұзы алынады (оның құрамында 27,70% **X** және 37,50% натрий бар), бұл тұз күшті тотықтырғыштық қасиет көрсетпейді. Қызық, иә?!

А.: Олай емес қой! **4** - ол күшті әрі кеңінен қолданылатын тотықтырғыш.

Т.: Бізді шатастырмаңдаршы! **3**-ті натрий гидроксидінде еріткенде түзілетін **4** қосылысы белгілі тотықсыздандырғыш!

Д.: **3** қосылысы ең маңызды өнеркәсіптік процестің бірін катализдейтінін білесіңдер бе?

М.: Әрине білеміз, **3** қосылысы Бор-Габер процесін катализдейді.

А.: **X** элементі 0-дік тотығу дәрежесінде гомолептикалық октаэдрлі парамагниттік комплексті **5** (құрамында 23,63% **X** бар) құрайды, оның құрамына сутек бойынша тығыздығы 14-ке тең улы газ **6** кіреді.

Б.: Иә, **6** газының сутек бойынша тығыздығы 14-ке тең, бірақ ол улы емес. Ол – ауаның негізгі құрам бөлігі!

Д.: Іс жүзінде **5** гомолептикалық (XL_6) октаэдрлік комплексіндегі **X**-тің массалық үлесі 23,25%-ді құрайды.

1. Осы топта кімнің өтірік айтқанын, кімнің рыцарь екенін анықтаңыз. Өз дәлелдеріңізді келтіріп, есептеулеріңізді көрсетіңіз. *Нұсқау:* адам шындықты (немесе өтірікті) айтады деп болжауға тырысыңыз - мұндай болжам қайшылықтарға әкеледі ме? *Нұсқау:* алдымен өтірікшілерді анықтаңыз.
2. **X** элементін және **1-5** қосылыстарын анықтаңыз.
3. Осы топтағы рыцарьлар айтқан реакция теңдеулерін жазыңыз.

Топқа Санжар қосылып, **3** қосылыстың 1 моліндегі атомдар саны тақ санды құрайды және **3** концентрлі азот қышқылымен қышқыл-негізді әрекеттесіп, **7** нитратын (құрамында 35,14% **X** бар) түзеді деп айтты. Бірақ **3** концентрлі күкірт қышқылымен тотығу-тотықсыздану реакциясына түсіп, әдемі көк түсті **8** тұзының ерітіндісін (құрамында 31,25% **X** бар) түзеді.

4. Санжардың өтірікші не рыцарь екенін анықтаңыз. Егер өтірікші болса – негізденіз, рыцарь болса – **7-8** заттар формулаларын жазыңыз.

3-тапсырма. Кристаллохимия

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Жалпы	Үлесі (%)
									8

A металы **B** бейметалымен әрекеттескенде **B** немесе **Г** заттарын алуға болады, бұл заттар жартылай өткізгіштер және микротолқынды сәулеленуді сіңіретін заттар ретінде қолданылады.

Сондай-ақ, синтезді гидротермиялық реакторда 100°C-ден жоғары температурада жүргізуге болады. Ол үшін **D** затының сулы ерітіндісін **B**-ны NaOH ерітіндісінде еріту арқылы алынған ерітіндімен араластырады (**1-реакция**), содан кейін қоспаға гидразинді (N₂H₄) қосып, жабық ыдыста қыздырады. Бұл қоспада 100-120°C температурада таза **Г** түзіледі (**2-реакция**), ал 180°C температурада 6 сағат қайнағаннан кейін таза **B** (**3-реакция**) түзіледі. **2- және 3-реакциялар** күрделі жүреді: онда гидразин тотықсыздандырғыш рөлін атқарады, **1-реакция** өнімдерінің бірі тотықтырғыш рөлін атқарады, ал **D** заты **A** металын алатын көз болып табылады. **D** затының массалық құрамы мынадай:

w(A)	w(C)	w(O)	w(H)
26.28%	22.98%	45.92	4.82%

Төмендегі 1 және 2.а суреттерінде сәйкесінше **B** және **Г** кристалдық торларының элементар ұяшықтары көрсетілген. 2.б-суретте **Г** ұяшығының алдыңғы және бүйірлік көріністерімен сәйкес келетін жоғарғы көрінісі көрсетілген. Күлгін түсті атомдар - **A**, қызғылт сары атомдар – **B**-ға сәйкес.

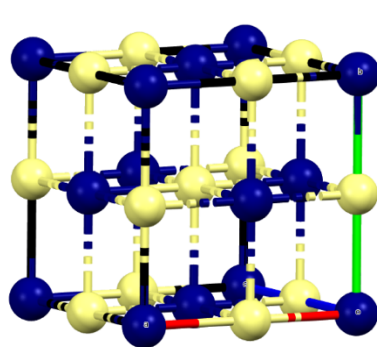


рис. 1

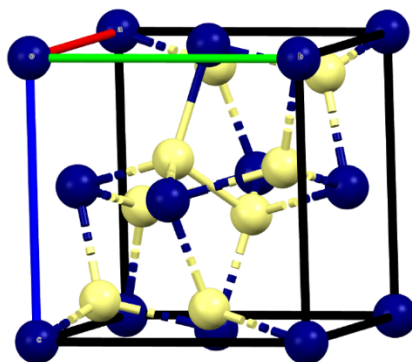


рис. 2. а

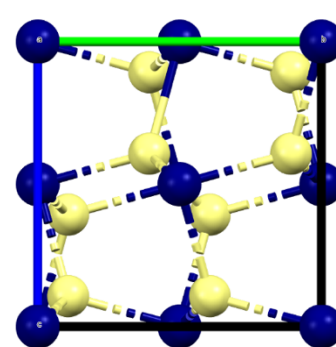


рис. 2. б

1. В затының бір бірлік ұяшығында қанша А және Б атомдары орналасқан? Г затында қанша?

2. В затындағы А-ның координациялық саны қанша? Г затында қанша?

3. В мен Г ұяшықтарының тығыздықтары мен параметрлерін пайдаланып, А және Б элементтерінің молярлық массаларын анықтаңыз. В мен Г-ның формулаларын жазыңыз және олардағы элементтердің тотығу дәрежелерін көрсетіңіз.

	$a, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$
В	5.440	5.52
Г	6.417	5.35

4. В құрамындағы А металының электрондық конфигурациясы қандай? Электрондық конфигурациясы бірдей тұрақты тотығу күйіндегі басқа элементке мысал келтіріңіз.

5. Құрылысы В-ға ұқсас (изоструктуралық) бір табиғи затқа және құрылысы Г-ге ұқсас (изоструктуралық) бір табиғи затқа мысал келтіріңіз.

6. Д затының формуласын анықтап, *1-3-реакция* теңдеулерін жазыңыз.

7. Г затының құрылысын зерттегенде Б-ның 2 атомы (3-суретте a және b деп белгіленген) кубтың диагоналында орналасқанын және оның ұштарын құрайтын кубтың төбелерінен бірдей қашықтықта орналасқанын көрсетеді. a атомынан А элементінің ең жақын атомына (c -мен белгіленген) дейінгі қашықтық $2,379 \text{ Å}$ -ге тең. Ал a атомы бойынша dac бұрышы $75,8^\circ$.

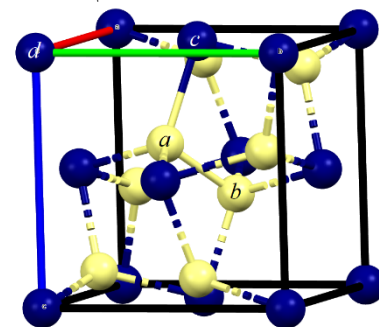


рис. 3

Г затындағы Б-Б байланысының ұзындығын (яғни ab қашықтығын) есептеңіз.

8. Кристаллдың бірлік ұяшығындағы атомдардың орналасуы әдетте бірлік ұяшықтың үш қыры бойымен бағытталған осьтерге қатысты үш координаталар жиынтығымен (x, y, z) сипатталады, олар О шыңынан (координаттар центрінен) шығады. Х атомының әрбір координатасының мәні берілген остегі ХО проекциясының берілген ось бойынша ұяшық параметріне қатынасына тең.

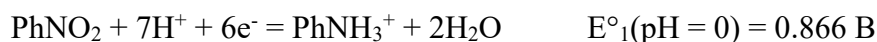
3-суреттегі Б элементінің a және b атомдарының координаталарын есептеңдер. Координата басында d атомы бар ал осьтер түспен боялған (қызыл ось – x -ке, жасыл ось – y -ке, көк ось – z -ке тиесілі).

4-тапсырма. Органикалық электрохимия

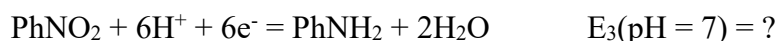
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Жалпы	Үлесі (%)
12	12	12	18	12	15	14	5	100	10

Ескерту: барлық есептеулерде температура 298 К деп қабылданады.

Нитробензолды мырыш түйіршіктерімен қышқыл немесе сілтілі ерітіндіде тотықсыздандыру анилин алудың бір әдісі болып табылады. Қышқылды ортада негізінен анилин-ионы түзіледі, сондықтан $\text{pH}=0$ және $\text{pH}=14$ стандартты электродтық потенциалдары өзгеше болады:



1. Бейтарап ортада реакция төмендегідей жүреді. Осы процестің стандартты электродтық потенциалын есептеңіз.



2. Анилиннің сулы ортадағы pK_b мәнін есептеңіз.

Қышқылды ортада мырыштың тотықсыздануы үшін стандартты электродтық потенциал белгілі:



Сілтілік ортада ($\text{pH} > 10$) мырыш ионы гидроксокомплекспен күшті байланысады:



3. Процестің стандартты электродтық потенциалын есептеңіз:



4. Анилинді мырышпен теориялық тұрғыдан тотықсыздандыратын pH диапазонын орнатыңыз. $\text{pH} < 4.5$ -те анилиннің негізгі формасы - PhNH_3^+ , ал жоғары pH -та PhNH_2 жоғары екенін қабылдаңыз. Есептеулермен дәлелдеңіз.

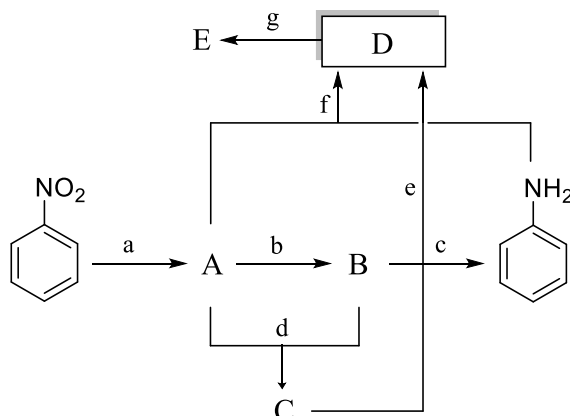
Әлсіз сілтілік және бейтарап ортада мырыш гидроксиді тұнбаға түсуі мүмкін:



5. 4-пункте табылған pH диапазонында мырыш гидроксиді тұнбаға түсе ме? Түсетін болса, тұнба пайда болатын pH диапазонын орнатыңыз. Zn^{2+} ($\text{pH} < 10$) және $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\text{pH} > 10$) формаларының концентрациясы 1М деп алыңыз.

Нитробензолдың тотықсыздануы – сатылы процесс. Процесс нәтижесінде бір-бірімен әрекеттесе алатын бірнеше аралық формалар түзіледі. Бұл формалардың кейбірін бақыланатын тотықсыздандыру кезінде реакциялық қоспадан бөліп алуға болады.

Тотықсыздандырылған аралық өнімдердің бір бөлігінің өзара түрлендірулері төменде көрсетілген:

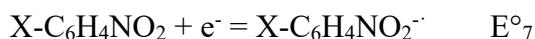


Мыналар бізге белгілі:

- **a** және **e** сатыларында бірдей протондар мен электрондар қатысады және бірдей мөлшерде су түзіледі.
- **d** және **f** сатылары электрохимиялық процесс емес және бір су молекуласы түзіледі.
- **g** сатысы – Ph-Ph байланысының түзілуімен жүретін изомерлену сатысы.

6. А-Е қосылыстарының құрылымдық формулаларын көрсетіңіз.

Нитробензол-анилин қатарындағы процестердің электрохимиялық сипаттамаларына ароматты сақинаға енгізілген орынбасарлар айтарлықтай әсер етеді. 2011 жылы бір зерттеу тобы бензол сақинасының пара-позициясындағы орынбасарлардың радикалды анион түзілуімен қатар жүретін бір электронды тасымалдау қадамының потенциалына әсерін зерттеді:



Бір қызығы, екі сызықтық қатынас бірден табылды. Біріншісі - ең төменгі бос молекулалық орбитальдың энергиясы (НСМО) мен берілген кезеңнің потенциалының мәні арасында. Екіншісі - электрофильділік индексі (ω) мен осы сатының потенциалының мәні арасында.

X	COH	Cl	CH ₃	NH ₂	Y
E°_7 , мВ	-1236	-1412			-1739
$E(\text{НСМО})$, эВ	-3.88	-3.45	-3.12		
ω , эВ		1.69		1.19	1.10

7. Кестеде бос орындардың орнына болуы керек мәндерді есептеңіз. X=H орынбасары кестеде қандай топтардың арасында орналасуы керек?

8. Бастапқы $X-C_6H_4NO_2$ құрамындағы азоттың массалық үлесі 22,93% болса, Y орынбасарын анықтаңыз.

5-тапсырма. Ауыспалы металдар комплекстері

5.1	5.2	5.3	Жалпы	Үлесі (%)
6.5	2	4	12.5	7

Ауыспалы металл комплекстері синтетикалық химияда маңызды рөл атқарады. Олардың көмегімен дәрілік препараттар алынады, автомобильдерге арналған полимерлер және ұялы телефондарға арналған жарық диодтар шығарылады. Осы уақытқа дейін металлорганикалық химияны көптеген ғалымдар «сиқырлықтың» ерекше түрі ретінде қабылдады: «егер колбаға сиқырлы катализатор қосса, жаңа C-C байланысы пайда болады».

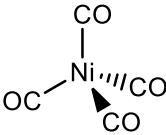
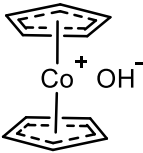
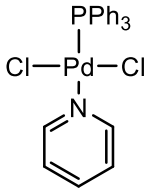
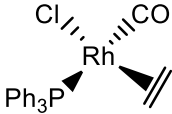
Сондықтан, күдіктен арылып, металлокомплексті қосылыстарды зерттеуге кірісейік.

Жалпы ережеге сәйкес, ауыспалы металдардың тұрақты комплекстерінде орталық атомда 18 валенттік электроннан тұратын толтырылған деңгей болуы керек. Кейде 16-электрондық комплекстер түріндегі ерекшеліктер де болады.

Электрондарды санау кезінде металл атомының тотығу дәрежесі 0, ал барлық лигандтар зарядсыз деп есептеу ыңғайлы. Металл үшін валенттік қабаттың электрондарын ғана есепке алу қажет; олардың саны топ нөміріне сәйкес келеді.

CH_3 , $\cdot H$, $\cdot Cl$ радикалдары мен соған ұқсастар металды бір электронмен қамтамасыз етеді, ал Льюис негіз-лигандтары - $:CO$, $:PPh_3$, карбен - әрқайсысы екі электронмен, циклопентадиенил C_5H_5 - 5 электронмен, бензол - 6 электронмен қамтамасыз етеді.

Комплекстердегі валенттік электрондарды есептеу мысалы:

Complex	Calculations	Complex	Calculations
	Ni = 10e 4 CO = 4x2e total = 18e		Co = 9e 2 C_5H_5 = 2x5e charge = -1e total = 18e
	Pd = 10e PPh_3 = 2e C_5H_5N = 2e 2 Cl = 2 x 1e total = 16e		Rh = 9e Cl = 1e CO = 2e PPh_3 = 2e ethylene = 2e total = 16

Аударма: *complex* – комплексті қосылыс, *calculations* – электрондар санын санау, *total* – электрондардың жалпы саны, *charge* – заряд, *ethylene* – этилен.

1. Келтірілген бөлшектер үшін металдың валенттілік қабатындағы электрондардың формальды санын есептеңіз: $(C_5H_5)_2TiCl_2$, $[Fe(C_6H_6)_2]^+$, $HCo(CO)_4$, $(C_6H_6)Mo(PMe_3)_3$, $(C_5H_5)Ru(CO)_2H$, $Pd(PPh_3)_2Cl$.
2. Қай комплекстер тұрақты?
3. Тұрақсыз комплекстерді тұрақтандыру жолын ұсыныңыз.

6-тапсырма. Белгісіздік принципі

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Жалпы	Үлесі (%)
4	4	2	1	2	3	1	4	21	10

Кванттық химия таңғажайып қасиетке ие, ол ең табанды әрі батыл деген олимпиадашылардың өзін «қорқытады». Дегенмен, қобалжу математикалық аппараттың қиын бөлігін бірден бастап кеткенде пайда болады. Шын мәнінде, «кванттар» математикасы мектеп математикасының логикалық жалғасы болып табылады.

Мектепте математика курсында сіз дискретті кездейсоқ шамалармен жұмыс жасайсыз. Мысалы, дискретті кездейсоқ шама X келесі мәндерді қабылдайды:

X	1	2	3	4	5
Жиілік	2	3	1	2	2

1. X пен X^2 -тің орташа мәнін табыңыз. X дисперсиясын және стандартты ауытқуды табыңыз.

Нұсқау: егер X -тің орта мәнін \bar{X} және X^2 -тың орта мәнін $\overline{X^2}$ деп белгілесек, онда дисперсияны (σ^2) былай есептеуге болады:

$$\sigma^2 = \overline{X^2} - (\bar{X})^2$$

Стандартты ауытқу (σ) былай табылады: $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$

Осыған ұқсас есептеулер бүгінде бір өлшемді қораптағы бөлшек моделі Гейзенбергтің белгісіздік принципіне сәйкес келетінін немесе сәйкес келмейтінін анықтауға көмектеседі. Бір өлшемді қораптағы бөлшектің моделі $[0, L]$ интервалында бөлшектің толқындық функциясы келесі формада болады деп есептеледі:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L}$$

Мұнда, n – натурал сан. $\sqrt{\frac{2}{L}}$ коэффициенті толқындық функцияның бірлікке нормалануы үшін қажет:

$$\int_0^L \Psi_n^2(x) dx = \int_0^L \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi n x}{L} dx = 1$$

2. x координатының орташа мәнін табыңыз (осылайша сіз бір өлшемді қораптағы бөлшектің орташа орнын табасыз!). Ол үшін келесі интегралды алыңыз:

$$\bar{x} = \int_0^L x \Psi_n^2(x) dx$$

Нұсқау: келесі анықталмаған интегралды да қолдансаңыз болады:

$$\int x \sin^2 ax dx = \frac{\sin^2 ax}{8a^2} - \frac{\cos^2 ax}{8a^2} - \frac{x \sin ax \cos ax}{2a} + \frac{x^2}{4} + C$$

3. Бір өлшемді қораптағы бөлшек үшін x^2 орташа мәні болатынын көрсетіңіз:

$$\overline{x^2} = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2n^2\pi^2}$$

Нұсқау: ол үшін мына интегралды қолданыңыз:

$$\overline{x^2} = \int_0^L x^2 \Psi_n^2(x) dx$$

Тағы бір нұсқау: келесі анықталмаған интегралды да қолдансаңыз болады:

$$\int x^2 \sin^2 ax dx = \frac{\sin 2ax}{8a^3} - \frac{x \cos 2ax}{4a^2} - \frac{x^2 \sin 2ax}{4a} + \frac{x^3}{6} + C$$

4. x координатасының дисперсиясын, яғни σ_x^2 -ты анықтаңыз. *Кеңес:* соңғы жауапта $\frac{L^2}{4\pi^2n^2}$ көбейткішін жақша сыртына шығарыңыз.

Көңіліңіз түспесін! Келесі екі интегралдар әлдеқайда қызықтырақ.

5. Бір өлшемді қораптағы бөлшектің орташа импульсін \bar{p} анықтаңыз. Мұны есептеу үшін сізге екі қадам жасау керек:

Алдымен, келесі өрнекті ықшамдаңыз (дифференциалдаңыз).

$$A = \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi nx}{L} \right]$$

Мұнда, i – ойдан шығарылған бірлік (оны жай константа ретінде қабылдаңыз), а $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Әрі қарай келесі интегралды алыңыз:

$$\bar{p} = \int_0^L \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi nx}{L} \right] \cdot A dx$$

Нұсқау: одан мынаны байқауға болады

$$\int_0^L dx \sin \frac{\pi n x}{L} \cos \frac{\pi n x}{L} = 0$$

6. Жақындап қалдық! Бізге импульстің квадратының орташа мәнін табуымыз керек. Ол үшін B өрнегін (екі рет дифференциалдау арқылы) ықшамдау қажет және келесі интегралды шешу керек.

$$B = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L} \right]$$

$$\overline{p^2} = \int_0^L \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L} \right] \cdot B dx$$

Нұсқау: бұл пункте интегралдың өзін шешпей-ақ оның сандық мәнін анықтауға болады!

7. Алдыңғы пункте тапқан мән $\overline{p^2}$ орташа квадраттық импульс деп аталады. Ол арқылы орташа энергияның мәнін табуға болады: $\overline{E} = \overline{p^2}/2m$. \overline{E} неге тең?
8. Сіз күткен сәт те келді! σ_p (импульстің стандартты ауытқуы), σ_x (координаталық стандартты ауытқу) анықтаңыз. Бұл мәндер Гейзенберттің белгісіздік принципіне сәйкес келе ме?

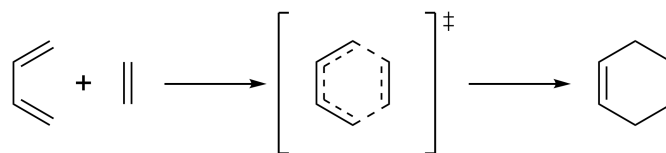
Анықтамалық мәлімет: Гейзенберттің белгісіздік принципі: $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$

7-тапсырма. Перициклдік реакциялар

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	Жалпы	Үлесі (%)
4	10	20	6	21	2.5	4	3	6	76.5	9

1-бөлім. Дильс-Альдер реакциясы

Дильс-Альдер реакциясы ең маңызды перициклді реакциялардың бірі болып табылады. Бұл реакцияның механизмі өте қарапайым: реакцияның қозғаушы күші екі π -байланыстан екі σ -байланыстың түзілуі болып табылады. Реакцияның жүру барысын сипаттау үшін тек шекаралық молекулалық орбитальдардың – ең жоғары толтырылған және ең төменгі бос молекулалық орбитальдардың (ЖТМО және ТБМО) әрекеттесуін есепке алуға негізделген шекаралық орбитальдар теориясы (ШОТ) қолданылады.

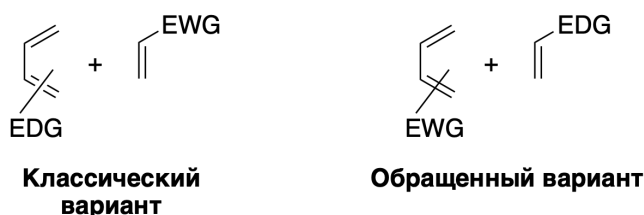


циклическое переходное состояние

Цикличное переходное состояние – «Циклдік ауысу күйі»

1. ЖТМО және ТБМО көрсетіп, 1,3-бутадиен мен этиленнің молекулалық орбиталық диаграммасын сызыңыз. Берілген реакцияда қанша мүмкін болатын ЖТМО-ТБМО әрекеттесулері бар?

Енді нақты органикалық синтезде болатын элементтерді: электрон-донор (EDG, ЭДГ) мен электрон-акцепторлық топтарды (EWG, ЭАГ) қосу арқылы реакциямызды күрделендірейік. Дильс-Альдер реакциясының региоселективтілігін реакцияның екі нұсқасында (классикалық және түрлендірілген) қарастырыңыз:

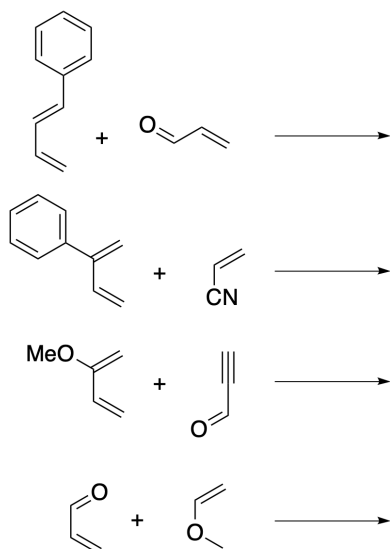


Классический вариант – «Классикалық нұсқа». Обращенный вариант – «Түрлендірілген нұсқа»

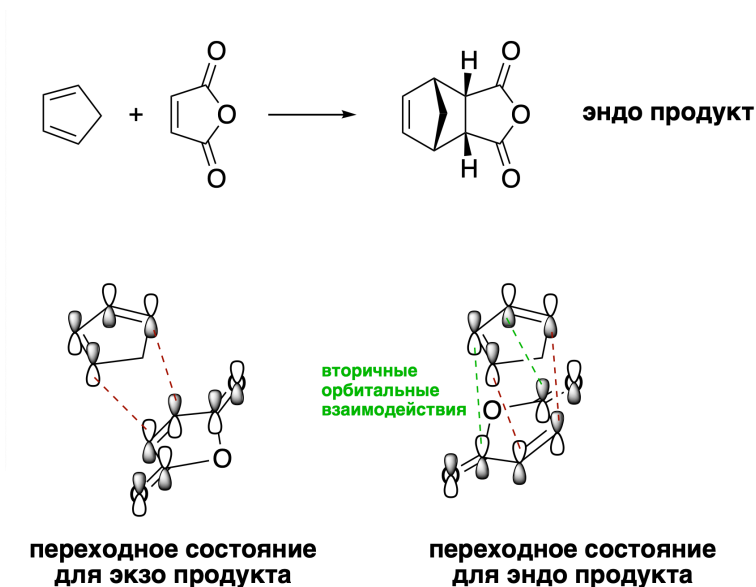
2. Жоғарыдағы диен мен диенофилдің молекулалық орбитал диаграммасын сызыңыз. Классикалық және түрлендірілген нұсқаларда шекаралық МО-лардың әрекеттесуін сызыңыз. ЭДГ және ЭАГ болуы МО диаграммасына қалай әсер етеді?

Реакцияның региоселективтілігін анықтау кезінде тек орбиталық әрекеттесулерді ғана емес, сонымен қатар электрон тығыздығының таралуын да ескеру қажет.

3. Әрбір реакцияның негізгі өнімін (стереохимияны есептемей) жазыңыз. Сіз көрсеткен региоизомердің түзілуін негіздейтін резонанстық құрылымдарды міндетті түрде көрсетіңіз. Әрбір жағдай үшін реакцияның нұсқасын (классикалық немесе түрлендірілген) көрсетіңіз.

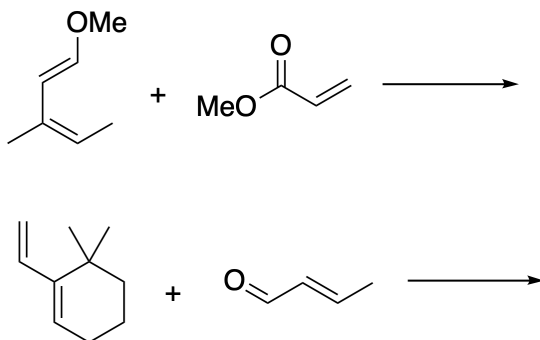


Дильс-Альдер реакциясында стереоцентрлердің салыстырмалы конфигурациясын анықтау кезінде екінші реттік орбитальдық әрекеттесулер маңызды рөл атқарады – олар стереохимияны анықтауда және эндо- немесе экзо-қосындылардың түзілуінде шешуші рөл атқарады. Екінші реттік орбитальдық әрекеттесулер – шекаралық емес орбитальдардың қосымша байланыстырушы қабаттасуы болып табылады. Мысалы, диеннің ЖТМО және диенофилдің ТБМО қатысатын циклопентадиен мен малеин ангидридінің реакциясын қарастырайық.



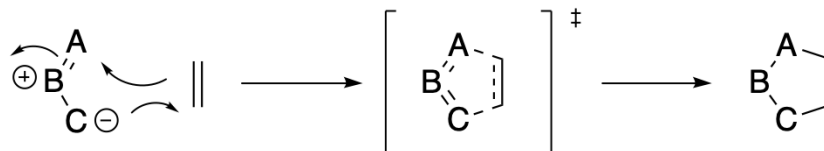
эндо продукт – «эндо өнім». переходное состояние для экзо продукта – «экзо өнім үшін өтпелі күй». переходное состояние для эндо продукта – «эндо өнім үшін өтпелі күй»

4. Реакцияға диеннің ЖТМО және диенофилдің ТБМО қатысса, қандай өнім түзіледі? Жауабыңызды түсіндіріңіз.
5. Региоселективтілік пен стереохимияны ескере отырып, реакция өнімдерін анықтаңыз және олардың түзілуін түсіндіріңіз. Реагенттер арасындағы орбитальдық әрекеттесулерді көрсетіңіз.



2-бөлім. 1,3-диполярлы цикл түзе қосылу

1,3-диполярлы цикл түзе қосылу перициклді реакциялардың бір түрі болып табылады. Мұнда Дильс-Альдер реакциясының әдеттегі диенінің рөлін дипольдік молекула атқарады.



1,3-диполярлы циклдік түзе қосылуға мысал ретінде озонлиз реакциясын келтіруге болады. Реакция нәтижесінде қос байланыс үзілуі және тотығуы жүреді, нәтижесінде циклдік интермедиат триоксолан түзіледі.

6. Озон молекуласының Льюис құрылымын сызыңыз. Резонанстық құрылымдардың барлық түрлерін жазыңыз.

Триоксолан екі 1,3-диполярлы цикл түзе қосылу реакциясы нәтижесінде түзіледі, олардың арасында ретро 1,3-диполярлы циклдік түзе қосылу жүреді.

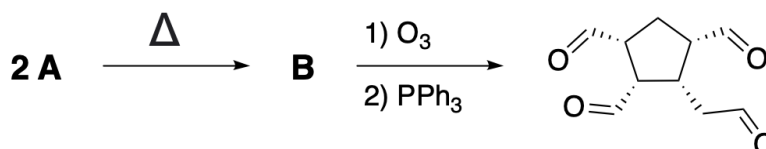
7. Бут-2-еннің триоксолан түзілгенге дейін озонлиз механизмін ұсыныңыз.

Озонлиз реакциясында триоксолан соңғы өнім емес, тек интермедиат болып табылады. Реакцияның нәтижесі интермедиат ұшырайтын жағдайларға байланысты: қос байланыстың толық емес тотығуы үшін трифенилфосфин немесе диметилсульфид қолданылады.

8. Трифенилфосфинмен бут-2-еннің озонлизінің толық механизмі жазыңыз.

Нұсқау: фосфордың оттегіге тартылуы жоғары, ал озонлиз өнімдері альдолды конденсацияға белсенді қатысады.

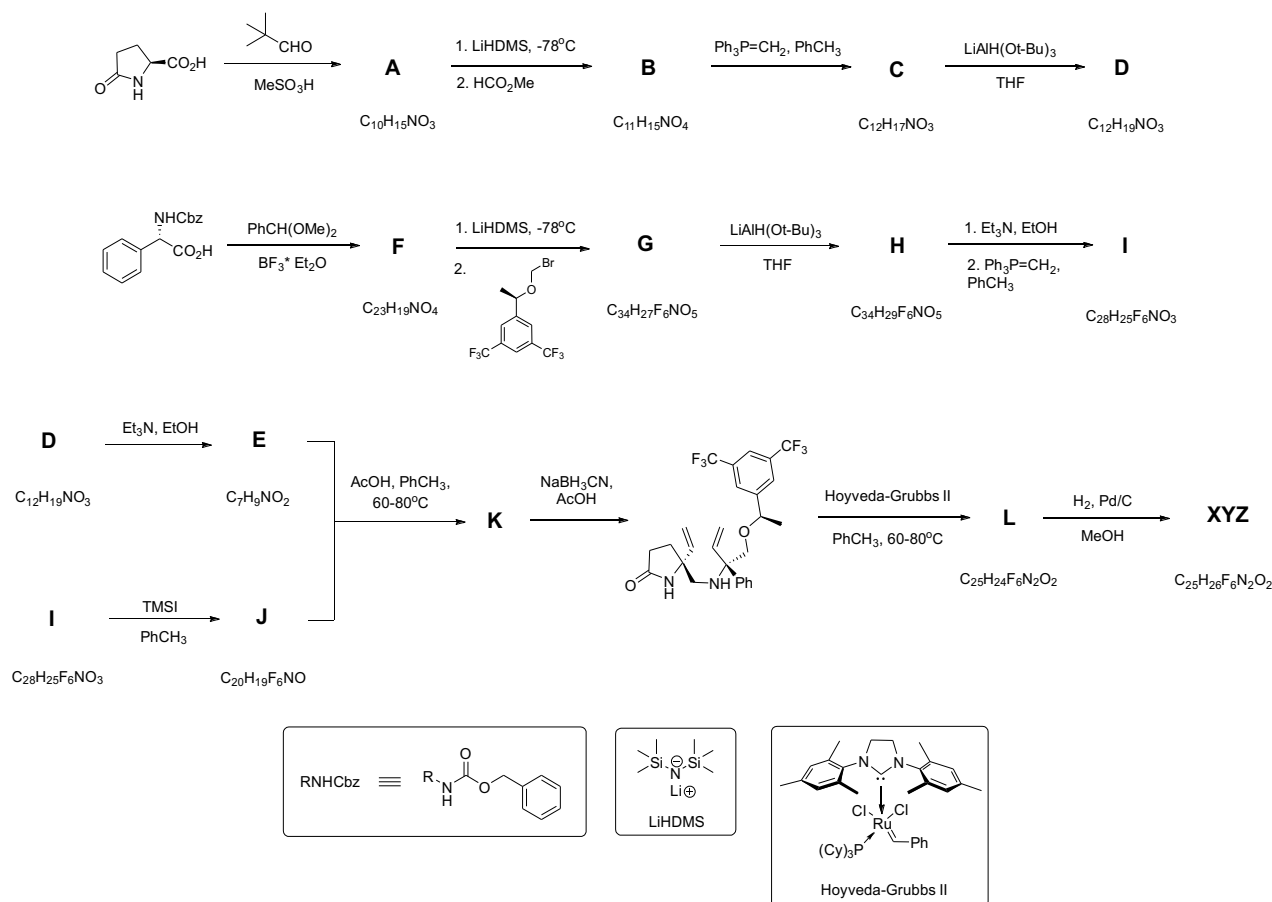
9. **A** мен **B** заттарын анықтаңыз.



8-тапсырма. Құсуға қарсы препараттар синтезі

8.1	Жалпы	Үлесі (%)
13	13	12

Қатерлі ісіктерді емдеуде химиотерапиялық препараттар қолданылады. Өкінішке орай, бұл препараттар өте улы заттар, сондықтан көптеген жанама әсерлерді тудырады, олардың ең аз зиян әсері - жүрек айнуы мен құсу. Дегенмен, науқастың денсаулығын жақсарту үшін оған құсуға қарсы препараттар тағайындалады. Тахикинин рецепторларының антагонисті болып табылатын осы XYZ препараттарының біреуінің синтезі келесі сызбада берілген:



Келесі ескертулер мен дұрыс стереохимияны ескере отырып, **A-L**, **XYZ** заттарының құрылымдық формулаларын табыңыз.

Предложите структуры веществ **A-L**, **XYZ** с учетом правильной стереохимии, учитывая следующие замечания:

- A-D** қосылыстары екі циклден құралған.
- G** мен **H** қосылыстарындағы циклдер саны тең.
- LiHDMS** – күшті нуклеофильді емес негіз.
- A** және **F** қосылыстарына айналу бірдей химизмге ие.
- I**-дің **J**-ге айналуы **Sbz** қорғау тобының жойылуына әкеледі.
- Екіншілік Ховейд-Груббс катализаторы алкен метатезін түзеді