

## Тұрақтылар

Жарық жылдамдығы	$2.998 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Авогадро саны, $N_A$	$6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Элементар заряд, $e$	$1.602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Электрон массасы, $m_e$	$9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Әмбебап газ тұрақтысы, $R$	$8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
Больцмана тұрақтысы, $k_B$	$1.381 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$
Фарадей тұрақтысы, $F$	$96485 \text{ Кл моль}^{-1}$
Планк тұрақтысы, $h$	$6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Пи саны, $\pi$	3.141 592 653 589 793
Кельвиндегі температура (К)	$T_K = T_{\text{°C}} + 273.15$
Ангстрем, $\text{Å}$	$1 \times 10^{-10} \text{ м}$
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12} \text{ м}$
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}$
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6} \text{ м}$

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 -



Республикалық химия олимпиадасы

Қорытынды кезең (2023-2024).

10-сыныпқа арналған ресми тапсырмалар жинағы.

## Олимпиада ережелері:

Сізге химия пәнінен 2024 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 егіледі**.

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**. **Мұқаба бетінде** периодтық кестенің бірыңғай 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 қоршау 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.

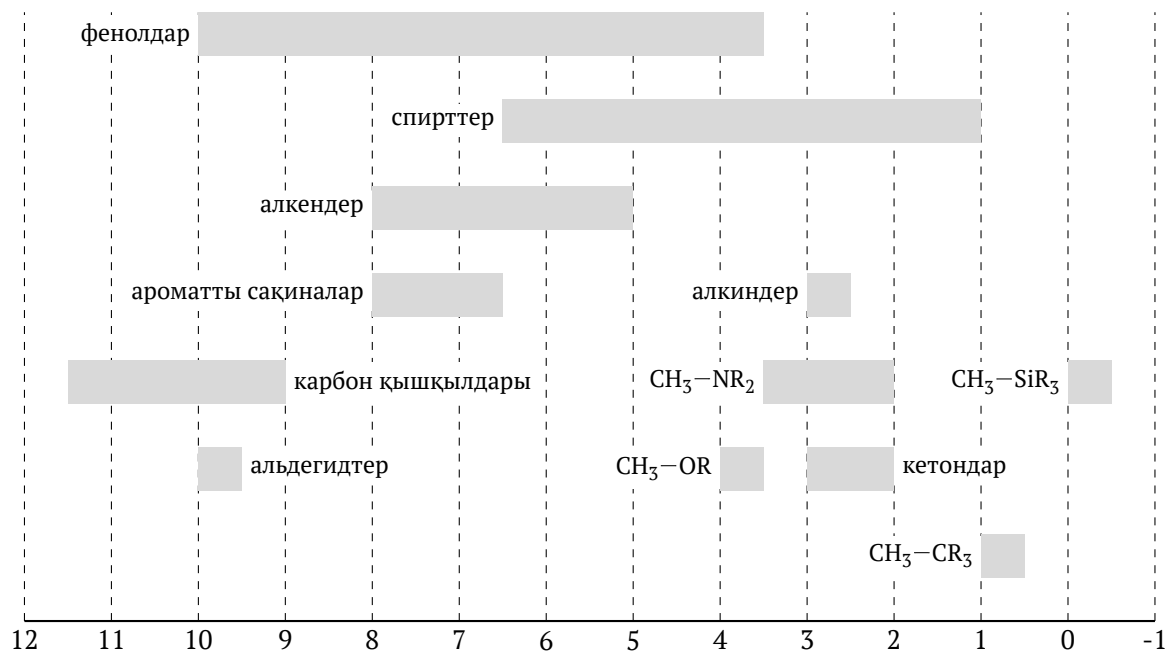
Сәйкес есептерді бермей шешімнің соңғы нәтижесін ғана көрсетсеңіз, онда жауап дұрыс болса да **0 ұпай** аласыз. Дәл солай, түсініктемесіз берілген жауап **0 ұпаймен** бағаланады (бұл тест сұрақтарына қатысты емес).

Бұл олимпиаданың шешімдері [www.qazcho.kz](http://www.qazcho.kz) пен [daryn.kz](http://daryn.kz) сайттарында жарияланады.

Химия пәнінен олимпиадаға дайындық бойынша ұсыныстар [www.qazolymp.kz](http://www.qazolymp.kz) сайтында берілген.

## ПМР-дегі химиялық ығысулар

$^1\text{H}$  ЯМР спектріндегі химиялық ығысу мәндері (ppm, TMS-қа қатысты):



## Теңдеулер мен заңдар

Менделеев-Клапейрон теңдеуі

$$pV = nRT$$

Энтальпия,  $H$

$$H = U + pV$$

Энтропияның өзгерісі

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Фотонның энергиясы

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Нернст теңдеуі

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ред}}}{c_{\text{ок}}}$$

Аррениус теңдеуі

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  реакциясының тепе-теңдік тұрақтысы

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Толқындық саны,  $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Радиусы  $r$ -ға тең сфераның көлемі

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

### №1 Есеп. Ширату

Барлығы	Үлесі(%)
8	3

Х кристаллогидраты бұлшықеттің аурулары мен ширығуын жеңілдету үшін дәрілік зат ретінде қолданылады. Бұл заттың құрамында магний бар, оның массалық үлесі 9.756%-ға тең. Одан бөлек, массасы 7.380 г Х кристаллогидратын ұзақ қыздырғанда массасы 3.600 г қатты қалдық түзіледі. Сутегі атомдарының санының оттегі атомдарының санына қатынасы 1.273. Х кристаллогидратының химиялық формуласын анықтаңыз.

### №2 Есеп. Белгісіз кристаллогидраттар

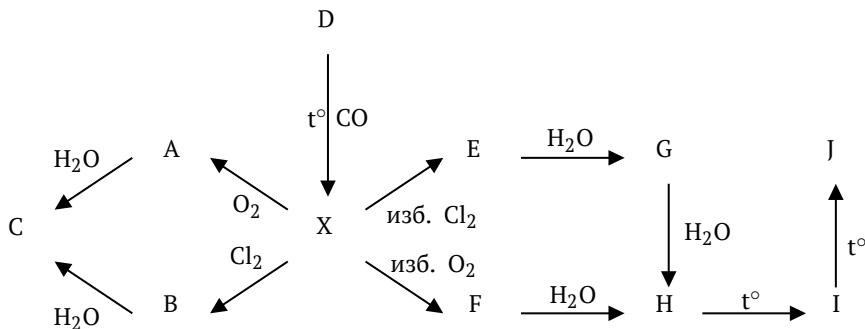
Барлығы	Үлесі(%)
14	4

Бірегей қасиеттері бар белгісіз кристаллогидрат А ауыз суды тазарту процесінде ластаушы заттарды тиімді жоюға кепілдік беретін және тұтынуға арналған су сапасының жоғары стандартын қамтамасыз ететін жоғары тиімді коагулянт ретінде қолданылады. Бұл кристаллогидраттың құрамында темір бар, оның массалық үлесі 11.62% құрайды. Сонымен қатар, массасы 9.640 г А кристаллогидратты ұзақ уақыт қыздырғанда массасы 5.320 г болатын қатты қалдық пайда болады. Сутегі атомдарының санының оттегі атомдарының санына қатынасы 1.400. Белгісіз кристаллогидрат А-ның химиялық формуласын анықтаңыз.

### №3 Есеп. ABCDF

Барлығы	Үлесі(%)
19	7

Төменде реакциялардың сұлбасы келтірілген:



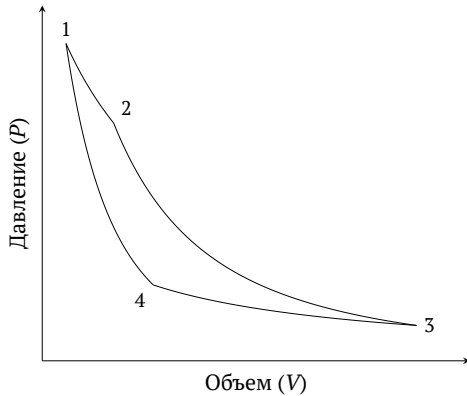
- А–J заттарын және X жай затын анықтап, жауап парағындағы сәйкес ұяшықтарға жазыңыз. X, B, E және F молекулаларының кеңістіктік құрылымдарын бейнелеңіз.

Keңестер:

- X — 2-ші немесе 3-ші периодтың элементтерінің бірінің жай заты.
- Барлық А–J заттары осы элементті қамтиды.
- $H \rightarrow I$  және  $I \rightarrow J$  айналу реакциялары — бір молекуланың қосылуымен жүретін конденсация реакциялары.
- Жасырылған элемент үш аллотропты түрөзгеріске ие, оның екеуі — полимерлер.

## №4 Есеп. Термодинамикалық циклдер

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Барлығы	Үлесі(%)
3	16	4	4	2	2	6	37	9



Карно циклі жұмысшы дененің ішкі энергиясын пайдалы жұмысқа түрлендірудің ең тиімді жолы болып табылады. Сол жақта  $T_H = 500\text{ }^\circ\text{C}$  және  $T_C = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$  температуралары арасында жұмыс істейтін Карно циклі ұсынылған;  $1 \rightarrow 2$  және  $3 \rightarrow 4$  процестері изотермиялық, ал  $2 \rightarrow 3$  және  $4 \rightarrow 1$  процестері адиабаттық. Бұл жағдайда жұмыс денесі 0.50 моль азот болып табылады. 1-нүктедегі қысым 5.0 бар, ал 2-нүктеде — 1.0 бар. 3-нүктедегі газдың көлемі 348.0 л-ге тең.

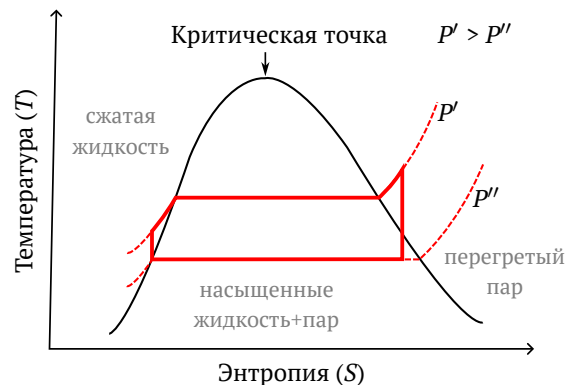
Бұл есептің аясында азот идеалды газ және берілген температураларда азоттың вибрациялық еркіндік дәрежелері қатып қалатындықтан оларды елемуге болады деп есептейік.

1. Азоттың  $C_V$  және  $C_P$  меншікті жылу сыйымдылықтарын есептеңіз. Еркіндік дәрежесінің әрқайсысы молекуланың кинетикалық энергиясына  $\frac{1}{2}k_B T$  мөлшерінде бірдей үлес қосады деп қабылдаңыз.
2. Карно цикліндегі әрбір процесс үшін **ішкі энергияның өзгеруін, энтропияның өзгеруін, дененің жасаған жұмысын** және оның қабылдаған жылуын есептеңіз. Әрбір процесс қайтымды деп қабылдаңыз. Алдыңғы тармақта жылу сыйымдылығының мәндерін таба алмасаңыз,  $C_V = 10.0\text{ Дж моль}^{-1}\text{ К}^{-1}$  және  $C_P = 15.0\text{ Дж моль}^{-1}\text{ К}^{-1}$  мәндерін пайдаланыңыз.
3. Циклмен шектелген аймақтың ауданын есептеңіз. Бұл циклдің ПӘК-і қандай?

Теориялық тұрғыдан Карно циклі мүмкін болатын ең жоғары тиімділікке ие болғанымен, өмірде ол жиі қолданылмайды, өйткені оның тиімділігі нақты әлемдегі идеалды емес жағдайларға өте сезімтал. Оның орнына оң жақта көрсетілген Ренкин циклі сияқты басқа циклдер кеңінен қолданылады. Карно цикліне қарағанда, Ренкин циклінде жұмысшы дене фазалық ауысудан (сұйық-бу) өтеді.

Диаграммада фазалардың бөлінуі қара қисық арқылы көрсетілген. Оның сол жағында дене “қысылған” сұйық күйде, қисықтың сол бөлігінде дене қаныққан сұйықтық, қисықтың оң бөлігінде дене қаныққан бу, қисықтың оң жағында дене қызып кеткен бу күйінде, ал қаныққан сұйық пен қаныққан бу қисықтарының арасында екі фаза тепе-теңдікте орналасқан.

Циклдің өзі төрт процесстен тұрады:  $1 \rightarrow 2$  — адиабаттық қысу,  $2 \rightarrow 3$  — изобарлы жылыту,  $3 \rightarrow 4$  — адиабаттық кеңею,  $4 \rightarrow 1$  — изобарлы суу.



4. Диаграммада Ренкин цикліндегі жұмыс денесінің әртүрлі күйлеріне сәйкес келетін 1, 2, 3 және 4 нүктелерін белгілеңіз.
5. Егер бір цикл ішінде жұмыс денесі 2800 кДж сіңіріп, 2020 кДж жылу бөлсе, Ренкин циклінің ПӘК-ін есептеңіз.
6. Жоғарыдағы диаграммада көрсетілген Ренкин циклінің ПӘК-ін қандай жолдармен (қандай параметрлерді өзгерту арқылы) арттыруға болады? Кем дегенде екі жолды атаңыз.
7.  $T-S$  диаграммасында Карно циклін және  $P-V$  диаграммасында Ренкин циклін сұлба ретінде бейнелеңіз.

## №5 Есеп. Спектрофотометрия және комплекстер

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Барлығы	Үлесі(%)
4	4	3	4	3	4	22	11

Жас химиктер Әлихан мен Асанәлі  $M^{2+}$  және  $L^-$  және  $Q^-$  әр түрлі лигандтар арасындағы комплекс түзілуін зерттеуді ұйғарды.  $M^{2+}$ -тің  $L^-$ -пен кешені біршама тұрақты, ал  $M^{2+}$ -тің  $Q^-$ -мен комплексі тұрақсыз. Олар комплекстердің құрамын спектрофотометрияны қолдануға негізделген екі түрлі әдіс арқылы анықтауды ұйғарды.

### Тармақ 1. $ML_n$ комплексінің құрамын анықтау

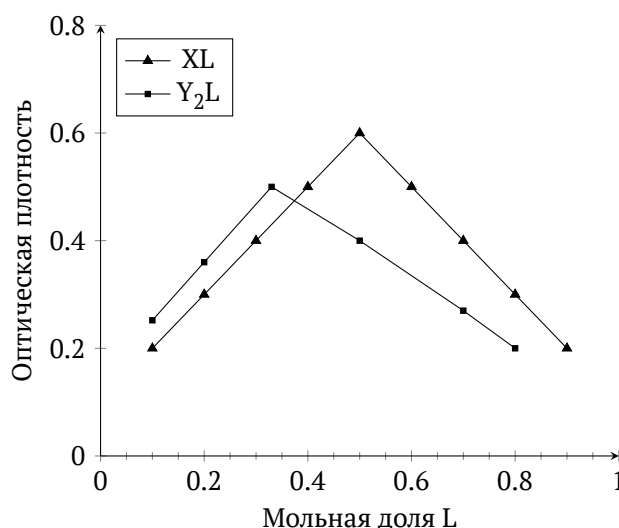
Ең алдымен, олар  $M^{2+}$  және  $L^-$  ерітінділерін бірдей молярлық концентрациямен (0,001 M) араластыру арқылы ерітінділердің жалпы көлемі тұрақты болып қалатындай және алынған ерітінділердегі  $M^{2+}$  және  $L^-$  мөлшерінің арақатынасы өзгертіндей ерітінділер сериясын дайындады. Содан кейін, металдар мен лиганд иондарымен жұтылуды елемеуге болатындай  $\lambda$  толқын ұзындығын таңдап, олар әрбір дайындалған ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеді ( $l = 1$  см).

**Асанәлі:** Комплексінің құрамын графикалық түрде анықтағалы отырмыз ба?

**Әлихан:** Дәл солай! Әрбір ерітіндінің оптикалық тығыздығының лигандтың мольдік үлесіне (лигандтың жалпы концентрациясының алынған ерітіндідегі лиганд пен металдың жалпы концентрациясының қосындысына қатынасы ретінде анықталады) тәуелділігінің графигін салсақ, онда түзілген комплексі қосылыстың стехиометриясын максималды нүкте арқылы бірден анықтауға болады.

**Асанәлі:** Бұл нақты қалай жасалмақ?

**Әлихан:** Мұны математикалық түрде көрсетуге болады, бірақ бұл өте қиын үдеріс, сондықтан мен нәтижені жалпы жағдайға экстраполяциялауға болатын екі мысал көрсетемін. Төмендегі графикте  $XL$  және  $Y_2L$  екі тұрақты комплекстері үшін ерітінділердің оптикалық тығыздығының лигандтың мольдік үлесіне тәуелділіктері көрсетілген.



Өкінішке орай, Әлихан мен Асанәлі деректерінің көп бөлігін жоғалтып, оларда тоғыз нүктенің төртеуі ғана қалды. Біраз ойланып, жігіттер бір ойға келді, оның көмегімен комплексі қосылыстың стехиометриясын анықтай алды. Тәжірибені әртүрлі концентрациялармен қайтадан қайталап, олар нәтижені растады. Төменде жас химиктерде қалған деректермен кесте берілген:

Раствор №	$V_{M^{2+}}$ , мл	$V_{L^-}$ , мл	A
1	9	1	0.291
2	8	2	0.572
8	2	8	1.131
9	1	9	0.564

1. Қарастырылып отырған  $ML_n$  комплексі жағдайында ерітіндінің оптикалық тығыздығы лигандтың қандай мольдік бөлігінде максималды болады? Жауабыңызды негіздеңіз.
2. Жоғарыдағы мәліметтер негізінде  $ML_n$  комплексті қосылысының стехиометриясын анықтаңыз.
3. Төрт нүкте негізінде экстинкция коэффициентінің ( $\epsilon_{ML_n}$ ) мәнін бағалаңыз.
4. Графиктегі максимум нүктесін қолданып,  $ML_n$  комплексінің түзілу константасының мәнін бағалаңыз.

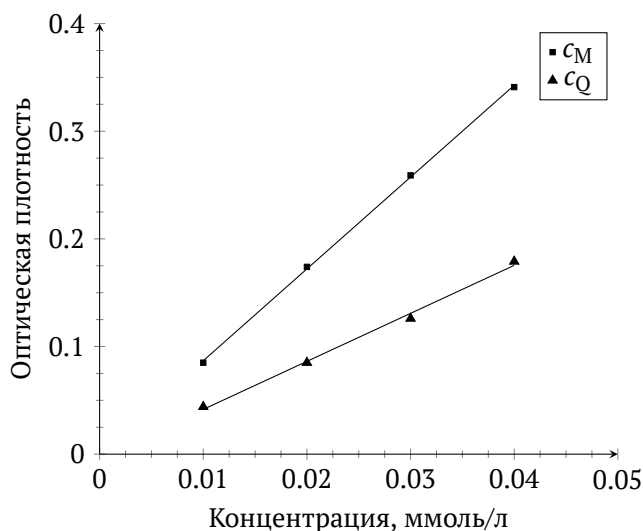
## Тармақ 2. $MQ_m$ комплексінің құрамын анықтау

$MQ_m$  комплексті қосылысының стехиометриясын анықтау үшін жас химиктер сәл басқаша әдісті қолданды. Олар ерітінділердің екі қатарын дайындады: 1) әрбір дайындалған ерітіндіде металлмен салыстырғанда лиганд көп мөлшерде артық; 2) әрбір дайындалған ерітіндіде металл лигандпен салыстырғанда көп мөлшерде артық. Бұл ретте дайындалған ерітінділердің жалпы көлемі тұрақты болып сақталды. Әрі қарай, металл және лиганд иондарының жұтуын елемеуге болатындай  $\lambda$  толқын ұзындығын таңдап, олар әрбір дайындалған ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеді.

**Асанәлі:** Мен бұл әдістің мәнін түсіндім деп ойлаймын! Ерітінділердің 1)-қатары үшін біз әрбір ерітіндінің жұтылуының жалпы металл концентрациясына қарсы графигін саламыз, ал 2)-қатар үшін ерітінді үшін әрбір ерітіндінің жұтылуының жалпы лиганд концентрациясына қарсы графигін саламыз, солай емес пе?

**Әлихан:** Өте дұрыс! Алынған графиктер  $MQ_m$  түзілген комплексті қосылыстардың стехиометриясын анықтауға мүмкіндік береді.

Бұл жолы жас химиктер тәжірибелерді сәтті жүргізе алды, олардың нәтижелері төмендегі графикте көрсетілген:

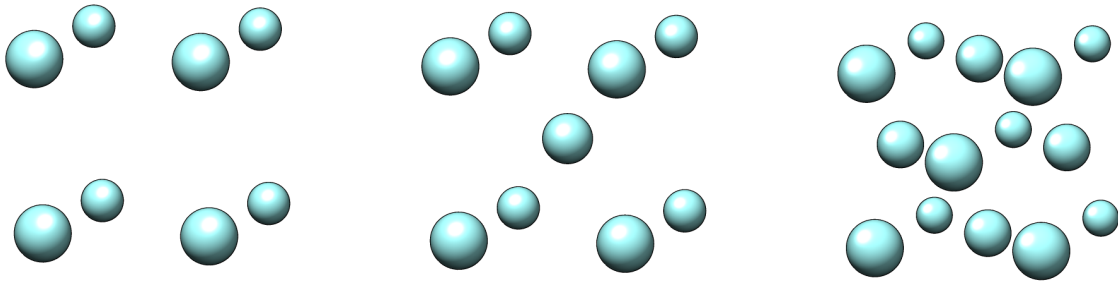


5. Қажетті жорамалдарды жасай отырып, ерітінділердің әрбір сериясы үшін ерітіндінің оптикалық тығыздығының жалпы металл/лиганд концентрациясына тәуелділігін жазып шығарыңыз.
6. Жоғарыдағы график негізінде  $MQ_m$  комплексті қосылысының стехиометриясын анықтаңыз.

## №6 Есеп. Позитивті металл

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Барлығы	Үлесі(%)
3	1	2	1	3	10	14

Өтпелі метал X табиғатта бинарлы кристалдық қосылыс А түрінде кездеседі, оның екінші элементі жер қыртысында өте жиі кездеседі; А ешбір тотықтырғыштармен әрекеттеспейді. Жоғары температурада А кубтық кеңістік тобына айналады; Мұндай үлгіні ұнтақ дифрактометрге қойғанда бірлік ұяшық текшесінің қабырғасының ұзындығы 5.09 Å-ге тең болып шықты. X-тің екінші элементке қарағанда электрондар саны әлдеқайда көп болғандықтан, дифракцияның қарқындылығына негізгі үлесті X қосады. Бұл жағдайда негізінен (111), (200), (220), (311) жазықтықтағы шыңдар, сонымен қатар симметрияға байланысты оларға эквивалентті шыңдар (мысалы (020), (002), (131)) көрінеді; қалған шыңдардың қарқындылығы өте төмен және X-тен шықпайды. Осындай шағын бірлік ұяшықпен кубтық бірлік ұяшық ішінде X атомдарының үш мүмкін орналасуы бар: қарапайым, көлемдік центрленген және беттік торлар, сәйкесінше, солдан оңға қарай көрсетілген.



( $hkl$ ) жазықтығынан (квадраты ( $hkl$ ) шыңының қарқындылығын береді) шығатын  $F_{hkl}$  құрылымдық факторын қарапайым ұяшықтағы атомдардың позицияларымен байланыстыратын кристаллографияның негізгі теңдеулерінің бірі төменде берілген:

$$F_{hkl} = \sum_{i=0}^n e^{-2\pi i(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)},$$

мұндағы  $h, k, l$  – бүтін сандар, белгілі бір жазықтықтың кристалдан қанша рет өтетінін көрсетеді және  $x_i, y_i, z_i$  – ұяшық ішіндегі  $i$  атомының бөлшек координаталары. Мысалы, ортадағы құрылымдағы орталық атомның координаталары  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , өйткені ол ұяшықтың дәл ортасында орналасқан; беттеріндегі атомдардың координаталары  $(1/2, 1/2, 0)$  және т.б.; шыңдардағы атомдардың координаталары  $(0, 0, 0)$ ,  $(1, 0, 0)$  және т.б.

Қарапайым ұяшық пен  $(100)$  жазықтық үшін  $F_{100}$  құрылымдық коэффициентін есептеуін мысал ретінде қарастырайық:

$$F_{100} = \frac{1}{8} \times \left( e^{-2\pi i(1 \times 0 + 0 \times 0 + 0 \times 0)} + e^{-2\pi i(1 \times 1 + 0 \times 0 + 0 \times 0)} + e^{-2\pi i(1 \times 0 + 0 \times 1 + 0 \times 0)} + e^{-2\pi i(1 \times 0 + 0 \times 0 + 0 \times 1)} \right. \\ \left. + e^{-2\pi i(1 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 0)} + e^{-2\pi i(1 \times 1 + 0 \times 0 + 0 \times 1)} + e^{-2\pi i(1 \times 0 + 0 \times 1 + 0 \times 1)} + e^{-2\pi i(1 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1)} \right)$$

$$F_{100} = \frac{1}{8} \times \left( e^{-2\pi i \times 0} + e^{-2\pi i \times 1} + e^{-2\pi i \times 0} + e^{-2\pi i \times 0} + e^{-2\pi i \times 1} + e^{-2\pi i \times 1} + e^{-2\pi i \times 0} + e^{-2\pi i \times 1} \right)$$

$$F_{100} = \frac{1}{8} \times 8 = 1$$

Көріп отырғанымыздай, есептеу қарапайым тордағы 8 атом үшін жасалды; олардың барлығында  $1/8$  коэффициенттері бар, өйткені олар шыңдарда орналасқан, сондықтан  $1/8$  жақшаның сыртына шығарылған. Әрі қарай  $(100)$  мәні мен шыңдарында орналасқан атомдардың координаталары қойылды.  $[(0,0,0); (1,0,0); (0,1,0); (0,0,1); (1,1,0); (1,0,1); (0,1,1); (1,1,1)]$

1. ( $hkl$ ) жазықтығы үшін текше ұяшықтардың берілген үш түрі үшін құрылымдық фактордың жалпы түрін есептеңіз. Соңғы өрнек  $h, k$  және  $l$  айнымалыларын қамтуы мүмкін. Төмендегі формулалар да қажет болуы мүмкін.



$$e^{2\pi in} = 1, \quad n \in \mathbb{Z} \text{ (бүтін сан)}$$
$$e^{\pi in} = (-1)^n, \quad n \in \mathbb{Z} \text{ (бүтін сан)}$$

2. Алынған формуланы пайдаланып, үш ұяшық үшін (100), (110) және (111) шыңдарының қарқындылығын есептеңіз және тек (111) шыңы **A** ішінде айтарлықтай дәрежеде орын алып тұрғаны туралы ақпаратты пайдалана отырып, **X**-тің құрған ұяшығының түрін белгілеңіз.
3. Паттерсон функциясын есептеу кристалдағы атомаралық векторларды берді; екінші ең қарқынды векторлар **X** пен екінші элемент арасындағы векторлар болып табылады. Екінші элемент **X** айналасында мінсіз текшені құрайтыны және екінші элемент арқылы жасалған бұл текшелердің ортақ қырлары болатындай етіп бір-біріне салынғаны анықталды. Бұл жағдайда екінші элемент атомдары **X** түзетін ұяшықтың мінсіз қуыстарының бір түрін (тетраэдрлік, октаэдрлік немесе кубтық болуы мүмкін, бірақ біреуін ғана) иеленеді. **X** түзген ұяшықты біле отырып, ұяшық ішіндегі атомдар санын есептеп, **A**-ның формуласын  $X_a Y_b$  түрінде анықтаңыз.
4. **A**-ның тығыздығы  $6.209 \text{ г см}^{-3}$  екені белгілі болса, оның формула бірлігінің молярлық массасын есептеңіз. **A**-ның формуласын және екінші элементті біле отырып, **X**-ті анықтаңыз.

Өндірісте **A**-ны молекулалық хлор тогы астында көміртеппен қыздырылады, өйткені бұл **A**-ның өте күшті кристалдық торын жоюдың жалғыз жолы. Өнімдердің бірі ауадағы тығыздығы  $3.41$  улы газ **B**, ол сумен әрекеттесіп, бинарлы газ **B**-ны бөліп, күшті бинарлы қышқыл **G**-ны түзеді; **B** әк сумен тұнба түзеді; **G** күміс нитратының сулы ерітіндісімен ақ тұнба түзеді. Басқа өнім құрамында **X** металлы бар **D** бинарлы қосылысы болып табылады. **D** циклопентадиенил натриймен ( $C_5H_5Na$ ) әрекеттесіп, сыртқы қабатында  $16$  электроны бар олефинді полимерлеу катализаторы **E** прекурсорын құрайды. Содан кейін **E** метилалюминоксан ( $CH_3AlO$ ) $_n$  өңдейді, ол күшті Льюис қышқылы болғандықтан, алдымен бір лигандты метилмен алмастырады,  $16$  электронды **J**-ны түзеді, содан кейін екінші тура сондай лигандты (метил емес) жұлып алып, оң зарядталған,  $14$ -электронды комплекс **Z**-ны түзеді, ол өзінің стерикалық қолжетімділігі мен өте жоғары электрофильділігіне байланысты этиленді тез координациялап,  $16$ -электронды **I**-ді түзеді, онда этилен - металмен комплексті түзілуіне байланысты жоғары электрофильділікке ие, бұл метил тобының қос байланысқа қосылуына мүмкіндік беріп, **Z**-ға ұқсас  $14$ -электронды **K**-ны түзеді. Бұл үдеріс бірнеше рет қайталанып, өте ұзын тізбектері бар полиэтилен алынады.

5. Егер сақина координацияда толығымен қолданылса, үйлестірілген циклопентадиенил анион қанша электрон береді? Барлық белгісіз заттарды анықтаңыз.

## №7 Есеп. Гаммет түзулері

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Барлығы	Үлесі(%)
5	5	4	2	2	2	5	25	11

Гаммет теңдеуі — еркін энергиялардың сызықтық тәуелділігінің өрнегі, физикалық органикалық химияның негізгі принциптерінің бірі болып табылады. Ол — параметрлері молекулалардың әртүрлі сипаттамаларына сәйкес болатын сызықтық теңдеу. Мұндай сызықтық модельдерді қолдану молекуланың химиялық және физикалық қасиеттеріне нақты құрылымдық белгілердің әсерін бағалауға мүмкіндік береді.

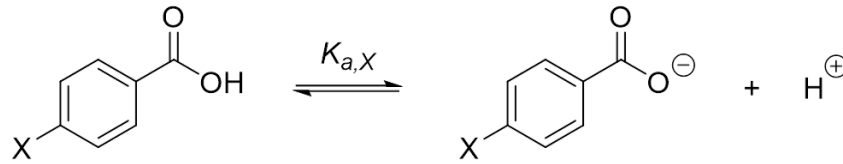
Бұл модельді аналитикалық түрде екі теңдеумен сипаттауға болады:

$$\log \left( \frac{k_X}{k_H} \right) = \rho \cdot \sigma,$$
$$\sigma = \log \left( \frac{K_{a,X}}{K_{a,H}} \right),$$

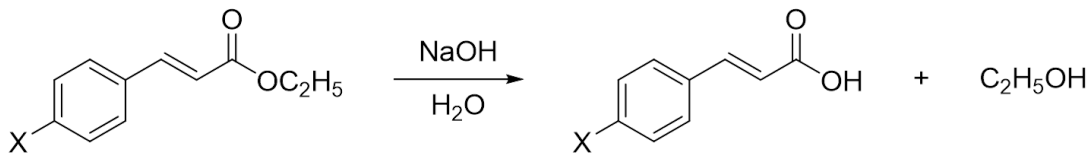
мұндағы  $k_X$  және  $k_H$  — **X** орныбасары бар зерттелмелі реакцияның жылдамдығының және сутегі атомы алмастырғыш ретінде әрекет ететін стандартты реакцияның константалары;  $K_{a,X}$  және

$K_{a,H}$  та соған ұқсас, алмастырғыш X және сутегі стандарты бар қышқылдық константалар;  $\rho$  — орынбасушының өзгеруіне реакцияның сезімталдығының параметрі;  $\sigma$  — X орынбасарының параметрі.

Төменде бензой қышқылы туындыларының диссоциациялану реакциясы берілген, оның көмегімен әрбір алмастырғыш үшін  $\sigma$ -ны есептей аламыз:



Алынған параметрлерді ароматты қосылыстардың реакцияларының кинетикасын зерттеуде қолдануға болады. Төменде алмастырылған даршын қышқылы эфирінің гидролиз реакциясы берілген:



1. Төменде берілген кестедегі белгілі деректерді қолдана отырып,  $\sigma$  және  $\log(k_X/k_H)$ -ті есептеңіз.

Функц. топ	$pK_a$	$\sigma$	$k$ ( $M^{-1} c^{-1}$ )	$\log(k_X/k_H)$
$NO_2$	3.49		$100 \times 10^{-4}$	
Cl	3.83		$16 \times 10^{-4}$	
F	3.87		$12 \times 10^{-4}$	
H	4.19		$2 \times 10^{-4}$	
Me	4.27		$1.2 \times 10^{-4}$	

Сіз графиктегі екі нүктенің координаталарын пайдаланып түзудің теңдеуін табуды білетін шығарсыз. Бірақ нақты тәжірибелердегі қателіктерге байланысты біз өзімізді екі нүктемен шектей алмаймыз және қандай сызық салсақ та, ол ешқашан графиктегі  $N$  нүктелерінің әрқайсысынан өтпейді. Бірақ сызықтық регрессияны (ең кіші квадраттар әдісі) пайдалана отырып, біз осы нүктелердің тәуелділігін жақсы сипаттайтын сызықты таңдай аламыз. Енгізу деректері ретінде  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_i, y_i), \dots, (x_N, y_N)$  нүктелерінің координаталары пайдаланылады; және шығыс  $\hat{y} = m \cdot x + b$  түзуінің  $m$  және  $b$  параметрлері болып табылады.

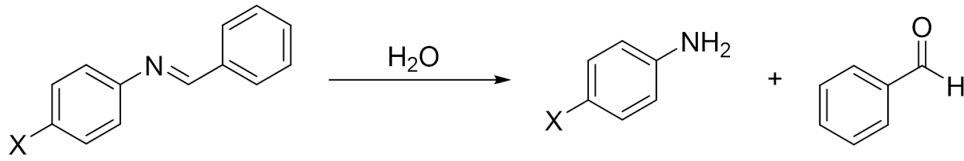
2. Гаммет графигін сызыңыз. Төменде берілген сызықтық регрессия теңдеулерін пайдаланып  $\hat{y} = m \cdot x + b$  сызықтық теңдеуін жазып шығарыңыз.  $\rho$  орынбасарының өзгеруіне реакцияның сезімталдығының параметрі қандай?

$$m = \frac{N \cdot \sum_i^N x_i y_i - \left( \sum_i^N x_i \right) \left( \sum_i^N y_i \right)}{N \cdot \sum_i^N x_i^2 - \left( \sum_i^N x_i \right)^2}$$

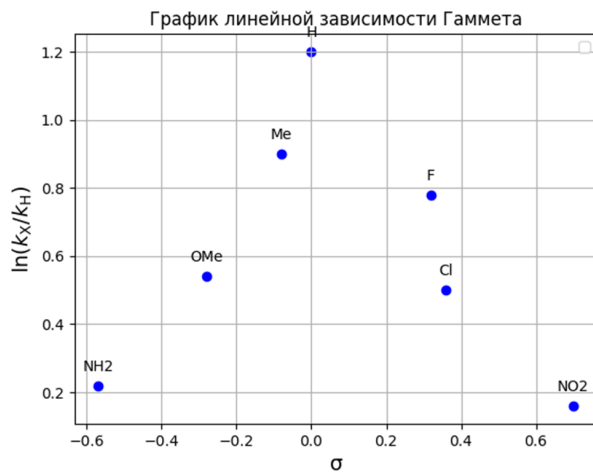
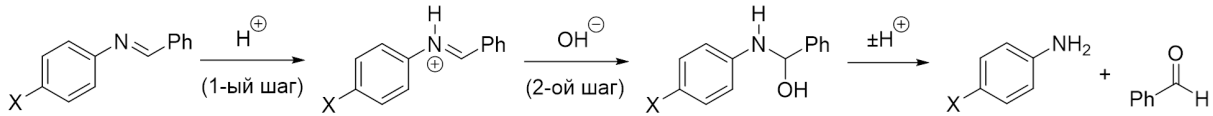
$$b = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N y_i - m \times \sum_{i=1}^N x_i \right)$$

3. Егер орынбасушы пара позициясында метокси тобы болса, орынбасар параметрін ( $\sigma$ ) және алмастырылған даршын қышқылының ( $k$ -ның) эфирінің гидролизі үшін болжамалы жылдамдық константасын есептеңіз. Параметоксibenзой қышқылының  $pK_a$  4.10-ға.

Енді иминдердің гидролизінің кинетикасын зерттейміз:



Төменде реакцияның механизмі берілген:

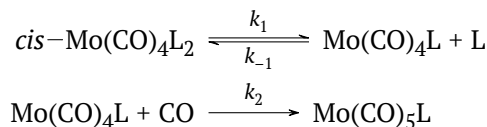


Графиктен таңдалған X орынбасарына байланысты реакцияның шекті сатысының айқын өзгеруін көруге болады.

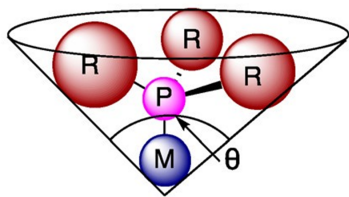
4. Иминдердің гидролизін бақылаудың негізінде жауаптар парағында берілген нұсқалардан барлық дұрыс тұжырымдамаларды таңдаңыз.

Еркін энергиялардың сызықтық тәуелділігі Гамметт параметрімен шектелмейді, оның орнына молекуланың электрондық және/немесе стерикалық қасиеттерін сипаттайтын көптеген басқа параметрлерді қолдануға болады. Молибден комплекстерінің химиясынан көрнекі мысалды қарастырайық.

Молибден комплекстеріндегі фосфиндік лигандтардың (L) мен карбонилге (CO) алмасу реакциясының механизмі төменде келтірілген:



5. *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, L және CO концентрациялары негізінде Mo(CO)<sub>5</sub>L түзілу жылдамдығының теңдеуін шығарыңыз. Квазистационарлық жуықтауды қолданыңыз.
6. L лигандының диссоциациясының (*k*<sub>-1</sub>) кері реакциясы барлық басқа процестерге қарағанда әлдеқайда баяу жүретінін ескере отырып, алынған өрнекті ықшамдаңыз.



Орынбасарлардың электрондық қасиеттерін қарастыратын Гаммет тендеуіне ұқсас фосфиндік лигандтардың стерикалық параметрі, конус бұрышы  $\theta$ , негізінде бос энергиялардың сызықтық тәуелділігін шығаруға тырысып көрейік. Төменде  $\theta$  конус бұрыштарының және молибден комплекстеріндегі L фосфин лигандтарын CO карбонилге алмастыру жылдамдығының тұрақтыларының кестесі берілген.

Лиганд	$\theta$ °	$k_2$ (с <sup>-1</sup> )
PPh <sub>2</sub> Cu	162	$6.40 \times 10^{-2}$
PPh <sub>3</sub>	145	$3.16 \times 10^{-3}$
P(O- <i>o</i> -тол) <sub>3</sub>	141	$1.60 \times 10^{-4}$
PMePh <sub>2</sub>	136	$1.33 \times 10^{-5}$
P(OPh) <sub>3</sub>	128	$3.25 \times 10^{-6}$
PMe <sub>2</sub> Ph	122	$1.20 \times 10^{-6}$

7. Гаммет графигін сызыңыз. Сызықтық регрессияны қолдана отырып  $\ln(k_2)$ -нің  $\theta$ -ға сызықтық тәуелділігінің тендеуін жазып шығарыңыз.

## №8 Есеп. Органикалық синтез

8.1	8.2	8.3	Барлығы	Үлесі(%)
16	3	6	25	11

Берілген кестеде төменгі сұлбада жасырылған қосылыстардың әрбіріндегі көміртегі, сутегі мен оттегінің масса бойынша құрамдары көрсетілген.

Құрылымдардағы циклдер саны **A, B, C** қатарымен өзгертінді белгілі. Сонымен қатар, **M** бір, **N, O** және **P** екі стереоцентрден ие, ал **K** мен **L**-де бірде бір стереоцентр жоқ екені мәлім.

1. Стереохимияны есепке ала отырып, **A–P** жасырылған органикалық заттарының құрылымдарын бейнелеңіз.
2. **2** затындағы барлық стереоцентрлердің абсолют конфигурацияларын көрсетіңіз.
3. <sup>1</sup>H-ЯМР спектрлерінде келтірілген сигналдарды **K–P** құрылымдарындағы сутегі атомдарымен сәйкестендіріңіз.

**I** мен **J**-дің бір реакцияда түзілмейтінін ескеріңіз. **I** — көрсетілген реакцияның өнімі болып табылады, ал **J** — келесі реакция үшін қажетті реагент.

Вещ-во	$\omega(C)$ , %	$\omega(H)$ , %	$\omega(O)$ , %
<b>A</b>	70.24	8.16	21.59
<b>B</b>	70.24	8.16	21.59
<b>C</b>	76.44	7.90	15.66
<b>D</b>	65.45	5.49	29.06
<b>E</b>	87.73	12.27	-
<b>F</b>	74.97	8.39	16.64
<b>G</b>	66.91	8.42	19.10
<b>H</b>	66.91	8.42	19.10
<b>I</b>	47.23	3.40	4.49
<b>J</b>	66.97	9.71	16.22
<b>K</b>	69.72	11.70	18.57
<b>L</b>	69.19	10.32	20.48
<b>M</b>	62.77	9.36	27.87
<b>N</b>	62.77	9.36	27.87
<b>O</b>	63.51	8.29	28.20
<b>P</b>	71.39	9.59	19.02

2023-2024 республикалық химия олимпиадасының қорытынды кезеңі. Теориялық кезеңнің тапсырмалар жинағы. 10-сынып.

