

## 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).

11-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 жақты 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.

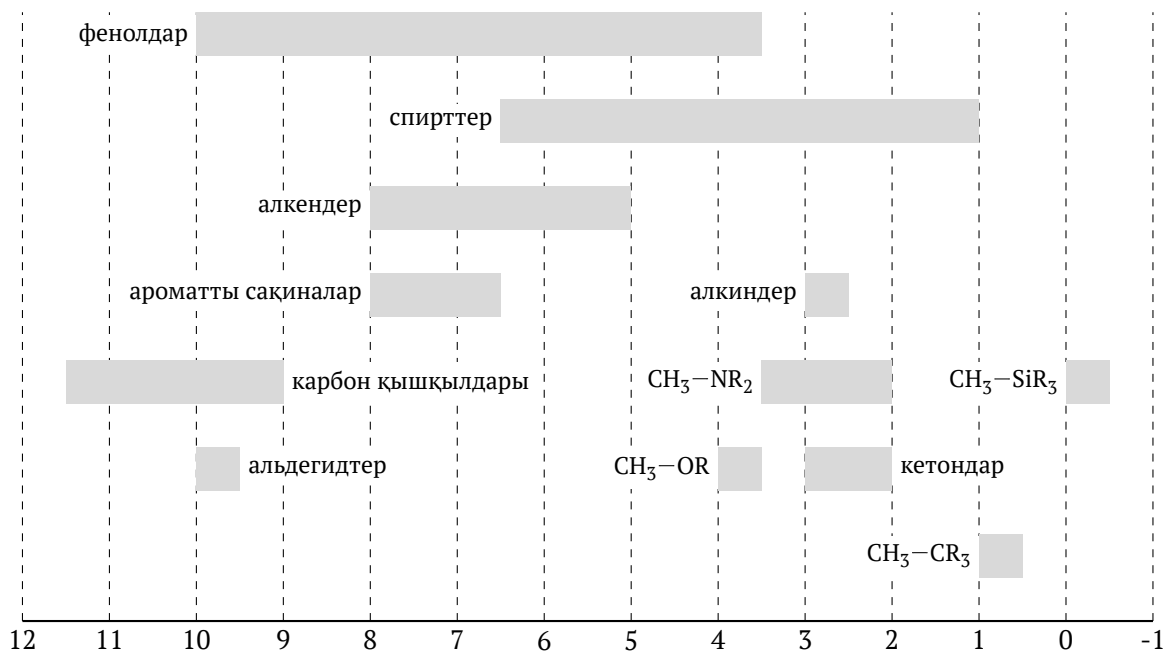
Сәйкес есептерді бермей шешімнің соңғы нәтижесін ғана көрсетсеңіз, онда жауап дұрыс болса да **0 ұпай** аласыз. Дәл солай, түсініктемесіз берілген жауап **0 ұпаймен** бағаланады (бұл тест сұрақтарына қатысты емес).

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(%)
13	3

А заты екі элементтен тұрады — X және Y. X элементі қарапайым түрінде улы сары-жасыл газ болып табылады және оның А-дағы массалық үлесі 65.11%-ды құрайды. А затына суық су қосқан-да екі әлсіз қышқылдың қоспасы, В және С, түзіледі (*p-ция 1*). Ал А затына ыстық су қосса, В қышқылы және екі газ, D және E, түзіледі (*p-ция 2*). С ерітіндісіне NaOH-тың 1 эквивалентін қосса, ағартқыштарда қолданылатын заттың ерітіндісін аласыз (*p-ция 3*). Ал F және D газдарының араласуы G затының түзілуіне әкеледі (*p-ция 4*), ондағы X элементінің массалық үлесі 97.24%-ға тең.

1. A–G, X және Y белгісіз заттарын анықтаңыз және барлық реакциялардың теңестірілген теңдеулерін жазыңыз.

## №2 Есеп. Нақты газдар

2.1	2.2	2.3	Барлығы	Үлесі(%)
6	6	2	14	4

Сырттай кәрі, бірақ жүрегі жас химик Тимур хлор газы (Cl<sub>2</sub>) молекулаларының өлшемін есептегісі келді. Ол үшін оларды сфералық деп есептеп, идеал газ күйінің теңдеуін сәл жақсартады.

Тимур идеал газдың қысымы  $P = \frac{nRT}{V}$  түрінде өрнектелетінін біледі. Бірақ нақты газдардың белгілі бір көлемі бар болғандықтан, ол молекулаларға қолжетімді көлем контейнердің көлемінен аз болады деп болжайды және бұл көлемнің азаюы молекулалар санына пропорционалды болуы керек. Сондықтан ол  $V$  орнына  $V - nb$  қояды. Мұндағы  $b$  — тәжірибелік жолмен анықтауға болатын параметр.

Тимур сондай-ақ идеал газдарға қарағанда нақты газдардың бір-бірімен әрекеттесетінін, сондықтан олар контейнердің қабырғаларына төмен жылдамдықпен соғылатынын, сондықтан бірдей шарттарда нақты газдың қысымы идеал газдың қысымынан аз болуы керек екенін білді. Тимурдың досы Санжар оған қысымның бұл төмендеуі газ концентрациясының квадратына пропорционалды болу керектігін ұсынды. Осылайша, нақты газдың қысымын  $P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2$  түрінде көрсетуге болады. (Мұндағы  $a$  да — тәжірибелік түрде анықталған параметр.)

Егер Тимур химия бойынша бакалавр дәрежесін бітірген болса, ол нақты газдар үшін ван дер Ваальс теңдеуін алғанын білетін еді:

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT.$$

Хлор газын алу үшін Тимур HCl концентрлі ерітіндісінің артық мөлшерін 3.161 г KMnO<sub>4</sub>-ке қосады (*p-ция 1*). Тимур бөлінген газды көлемі 5.000 л болатын контейнерге салды. Анықталғандай, 298.15 К кезінде газ қысымы 24.74 кПа, ал 398.15 К-де 33.06 кПа болған.

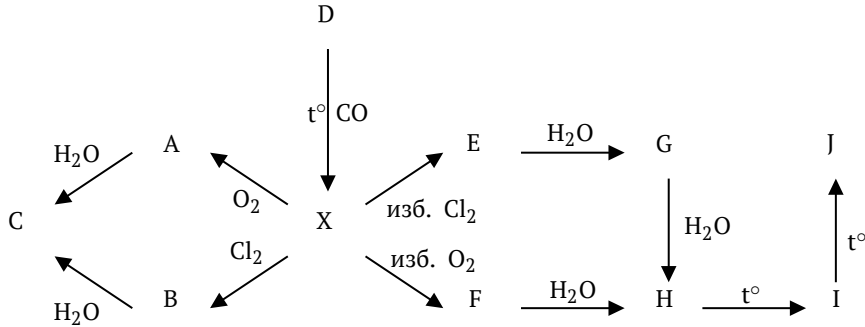
Тимур хлор газының молекулаларының радиусын анықтау үшін соңғы есептеулерді жүргізуге дайын болды, бірақ бір сәтте өзін нашар сезінді. Ол алынған хлор газын салған контейнер қымтақты болмай шығып, улы газдың біразы сыртқа шығып кеткені белгілі болды.

1. Тимур ауруханаға жеткізіліп жатқанда, қажетті есептеулерді жүргізіп, хлор газының молекулаларының радиусын анықтаңыз. Контейнердің қымтақты болмауына байланысты газдың ағуын елемейіз.
2. Контейнер толығымен жабылған болса, хлор газы молекулаларының радиусының бағасы (көп, аз немесе бірдей) қандай болар еді? Жауабыңызды түсіндіріңіз.
3. *p-ция 1*-дің теңдеуін жазыңыз.

### №3 Есеп. ABCDF

Барлығы	Үлесі(%)
19	7

Төменде реакциялардың сұлбасы келтірілген:



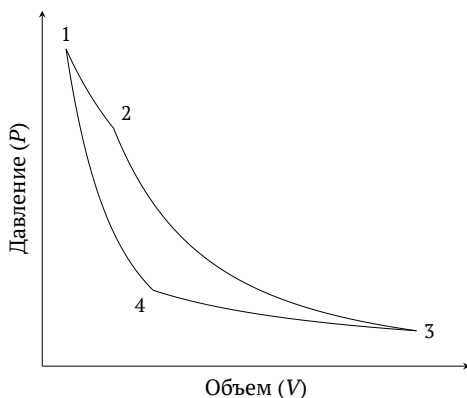
1. А–J заттарын және X жай затын анықтап, жауап парағындағы сәйкес ұяшықтарға жазыңыз. X, B, E және F молекулаларының кеңістіктік құрылымдарын бейнелеңіз.

Кеңестер:

- X — 2-ші немесе 3-ші периодтың элементтерінің бірінің жай заты.
- Барлық А–J заттары осы элементті қамтиды.
- H → I және I → 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  $T_H = 500^\circ\text{C}$  және  $T_C = 25.0^\circ\text{C}$  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 температурада азоттың вибрациялық еркіндік дәрежелері қатып қалатындықтан оларды елемеге болады деп есептейік.

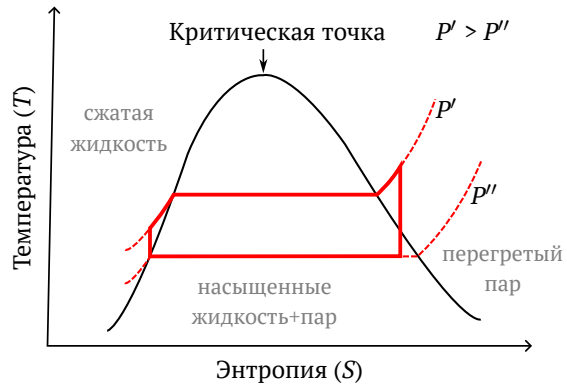
1. Азоттың  $C_V$  және  $C_P$  меншікті жылу сыйымдылықтарын есептеңіз. Еркіндік дәрежесінің әрқайсысы молекуланың кинетикалық энергиясына  $\frac{1}{2}k_B T$  мөлшерінде бірдей үлес қосады деп қабылдаңыз.
2. Карно цикліндегі әрбір процесс үшін **ішкі энергияның өзгеруін**, **энтропияның өзгеруін**, 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 циклдар 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 → 2 — адиабаттық қысу, 2 → 3 — изобарлы жылыту, 3 → 4 — адиабаттық кеңею, 4 → 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

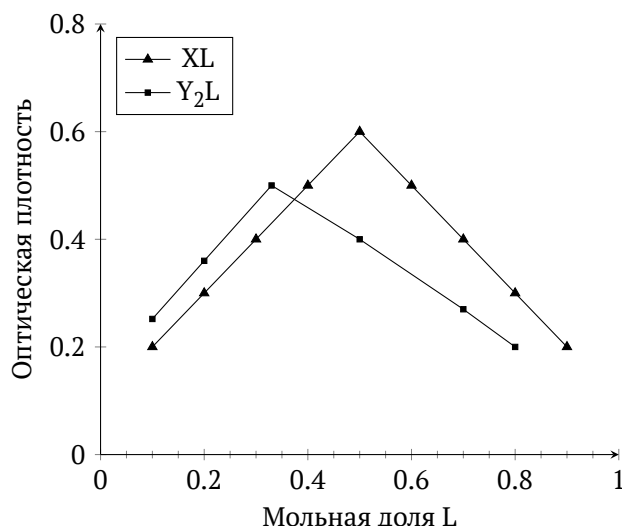
Ең алдымен, олар  $M^{2+}$  және  $L^-$  ерітінділерін бірдей молярлық концентрациямен (0,001 M) араластыру арқылы ерітінділердің жалпы көлемі тұрақты болып қалатындай және алынған ерітінділердегі  $M^{2+}$  және  $L^-$  мөлшерінің арақатынасы өзгертінгендей ерітінділер сериясын дайындады. Содан кейін,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

**Асанәлі:** Комплекстің 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 комплексті 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 комплексті 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.

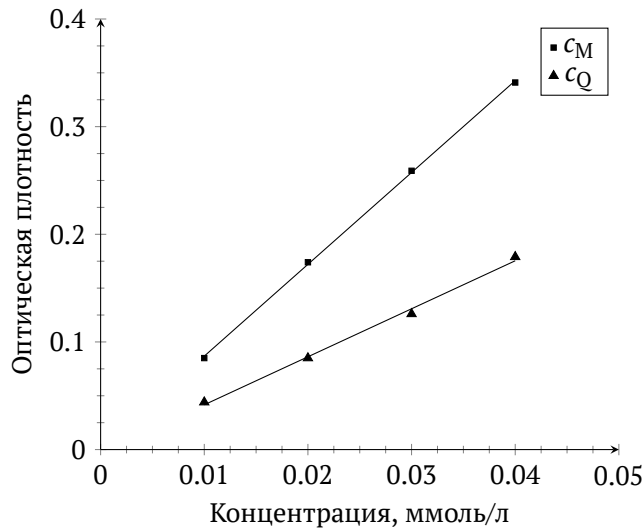
## Тармақ 2. $MQ_m$ комплексінің құрамын анықтау

$MQ_m$  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:

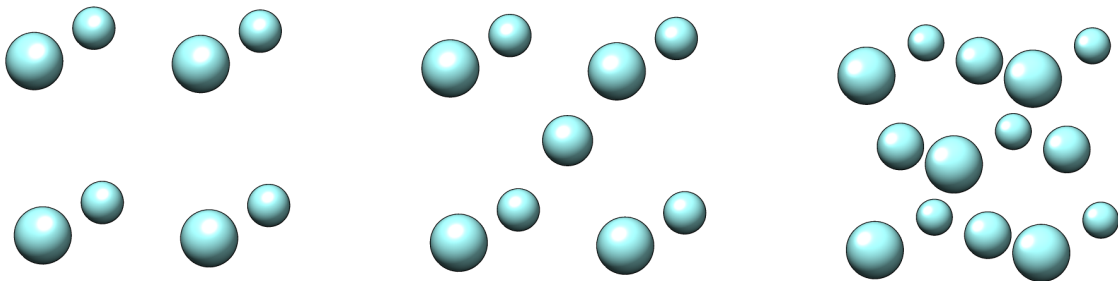


- Қажетті жорамалдарды жасай отырып, ерітінділердің әрбір сериясы үшін ерітіндінің оптикалық тығыздығының жалпы металл/лиганд концентрациясына тәуелділігін жазып шығарыңыз.
- Жоғарыдағы график негізінде  $MO_m$  комплексті қосылысының стехиометриясын анықтаңыз.

### №6 Есеп. Позитивті металл

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Барлығы	Үлесі(%)
3	1	2	1	3	10	13

Өтпелі метал  $X$  табиғатта бинарлы кристалдық қосылыс  $A$  түрінде кездеседі, оның екінші элементі жер қыртысында өте жиі кездеседі;  $A$  ешбір тотықтырғыштармен әрекеттеспейді. Жоғары температурада  $A$  кубтық кеңістік тобына айналады; Мұндай үлгіні ұнтақ дифрактометрге қойғанда бірлік ұяшық текшесінің қабырғасының ұзындығы  $5.09 \text{ \AA}$ -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:

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

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

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

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.

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

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.

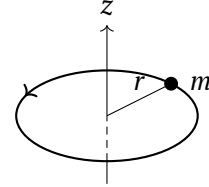
Өндірісте **A**-ны молекулалық хлор тоғы астында көміртектен қыздырылады, өйткені бұл **A**-ның өте күшті кристалдық торын жоюдың жалғыз жолы. Өнімдердің бірі ауадағы тығыздығы  $3.41$  улы газ **B**, ол сумен әрекеттесіп, бинарлы газ **B**-ны бөліп, күшті бинарлы қышқыл **G**-ны түзеді; **B** әк сумен 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 **Ж**-ны түзеді, содан кейін екінші тура сондай лигандты (метил емес) жұлып алып, оң зарядталған, 14-электронды комплекс **З**-ны түзеді, ол өзінің стерикалық қолжетімділігі мен өте жоғары электрофильділігіне байланысты этиленді тез координациялап, 16-электронды **И**-ді түзеді, онда этилен - металмен комплексті түзілуіне байланысты жоғары электрофильділікке ие, бұл метил тобының қос байланысқа қосылуына мүмкіндік беріп, **З**-ға ұқсас 14-электронды **К**-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. Бір сақина, екі сақина...

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Барлығы	Үлесі(%)
3	7	8	2	11	35	7	73	11

Физика курсынан білетініміздей, массасы  $m$  және  $\vec{v}$  жылдамдыққа ие дене сонымен қатар  $\vec{p} = m\vec{v}$  болатын сызықтық импульске ие. Алайда егер сол дене шеңбер бойымен қозғала бастаса, ол жаңа *бұрыштық* қасиеттерге ие болады. Радиусы  $r$  шеңбер бойымен қозғалатын дененің ұқсас қасиеттері төмендегі кестеде берілген.



Сызықтық шама	Белгіленуі	Бұрыштық шама	Белгіленуі	Өрнек
Масса	$m$	Инерция моменті	$I$	$I = mr^2$
Жылдамдық	$v$	Бұрыштық жылдамдық	$\omega$	$v = \omega r$
Импульс	$p$	Бұрыштық импульс	$J$	$J = pr$
Күш	$F$	Айналу моменті	$\tau$	$\tau = Fr$

1. Шеңбер бойымен қозғалатын дененің ( $E_k = \frac{mv^2}{2}$ ) кинетикалық энергиясын а) масса мен жылдамдықтың бұрыштық аналогтары; б)  $J$  бұрыштық импульсі арқылы өрнектеңіз.

Сақинадағы бөлшектер моделі спектроскопиялық талдауда қолда бар тәжірибелік деректерді сипаттау және әлі алынбаған молекулалардың спектрлеріндегі ең жоғары жиіліктерді есептеу үшін кеңінен қолданылады. Шеңбер бойымен еркін қозғала алатын электронды елестетейік. Берілген жүйе үшін Шредингер теңдеуін  $\phi$  айналуның бұрыштық координатасы арқылы жазуға болады:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\Psi(\phi)}{d\phi^2} = E\Psi(\phi) \quad (1)$$

мұндағы  $I$  — айналмалы бөлшектің инерция моменті,  
 $\Psi(\phi)$  — бөлшек-шеңбер жүйесінің толқындық функциясы,  
 $E$  — жүйенің толық энергиясы,  
 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  -ге тең төмендетілген Планк тұрақтысы.  
 Теңдеудің оң жағында  $E$  және  $\Psi(\phi)$  мәндері көбейтілгенін ескеріңіз.

Ұсынылған теңдеуде бөлшектің бүкіл энергиясы оның кинетикалық энергиясынан тұрады деген болжам жасалған, ол үшін  $-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$  операторы жауапты.

Келтірілген теңдеудің шешімі келесі функция болып табылады:

$$\Psi(\phi) = e^{im_l\phi}$$

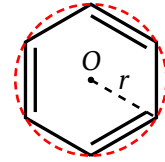
мұндағы  $i$  — жалған бірлік ( $i^2 = -1$ ), ал  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$  және т.б. мәндерін қабылдайтын және сақинадағы бөлшектің айналу бағытын көрсететін магниттік кванттық сан (сағат тілімен немесе сағат тіліне қарсы).

2.  $\Psi(\phi)$  өрнегін 1 теңдеуіне қойып шығып, бөлшектің толық энергиясы үшін өрнекті шығарыңыз. Берілген өрнекке негізделе отырып, жауап парағынан **ақиқат** тұжырымдарды таңдаңыз.

Физикалық мағынаға ие болу үшін  $\Psi(\phi)$  функциясы шеңбердің әрбір нүктесінде дәл бір мәнге ие болуы керек, яғни ол периодты болуы тиіс.

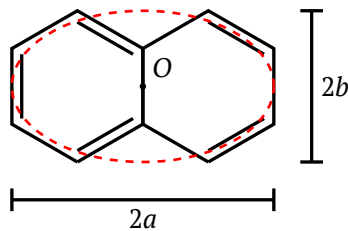
3.  $\Psi(\phi) = \Psi(\phi + T)$  шарты орындалатындай  $T$  периодын табу арқылы осы функцияның периодтылығын растаңыз. Сізге келесі өрнек қажет болуы мүмкін:  $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ .

Сақинадағы бөлшектер моделі бензолдың спектрлік шыңдарын тамаша сипаттайды. Электрондық қозғалыс аймағын молекуланың айналасында сипатталған шеңбер арқылы жуықтауға болады (оң жақтағы диаграмманы қараңыз).

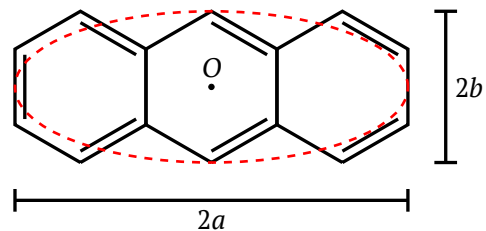


4. Геометрия туралы бұрыннан бар біліміңізді пайдалана отырып, модельделген сақинаның радиусын есептеңіз. Бензол молекуласындағы C-C байланысының ұзындығы  $1.40 \text{ \AA}$ .
5. Бензол молекуласындағы электрондардың айналмалы қозғалысының энергетикалық деңгейлерін (эВ-да,  $1 \text{ эВ} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ ) есептеңіз және алынған мәндерді жауап парағындағы тиісті жолақтарда жазыңыз. Энергетикалық деңгейлерді электрондармен толтырыңыз және бензолдың негізгі күйден бірінші қозған күйге өтуі кезінде жұтылатын фотонның толқындық саны  $\tilde{\nu}_0$ -ді ( $\text{см}^{-1}$ ) есептеңіз.

Сақинадағы бөлшек моделін шеңберді сипаттауға болатын молекулалар үшін ғана қолданылып қана қоймайды. **Полиацендер** — екі немесе одан да көп сызықты байланысқан бензол сақиналарынан тұратын молекулалар. Бұл қатардың қарапайым өкілдері *нафталин* және *антрацен* (төменде көрсетілген).



Нафталин



Антрацен

2023 жылы Канада мен Үндістанның бір топ ғалымдары полиацендердің молекулалық орбитальдарының энергиясын есептеу үшін *сақинада жалпыланған бөлшек* (СЖБ) моделін пайдалану әдісін ұсынды. Олар модельденген электрон жолы ретінде үлкен радиусы  $a$  және кіші радиусы  $b$  болатын эллипсті алды. Бензол молекуласындағы электрон үшін алынған өрнекті пайдалана отырып, олар полиацен молекулалары үшін ең жоғары жұтылу толқын ұзындығын сәтті есептей алды. Бензол молекуласының есептеулерінен жалғыз айырмашылығы - электронның **жол ұзындығы**,  $S$ . Полиацендер жағдайында циклдік жолдың ұзындығы модельделген эллипстің периметрі ретінде қабылданып, келесі түрде өрнектеледі:

$$S = 2\pi \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2}}$$

6.  $S$  циклдік жолының ұзындығы бойынша СБ-ның толық энергиясының өрнегін жазыңыз. Содан кейін нафталин және антрацен молекулалары үшін  $S$ -ті есептеп, электрондардың эллиптикалық қозғалысының энергетикалық деңгейлерін (эВ-да) есептеп, алынған мәндерді сәйкес жауап жолақтарына жазыңыз. Энергия деңгейлерін электрондармен толтырыңыз және молекулалардың әрқайсысы үшін негізгі күйден бірінші қозған күйге өткенде жұтылатын фотонның толқындық санын есептеңіз,  $\tilde{\nu}_0$  ( $\text{см}^{-1}$ -де). *Алты мүшелі циклдар саны C-C байланысының ұзындығына әсер етпейді және барлық циклдар көршілес дұрыс алтыбұрыштар деп есептейік.*
7. Полиацен қатарының келесі мүшелерінің молекулаларының құрылымдарын сызыңыз: *тетрацен, пентацен және гексацен*. Алдыңғы жауаптар негізінде жауап парағынан дұрыс тұжырымды таңдаңыз.

## №8 Есеп. Органикалық синтез

8.1	8.2	8.3	Барлығы	Үлесі(%)
18	3	6	27	12

Берілген кестеде төмендегі сұлбада жасырылған қосылыстардағы көміртегі, сутегі және оттегінің массалық үлестері көрсетілген.

С-ның үш хиральды орталықтары бар. I және J құрылымдарында 4-тен екі есе көп циклдар бар. М-де бір стереоцентр; N, O және P-да екі стереоцентр, ал K және L-де стереоцентр жоқ екені белгілі.

1. Стереохимияны ескере отырып, А–R жасырылған органикалық заттарының құрылымдарын бейнелеңіз.
2. 2 затының құрылымындағы барлық стереоцентрлердің абсолюттік конфигурацияларын көрсетіңіз.
3. Ұсынылған <sup>1</sup>H-ЯМР спектрлердегі сигналдарды K–P құрылымдарындағы сутегі атомдарымен салыстырыңыз.

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

Қосылыс	ω(C), %	ω(H), %	ω(O), %
A	67.52	5.67	20.76
B	73.34	6.59	13.96
C	78.10	7.96	7.43
D	74.08	8.29	9.40
E	82.72	8.10	9.18
F	69.21	7.74	23.05
G	75.76	7.42	16.82
H	79.31	7.49	13.20
I	72.42	9.50	18.09
J	79.29	10.81	9.90
K	69.72	11.70	18.57
L	69.19	10.32	20.48
M	62.77	9.36	27.87
N	62.77	9.36	27.87
O	63.51	8.29	28.20
P	71.39	9.59	19.02
Q	47.23	3.40	4.49
R	66.97	9.71	16.22

