Теориялық тур
11 сынып

Задача 1. Хроматтар және тағы басқалары

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Барлығы	Жалпыдан %
4	4	6	8	4	6	6	4	6	8	**56**	**9**

Хромат иондары өз заряды мен геометриясына байланысты суда ерімейтін көптеген тұздарды түзеді. Мысалы, калий дихроматы ерітіндісі барий нитратымен әрекеттескенде барий хроматының (дихромат емес) тұнбасы түзіледі, ал артық барий нитраты болғанның өзінде тұнба үстіндегі ерітінді сары күйде қалады ***(1-реакция)***. Дәл осы реакцияға калий ацетатын қосқанда, барий хроматының тұнбасы көбірек түзіледі, ал ерітіндіде сары түс сақталмайды ***(2-реакция).***

1.1. Хромат және дихромат иондарының құрылымдық формуласын кескіндеңіз. Олардың геометриясын сөзбен сипаттаңыз.

1.2. ***1-ші*** *және* ***2-ші реакция*** теңдеулерін жазыңыз.

Күміс хроматының ерігіштік көбейтіндісі ($\mathbf{1{,}1 \cdot 10^{-12}}$), Барий хроматының ерігіштік көбейтіндісі ($\mathbf{1{,}1 \cdot 10^{-10}}$) екені белгілі.

1.3. Егер барий хроматы мен күміс хроматының қаныққан ерітінділері бірдей мөлшерде араластырылса, тұнба түзіле ме? Түзілсе, қандай тұнба түзілетінін көрсетіңіз.

1.4. Таза суға қатты күміс хроматы мен барий хроматы салынды. Қоспа тұнбасының үстіндегі ерітіндіде барий, күміс және CrO_4^{2-} иондарының тепе-теңдік концентрациялары қандай?

1.5. 100 мл 0.0001 М $Ba(NO_3)_2$ мен 100 мл 0.0002 М K_2CrO_4 араластырылғанда, түзілген тұнбаның массасы қандай?

Күшті қышқыл ортада хромат ерітінділерінен құрылымы хроматтар мен дихроматтарға ұқсас три- және тетрахроматтарды бөлуге болады.

1.6. Дихромат иондарынан три- және тетрахромат иондар түзілу реакцияның иондық теңдеулерін жазыңыз. Бұл тұздарды концентрлі немесе сұйылтылған ерітінділерден алу тиімді екенін көрсетіңіз.

Молибден – хромға топ бойынша ұқсас элемент, ол ең жоғары тотығу дәрежесінде әртүрлі аниондар түзеді. Алайда, бұл аниондардың құрылымы мүлде басқа.

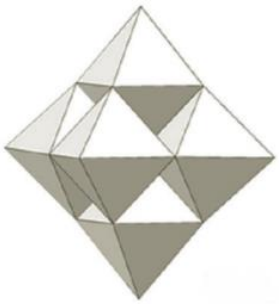
1.7. Төмендегі суреттерде көрсетілген молибдат иондарының формулаларын ($Mo_xO_y^{n-}$ түрінде) анықтаңыз. Бірінші құрылым 2-ші реттік симметрия осіне ие және 8 октаэдрден тұрады. Әр октаэдрдің центрінде молибден атомы орналасқан, ал төбелерінде – оттегі атомдары бар.



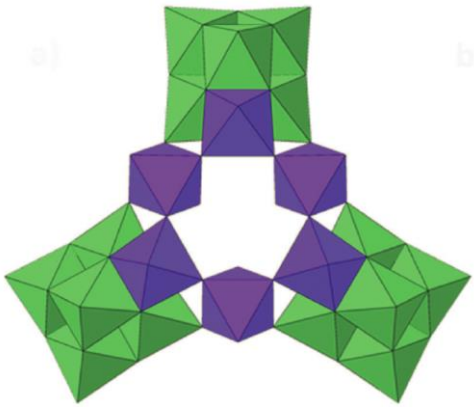


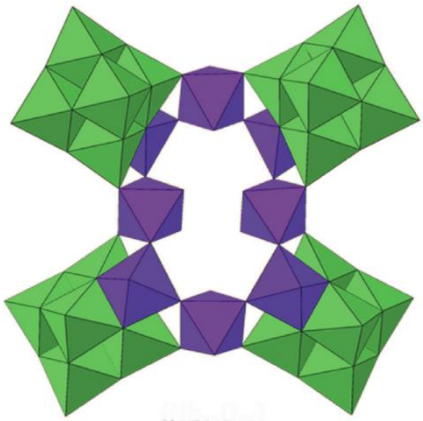
1.8. Көрсетілген екі анионның қайсысы қышқылдығы жоғарырақ ортада түзіледі? Жауабыңызды негіздеңіз.

1.9. Тағы бір металл ерітінділерде $M_xO_y^{8-}$ оксоаниондарын түзеді, ол суретте көрсетілген. Оның төртінші ретті 3 симметрия осі бар. Осы анионда металл [Kr] электрондық конфигурациясына ие. М металлын анықтаңыз. Осы анион құрамындағы қанша оттегі атомы μ_2-атом болып табылады (яғни, яғни 2 М атомын байланыстырады)?



1.10. Металл М сонымен қатар тек металл атомдарынан, оттегі атомдарынан және ОН топтарынан тұратын ірі аниондар түзеді, олар суретте көрсетілген. Олардың негізінде алдыңғы сұрақта сипатталған (жасыл) құрылымдық бірліктер жатыр, олар қосымша октаэдрлермен (күлгін) байланысқан. Бірінші ионның заряды −3, ал екінші ионның заряды −4. Олардың формулаларын анықтаңыз.





Задача 2. Космос не для меня! – Часть 1

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Барлығы	Жалпыдан %
2	1	3	1	6	3	2	6	**24**	**8**

Адиабаталық ұлғаю – бұл газдың қоршаған ортамен жылу алмаспай ұлғаю жүретін термодинамикалық процесс. Адиабаталық ұлғаюды әртүрлі денелерді суытуға мүмкіндік беретін тоңазытқыш жүйелерінде қолданады. Мысалы, компрессордың жұмысында газ жоғары жылдамдықпен сығылады, бұл оның қызуына, кейін кеңейген кезде салқындауына әкеледі.

Идеал газдың қайтымды адиабаталық ұлғаюы кезінде бастапқы және соңғы температуралар белгілі бір қатынаспен байланысқан: $T = f(T_0,\ V_0, V)$.

2.1. Термодинамиканың бірінші заңын қолдана отырып, адиабаталық процесс кезінде идеал газдың бастапқы және ағымдағы көлемі мен температурасын байланыстыратын теңдеуді шығарыңыз. Шығарылу жолын көрсетіңіз.

2.2. Изобаралық және адиабаталық ұлғаю кезінде 10.00 л идеал газдың (c_V = 13 Дж/(моль·К)) көлемі үш есеге артқанда, соңғы температуралар қанша есеге айырмашылық жасайды?

2.3. Температурасы 500 К және 2 атм болатын 0.15 моль идеал газ 15 л және 171 К адиабаталық кеңеюге ұшырады. Идеал газ молекуласындағы атомдар санын анықтаңыз және газдың жасаған жұмысын есептеңіз.

Кәдімгі тұрмыстық тоңазытқыш ғарышқа жарамсыз, өйткені оның жұмысы тоңазытқыш агентті тарату үшін компрессорлық жүйеде қолданылатын ауырлық күшіне байланысты. Белгілі болғандай, ғарыш жағдайында ауырлық күші жоқ.

NASA-ның Годдард ғарыштық ұшу орталығында ғарышта қолдануға арналған адиабаталық магнитсіздіретін тоңазытқыш (ADR) әзірленуде. 1980-ші жылдардың басында доктор Стивен Каслз ғарыш станцияларында пайдалануға жарамды тоңазытқыштың демонстрациялық моделін жасап шығарды. Адиабаталық магнитсіздендіру арқылы салқындату – бұл 10^{-4} K-ге дейінгі өте төмен температураға жетуге мүмкіндік беретін, гравитацияға тәуелсіз әдіс.

Техникалық тұрғыдан, парамагнетик үлгісі жылу тасымалдағыш рөлін атқаратын сұйық гелийге батырылады. Бұл кезеңде парамагнетиктегі жұптаспаған электрондар ретсіз орналасқан, сондықтан оның жалпы магниттік өрісі нөлге тең. Кейін күшті магнит өрісі қосылып, магниттік моменттер реттеледі. Осы кезде жүйенің энтропиясы ретсіз парамагнетик энтропиясынан реттелген күйдегі парамагнетик энтропиясына дейін төмендейді. Ал температура тұрақты болып қалады, өйткені үлгіден бөлінген жылу қоршаған ортаға беріледі. Содан кейін гелий сорылып, үлгі мен салқындатқыш резервуар арасындағы жылу байланысы үзіледі, ал сыртқы магнит өрісі жойылады. Бұл – адиабаталық кезең, оның барысында зат қайтадан реттелген күйден ретсіз күйге өтеді, бірақ энтропия өзгермейді, ал температура төмендейді. "Ретсіз → реттелген → ретсіз" циклі ақырында температураның төмендеуіне әкеледі.

2.4. Үлгінің энтропиясы соңғы кезеңде неге тұрақты болатынын қысқаша түсіндіріңіз.

Дебайдың кубтық заңына сәйкес, абсолюттік нөлге жақын температураларда қатты заттардың жылу сыйымдылығы температураның кубына пропорционал $\mathrm{C} = a \cdot T^3$. Парамагнетик үлгісі үшін күшті магнит өрісі әсер еткенде, мольдік изобарлық жылу сыйымдылығы C_p 0,7 К температурасында 5,49 Дж $\cdot K^{-1}$ $\cdot$ моль$^{-1}$ мәнінен 4,31 Дж $\cdot K^{-1}$ $\cdot$ моль$^{-1}$ мәніне дейін өзгереді. Үлгіні идеал кристалл деп есептеңіз.

2.5. Абсолют нөлге жақын үлгінің энтропиясының күшті магнит өрісі болған және болмаған кездегі температураға тәуелділігін шығарыңыз.

2.6. Сапалық тұрғыда бір графикте заттың реттелген және ретсіз күйіндегі энтропиясының 0 K маңындағы температураға тәуелділігін көрсетіңіз. Алынған графикте ретсіз → реттелген → ретсіз күйге ауысатын 1 циклді сызықтармен белгілеңіз.

2.7. 1 моль үлгісі 0.7 K температурасында магниттелу процесінде бөлінетін жылу мөлшерін есептеңіз.

2.8. 1 моль үлгіні 0.7 K температурасынан 0.01 K-ге дейін салқындату үшін ADR қанша цикл жұмыс істеуі керек? Ал 10^{-4} K-ге дейін салқындату үшін неше цикл қажет?

Задача 3. Ғарыш — мен үшін емес! – 2-бөлім

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	Барлығы	Жалпыдан %
12	4	10	8	8	8	**50**	**7**

NASA адиабаттық магнитсіздендіру тоңазытқышында (ADR) салқындату көзі ретінде **A, B, C, D, E, F** тұздарын пайдаланады. Бұл тұздардың құрамындағы парамагниттік металл иондары әртүрлі болғанымен, олардың көптеген ортақ қасиеттері бар:

- Барлық тұздар бір ғана анионды қамтиды, әрі бұл анион барлық тұздар үшін бірдей.
- Барлық тұздар – суда еритін кристаллогидраттар.
- Екі тұз изоқұрылымды және белгілі бір қос тұздар класына жатады; қалған үш тұз да изоқұрылымды және басқа белгілі қос тұздар класына кіреді.
- Барлық тұздардың құрамындағы парамагниттік металл ионы қышқыл ортада су ерітіндісінде ең тұрақты тотығу дәрежесінде болады.
- Барлық тұздар радиоактивті емес.
- Тұздардың **(A-F)** ерітіндісіне сілті қосқанда тұнба түзіледі, ал **A-C** тұздары үшін бұл процесс газ бөлінуімен қатар жүреді ***(1-реакция).*** Екі жағдайда тұнба сілтінің артық мөлшерінде жақсы ериді ***(2,3-реакциялар),*** бір жағдайда тұнба сілтінің артық мөлшерінде әзер ериді ***(4-реакция),*** тағы бір жағдайда тұнба ауада қараяды ***(5-реакция)***. Қалған екі жағдайда тұнба 1М сілтіде ерімейді.
- Барлық тұздардың молярлық массасы (бір парамагниттік металл ионына шаққанда) 370-тен 500 г/моль аралығында.
- Әр тұздың ерітіндісі барий хлориді немесе қорғасын нитраты ерітіндісімен әрекеттескенде ақ тұнба түзеді.

C тұзының ерітіндісіне калий цианидінің артық мөлшерін қосқанда, құрамында төрт зарядты октаэдрлік аниондар бар көк түсті ерітінді пайда болады ***(6-реакция);*** бұл көк ерітінді ауада тотығып, қызыл түске өзгереді ***(7-реакция).*** Реагенттерді кері ретпен араластыру және калий цианидінің артық емес мөлшерін пайдалану ерітіндіде 22.72% калий және 20.94% көміртек бар, құрамында бір элементтің екі түрлі парамагниттік ионы кездесетін тұнба түзуге әкеледі ***(8-реакция).***

F заты калий йодиді ерітіндісімен әрекеттесіп, тұнбалар қоспасын түзеді ***(9-реакция),*** ал **A** заты бір ғана тұнба түзеді ***(10-реакция).***

Металл иондарындағы жұптаспаған электрондар санын анықтау үшін сәйкес тұздардың (бір парамагниттік ионға есептелген) спиндік магниттік моменттері өлшенді. Сонымен қатар, олардың құрамындағы су массалық үлесі де анықталды. Нәтижелер төмендегі кестеде берілген:

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
μ, мБ	6.1	3.9	6.0	8.0	4.0	1.7
$w(H_2O)$, %	44.8	27.3	27.6	19.3	43.3	24.5

3.1. A-F заттарын анықтаңыз.

3.2. Алты тұздың ішінде сәйкесінше екі және үшеуі жататын қос тұздардың екі құрылымдық түрін атаңыз. Сіз қалай ойлайсыз, қалған тұздың құрамындағы металл бірінші ме, әлде екінші типтегі қос тұздарды түзеді ме?

3.3. ***1–10 реакция*** теңдеулерін жазыңыз (ерітіндіде жүретін реакцияларды тек иондық түрде жазыңыз).

3.4. A және E тұздарының құрамындағы парамагниттік иондар үшін орбитальдардың ыдырауын бейнелеңіз, орбитальдарды электрондармен толтырыңыз және кристалл өрісінің тұрақтандыру энергиясын (КӨТЭ, орысша ЭСКП) есептеңіз.

A және D құрамында болатын катиондардың ацетилацетонат қоспасын тұндыру және кейінгі күйдіру ***(11, 12 реакциялары)*** белгілі бір шарттарға байланысты **1** (w(O) = 18.38%) немесе **2** (w(O) = 20.36%) заттарын береді. Осындай қосылыстар болашағы зор магниттік материалдар ретінде зерттелуде.

3.5. **1** және **2** заттарының формулаларын анықтаңыз. Олардың синтезінің ***11*** және ***12 реакцияларын*** жазыңыз.

D құрамындағы катион қосылыстарының негізгі қолдануларының бірі – бір зарядты анион **3** түріндегі кешендер. Оны лиганд **L** (массалық құрамы: 47,52% көміртек, 6,98% сутек, 13,85% азот) мен **D** құрамындағы катиондардың қолайлы pH мәнінде 1:1 қатынасында тікелей әрекеттесуі арқылы алады. ^{1}H ЯМР спектрінде **L**-дің $CDCl_3$ ерітіндісінде 3 сигналы бар: 4H, синглет, 2,5 м.б.б. (ppm) ; 2H, синглет, 3,3 м.б.б. (ppm); 1H, синглет, 13 м.б.б. (ppm). Соңғы сигнал спектрді D_2O ерітіндісінде өлшеген кезде жоғалады.

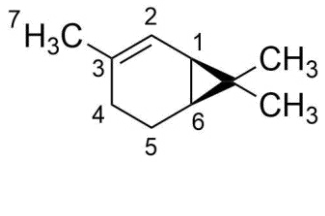
3.6. **L** және **3** құрылымдық формуласын кескіндеңіз. Осы секілді заттар қайда пайдаланылады?

Задача 4. Синтетическая головоломка

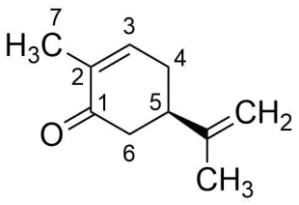
4.1	4.2	4.3.1	4.3.2	4.3.3	4.4	Барлығы	Жалпыдан %
1	12	6	2	6	15	**42**	**7**

Күрделі терпеноидтардың толық синтезі көп жағдайда осы қосылыстар класының қолжетімді қарапайым өкілдерінен басталады. Бастапқы затты дұрыс таңдау үшін оның құрылымдық ұқсастығы мақсатты өніммен салыстырылады. Көбінесе, хиральды орталықтарды алдын ала қажетті конфигурацияда енгізіп қана қоймай, сонымен қатар жаңа орталықтардың стереохимиясын басқару мүмкін болады.

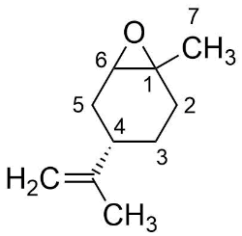
Төменде ұсынылған заттар күрделі құрылымдардың синтезі үшін бастапқы қосылыс ретінде қолданылды:



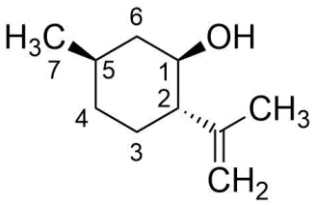
(−)-carene



(−)-carvone

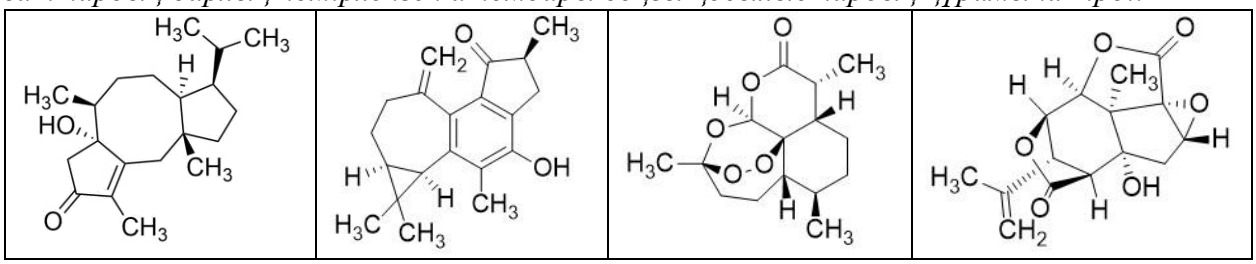


(S)-lemonene oxide



isopulegol

жазыңыз (мысалы, «(-)-carvone»). Синтезделген қосылыстардың құрамындағы бастапқы заттардың көміртек атомдарын жоғарыда берілген сандарға сәйкес нөмірлеңіз. *Бастапқы заттардың барлық нөмірленген атомдары соңғы қосылыстардың құрамына кірді.*

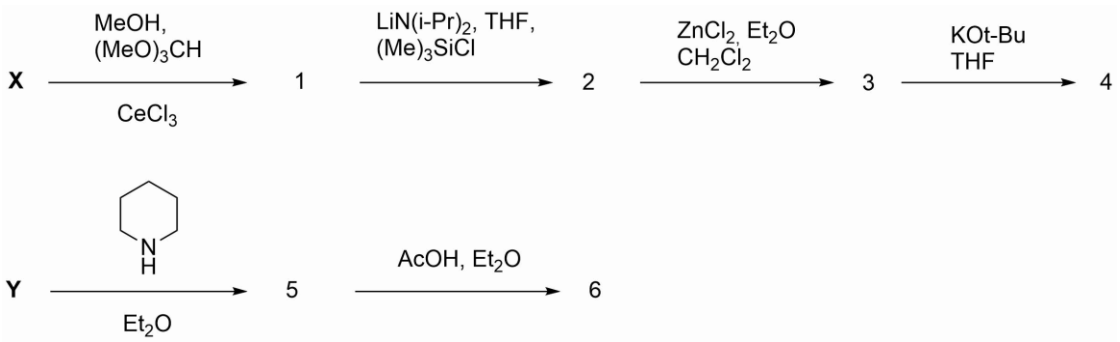


Жоғарыда қарастырылған екі жағдайда ғана көзде қамтылған цикл өлшемі өзгерді. Бұл өзгерістер синтездің бастапқы кезеңдерінде орын алды және екі жағдайда да ұқсас тәсіл қолданылды. Осы өзгертілген көміртекті магистральдардың қалыптасуының соңғы кезеңінде кротондық конденсацияның модификациялары қолданылды.

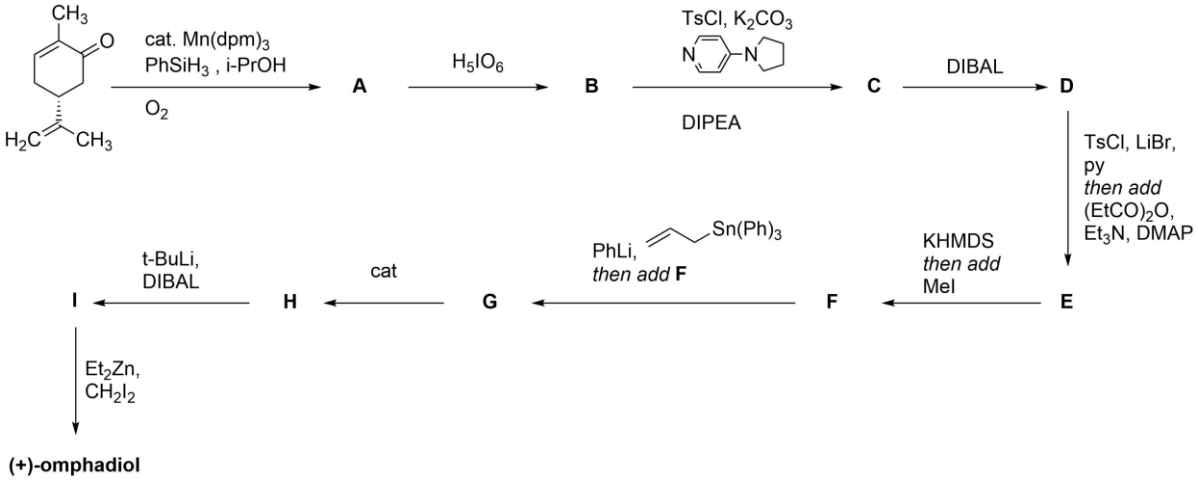
4.3.1. Бұл екі жағдайда бастапқы заттарды түрлендіру схемасын (реагенттер мен өнімдердің құрылымдарын) ұсыныңыз. 2-3 кезеңді пайдалануға тырысыңыз. Конденсацияны жүргізуге арналған реагенттер бағаланбайды (келесі тармақтарды қараңыз).

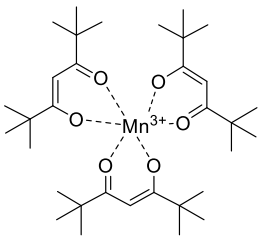
4.3.2. Негізгі жағдайларда молекул аішілік кротондық конденсация әртүрлі өнімдердің түзілуіне әкелуі мүмкін. Екі жағдайда да кротондық конденсация нәтижесінде негізгі жағдайларда қандай изомерлі қосылыстар түзілуі мүмкін (алдыңғы тармақты қараңыз)?

4.3.3. Бұл синтетикалық мәселені шешу үшін екі жағдайда да карбонил топтарының әртүрлі реакциялық қабілеттілігіне негізделген ұқсас тәсілдер қолданылды. Төменде қарастырылған екі жағдай үшін бағытталған конденсацияны жүргізу схемалары берілген. **1-3** және **5** қосылыстарының құрылымдық формулаларын бейнелеңіз. **X** және **Y**, сондай-ақ **4** және **6** қосылыстары Сіздің 4.3.1-сұрағына берген жауабыңызда көрсетілген.

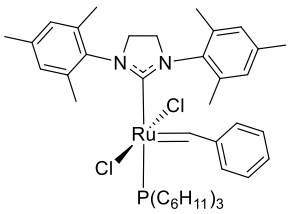


2011 жылы *Clavicorna pyxidata* саңырауқұлағынан бөлініп алынған (+)-омфадиол сесквитерпенінің толық синтезі алғаш рет жүзеге асырылды. Бұл зат биологиялық әсерге ие және оның құрылымы 5,7,3-түйіндес циклдік жүйеге негізделген. Төменде синтез сызбасы берілген:

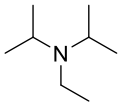




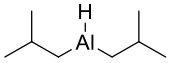
Mn(dpm)3



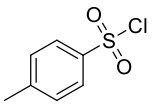
cat



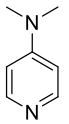
DIPEA



DIBAL



TsCl



DMAP

Қосымша мәліметтер:

- В қосылысы 10 көміртек атомынан тұрады;

- С қосылысын алу кезінде элементар сатылардың бірінде нуклеофильдік қосылу реакциясы жүреді;

- С қосылысы бициклді болып табылады.

4.4. А-I және **(+)-омфадиолдың** құрылымдық формулаларын бейнелеңіз. Стереохимия бағаланбайды.

Задача 5. Патшалық реакция

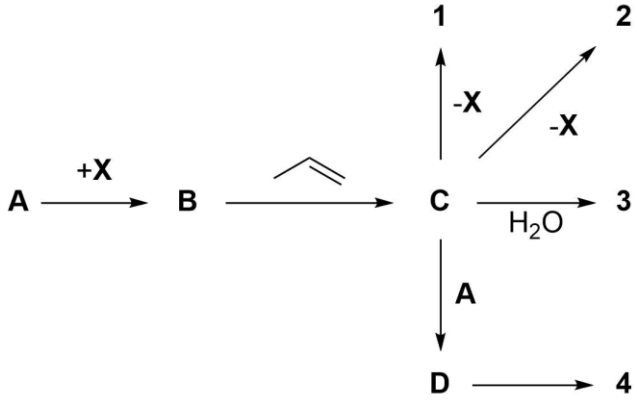
5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6.1	5.6.2	5.6.3	5.7	5.8	Барлығы	Жалпыдан %
2	2	15	5	4	2	5	3	4	6	**48**	**8**

А газы – өткір иісі бар, химия өнеркәсібінде маңызды зат. Оның құрылысына байланысты полимерлер өндірісінде және органикалық синтезде қолданылады. Бұл зат негізінен консервант (Е240) және медицинада зарарсыздандыру үшін пайдаланылады. **А** жоғары реакциялық қабілетке ие болғандықтан, су ерітіндісінде полимерленеді. Полимердің жоғары молекулалық формасы – **РОМ** (ағыл.), жақсы қасиеттерге ие, төзімді және оңай өңделеді. Зертханада метанол қосылған су ерітіндісі түрінде қолжетімді, бұл полимеризацияны болдырмайды. Кейде метанол қосудың қажеті болмайды. Газ тәрізді **А** тығыздығы ауаның тығыздығына жақын.

5.1. **A** газын атаңыз және оның құрылымдық формуласын бейнелеңіз. Полимер атауындағы **POM** аббревиатурасын толық ашып жазыңыз.

5.2. **A** суда еріткен кезде оны тұрақтандыру үшін метанол қосу қай жағдайда қажет емес?

Катализаторлардың қатысуымен **A** алкендермен әрекеттесе алады, және реакция шарттарына байланысты әртүрлі өнімдер түзілуі мүмкін. Төменде **A** затының пропенмен әрекеттесу реакциясының сызбасы берілген.



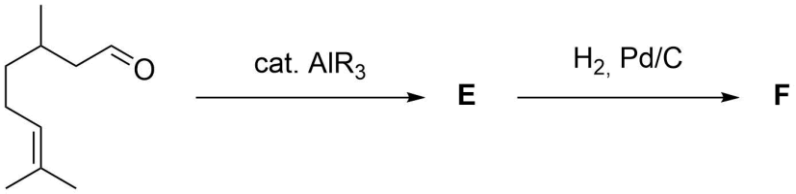
Сызбада: **1-4**- реакция өнімдері; **X, B, B', C, D, D'**- катиондар.

5.3. **1-2** ***(реті маңызды емес),*** **3-4, B-D** құрылымдарын бейнелеңіз. **X** – органикалық реакциялардың басым көпшілігінің механизмдерінде кездесетін бөлшек, бірақ оның жазбаша белгіленуі нақты құрылымынан өте алыс. **X** үшін әдетте қолданылатын белгілеуді жазыңыз.

Химия пәні бойынша олимпиадаға қатысушы Рашит **A** затының екі молекуласы мен пропеннен 4 затының түзілуінің әдемі бірсатылы механизмін ұсынды.

5.4. Ұсынылған механизмді бейнелеңіз. Бұл реакцияның осындай механизм бойынша жүруі неге екіталай?

1 немесе 2 түзілуіне ұқсас молекула ішілік түрлену нұсқасы төмендегі сызба бойынша цитронеллальдан ментол алу үшін қолданылуы мүмкін.



F – ментол.

5.5. Стереохимияны есепке алмай **E** және **F** құрылымдарын бейнелеңіз.

5.6. **E** қосылысының түзілу реакциясының диастереоселективтілігі C-C байланысының түзілуіне әсер ететін стералық факторлармен түсіндіріледі. **E** стереохимиясын анықтау үшін келесі қадамдарды орындаңыз:

5.6.1. Реакция нәтижесінде түзілуі мүмкін барлық E изомерлерін бейнелеңіз.

5.6.2. Реакция алты мүшелі циклдік ауысу күйі арқылы жүреді деп алып, изомерлердің әрқайсысына әкелетін өтпелі күйлерін сызыңыз. Ең аз энергияға ие өтпелі күйді дөңгелектеңіз.

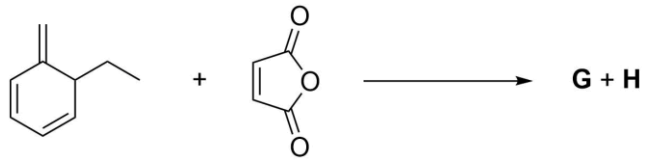
5.6.3. Негізінен түзілетін **E** және **F** изомерлерін бейнелеңіз. **F** қосылысындағы хиральдік орталықтардың конфигурациясын *(R,S)*-номенклатура бойынша көрсетіңіз.

Жалпы алғанда реакцияның термодинамикалық және кинетикалық параметрлері ерекше жағдайлар болғанымен, бір-бірінен тәуелсіз. Жоғарыда келтірілген мысалда өнімнің тұрақтылығы мен сәйкес өтпелі күй арасындағы байланысты болжасақ,

термодинамикалық тәсіл негізінде реакцияның кинетикалық ерекшеліктерін анықтауға болады. Бұл жағдайда термодинамика мен кинетика тура сол бір өнімді болжайды.

5.7. Термодинамика негізінде жасалған қорытындыларды кинетикалық аспектілерге дейін кеңейтуге болатын жағдайларға (химиялық реакциялар, физика-химиялық құбылыстар немесе параметрлер) мысалдар келтіріңіз және қашан мұндай параллельдер дұрыс емес нәтижелерге әкелетінін жазыңыз.

E қосылысының түзілуін енов реакциясының бір нұсқасы деп қарастыруға болады. Төменде көрсетілген триен малеин ангидридімен әрекеттескенде, қыздыру әсерінен екі түрлі өнім – **G** және **H** түзіледі. Бұл реакцияда **G** негізінен енов реакциясының механизмі бойынша түзіліп, өнім қоспасында басым мөлшерде болады.



5.8. **G** және **H** құрылымдарын бейнелеңіз. **G** өнімінің басым түзілуін қалай түсіндіруге болады?

Задача 6. Хлор ерігіштігі

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Барлығы	Жалпыдан %
5	2	4	8	4	6	**29**	**8**

Газ тәрізді хлор судың құрамында аз мөлшерде ериді. Қышқыл және бейтарап ортада хлордың ерігіштігін сипаттайтын негізгі тепе-теңдік 1-реакциямен өрнектеледі:

(1) $H_2O + Cl_{2(г)} \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO$

Екіншілік тепе-теңдік гипохлор қышқылының диссоциациялануы болып табылады:

(2) $HClO = H^+ + ClO^-$

pH = 0 и 298 K E°_{2HClO/Cl_2} = 1.61 В, $E^\circ_{Cl_2/2Cl^-}$ = 1.36 В, pK_a(HClO) = 7.50, pK_w = 14.00 екені белгілі.

6.1. Егер газ күйіндегі хлордың тепе-теңдік қысымы 1 бар болса, 1-реакцияның тепе-теңдік тұрақтысын, хлордың суда ерігіштігін (г/л) және осы жағдайда ерітінді pH-ын есептеңіз.

Шындығында мұндай есептеу хлордың ерігіштігін айтарлықтай төмендетеді, өйткені ерітіндіде хлордың молекулалық түрі де бар, яғни басқа тепе-теңдік 3 жүзеге асырылады:

(3) $Cl_{2(г)} \rightleftarrows Cl_{2(ер-ді)}$

Хлордың парциалды қысымы 1 бар болғанда оның нақты ерігіштігі 6.50 г/л болатыны белгілі.

6.2. 3-реакцияның тепе-теңдік константасын есептеңіз.

Хлордың таза суда ерігіштігі 10 °C температурада қысымның функциясы ретінде зерттелді. Төмендегі эксперименттік деректер алынды:

$P(Cl_2)$ / бар	0.05	0.1	0.2	?	0.8
$s(Cl_2)$ / г/л	1.13	?	2.77	5.64	8.35

Талдау нәтижесінде, бұл деректерді түзу сызықты түрге келтіруге болатыны анықталды, және алынған сызықтық тәуелділіктің бос мүшесі 3-реакцияның тепе-теңдік тұрақтысына сәйкес келеді.

6.3. Осы шамалар арасындағы тәуелділік қай координаталарда сызықтық болатынын көрсетіңіз.

6.4. 10°C температурадағы 1 және 3 реакциялардың тепе-теңдік константаларын анықтап, кестедегі сұрақ белгісімен белгіленген бос орындарды толтырыңдар.

6.5. 3-реакция бойынша хлордың суда еру энтальпиясын есептеңіз.

Сілтілік ортада газ бен ерітінді арасындағы тепе-теңдікті сипаттайтын негізгі реакция 4-реакция болып табылады:

(4) $3Cl_{2(г)} + 6OH^- \rightleftarrows 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$

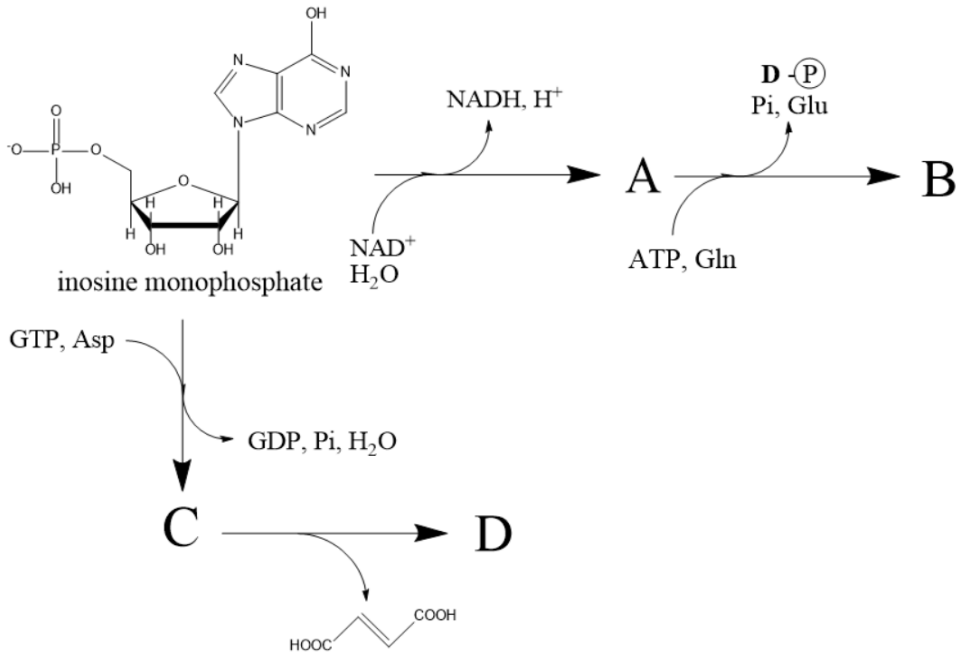
Бұл реакцияның тепе-теңдік тұрақтысы $1.136 \cdot 10^{75}$-не тең екені белгілі (T = 298 K).

6.6. pH = 14.00 кезінде ClO_3^- Cl^- және $Cl_{2(г)}$-ге айналуының жартылай реакцияларының стандартты электродтық потенциалдарын есептеңіз.

Задача 7. Биохимическая интуиция

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Барлығы	Жалпыдан %
4	1	1	4	6	**16**	**8**

Инозинмонофосфат метаболизмде маңызды рөл атқарады, ал оның тұздары Е630 тағамдық қоспасы ретінде қолданылады. Инозинмонофосфат маңызды қосылыстардың негізін салушы болып табылатын биосинтездің келесі схемаларын қарастырайық. Бұл түрленулер біздің ағзамыздағы барлық жасушаларда, негізінен бауырда жүреді.



7.1. **A-D** заттарының құрылымдық формулаларын анықтаңыз

7.2. ATP және GTP сәйкесінше **B** және **C** заттарының түзілу кезеңдерінде не үшін қатысады?

7.3. **B** және **D** заттарын атаңыз.

Ферменттік реакциялардың көпшілігінің кинетикасы Михаэлис-Ментен теңдеуі арқылы сипатталады. Ең қарапайым ферменттік реакция схемасы үшін бұл теңдеу келесі түрде жазылады:

$$E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E+P$$

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}+[S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M+[S]} = \frac{r_{max}[S]}{K_M+[S]}$$

Михаэлис-Ментен теңдеуін шығару негізгі кезеңдерді қамтиды:

· Фермент-субстрат кешені (ES) үшін квазистационарлық принципін қолдану.

· Р өнім түзілу жылдамдығының теңдеуін алу үшін қажетті концентрацияларды жалпы $[E]_0$ фермент концентрациясы арқылы өрнектеу (ферменттің барлық формаларының концентрацияларының қосындысы оның жалпы концентрациясына тең).

Егер екі сатылы ферменттік реакцияның қарапайым схемасына әртүрлі қайтымды ингибирлену түрлері араласса, Михаэлис-Ментен теңдеуі өзгеруі мүмкін. Бәсекелес ингибирлену кезінде (ингибитор ферментпен байланысып, оның субстратпен әрекеттесуіне кедергі келтіргенде), теңдеу келесідей өзгереді:

$$r = \frac{r_{max}[S]}{\alpha_1 K_M+[S]}$$

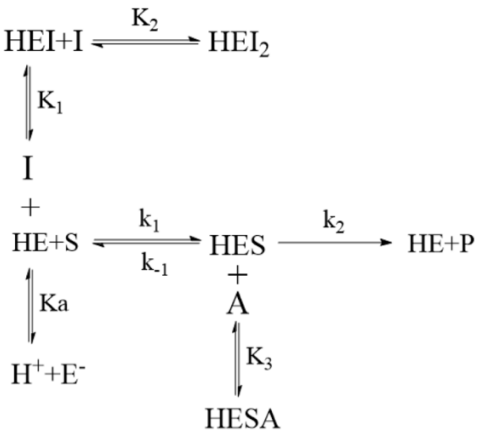
Бәсекелес емес ингибирлену кезінде (ингибитор фермент-субстрат кешенімен байланысқанда), теңдеу келесі түрге ие болады:

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{\alpha_2}[S]}{\frac{K_M}{\alpha_2}+[S]}$$

Егер реакция схемасына екі немесе одан да көп әртүрлі типтегі ингибиторлар енгізілсе, теңдеу былай өзгереді:

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{\alpha_2}[S]}{\frac{\alpha_1 K_M}{\alpha_2}+[S]}$$

7.4. Ферментпен катализденетін реакцияның схемасын қарастырайық, оның белсенді формасы – протондалған түрі. Ферментке екі ингибитор (тежегіш) әсер етеді: бәсекелес және бәсекелес емес типтері. Қышқыл-негіздік тепе-теңдік пен ферменттің ингибиторлармен тепе-теңдігін ескере отырып, Михаэлис-Ментен теңдеуін шығарыңыз. α_1 және α_2 коэффициенттерін анықтаңыз. Биохимияда тепе-теңдік константалары диссоциация процестеріне қатысты болатынын ұмытпаңыз.



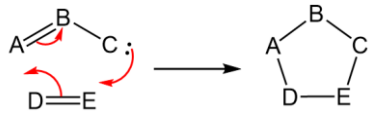
7.5. Михаэлис – Ментен теңдеуі ингибирлену (тежету) түріне байланысты қалай өзгеретінін түсіне отырып, коэффициенттерге қарап-ақ толыққанды схеманы құруға болады. Келесі Михаэлис – Ментен теңдеулері үшін 4-тармақтағы схемаға ұқсас сәйкес константаларды белгілеп, ингибирлену схемасын бейнелеңіз.

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{1 + \frac{[C]}{K_5} + \frac{[D]}{K_6}} \cdot [S]}{\frac{1 + \frac{[A]}{K_1} + \frac{[A][B]}{K_1 K_2} + \frac{[A]^2}{K_1 K_3} + \frac{[B]^2}{K_4}}{1 + \frac{[C]}{K_5} + \frac{[D]}{K_6}} \cdot K_M + [S]}$$

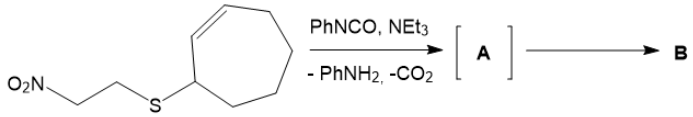
Задача 8. 3+2

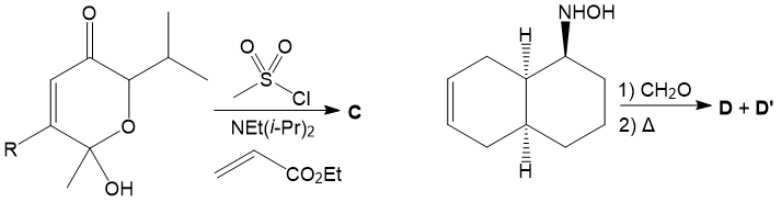
8.1	8.2	Барлығы	Жалпыдан %
5	22	**27**	**8**

(3+2) Циклоқосылу реакциясы – бес мүшелі циклдерді түзу үшін қолданылатын стандартты әдістердің бірі. Мұндай реакциялардың жалпы схемасы (зарядсыз) келесі түрде болады:



Төменде (3+2) циклоқосылу реакциясын синтезде қолданудың 3 мысалы келтірілген.



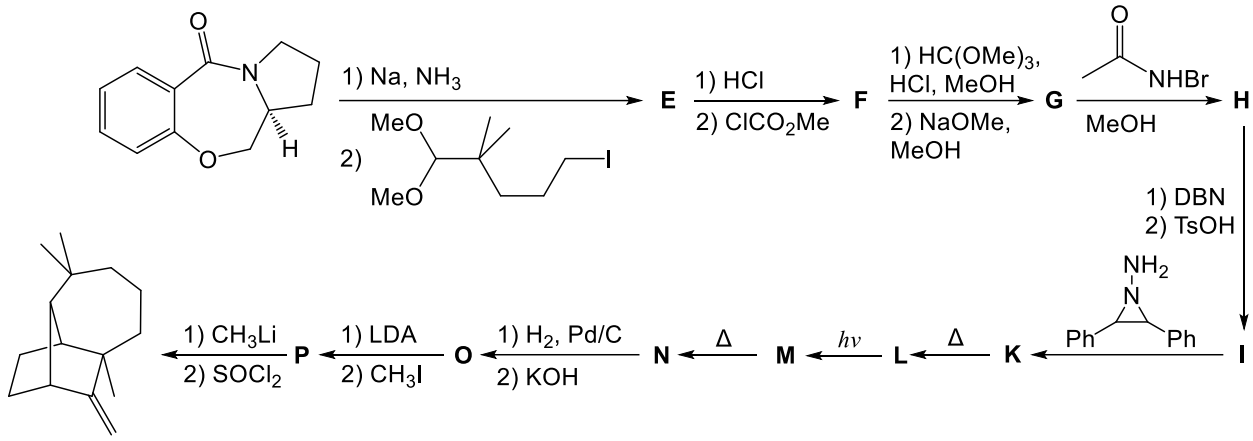


B қосылысын алу кезінде диполь рөлін нитрил-оксид **A** атқарады, **C** қосылысын алу кезінде – пириллий интермедиаты, ал **D** және **D'** изомерлерін алу кезінде – нитрон. **D** және

D’ қосылыстары дипольдің қос байланысқа қосылу әдісімен ғана ерекшеленеді (1-тармаққа жауап беру кезінде олардың реті маңызды емес).

8.1. **A** – **D, D’** құрылымдық формулаларын көрсетіңіз.

Лонгифолен синтезінде диазоқосылыстың C=C қос байланысына (3+2) циклдік жүктелу реакциясы қолданылды.



longifolene

Белгілі:

- **E**-де пайда болатын стереоорталықтың конфигурациясы S болып табылады.
- **F, G, K, L** молекулалық формулалары сәйкесінше: $C_{21}H_{31}NO_6$, $C_{18}H_{30}O_5$, $C_{29}H_{32}N_2O_3$ және $C_{15}H_{20}N_2O_3$
- F → G кезеңінде натрий метилатымен өңдеу кезінде карбонил атомында орын басу реакциясы жүреді, ал кететін топ ретінде алкоксид-ион табылады.

8.2. **E** – **P** құрылымдарын сызыңыз.

Задача 9. Түлкішек

9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	Барлығы	Жалпыдан %
16	6	6	8	12	**48**	**7**

Жарылғыш FOX-12 заты (аббревиатура емес) XX ғасырдың 90-жылдарынан бастап қарқынды зерттелуде. FOX-12 – бұл азотқұрамды катион мен анионнан тұратын тұз, ол алмасу реакциясы арқылы алынады:

$$X + Y \rightarrow FOX\text{-}12 + NH_4HSO_4$$

Бастапқы заттар келесі жолмен синтезделеді:

$$NH_3 + NO_2BF_4 \longrightarrow X$$

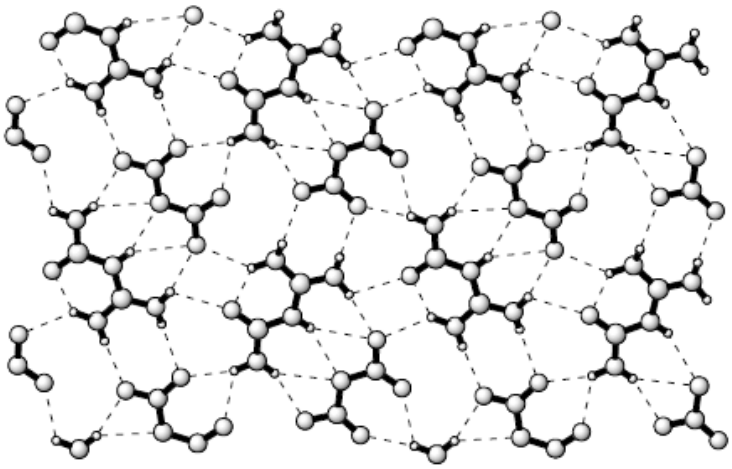
$$NH_3 + CO_2 \xrightarrow{P,\ t} Z \xrightarrow[t]{H_2SO_4} Y$$

Y тұзының катионы екі Z молекуласының конденсациясы нәтижесінде түзіледі, бұл процесс су молекуласының бөлінуімен жүретіні белігілі.

9.1. X-Z қосылыстарының, сондай-ақ FOX-12 тұзының жалпы формулаларын көрсетіңіз және құрылымдық формулаларын көрсетіңіз.

9.2. Протонсызданған (депротондалған) FOX-12 катионының формасында протон қосуға қабілетті бірнеше баламасыз (эквивалентсіз) донорлық атомдар бар. Барлық эквивалентсіз донор атомдарды негіздік дәрежесін арттыру ретімен көрсетіңіз.

Кристалл құрылымында FOX-12 жазық қабаттар түзеді, онда молекулалар сутектік байланыстар торымен байланысқан. Қабат құрылымы төмендегі суретте көрсетілген, сутектік байланыстар үзік-үзік сызықтармен (пунктирмен) белгіленген:



9.3. а) FOX-12 формула бірлігін; б) FOX-12 катионын; в) FOX-12 анионын есептегендегі сутектік байланыстар санын анықтаңыз.

200 °C-қа дейін қыздырылған кезде FOX-12 қарқынды түрде ыдырай бастайды. Бұл процесс қатар жүретін көптеген реакцияларды қамтиды. Ыдырау өнімдерін талдау үшін зерттеушілер масс-спектрометрия әдісін пайдаланды. Күтілген m/z 44, 28 және 18 қатынастарына қоса, 60, 43, 42 және 16 масса-заряд қатынастарымен бірнеше сигналдар анықталды.

9.4. FOX-12 ыдырау спектрінде байқалған масса-заряд қатынастары 60, 43, 42 және 16 болатын бөлшектерді анықтаңыз.

FOX-12-ның термохимиялық параметрлерін анықтау үшін 1.043 г үлгі калориметриялық бомбада жағылды, ол алдын ала бензой қышқылын жағу арқылы калибрленген. 0.410 г бензой қышқылының жануы кезінде температура 0.602 K-ге көтерілді. Көрсетілген массаның FOX-12 жағдайында калориметрдің температурасы 0,406 K-ға жоғарылады. Бензой қышқылының жану жылуы 3228 кДж/моль.

9.5. Егер көмірқышқыл газы мен сұйық судың түзілу жылулары сәйкесінше 393.5 және 285.8 кДж/моль болса, FOX-12-ның стандартты жану жылуын және стандартты түзілу жылуын анықтаңыз.