



Республиканская олимпиада по химии
Заключительный этап (2021-2022).
Официальный комплект заданий 11 класса

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2022 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, smart-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 3** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получают право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы измерения (ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0 баллов**, даже если ответ правильный.

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте www.qazcho.kz

Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте www.kazolymph.kz.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.

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 -

Задача №1. Химический блиц.

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Всего	Вес (%)
2	3	3	4	4	2	3	21	5

Предлагаем вам сделать небольшую интеллектуальную разминку и решить следующие задачи.

1. Установите формулу оксида, в котором массовая доля кислорода равна 56.36%.
2. Запишите уравнения реакций разложения а) нитрата калия, б) нитрата цинка, в) нитрата серебра.
3. Запишите уравнения реакций перманганата калия с нитритом калия в а) серной кислоте, б) воде, в) гидроксиде калия.
4. На полное восстановление 7.57 г. смеси оксидов железа (II) и меди потребовалось 2.24 л молекулярного водорода (при н.у.). Определите массовые доли оксидов в исходной смеси.
5. «Нужно больше олеума» подумал химик. Какую массу 20% (по массе) олеума необходимо добавить к 50 г. 98% (по массе) серной кислоты, чтобы получить олеум с массовой долей в 1.804%?
6. Запишите полную электронную конфигурацию атома меди.
7. Определите степени окисления каждого атома в следующих веществах: а) $K_4[Fe(CN)_6]$ б) $Na_2Cr_2O_7$ в) I_2

Задача №2. В чем сила?

2.1	2.2	2.3	2.4	Всего	Вес (%)
6	8	4	5	23	9

Некоторые химические элементы обладают уникальными свойствами – можно только поражаться многообразию и красоте их соединений. Но, к сожалению, бывают и трудности. Например, по совершенно необъяснимой причине, некоторые химики, переболев коронавирусной инфекцией, начинают говорить либо только правду (таких мы назовем **рыцарями**), либо только ложь (таких мы назовем **лжецами**).

Однажды собралась компания из пяти химиков, переболевших коронавирусом. Это Антон (А), Богдан (Б), Малена (М), Дильназ (Д), Тания (Т). Среди них есть два рыцаря. Они обсуждали соединения элемента Х. Если химики говорят об окислительно-восстановительных свойствах соединений, образованных из Х, они говорят о процессах, в которых Х изменяет свою степень окисления.

А.: Соединение 2 (содержит 32.84% Х по массе) образуется в результате реакции Х с желто-зеленым газом 1, состоящим из одного элемента.

Д.: Ну, вообще-то, газ 1, состоящий из одного элемента, – светло-зеленый. Но да, реагируя с Х он образует 2 (содержит 34.90% Х по массе).

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.

М.: Ребята, вы серьезно? При комнатной температуре **1** – темно-красная жидкость (которая при испарении образует коричневый газ, но все же это жидкость), которая состоит из одного элемента и реагируя с **X** образует **2** (содержит 18.90% **X** по массе).

Б.: Господа! Заметим, что **2** способно к автопротолизу. Разве это не примечательно?

М.: Я бы сказала примечательно то, что темно-красная жидкость **1** может вступать в реакцию с хлоридом натрия с образованием желто-зеленого газа. Магия химии, ничем не меньше!

А: **X** образует оранжевый оксид **3**, массовая доля **X** в котором ровно 52.00%!

Д: Глупости! Массовая доля **X** в высшем оксиде **3** составляет 56.01%.

Т.: Хотя бы давайте согласимся, что растворяясь в кислотах, высший оксид **3** образует оранжевые растворы, а растворяясь в щелочах – желтые.

Б.: Еще чего! Растворы **3** в кислотах – светло-желтые, а в щелочах и вовсе бесцветные!

Д.: Если растворить **3** в гидроксиде натрия, получится соль **4** (содержащая 27.70% **X** и 37.50% натрия по массе), которая, вопреки ожиданиям, не проявляет сильных окислительных свойств. Поразительно, да?

А.: Ну как же так: **4** – сильный и широко применяемый окислитель.

Т.: Зачем вводить людей в заблуждение? Продукт растворения **3** в гидроксиде натрия, соединение **4** известный восстановитель!

Д.: А вы знали, что соединение **3** катализирует одну из стадий важнейшего промышленного процесса?

М.: Конечно, ведь соединение **3** катализирует процесс Борна-Габера.

А.: Элемент **X** в нулевой степени окисления образует гомолептический октаэдрический парамагнитный комплекс **5** (23.63% **X** по массе), в состав которого входит ядовитый газ **6** с плотностью по водороду равной 14.

Б.: Да, плотность по водороду газа **6** равна 14, но какой же он ядовитый? Это же основной компонент воздуха!

Д.: Вообще-то массовая доля **X** в гомолептическом (XL_6) октаэдрическом комплексе **5** слегка меньше и составляет 23.25%.

1. Определите, кто в этой компании лжет, а кто – рыцарь. Приведите вашу аргументацию и покажите ваши расчеты. *Подсказка:* попробуйте допустить, что человек говорит правду (или ложь) – приводит ли такое допущение к противоречиям? *Подсказка:* попробуйте сначала найти всех лжецов.
2. Определите элемент **X** и соединения **1-5**.
3. Приведите уравнения реакций, к которым ссылались рыцари в этой компании.

К компании присоединяется Санжар, который утверждает, что 1 моль соединения **3** содержит нечетное кол-во моль атомов, и **3** вступает в кислотно-основную реакцию с концентрированной азотной кислотой, образуя нитрат **7** (35.14% **X** по массе). А вот с концентрированной серной кислотой, **3** вступает в окислительно-восстановительную реакцию, образуя очень красивый синий раствор соли **8** (31.25% **X** по массе).

4. Кем является Санжар – лжецом или рыцарем? Если лжецом – обоснуйте, если рыцарем – укажите формулы **7** и **8**.

Задача №3. Кристаллохимия.

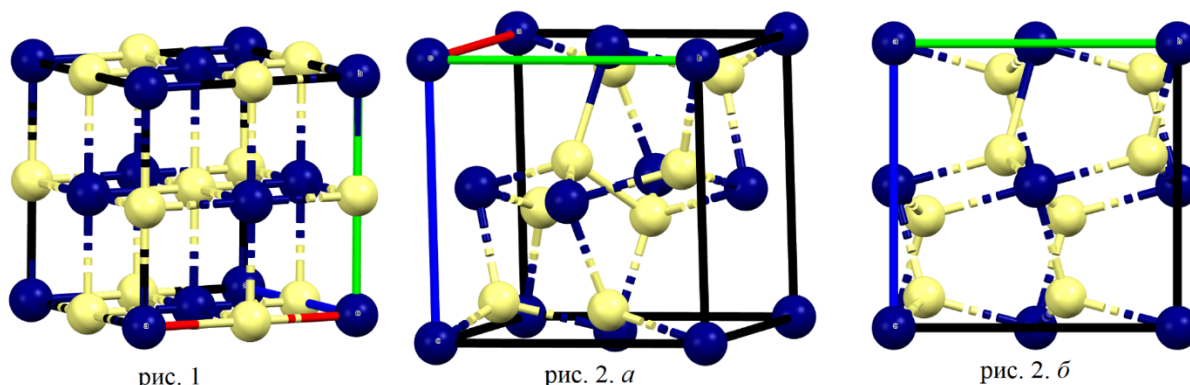
3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего	Вес (%)
4	4	6	4	4	10	8	8	48	8

При взаимодействии металла **A** с неметаллом **B** можно получить вещества **B** или **Г**, которые могут применяться как полупроводники и вещества, поглощающие микроволновое излучение.

Также синтез можно провести в гидротермальном реакторе при температурах выше 100°C. Для этого смешивают водный раствор вещества **Д** с раствором, полученным растворением **B** в растворе NaOH (*реакция 1*), затем добавляют к смеси гидразин (N_2H_4) и нагревают в закрытой бомбе. В этой смеси при температурах 100-120°C образуется чистый **Г** (*реакция 2*), а при температуре 180°C через 6 часов кипячения образуется чистый **B** (*реакция 3*). *Реакции 2* и *3* протекают сложно: в них гидразин играет роль восстановителя, один из продуктов *реакции 1* – роль окислителя, а **Д** – источник металла **A**. Известен массовый состав вещества **Д**.

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

На рисунках 1 и 2.а показаны элементарные ячейки кристаллических решеток **B** и **Г**, соответственно. На рисунке 2.б показан также вид сверху, совпадающий с видом спереди и сбоку, на ячейку **Г**. Сиреневые атомы – **A**, оранжевые – **B**.



1. Сколько атомов **A** и атомов **B** расположено в одной элементарной ячейке вещества **B**? вещества **Г**?
2. Каково координационное число **A** в веществе **B**? в веществе **Г**?

3. Используя плотности и параметр ячеек **В** и **Г**, определите молярные массы элементов **А** и **Б**, запишите формулы **В** и **Г** и укажите степени окисления элементов в них.

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

4. Какова электронная конфигурация металла **А** в **В**? Приведите пример еще одного элемента в устойчивой степени окисления с такой же электронной конфигурацией.

5. Приведите пример хотя бы одного природного вещества, изоструктурного **В**, и хотя бы одного природного вещества, изоструктурного **Г**.

6. Определите формулу вещества **Д** и напишите уравнения *реакций 1 – 3*.

7. Подробное рассмотрение структуры **Г** показывает, что 2 атома **Б** (на рис. 3 помечены a и b) расположены на диагонали куба и равноудалены от вершин куба, образующих её концы. Известно, что расстояние от атома a до ближайшего атома элемента **А** (помечен c) составляет $2.379 \text{\AA}$, а угол dac при атоме a равен 75.8° .

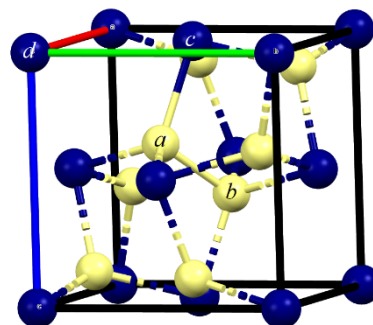


рис. 3

Рассчитайте длину связи **Б-Б** (то есть расстояние ab) в веществе **Г**.

8. Расположение атомов в элементарной ячейке кристалла обычно описывают набором из трех координат (x, y, z) относительно осей, направленных вдоль трех ребер элементарной ячейки, исходящих из одной вершины **O** – центра координат. Величина каждой координаты атома **X** равна отношению проекции **XO** на данную ось к параметру ячейки вдоль данной оси.

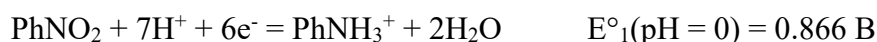
Рассчитайте координаты атомов a и b элемента **Б** на рис. 3, если начало координат – атом d , а оси показаны цветом (красный – ось x , зеленый – ось y , синий – ось z).

Задача №4. Органическая электрохимия

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

Указание: во всех расчётах температуру полагайте равной 298 K

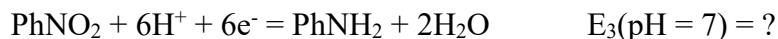
Восстановление нитробензола гранулами цинка в кислом или щелочном растворе – известный способ получения анилина. В кислой среде образуется преимущественно ион анилина, поэтому стандартные электродные потенциалы при $\text{pH} = 0$ и $\text{pH} = 14$ различаются:



Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.



1. В нейтральной среде протекает реакция (изображена ниже). Рассчитайте стандартный электродный потенциал этого процесса.



2. Установите величину pK_b анилина в водном растворе.

Известен стандартный электродный потенциал восстановления цинка в кислой среде:



В щелочных средах ($\text{pH} > 10$) ион цинка прочно связывается в гидроксокомплекс:



3. Рассчитайте стандартный электродный потенциал процесса:



4. Установите диапазон pH , в которых теоретически возможно восстановление анилина цинком. Примите, что при $\text{pH} < 4.5$ основной формой анилина является PhNH_3^+ , а при более высоких pH - PhNH_2 . Аргументируйте ваш ответ расчётами.

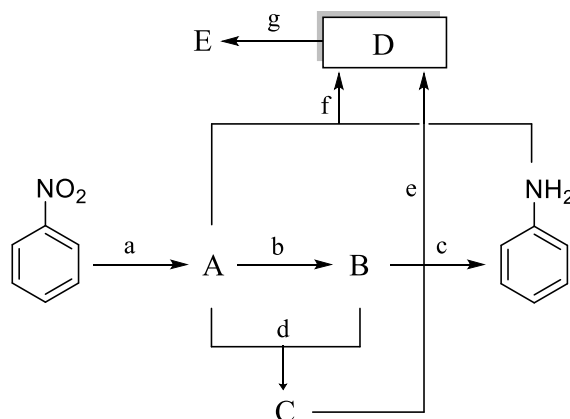
В слабощелочных и нейтральных средах возможно выпадение осадка гидроксида цинка:



5. Возможно ли образование осадка гидроксида цинка в диапазоне pH , найденных в пункте 4? Если да, то установите диапазон pH , в котором происходит образование осадка. Концентрации форм Zn^{2+} ($\text{pH} < 10$) и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\text{pH} > 10$) примите стандартными и равными 1 М.

Восстановление нитробензола – пошаговый процесс, в результате которого образуется несколько промежуточных форм, способных реагировать между собой. Некоторые из этих форм могут быть выделены из реакционной смеси при контролируемом восстановлении. Взаимопревращения части промежуточных продуктов восстановления приведены ниже:

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.

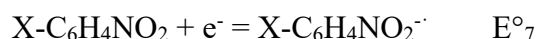


При этом известно следующее:

- В стадиях **a** и **e** участвуют одинаковые количества протонов и электронов и образуются одинаковые количества воды.
- Превращения **d** и **f** не являются электрохимическими процессами и сопровождаются образованием одной молекулы воды.
- Стадия **g** – изомеризация, сопровождающаяся образованием связи Ph-Ph.

6. Приведите структурные формулы соединений **A-E**.

На электрохимические характеристики процессов в ряду нитробензол-анилин значительно влияют заместители, вводимые в ароматическое кольцо. В 2011 году одна исследовательская группа изучила влияние заместителей в пара-положении бензольного кольца на потенциал стадии одноэлектронного переноса, сопровождающегося образованием анион-радикала:



Примечательно, что было обнаружено сразу две линейные зависимости. Первая, между энергией низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и величиной потенциала данной стадии. Вторая – между индексом электрофильности (ω) и величиной потенциала данной стадии.

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. Вычислите величины, которые должны стоять в таблице на месте пропусков. Между какими группами в таблице должен располагаться заместитель $X = H$?
8. Определите заместитель Y , если массовая доля азота в исходном $X-C_6H_4NO_2$ равна 22.93%.

Задача №5. Комплексы переходных металлов

5.1	5.2	5.3	Всего	Вес (%)
6.5	2	4	12.5	7

Комплексы переходных металлов играют важную роль в синтетической химии. С их помощью получают лекарственные препараты, производят полимеры для автомобилей и светодиоды для мобильных телефонов. До сих пор металлоорганическая химия воспринимается многими учеными как особый вид колдовства: «если добавить в колбу волшебный катализатор, то образуется новая связь C-C».

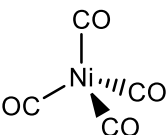
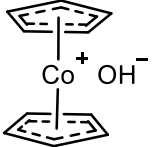
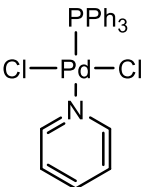
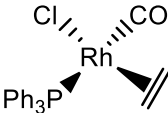
Поэтому, давайте мы немного разведем туман и начнем изучение металлокомплексных соединений.

Общее правило гласит, что в стабильных комплексах переходных металлов центральный атом должен иметь заполненную оболочку из 18 валентных электронов. Иногда есть исключения из правила в виде 16-электронных комплексов.

При подсчете электронов удобно принять, что атом металла имеет степень окисления 0, а все лиганды не заряжены. У металла следует учитывать только электроны валентной оболочки; их количество совпадает с номером группы.

Радикалы $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{Cl}$ и им подобные предоставляют металлу один электрон, лиганды-основания Льюиса – $:\text{CO}$, $:\text{PPh}_3$, карбен – по два электрона, цикlopentadiенил C_5H_5 – 5 электронов, бензол – 6 электронов.

Пример расчета валентных электронов в комплексах:

Complex	Calculations	Complex	Calculations
	$\text{Ni} = 10\text{e}$ $4 \text{ CO} = 4 \times 2\text{e}$ $\text{total} = 18\text{e}$		$\text{Co} = 9\text{e}$ $2 \text{ C}_5\text{H}_5 = 2 \times 5\text{e}$ $\text{charge} = -1\text{e}$ $\text{total} = 18\text{e}$
	$\text{Pd} = 10\text{e}$ $\text{PPh}_3 = 2\text{e}$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = 2\text{e}$ $2 \text{ Cl} = 2 \times 1\text{e}$ $\text{total} = 16\text{e}$		$\text{Rh} = 9\text{e}$ $\text{Cl} = 1\text{e}$ $\text{CO} = 2\text{e}$ $\text{PPh}_3 = 2\text{e}$ $\text{ethylene} = 2\text{e}$ $\text{total} = 16$

Перевод: *complex* – комплексное соединение, *calculations* – подсчет кол-ва электронов, *total* – общее кол-во электронов, *charge* – заряд, *ethylene* – этилен.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**

1. Для приведенных частиц рассчитайте формальное количество электронов в валентной оболочке металла: $(C_5H_5)_2TiCl_2$, $[Fe(C_6H_6)_2]^+$, $HCo(CO)_4$, $(C_6H_6)Mo(PMe_3)_3$, $(C_5H_5)Ru(CO)_2H$, $Pd(PPh_3)_2Cl$.
2. Какие комплексы являются стабильными?
3. Предложите путь стабилизации неустойчивых комплексов.

Задача №6. Принцип неопределенности.

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

Квантовая химия обладает удивительным свойством - она способна повергнуть в страх даже, казалось бы, самых стойких и смелых олимпиадников. Однако, неконтролируемая паника возникает только если пытаться мгновенно погрузиться в самую гущу математического аппарата. На самом деле, математика «квантов» – логическое продолжение школьной математики.

На уроках школьной математики вы работаете с дискретными случайными величинами. Например, дискретная случайная величина X принимает следующие значения:

X	1	2	3	4	5
Частота	2	3	1	2	2

1. Найдите среднее значение величин X и X^2 . Найдите дисперсию и стандартное отклонение величины X .

Подсказка: если обозначить среднее значение X как $\bar{X}$, а среднее значение X^2 как $\overline{X^2}$, то дисперсию (σ^2) можно вычислить следующим образом:

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

Стандартное отклонение (σ) высчитывается так: $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$

Схожие вычисления помогут нам сегодня определить соответствует ли модель частицы в одномерном ящике принципу неопределенности Гейзенберга или нет. Модель частицы в одномерном ящике предполагает, что в интервале $[0, L]$ волновая функция частицы имеет следующую форму:

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

Где n – натуральное число. Коэффициент $\sqrt{\frac{2}{L}}$ нужен для того, чтобы волновая функция была нормализована на единицу:

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

2. Найдите среднее значение координаты x (таким образом вы найдете среднее местоположение частицы в одномерном ящике!). Для этого возьмите следующий интеграл:

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

Подсказка: вам может пригодиться следующий неопределенный интеграл:

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

3. Покажите, что среднее значение величины x^2 для частицы в одномерном ящике равно:

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

Подсказка: для этого вам нужно взять интеграл:

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

Еще одна подсказка: вам может пригодиться следующий неопределенный интеграл:

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

4. Определите дисперсию координаты x , т.е. σ_x^2 . *Совет:* в финальном ответе вынесите множитель $\frac{L^2}{4\pi^2 n^2}$ за скобки.

Не унывайте! Следующие два интеграла будут гораздо приятнее.

5. Определите среднее значение импульса частицы в одномерном ящике $\bar{p}$. Для этого вам нужно будет сделать два шага:

Во-первых, упростите следующее выражение (для этого – продифференцируйте его).

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

Где i – мнимая единица (примите ее как обычную константу), а $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Далее возьмите следующий интеграл:

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

Подсказка: нетрудно заметить, что

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

6. Развязка близко! Надо найти среднее значение квадрата импульса. Для этого надо упростить выражение B (продифференцировав дважды) и решить последующий интеграл.

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

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

Подсказка: численное значение интеграла в этом пункте вы можете определить без решения самого интеграла!

7. Величина, которую вы нашли в предыдущем пункте, $\overline{p^2}$, называется среднеквадратическим импульсом. С ее помощью можно найти среднее значение энергии: $\bar{E} = \overline{p^2}/2m$. Чему равно $\bar{E}$?
8. Настал момент, которого вы так ждали! Определите σ_p (стандартное отклонение импульса), σ_x (стандартное отклонение координат). Соответствуют ли эти значения принципу неопределенности Гейзенберга?

Справочная информация: принцип неопределенности Гейзенберга: $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$

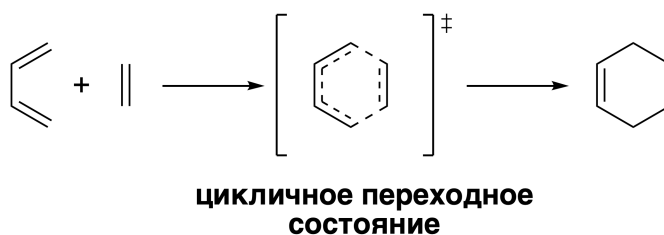
Задача №7. Перициклические реакции.

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

Часть 1. Реакция Дильса-Альдера

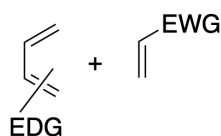
Реакция Дильса-Альдера является одной из самых главных перициклических реакций. Механизм данной реакции достаточно прост: движущей силой является образование двух σ -связей из двух π -связей. Для описания ее протекания используется теория граничных орбиталей (ТГО), которая основана на учете взаимодействия лишь граничных молекулярных орбиталей – высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО)

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.

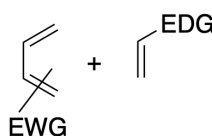


1. Нарисуйте диаграмму молекулярных орбиталей для бутадиена-1,3 и этилена с указанием ВЗМО и НСМО. Сколько возможных взаимодействий ВЗМО-НСМО существует в данной реакции?

Теперь усложним нашу реакцию, добавив элементы, встречающиеся в реальном органическом синтезе: электрон-донорные (EDG, ЭДГ) и электрон-акцепторные группы (EWG, ЭАГ). Рассмотрим региоселективность реакции Дильса-Альдера в двух вариантах протекания реакции: классическом и обратном.



Классический вариант

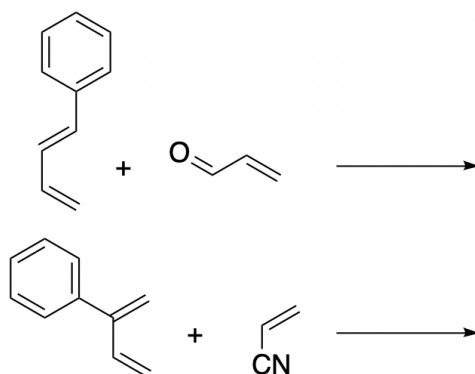


Обращенный вариант

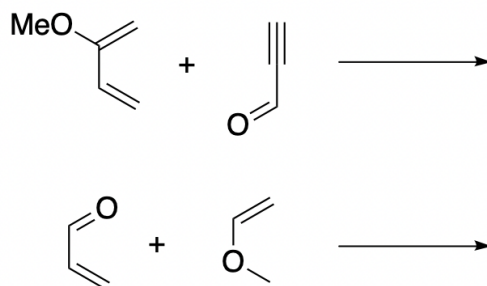
2. Нарисуйте диаграмму молекулярных орбиталей для диена и диенофила, указанных выше. Нарисуйте взаимодействие граничных МО в классическом и обратном вариантах. Каким образом наличие ЭДГ и ЭАГ влияет на диаграмму МО?

При определении региоселективности реакции, необходимо учитывать не только орбитальные взаимодействия, но и распределение электронной плотности.

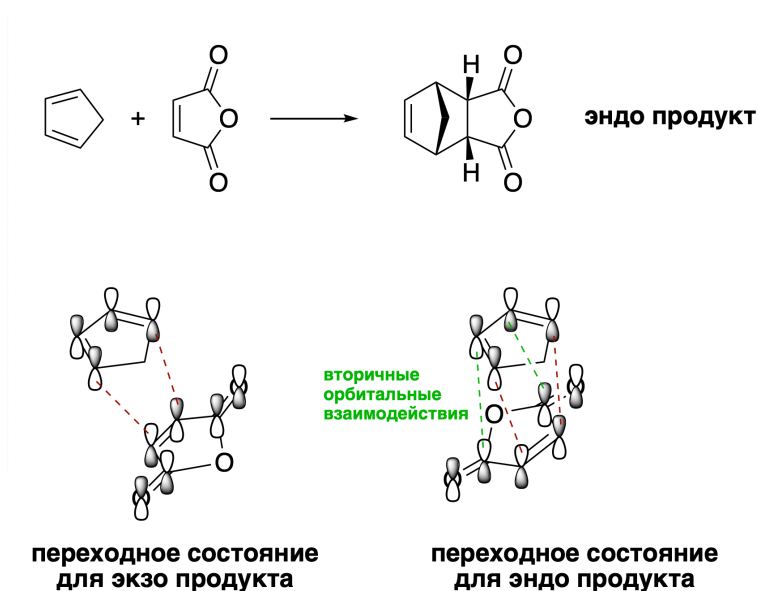
3. Запишите основной продукт (без учета стереохимии) каждой реакции. Обязательно укажите резонансные структуры, обосновывающие образование того региоизомера, который вы указали. Укажите вариант (классический или обратный) протекания реакции для каждого случая.



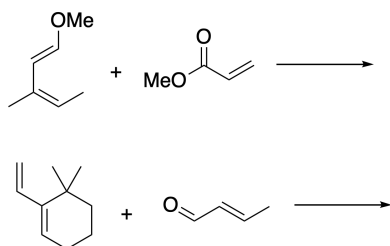
**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**



При определении относительной конфигурации стереоцентров в реакции Дильса-Альдера важную роль играют вторичные орбитальные взаимодействия – они являются решающими при определении стереохимии и образования эндо- или экзо-аддуктов. Вторичные орбитальные взаимодействия – дополнительные связывающие перекрытия орбиталей, не являющихся граничными. Для примера рассмотрим реакцию цикlopentadiена и малеинового ангидрида, в которой участвуют ВЗМО диена и НСМО диенофила.

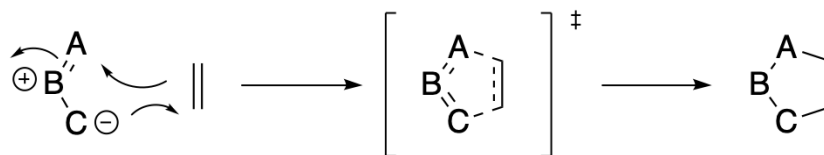


- Какой продукт образуется, если в реакции будут участвовать НСМО диена и ВЗМО диенофила? Объясните свой ответ.
- Определите продукты реакций и объясните их образование, учитывая региоселективность и стереохимию. Покажите орбитальные взаимодействия между реагентами.



Часть 2. 1,3-диполярные циклоприсоединения

1,3-диполярное циклоприсоединение также является типом перициклических реакций, в которой роль привычного диена из реакции Дильса-Альдера выполняет молекула-диполь.



Примером 1,3-диполярного циклоприсоединения является реакция озонлиза, в результате которой происходит разрыв и окисление двойной связи, которым предшествует образование циклического интермедиата – триоксолана.

6. Нарисуйте структуру Льюиса для молекулы озона. Запишите всевозможные резонансные структуры

Триоксолан образуется в результате двух 1,3-диполярных циклоприсоединений между которыми происходит ретро 1,3-диполярное циклоприсоединение

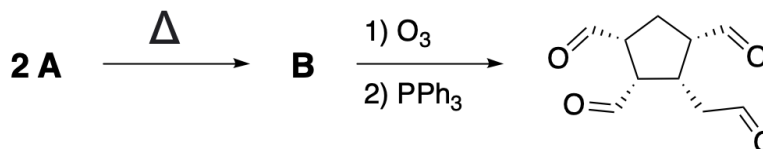
7. Предложите механизм озонлиза бут-2-ена до момента образования триоксолана

В реакции озонлиза, триоксолан является лишь интермедиатом, а не конечным продуктом. Исход реакции зависит от условий, которым подвергается интермедиат: для неполного окисления двойной связи используется трифенилфосфин или диметилсульфид.

8. Закончите механизм озонлиза бут-2-ена с трифенилфосфином.

Подсказка: фосфор имеет высокое сродство к кислороду, а продукты озонлиза активно участвуют в альдольной конденсации

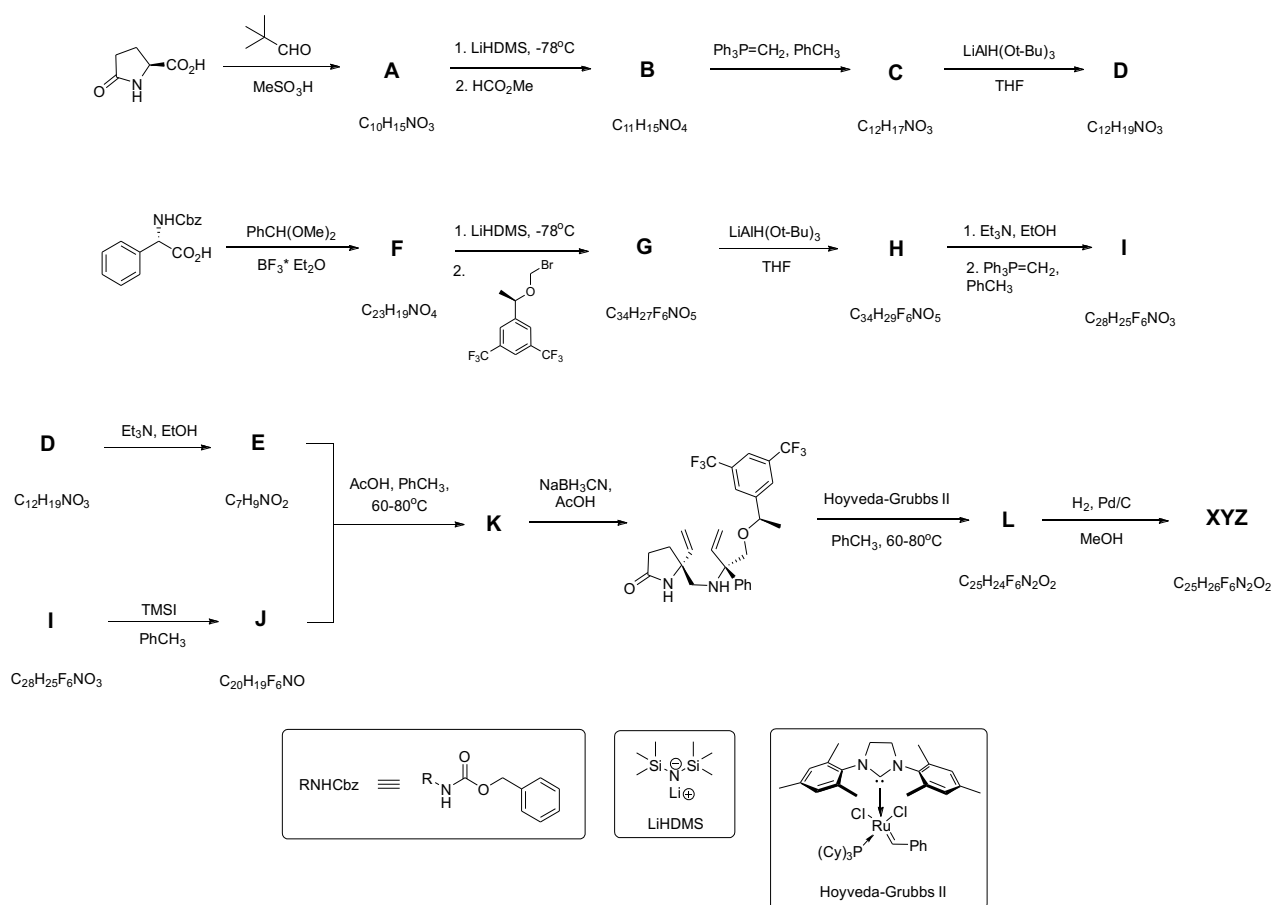
9. Расшифруйте вещества А и В.



Задача №8. Синтез противорвотного средства

8.1	Всего	Вес (%)
13	13	12

В терапии онкологических заболеваний используют химиотерапевтические препараты. К сожалению, эти препараты, будучи высокотоксичными веществами, вызывают огромное количество побочных действий, самыми безобидными из которых являются тошнота и рвота. Тем не менее, для улучшения качества жизни пациента ему прописывают прием противорвотных средств. Синтез одного из таких препаратов XYZ, являющегося антагонистом тахикининового рецептора, зашифрован в следующей схеме:



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

1. Соединения **A-D** содержат по два цикла
2. Соединения **G** и **H** содержат равное количество циклов
3. **LiHDMS** – сильное ненуклеофильное основание
4. Превращение в соединения **A** и **F** имеют одинаковый химизм
5. Превращение **I** в **J** приводит к удалению **Cbz** защитной группы
6. Катализатор Ховейды-Груббса второго поколения способствует метатезису алкенов



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										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 -

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 мольдегі 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 (N_2H_4) 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.

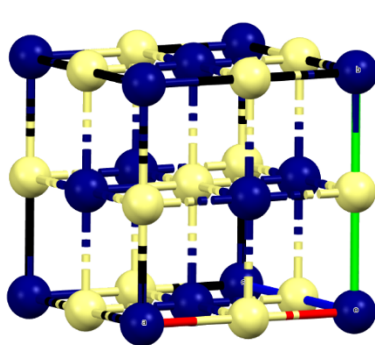


рис. 1

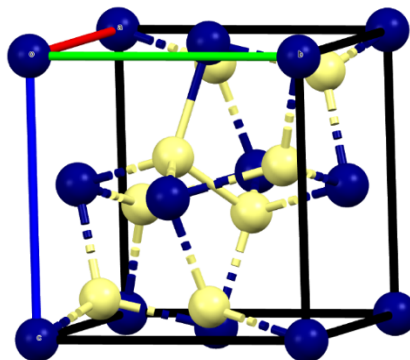


рис. 2. а

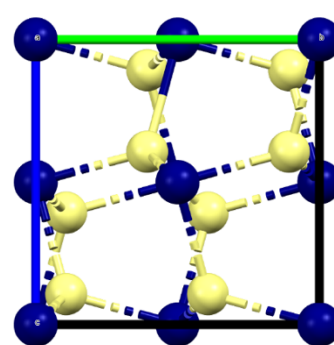


рис. 2. б

1. В затының бір бірлік ұяшығында қанша А және В 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 В элементтерінің молярлық массаларын анықтаңыз. В мен Г-ның формулаларын жазыңыз және олардағы элементтердің тотығу дәрежелерін көрсетіңіз.

	$a, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
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 В-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 $2,379 \text{\AA}$ -ге тең. Ал *a* атомы бойынша *dac* бұрышы $75,8^\circ$.

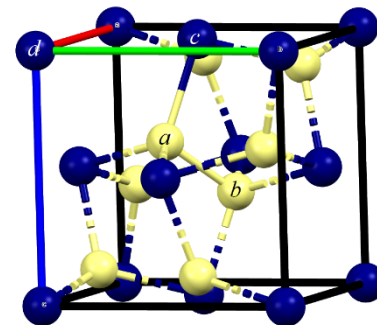


рис. 3

Г затындағы В-В 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.

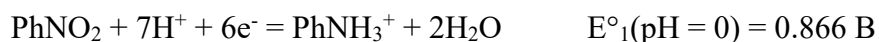
3-суреттегі В элементінің *a* және *b* атомдарының координаталарын есептеңдер. Координата басында *d* атомы бар ал осьтер түспен боялған (қызыл ось – *x*-ке, жасыл ось – *y*-ке, көк ось – *z*-ке тиесілі).

4-тапсырма. Органикалық электрохимия

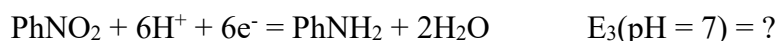
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Жалпы	Үлесі (%)
12	12	12	18	12	15	14	5	100	10

Ескерту: барлық есептеулерде температура 298 K деп қабылданады.

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



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



- Анилиннің сулы ортадағы pK_b мәнін есептеңіз.

Қышқылды ортада мырыштың тотықсыздануы үшін стандартты электродтық потенциал белгілі:



Сілтілік ортада ($pH > 10$) мырыш ионы гидроксокомплексмен күшті байланысады:



- Процестің стандартты электродтық потенциалын есептеңіз:



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

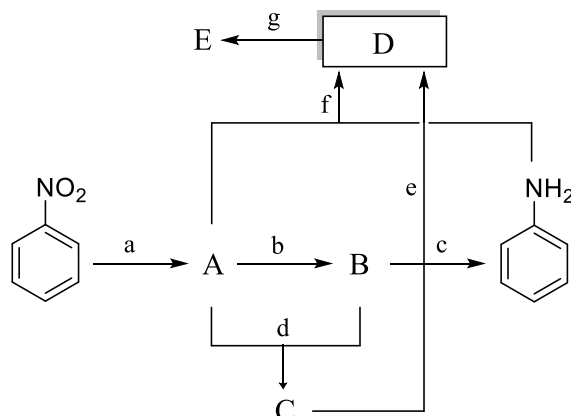
Әлсіз сілтілік және бейтарап ортада мырыш гидроксиді тұнбаға түсуі мүмкін:



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

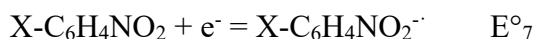


Мыналар бізге белгілі:

- **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. **A-E** 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».

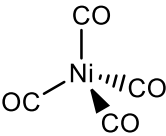
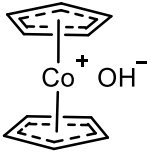
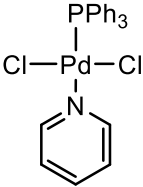
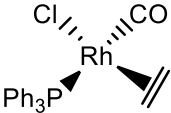
Сондықтан, күдіктен арылып, металлокомплекті қосылыстарды зерттеуге кірісейік.

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, цикlopentadiенил 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 $\frac{L^2}{4\pi^2 n^2}$ 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).

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

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

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

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: $\bar{E} = \overline{p^2}/2m$. $\bar{E}$ неге тең?
8. Сіз күткен сәт те келді! σ_p (импульстің стандартты ауытқуы), σ_x (координаталық стандартты ауытқу) анықтаңыз. Бұл мәндер Гейзенбергтің белгісіздік принципіне сәйкес келе ме?

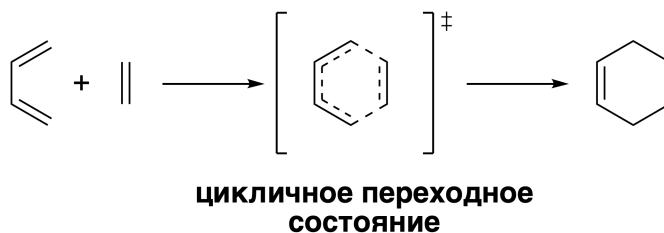
Анықтамалық мәлімет: Гейзенбергтің белгісіздік принципі: $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$

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

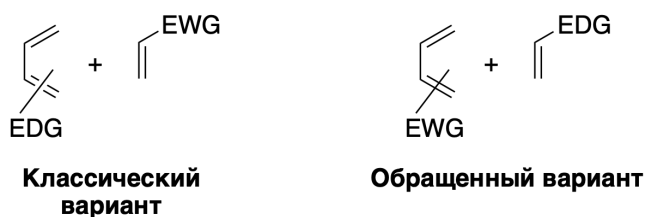
Дильс-Альдер реакциясы ең маңызды перициклді реакциялардың бірі болып табылады. Бұл реакцияның механизмі өте қарапайым: реакцияның қозғаушы күші екі π -байланыстан екі σ -байланыстың түзілуі болып табылады. Реакцияның жүру барысын сипаттау үшін тек шекаралық молекулалық орбитальдардың – ең жоғары толтырылған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



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:

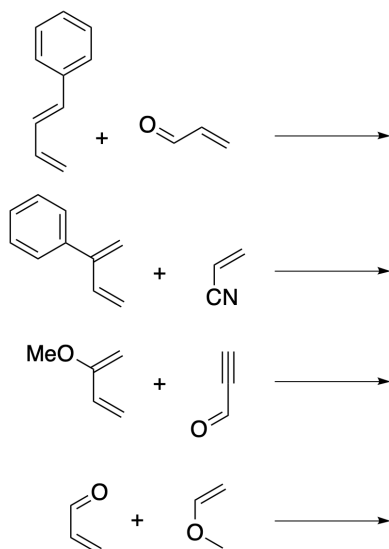


Классический вариант – «Классикалық нұсқа». Обращенный вариант – «Түрлендірілген нұсқа»

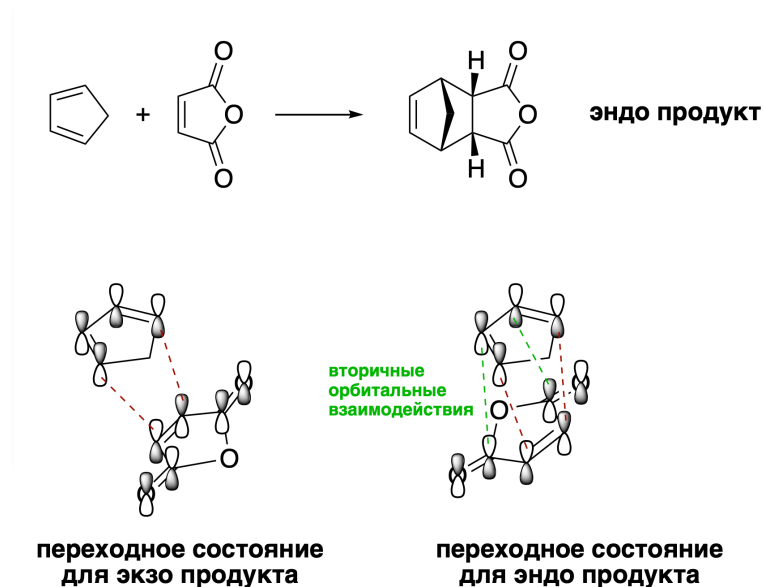
2. Жоғарыдағы диен мен диенофилдің молекулалық орбитал диаграммасын сызыңыз. Классикалық және түрлендірілген нұсқаларда шекаралық МО-лардың әрекеттесуін сызыңыз. ЭДГ және ЭАГ болуы МО диаграммасына қалай әсер етеді?

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.

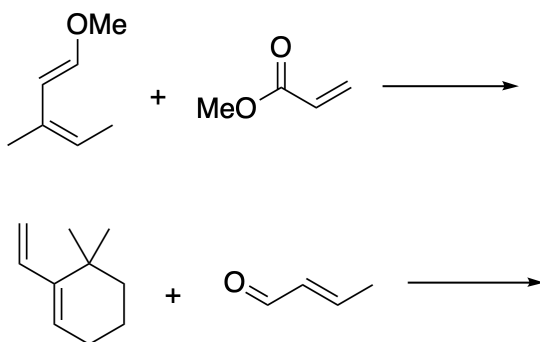


Дильс-Альдер реакциясында стереоцентрлердің салыстырмалы конфигурациясын анықтау кезінде екінші реттік орбиталық әрекеттесулер маңызды рөл атқарады – олар стереохимияны анықтауда және эндо- немесе экзо-қосындылардың түзілуінде шешуші рөл атқарады. Екінші реттік орбитальдық әрекеттесулер – шекаралық емес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



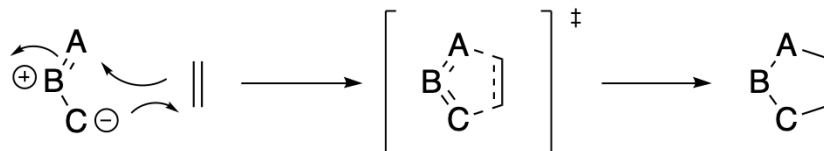
эндо продукт – «эндо өнім». переходное состояние для экзо продукта – «экзо өнім үшін өтпелі күй». переходное состояние для эндо продукта – «эндо өнім үшін өтпелі күй»

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 орбиталық 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.

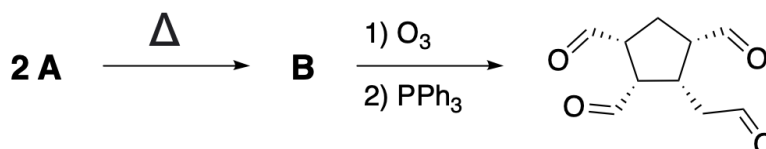
7. Бут-2-еннің триоксолан түзілгенге дейін озонлиз механизмін ұсыныңыз.

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.

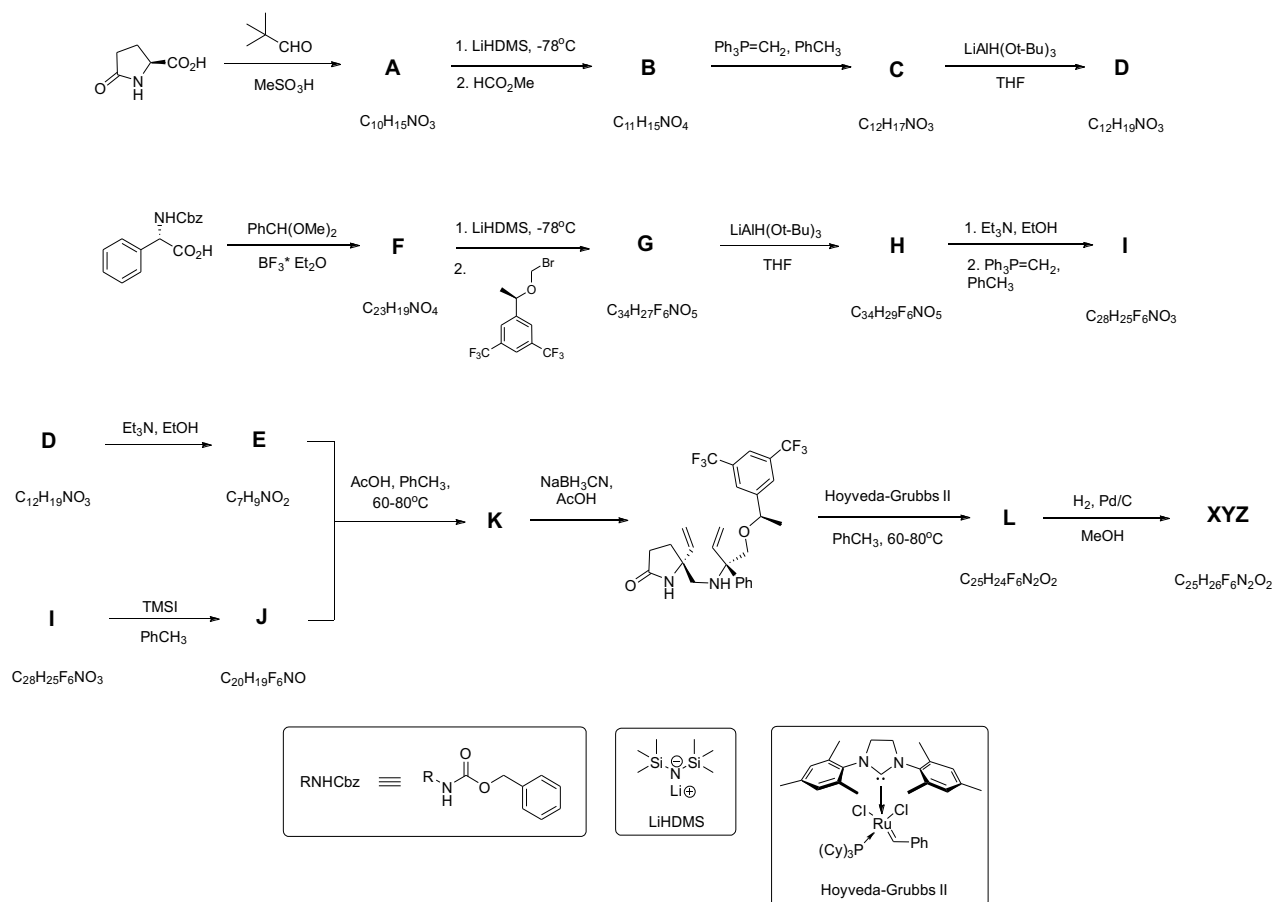
9. **A** мен **B** заттарын анықтаңыз.



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:

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