



Республикалық химия олимпиадасы
Облыстық кезең (2021-2022 жж.).
11-сыныптың тапсырмалар жинағы

Олимпиада ережелері:

Сізге химия пәнінен 2022 жылғы облыстық олимпиаданың есептер жинағы берлді. 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.

Турдың 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.qazcho.kz сайтында жарияланады.

Химия пәнінен олимпиадаға дайындық бойынша ұсыныстар www.daryn.kz және www.kazolymp.kz сайттарында берілген.

Республикалық химия олимпиадасының облыстық кезеңі 2021.
Теориялық турдың тапсырмалар 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 -

Тапсырма №1. Белгісіз екі негізді қышқыл

1.1	1.2	Жалпы	Үлесі (%)
9	3	12	12

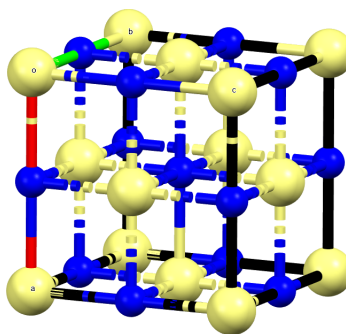
Белгісіз екі негізді қышқылдағы сутектің массалық үлесі 3,66%, ал оттегінің массалық үлесі 58,54%.

- Осы екі негізді қышқылдың формуласын анықтаңыз. Қышқыл үш элемент атомдарынан тұрады және оның молярлық массасы 100-ден аз. Қышқылдың формуласын анықтап, атауын жазыңыз.
- Қышқылдың натрий гидроксиді ерітіндісінің артық мөлшерімен әрекеттесу және калий перманганатының күкірт қышқылды ерітіндісімен әрекеттесу теңдеулерін жазыңыз.

Тапсырма №2. Кристалды құрылымдар

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	Жалпы	Үлесі (%)
4	3	6	4	4	6	27	13

Атомдық құрамы 1:1 болатын бинарлы заттардың жалпы құрылымдық түрлерінің бірі - NaCl құрылымдық түрі болып табылады. Төмендегі суретте осы құрылымдық типтегі элементар ұяшық көрсетілген. *Элементар ұяшық* - үш бағытта параллель ауысу нәтижесінде заттың кристалдық торы пайда болатын кеңістіктің фрагменті. Есіңізде болсын, дәстүрлі түрде атомдар бір-бірінен біршама қашықтықта бейнеленген, бірақ шын мәнінде кристалл әрбір атом көршілес бірнеше атомға жанасатындай орналасқан (берілген шарға жанасып тұрған шарлар саны оның координациялық саны деп аталады).



1. Ұяшық әдетте ұяшық параметрімен (бұл жағдайда - кубтың қыры a) және бір ұяшықтағы заттың формула бірліктерінің санымен (Z) сипатталады.

Бір элементар ұяшықта қанша NaCl формула бірлігі бар екенін анықтаңыз, натрий және хлор иондарының координациялық санын тауып және a ұяшық параметрінің катион (r_+) және анион (r_-) радиустарымен байланысын көрсетіңіз.

2. Кристалдық NaCl тығыздығы $2,165 \text{ г/см}^3$ -ке тең болса, NaCl ұяшығының параметрін есептеңіз.

3. Бромид ионының радиусы $1,82 \text{ \AA}$. Натрий бромидінің тығыздығы $3,226 \text{ г/см}^3$ болса, хлорид және натрий иондарының радиусын есептеңіз.

Өзара ұқсамайтын көптеген заттардың кристалдық торлары бір типті болады. Мысалы, құрамында өзара ортақ элементтері жоқ **А** және **Б** заттары NaCl құрылымдық типінде кристалданады, бірақ олардың ұяшық параметрлері басқа.

Төмендегі кестеде **А** затының тығыздығы мен ұяшық параметрлері көрсетілген. Бұл затты металды метан атмосферасында қыздыру арқылы алуға болады. **В** бинарлы затын көмірімен әрекеттесу арқылы **А** заты алынады, ол флюориттің құрылымдық түрінде (кальций фториді) кристалданады. Нәтижесінде жалғыз жанама өнім - ауадан жеңіл газ да түзіледі.

	А
$a, \text{ \AA}$	4.960
$\rho, \text{ г/см}^3$	13.61

4. **А** затының молярлық массасын есептеп, формуласын анықтаңыз.

5. **В** затының формуласын анықтаңыз және **А** заты синтезінің екі реакциясының теңдеулерін жазыңыз.

Б заты әдемі алтын түсті жылтырға әрі жоғары беріктікке ие. Ол жіңішке зергерлік жабындарда және кесетін беттерді қаптауда қолданылады. **Б** қабықшасын алудың нұсқаларының бірі **Б** құрамына кіретін метал бетін ауа құрамындағы газдардың бірімен тотығуы болып табылады. Қалыңдығы $3,00 \text{ мкм}$ металл бетінің тотығуы кезінде қалыңдығы $3,24 \text{ мкм}$ **Б** қабаты түзіледі. Тотығу кезінде беттік аудан өзгермейді деп санаңыз.

Б құрамына кіретін металдың элементарлы ұяшығының көлемі $35,29 \text{ \AA}^3$ және $Z = 2$, ал **Б** затының тығыздығы $5,38 \text{ г/см}^3$ екені белгілі.

6. **Б** ұяшығының параметрін, **Б**-ның молярлық массасы мен формуласын анықтаңыз.

Тапсырма №3. Ыдырау реакцияларының кинетикасы

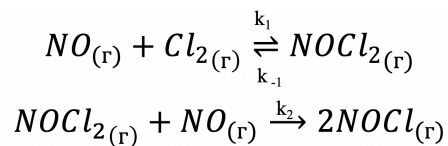
3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Жалпы	Үлесі (%)
2	6	3	3	2	2	4	2	24	15

Газ фазасындағы NOCl қосылысының ыдырау кинетикасын зерттеу үшін 1 моль NOCl 5 л ыдысқа 200°C -та орналастырылды және уақытқа қатысты қоспаның орташа молярлық массасы өлшенді. Реакция басталғаннан 31 секундтан кейін орташа молярлық қоспасы $58,8 \text{ г/моль}$, ал 58 с-тан кейін $55,6 \text{ г/моль}$ болды.

- NOCl және NO қосылыстарының құрылымдық формулаларын салыңыз.
- Берілген реакцияның кинетикалық реттілігін және жылдамдық константасын бірліктермен белгілеңіз (қажет болған жағдайда бірлік үшін M және s -ты пайдаланыңыз).

3. Реакция басталғаннан қанша уақыттан кейін газ қоспасының тығыздығы 1,952 г/л (60°C, 100 кПа) болады?

Төмен температурада кері реакция жүреді, оның механизмі төменде көрсетілген:



4. Квазистационарлық жуықтауды пайдаланып, осы механизмнің кинетикалық теңдеуін шығарыңыз. Жауапты мыналар бойынша өрнектеңіз: $k_1, k_{-1}, k_2, [\text{NO}]$ және $[\text{Cl}_2]$.
5. Бұл реакцияның екі әрекеттесушіге қатысты бірінші ретті болуының шарты қандай? Осы жағдайдың кинетикалық теңдеуін жазыңыз.

Хлор және оның туындылары маңызды өндірістік реагенттерді алуда ғана емес, сонымен қатар суды дезинфекциялау үшін де қолданылады. Бұл мақсатта қолданылатын негізгі заттарға натрий және кальций гипохлориттері және хлорамин жатады.

Суды хлорлау кезінде бактериялардың жойылу жылдамдығын талдау үшін биохимиялық зертханаға сирек кездесетін ~~жалған~~ *E. ChemOlympia* бактериялар колониясы бар су үлгісі әкелінді. Талдау жүргізу үшін Жас Биохимик әр түрлі температурада әртүрлі бактериялар саны бар су үлгілеріне хлорлау агентінің көп мөлшерін қосты. Талдау деректері төменде көрсетілген:

	D ₅₀	D ₉₀
5°C	5.8 мин	—
25°C	—	3.1 мин

Ескертпе: Популяцияның жойылу көрсеткішін сипаттау үшін колонияның n% жойылатын уақытты көрсететін D_n пайдаланыңыз. Мысалы, D₅₀ мәні колонияның жартысы жойылуға кететін уақыт.

E. ChemOlympia жағдайында D₅₀ және D₉₀ мәндері колониядағы бактериялардың бастапқы санына тәуелді емес екені анықталды.

6. *E. ChemOlympia* жойылу процесінің қандай кинетикалық тәртібі Жас Биохимиктің бақылауларымен сәйкес келеді?
7. Талдау деректері кестесіндегі бос орындарды толтырыңыз.
8. Суды хлорлау кезінде *E. ChemOlympia* жойылу процесінің активтену энергиясын есептеңіз.

Тапсырма №4. Органикалық қосылыстардың конформациясы

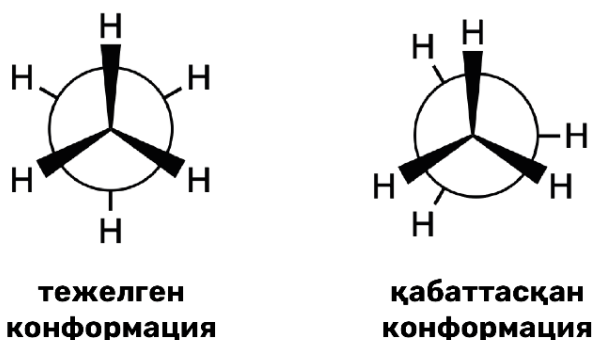
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Жалпы	Үлесі (%)
2	4	2	2	3	3	2	4	22	14

Органикалық химияның іргелі ұғымдарының бірі – молекулалардың құрылымдары мен қасиеттері арасындағы байланыс. Дегенмен, органикалық химияда байланыстардың сапалық сипаттамалары ғана маңызды емес (мысалы, этан молекуласында әрбір көміртек атомы басқа көміртек атомымен және үш сутегі атомымен байланысқан), сандық сипаттамалар да маңызды екенін есте ұстаған жөн. Осы тапсырмада біз ациклді көмірсутектердің конформацияларын қарастырамыз.

Молекуланың конформациясы - бұл бір немесе бірнеше молекуланың айналасында айналуына байланысты атомдардың кеңістікте орналасуы. Мысалы, этан молекуласында көміртек-көміртек байланысы *үздіксіз* айналады.

1. Этанда болуы мүмкін конформер саны қанша?

Этанның екі конформері болуы мүмкін: тежелген (ағылшын тілінде *staggered*) және қабаттасқан (ағылшын тілінде *eclipsed*).



Сурет 1. Этандағы C-C байланысын көрсететін Ньюман проекциясы

Тежелген конформация 12 кДж моль^{-1} тұрақтырақ екені тәжірибе жүзінде анықталған.

2. 25°C температурада тежелген конформациялы этанның үлесі қанша (%-бен, 4 таңбамен).

Бұл тапсырма үшін қабаттасқан конформер екі көрші сутегі атомы арасындағы белгілі бір тебісуге байланысты тежелген конформерге қатысты тұрақсыз деп есептейміз. Осылайша, қабаттасқан конформациядағы екі сутегі атомының тұрақсыздану энергиясы (бұл энергия қосылысқа тәуелді емес *деп есептейміз*) 4 кДж/моль екенін есептей аламыз.

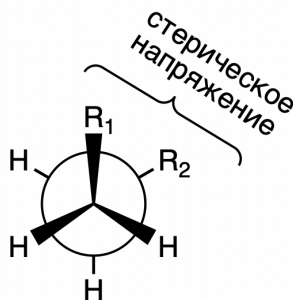
3. Тежелген және қабаттасқан пропан конформерлерін сызыңыз.

Тежелген конформерге қарағанда қабаттасқан пропан конформері 14 кДж/моль -ға тұрақты екені белгілі.

4. Пропанның қабаттасқан конформациясындағы сутегі атомы мен метил тобының тұрақсыздану энергиясын есептеңіз.

Молекулалық массасы үлкен молекулаларда тебісудің екінші түрі мүмкін. Ол қиғаш конформация немесе «Гош» конформациялары (ағылшын тілінен *gauche*) деп аталады.

В более крупных молекулах, возможен второй вид напряжения, который проявляется в т.н. скошенных конформациях или конформациях «Гош» (с англ. *gauche*).

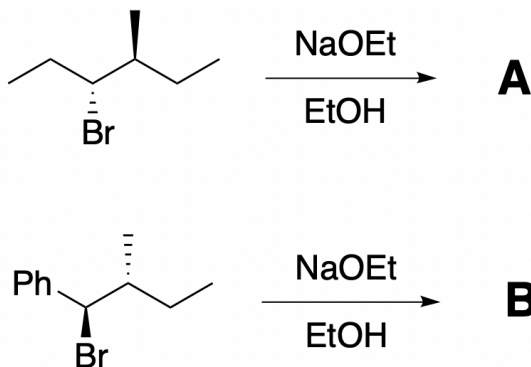


Конформация Гош

Егер $R_1 = R_2 = CH_3$ болса, стерикалық тебісу 3,8 кДж/моль-ге тең. Егер қабаттасқан конформацияда екі метил тобы бір-біріне қарама-қарсы орналасса, тұрақсыздану энергиясы 11 кДж/моль.

5. Бутанның қабаттасқан, тежелген және Гош конформерлерін салыңыз.
6. 4-қадамда сызылған бутан конформерлерінің салыстырмалы энергияларын есептеңіз.
7. 2,3-диметилбутанның ең тұрақты конформерін салыңыз.

Молекуланың конформерлерін зерттеу берілген реакция өнімдерін болжауда маңызды. Мысалы, E2 реакциялары анти-перипланарлы механизм бойынша жүреді, яғни сутегі атомы мен реакцияға қатысатын топ «қарсы» күйде болады (олардың арасындағы бұрыш 180°).



8. **A** мен **B** заттарының құрылымдарын сызыңыз.

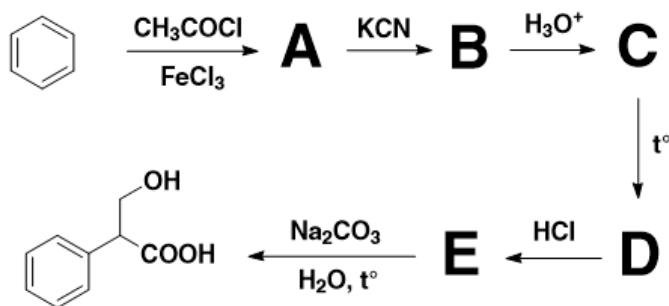
Тарихи анықтама: Тежелген конформердің тұрақтылығының себебі көп уақыттан бері даулы мәселе еді. Бірінші (және ең танымал) түсініктеме - қабаттасқан конформациядағы екі сутегі атомы арасындағы стерикалық тебісу (ағылшын тілінен *steric hindrance*). Стерикалық тебісудің табиғаты екі атомның электрон бұлттарының кулондық тебілуінде жатыр деп болжанады. Екінші түсініктеме кванттық химияның дамуымен бірге пайда болды: тежелген конформердегі гиперконъюгация (екі коллинеар C-H байланысы арасында) оның тұрақтылығына ықпал етеді деп болжанды. 2004 жылы жарияланған қытайлық және американдық ғалымдардың бірлескен зерттеуі (DOI: 10.1002/ange.200352931) гиперконъюгацияның үлесі шамамен 4 кДж/моль, яғни гиперконъюгация тежелген конформердің үлкен тұрақтылығының үштен бір бөлігін құрайды, қалған 67% стерикалық тебісуге байланысты екенін көрсетті.

Тапсырма №5. Органикалық синтез

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Жалпы	Үлесі (%)
5	3	4	2	1.5	7	7.5	30	16

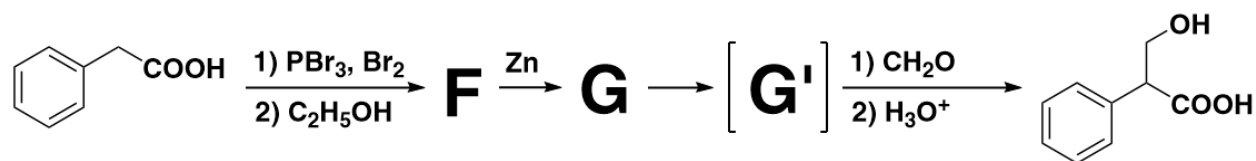
Троп қышқылы - физиологиялық белсенді тропан алкалоидтары атропин мен гиосциаминнің прекурсоры болатын 3-гидрокси-2-фенилпропан қышқылының рацематты қоспасы. Бұл препараттар жүйкелік-салдануды және пестицидтермен улануды емдеу үшін, сондай-ақ хирургиялық операция кезінде жүрек соғысының баяулауын және сілекейді азайту мақсатында емдеуде қолданылады.

Төменде троп қышқылдың синтезінің бірі келтірілген:



1. А–Е шифрланған заттарының құрылымдарын көрсетіңіз. С және D қосылыстары құрамында көміртек үлестері сәйкесінше 65,05% және 72,96%, ал D затына хлорсутектің қосылуы Марковников ережесіне қайшы келеді.

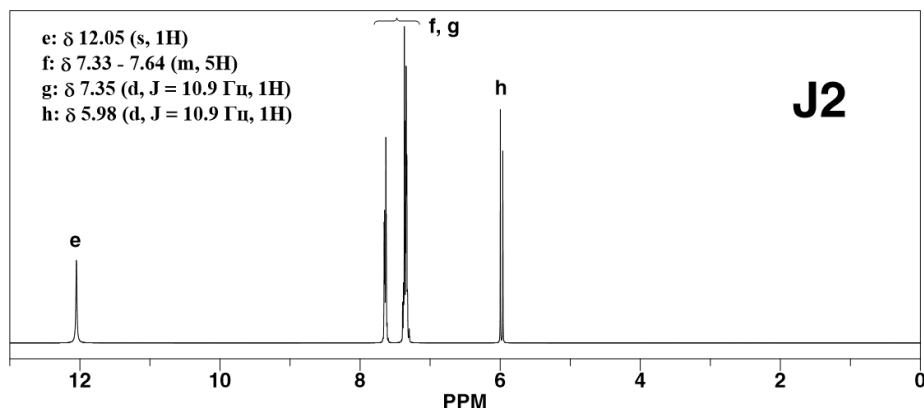
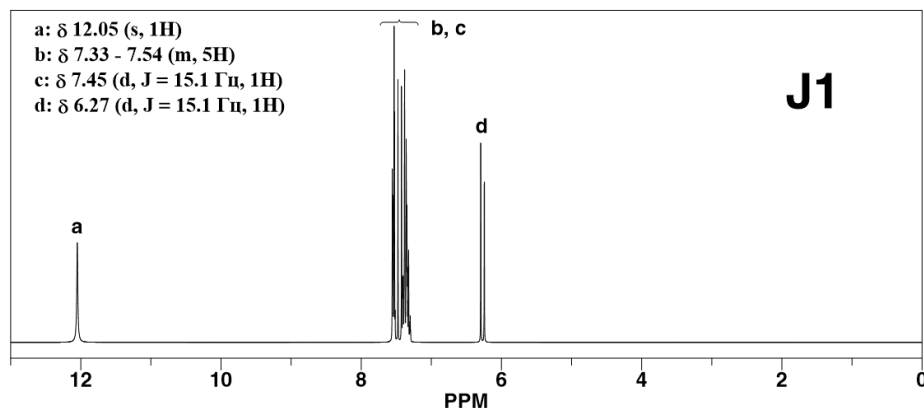
Троп қышқылын фенилсірке қышқылынан Гель-Волхард-Зелинский реакцияларының бірізді F түзу, тотықтырып қосылу, G-дің Реформатский энолятына [G'] таутомерленуі, Реформатский реакциясы және «қорғағыш» топтың ашылуы арқылы синтездеуге болады.



2. Белгісіз F, G және [G'] заттарының құрылымдарын көрсетіңіз.

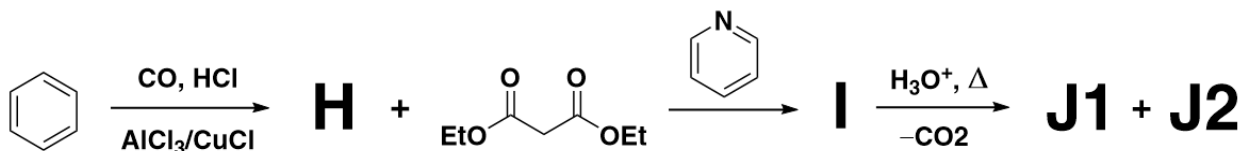
D затының **J1** және **J2** секілді екі изомерлері бар, олардың қоспасы корич қышқылы деп аталады. Корич қышқылы медицинада, парфюмерияда және бояу өнеркәсібінде кеңінен қолданылады.

3. Келесі ^1H -ЯМР спектрлеріне сәйкес **J1** және **J2** заттарының құрылымдарын анықтаңыз. Органикалық құрылымдардағы сәйкес сутегі атомдарына **a-h** сигналдарын сәйкестендіріңіз. **c** және **d** протондары арасындағы J жұптастыру тұрақтысы 15,1 Гц, ал **g** мен **h** арасында 10,9 Гц-ке тең.



4. Изомерлердің қайсы **J1**, қайсысы **J2** екенін қалай ажыратқаныңызды қысқаша түсіндіріңіз.
5. Табиғи корич қышқылы құрамында **J1** немесе **J2** изомерлерінің қайсысы басым болатынын анықтаңыз. Жауапты негіздеңіз.

Төменде корич қышқылын синтездеудің екі сызбасы келтірілген. Алғашқысы - диэтил малонаты қолданатын Кнёвенагель реакциясы арқылы:



Ал екіншісі – сірке ангидридi қолданылатын Перкин реакциясы бойынша:



H және **I** заттары құрамында сәйкесінше массасы бойынша 79,23 және 67,73% көміртегі бар, мұнда негіз ретінде пиридин мен натрий ацетаты әрекет етеді.

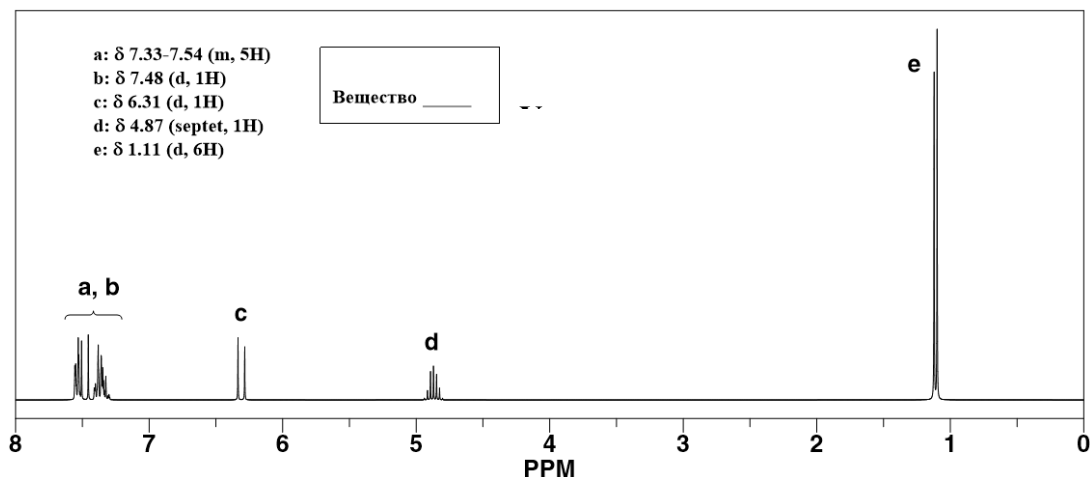
Энолят-ионының **H** затының карбонил көміртегіне нуклеофильді шабуылында алдымен теріс зарядты интермедиат **[K]** түзіледі. Содан кейін **[K]** интермедиат **[L]** түзетін ацетил тобының молекулаішілік тасымалдануынан өтеді, ол әрі қарай **J1** және **J2**-ге айналады.

6. Белгісіз **H** және **I** заттарының, сондай-ақ изомерлі аралық өнімдердің **[K]** және **[L]** құрылымдарын сызыңыз.

J1 заты парфюмерия өнеркәсібінде этерификация реакциясы арқылы **X**, **Y** және **Z** заттарын алу үшін қолданылады. **X**, **Y** және **Z** заттарындағы көміртегінің үлестері сәйкесінше 75,76%, 75,76% және 74,98%. **Y** заты құрылымында қаныққан екіншілік көміртек атомдары жоқ.

7. Төмендегі ^1H -ЯМР спектрлерінің әрқайсысына **X**, **Y** немесе **Z** заттары сәйкес келетінін анықтаңыз. Осы үшін берілген бос орындарға өзіңіз анықтаған заттың құрылымын сызыңыз, сондай-ақ органикалық құрылымдардағы сәйкес сутегі атомдарымен **a-p** сигналдарын сәйкестендіріңіз.

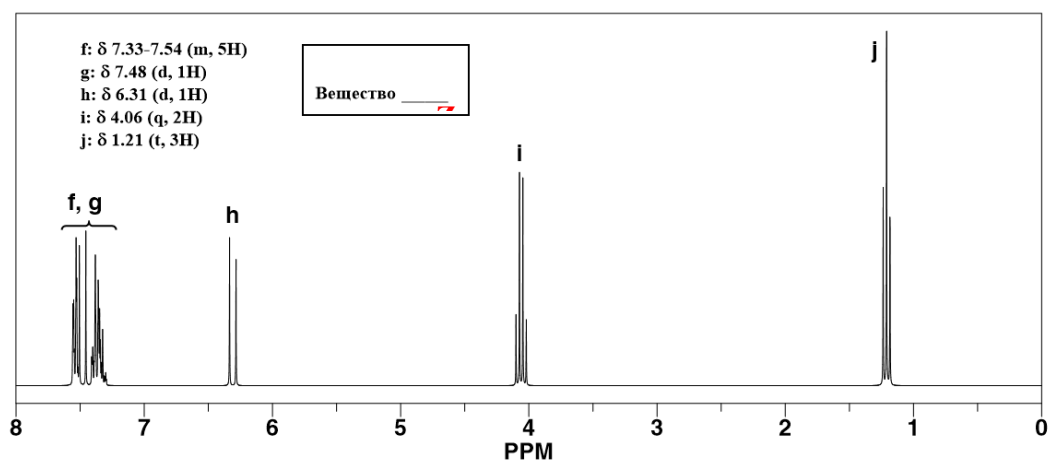
7-a.



Құрылым:

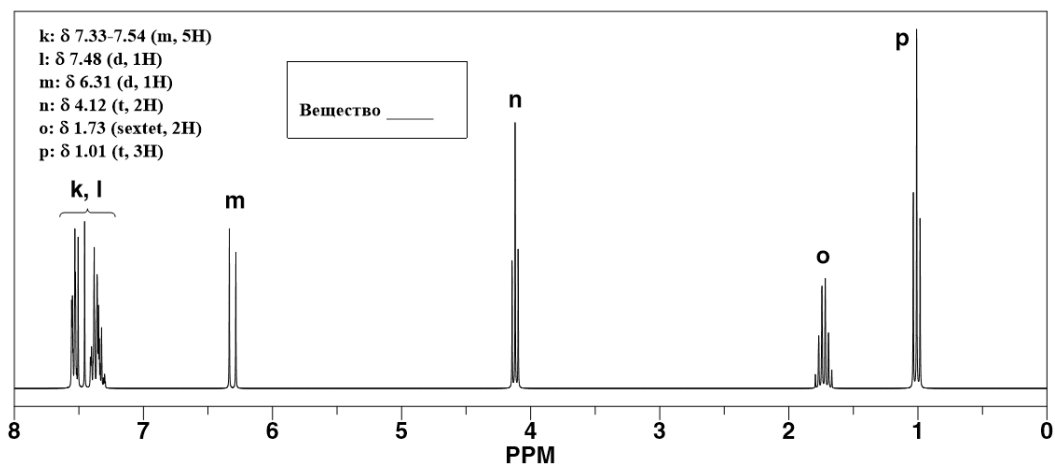
7-b.

Республикалық химия олимпиадасының облыстық кезеңі 2021.
Теориялық турдың тапсырмалар жинағы. 11-сынып



Құрылым:

7-с.



Құрылым: