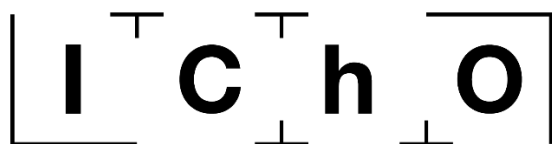


ОНОЛЫН ТЭМЦЭЭН



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
--	---	--

Ерөнхий зааварчилгаа

- Энэхүү бодлогын тэмцээний ном нийт 60 хуудастай.
- Start команд өгөнгүүт эхлээрэй.
- Тэмцээнийг та 5 цагт хийж гүйцэтгэнэ.
- Шалгалтын хуудас дахь хариултын харгалзах нүдэнд хариултыг ойлгомжтой, тодорхой бичээрэй. Хариултын нүднээс бусад хэсэгт бичсэн зүйлт оноо өгөхгүй.
- Хэрвээ ноорог цаас хэрэгтэй бол шалгалтын хуудасны арыг ашиглаж болно. Хариултын нүднээс бусад газар бичсэн зүйлст оноо өгөхгүйг анхаараарай.
- Танд өгсөн бал болон тооны машиныг ашиглаарай.
- Албан ёсны Англи хэл дээрх хувилбарыг зөвхөн тодруулга хийх зорилгоор асууж авч болно.
- Шалгалтын өрөөнөөс гармаар (бие засах, эсвэл юм идэж, уух) бол IChO –ийн харгалзах картыг өргөөрэй. Шалгалтын хянагч таныг дагуулан гарах болно.
- Олон хариулттай тестийн хувьд: Та хариултаа солимоор байвал, буруу хариултын өмнөх нүдийг бүтэн харлуулаад хажууд нь шинээр хоосон нүд зурж хариулаарай.
- STOP команд хэлэхээс өмнөх 30 минутад хугацааг сануулна.
- STOP команд хэлэнгүүт ажлаа зогсоогоорой. Хагас минут эсвэл түүнээс иүү хугацаагаар бичсэн тохиолдолд таны ажлыг хүчингүйд тооцно.
- STOP команд өгснөөс хойш шалгалтын хуудсаа дугтуйд хийгээд өөрийн байран дээрээ хүлээгээрэй. Шалгалтын хянагч таны дугтуйг битүүмжилж хураана.

Амжилт хүсье!

АГУУЛГА

Онолын бодлогын тэмцээнд 9 биеэ даасан бодлого өгөгдсөн ба тэдгээрийн харьцангуй эзлэх хувийг хаалтанд харуулсан байгаа.

Бодлого Т1: Тодорхойгүйн хайрцаг ба бутадиен	(6%)	х. 8
Бодлого Т2: Усыг задалж устөрөгчийг гаргах	(7%)	х. 13
Бодлого Т3: Мөнгөний хлоридын тухай	(5%)	х. 19
Бодлого Т4: Хар нунтагаас иодыг нээх хүртэл	(7%)	х. 24
Бодлого Т5: Наномашиныг үүсгэх комплексууд	(8%)	х. 30
Бодлого Т6: Блок-кополимерийн шинж чанар	(8%)	х. 39
Бодлого Т7: [2]Катенаны цагирагийн эргэлт	(6%)	х. 47
Бодлого Т8: Инозотолын синтез болон түүнийг таних	(6%)	х. 51
Бодлого Т9: Левобупивакейний синтез	(7%)	х. 57

Томьёо, тогтмолууд

Эдгээр даалгаваруудад бид бүх уусмалын жижиг хэсгийн концентрацийг моль л⁻¹ –ээр илэрхийлнэ. Цаашдын илэрхийлэл, томьёог хялбаршуулахын тулд стандарт концентраци $c^\circ = 1 \text{ моль л}^{-1}$ -ийг хассан болно.

Авогадрийн тогтмол:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Хийн универсал тогтмол:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Стандарт даралт:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Атмосферийн даралт:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Цельсийн 0° хэмжээс:

$$273.15 \text{ K}$$

Фарадейн тогтмол:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Ватт:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Киловатт цаг:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Планкийн тогтмол:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Вакуум дахь гэрлийн хурд:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Элементар цэнэг:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Электрон-вольт:

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Цахилгааны чадал:

$$P = \Delta E \times I$$

Ашигтай чадал:

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Планк-Эйнштейны хамаарал:

$$E = hc/\lambda = h \nu$$

Идеал хийн томьёо:

$$pV = nRT$$

Гиббсийн чөлөөт энерги:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Дараах урвалын Q урвалын тогтмол
 $a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$:

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

Хендерсон-Хэйселбахын тэгшитгэл:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Нернст-Питерсоны тэгшитгэл:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Энд, Q исэлдэн ангижрах хагас урвалын тогтмол

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Беер-Ламбертын хууль:

$$A = \epsilon l c$$

Урвалын хурдны гаргалгаа:

- Тэг эрэмбэ:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- Нэгдүгээр эрэмбэ:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

- Хоёрдугаар эрэмбэ:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Нэгдүгээр эрэмбийн урвалын хагас задрал:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Тооны дундаж молийн мас M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Жингийн дундаж молийн масс M_w :

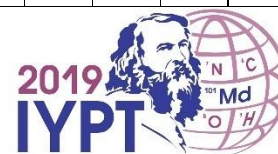
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

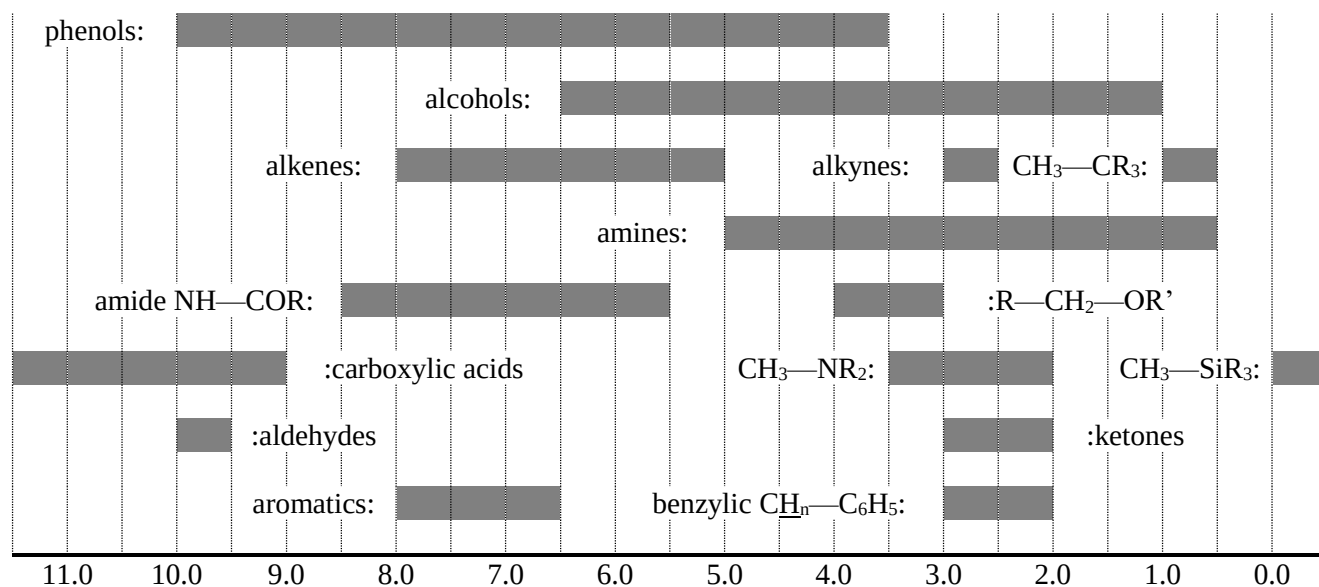
Полидисперсжилтийн зэрэг I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Үелэх систем

1																											18											
1 H 1.008		2																									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 -



^1H NMR**Устөрөгчийн химийн шилжилт (in ppm / TMS)****Н-Н хослолын тогтмол (in Hz)**

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}—\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}—\text{CR}_2—\text{CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})—\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}—\text{CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = equatorial, ax = axial

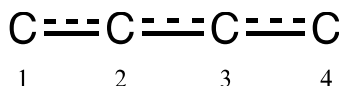
IR спектроскопийн хүснэгт

Хэлбэлзлийн төрөл	σ (cm ⁻¹)	Эрчим
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C $\equiv$ N (stretching)	2250	strong
C $\equiv$ C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

Бодлого Т1 6%	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Нийт
	Оноо	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Үнэлгээ												

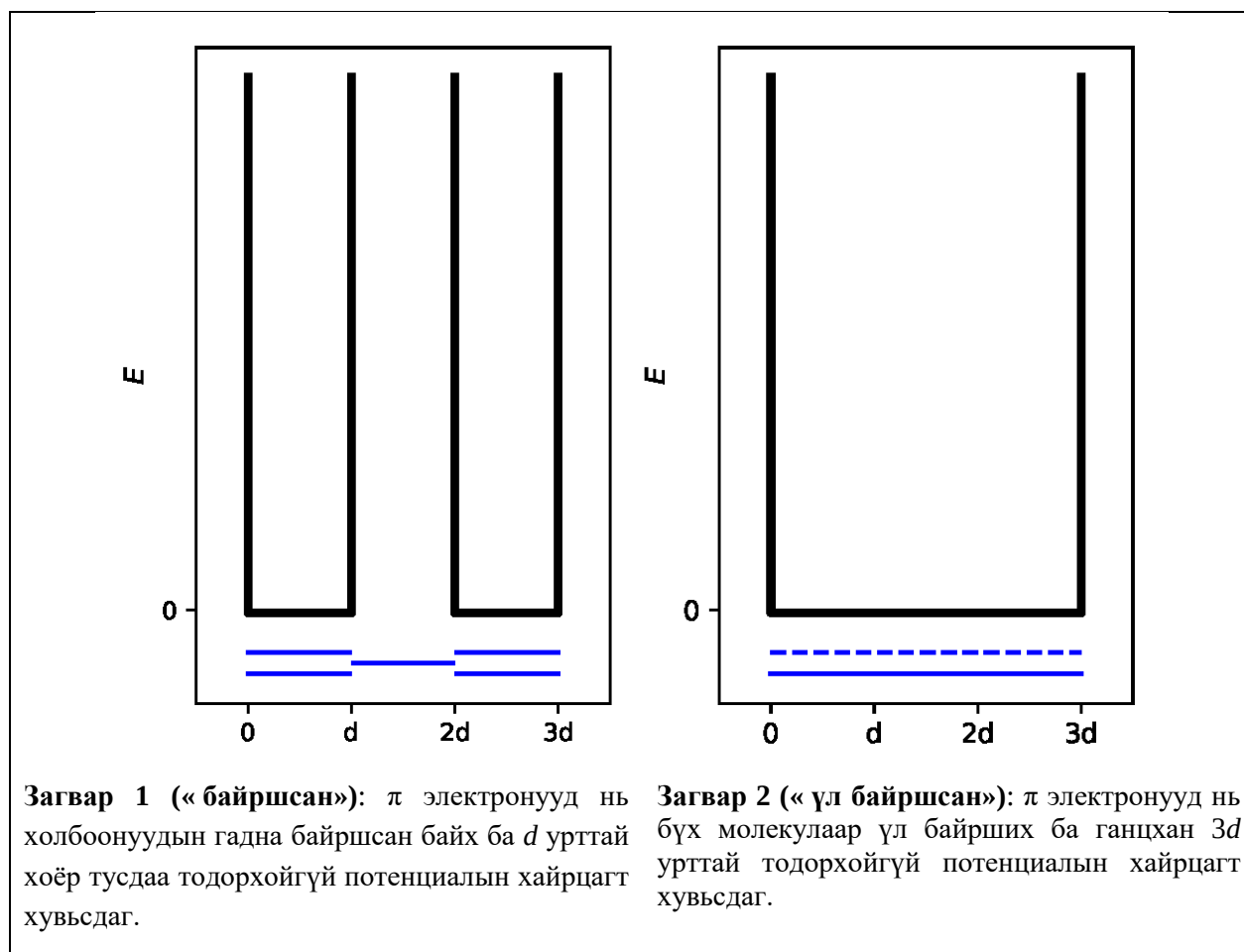
Бодлого Т1: Тодорхойгүйн хайрцаг ба бутадиен

Бута-1,3-диений молекулыг ихэвчлэн дан болон давхар холбоог сөөлжлүүлэн $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ гэж бичдэг. Ямартаа ч түүний химийн идэвхи нь энэхүү дүрслэлтэй таарахгүй ба π электроныг гурван холбоогоор жигд тархсан байдлаар тодорхойлдог:



Энэхүү системийг электронууд нь чөлөөтэй 1D хайрцаг (өөрөөр хэлбэл, тодорхойгүйн хайрцаг) -аар загварчилж болно. L урттай тодорхойгүйн хайрцаг дахь электроны энерги: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, энд n нь тэгээс бусад эерэг бүхэл тоо.

- Хоёр ялгаатай загварыг судалжээ. Харгалзах диаграммд загвар түс бүрийн гурван хамгийн бага энергийн түвшин E_n –г дүрсэлнэ үү. Загвар дотооддоо болон хоорондоо харьцангуй энергийн түвшнээрээ ялгаатай байхаар дүрслээрэй.



2. Өмнөх диаграмм дээрх загвар 1-ийн хувьд π электроныг **байрлуулж**, загвар 1 дэх π системийн нийт энергийг h , m_e болон d –ээс хамааруулан **илэрхийл**.

$$E(1) =$$

3. Өмнөх диаграмм дээрх загвар 2-ын хувьд π электроныг **байрлуулж**, загвар 2 дахь π системийн нийт энергийг h , m_e болон d –ээс хамааруулан **илэрхийл**.

$$E(2) =$$

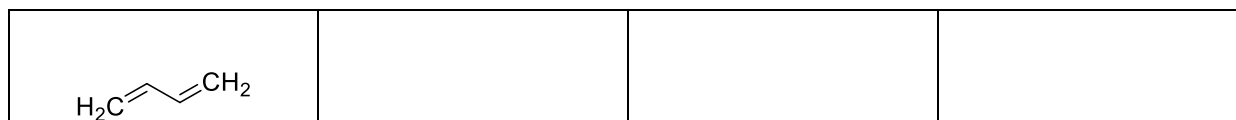
Коньюгацийн энерги нь бодит π системийн нийт энергиэс адил тооны электроныг хамарсан этилений молекулын энергийн нийлбэрийг хассан ялгавар байна.

4. Бутадиений коньюгацийн энерги ΔE_c –г h , m_e болон d – үүдээр **илэрхийл**.

$$\Delta E_c =$$

Загвар 1 болон 2 нь хэт хялбаршуулсан. Дор шинэ загварыг тайлбарлалаа.

5. Льюисийн тэмдэглэгээгээр бутадиений гурван өөр резонансын бүтцийг **зурна уу**.



Нүүрстөрөгчийн атомын хэмжээг тооцон үзэж загвар 2-ыг загвар 3-т дараах байдлаар өөрчилсөн:

- хайрцагийн шинэ урт L бөгөөд энэ нь 0 болон L –ын хоорондох абцисст байрладаг;

- нүүрстөрөгчийн атомууд нь $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ болон $7L/8$ абциссууд дээр байрладаг.

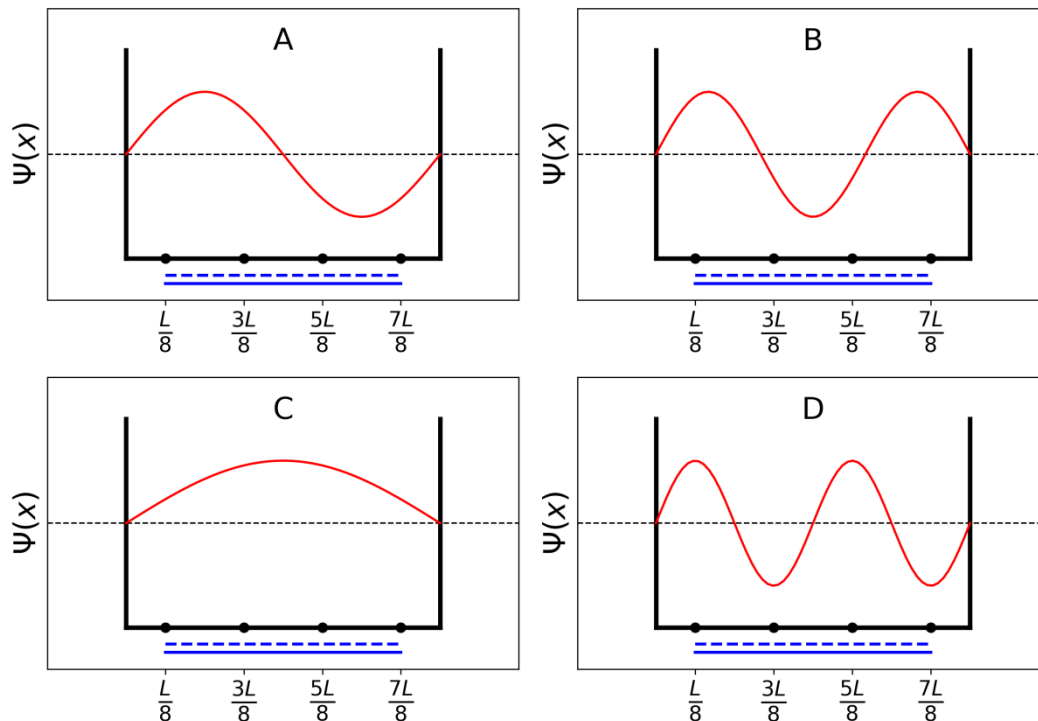
n түвшин бүрт π долгионы функц нь:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

бөгөөд N π электронуудтай системийн π электроны нягт нь:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

π систем дэх молекулын орбиталд харгалзах дөрвөн π долгионы функцийг дор үзүүлэв. (дурын байршлаар).



6. Дөрвөн π долгионы функцийг (E_A , E_B , E_C and E_D) ялган бичнэ үү.

<
<
<

7. Бутадиен дэх электроноор дүүргэгдсэн орбиталуудыг (A, B, C эсвэл D)–ээс сонгож бичнэ үү.

8. Загвар 3-ын хувьд, $n = 1$ болон $n = 2$ үед дүүргэгдсэн байрлалууд болох 0 , $L/4$ болон $L/2$ хувьд π долгионы функц ψ_n –г L –ээр илэрхийл.

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1 \left(\frac{L}{2} \right) =$$

$$\psi_2 (0) =$$

$$\psi_2 \left(\frac{L}{4} \right) =$$

$$\psi_2 \left(\frac{L}{2} \right) =$$

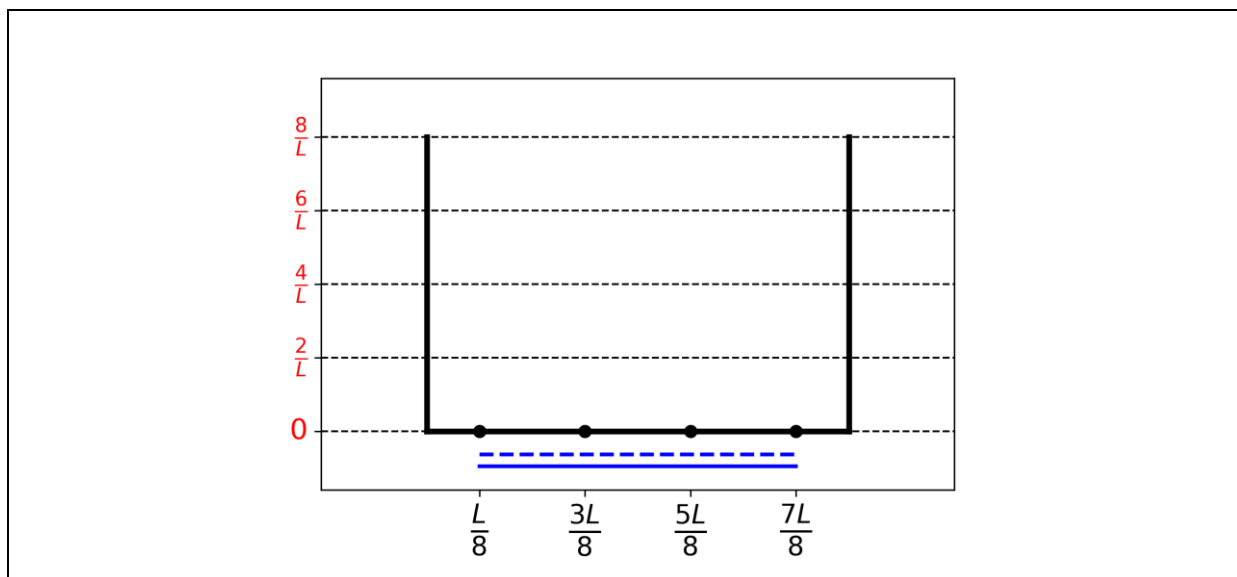
9. Загвар 3-т, 0, $L/4$ болон $L/2$ байршлууд дахь π электроны нягтын утгыг тооцоолно үү.

$$\rho(0) =$$

$$\rho \left(\frac{L}{4} \right) =$$

$$\rho \left(\frac{L}{2} \right) =$$

10. 0 болон L хоорондох π электроны нягтыг зурна уу.



11. $=$ эсвэл $<$ тэмдэгтүүдийг ашиглан дараах СС холбоонуудын (B1, B2, ..., B5) уртыг ихсэх дарааллаар ялгаж бичнэ уу.

- B1: бутадиений молекул дахь C1C2
- B2 : бутадиений молекул дахь C2C3
- B3 : бутадиений молекул дахь C3C4
- B4 : этаны молекул дахь СС
- B5 : этаны молекул дахь СС

Бодлого T2 7%	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Нийт
	Оноо	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Үнэлгээ											

Бодлого T2: Усыг задалж устөрөгчийг гаргах

Өгөгдөл:

Нэгдэл	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Нүүрсхүчлийн хий ялгаруулдаг түлшийг молекул устөрөгч (H₂)-өөр орлуулан ашиглаж болно. Тиймээс, түүний өртгийг бууруулах болон хүрээлэн буй орчинд үзүүлэх нөлөө зэрэг нь ихээхэн бэрхшээлийг үүсгэдэг. Энэ усыг задлах нь ирээдүйтэй технологи юм.

12. Усны хувьд стехиометрийн коэффициентийг 1 гэж үзэж шингэн усны задрах урвалын тэгшитгэлийг **бичиж тэнцүүлнэ үү**.

13. Термодинамикийн өгөгдлүүдийг ашиглан 298 K –т термодинамикийн хувьд энэ урвал боломжтой эсэхийг тооцоогоор **харуул**.

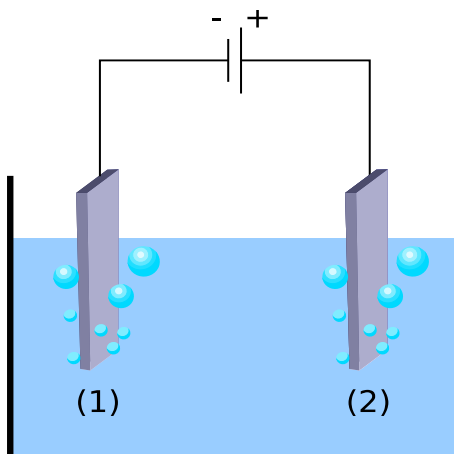
Тооцоо:

Урвал термодинамикийн хувьд боломжтой юу?

☐ тийм

☐ үгүй

Үүсгүүртэй холбосон хүчиллэг усан баннанд хоёр электрод ашиглан электрохимийн аргаар усыг задалж болно (Зураг. 1). Хоёр электрод бүр дээр хийн бөмбөлөгүүд үүсдэг.



Зураг. 1 – Усыг задлах электрохимийн эгэл үүр.

3. Электрод тус бүр дээр явагдах электрохимийн хагас урвалын тэгшитгэлийг **бичиж тэнцүүлнэ үү.**

Электрод (1):

Электрод (2):

4. Термодинамикийн өгөгдлийг ашиглан (эсвэл Асуулт 2), бүх урвалж, бүтээгдэхүүнүүд нь стандарт төлөвт байгаа гэж үз. 298 K -т процесс нь термодинамикийн хувьд боломжтой байх нөхцлийг электродуудын хооронд үйлчилсэн хүчдэлийн $\Delta E_{\text{applied}}$ -ийг (тодорхойлох) ΔE_{th} -ийн утгатай харьцуулан **тогтооно үү.** Зөв нөхцлийг **сонгоод** тоон утгыг мянганы нарийвчлалаар **илэрхийл.**

Тооцоо:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ V(мянганы нарийвчлалаар илэрхийл)
☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$
 Хэрвээ ΔE_{th} -г тооцоолж чадаагүй бол цаашид бодлогод 1.200 V -г ашиглана уу.

Туршилтаар усыг задлахад өндөр хүчдэл хэрэгтэй нь ажиглагджээ. Pt катод өгөгдсөн үед усыг задлахад шаардлагатай хамгийн бага хүчдэл ΔE_{min} –ийн хэмжээг анодоос хамааруулан дорх хүснэгтэд үзүүлэв:

Анод	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

$\Delta E_{\min}$ ба ΔE_{th} –ийн зөрүү нь багажны алдагдлыг илэрхийлнэ.

5. Багажны ашигтай хүч η_{elec} –ийг ΔE_{th} болон $\Delta E_{\min}$ –ээр илэрхийл. Гүйдлийн I хүчний адил утгатай гэж үзэж Pt катод болон Fe_2O_3 анод ашиглаж байх үеийн усны электролизын ашигтай хүчийг тооцоолно уу. Хамгийн үр ашигтай анодыг заа.

$\eta_{\text{elec}} =$

Pt болон Fe_2O_3 ашигласан үед ашигтай хүч:

$\eta_{\text{elec}} =$ %

Хамгийн ашигтай анод:

Хэрэв η_{elec} -ийг тооцоолж чадаагүй бол цаашидын бодолтонд $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ -ийг ашиглаарай.

Усны электролизын оронд шууд фотокаталитик усны задралыг ашиглаж болно. Үүнд гэрлийг шингээж идэвхждэг хагас дамжуулагчдыг хэрэглэж болно.

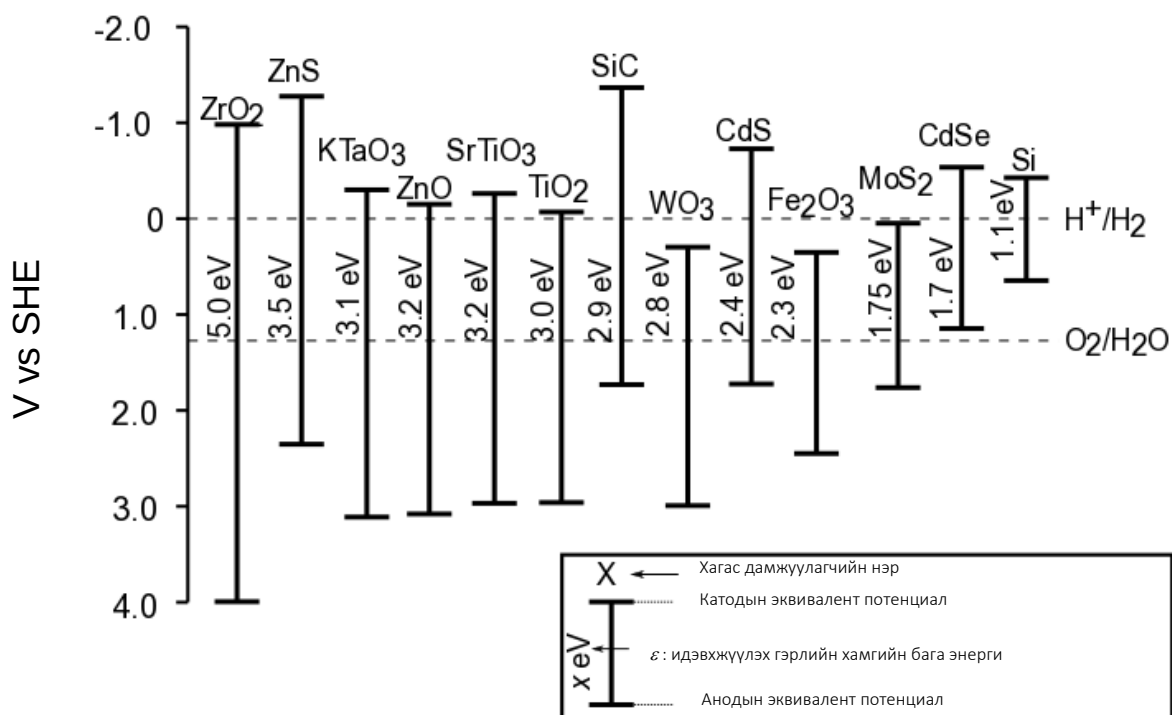
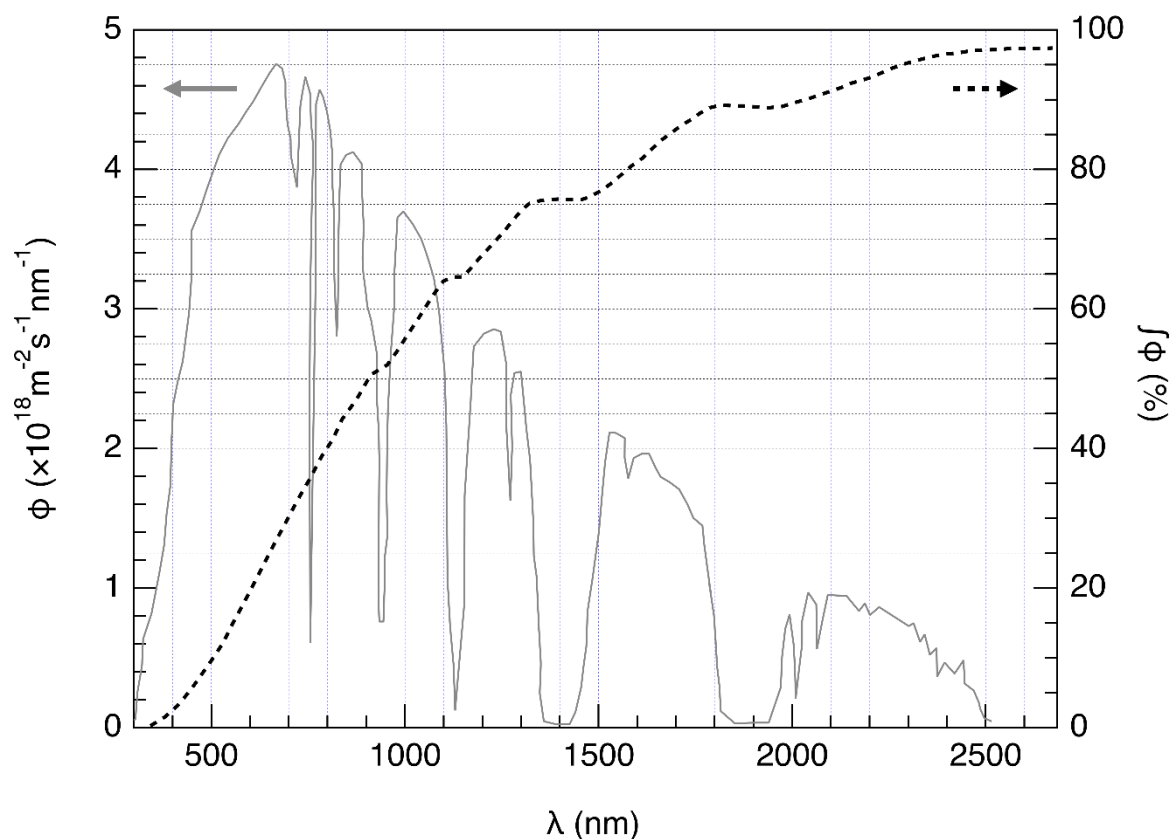


Fig. 2 – янз бүрийн хагас дамжуулагчийн идэвхжлийн нөхцөл болон электродын эквивалент потенциал. Тасархай зураасаар усны исэлдэн ангижрах потенциалыг илэрхийлсэн. SHE = Стандарт устөрөгчийн электрод.



Зураг. 3 – Зүүн тэнхлэг: нарны фотоны урсгалын спектрийн тархалт - Φ . Фотоны урсгал гэж хагас дамжуулагч дээрх нэгж хугацаанд, нэгж талбайд ирэх фотоны тоог хэлнэ. Баруун тэнхлэг болон тасархай зураас: хуримтлагдсан фотоны урсгал (ө/х бага долгионы урттай фотоны урсгалын хэсэг)

6. Дараах хагас дамжуулагчид TiO_2 , CdS , Si –ыг идэхжүүлэх нарны фотоны урсгалын хэмжээг **тооцно уу**. Тооцоо хийх томъёо болон нэгжийг маш тодорхой бичээрэй.

Тайлбар/ тооцоо:

	Ойролцоо хувь
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Хагас дамжуулагчийн идэвхжлээр гадаргуугийн потенциал нь өөрчлөгдөж өөр потенциалтай хоёр электрод мэт болдог.

7. Зураг 2 –ын өгөгдлийг ашиглан нэгэнт идэвхжсэн бол усыг задлах урвалд анод, катодын хоёулангийнх нь үүргийг гүйцэтгэх боломжтой хагас дамжуулагчдыг **сонгоно уу**.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. Нарны туяагаар шарахад хамгийн үр ашигтайгаар усыг задлах чадвартай анод ч, катод ч болгох хагас дамжуулагчийг **нэрлээрэй**.

Зохиомол нарны туяагаар $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, p_{atm} –г хагас дамжуулагчийг шарахад H₂ болон O₂ –ийн хувьслыг саяхан судалсан. $S = 16\text{ мм}^2$ гадаргуугийн талбайтай фотоэлектродыг $P = 1.0\text{ кВт м}^{-2}$ тохиолдлын гэрлээр үйлчилэхэд урвал явагдсанаас $\Delta t = 1$ цагийн дараа $V = 0.37\text{ см}^3$ –тэй H₂(g)-ийг гарган авсан.

9. Хувьслын ашигтай хүч η_{direct} –г **тооцоол**.

Тооцоо:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \%$$

Хэрвээ та η_{direct} -ийг тооцоолж чадаагүй бол цаашид бодолтод $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ -иар авч үзээрэй.

Нарны энергийг устөрөгч рүү шилжүүлэх хоёр хэлбэрийг харьцуулж болно: шууд фотокатализ, болон электролиз бүхий фотовольтын хавтан бүхий шууд бус фото-электролиз. Худалдаанд байгаа фотовольтын хавтангийн ашиг нь ойролцоогоор $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ байдаг.

10. Электролизэд Fe_2O_3 болон Pt –г электрод болгон ашиглаж байгаа үеийн хоёр хэлбэрийн ашигтай хүчийг η_{direct} ба η_{indirect} –г харьцуулна уу.

Тооцоо:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Бодлого	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Нийт
ТЗ	Оноо	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Үнэлгээ													

Бодлого ТЗ: Мөнгөний хлоридын тухай

298 К дэх өгөгдөл:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Комплексийн үүсэхийн тогтмол } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Стандарт устөрөгчийн электродтой харьцангуй потенциал:

$$\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{хат}) \text{ –ийн стандарт потенциал: } E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{хат})) = 0.80 \text{ В}$$

$$\text{O}_2(\text{уус})/\text{HO}^-(\text{уус}) \text{ –ийн тухайн потенциал (далайн усанд): } E'(\text{O}_2(\text{уус})/\text{HO}^-(\text{уус})) = 0.75 \text{ В}$$

А хэсэг: Луис Жозеф Гей-Луссакийн химийн хичээлийн ишлэлүүд

Луис Жозеф Гей-Луссакийн (Францын химич, физикч, 1778-1850) химийн хичээлээс мөнгөний хлоридын зарим шинжүүдтэй тохирох дараах өгүүлбэрүүдийг иш татав.

Ишлэл А: “Одоо би сүүн цагаан хатуу бодис мөнгөний хлоридын тухай ярьж байна. Үүнийг мөнгөний нитратын усан уусмал уруу давсны хүчил хийн хялбархан гарган авдаг.”

Ишлэл В: “Энэ давс уусдаггүй тул ямар ч амтгүй.”

Ишлэл С: “Энэ нэгдэл түүнийг хялбархан уусгадаг өтгөн давсны хүчлээс бусдаар спирт болон хүчилд огт уусахгүй.”

Ишлэл Д: “Нөгөөтэйгүүр мөнгөний хлорид аммоны усан уусмалд сайн уусдаг.”

Ишлэл Е: “Дараа нь бид аммонтай урвалд ордог хүчлийг нэмж мөнгөний хлоридыг дахин гарган авч болно.”

Ишлэл F: “Хэрэв та мөнгөн аяганд шорвог далайн ус ууршуулвал сүүн цагаан хатуу бодистой холилдсон цэвэр биш натрийн хлорид гарган авна.”

1. **Ишлэл А:** $\text{AgCl}(\text{хат})$ синтезлэх урвалын тэгшитгэлийг **бичиж, тэнцүүлнэ үү.**

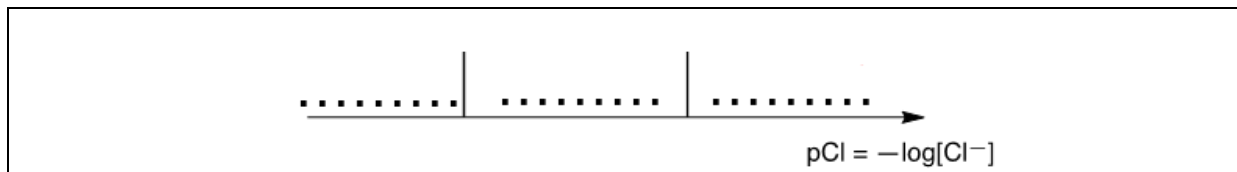
2. **Ишлэл В:** $\text{AgCl}(\text{хат})$ –ийн усанд уусах чанар, s –ыг 298 К –д моль л^{-1} нэгжээр **тооцоолно үү.**

Тооцоолол:

$s =$ моль л^{-1}

3. **Ишлэл С:** Хлорид ионы өндөр концентрацтай уусмалд 1:2 стехиометрийн харьцаа нь нарийн тодорхойлогдсон комплекс үүсдэг. Дараах чанарын тэнхлэг дээр ($p\text{Cl}$ зүүнээс баруун тийш

ихсэхээр) мөнгө агуулсан зонхилох жижиг хэсгүүд (байгаа бүх хэлбэр, хатууг ч гэсэн)-ийг хэсэг тус бүрт **байрлуулна уу.** pCl ямар ч утгатай байж болно.



Ишлэл D: Мөнгөний хлорид дээр аммонийг нэмэхэд n нь нарийн тодорхойлогдсон стехиометрийн комплекс үүсдэг.

4. Мөнгөний хлоридоос $[Ag(NH_3)_n]^+$ комплексийг синтезлэх урвалын тэгшитгэлийг **бичиж, тэнцүүлэн**, харгалзах тэнцвэрийн тогтмолыг **тооцоолно уу.**

Тэгшитгэл:

Тооцоо:

$$K =$$

Хэрэв та K –ыг тооцоолж чадаагүй бол, даалгаврын үлдсэн хэсэгт дараах утгыг хэрэглэж болно: $K = 10^{-3}$

5. 1 л усан дахь 0.1 моль мөнгөний хлорид уруу сүүлийн хатуу хэсэг харагдахаа болих хүртэл аммони нэмэв. Энэ үед, $[NH_3] = 1.78$ моль $л^{-1}$. Шингэрүүлэлтийн нөлөөг тооцолгүйгээр комплексийн стехиометрийг **тодорхойлно уу.**

Тооцоо:

$$n =$$

6. **Ишлэл Е** –д харгалзах химийн урвалын тэгшитгэлийг бичиж, тэнцүүлнэ үү.

7. Далайн ус сул суурилаг ба хүчилтөрөгчөөр баялаг гэж үзвэл, ийм нөхцөлд металл мөнгө хүчилтөрөгчийг ангижруулна. **Ишлэл F** –д дурьдсан хатуу бодис үүсэхэд харгалзах химийн урвалын тэгшитгэлийг бичиж, тэнцүүлнэ үү. Хүчилтөрөгчийн хувьд стехиометрийн коэффициент 1 байхаар сонгоно уу. 298 К –д тэнцвэрийн тогтмолыг тооцоолно уу.

Тэгшитгэл:

Тооцоо:

$K =$

В хэсэг: Морын арга

Морын арга нь калийн хроматын ($2K^+$, CrO_4^{2-}) оролцоотой Cl^- -ыг Ag^+ -оор титрлэх өнгөт титрлэлт юм. Үл мэдэгдэх концентрац, C_{Cl} , –тай $V_0 = 20.00$ мл натрийн хлоридын уусмал уруу гурван дусал (~ 0.5 мл) $7.76 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ орчим K_2CrO_4 –ын уусмал нэмэв. Энэ уусмалаа дараа нь $C_{Ag} = 0.050$ моль $л^{-1}$ мөнгөний нитрат (Ag^+ , NO_3^-) –аар титрлэхэд тэр дороо хатуу бодис **A** үүсэв. $V_{Ag} = 4.30$ мл үед улаан тунадас (хатуу бодис **B**) үзэгдэв.

8. Туршилтын үед явагдах хоёр урвалын тэгшитгэлийг **бичиж, тэнцүүлнэ үү**. Харгалзах тэнцвэрийн тогтмолыг **тооцоолно үү**.

$K^{\circ}_1 =$

$K^{\circ}_2 =$

9. Хатуу бодисуудыг **тодорхойлно үү**.

Хатуу бодис **A**:

Хатуу бодис **B**:

10. Натрийн хлоридын уусмал дахь хлорид ионы үл мэдэгдэх концентрац, C_{Cl} –ыг **тооцоолно үү**.

Тооцоо:

$C_{Cl} =$ моль л⁻¹

Хэрэв та C_{Cl} –ыг тооцоолж чадаагүй бол, даалгаврын үлдсэн хэсэгт $C_{Cl} = 0.010$ моль л⁻¹ гэсэн утгыг хэрэглэж болно.

11. AgCl(хат) тунадас буухад шаардлагатай хамгийн бага эзлэхүүн $V_{Ag}(\text{мин})$ –ийг **тооцоолно үү**.

Тооцоолол:

$V_{Ag}(\text{мин}) =$	мл
------------------------	----

12. Мөнгөний хромат тунадасжиж эхлэх үеийн хлорид ионы үлдэгдэл концентрац, $[Cl^-]_{\text{үлд}}$ –ыг **тооцоолно уу**. CrO_4^{2-} нь титрлэлтийн төгсгөлийн цэгийг зөв илэрхийлэх индикатор мөн болохыг хоёр утгыг жишиж **батална уу**.

Тооцоо:

$$[Cl^-]_{\text{үлд}} = \quad \text{моль л}^{-1}$$

CrO_4^{2-} титрлэлтийн төгсгөлийн цэгийг зөв илэрхийлэх индикатор болох учир нь:

Бодлого Т4 7%	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	Нийт
	Оноо	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Үнэлгээ									

Бодлого Т4: Хар нунтагаас иодыг нээлт хүртэл

XIX зуунд Францын шинийг санаачлагч Б.Куртойз даринд ашигладаг **A** ($M_A(NO_3)_m$) нитратын үйлдвэрлэлээр мэргэшсэн байсан. Анх Азиас импортолдог байсан ба дараа нь замагнаас гарган авсан **C** бодистой **B** ($M_B(NO_3)_n$) нитратыг солилцох урвалд оруулж **A** –г гаргаж авах болсон.

- Усгүй шүлтийн эсвэл газрын шүлтийн металл (**M_A** and **M_B**)-ын давснууд гэж үзэж **A** болон **B** нитратуудын томьёог олно уу. Нитратуудын нэг нь 1 w% -ээс хэтрэхгүй металл биш хольцтой ба нөгөө нь 9 ± 3 w% хольцтой байна. Дээжин дэх металлуудын агуулга харгалзан 38.4 w% **M_A** болон 22.4 w% **M_B** байсан. Хариултаа тооцоогоор харуулна уу.

A:

болон **B:**

A –г гарган авахын тулд 262.2 г хатуу нэгдэл **C** –г 442.8 г **B** агуулсан уусмал дээр нэмжээ. **B** – г илүүдлээр өгсөн. Үүний дүнд 190.0 г цагаан өнгийн **D** тунадас үүссэн ба түүнийг шүүж зайлуулсан. Шүүгдсийг ууршуулж **E** хатуу холимогийг гарган авсан бөгөөд түүнийг (зөвхөн нитрит агуулсан, NO_2^-) дээжний массыг тогтмол болтол халаасан. Хий байдалтай ганц бүтээгдэхүүн нь хүчилтөрөгч байсан: 0 °C, 1 атм –д 60.48 л (хүчилтөрөгчийг идеал хийд тооцож) болно.

2. **E** холимогийн найрлагыг (w%)-ээр тооцоол. Энэ нь зөвхөн **A** болон **B** нэгдлээс тогтох ба өөр бусад хольцгүй, **C** –г усгүй цэврээр нь ашигласан гэж үзэх.

w% A :	болон	w% B :
---------------	-------	---------------

3. **С** болон **D** нэгдлүүдийн томьёог тодорхойлж, **В** ба **С** –ийн хооронд явагдах урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

С:

болон D:

В болон **С** хооронд явагдах урвал:

Куртойз 1811 онд замагны үнстэй ажиллаж байхдаа зэс савнууд нь жирийн үеийнхээс илүү хурдан элэгдэж байхыг ажигласан. Энэхүү үзэгдлийг судалж байхад түүний муур лабораторт нь орж ирж хатсан замагны үнс дээр концентрацитай хүхрийн хүчлийн уусмалыг асгасан ба тэр даруйд чернилэн ягаан уур ялгарсан (**1**, хүхрийн хүчил нь исэлдүүлэгч урвалж); иод (I_2) –ыг

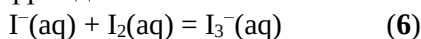
ингэж л нээсэн юм. Иодын улмаас зэс зэвэрдэг байжээ (2). Гэвч иодыг эмчилгээнд хэрэглэх болсонтой холбоотойгоор Куртойз түүнийг замгийг хлортой (3) урвалд оруулж гаргах шинэ аргыг нээсэн.

Өнөө үед иодыг хэд хэдэн бүлэг урвалжаас (NO_3^- , I^- , H^+) (4) эсвэл (IO_3^- , I^- , H^+) (5) гарган авдаг.

4. Урвал 1–5 –ыг **бичиж тэнцүүлнэ үү**.

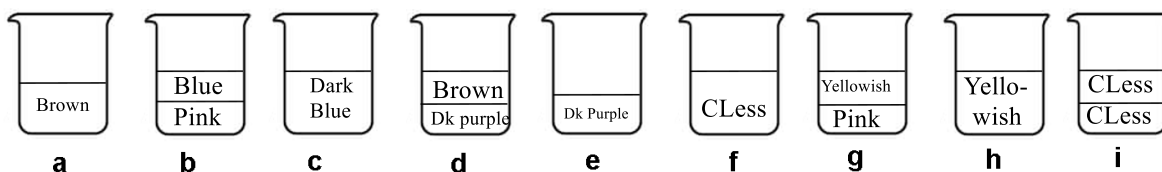
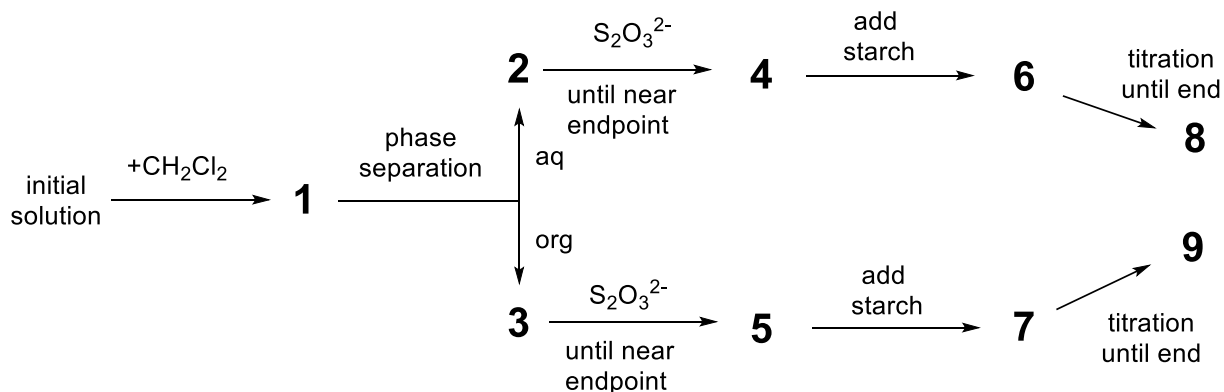
1
2
3
4
5

Иодын усанд уусах чанар маш бага ба иодид ионыг нэмэхэд маш ихээр нэмэгддэг. Эдгээр нь хоорондоо трииодид, I_3^- ионыг үүсгэдэг:



Урвал (6)- гийн тэнцвэрийг, I_2 –ыг дихлорметанаар хандлан ялган авч судалдаг. I^- болон I_3^- нь органик уусгагчид уусдаггүй бол I_2 нь уусдаг. Иод нь хандалж ялгахад дихлорметанд уснаас 15 дахин их концентрацилагддаг.

Дараах туршилтыг хийсэн. Анхны уусмалыг бэлтгэхийн тулд 50.0 мл –ийн калийн иодид (0.1112 г)-ын уусмалд хэдэн ширхэг талст иодыг уусгасан. Дараа нь 50.0 мл дихлорметаныг нэмж холимогийг тэнцвэр тогттол хүчтэйгээр сэгсэрчээ. Үеүүдийг салгасны дараа фаз тус бүрийг цардуулын орчинд титрлэхэд натрийн тиосульфатын пентагидратын стандарт уусмал (1.000 л уусмалд 14.9080 г) – аас органик фазад 16.20 мл, усан фазад 8.00 мл зарцуулагджээ. Энэхүү процессыг дор схемчлэн харуулав:



CLess = colourless Dk = dark

5. (1–9) схемийн хамаарлыг (a–i) хүртэлх өнгөний дүрслэлтэй тохируулна үү.

Үе шат	Зураг
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. Иодын жижиг хэсэг болон натрийн тиосульфат хоёрын хооронд усан фазад титрлэхэд явагдах боломжит хоёр урвалын тэгшитгэлийг бичиж тэнцүүлнэ үү.

7. Анхны уусмалыг бэлтгэхэд ашигласан иодын массыг тооцоолно үү.

$m(I_2) =$

г

8. Тэнцвэр тогтсон үеийн урвал (6)-ын тэнцвэрийн тогтмол K° -г тооцоолно уу.

$$K^\circ =$$

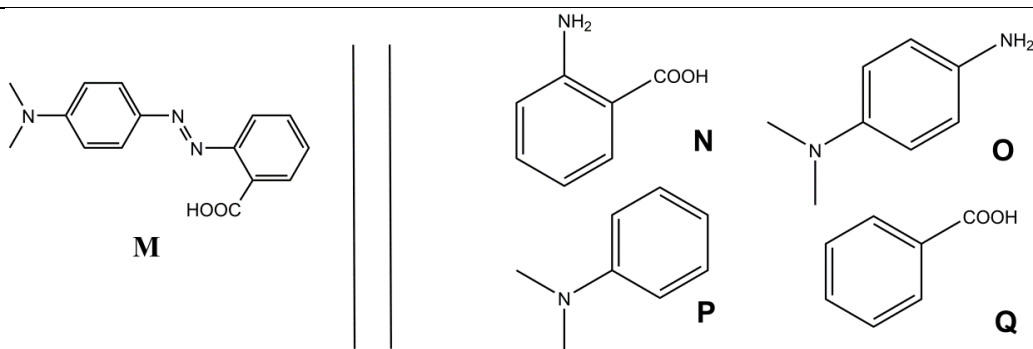
Бодлого Т5 8%	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Нийт
	Оноо	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Үнэлгээ													

Бодлого Т5: Наномашиныг үүсгэх азобензол – β -циклодекстриний комплексууд

Нано машинууд нь эм зөөвөрлөхөд энергийг нано-хөдөлгөөнд хувиргадаг молекулын цул юм. Олон тооны нано машинууд нь цацрагийн нөлөөн дорх азо нэгдлүүд ($R-N=N-R'$) –ийн изомержилтийг ашигладаг.

- Азобензол ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) –ын стереоизомеруудыг дүрсэлж, хамгийн алслагдсан хоёр нүүрстөрөгчийн атомуудыг зураасаар холбож зурна үү. Эдгээр зураасуудын урт ($d_{\text{транс}}$ ба $d_{\text{цисс}}$) –ыг харьцуулна үү.

<i>транс</i>	<i>цисс</i>
Харьцуулалт:	$d_{\text{транс}}$ $d_{\text{цисс}}$



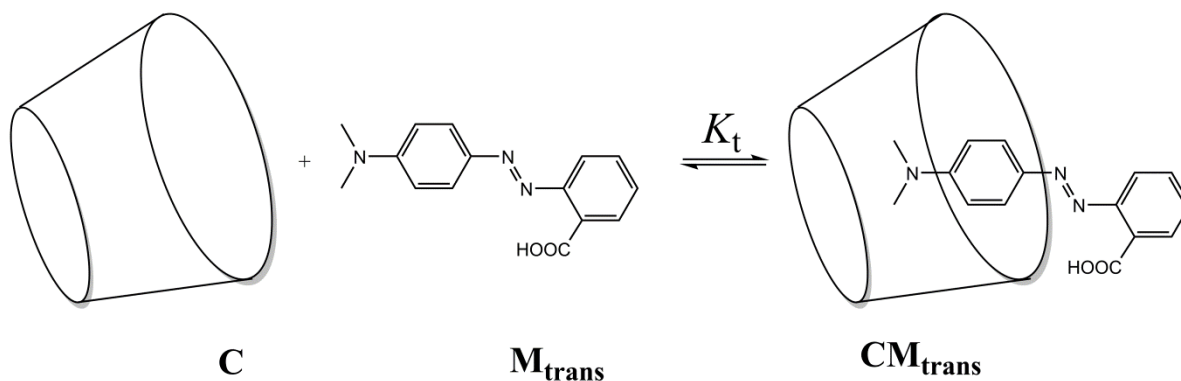
Зураг. 1 – **M** –ийг синтезлэх боломжтой урвалжууд.

- M** –ийг энгийн урвалжуудаас хоёр шатаар синтезлэж болно (Зураг. 1). Маш өндөр сонгомол чанар (regioselectivity) –тай **M** –ийг үүсгэж чадах урвалжуудыг санал болгосон урвалжууд (**N** –ээс **Q**) дундаас сонгоно үү. Хүйтэн давсны хүчлийн усан уусмал дахь натрийн нитрит ($NaNO_2$) –ийг синтезийн нэгдүгээр шатны урвалжаар хэрэглэнэ.

Урвалж: ба

Нэгдэхийн (association) тогтмол, K_t –ыг тодорхойлох

β -циклодекстрин (C, Зураг. 2) нь азо нэгдлүүдтэй дотоод комплекс үүсгэдэг глюкозын цагираг гептамер юм. 3 –аас 6 –р асуултад бид Зураг 2. –т дүрсэлсэн дотоод комплекс CM_{trans} –ийн үүсэхэд харгалзах нэгдэхийн тогтмол, K_t –ыг спектроскопийн аргаар тодорхойлох болно.



Зураг. 2 – Дотоод комплекс CM_{trans} –ийн үүсэлт.

Анхны концентрацууд $[C]_0$ ба $[M_{trans}]_0$ байхаар ялгаатай харьцаагаар C ба M_{trans} –ийг хольж хэд хэдэн уусмал бэлдэв. $[M_{trans}]_0$ бүх уусмалд ижил байхад, $[C]_0$ ялгаатай байна. Бид тогтмол долгионы уртад цэвэр M_{trans} уусмал ба уусмал тус бүрийн хоорондох шингээлийн зөрүү, ΔA – ний өөрчлөлтийг авч үзэв. Бид CM_{trans} ба M_{trans} –ийн молийн шингээлтийн коэффициентүүдийг $\epsilon_{CM_{trans}}$ ба $\epsilon_{M_{trans}}$ гэж тус тус тэмдэглэв. L нь уусмалын зузаан буюу дээж дундуур нэвтрэх туяаны туулах замын урт. C –ийн шингээлт (ϵ_C) –ийг тооцохгүй.

3. $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ гэдгийг харуулж, α –г мэдэгдэж байгаа тогтмолуудаар илэрхийлнэ үү.

Гаргалгаа:

$$\alpha =$$

4. C нь $M_{\text{транс}}$ –аас хэт илүүдэлтэй үед ($[C]_0 \gg [M_{\text{транс}}]_0$), C –ийн концентрацыг тогтмол, $[C] \simeq [C]_0$ гэж үзэж болно гэдгийг харуулна уу.

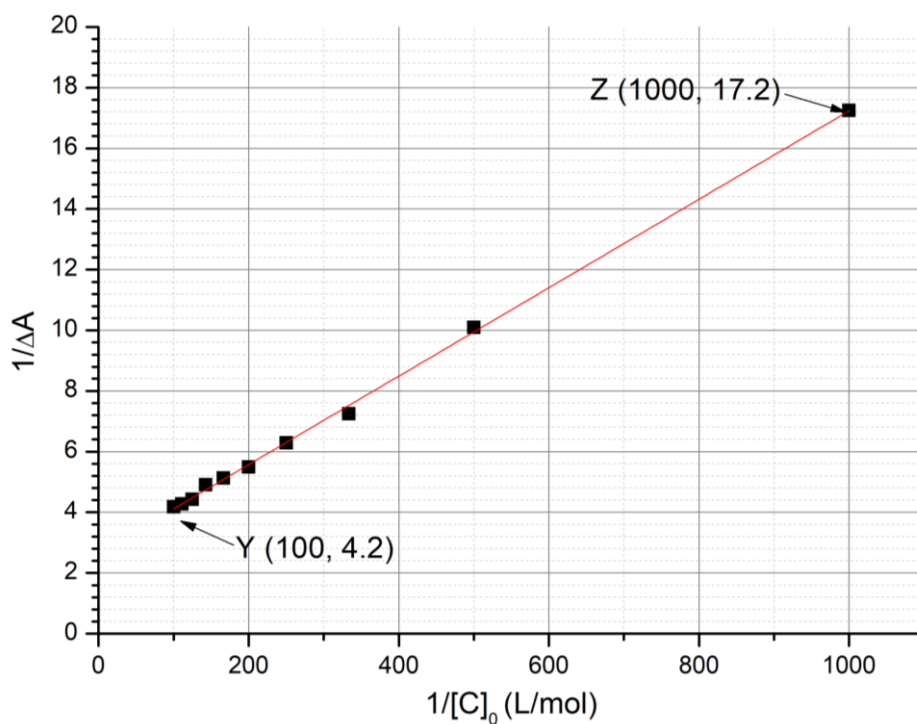
Гаргалгаа:

5. C нь $M_{\text{транс}}$ –аас хэт илүүдэлтэй үед ($[C]_0 \gg [M_{\text{транс}}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_f \cdot [C]_0}$ гэдгийг харуулж, β –г тогтмолууд болон анхны концентрацуудаар илэрхийлнэ уу.

Гаргалгаа:

$$\beta =$$

6. Дараах туршилтын муруй (Зураг. 3) –г ашиглан K_t –г тодорхойлно уу.



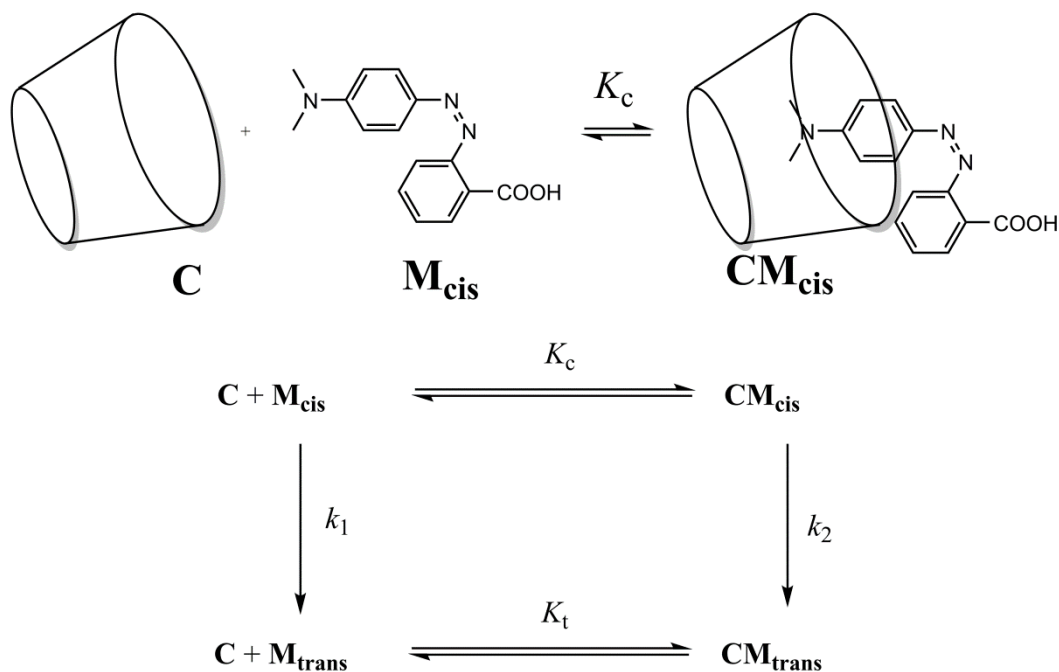
Зураг. 3. $1/\Delta A$ –ийн $1/[C]_0$ хамаарлын өөрчлөлт

Тооцоо:

$$K_t =$$

Нэгдэхийн тогтмол, K_c –ыг тодорхойлох

7 –оос 9 –р асуултад бид $M_{\text{цисс}}$, $CM_{\text{цисс}}$ –тай дотоод комплексийн үүсэлтэд харгалзах нэгдэхийн тогтмол, K_c –ыг кинетик судалгаагаар тодохойлох болно. Зөвхөн $M_{\text{транс}}$ агуулдаг дээжийг шарахад $M_{\text{цисс}}$, $[M_{\text{цисс}}]_0$ –үүд нь тодорхой тоон хэмжээгээр үүсдэг. $M_{\text{цисс}}$ (чөлөөт эсвэл дотоод комплекс доторх) дараа нь дулаанаар $M_{\text{транс}}$ болж изомержинэ. C байхгүй үед изомержилт k_1 хурдны тогтмолтой нэгдүгээр эрэмбийн кинетикийн дагуу явна. Бүх комплексжилтийн тэнцвэр изомержилтийн процессынхоос хурдан явагдана. Энэ туршилтад харгалзах кинетикийн схемийг Зураг. 4 –т өгөв.



Зураг. 4 – C байгаа үеийн $M_{\text{цисс}}$ –ийн изомержилтийн кинетик схем.

$M_{\text{цисс}}$ (чөлөөт болон комплексжсон) –ийн нийт хэмжээгээр урвалд орох хурд, r –ыг тодорхойлвол

$$r = k_1[M_{\text{цисс}}] + k_2[CM_{\text{цисс}}]$$

Туршилтаар, r нь k_{obs} тухайн хурдны тогтмолтой дараах тухайн нэгдүгээр эрэмбийн кинетик хуулийн дагуу байна:

$$r = k_{\text{obs}}([M_{\text{цисс}}] + [CM_{\text{цисс}}])$$

7. $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ гэдгийг харуулж, мэдэгдэж байгаа тогтмолуудаар γ ба δ –г илэрхийлнэ үү.

Гаргалгаа:

$\gamma =$

ба

 $\delta =$

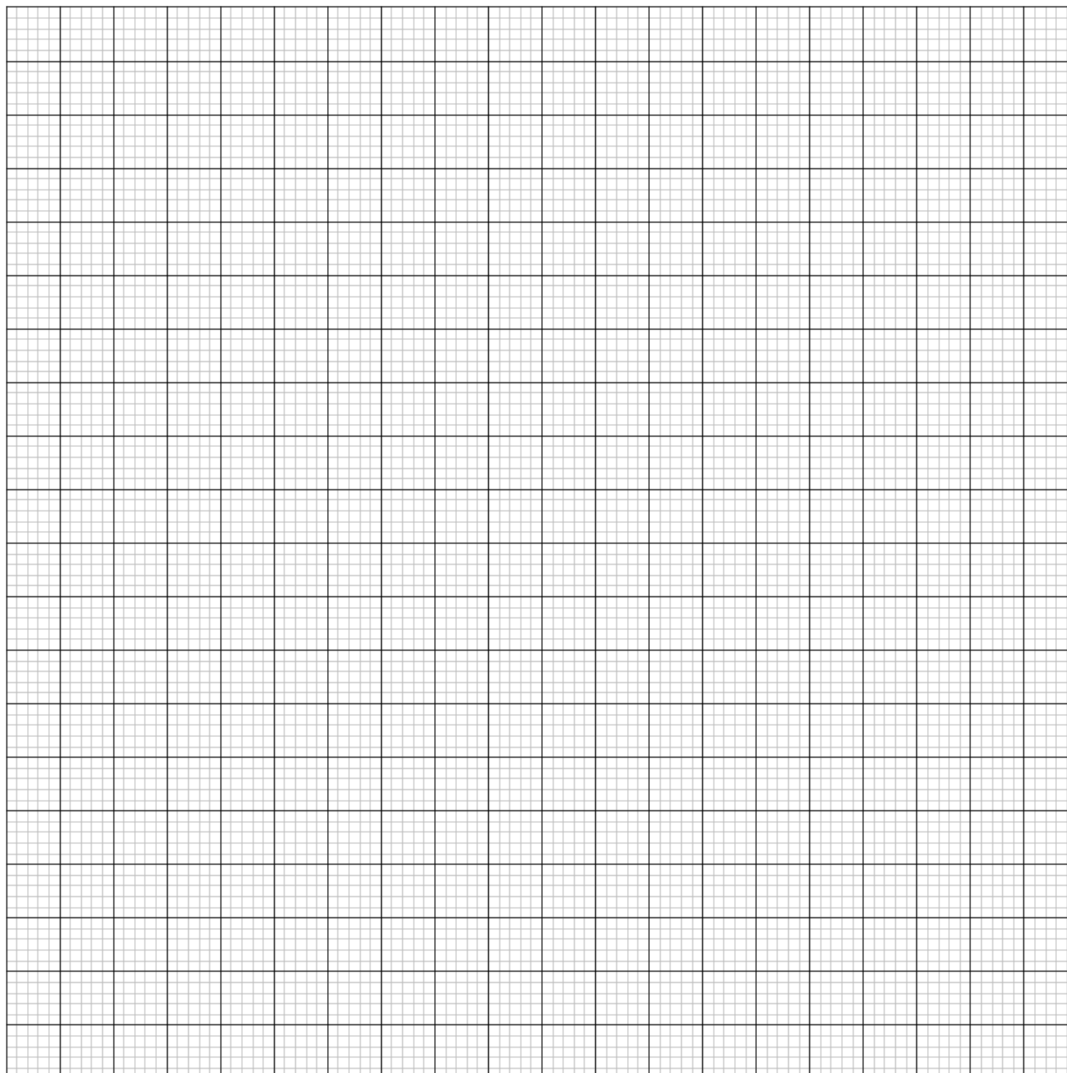
8. $[C]_0 \gg [M_{\text{цисс}}]_0$ гэвэл аль нөхцөлд k_{obs} –д харгалзах хагас задралын үе, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$ гэж илэрхийлэгдэхийг сонгоно уу. Хариултаа математик гаргалгаа хийж батална уу.

- ☐ Циклодекстрин доторх $M_{\text{цисс}}$ –ийн маш удаан изомержилт
☐ Чөлөөт $M_{\text{цисс}}$ –ийн маш удаан изомержилт
☐ $SM_{\text{цисс}}$ маш тогтвортой
☐ $SM_{\text{транс}}$ маш тогтвортой

Гаргалгаа:

9. Асуулт 8 дахь нөхцөл хангагдсан гэж үзэн, доорх өгөгдлүүдийг хэрэглэн шугаман регрессээр K_c –г **тодорхойлно уу**. Та тооны машин эсвэл график ашиглаж болно.

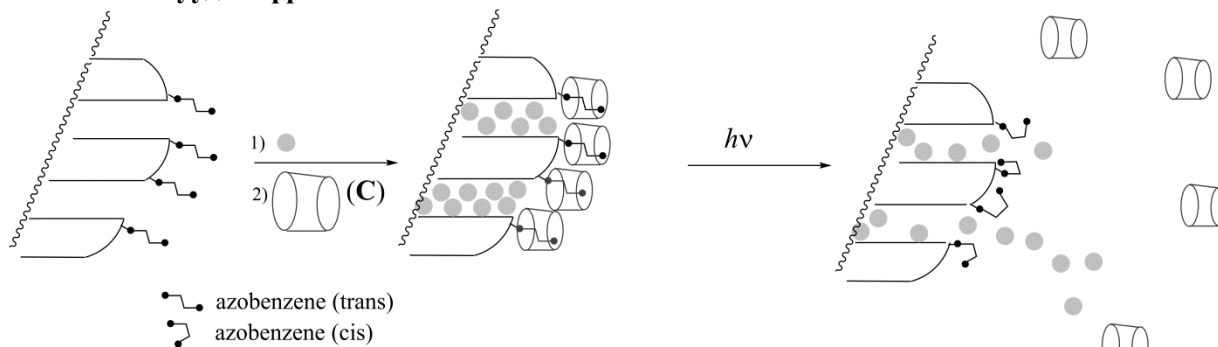
$[C]_0$ (моль л ⁻¹)	$t_{1/2}$ (с)	$[C]_0$ (моль л ⁻¹)	$t_{1/2}$ (с)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Шугаман регрессийн тэгшитгэл:

$$K_c =$$

Нано машинуудын үүсэл



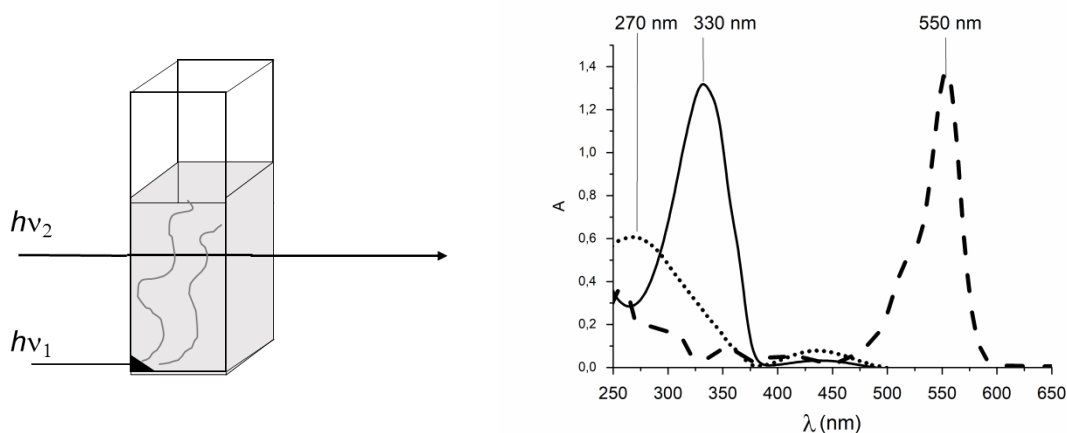
Зураг. 5 – Будгийн (саарал тойрог) зөөвөрлөлтийг хангадаг гэрлээр өдөөгдөж изомерждэг азобензол-циклодекстриний комплексийн хуваагдал

Анх *транс* хэлбэрт байсан өөр нэг азобензол нэгдэл ($K_c \ll K_t$) –ийг силика (silica) дээр ковалентаар залгав (Зураг. 5). Силикагийн нүхнүүдийг будаг (родамин В, Зураг. 5 дахь саарал тойрог) –аар дүүргэв. С нэмэхэд нүх хаагдаж, будаг асгарахаас сэргийлсэн дотоод комплекс үүсэв.

10. С –ийн оролцоотойгоор нүхнүүд анх хаалттай байснаа дараа нь цацрагаар үйлчлэхэд будаг асгарч болох хамгийн тохиромжтой нөхцөл (зөвхөн нэг сонголт) –ийг **сонгоно уу**.

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ ба $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ ба $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

Будгаар дүүргэгдсэн азобензол-силикагийн нунтгийг уусмал дундуур хөдөлж чадахгүй байхаар куветийн буланд байрлуулав (Зураг. 6). Нүхнээс будгийг асгахын тулд нунтгийг λ_1 долгионы урттай цацрагаар үйлчлэв (Зураг. 5). Энэ асгаралтыг хянахын тулд бид λ_2 долгионы уртад уусмалын шингээлтийг спектро스코поор хэмжив.



Зураг. 6 – Зүүн: будагны асгаралтыг хянахад хэрэглэсэн туршилтын багаж; баруун: *транс*-азобензол (үргэлжилсэн шугам), *цисс*-азобензол (цэгтэй шугам), родамин В (тасархай шугам) нарын шингээлтийн спектр

11. λ_1 –ыг тодорхойлно үү.

$\lambda_1 =$ нм

12. λ_2 –ыг тодорхойлно үү.

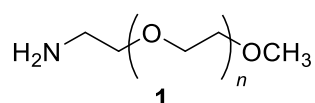
$\lambda_2 =$ нм

Бодлого	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Нийт
Т6 8%	Оноо	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Үнэлгээ										

Бодлого Т6: Блок-кополимерийн шинж чанарыг тодорхойлох

Блок-кополимерийг өөр полимерүүд (блок)-ийг холбож гарган авдаг ба өөрөө эрэмблэгдэх гэх мэт өвөрмөц шинж чанартай. Энэ бодлогод ийм төрлийн макромолекулын синтез болон шинж чанарыг тодорхойлохыг судална.

Эхний блокын судалгаа



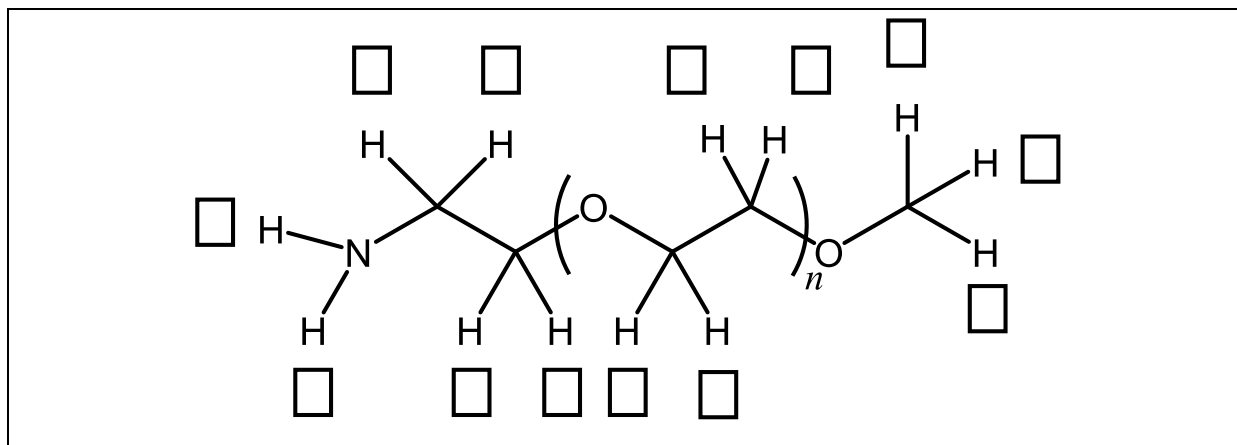
Энэ хэсэгт усанд уусдаг гомополимер **1** (α -метокси- ω -аминополиэтиленгликоль)-ийг судална.

1 бодисын ^1H NMR спектр нь ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) дараах сигналуудыг агуулсан байна.

Индекс	δ (ppm)	Пикийн талбай
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Хүснэгт 1. D_2O -ийн байгаа үед 2.7 ppm байгаа сигнал харагдахгүй болдог.

1. Хүснэгт 1-д өгсөн ^1H NMR сингалуудыг (a, b, c, d) харгалзах протонд тааруулна үү.



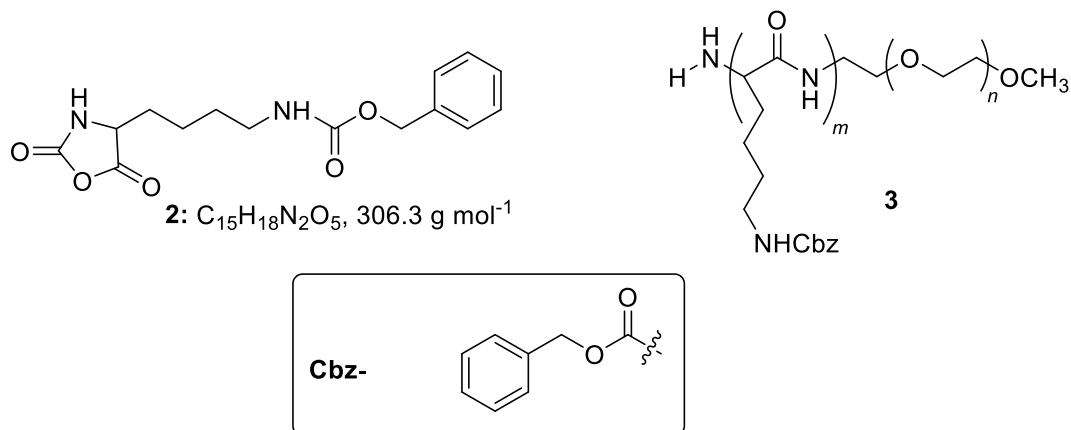
2. Дахин давтагдах нэгжийн NMR пикийн талбай $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ ба төгсгөлийн метил бүлгийн NMR пикийн талбай A_{OCH_3} -аар дундаж полимержилтийн зэрэг n -г илэрхийлнэ үү. N -ийг тооцоолно үү.

$$n =$$

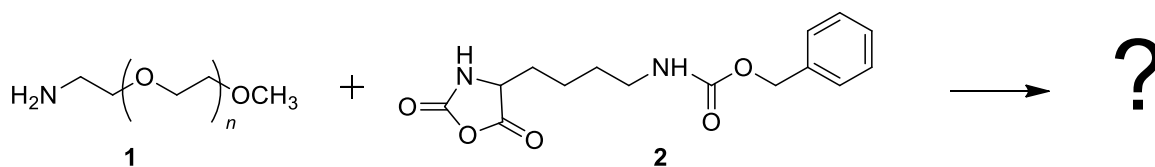
хэрвээ утгыг тооцоолж чадаагүй бол цаашид $n = 100$ гэсэн утгыг бодолтод ашиглана.

Диблок-кополимерийн судалгаа

Кополимерийн хоёр дахь блокыг синтезлэхдээ **1**-ийг **2** (ε-(бензилоксикарбонил)-лизин *N*-карбоксиангидрид)-тай урвалд оруулна. Ингэснээр блок-кополимер **3**-ыг гарган авна.

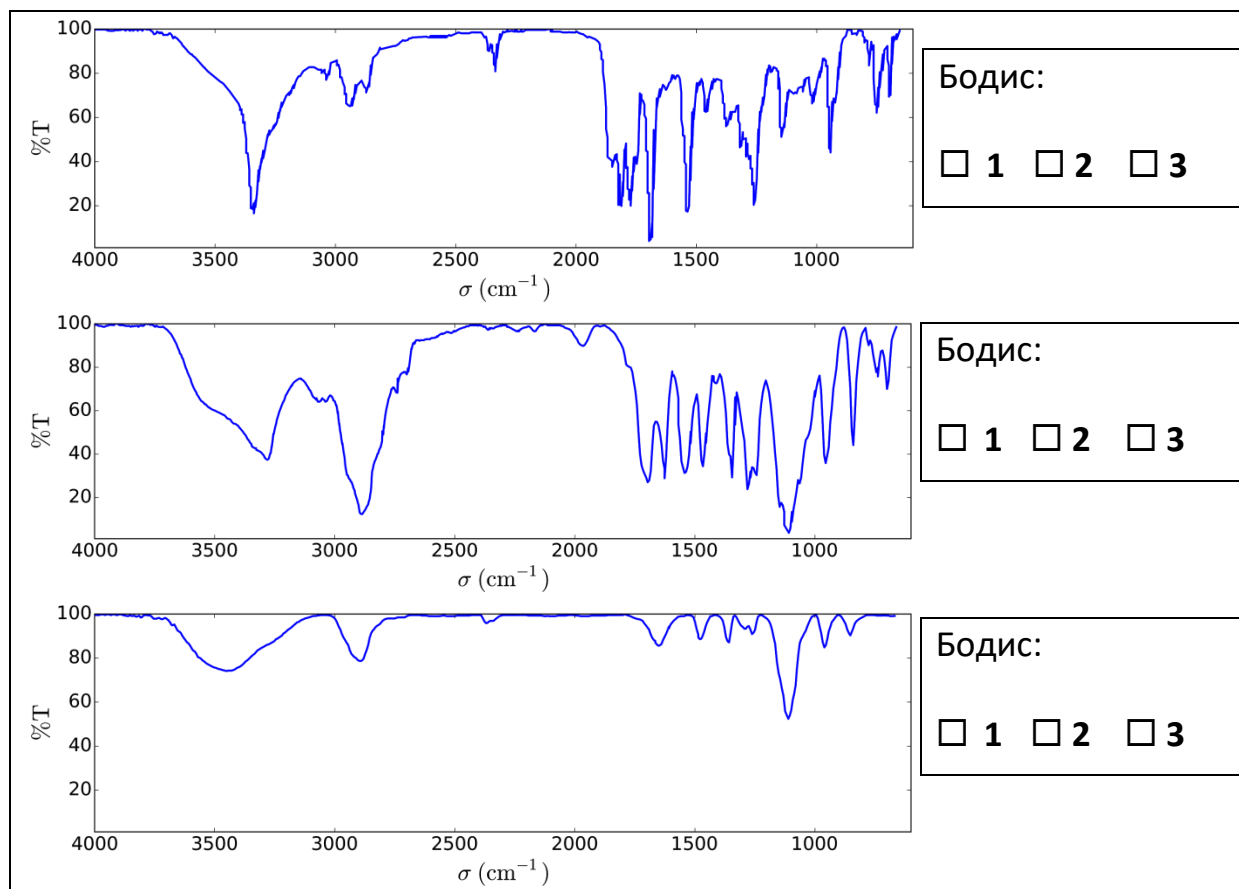


3. **1** ба **2**-ын нэгдэх урвалын эхний шатны завсрын бүтээгдэхүүнийг зурна уу. Урвалын механизмийн хоёр дахь шатанд хийн молекул **G** үүсдэг. Түүний бүтцийг зурна уу.



G:

4. Бодисуудын шинж чанарыг нил улаан гэрлийн спектрээр судалжээ. Нил улаан гэрлийн спектрүүдийг 1, 2, 3 бодисуудтай харгалзуулна үү.



5. Зураг 1.-д кополимер 3-ын ^1H NMR спектрийг ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) харуулав. NMR-ийн зарим эсвэл бүх сигналууд, мөн Хүснэгт 2.-т өгөгдсөн пикийн талбайнуудыг ашиглан 2-р асуултын n-г тооцож үзээд дундаж молийн масс M_n -ыг тооцоолно үү. Тооцоо хийхдээ хэрэглэсэн бүлэг атомуудыг тойруулан зурж, харгалзах тэмдэгийг (α , β ...) бичнэ үү.

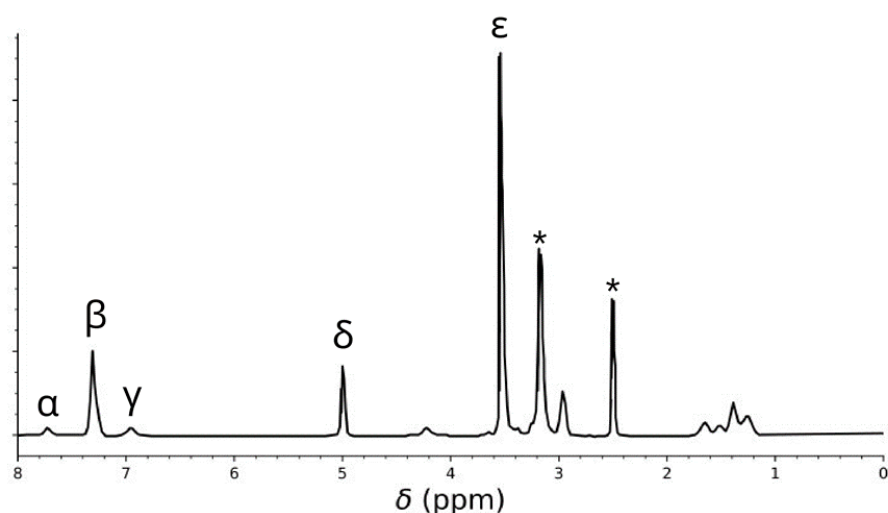
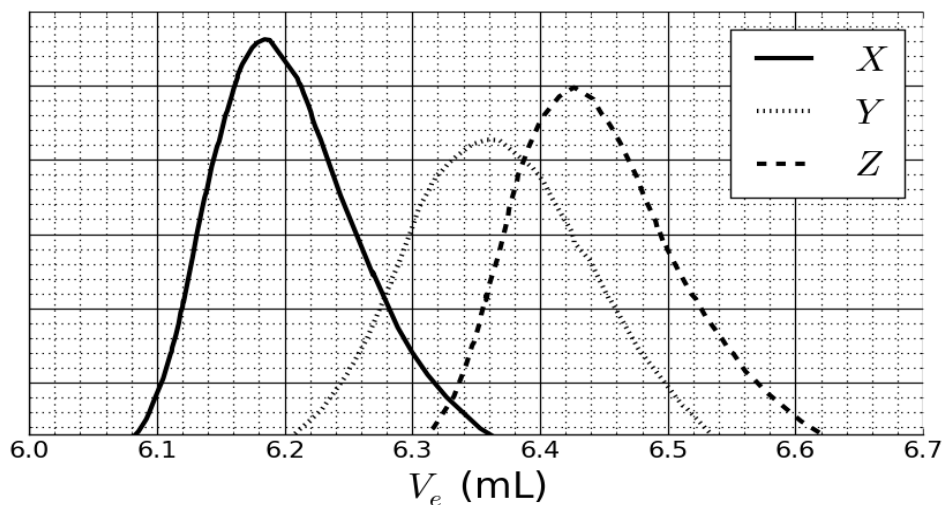


Table 2

Пик	Талбай
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

Зураг 1. * тэмдэгтэй пикүүд нь ус ба уусгагчийн пик болно.

1 ба 2-ын хоорондох урвалыг 40 °C-д 20 цаг явуулахад 3a, 25 цаг явуулахад 3b, 30 цаг явуулахад 3c кополимерүүд үүсдэг. Хэмжээгээр нь ялгах хроматограф (size-exclusion chromatography)-ын үр дүнг Зураг 2-т харуулав.



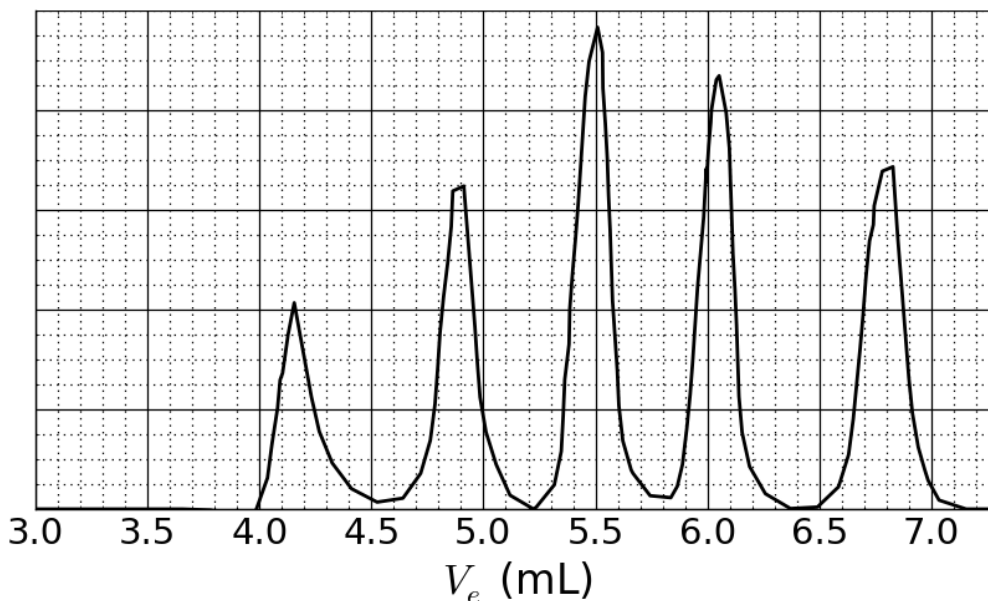
Зураг 2. 3a, 3b, 3c бодисуудын SEC хроматограм.

6. Зураг 2-ын пикнүүдийг кополимерүүд 3a, 3b, 3c-д тус тус харгалзүүлна уу.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Хроматографийг тохируулахын тулд тодорхой масстай (3, 30, 130, 700, 7000 кг моль⁻¹) стандартын холимгийг судалжээ (Зураг 3).

Молийн массын логарифм утга нь зарцуулагдсан элюэнтийн эзэлхүүн (V_e)-тэй шугаман хамааралтай байна.

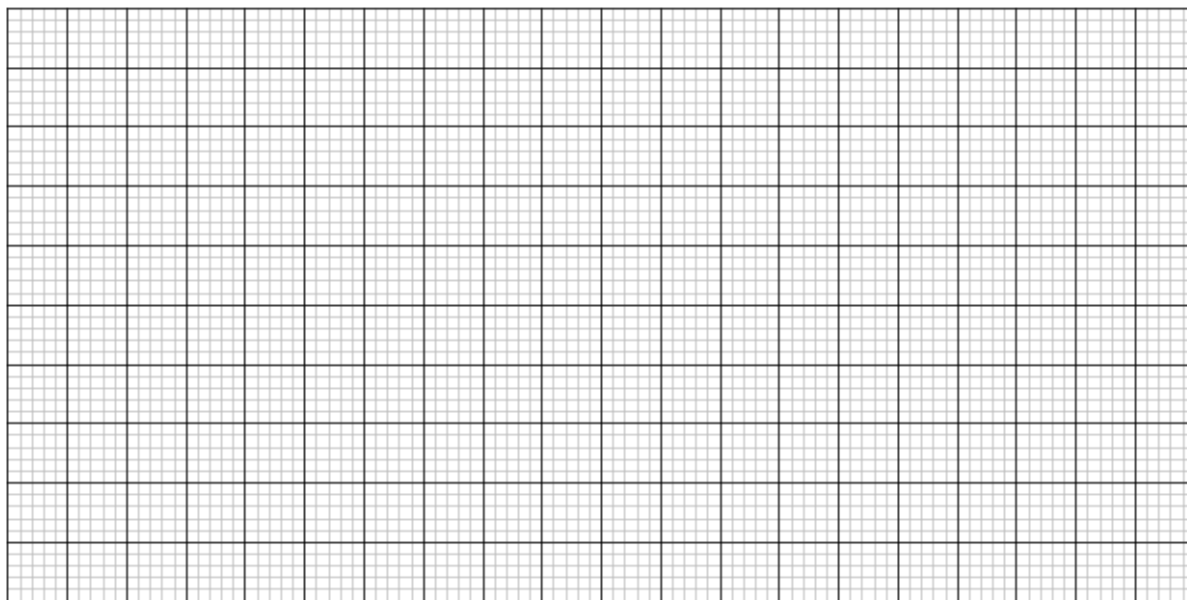


Зураг 3. Стандарт холимгийн SEC хроматограм.

7. Зураг 2, Зураг 3-г үзүүлсэн SEC хроматографийн муруйнуудаас X муруйнд харгалзах полимерийн V_e тодорхойлж, хоёр дахь блокийн полимержилтийн зэрэг m -г тооцоолно уу. Тооцоогоо бүрэн бичнэ үү. Тооцооллын болон графикийн аргын алийг нь ч ашигласан болно.

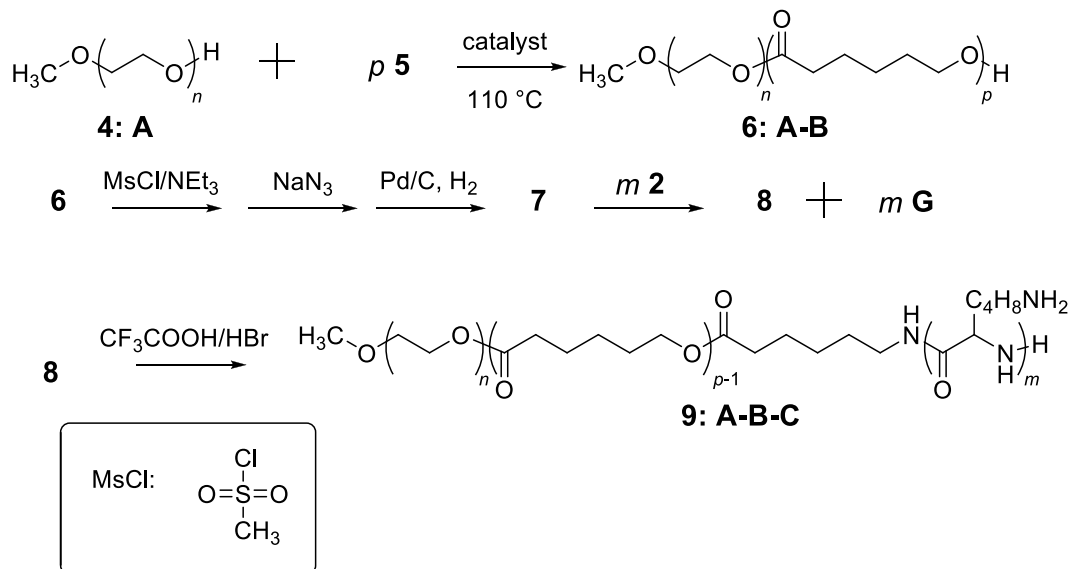
 $V_e =$

мл


 $m =$

Триблок кополимерийн синтез

Мономер 5-ыг ашиглан гарган авсан дунд талын блок **B**-г нэмсэнээр мецилл үүсгэхэд оролцдог биологийн хэрэглээний триблок кополимер **9**-ыг синтезлэн гарган авдаг.



8. 5, 7, 8 бодисуудын бүтцийг зурна уу.

5 (6:A-B-ээс өөр бүтээгдэхүүн үүсээгүй)

7 (сүүлийн шатанд хий үүссэн)

8

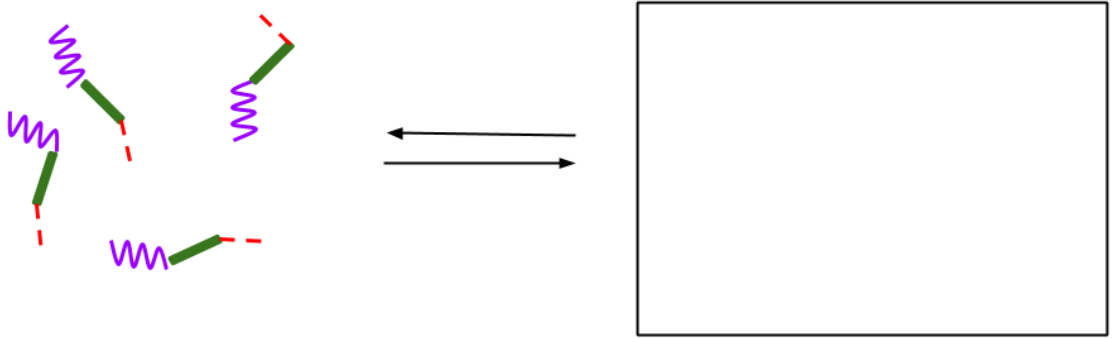
9. **9: A-B-C** гэх мэтийн амфифиль блок кополимерийг усан орчинд (pH = 7) өөрөө эрэмблэгдэн мецилл үүсгэдэг учир эмийн зөөвөрлөгч зэргээр эмнэлэгт хэрэглэх боломжтой. Полимерийн блок тус бүрийг шинж чанарт нь харгалзуулна уу. Зөвхөн 4 полимерийн хэлхээ оролцсон мециллийн схем зурна уу.

A:	☐ гидрофоб	☐ гидрофил
B:	☐ гидрофоб	☐ гидрофил
C:	☐ гидрофоб	☐ гидрофил

A 

B 

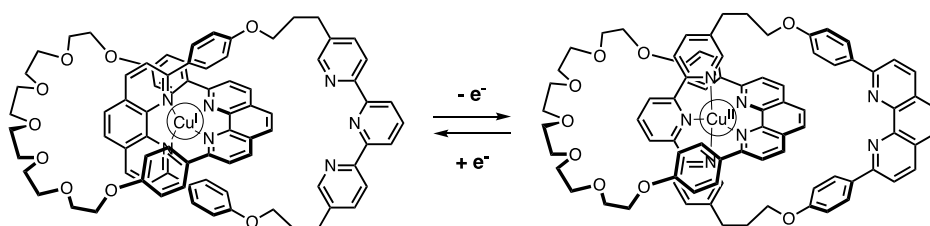
C 



Бодлого Т7 6%	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Нийт
	Оноо	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Үнэлгээ												

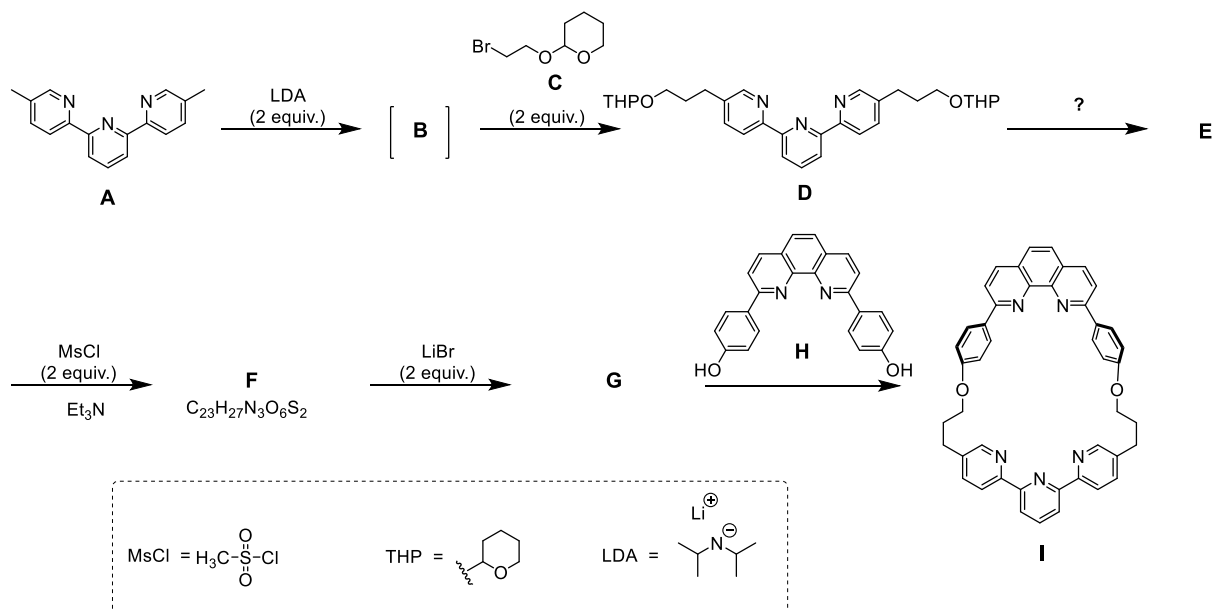
Бодлого Т7: [2]Катенаны цагирагийн эргэлт

J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart, B. L. Feringa нар "молекул машины загвар ба синтез" хийснээрээ 2016 онд Нобелийн шагнал хүртжээ. [2] катенан нь хоорондоо түгжигдсэн хоёр цагирагтай молекулын нэг жишээ юм. Энэ системд нэг макроцагираг нь ганц фенантролин (бидентат) агуулсан, хоёр дах цагираг нь фенантролин ба терпиридин (тридентат) гэсэн хоёр лигандтай байна. Зэсийн ион цагираг тус бүрийн нэг лигандтай координацийн холбоо үүсгэдэг. Зэсийн исэлдэхүүн хэм (+I ба +II)-ээс болж хоёр төрлийн конфигурац үүсдэг (Зураг 1).



Зураг 1. [2]катенан цагирагийн олон тогтвортой байдал.

Макроцагиргын синтезийн дор харуулав.



1. **В** бодисын бүтцийг зурна уу.

В

2. **E, F, G** бодисуудын бүтцийг зурна уу.

E

F

G

3. Дараах урвалын нөхцөлүүдээс аль нь D бодисоос E бодис үүсгэж чадах вэ?

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. MsCl -ын синтезэд ямар зорилгоор ашиглаж байгаа вэ?

- ☐ Үлдээх бүлэг
- ☐ Хамгаалах бүлэг
- ☐ Идэвхгүйжүүлэх бүлэг
- ☐ Чиглүүлэх бүлэг

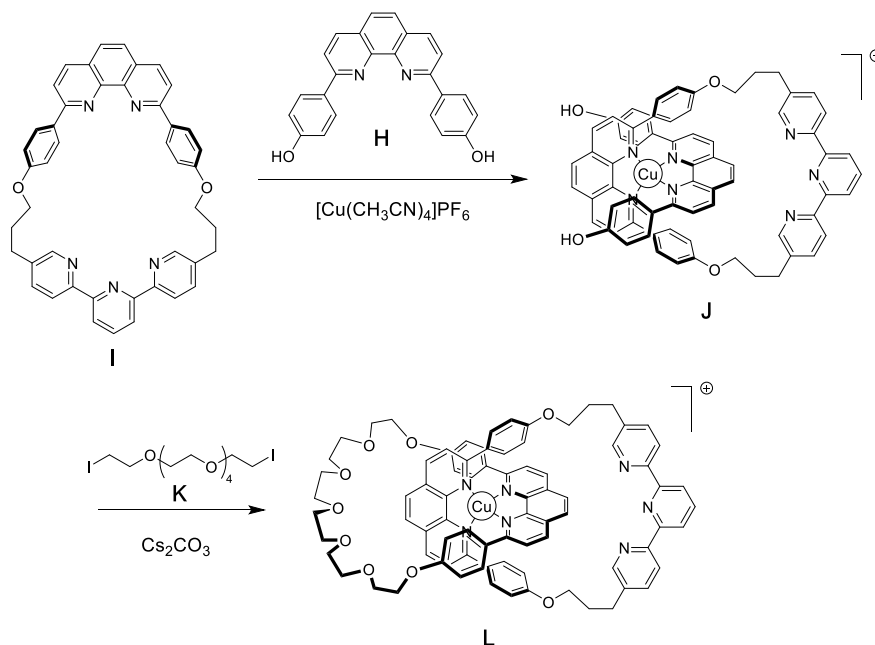
5. **G** бодисыг **F** бодис ба LiBr -ын ацетон дах урвалаар гарган авдаг. Уг урвал нь:

- ☐ Ароматик электрофиль халалцаа
- ☐ Ароматик нуклеофиль халалцаа
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **F** → **G** урвалын хурд тодорхойлох завсрын шатны бүтээгдэхүүний бүтцийг 3D геометр харуулан зурна үү. Зөвхөн нэг урвалын төвийг зурна. Нүүрстөрөгчийн үндсэн хэлхээг R гэж илэрхийлнэ.

Шилжилтийн төлөв:

[2]катенан **L**-ийн синтез нь зэсийн комплексийн загварын нөлөө (template effect)-г ашигладаг.



7. Хэвийн төлөвт байгаа $\text{Cu}(0)$ -ийн бүтэн электрон байгууламжийг бичнэ үү. Комплекс **J**-д байгаа зэсийн исэлдэхүйн хэм ба түүнд байх зэсийн чөлөөт ионы электрон байгууламжийг бичнэ үү.

$\text{Cu}(0)$ -ийн электрон байгууламж:

J бодис дах зэсийн исэлдэхүйн хэм:

J бодис дах зэсийн электрон байгууламж:

8. **L** бодис дах зэсийн геометрийг сонгоно уу. Зэсийн эргэн тойронд байх лиганд идеал геометртэй гэж үзээд талст талбай (crystal field)-н энергийн тэнхлэгийн дагуу d орбитал илрэхийг зурж, электроны түвшинг дүүргэн бөглөнө уу. Энэ комплексийн хамгийн их эргэлт (maximum value of the spin S)-ийг олно уу.

L дах зэсийн геометр нь:

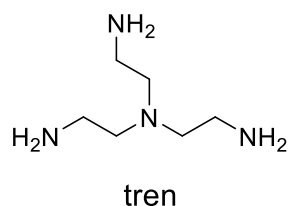
- ☐ октаэдр
☐ тетраэдр
☐ дөрвөлжин хавтгай
☐ тригонал бипирамид

d орбиталиудын хуваагдал ба дүүргэлт:

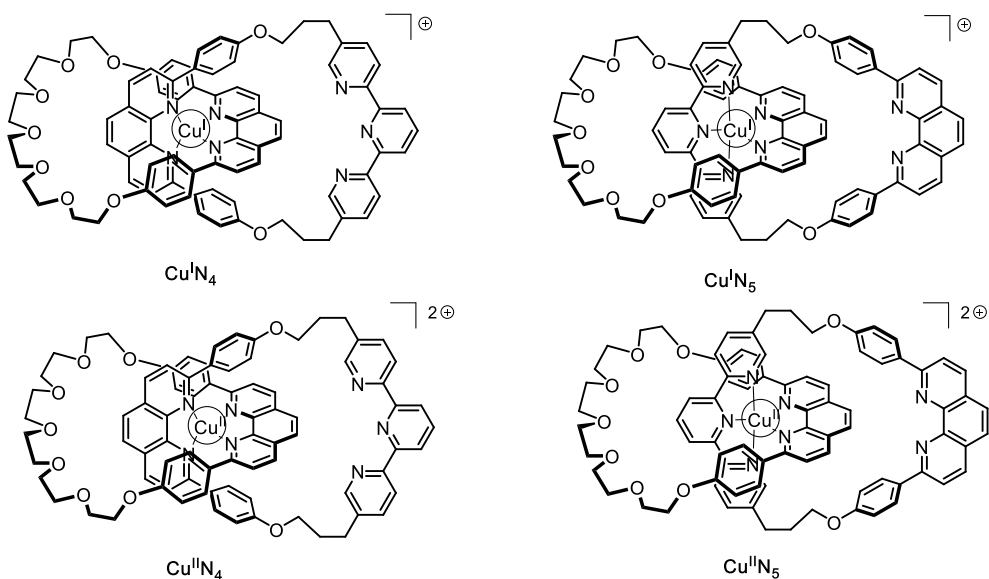
S =

9. Дараах бодисуудаас аль нь аль нь L бодисоос зэсийг зайлуулж чөлөөт [2]катенан үүсгэж чадах вэ?

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



[2]катенан **L**-д зэс хоёр янзын исэлдэхүйн хэмтэй (+I) эвсэл (+II) байж болдог ба тэдгээр нь өөр өөр координацийн бүрхүүл (тетра- эсвэл пента- координац тус тус)-тэй байдаг.



Cu(I) комплексийн тогтворжилтыг инертийн хийн электрон байгууламжтай харьцуулан гаргаж ирж болдог.

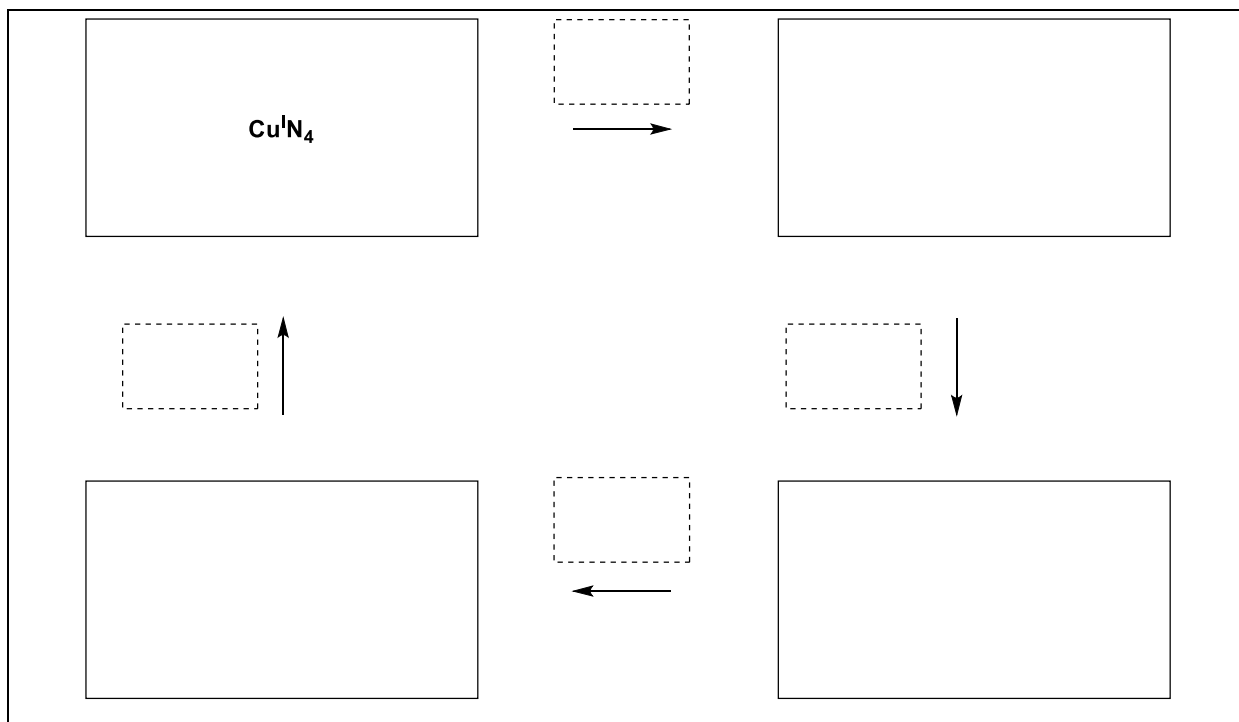
10. Хоосон хэсэгт тоо эсвэл тэмдэг тавина үү.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ комплекс нь металлын координацийн бүрхүүлдээ ... электронтой байна.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ комплекс нь металлын координацийн бүрхүүлдээ ... электронтой байна.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ комплекс нь $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ -с ☐ илүү / ☐ бага тогтвортой байна.

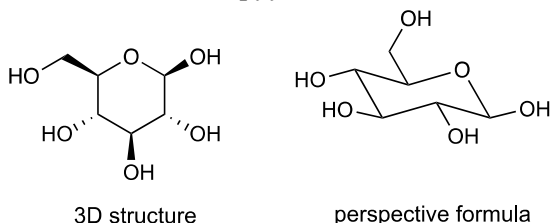
11. Шулуун зураасан хайрцагт Зураг 2-т байгаа комплексоос тохирохыг нь, тасархай зураасан хайрцагт системийн электрохимийн хяналтыг дэс дараалалтай хийхэд шаардлагатай дараах тэмдэглэгээнүүдээс сонгон схемийг гүйцээнэ үү. Тэмдэглэгээ:  (эргэлт); $+e^-$; $-e^-$.



Бодлого Т8 6%	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Нийт
	Оноо	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Үнэлгээ																

Бодлого Т8: Иноситолын синтез болон түүнийг таних

Энэ бодлогод хэрэглэгдэх 3D бүтэц (3D structure) ба дүрсэлсэн томьёо (perspective formula) гэх хэллэгүүдийг дараах зурагт β -глюкоз дээх харуулав.



Циклогексан-1,3,4,5,6-гексолуудыг иноситол гэнэ. Эдгээр 6 гишүүнт цагирагнуудаас зарим нь, ялангуяа мио-иноситол (myo-inositol) нь хэд хэдэн биологийн процесст оролцдог.

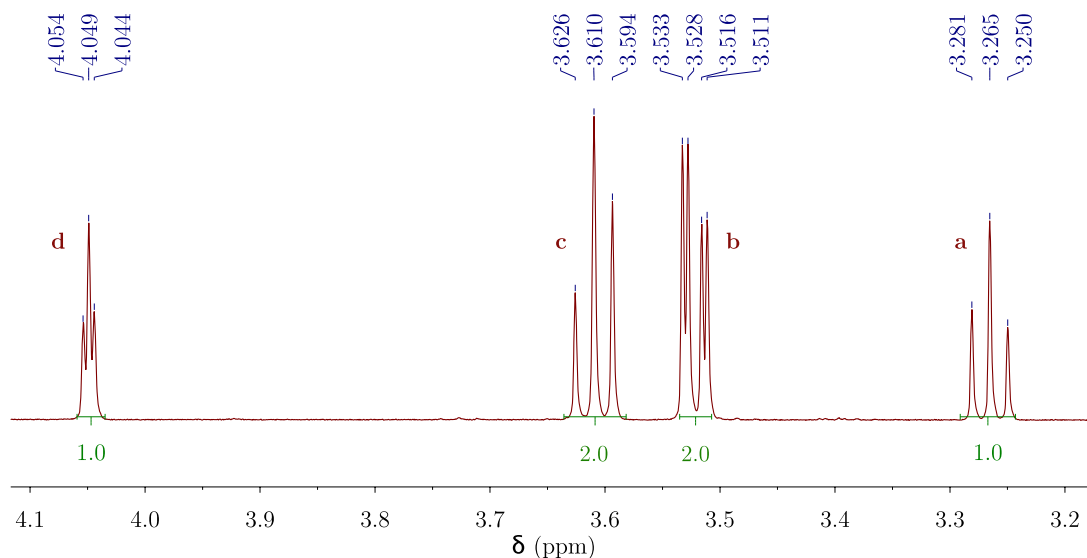
Мио-иноситолын бүтэц

- Иноситолын бүтцийн томьёог стереохими харуулахгүйгээр зурна уу.

Энэ төрлийн молекулууд нь энантиомерийг оролцуулаад 9 стереоизомертэй.

- Оптикийн идэвх бүхий бүх стереоизомерүүдийн 3D бүтцийг зурна уу.

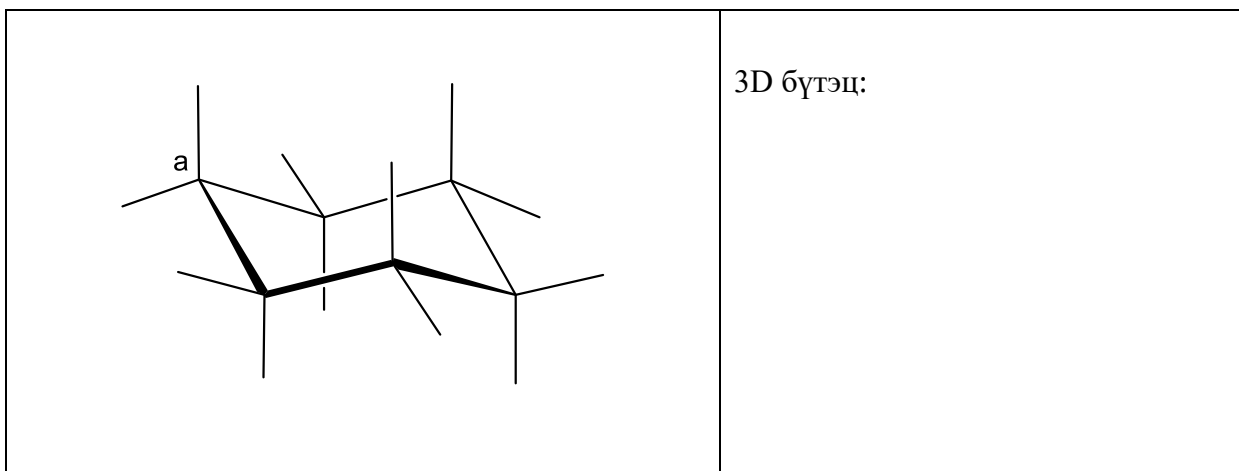
Тодорхой нэг иноситол буюу мио-иноситолын бүтцийг энэ хэсэгт судална. Зөвхөн нэг сандал конфигурагч голчилсон байх ба энэ нь ^1H NMR спектрээр тодорхой болно. Доорх спектрийг 600 MHz-д D_2O уусгагчтай хийсэн. Энэ нэгдэлээс өөр сигнал спектрт илрээгүй. Интеграц (integration)-ийг сигнал тус бүрийн дор байрлуулан харуулсан.



3. Энэ дээжний ^1H NMR спектрт ажиглагдсан протоны тоотой нийцэх мио-иноситоолоос уламжилсан гол нэгдэлийн молекул томъёог бичнэ үү.

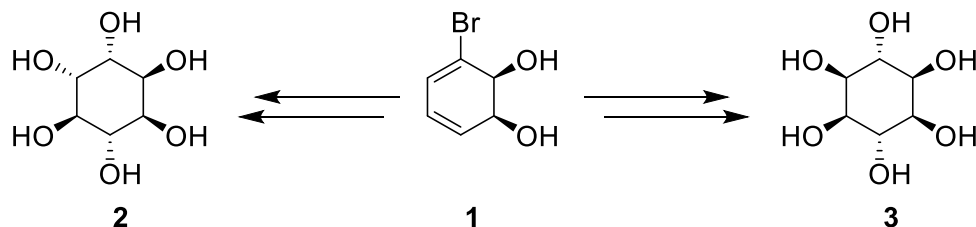
4. Протоны сигналуудын интеграци дээр үндэслэн энэ молекулд хэдэн симметрийн хавтгай байх боломжтой тоог нь бичнэ үү.

5. Мио-иноситолын хамгийн тогтвортой конфигурацийг дараах дүрсэлсэн томъёон дээр гүйцээнэ үү. Дараа нь устөрөгч тус бүр дээр дээрх ^1H NMR байгаа үсгүүдийг (a, b, c, d) харгалзуулан бичнэ үү. Протон **a** нь үзүүлсэн нүүрстөрөгч дээр байрлах ёстой. Үүний 3D бүтцийг зурна үү.



Иноситолийн синтез

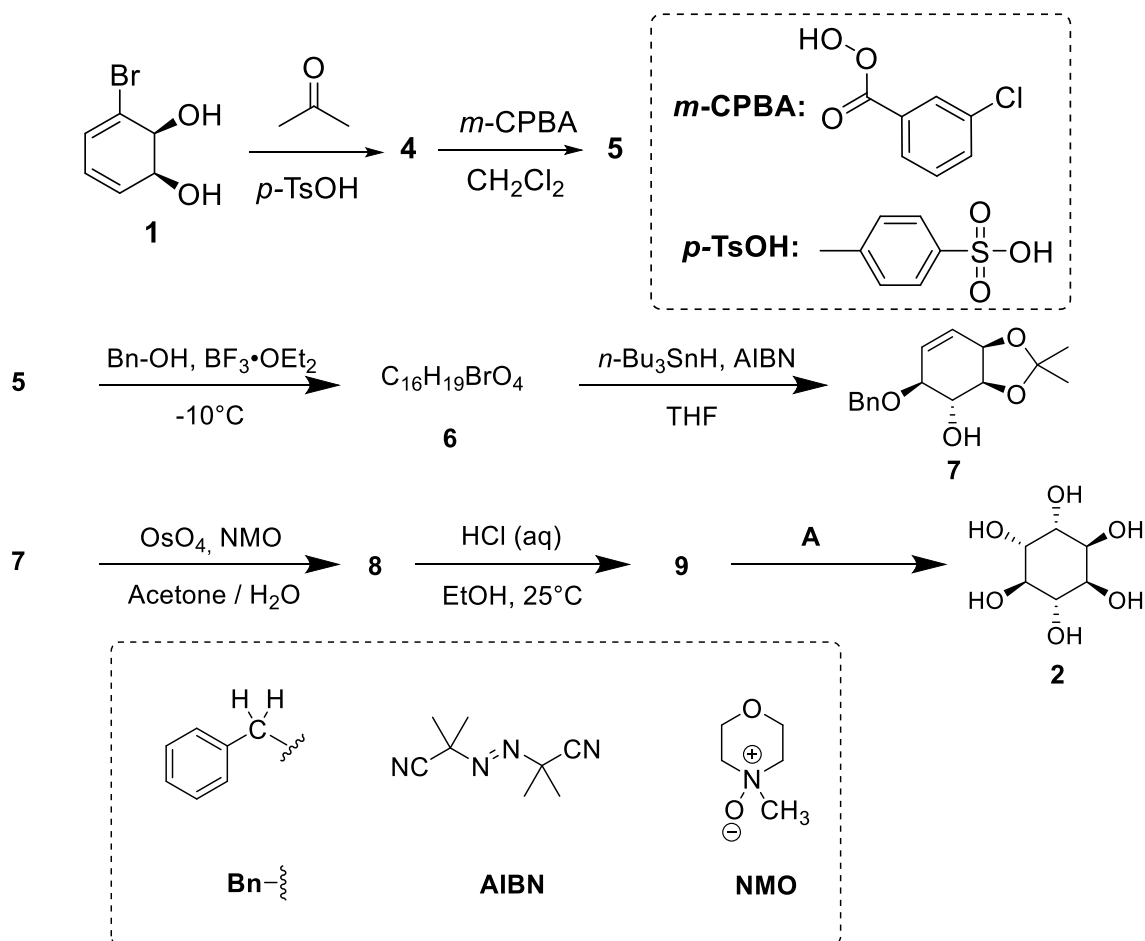
Эмнэлэгт хэрэглэхийн тулд зарим иноситол фосфатыг их хэмжээгээр синтезлэх хэрэгтэй болдог. Бид бромдиол **1**-ээс иноситол **2** гаргах синтезийг судална.



6. **2** ба **3**-ын хооронд бүтцийн ямар хамаарлууд байгааг сонгоно уу.

- ☐ энантиомерүүд
☐ эпимерүүд
☐ диастереомерүүд
☐ атропоизомерүүд

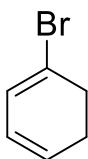
1 бодисоос иноситол **2**-г 7 алхамтай синтезээр гарган авдаг.



7. 4 Бодисын 3D бүтцийг зурна уу.

4

8. 5 бодисыг үүсгэдэг урвал хамгийн их электроны нягтаршилттай давхар холбоон дээр явагддаг. Дараах бүтцийг авч үзье. Энэ нь 1-бромо-1,3-циклогексадиен ба 4 бодисын суурь бүтэц болно. Хамгийн их электроны нягтаршилттай давхар холбоог дүгуйлна уу. Бромос үзүүлэх электроны бүх нөлөөллийг тусдаа бүтцэн дээр дүрслэн харуулна уу.



9. Үндсэн диастереомер 5-ын 3D бүтцийг зурна уу.

5

10. 1 нэгдэлээс эхэлсэн синтезээр 5 бодисын нийт хэдэн стереоизомер үүсэх вэ?

11. Синтезийн $5 \rightarrow 6$ алхамд, адил молекул томьёотой $6'$ бүтээгдэхүүн мөн үүсдэг. 6 ба $6'$ бодисуудын 3D бүтцийг зурна уу.

6

6'

12. 8 ба 9-н үндсэн диастереомерүүдийн бүцийг зурна уу.

8	9
----------	----------

13. 2 бодисыг гаган авахад тохирох А нөхцөлийг сонгоно уу.

☐ $H_2, Pd/C$ ☐ K_2CO_3, HF ☐ $HCOOH, H_2O$ ☐ $BF_3 \cdot OEt_2$

14. Хэрвээ 1 нэгдэлд бром байгаагүй бол 2 бодисын стереоизомер үүснэ. Энэ синтезэд явагдах урвалын стереоселектив чанар өөрчөгдөхгүй, алхамууд нь 2-г гарган авахтай ижил байна гэдгийг бодолцож үзээд стереоизомерийн 3D бүтцийг зурж, 2-той ямар хамааралтайг заана уу.

☐ Энантиомерүүд ☐ Эпимерүүд ☐ диастереомерүүд ☐ атропоизомерүүд
--

15. 2-оос 1 гарган авах синтезэд аль урвалуудад хамгаалах эсвэл чиглүүлэх бүлгүүдийг зайлуулж байгааг сонгоно уу.

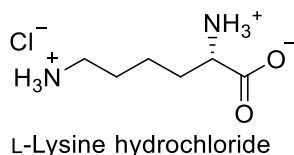
☐ $1 \rightarrow 4$ ☐ $4 \rightarrow 5$ ☐ $5 \rightarrow 6$ ☐ $6 \rightarrow 7$ ☐ $7 \rightarrow 8$ ☐ $8 \rightarrow 9$ ☐ $9 \rightarrow 2$
--

Бодлого Т9 7%	Асуулт	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Нийт
	Оноо	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Үнэлгээ														

Бодлого Т9: Левобупивакаины синтез

I хэсэг.

Хэсэгчилсэн мэдээ алдуулагч бупивакаин нь (Marcaine гэж зарагддаг) Дэлхийн Эрүүл Мэндийн Байгууллагын Чухал эмийн жагсаалтад орсон эм юм. Энэ эмийг хэдийгээр рацемат холимог хэлбэрээр хэрэглэж байгаа ч гэсэн, бупивакаины энантиомер болох левобупивакаин нь хоруу чанар багатай учир рацематаасаа илүү аюулгүй. Левобупивакаиныг байгалийн L-лизин амин хүчлээс синтезлэдэг.



1. L-лизин гидрохлоридын үнэмлэхүй конфигурацыг **зааж**, халагчийн ахлахын дарааллаар байрлуулан хариултаа **батлана уу**.

Конфигураци:	Ахлах 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

2. L-лизиний L угтвар нь харьцангуй конфигурацитай хамааралтай. Бүх зөв мэдээллийг сонгоно уу.

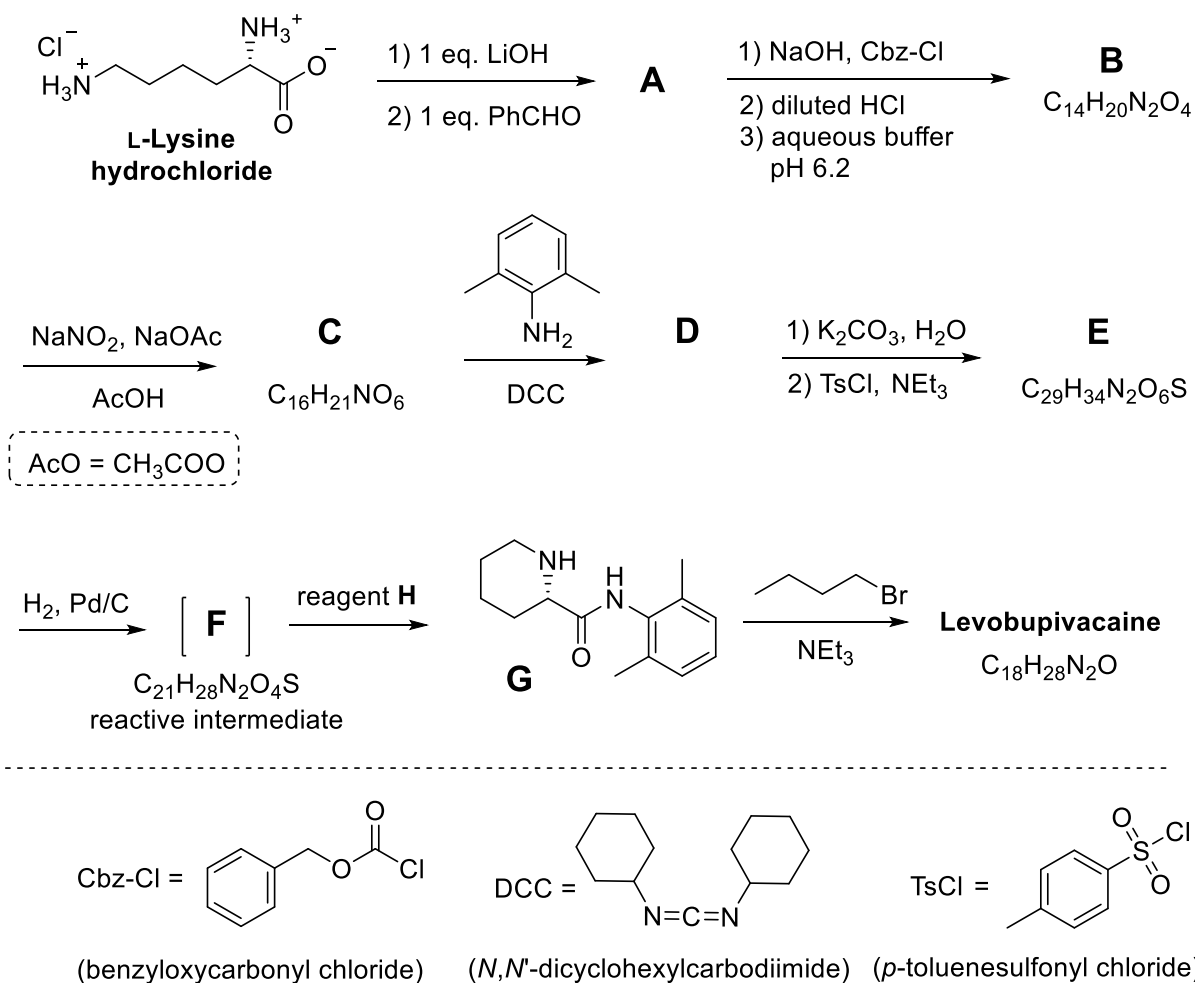
- ☐ Бүх байгалийн L-амин хүчлүүд леворотатор
☐ Бүх байгалийн L-амин хүчлүүд леворотатор эсвэл декстроротатор
☐ Бүх байгалийн L-амин хүчлүүд (S).
☐ Бүх байгалийн L-амин хүчлүүд (R).

Бид голдуу L-лизиний нэг амин бүлгийг урвалд оруулахыг хүсдэг. Илүүлэл гидроксидтай Cu^{2+} давсны усан уусмал нь сонгомолор нэг амин бүлгийг урвалд орох чадварыг халхална. Комплекс үүссэний дараа комплексод оролцоогүй амин бүлэг урвалд орох чадвартай үлдэнэ.

3. L-лизинийг бидентат лигандын үүрэг гүйцэтгэнэ гэж үзээд хоёр L-лизин усан гидроксид орчны нөлөөнд нэг Cu^{2+} ионтой координацид орж үүсэх завсрын шатны комплексын бүтцийг **зурна уу**.

Complex

Аз болоход левобупивакаины доор харуулсан синтезэд адил амин бүлгүүд Cu^{2+} давс байхгүй байсан ч урвалд ордог.



Эндээс эхлээд дээрх схемд санал болгосон товчлолуудыг ашиглаж болно.

4. Зохих стереохимийг оролцуулан **A** бодисын бүтцийг зурна уу.

A

5. L-лизиний **A** болох хувирал нь (зөв хариултууд)-ыг сонгоно уу:

- ☐ Энантиоселектив урвал (enantioselective).
☐ Энантио өвөрмөц урвал (enantiospecific).
☐ Бүс селектив урвал (regioselective).

6. Зохих стереохимийг оролцуулан **B-F** бодисуудын бүтцийг зурна уу.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. **C** → **D** хувиралд DCC ямар үүрэгтэй байна вэ?

- ☐ Амин бүлгийг хамгаалах бүлэг.
- ☐ Гидроксид бүлгийг хамгаалах бүлэг.
- ☐ Амид холбоо үүсгэх идэвхжүүлэгч урвалж.

8. TsCl-г синтезэд хэрэглэсэнээр:

- ☐ Амин бүлгийн нуклеофиль халалцаа.
- ☐ Амин бүлгийн электрофиль халалцаа.
- ☐ Гидроксил бүлгийн нуклеофиль халалцаа.
- ☐ Гидроксил бүлгийн электрофиль халалцаа.

9. Н: урвалж байж болох бүр бодисуудыг тэмдэглэнэ үү.

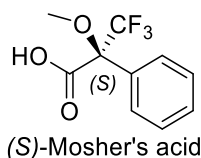
- | | |
|--|---|
| ☐ шинэгэрүүлсэн HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ шинэгэрүүлсэн KMnO ₄ | ☐ шинэгэрүүлсэн NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. Зохих стереохимийг оролцуулан левобупивакаины бүтцийг зурна үү.

Левобупивакаин C₁₈H₂₈N₂O

II хэсэг.

Левобупивакаины синтезэд энантио цэвэр L-лизин шаардлагатай. Амин хүчлийн энантио цэвэр гэдгийг баталдаг түгээмэл арга нь Мошерийн хүчилтэй хувиралд оруулан амид үүсгэх юм (S изомерийн бүтцийг харна уу).



11. L-лизиний α-амин бүлэг (S)-Мошерийн хүчилтэй хувиралд ороход үүсэх амидын бүтцийг зурна үү. Хираль төв тус бүрийн стереохимийг тодорхой харуулаарай.

12. Энантио цэвэр биш лизинтэй (S)-Мошерийн хүчил урвалд ороход хэдэн бүтээгдэхүүн үүсэх вэ (лизиний зөвхөн α-амин бүлэг урвалд орсон гэж үзнэ)?

- | |
|--|
| ☐ Хоёр диастереоизомер. |
| ☐ Дөрвөн диастереоизомер. |
| ☐ Хоёр энантиомерийн рацемат холимог. |
| ☐ Дөрвөн бодис: хоёр энантиомер ба хоёр диастереомер. |

13. L-лизиний (S)-Мошерын хүчилтэй хувиралд орсон дараа энантио цэвэршилтийн тоо хэмжээг шалгаж чадах аргыг сонгоно үү.

- | |
|---|
| ☐ NMR спектроскопи |
| ☐ Шингэний хроматограф |
| ☐ Масс спектрометр |
| ☐ Хэт ягаан- үзэгдэх гэрлийн (UV-vis) спектроскопи |