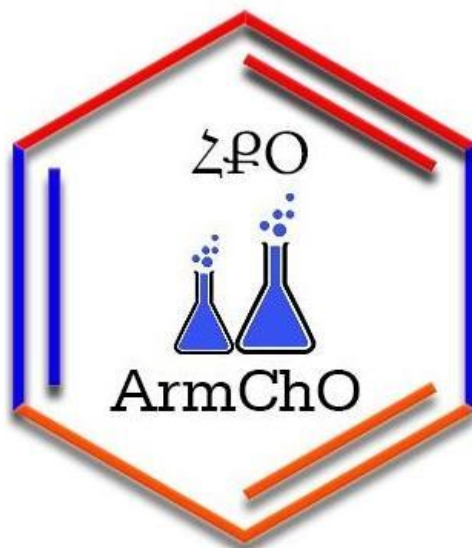


ՀՔՕ 2023
Տեսական փուլ
Լուծումներ



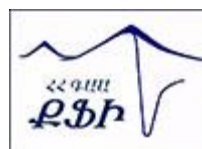
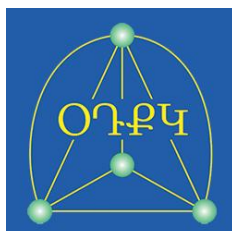
11-րդ և 12-րդ դասարաններ



ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,
ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ



AIP
SCIENTIFIC



Organix

Տեսական փուլի տևողությունը **5 ժամ** է: «Ավարտ» հրահանգից հետո Դուք պարտավոր եք կանգնել ոտքի, գրիչը ձեռքով բարձրացնել վեր և սպասել մինչև հսկիչները կվերցնեն Ձեր աշխատանքը: Առաջադրանքների լուծումները և պատասխանները գրեք միայն պատասխանի համար նախատեսված տեղում: Ստուգվելու են միայն համապատասխան տեղում նշված պատասխանները և լուծումները: Գրքույկի մնացած՝ դատարկ հատվածները կարող եք օգտագործել որպես սևագիր:

Անհրաժեշտ տվյալներ և բանաձևեր

Թերմոդինամիկա

Ռեակցիայի էնթալպիայի կապը առաջացման էնթալպիայի հետ	$\Delta_r H = \sum_{\text{produced}} \Delta_f H - \sum_{\text{reactants}} \Delta_f H$
Ռեակցիայի էնտրոպիա	$\Delta_r S = \sum_{\text{produced}} S - \sum_{\text{reactants}} S$
Ռեակցիայի Գիբբսի էներգիա	$\Delta_r G = \sum_{\text{produced}} \Delta_f G - \sum_{\text{reactants}} \Delta_f G$
Իզոբարային ջերմունակություն	$\Delta C_p = \sum_{\text{produced}} C_p - \sum_{\text{reactants}} C_p$
Կիրխոֆի հավասարում	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$
Գիբբսի էներգիա	$\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$
Հավասարակշռության հաստատունի կապը Գիբբսի էներգիայի հետ	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

Կինետիկա

Զրոյական կարգի ռեակցիա	$[A] = [A]_0 - kt$
Առաջին կարգի ռեակցիա	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Երկրորդ կարգի ռեակցիա	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

Ընդհանուր տվյալներ

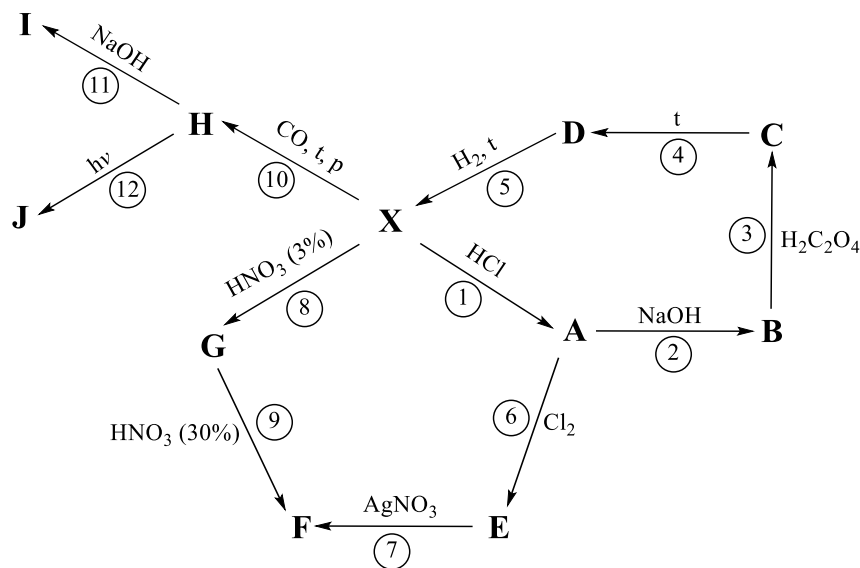
Իդեալական գազի հավասարումը	$PV = nRT$
Աբսորբցիայի և կոնցենտրացիայի միջև կապը	$A = \epsilon cl$
Ունիվերսալ գազային հաստատուն	$R = 8.314 \text{ Ջ}/(\text{մոլ} \times \text{Կ})$
Մթնոլորտային ճնշում	$P_0 = 1 \text{ մթն} = 101.325 \text{ կՊա}$
Ցելսիուս-Կելվին	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ Կ}$
Նանոմետր	$1 \text{ նմ} = 10^{-9} \text{ մ}$
Պիկոմետր	$1 \text{ պմ} = 10^{-12} \text{ մ}$

Խնդիր 11-12-1: Աստղերի վերջին կայուն տարրը:

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	Ընդհանուր	%
Միավոր	14	12	7	2	1	3	5	44	7
Գնահատական									

X տարրը իր տարածվածությամբ բնության մեջ չորրորդն է: Այն հանդիպում է գրեթե ամենուրեք՝ երկրակեղևում, տարբեր մոլորակների և երկնաքարերի կազմի մեջ: Այն աստղային միջուկային սինթեզի վերջին կայուն տարրն է: **X**-ը հանդիպում է նաև կենդանի օրգանիզմներում, այն հեմոգլոբինի, միոգլոբինի և ցիտոքրոմների կարևոր բաղադրիչ է:

Ստորև տրված ուրվագրում պատկերված են **X** տարրի առաջացրած պարզ նյութի մի շարք փոխարկումներ.



- F** միացությունը բյուրեղահիդրատ է, որը պարունակում է ըստ զանգվածի 40.11 % ջուր,
 - H**-ը, **I**-ն և **J**-ն կարբոնիլային միացություններ են, որոնցից **H**-ում և **I**-ում **X**-ի կոորդինացիոն թվերը (ԿԹ) հինգ են (եռանկյունի երկբուրգ),
 - $M(\text{H}) - M(\text{I}) = 4 \text{ Զ/ԶԶԶ}$,
 - J**-ն երկկենտրոն կոմպլեքս է, որտեղ **X**-ի երկու ատոմները միացած են երեք կարբոնիլային կամրջակներով, և դրանում բացակայում են **X-X** կապերը: **J** միացությունում **X**-ի ԿԹ = 6:
1. Գտնե՛ք **X** տարրի և **A**-ից **J** միացությունների քիմիական բանաձևերը: Պատասխանը հիմնավորե՛ք հաշվարկով:

Հաշվարկ.

X տարրի բնութագրից պարզ է, որ այն երկաթն է: Շղթայից երևում է, որ **F** միացությունը երկաթի եռարժեք նիտրատի բյուրեղահիդրատն է: Այն նշանակենք $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}$:

$$M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}) = \frac{241.88 \times 100}{100 - 40.11} = 403.87 \text{ գ/մոլ}, \quad a = \frac{403.87 - 241.88}{18} = 9: \quad 2 \text{ միավոր}$$

Վերը տրված պայմաններից պարզ է, որ **H** միացությունը երկաթի պենտակարբոնիլն է:

$$M(\text{I}) = M(\text{H}) - 4 = 195.85 - 4 = 191.85 \text{ գ/մոլ}: \quad \text{Այս մոլային զանգվածին համապատասխանում է } \text{Na}[\text{HFe}(\text{CO})_4]: \quad 1 \text{ միավոր}$$

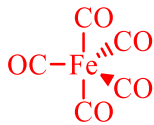
Հիմնավորման համար ընդհանուր՝ 3 միավոր

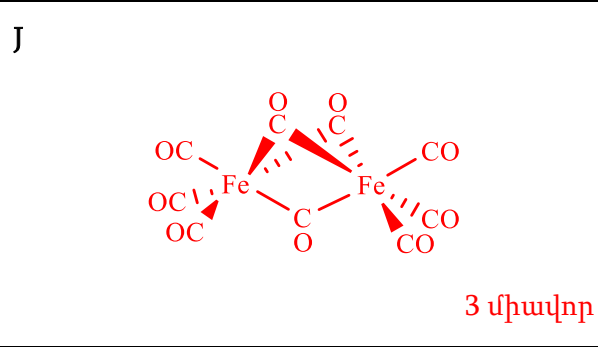
X– Fe	A– FeCl ₂	B– Fe(OH) ₂	C– FeC ₂ O ₄
D– FeO	E– FeCl ₃	F– Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	G– Fe(NO ₃) ₂
H– Fe(CO) ₅	I– Na[HFe(CO) ₄]	J– Fe ₂ (CO) ₉	
Յուրաքանչյուր միացության համար՝ 1 միավոր			
Ընդհանուր՝ 14 միավոր			

2. Գրե՛ք շղթայում պատկերված 12 ռեակցիաների հավասարումները:

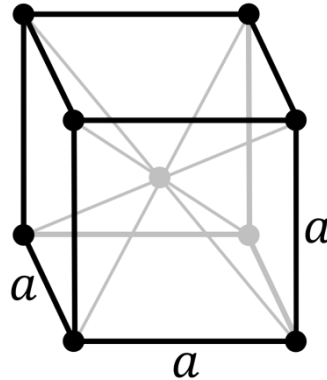
1) $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$
2) $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$
3) $\text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
4) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$
5) $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
6) $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$
7) $\text{FeCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{AgCl}$
8) $4\text{Fe} + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Fe(NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
9) $\text{Fe(NO}_3)_2 + 2\text{HNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
10) $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe(CO)}_5$
11) $\text{Fe(CO)}_5 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na[HFe(CO)}_4] + \text{NaHCO}_3$
12) $2\text{Fe(CO)}_5 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{CO}$
Յուրաքանչյուր հավասարեցրած ռեակցիայի համար՝ 1 միավոր Չհավասարեցրած կամ սխալ հավասարեցված՝ 0.5 միավոր Ընդհանուր՝ 12 միավոր

3. Գծե՛ք H, I և J միացությունների տարածական կառուցվածքային բանաձևերը:

H  2 միավոր	I  2 միավոր
--	--



X պարզ նյութը ստանդարտ պայմաններում ունի ծավալակենտրոն խորանարդային տարրական բջիջ, որը պատկերված է ստորև:



X պարզ նյութի բյուրեղացանցի հաստատունը (a) 287 պմ է:

4. Հաշվե՛ք տարրական բջջում X-ի ատոմների քանակը:

$$N(X) = 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$$

2 շրջանակ

5. Գրե՛ք X-ի ԿԹ-ն իր բյուրեղացանցում:

$$\text{ԿԹ} = 8$$

1 միավոր

6. Հաշվե՛ք X-ի շառավիղը (r , պմ):

$$3a^2 = 16r^2$$

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 287 = 124.3 \text{ պմ}$$

2 միավոր

$$r = 124.3 \text{ պմ}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

7. Հաշվե՛ք X-ի խտությունը (ρ , $\text{գ}/\text{սմ}^3$):

$$V = a^3 = (287 \times 10^{-10})^3 = 2.36 \times 10^{-23} \text{ սմ}^3$$

2 միավոր

$$m = \frac{2 \times 55.85}{6.022 \times 10^{23}} = 1.85 \times 10^{-22} \text{ գ}$$

2 միավոր

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.85 \times 10^{-22}}{2.36 \times 10^{-23}} = 7.84 \text{ գ/սմ}^3$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 5 միավոր

Խնդիր 11-12-2: Մոնդի պրոցեսը:

Հարց	1	2	3	4	5	6	Ընդհանուր	%
Միավոր	1	4	2	2	3	4	16	7
Գնահատական								

1890 թ. Լյուդվիգ Մոնդը նիկելի արդյունահանման և մաքրման համար առաջարկեց մեթոդ, որն այսօր հայտնի է որպես Մոնդի պրոցես: Այդ պրոցեսը օգտագործվել է նախորդ դարի սկզբին՝ մետաղական նիկելը մաքրելու համար այնպիսի խառնուրդներից, ինչպիսիք են երկաթը և կոբալտը: Պրոցեսի հիմքում ընկած է մետաղական նիկելի փոխազդեցությունն ածխածնի մոնօքսիդի հետ՝ մեղմ պայմաններում (50-60 °C-ում): Այդ ընթացքում առաջանում է ցնդող միացություն՝ նիկելի տետրակարբոնիլ, որը հեշտությամբ առանձնացվում է պինդ խառնուրդներից: Հարկ է նշել, որ ոչ մի այլ տարր նշված պայմաններում չի առաջացնում կարբոնիլային միացություն:

Աղյուսակում ներկայացված են որոշ թերմոդինամիկական տվյալներ.

	$C_{p,m}(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$	$S^{\circ}(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$	$\Delta_f H^{\circ}(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$
Ni(պ)	25.8	30.0	0
Ni(գ)	-	182.2	430.1
CO(գ)	29.2	198.0	-110.5
Ni(CO) ₄ (գ)	204.0	417.0	-607.0

1. **Գրե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի ստացման ռեակցիայի հավասարումը (նշելով նյութերի ագրեգատային վիճակները):



1 միավոր

2. **Հաշվե՛ք** Մոնդի մեթոդով նիկելի տետրակարբոնիլի առաջացման ռեակցիայի էնթալպիայի փոփոխությունը ($\text{ԿՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$) 25°C և 60°C ջերմաստիճաններում, ինչպես նաև էնտրոպիայի փոփոխությունը 25°C-ում:

Էնթալպիայի փոփոխությունները 25°C (298 Կ) ջերմաստիճանում.

$$\Delta_r H^{\circ}(298.15 \text{ Կ}) = \Delta_f H^{\circ}(\text{Ni(CO)}_4) - 4\Delta_f H^{\circ}(\text{CO}) = -607 + 4 \times 110.5 = -165 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

Ռեակցիայի ընթացքում ջերմունակության փոփոխությունը.

$$\Delta C_p = C_p(\text{Ni(CO)}_4) - 4C_p(\text{CO}) - C_p(\text{Ni}) = 204 - 4 \times 29.2 - 25.8 = 61.4 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

60 °C (333.15 Կ) ջերմաստիճանում էնթալպիայի փոփոխության արժեքը հաշվելու համար պետք է օգտվել Կիրխոֆի հավասարումից.

$$\Delta_r H(333.15 \text{ Կ}) = \Delta_r H(298.15 \text{ Կ}) + \Delta C_p(T_2 - T_1) = -165 + 61.4 \times 10^{-3} \times 35 = -162.85 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1} \quad 1 \text{ միավոր}$$

Էնտրոպիայի փոփոխությունը 25 °C (298.15 Կ) ջերմաստիճանում.

$$\Delta_r S(298.15 \text{ Կ}) = S^{\circ}(\text{Ni(CO)}_4) - 4S^{\circ}(\text{CO}) - S^{\circ}(\text{Ni}) = 417 - 30 - 4 \times 198 = -405 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

$$\Delta_r H(298.15 \text{ Կ}) = -165 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

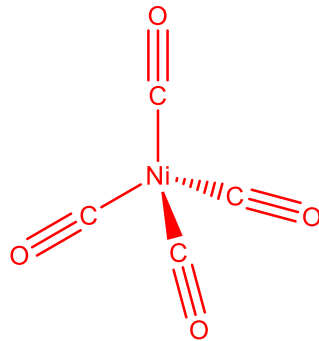
$$\Delta_r H(333.15 \text{ Կ}) = -162.85 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

$$\Delta_r S(298.15 \text{ Կ}) = -405 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

Եթե չեք կարողացել գտնել այս հարցի պատասխանները, ապա հետագա հարցերում կարող եք օգտագործել $\Delta_f H(298.15 \text{ Կ}) = -150 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$, $\Delta_f S(298.15 \text{ Կ}) = -400 \text{ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1}$ տվյալները:

3. **Պատկերե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի տարածական կառուցվածքային բանաձևը:



2 միավոր

4. **Հաշվե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլում Ni – C կապի դիսոցման միջին էնթալպիան, եթե ելանյութը և վերջանյութերը գտնվում են գազային վիճակում և 298.15 Կ ջերմաստիճանում:

Նիկելի տետրակարբոնիլի դիսոցումը գազային ֆազում.



$$\Delta_f H(298.15 \text{ Գ}) = 4\Delta_f H^\circ(\text{CO}) + \Delta_f H^\circ(\text{Ni}) - \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4) = -4 \times 110.5 + 430.1 + 607 = 595.1 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$$

1 միավոր

Քանի որ ռեակցիայի ընթացքում խզվում է չորս Ni-C կապ, կապի դիսոցման միջին էնթալպիան կլինի.

$$\Delta_d H^\circ = \frac{595.1}{4} = 148.775 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$$

0.5 միավոր

$$\Delta_d H^\circ = 148.775 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$$

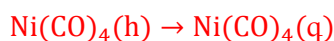
0.5 միավոր

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

1 մթն ճնշման տակ նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիացման ջերմությունը $29 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$ է, իսկ եռման կետը՝ 43°C :

5. **Հաշվե՛ք** հեղուկ նիկելի տետրակարբոնիլի գոյացման ստանդարտ էնթալպիան և էնտրոպիան:

Նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիացման ռեակցիայից.



0.5 միավոր

հեղուկ նիկելի տետրակարբոնիլի գոյացման ստանդարտ էնթալպիան կստացվի.

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{h}) = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{գ}) - \Delta_{\text{գոլորշ}} H^\circ = -607 - 29 = -636 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$$

0.5 միավոր

Նմանապես, հեղուկ նիկելի տետրակարբոնիլի գոյացման ստանդարտ էնտրոպիան կստացվի.

$$\Delta_{\text{գոլորշ}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{գոլորշ}} H^\circ}{T_{\text{եռման}}} = \frac{29000}{316.15} = 91.73 \text{ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1}$$

0.5 միավոր

$$S^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{h}) = S^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{գ}) - \Delta_{\text{գոլորշ}} S^\circ = 417 - 91.73 = 325.27 \text{ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1}$$

0.5 միավոր

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{h}) = -636 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$$

0.5 միավոր

$$S^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{h}) = 325.27 \text{ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1}$$

0.5 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

Նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիները պինդ խառնուրդներից առանձնացնելուց հետո դրանից վերականգնում են մետաղական նիկելը՝ տաքացնելով այն բարձր ջերմաստիճանում (180 - 200°C): Տաքացումը կրկին հանգեցնում է մետաղական նիկելի և ածխածնի մոնօքսիդի առաջացմանը:

6. **Հաշվե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիների հավասարակշռային ճնշումը նշված համակարգում՝ 200°C ջերմաստիճանում, եթե ածխածնի մոնօքսիդի ճնշումը 0.1 մթն է: **Ընդունե՛ք**, որ ռեակցիայի էնթալպիան և էնտրոպիան ջերմաստիճանից անկախ են:



2-րդ հարցից ստացել ենք, որ $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 165 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$, իսկ $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = 405 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$

Ուստի

$$\Delta_r G^\circ(473.15\text{K}) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 165000 - 473.15 \times 405 = -26625.75 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} = -26.63 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$$

1 միավոր

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

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)} = e^{\frac{-26625.75}{8.314 \times 473.15}} = e^{6.7685} = 870.01$$

1 միավոր

$$K = \frac{p^4(\text{CO})}{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)}$$

1 միավոր

$$p(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 0,1^4 / 870.01 = 1.15 \times 10^{-7} \text{ մթն}$$

0.5 միավոր

$$p(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 1.15 \times 10^{-7} \text{ մթն}$$

0.5 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

Խնդիր 11-12-3: Խեցգետինները, որոնք պաշտպանում են մետաղը:

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	Ընդհանուր	%
Միավոր	4	2	2	1	4	4	2	1	20	6
Գնահատական										

Որոշ կոմպլեքս միացություններ բավականին կայուն են: Ցույց է տրվել, որ լիգանդի դենտանտության (մեկ լիգանդի առաջացրած կապերի թվի) աճի հետ կոմպլեքսների կայունությունն աճում է: Այս երևույթը անվանում են խելատացիոն էֆեկտ: Խելատ բառը ծագել է հունարեն խելոս բառից, որը նշանակում է խեցգետին: Խելատացիան կապման տեսակ է, որը առաջանում է մետաղի և պոլիդենտանտ լիգանդի ատոմների միջև, որի արդյունքում առաջանում են ցիկլեր: Խելատացիոն էֆեկտն ընկած է բազում կիրառական ոլորտների հիմքում, ինչպիսիք են խելատացիոն թերապիան՝ ծանր մետաղներով թունավորման ժամանակ, կոնտրաստ ազնոտները՝ ՄՌՇ-ի (մագնիսառեզոնանսային շերտագրության) համար, ջրերի մաքրումը, հոմոգեն կատալիզատորների սինթեզը և այլն:

Խելատացիոն էֆեկտի թերմոդինամիկան հասկանալու համար դիտարկենք երկու կոմպլեքս միացություններ, որոնք կազմված են միևնույն մետաղից և նմանատիպ լիգանդներից: Դիտարկենք $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ և $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ կոմպլեքսները (en՝ էթիլենդիամին):

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ և $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ կոմպլեքս միացությունները բնութագրվում են d-օրբիտալների ճեղքման միևնույն դիագրամով:

1. **Լրացրե՛ք** կոմպլեքս միացությունների d-օրբիտալների ճեղքման դիագրամը էլեկտրոններով:

էներգիա ↑

2 միավոր

2. **Պատկերե՛ք** $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ և $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ կոմպլեքսների կառուցվածքային բանաձևերը:

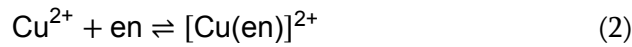
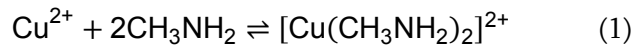
$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ 2 միավոր	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 2 միավոր
Ընդհանուր՝ 4 միավոր	

3. **Գրե՛ք** $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ և $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ կոմպլեքսներում խելատացիոն ցիկլերի քանակները:

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ - 0	1 միավոր	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ - 2	1 միավոր
Ընդհանուր՝ 2 միավոր			

Նկարագրված կոմպլեքսների առաջացումը ընթանում է փուլերով:

Խելատացիոն էֆեկտը դիտարկենք այդ երկու կոմպլեքսների առաջացման միջանկյալ փուլերով, որոնց թերմոդինամիկական պարամետրերը տրված են աղյուսակում:



Փուլ	$\Delta_r H^0$ (կՋ/մոլ ⁻¹)	$\Delta_r S^0$ (Ջ/մոլ ⁻¹ ×Կ ⁻¹)
(1)	-57.30	-66.78
(2)	-56.48	14.06

4. **Ընտրե՛ք** այն տարբերակը, որով բացատրվում է (1) և (2) ռեակցիաների $\Delta_r H^0$ -ի շատ մոտ արժեքները:

- ☐ քանի որ երկու դեպքում էլ ռեակցիաները դարձելի են
- ☐ քանի որ երկու դեպքում էլ Cu^{2+} -ը առաջացնում է երկու կապ
- ☒ քանի որ երկու դեպքում էլ կապերը առաջացել են միանման ամինո խմբի և Cu^{2+} -ի միջև
- ☐ ուղղակի զուգադիպություն է

1 միավոր

5. **Հաշվե՛ք** (1) և (2) ռեակցիաների $\Delta_r G^0$ -ի արժեքները (կՋ/մոլ) 298.15 Կ-ում: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք** հաշվարկով:

Հաշվարկ.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

$$\Delta_r G^0(1) = -57.30 + 298 \times 66.78 \times 0.001 = -37.39 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

$$\Delta_r G^0(2) = -56.48 - 298 \times 14.06 \times 0.001 = -60.67 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

Հաշվարկի համար ընդհանուր՝ 2 միավոր

$$\Delta_r G^0(1) = -37.39 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

$$\Delta_r G^0(2) = -60.67 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

1

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

6. **Հաշվե՛ք** (1) և (2) ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները 298.15 Կ-ում:

Հաշվարկ.

$$K_f = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

$$K_f(1) = e^{\frac{37390}{8.314 \times 298}} = 3.6 \times 10^6$$

1 միավոր

$$K_f(2) = e^{\frac{60670}{8.314 \times 298}} = 4.3 \times 10^{10}$$

1 միավոր

Հաշվարկի համար ընդհանուր՝ 2 միավոր

$$K_f(1) = 3.6 \times 10^6$$

1 միավոր

$$K_f(2) = 4.3 \times 10^{10}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

7. Հաշվե՛ք, թե քանի անգամ է կայուն (2) ռեակցիայի կոմպլեքսը (1) ռեակցիայի կոմպլեքսից:

Հաշվարկ.

$$\frac{K_f(2)}{K_f(1)} = \frac{4.3 \times 10^{10}}{3.6 \times 10^6} = 1.19 \times 10^4$$

1 միավոր

Պատասխան՝ 1.19×10^4
միավոր

1

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

8. Ընտրե՛ք այն գործոնը, որով պայմանավորված է խելատացիոն էֆեկտը:

☐ Էնթալպիական

☒ Էնտրոպիական

☐ Երկու գործոնով էլ պայմանավորված է

1 միավոր

Խնդիր 11-12-4: Բանալի-կողպեք:

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Միավոր	1	5	2	3	2	2	3	2	2
Գնահատական									
Հարց	10	11	12	13	14	15	Ընդհանուր		%
Միավոր	3	1	2	4	6	6	44		11
Գնահատական									

Մաս 1: Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցություն

Արյան հոսք անցնելուց հետո դեղաբանորեն ակտիվ միացությունները մեծամասամբ կապվում են պլազմայի սպիտակուցների հետ: Այլ կերպ կարելի է ասել, որ դեղաբանորեն ակտիվ միացությունների մոլեկուլները հանդիսանում են լիզանդներ՝ արյան պլազմայի սպիտակուցների համար: Այսպիսի փոխազդեցությունները հիմնականում դարձելի են:

Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության ռեակցիայի հավասարումը պարզ տեսքով կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ (ընդունենք, որ յուրաքանչյուր սպիտակուցի մոլեկուլ կարող է միացնել միայն մեկ լիզանդ)՝

$$P + L \rightleftharpoons PL \quad (1)$$

որտեղ P – սպիտակուց (պրոտեին), L – լիզանդ, PL – սպիտակուց լիզանդ կոմպլեքս:

1. **Գրե՛ք** ռեակցիա 1-ի հավասարակշռության հաստատունի (K) կոնցենտրացիաներից կախվածությունը արտահայտող հավասարում:

$$K = \frac{[PL]}{[P][L]}$$

1 միավոր

Եթե սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության դեպքում սպիտակուցի ընդհանուր կոնցենտրացիան նշանակենք $[P_{\text{ընդ.}}]$, ապա հավասարակշռության ժամանակ լիզանդի հետ չփոխազդած սպիտակուցի կոնցենտրացիան կլինի՝ $[P] = [P_{\text{ընդ.}}] - [PL]$:

2. **Արտահայտե՛ք** սպիտակուց-լիզանդ կոմպլեքսի հավասարակշռային կոնցենտրացիան ($[PL]$) $[P_{\text{ընդ.}}]$ -ով, $[L]$ -ով և հավասարակշռության հաստատունով: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

$$K = \frac{[PL]}{[P][L]}$$

$$[PL] = K[P][L]$$

1 միավոր

$$[PL] = K([P_{\text{ընդ.}}] - [PL])[L]$$

$$[PL] = K[L][P_{\text{ընդ.}}] - K[L][PL]$$

1 միավոր

$$K[L][P_{\text{ընդ.}}] = [PL] + K[L][PL]$$

$$K[L][P_{\text{ընդ.}}] = [PL](1 + K[L])$$

2 միավոր

$$[PL] = \frac{K[L][P_{\text{ընդ.}}]}{1 + K[L]}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 5 միավոր

Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության ուսումնասիրման համար հայտնի են մի քանի մեթոդներ, որոնցից ամենապարզը ուլտրաֆիլտրման մեթոդն է:

A դեղաբանորեն ակտիվ միացության 6.48×10^{-5} մոլ/լ կոնցենտրացիայով 500 մլ լուծույթը խառնել են ալբումին սպիտակուցի 2×10^{-4} մոլ/լ կոնցենտրացիայով 500 մլ լուծույթի հետ և թողել են, մինչև հաստատվի հավասարակշռություն (*լուծույթ 1*):



Հավասարակշռության հաստատումից հետո լուծույթը ֆիլտրել են ուլտրաֆիլտրման եղանակով: Ֆիլտրման ժամանակ սպիտակուցները առանձնացվել են լուծույթի մնացած բաղադրիչներից: Ֆիլտրատում A-ի կոնցենտրացիան որոշելու համար չափել են լուծույթի աբսորբցիան՝ 540 նմ ալիքի երկարության տակ, որը կազմել է 0.559 (կյուվետի լայնությունը՝ $l = 1$ սմ):

3. **Հաշվե՛ք** սպիտակուցների հետ չկապված A-ի կոնցենտրացիան *լուծույթ 1*-ում, եթե 540 նմ-ում A-ի մոլյար էքստինկցիան՝ $\varepsilon = 5.6 \times 10^4$ լ/(մոլ×սմ):

Հաշվարկ.

$$A = \varepsilon lc$$

$$[A_{\text{չկապված}}] = \frac{A}{\varepsilon l} = \frac{0.559}{5.6 \times 10^4 \times 1} = 9.9 \times 10^{-6} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

$$[A_{\text{չկապված}}] = 9.9 \times 10^{-6} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

4. **Հաշվե՛ք** սպիտակուց-լիգանդ կոմպլեքսի կոնցենտրացիան ([PA]) *լուծույթ 1*-ում:

Հաշվարկ.

$$[PA] = [A_{\text{կապված}}]$$

1 միավոր

$$[A_{\text{կապված}}] = [A_{\text{ընդհանուր}}] - [A_{\text{չկապված}}] = \frac{6.48 \times 10^{-5}}{2} - 9.9 \times 10^{-6} = 2.25 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

$$[PA] = 2.25 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

5. **Հաշվե՛ք**, թե A-ի որ մասն է (%) կապվել սպիտակուցների հետ:

$$\frac{[A_{\text{կապված}}]}{[A_{\text{ընդհանուր}}]} \times 100\% = \frac{2.25 \times 10^{-5}}{3.24 \times 10^{-5}} \times 100\% = 69.44\%$$

2 միավոր

6. **Հաշվե՛ք** չկապված սպիտակուցի կոնցենտրացիան ($[P_{\text{ազատ}}]$) *լուծույթ 1*-ում:

Հաշվարկ.

$$[P_{\text{ազատ}}] = [P_{\text{ընդհանուր}}] - [PA]$$

0.5 միավոր

$$[P_{\text{ազատ}}] = 1 \times 10^{-4} - 2.25 \times 10^{-5} = 7.75 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

$$[P_{\text{ազատ}}] = 7.75 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ}$$

0.5 միավոր

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

7. **Հաշվե՛ք** ռեակցիա 2-ի հավասարակշռության հաստատունի (K) արժեքը:

Հաշվարկ.

$$K = \frac{[PA]}{[P_{\text{ազատ}}][A_{\text{կապված}}]} = \frac{2.25 \times 10^{-5}}{7.75 \times 10^{-5} \times 0.99 \times 10^{-5}} = 29325.51$$

2 միավոր

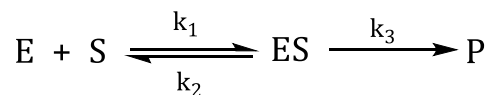
$$K = 29325.51$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

Մաս 2: Ֆերմենտատիվ պրոցեսի կինետիկա

Կենդանի համակարգերում մի շարք ռեակցիաներ ընթանում են ֆերմենտների միջոցով: Ֆերմենտատիվ ռեակցիաների կինետիկան ուսումնասիրելու համար կան բազմաթիվ մոտեցումներ, սակայն կիրառության համար ամենապարզ ու հարմար մեթոդը առաջարկել են Լ.Միքայելիսը և Մ.Մենտենը: Ըստ Միքայելիսի և Մենտենի, սուբստրատի և ֆերմենտի փոխազդեցությունը տեղի է ունենում ըստ հետևյալ հավասարման.



որտեղ E-ն ֆերմենտն է, S-ը՝ սուբստրատը, ES-ը՝ ֆերմենտ սուբստրատ կոմպլեքսը, P-ն՝ վերջանյութը:

8. **Գրե՛ք** [S]-ի ծախսման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES]$$

2 միավոր

9. **Գրե՛ք** [P]-ի առաջացման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES]$$

2 միավոր

10. **Գրե՛ք** [ES]-ի առաջացման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES]$$

3 միավոր

Սուբստրատ ֆերմենտ փոխազդեցությունը նկարագրելու համար ընդունվում է, որ ES-ը գտնվում է ստացիոնար վիճակում (ES-ի առաջացման և ծախսման արագությունները հավասար են):

11. ES-ի ստացիոնար վիճակի համար **ընտրե՛ք** ճիշտ արտահայտությունը:

$$\square \frac{d[ES]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_3}$$

$$\square \frac{d[ES]}{dt} = 1$$

$$\boxed{x} \frac{d[ES]}{dt} = 0 \text{ (1 միավոր)}$$

$$\square \frac{d[ES]}{dt} = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

12. [ES]-ը **արտահայտե՛ք** [E]-ով, [S]-ով և հավասարակշռության հաստատուններով: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

$$k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0$$

1 միավոր

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_3}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

Միքայելիս Մենտենի հավասարման վերջնական տեսքը ստանալու համար ձևափոխում են տրված արտահայտությունը.

$$\frac{d[P]}{dt} = v = k_3[ES] = \frac{k_3 k_1 [S][E_{\text{ընդհանուր}}]}{k_1[S] + k_2 + k_3}$$

Միխայելիս Մենտենի հավասարման վերջնական տեսքն է՝

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

որտեղ $[E_{\text{ընդհանուր}}]$ -ը ֆերմենտի ընդհանուր քանակն է, $v_{\max}$ -ը՝ առավելագույն արագությունը, K_m -ը՝ Միքայելիսի հաստատունը:

13. Արտահայտե՛ք $v_{\max}$ -ը և K_m -ը արագության հաստատուններով և ելանյութերի ընդհանուր կոնցենտրացիաներով:

$$v_{\max} = k_3[E_{\text{ընդհանուր}}]$$

2 միավոր

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

2 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

14. Զրե՛ք ֆերմենտատիվ ռեակցիայի կարգը, երբ. ա) $K_m \gg [S]$, բ) $K_m \ll [S]$: Պատասխանը հիմնավորե՛ք:

ա) $K_m \gg [S]$

$$[S] + K_m = K_m$$

1 միավոր

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_m}$$

1 միավոր

Ռեակցիայի կարգը՝ առաջին

1 միավոր

բ) $K_m \ll [S]$

$$[S] + K_m = [S]$$

1 միավոր

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{[S]} = v_{\max}$$

1 միավոր

Ռեակցիայի կարգը՝ զրոյական

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 6 միավոր

Վեգետատիվ նյարդային համակարգի սինապսներում ագետիլիտլինի քայքայումը ընթանում է ագետիլիտլին էսթերազ ֆերմենտի միջոցով: Այդ պրոցեսի կինետիկան ուսումնասիրելիս ստացվել են հետևյալ տվյալները.

[S]	v
0.8 մկգ/մլ	0.444 մկգ/մլ×ժամ
3.2 մկգ/մլ	0.485 մկգ/մլ×ժամ

15. Հաշվե՛ք K_m -ի և $v_{\max}$ -ի արժեքները:

Հաշվարկ.

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_m + [S]}, \quad 0.444 = \frac{0.8 \times v_{\max}}{K_m + 0.8} \Rightarrow v_{\max} = \frac{0.444 \times K_m + 0.3552}{0.8} \quad 2 \text{ միավոր}$$

$$0.485 = \frac{3.25 \times v_{\max}}{K_m + 3.2} \Rightarrow v_{\max} = \frac{0.485 \times K_m + 1.552}{3.2} \quad 2 \text{ միավոր}$$

$$\frac{0.444 \times K_m + 0.3552}{0.8} = \frac{0.485 \times K_m + 1.552}{3.2} \quad 1 \text{ միավոր}$$

Հաշվարկի համար ընդհանուր՝ 5 միավոր

$$K_m = 0.10162 \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

$$v_{\max} = 0.5004 \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

Ընդհանուր՝ 6 միավոր

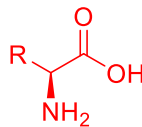
Խնդիր 11-12-5: «Կյանքի» անալիզ:

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Ընդհանուր	%
Միավոր	1	4	1	4	1	3	1	2	4	1	6	4	2	34	11
Գնահատական															

Սպիտակուցները կյանքի կառուցվածքային բլոկներն են: Դրանք կազմված են ավելի փոքր մոլեկուլներից՝ ամինոթթւոններից: Այսինքն կարելի է ասել, որ հենց ամինոթթւոնները կյանքի սկիզբն են: Այս ամենի հետևանքով ամինոթթւոնները և դրանց անալիզի մեթոդները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում:

(S)-Ասպարազինաթթուն ($C_4H_7NO_4$) մտնում է 20 սպիտակուցային ամինոթթւոնների ցանկի մեջ: Այն թթվային ամինոթթու է, որը լուծույթում կարող է գոյություն ունենալ չորս ձևերով: Այդ ձևերը նշանակենք՝ H_3A^+ , H_2A , HA^- և A^{2-} : Ասպարազինաթթվի թթվայնության հաստատունները ստանդարտ պայմաններում՝ $pK_{a1} = 1.99$, $pK_{a2} = 3.90$ և $pK_{a3} = 9.90$:

1. **Գծե՛ք** քիրալ (S)-ամինոթթւոնների ($RCH(NH_2)COOH$) կառուցվածքային ընդհանուր բանաձևը՝ պահպանելով քիրալ ածխածնի ճիշտ կոնֆիգուրացիան:



1 միավոր

2. **Գծե՛ք** ասպարազինաթթվի չորս ձևերի կառուցվածքները՝ անտեսելով ստերեոիզոմերիան:

H_3A^+ 1 միավոր	H_2A 1 միավոր
HA^- 1 միավոր	A^{2-} 1 միավոր

3. **Անվանե՛ք** ասպարազինաթթուն ըստ IUPAC-ի:

2-ամինոթթւոնադիթթու

1 միավոր

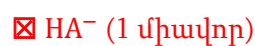
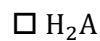
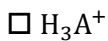
4. Յուրաքանչյուր pH-ի արժեքի համար **գրե՛ք** առավելագույն քանակով առկա համապատասխան ասպարազինաթթվի ձևը:

pH	0	2.95	6.9	14
ձև	H_3A^+	H_2A	HA^-	A^{2-}

Յուրաքանչյուր ճիշտ պատասխանի համար՝ 1 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

5. **Ընտրե՛ք** ասպարազինաթթվի այն ձևը, որը կգերակշռի օրգանիզմում ($pH=7.4$):



6. **Գրե՛ք** յուրաքանչյուր K_a -ի՝ կոնցենտրացիաներից կախվածության արտահայտությունները:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2A]}{[H_3A^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Յուրաքանչյուր ճիշտ արտահայտության համար՝ 1 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

7. **Գրե՛ք** լուծույթում ասպարազինաթթվի գումարային կոնցենտրացիայի (C_0) համար արտահայտություն՝ կախված լուծույթում ամինոթթվի բոլոր ձևերի կոնցենտրացիաներից:

$$C_0 = [H_3A^+] + [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

1 միավոր

8. Կատարելով համապատասխան մոտարկումներ՝ **գրե՛ք** լուծույթում ասպարազինաթթվի ընդհանուր կոնցենտրացիայի (C_0) համար արտահայտություն՝ կախված լուծույթում ամինոթթվի մնացած ձևերի կոնցենտրացիաներից, երբ լուծույթի $pH=9$:

Երբ լուծույթի $pH=9$, կարելի է համարել, որ $[H_3A^+] = 0$, $[H_2A] = 0$:

$$C_0 = [HA^-] + [A^{2-}]$$

2 միավոր

9. 8-րդ հարցում գրված կոմպոնենտների կոնցենտրացիաները **արտահայտե՛ք** ամինոթթվի գումարային կոնցենտրացիայով, $[H^+]$ -ով և համապատասխան հաստատուններով:

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a3}[HA^-]}{[H^+]}$$

$$C_0 = [HA^-] + [A^{2-}] = [HA^-] + \frac{K_{a3}[HA^-]}{[H^+]} = [HA^-] \left(1 + \frac{K_{a3}}{[H^+]} \right) = [HA^-] \times \frac{[H^+] + K_{a3}}{[H^+]}$$

2 միավոր

$$[HA^-] = \frac{C_0[H^+]}{[H^+] + K_{a3}}$$

1 միավոր

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a3}C_0}{[H^+] + K_{a3}}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

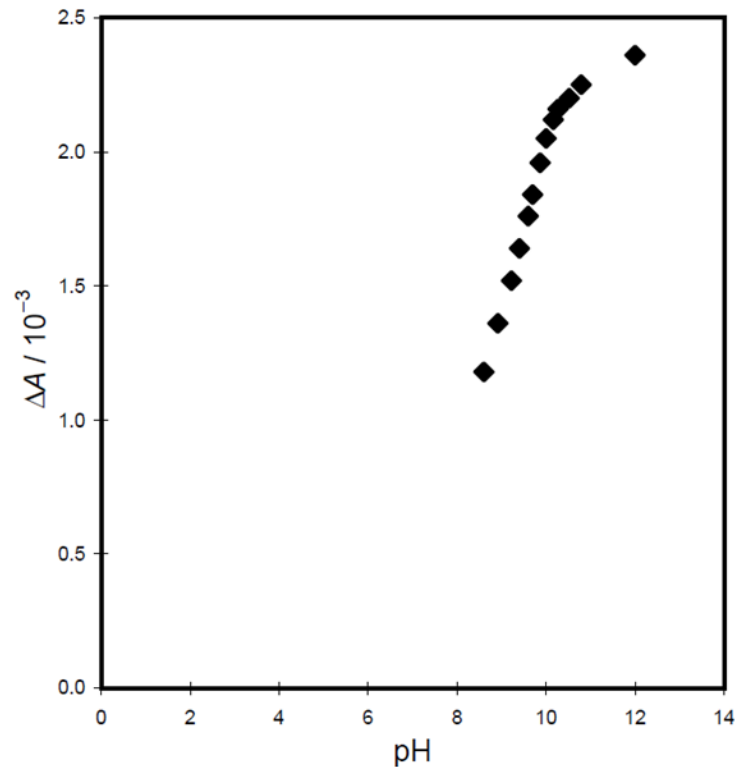
Փորձի ընթացքում (S)-ասպարազինաթթուն տիտրել են նատրիումի հիդրօքսիդով և տիտրումը հսկել են ՇԴ (ջրջանաձև դիքրոիզմ) սպեկտրոֆոտոմետրով: Սպեկտրոֆոտոմետրը չափում է նմուշի արտաբցիայի տարբերությունը՝ ΔA -ն, որը հավասար է միացության կողմից ձախ և աջ բևեռացված լույսի արտաբցիաների տարբերությանը: Այն բնութագրվում Լամբերտ-Բերի օրենքով.

$$\Delta A = \Delta \epsilon c l$$

որտեղ $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{շրջ}} - \epsilon_{\text{բև}}$, l -ը կյուվետի երկարությունն է ($l = 1$ սմ), c -ն՝ տվյալ միացության կոնցենտրացիան: Ասպարազինաթթվի լուծույթի համար Լամբերտ-Բերի օրենքը կարելի է գրել այսպես.

$$\Delta A = \Delta \varepsilon_{H_3A^+}[H_3A^+] + \Delta \varepsilon_{H_2A}[H_2A] + \Delta \varepsilon_{HA^-}[HA^-] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}}[A^{2-}]$$

Ստորև տրված է ասպարագինաթթվի լուծույթի ΔA -ի կախումը pH-ից արտահայտող գրաֆիկը:



Մինչև լուծույթի pH-ի 8-ին մոտ արժեքները ΔA -ի փոփոխությունն աննշան է: Այդ իսկ պատճառով վերը տրված գրաֆիկը ընդգրկում է միայն pH-ի մոտ 8-ից 12 արժեքների միջակայքը: Ընդունե՛ք, որ տիտրման սկզբում ($pH \approx 8$) և վերջում ($pH \approx 12$) լուծույթում առկա է ասպարագինաթթվի միայն մեկ ձև: Լուծույթում ասպարագինաթթվի զուամրային կոնցենտրացիան՝ $C_0 = 2.003 \times 10^{-3}$ մոլ/լ:

10. **Գրե՛ք** ասպարագինաթթվի լուծույթի ΔA -ի համար արտահայտություն, երբ լուծույթի pH-ը մոտ 8-ից 12 արժեքների միջակայքում է:

Երբ լուծույթի pH-ը մոտ 8-ից 12 արժեքների միջակայքում է, ապա կարելի է համարել, որ $\Delta \varepsilon_{H_3A^+}[H_3A^+] = 0$, $\Delta \varepsilon_{H_2A}[H_2A] = 0$:

$$\Delta A = \Delta \varepsilon_{HA^-}[HA^-] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}}[A^{2-}]$$

1 միավոր

11. Օգտագործելով 8-րդ և 9-րդ հարցերում ստացած արտահայտությունները՝ **ստացե՛ք** հետևյալ արտահայտությունը. $pH = pK_{a3} + \lg \frac{\Delta A - \Delta \varepsilon_{A^{2-}}C_0}{\Delta \varepsilon_{HA^-}C_0 - \Delta A}$, որտեղ $\Delta \varepsilon_{HA^-}$ -ը և $\Delta \varepsilon_{A^{2-}}$ -ը համապատասխանաբար տիտրման սկզբում և վերջում լուծույթում գտնվող ձևերի մոլային արտաբերության փոփոխություններն են:

$$[HA^-] = \frac{C_0[H^+]}{[H^+] + K_{a3}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a3}C_0}{[H^+] + K_{a3}}$$

$$\Delta A = \Delta \varepsilon_{HA^-}[HA^-] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}}[A^{2-}]$$

$$\Delta A = \Delta \varepsilon_{HA^-} \frac{C_0[H^+]}{[H^+] + K_{a3}} + \Delta \varepsilon_{A^{2-}} \frac{K_{a3}C_0}{[H^+] + K_{a3}}$$

$$\Delta A = \frac{\Delta \varepsilon_{HA^-}C_0[H^+] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}}K_{a3}C_0}{[H^+] + K_{a3}}$$

$$\Delta A[H^+] + \Delta A K_{a3} = \Delta \varepsilon_{HA^-}C_0[H^+] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}}K_{a3}C_0$$

2 միավոր

$$[H^+](\Delta A - \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0) = K_{a3}(\Delta \varepsilon_{A^{2-}} C_0 - \Delta A)$$

2 միավոր

$$[H^+] = K_{a3} \times \frac{(\Delta \varepsilon_{A^{2-}} C_0 - \Delta A)}{(\Delta A - \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0)}$$

$$pH = pK_{a3} - \lg \frac{(\Delta \varepsilon_{A^{2-}} C_0 - \Delta A)}{(\Delta A - \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0)}$$

2 միավոր

$$pH = pK_{a3} + \lg \frac{(\Delta A - \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0)}{(\Delta \varepsilon_{A^{2-}} C_0 - \Delta A)} \Rightarrow \Delta \varepsilon_{HA^-} = \Delta \varepsilon_{\square} \text{ և } \Delta \varepsilon_{A^{2-}} = \Delta \varepsilon_{\square}$$

Ընդհանուր՝ 6 միավոր

12. **Հաշվե՛ք** $\Delta \varepsilon_{\square}$ -ի և $\Delta \varepsilon_{\square}$ -ի արժեքները՝ օգտագործելով գրաֆիկը:

$$pH = 8.7 \text{՝ } [HA^-] = C_0 \text{ և } \Delta A = 1.2, \text{ հետևաբար } \Delta \varepsilon_{\square} = \frac{1.2}{2.003 \times 10^{-3}} = 599.1$$

2 միավոր

$$pH = 12.1 \text{՝ } [A^{2-}] = C_0 \text{ և } \Delta A = 2.3, \text{ հետևաբար } \Delta \varepsilon_{\square} = \frac{2.3}{2.003 \times 10^{-3}} = 1148.3$$

2 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

13. **Հաշվե՛ք** pK_{a3} -ի արժեքը՝ օգտագործելով գրաֆիկը և 11-րդ հարցում տրված հավասարումը:

$$pK_{a3} = pH - \lg \frac{\Delta A - \Delta \varepsilon_{\square} C_0}{\Delta \varepsilon_{\square} C_0 - \Delta A} = 10 - \lg \frac{2 - 1.2}{2.3 - 2} = 9.57$$

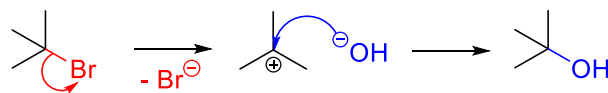
2 միավոր

Խնդիր 11-12-6: β -էլիմինացման ռեակցիաներ:

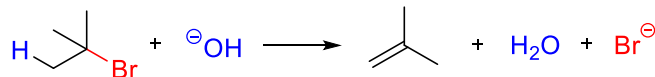
Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ընդհանուր	%
Միավոր	4	4	1	1	3	4	4	1	1	4	4	31	10
Գնահատական													

Մոլեկուլի երկու հարևան ատոմներից տեղակալիչների պոկման ռեակցիան կոչվում է β -էլիմինացում: Երկու իրար հարևան հագեցած ածխածինների տեղակալիչների β -էլիմինացման արդյունքում առաջանում են $C=C$ կրկնակի կապեր: Հաճախ β -էլիմինացման ռեակցիաները մրցակցում են հագեցած ածխածինների նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների հետ: Օրինակ՝ երրորդային բուտիլ բրոմիդը նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ կարող է ենթարկվել β -էլիմինացման, և՛ տեղակալման (S_N1):

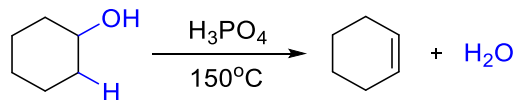
S_N1 տեղակալում



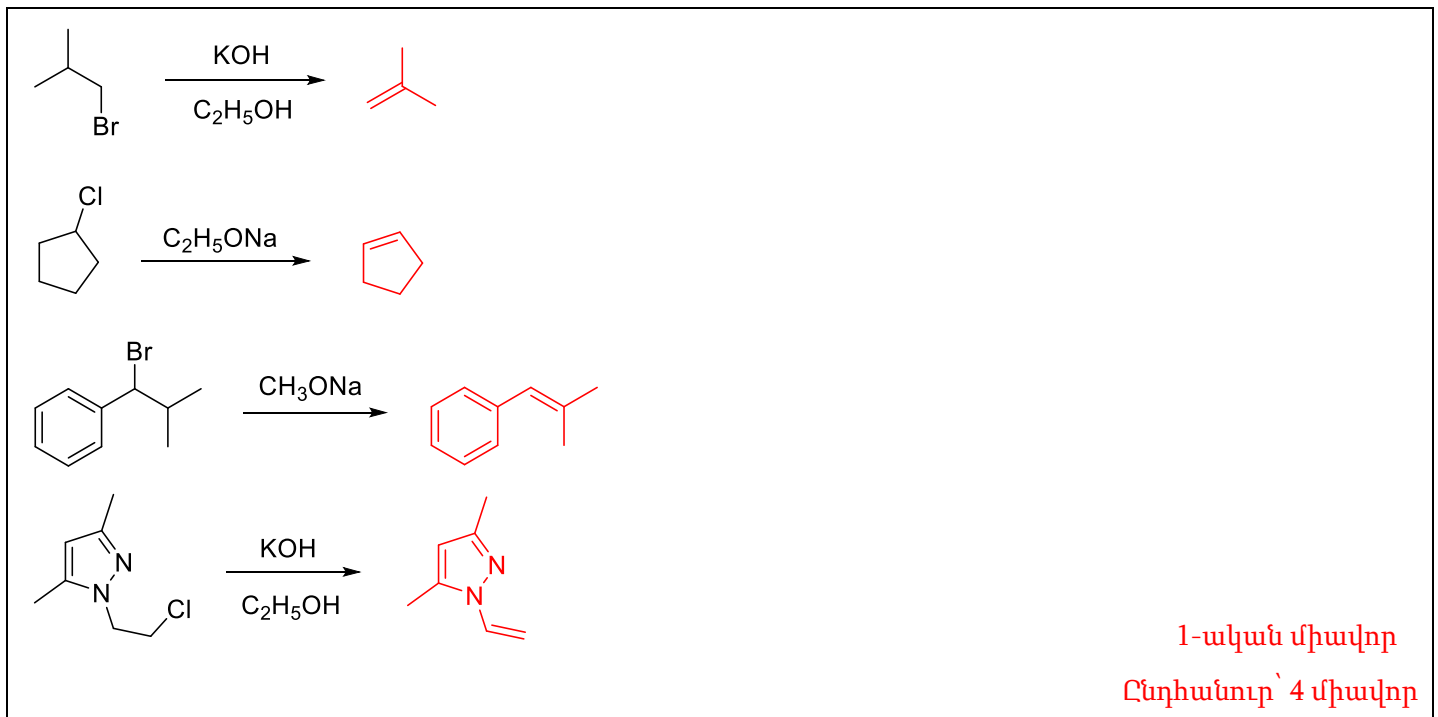
էլիմինացում



Ստորև ներկայացված էլիմինացման ռեակցիայի օրինակում ցիկլոհեքսանոլից առաջանում է ցիկլոհեքսեն՝ ջրի էլիմինացման արդյունքում:



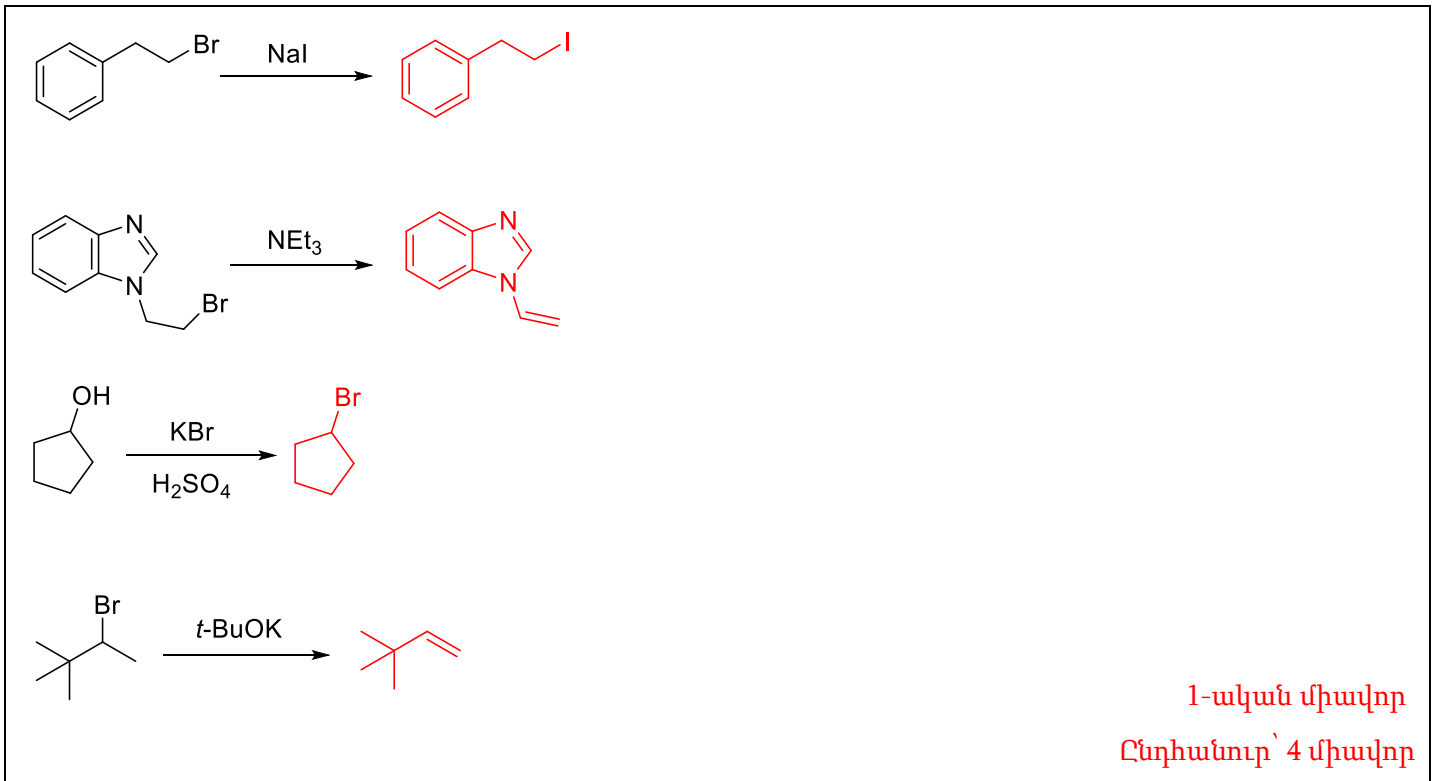
1. Պատկերե՛ք ստորև ներկայացված β -էլիմինացման ռեակցիաների վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:



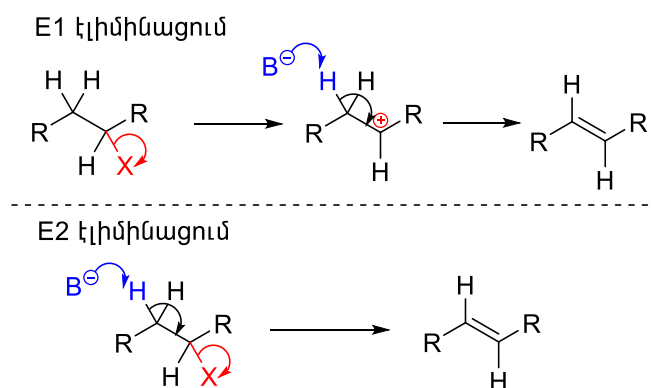
Տեղակալման ռեակցիայի դեպքում նուկլեոֆիլը փոխազդում է ածխածնի էլեկտրոֆիլ ատոմի հետ, իսկ էլիմինացման ռեակցիաների դեպքում այն հանդես է գալիս որպես հիմք՝ մոլեկուլից անջատելով ջրածնի իոն (H^+): Ռեակցիայի ընթացքի վրա ազդում են մի շարք գործոններ: Եթե նուկլեոֆիլի միացումը

ածխածնին դժվարացած է տարածականորեն (ելնելով նուկլեոֆիլի տարածական էֆեկտներից), ապա ռեակցիան առավելապես ընթանում է էլիմինացման ճանապարհով:

2. **Պատկերե՛ք** ներկայացված ռեակցիաների վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:



Ըստ ռեակցիայի արագության կարգի, գոյություն ունեն երկու տեսակի էլիմինացման մեխանիզմներ՝ E1 և E2: E1 մեխանիզմի դեպքում սկզբում անջատվում է հեռացող խումբը (X), ապա առաջացած կարբկատիոնից հիմքի ազդեցությամբ պոկվում է հարևան ածխածնին միացած ջրածինը: Այս մեխանիզմում ռեակցիայի արագությունը որոշող փուլը կարբկատիոնի առաջացումն է, ուստի ռեակցիան կախված է միայն ելանյութի կոնցենտրացիայից (առաջին կարգ): E2 միափուլ մեխանիզմի դեպքում, ջրածնի և հեռացող խմբի անջատումը տեղի է ունենում միաժամանակ, ուստի ռեակցիան կախված է ն՝ ելանյութի, և՛ հիմքի կոնցենտրացիաներից (երկրորդ կարգ):



E1 մեխանիզմով էլիմինացումն ընթանում է այն միացությունների դեպքում, որոնցում հնարավոր առաջացող կարբկատիոնը կայուն է: Ալկիլ կատիոններում դրական լիցքը կայունանում է կատիոնային ածխածնի և հարևան կապերի միջև առաջացած զուգորդման հաշվին:

3. **Լ2Է՛ք** կարբկատիոնային ածխածնի հիբրիդացումը՝ E1 մեխանիզմով առաջացած ինտերմեդիատում:

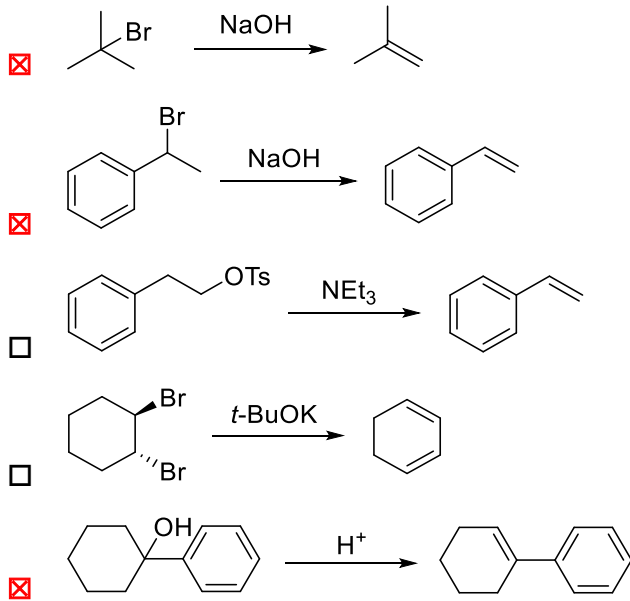
☐ sp^3
☒ sp^2 (1 միավոր)

☐ sp

4. **Նշե՛ք** առկա զուգորդման տեսակը՝ E1 մեխանիզմով առաջացած երրորդային բուտիլ կարբկատիոնային ինտերմեդիատում:

☐ π, π - ☐ π, p - ☒ σ, p - (1 միավոր) ☐ σ, π -

5. **Նշե՛ք** թե հետևյալ ռեակցիաներից որոնք են ընթանում E1 մեխանիզմով:

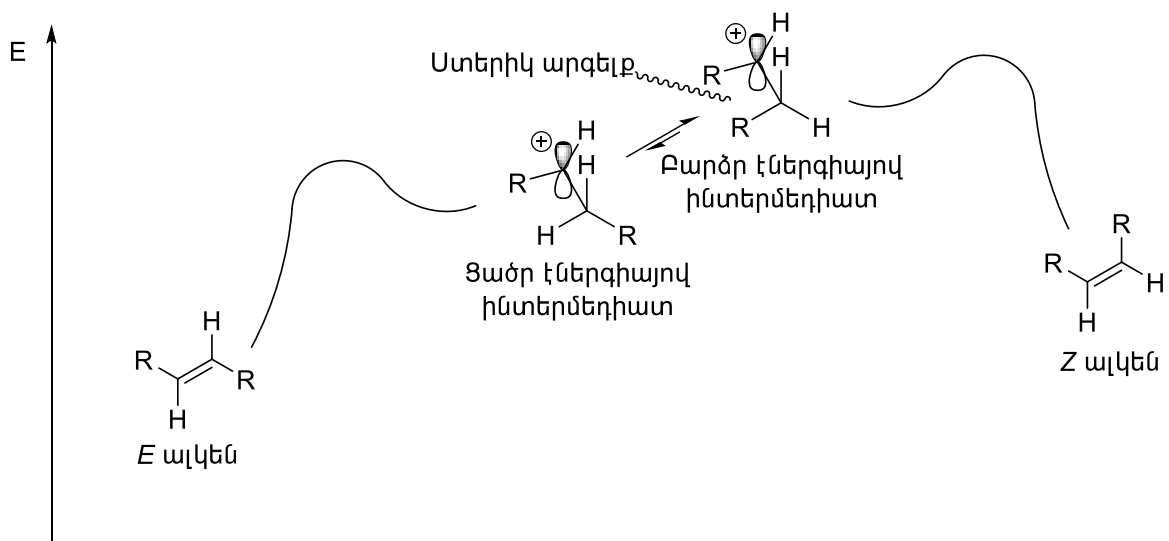
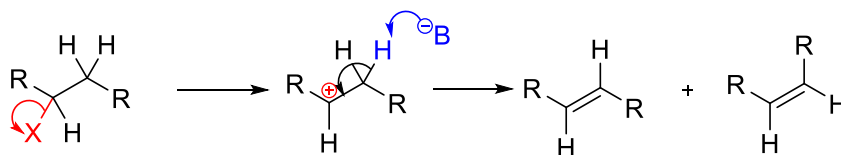


1-ական միավոր

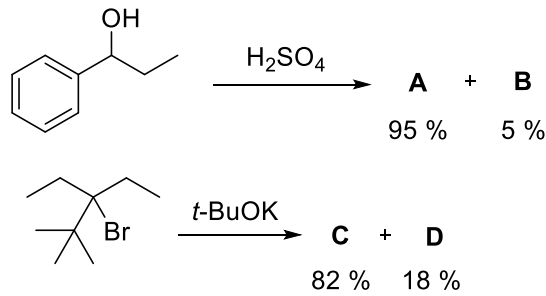
Ամեն սխալ պատասխանի դեպքում՝ -1 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

E1 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաները ստերեոսեlettիվ են. հնարավոր երկու ստերեոիզոմերներից առավելապես առաջանում են *տրանս*-իզոմերները (*E* իզոմեր): Պատճառը կարբկատիոնային ինտերմեդիատում տարածական (ստերիկ) արգելքն է երկու տարածականորեն մեծ տեղակալիչների միջև:



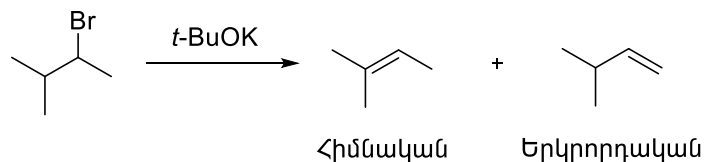
Ստորև ներկայացված է E1 էլիմինացման ռեակցիաների երկու օրինակ:



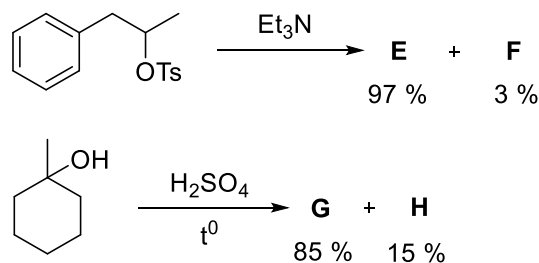
6. Պատկերե՛ք A-D միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

A	B
1 միավոր	1 միավոր
C	D
1 միավոր	1 միավոր

Ելնելով ռեակցիայի թերմոդինամիկական ֆակտորից՝ էլիմինացման ռեակցիաները ռեգիոսելեկտիվ են: Ջրածնի անջատումն ընթանում է առավելապես քիչ հիդրված ածխածնի ատոմներից: Նմանօրինակ ռեգիոսելեկտիվության պատճառը վերջանյութում կայունացնող զուգորդումն է, որն առաջանում է կրկնակի կապի և հարակից տեղակալիչների միջև:

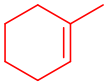
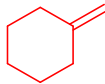


Ստորև ներկայացված է ռեգիոսելեկտիվ ռեակցիաների երկու օրինակ:



7. Պատկերե՛ք E-H միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը: Ընդունե՛ք, որ ստերեոսելեկտիվության տեսանկյունից առաջանում են միայն *տրանս*- իզոմերները:

E	F
1 միավոր	1 միավոր

G  1 միավոր	H  1 միավոր
--	--

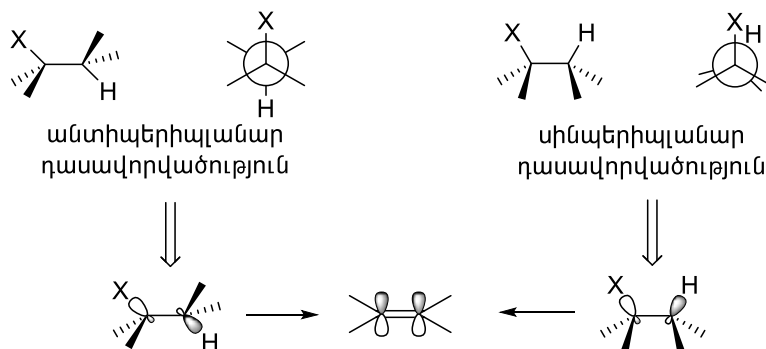
8. ԼՁԷ՛Ք, թե ներկայացված միացություններից, որի՞ առաջացման պատճառն է առաջացած կրկնակի կապի և տեղակալիչի π, π -գուգորդումը:

☒ E	☐ F	☐ G	☐ H	1 միավոր
--	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------

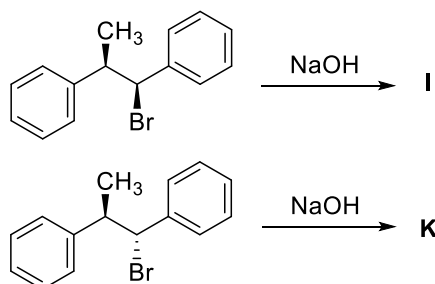
9. ԼՁԷ՛Ք, թե ներկայացված միացություններից, որի՞ առաջացման պատճառն է առաջացած կրկնակի կապի և տեղակալիչի σ, π -գուգորդումը:

☐ E	☐ F	☒ G	☐ H	1 միավոր
-----------------------------------	-----------------------------------	--	-----------------------------------	----------

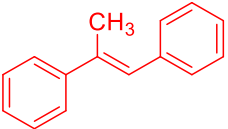
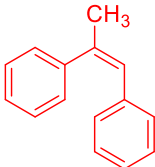
E2 մեխանիզմով ընթացող էլիմինացման ռեակցիաների անցումային վիճակներում ջրածինը և հեռացող խումբը պետք է գտնվեն միևնույն հարթությունում և պետք է ունենան անտիպերիպլանար դասավորվածություն: Ստորև ներկայացված ուրվագրում նշված է դասավորվածությունը և համապատասխան անցումային վիճակն իր օրբիտալներով:



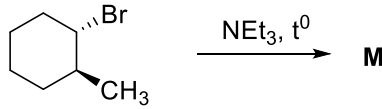
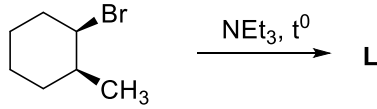
Ելնելով դրանից, քննարկենք մի շարք էլիմինացման ռեակցիաների ստերեոսպեցիֆիկությունը: Ստորև ներկայացված միևնույն միացության երկու տարբեր դիաստերեոիզոմերներ էլիմինացվում են՝ առաջացնելով երկու տարբեր երկրաչափական իզոմերներ (*E*, *Z*):



10. Պատկերե՛ք I և K իզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը:

I  2 միավոր	K  2 միավոր
--	--

Անտիպերիպլանար դասավորվածությունը կարող է խոչընդոտվել ցիկլի միացություններում՝ ցիկլային լարվածության պատճառով: Այդ իսկ պատճառով ստորև ներկայացված երկու տարբեր ստերեոիզոմերներ էլիմինացվելիս առաջացնում են սկզբունքորեն երկու տարբեր դիրքային իզոմերներ:

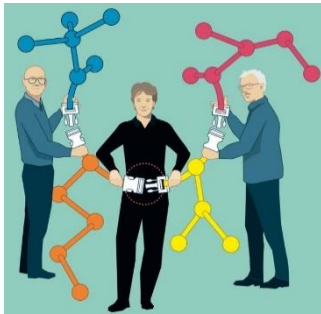


11. Պատկերե՛ք **L** և **M** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը՝ հաշվի առնելով ստերեոքիմիան:

L 2 միավոր	M 2 միավոր
---------------------------------	---------------------------------

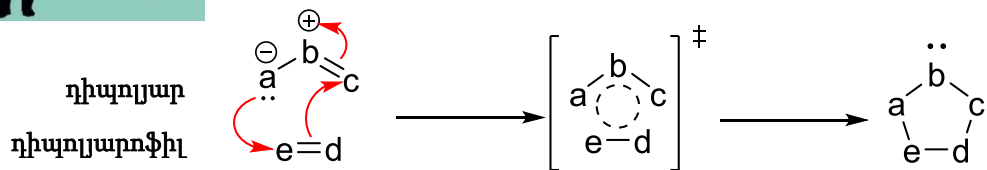
Խնդիր 11-12-7: «Ամեն ինչ պարզ է»:

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ընդհանուր	%
միավոր	2	2	2	2	1	2	2	5	2	3	23	8
գնահատական												



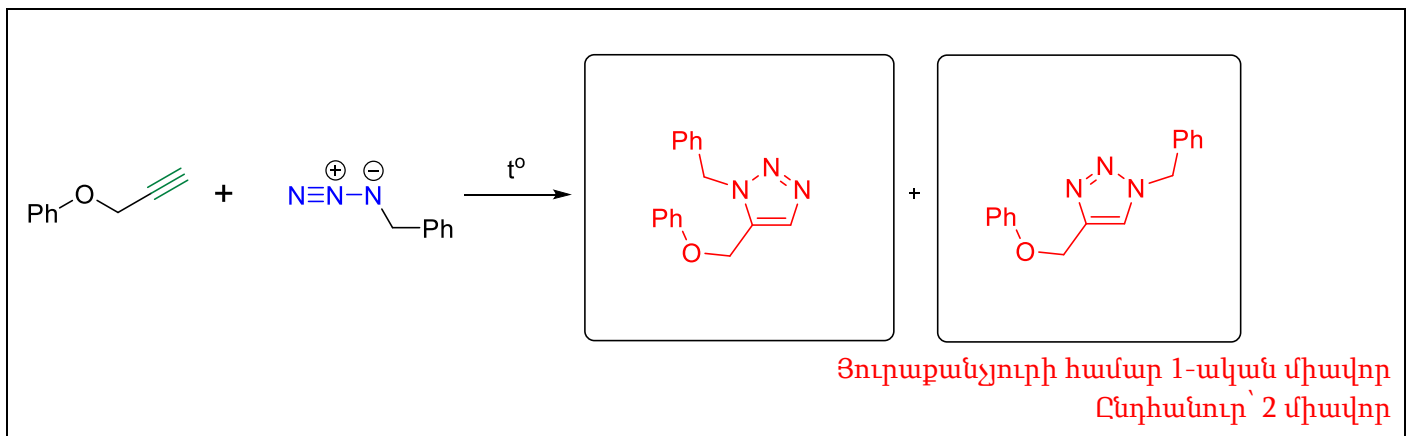
2022թ.-ին «Քլիք քիմիայի և Բիոօրթոգոնալ քիմիայի զարգացման համար» Մ. Բերտոլին, Մ. Մելդալը և Բ. Շարփլեսը արժանացան Նոբելյան մրցանակի:

Քլիք քիմիայի ամենատարածված ռեակցիայի տեսակն է ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացումը: Դեռևս 1963 թվականին ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացումը իր աշխատությունում նկարագրել է Մյունխենի համալսարանի պրոֆեսոր Ռ. Հուիսգենը: Ստորև բերված է 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի գծապատկերը:

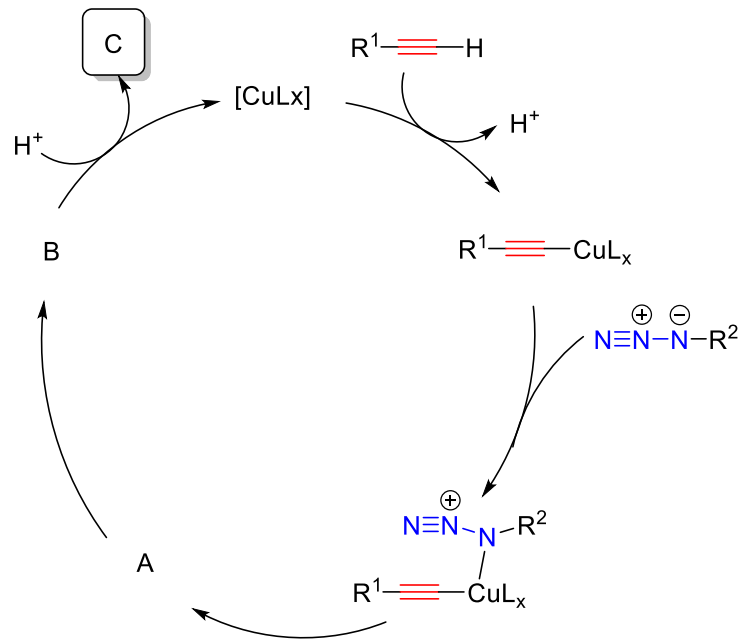


Հուիսգենը ռեակցիան իրականացնում էր 100°C ջերմաստիճանում մոտ 18 ժամ, որի արդյունքում ստացվում էր երկու ռեգիոիզոմերների (տեղակալիչի դիրքի փոփոխությամբ պայմանավորված իզոմերիա, օրինակ, 1,2-դիմեթիլբենզոլը և 1,3-դիմեթիլբենզոլը) խառնուրդ:

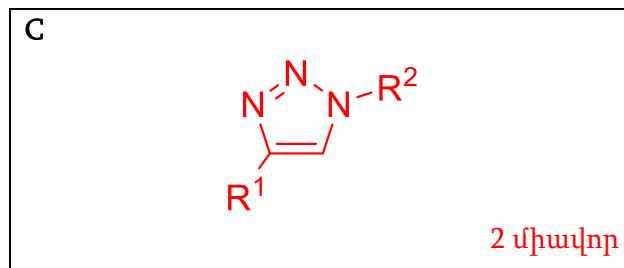
1. Պատկերե՛ք ստորև ներկայացված ռեակցիայի արդյունքում առաջացող երկու ռեգիոիզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը:



2002թ.-ին Մելդալի և աշխատակիցների կողմից հրապարակված աշխատությունում ցույց էր տրվել, որ օրգանական ազիդին հավասարամուլային քանակով պղնձի (I) յոդիդի ներկայությամբ ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ենթարկելու արդյունքում ստացվում է մեկ ռեգիոիզոմեր: Նույն թվականին Բ. Շարփլեսի և գործընկերների կողմից հրապարակված աշխատությունում ցույց էր տրվել, որ $\text{Cu}^{(I)}$ անհրաժեշտ է կատալիտիկ քանակությամբ: Ստորև բերված է $\text{Cu}^{(I)}$ -ով ընթացող ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի (CuAAC) մեխանիզմը (L - լիգանդ):

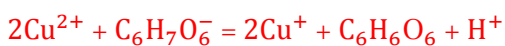


2. Պատկերե՛ք C արգասիքի կառուցվածքային բանաձևը



Շատ հաճախ որպես $\text{Cu}^{(0)}$ -ի աղբյուր օգտագործում են պղնձի (II) սուլֆատը և վերականգնիչ, օրինակ, նատրիումի ասկորբատը՝ $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$:

3. Գրե՛ք ջրային միջավայրում պղնձի (II) սուլֆատի և նատրիումի ասկորբատի միջև ընթացող ռեակցիայի կրճատ իոնական հավասարումը



Հավասարեցված՝ 2 միավոր

Չհավասարեցված՝ 1 միավոր

4. Ելնելով ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի մեխանիզմից, նշե՛ք տրված միացություններից **որը/որոնք** կարող են նպաստել այս ռեակցիայի ընթացքին, եթե որպես կատալիզատոր օգտագործվում է պղնձի (I) յոդիդը.

☒ Et_3N

☐ Et_2O

☐ Ph_3N

☐ NaCl

☒ $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$

☐ Na_2SO_4

Յուրաքանչյուր ճիշտ պատասխանի դեպքում՝ 1 միավոր,
Յուրաքանչյուր սխալ պատասխանի դեպքում՝ -1 միավոր
Հարցը չի կարող գնահատվել բացասական միավորով
Ընդհանուր՝ 2 միավոր

Թթվածինը խոչընդոտում է այս ռեակցիայի ընթացքին:

5. **Նշե՛ք** թե տրվածներից որն է այդ խոչընդոտի պատճառը.

- ☐ Ալկինի օքսիդացումը մինչև կետոն
- ☐ Ազիդի օքսիդացումը
- ☒ $\text{Cu}^{(I)}$ -ի օքսիդացումը
- ☐ H^+ -իոնի կոնցենտրացիայի նվազումը

1 միավոր

Ի տարբերություն CuAAC -ի, լարվածությամբ հարուցվող ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիան (SPAAC) ընթանում է առանց կատալիզատորի՝ սենյակային ջերմաստիճանում, և չի ցուցաբերում ռեգիոսելեկտիվություն:

6. **Զրե՛ք** ֆենիլազիդի և ցիկլոօկտինի միջև ընթացող ռեակցիայի սխեման՝ միացությունների կառուցվածքային բանաձևերով:



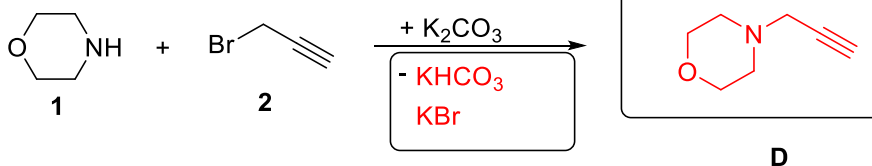
2 միավոր

1 միավոր, եթե պատկերված է միայն արգասիքը

ԵՊՀ-ի գիտնականները CuAAC ռեակցիան օգտագործել են մի շարք հետաքրքիր կառուցվածքով միացություններ ստանալու համար:

Այդ նպատակով նրանք սինթեզել են մի շարք N-պրոպարգիլ ամիններ:

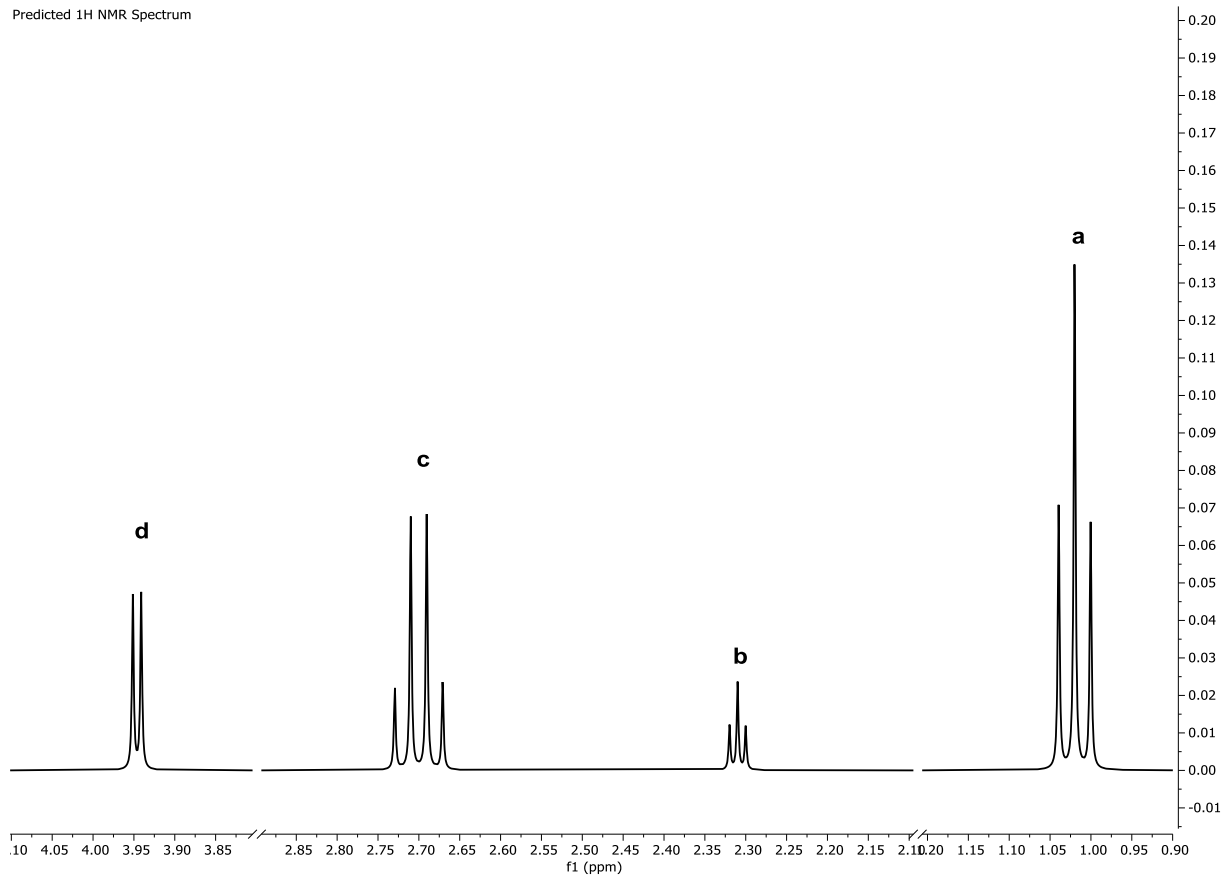
7. **Ավարտե՛ք** մորֆոլինի (1) և պրոպարգիլ բրոմիդի (2) միջև ընթացող և N-պրոպարգիլ ամինային միացության (D) առաջացմամբ ռեակցիայի հավասարումը:



1 միավոր օրգանական արգասիքի համար

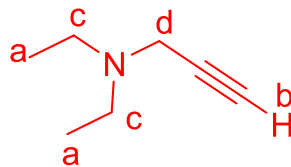
1 միավոր անօրգանական արգասիքների համար

Ստորև բերված է սինթեզված մեկ այլ պրոպարգիլ ամինի՝ E-ի ՄՄՌ ^1H սպեկտրը.

Predicted ^1H NMR Spectrum

a, b, c և **d** ազդանշանների ինտեգրալ մակերեսները իրար հարաբերում են ինչպես 6 : 1 : 4 : 2:

8. ՄՄՌ ^1H սպեկտրից ելնելով՝ **գծե՛ք E** պրոպարգիլ ամինի կառուցվածքային բանաձևը և այդ բանաձևի վրա **վերագրե՛ք a**-ով, **b**-ով, **c**-ով և **d**-ով նշված համապատասխան ազդանշանները:

E

2 միավոր բանաձևի համար

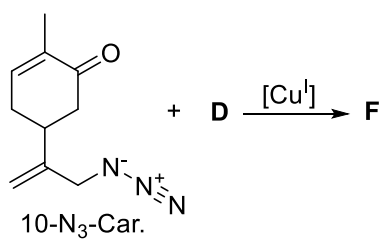
3 միավոր 4 ճիշտ վերագրման համար

2 միավոր 2 ճիշտ վերագրման համար

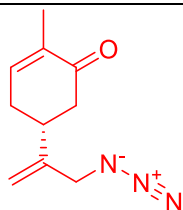
1 միավոր 1 ճիշտ վերագրման համար

Ընդհանուր՝ 5 միավոր

Նրանք փոխազդեցության մեջ են դրել (*R*)-10-ազիդո-կարվոնը (10- N_3 -Car.) և **D** միացությունը՝ $\text{Cu}^{(\text{I})}$ կատալիզատորի ներկայությամբ և ստացել են **F** միացությունը:

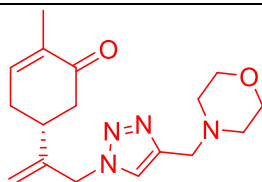


9. Պատկերե՛ք 10-N₃-Car.-ի (*R*)- իզոմերի կառուցվածքային բանաձևը՝ նշելով ստերեոքիմիան :



2 միավոր

10. Պատկերե՛ք F միացության կառուցվածքային բանաձևը՝ անտեսելով ստերեոքիմիան:



3 միավոր

2 միավոր՝ սխալ ստերեոքիմիայի դեպքում