

ՀՔՕ 2021

Տեսական փուլ

Լուծումներ



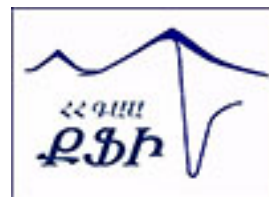
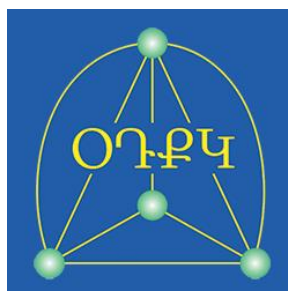
11-12-րդ դասարաններ



ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,
ՄՇԱԿՈՒՑԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ



LIQVOR
pharmamaceuticals[®]
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

$$\Delta_r H = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f H - \sum_{\text{եկ}} \Delta_f H$$

Ռեակցիայի էնտրոպիա

$$\Delta_r S = \sum_{\text{վերջ}} S - \sum_{\text{եկ}} S$$

Ռեակցիայի Գիբսի էներգիա

$$\Delta_r G = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f G - \sum_{\text{եկ}} \Delta_f G$$

Իզոբարային ջերմունակություն

$$\Delta C_p = \sum_{\text{վերջ}} C_p - \sum_{\text{եկ}} C_p$$

Կիրխոֆի հավասարում

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

Գիբսի էներգիա

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$$

Հավասարակշռության հաստատունի կապը Գիբսի 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

$$PV = nRT$$

Ունիվերսալ գազային հաստատուն

$$R = 8.314 \text{ Ջ/(մոլ} \times \text{Կ)}$$

Մթնոլորտային ճնշում

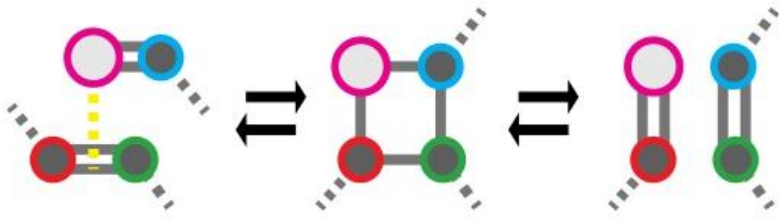
$$P_0 = 1 \text{ մթն} = 101.325 \text{ կՊա}$$

Ցելսիուս-Կելվին

$$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ Կ}$$

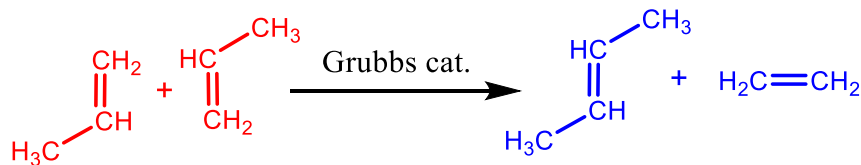
Խնդիր 11-12-1. Գրաբբի կատալիզատոր

Հարց	1	2	3	4	5	Ընդհանուր	%
Միավոր	1	10	1	10	2	24	8
Գնահատական							

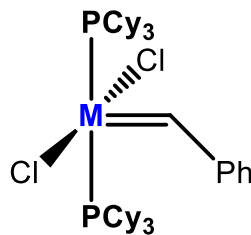


Օրգանական սինթեզի կարևոր ռեակցիաներից է օլեֆինների ($C=C$ կրկնակի կապ պարունակող ածխաջրածինների) մետաթեզիսի ռեակցիան: Այս ռեակցիայի հայտնագործման համար 2005թ.-ին Իվ.

Շաուվին, Հ. Գրաբբը և Ռ. Շրոքը արժանացել են նոբելյան մրցանակի: Այժմ գոյություն ունեն ռեակցիայի բազմաթիվ կատալիզատորներ: Առավել տարածված են Գրաբբի կատալիզատորները (առաջին սերնդի՝ Grubbs I, երկրորդ սերնդի՝ Grubbs II) Ռեակցիայի ուրվագիրը պրոպենի երկու մոլեկուլների մասնակցությամբ ներկայացված է ստորև.



Գրաբբի I կատալիզատորը **M** d-մետաղի կոմպլեքս միացություն է, որի կառուցվածքային բանաձևն է

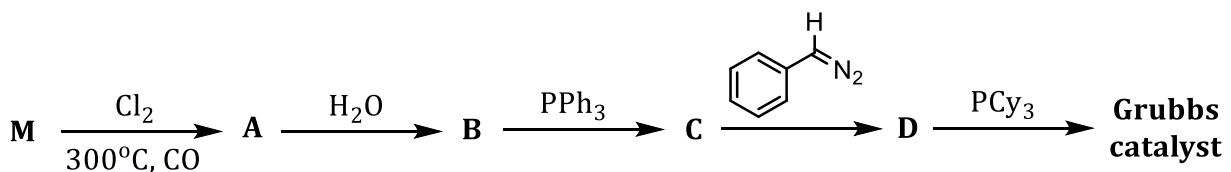


1. Որոշե՛ք **M**-ի կոորդինացիոն թիվը Գրաբբի կատալիզատորի մոլեկուլում:

Մոլեկուլում **M**-ը կապված է լիգանդների հետ 6 կոորդինացիոն կապերով, ուստի **M**-ի կոորդինացիոն թիվը 6 է:

1 միավոր

M մետաղը փոխազդում է քլորի հետ՝ առաջացնելով **A** միացությունը, որը բյուրեղանում է ջրից՝ առաջացնելով **B** տրիֆիլդրատ: **B**-ում **M**-ի զանգվածային բաժինը 38.669 % է: **B**-ն փոխազդում է տրիֆենիլֆոսֆինի հետ՝ առաջացնելով **C** միացությունը: **B**-ից **C** անցումն ուղեկցվում է **M**-ի վերականգնմամբ: **C**-ում **M**-ի զանգվածային բաժինը 10.553 % է: **C**-ն ֆենիլդիազոմեթանի հետ փոխազդելիս առաջացնում է **D** միացությունը, որն էլ փոխազդում է տրիցիկլոհեքսիլֆոսֆինի(PCy_3) հետ՝ առաջացնելով Գրաբբի կատալիզատորը:



2. Գտե՛ք **A-D** միացությունները և **M** մետաղը: Գրե՛ք **M** մետաղի և **A, B, C** միացությունների քիմիական բանաձևերը: Պատկերե՛ք **D** միացության կառուցվածքային բանաձևը: Պատասխանը հիմնավորե՛ք հաշվարկով:

Հաշվարկ.

A-ն M-ի քլորիդն է, հետևաբար B-ն M-ի քլորիդի տրիհիդրատն է: B-ի ընդհանուր բանաձևը կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ՝ $MCl_n \cdot 3H_2O$, որտեղ n-ը քլորի ատոմների թիվն է, և կախված է M-ի ՕԱ-ից: Ուստի ելնելով տրված զանգվածային բաժնի արժեքից կարող ենք եզրակացնել հետևյալը.

$$\omega(M) = \frac{A_r(M)}{A_r(M) + n \times A_r(Cl) + 3 \times M_r(H_2O)}$$

$$0.38669 = \frac{A_r(M)}{A_r(M) + 35.45n + 54}$$

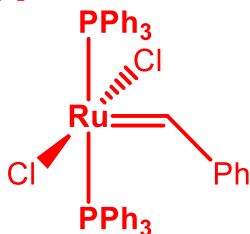
$$0.61331 \times A_r(M) = 13.708n + 20.881$$

n-ը կարող է ընդունել 1-8 արժեքներ: Տեղադրելով հնարավոր արժեքները, և լուծելով ստացված հավասարումները, միակ ճշմարիտ լուծումը ստանում ենք $n = 3$ արժեքի դեպքում՝ $A_r(M) = 101.1$, որն էլ համապատասխանում է ռութենիումին (Ru):

Հաշվարկի համար՝ 3 միավոր

A (1 միավոր) RuCl ₃	B (1 միավոր) RuCl ₃ · 3H ₂ O	C (2 միավոր) RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	M (1 միավոր) Ru
--	--	---	---------------------------

D (2 միավոր)

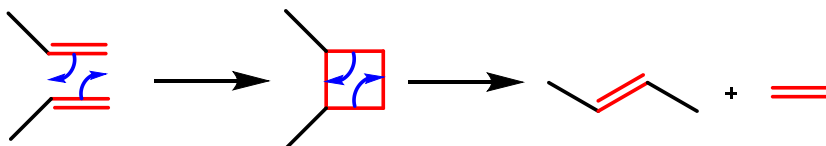


3. Եզե՛ք, թե ինչպիսի ռեակցիա է **D** → **Grubbs catalyst** փոխակերպումը:

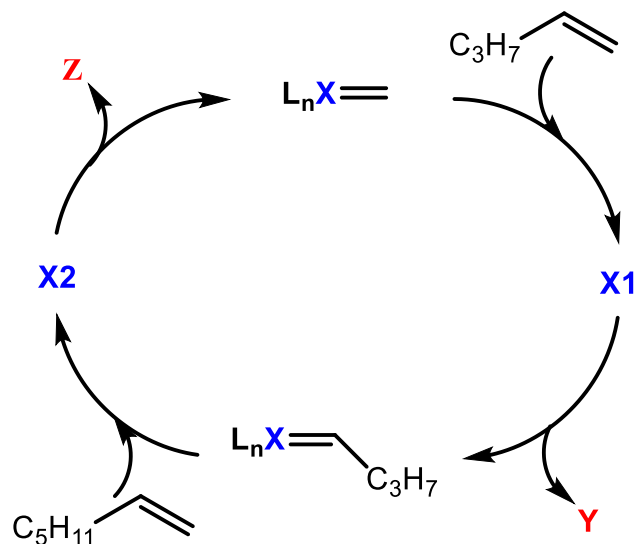
- ☐ Դիսպրոպորցիոնացիա
☐ Օքսիդավերականգնման
☒ Տեղակալման
☐ Իոնափոխանակային

1 միավոր

Մետաթեզիսի ռեակցիայի մեխանիզմը վերը նկարագրված պրոպենի ռեակցիայի օրինակով ներկայացված է ստորև.

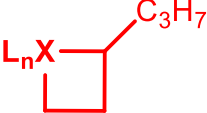
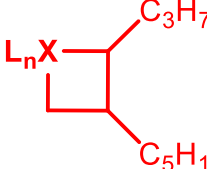


Ռեակցիայի մեխանիզմը կատալիզատորի ակտիվ ձևի ներկայությամբ իր մեջ ներառում է բազմաթիվ փուլեր: Դրանց սխեմատիկ կերպով ներկայացված են ստորև.

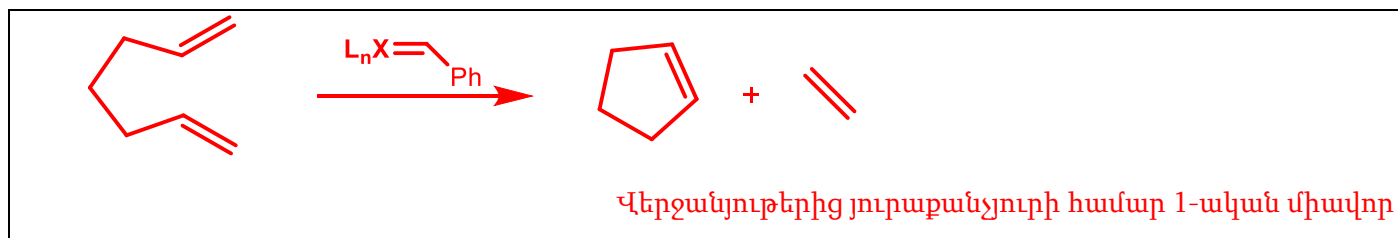


որտեղ $L_n = Cl_2(PCy_3)_3$

4. **Պատկերե՛ք** սխեմայում ներկայացված **Y** և **Z** վերջանյութերը, ինչպես նաև **X1** և **X2** ինտերմեդիատները: Հաշվի առե՛ք, որ ռեակցիայի վերջանյութերից մեկն ունի հնարավոր ամենափոքր մոլային զանգվածը:

Y (2 միավոր) 	Z (2 միավոր)  Ընդունելի է նաև ցիս- իզոմերը
X1 (3 միավոր) 	X2 (3 միավոր) 
Եթե Y և Z միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը ներկայացված են հակառակ սկզբունքով, ապա տրվում է 1-ական միավոր:	

5. **Պատկերե՛ք** ստորև ներկայացված ռեակցիայի վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:



Խնդիր 11-12-2. Գլիցինը և գլիցիլգլիցինը

Հարց	1ա	1բ	1գ	1դ	2ա	2բ	Ընդհանուր	%
Միավոր	2	3	1	1	2	4	13	8
Գնահատական								

Գլիցինն ալիֆատիկ շարքի պարզագույն ամինոթթու է, որը հունարենից թարգմանաբար նշանակում է քաղցր: Այն բժշկության մեջ օգտագործվում է որպես նոոտրոպ դեղամիջոց: Գլիցինը մտնում է բազմաթիվ սպիտակուցների և կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների կազմի մեջ: *Խնդրում կիրառեք ստորև ներկայացված թերմոդինամիկական տվյալները.*

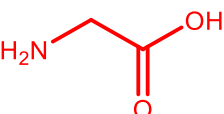
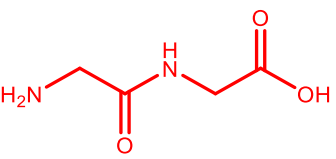
	$\Delta_f H^\circ$, կՋ/մոլ	S° , Ջ/(մոլ×Կ)	$C_{p,m}$, Ջ/(մոլ×Կ)
Գլիցին(ա)	-537.2	103.5	95.0
Գլիցիլգլիցին(ա)	-746.0	190.0	163.6
Միզանյութ(ա)	-333.2	174.0	93.1
$H_2O_{(h)}$	-285.8	69.9	75.3
$CO_{2(g)}$	-393.5	213.6	37.1
$O_{2(g)}$	0	205.0	29.4
$N_{2(g)}$	0	191.6	29.1

Մաս 1

Գլիցինից (Gly) գլիցիլգլիցինի (Gly-Gly) ստացման գումարային ռեակցիան կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝



ա) **Գրե՛ք** գլիցինի և գլիցիլգլիցինի քիմիական բանաձևերը: Պատկերե՛ք դրանց կառուցվածքային բանաձևերը:

Gly $C_2H_5NO_2$ 0.5 միավոր  0.5 միավոր	Gly-Gly $C_4H_8N_2O_3$ 0.5 միավոր  0.5 միավոր
---	--

բ) **Հաշվե՛ք** տրված ռեակցիայի ստանդարտ էնթալպիայի (կՋ/մոլ), էնտրոպիայի (Ջ/(մոլ×Կ)) և Գիբսի էներգիայի (կՋ/մոլ) փոփոխությունները:

$\Delta_r H^\circ(298K) = \Delta_f H^\circ(\text{գլիցիլգլիցին}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{գլիցին}) = -746.0 - 285.8 + 2 \times 537.2 = 42.6 \text{ կՋ/մոլ}$	1 միավոր
$\Delta_r S^\circ(298K) = S^\circ(\text{գլիցիլգլիցին}) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2S^\circ(\text{գլիցին}) = 190 + 69.9 - 2 \times 103.5 = 52.9 \text{ Ջ/(մոլ}\times\text{Կ)}$	1 միավոր
$\Delta_r G^\circ(298K) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 42600 - 298 \times 52.9 = 26835.8 \text{ Ջ/մոլ կամ } 26.836 \text{ կՋ/մոլ}$	1 միավոր
Ընդհանուր՝ 3 միավոր	

զ) **Հաշվե՛ք** տրված ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի արժեքը՝ 298 Կ ջերմաստիճանում:

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

$$K = \exp\left(-\Delta_r G^\circ / RT\right) = \exp\left(-\frac{26835.8}{8.314 \times 298}\right) = \exp(-10.83) = 1.98 \times 10^{-5}$$

1 միավոր

Ընդունելի են $1.98 \div 2.01 \times 10^{-5}$ միջակայքի ցանկացած արժեք

դ) Արդյո՞ք ինքնաբերաբար կընթանա երկպեպտիդի առաջացման ռեակցիան նշված պայմաններում:
Տա՛լ բացատրություն:

Ոչ, քանի որ $\Delta_r G^\circ > 0$

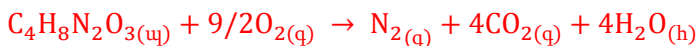
1 միավոր

Մաս 2

Գլիցիլգլիցինի լրիվ և ոչ լրիվ այրման ռեակցիաները տարբերվում են նրանով, որ ոչ լրիվ այրման արգասիքներից է պինդ միզանյութը, իսկ լրիվ այրման դեպքում՝ ազոտը:

ա) **Գրե՛ք** գլիցիլգլիցինի լրիվ և ոչ լրիվ այրման ռեակցիաների հավասարումները:

լրիվ այրման ռեակցիան՝



ոչ լրիվ այրման ռեակցիան՝



Հավասարեցված՝ 1-ական միավոր

Չհավասարեցված՝ 0.5 միավոր

բ) **Հաշվե՛ք** տրված ռեակցիաների ստանդարտ էնթալպիայի փոփոխությունները 298 Կ և 310 Կ ջերմաստիճաններում՝ օգտվելով խնդրի սկզբում ներկայացված թերմոդինամիկական տվյալներից: Ընդունե՛ք, որ նշված ջերմաստիճանային միջակայքում ջերմունակությունները հաստատուն են:

298 Կ ջերմաստիճանում

լրիվ այրման ռեակցիան՝

$$\Delta_r H^\circ(298K) = 4\Delta_f H^\circ(CO_{2(q)}) + 4\Delta_f H^\circ(H_2O_{(h)}) - \Delta_f H^\circ(C_4H_8N_2O_{3(uy)}) = -4 \times 393.5 - 4 \times 285.8 + 746.0 = -1971.2 \text{ կՋ/մոլ}$$

0.5 միավոր

Ոչ լրիվ այրման ռեակցիան՝

$$\Delta_r H^\circ(298K) = \Delta_f H^\circ(CH_4N_2O_{(uy)}) + 3\Delta_f H^\circ(CO_{2(q)}) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O_{(h)}) - \Delta_f H^\circ(C_4H_8N_2O_{3(uy)}) = -333.2 - 3 \times 393.5 - 2 \times 285.8 + 746.0 = -1339.3 \text{ կՋ/մոլ}$$

0.5 միավոր

310 Կ ջերմաստիճանում պետք է օգտվել Կիրխոֆի հավասարումից՝

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

լրիվ այրման ռեակցիայի ընթացքում ջերմունակության փոփոխությունը

$$\Delta C_p = C_p(N_{2(q)}) + 4C_p(CO_{2(q)}) + 4C_p(H_2O_{(h)}) - C_p(C_4H_8N_2O_{3(uy)}) - 4.5C_p(O_{2(q)}) = 29.1 + 4 \times 37.1 + 4 \times 75.3 - 163.6 - 4.5 \times 29.4 = 182.8 \text{ Ջ/(մոլ} \times \text{Կ)}$$

0.5 միավոր

$$\Delta_r H^\circ(310K) = \Delta_r H^\circ(298K) + \Delta C_p(T_2 - T_1) = -1971.2 \times 10^3 + 182.8 \times (310 - 298) = -1969.0 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

Ոչ լրիվ այրման ռեակցիայի ընթացքում ջերմունակության փոփոխությունը

$$\Delta C_p = C_p(CH_4N_2O_{(u)}) + 3C_p(CO_{2(g)}) + 2C_p(H_2O_{(h)}) - C_p(C_4H_8N_2O_{3(u)}) - 3C_p(O_{2(g)}) = 93.1 + 3 \times 37.1 + 2 \times 75.3 - 163.6 - 3 \times 29.4 = 103.2 \text{ Ջ/(մոլ}\times\text{Կ)}$$

0.5 միավոր

$$\Delta_r H^\circ(310K) = \Delta_r H^\circ(298K) + \Delta C_p(T_2 - T_1) = -1339.3 \times 10^3 + 103.2 \times (310 - 298) = -1338.1 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

Խնդիր 11-12-3. Ռադիկալային ռեակցիայի կինետիկա

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	Ընդհանուր	%
Միավոր	1	4	2	1	6	2	5	21	8
Գնահատական									

Մեթանը լույսի ազդեցության տակ 1600 Կ ջերմաստիճանում փոխարկվում է էթանի: Փակ անոթում ուսումնասիրել են տվյալ ռեակցիայի կինետիկան: Մեթանի սկզբնական կոնցենտրացիան՝ $[CH_4]_0 = 10^{-3}$ մոլ/լ է:

1. **Գրե՛ք** ընթացող ռեակցիայի հավասարումը:



Հավասարեցված՝ 1 միավոր, չհավասարեցված՝ 0.5 միավոր

Աղյուսակում ներկայացված է ժամանակի տարբեր պահերին էթանի կոնցենտրացիայի արժեքները:

t, մվ	0	5	10	20
$[C_2H_6]$, մոլ/լ	0	2.161×10^{-4}	3.387×10^{-4}	4.48×10^{-4}

2. **Որոշե՛ք** էթանի առաջացման ռեակցիայի ընդհանուր կարգը՝ ելնելով աղյուսակում տրված տվյալներից:

Հաշվարկ.

Ռեակցիայի կարգի որոշման համար անհրաժեշտ է հաշվարկել արագության հաստատունի արժեքը՝ տարբեր կարգի ռեակցիաների դեպքում: Եթե ժամանակի բոլոր պահերին տվյալ կարգի դեպքում ստացվում է արագության հաստատունի նույն արժեքը, ապա ռեակցիան տվյալ կարգի է:

Ժամանակի t պահին մեթանի կոնցենտրացիան հավասար է

$$[CH_4]_t = [CH_4]_0 - 2 \times [C_2H_6]_t$$

0-ական կարգի դեպքում արագության հաստատունը կարելի է հաշվարկել հետևյալ բանաձևով.

$$k = \frac{[CH_4]_0 - [CH_4]_t}{t} = \frac{2 \times [C_2H_6]_t}{t}$$

0-ական կարգի ռեակցիայի դեպքում արագության հաստատուն արժեքներն են.

t, մվ	5	10	20
k, մոլ/(լ×վ)	0.0864	0.0678	0.0448

Ուստի կարգը 0-ական չէ:

1-ին կարգի դեպքում արագության հաստատունը կարելի է հաշվարկել հետևյալ բանաձևով.

$$k = \frac{\ln \frac{[CH_4]_0}{[CH_4]_t}}{t}$$

1-ին կարգի ռեակցիայի դեպքում արագության հաստատունի արժեքներն են.

t, մվ	5	10	20
k, վ ⁻¹	113.197	113.14	113.168

Ուստի ռեակցիան 1-ին կարգի է:

Ընդունելի են նաև լուծման այլ եղանակներ, այդ թվում նաև գրաֆիկական եղանակը:

Հաշվարկի կամ այլ ճիշտ լուծման համար՝ 4 միավոր

Ընդհանուր կարգը – 1-ին

3. **Հաշվե՛ք** էթանի առաջացման ռեակցիայի արագության հաստատունի (k) արժեքը: **Գրե՛ք** չափման միավորը:

Հաշվարկ.

Ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքը կարելի է հաշվել նախորդ հարցում ստացած երեք

արժեքների միջինացման:

$$k = \frac{113.197 + 113.14 + 113.168}{3} = 113.168$$

1 միավոր

Գրաֆիկական լուծման դեպքում ընդունելի է $\text{tg}\alpha$ -ի հաշվարկով լուծումը

Ռեակցիայի արագության հաստատունն ունի վրկ⁻¹ չափման միավորը, որը հետևում է առաջին կարգի ինտեգրալ հավասարումից:

1 միավոր

$$k = \underline{113.168} \text{ վ}^{-1}$$

4. **Հաշվե՛ք** մեթանի կիսափոխարկման ժամանակահատվածը (վրկ):

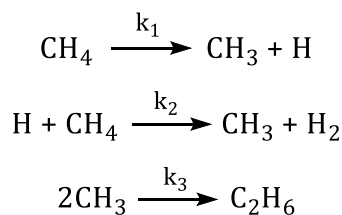
Հաշվարկ.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{113.168} = 6.124 \times 10^{-3}$$

1 միավոր

$$\tau_{1/2} = \underline{6.124 \times 10^{-3}} \text{ վ}$$

Ռեակցիայի համար առաջարկվում է հետևյալ մեխանիզմը, որը ներառում է երեք փուլ: Այն սխեմատիկորեն ներկայացված է ստորև:



որտեղ k_1 - k_3 -ը համապատասխան ռեակցիաների արագության հաստատուններն են:

5. **Դու՛րս բերե՛ք** ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը (արագության օրենքը), հաշվի առնելով, որ ինտերմեդիատները գտնվում են քվադրատացիոնար վիճակում:

Եթանի առաջացման ռեակցիայի արագությունը որոշվում է հետևյալ բանաձևով

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3[\text{CH}_3]^2$$

1 միավոր

Եթե ինտերմեդիատները գտնվում են քվադրատացիոնար վիճակում, ապա դրանց առաջացման և ծախսման արագությունները միմյանց հավասար են:

$$k_1[\text{CH}_4] = k_2[\text{CH}_3][\text{H}] \Rightarrow$$

$$[\text{H}] = \frac{k_1}{k_2}$$

1.5 միավոր

$$k_1[\text{CH}_4] + k_2[\text{H}][\text{CH}_4] = k_3[\text{CH}_3]^2 \Rightarrow$$

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{2k_1}{k_3}[\text{CH}_4]\right)^{1/2}$$

1.5 միավոր

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3 \times \left(\frac{2k_1}{k_3}[\text{CH}_4]\right)$$

1 միավոր

$$\frac{d[[C_2H_6]]}{dt} = 2k_1[CH_4]$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 6 միավոր

6. Որոշե՛ք, թե համապատասխանո՞ւմ է արդյոք մեխանիզմը, 2-րդ հարցին նախորդող աղյուսակային տվյալներին: Պատասխանը հիմնավորե՛ք հաշվի առնելով 2-րդ հարցում Ձեր կողմից տրված պատասխանը:

Հիմնավորում.

Մեխանիզմից դուրս բերված հավասարումն առաջին կարգի է՝ $2k_1$ հաստատունով, ինչը համապատասխանում է 2-րդ հարցում տրված պատասխանին:

2 միավոր

2-րդ կամ 5-րդ հարցերից որևէ մեկի սխալ պատասխանի դեպքում, սակայն ճիշտ բացատրության դեպքում տրվում է 1 միավոր

Չափումները ցույց են տվել, որ $t = 6$ մվ պահին $[H] = 2.33 \times 10^{-8}$ մոլ/լ, իսկ $[CH_3] = 5.87 \times 10^{-5}$ մոլ/լ:

7. Հաշվե՛ք k_1 , k_2 և k_3 արագության հաստատունների թվային արժեքները:

Հաշվարկ.

3-րդ հարցում տրված պատասխանի համաձայն

$$2k_1 = 113.168 \Rightarrow k_1 = 56.584 \quad (1 \text{ միավոր})$$

$$k_2 = [H] \times k_1 = 2.33 \times 10^{-8} \times 56.584 = 1.32 \times 10^{-6} \quad (1 \text{ միավոր})$$

k_3 -ի արժեքը հաշվելու համար անհրաժեշտ է հաշվել $[CH_4]$ -ի արժեքը

$t = 6$ մվ պահին $[CH_4]$ -ը կարելի է հաշվարկել կինետիկ ինտեգրալ հավասարումից՝

$$\ln[CH_4] = \ln[CH_4]_0 - 2k_1 \times t = \ln 10^{-3} - 113.168 \times 6 \times 10^{-3} = -7.587$$

$$[CH_4] = e^{-7.587} = 5.07 \times 10^{-4} \quad (1 \text{ միավոր})$$

$$k_3 = \frac{k_1[CH_4]}{[CH_3]^2} = \frac{56.584 \times 5.07 \times 10^{-4}}{(5.87 \times 10^{-5})^2} = 8.325 \times 10^5$$

(2 միավոր)

$$k_1 = 56.584 \text{ վ}^{-1}$$

$$k_2 = 1.32 \times 10^{-6} \text{ լ}/(\text{մոլ} \times \text{վ})$$

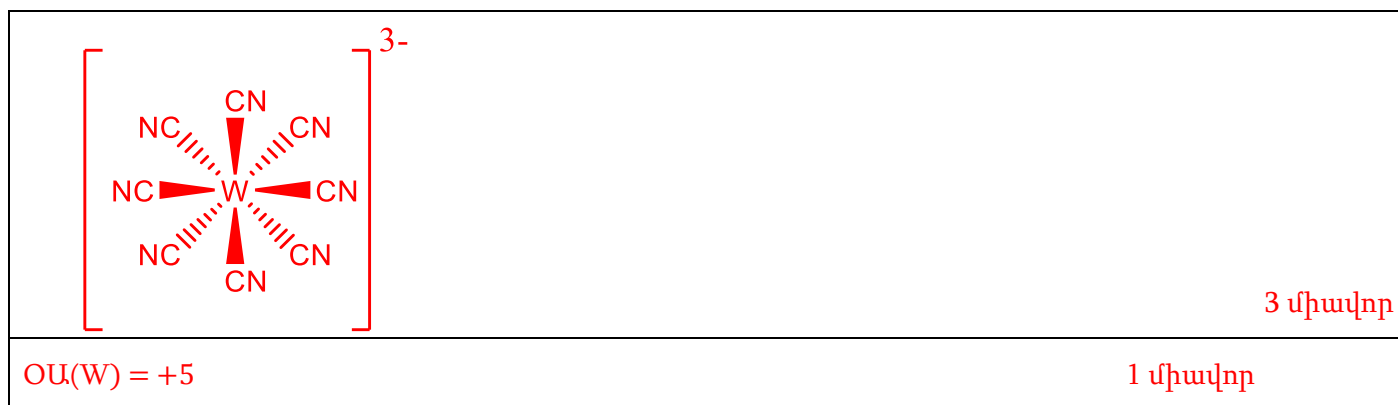
$$k_3 = 8.325 \times 10^5 \text{ լ}/(\text{մոլ} \times \text{վ})$$

Խնդիր 11-12-4. Ցիանոկոմպլեքսներ

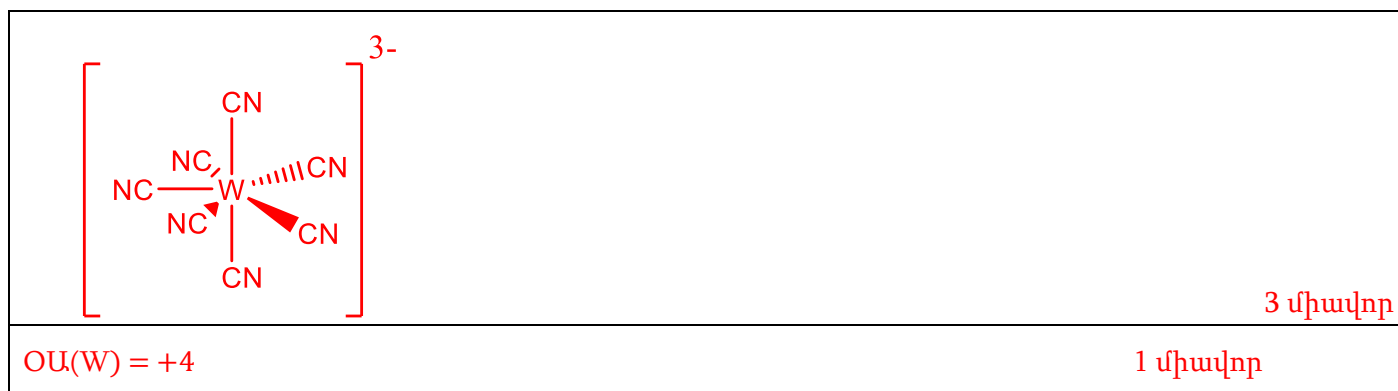
Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ընդհանուր	%
Միավոր	4	4	2	2	1	2	1	1	1	4	7	29	8
Գնահատական													

Մոտ երեք դար առաջ Դիսբախի և Դիպպելի կողմից հայտնաբերվեց Բեռլինյան կապույտը՝ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot (14 - 16)\text{H}_2\text{O}$: Այսպես սկիզբ դրվեց անցողիկ մետաղների ցիանիդների քիմիային: Վերջին քսանամյակում այս միացությունները կրկին սկսեցին հետաքրքրել գիտնականներին: Այս միացությունները կիրառում են որպես օրգանական նյութերի կառուցողական բլոկ, ինչպես նաև՝ որպես մոնոմոլեկուլային մագնիսներ: Յուրահատուկ հետաքրքրություն առաջացրին 4d- և 5d- ցիանոկոմպլեքսները: Այդպիսի միացություններից է $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{W}(\text{CN})_7]$ (Bu-բութիլ) կոմպլեքսը, որը ստանում են $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ կոմպլեքսի վերականգնումից: $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ և $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ կոմպլեքս իոնները ունեն համապատասխանաբար հնգանկյուն երկբուրգ և քառակուսի անտիպրիզմա կառուցվածքներ:

1. **Պատկերե՛ք** $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ կոմպլեքս իոնի կառուցվածքային բանաձևը: **Նշե՛ք**, թե ի՞նչ օքսիդացման աստիճանում է գտնվում վոլֆրամը կոմպլեքս իոնում:



2. **Պատկերե՛ք** $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ կոմպլեքս իոնի կառուցվածքային բանաձևը: **Նշե՛ք**, թե ի՞նչ օքսիդացման աստիճանում է գտնվում վոլֆրամը կոմպլեքս իոնում:

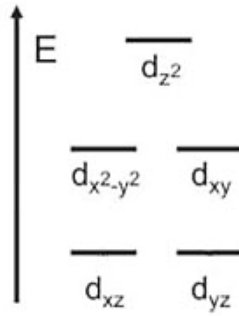


3. **Անվանե՛ք** $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{W}(\text{CN})_7]$ կոմպլեքս միացությունը:

Տետրաբութիլամոնիումի հեպտացիանովոլֆրամատ (IV)

2 միավոր

$[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ կոմպլեքս իոնում վոլֆրամի d-օրբիտալները վերաբաշխվում են ըստ էներգիայի: Ստորև ներկայացված է $[\text{W}(\text{CN})_7]^{3-}$ իոնում վոլֆրամի d-օրբիտալների ճեղքման դիագրամը:

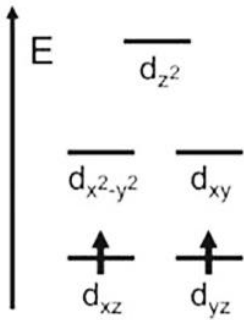


4. **Որոշե՛ք**, թե կոմպլեքս միացության կենտրոնական ատոմը քա՞նի էլեկտրոն պետք է ունենա d-օրբիտալներում, որպեսզի հնարավորություն ունենա առաջացնելու հնգանկյուն երկբուրգ կառուցվածքով ցածրասպինային կամ բարձրասպինային կոմպլեքս միացություններ: **Գրե՛ք** էլեկտրոնների թվի միջակայք:

3-8 էլեկտրոն

2 միավոր

5. **Լրացրե՛ք** $[W(CN)_7]^{3-}$ կոմպլեքս իոնում վոլֆրամի d-օրբիտալների ճեղքման դիագրամը:



1 միավոր

6. **Նշե՛ք** $[W(CN)_7]^{3-}$ կոմպլեքս իոնում վոլֆրամի հիֆերիդացումը:

d^3sp^3

2 միավոր

7. **Նշե՛ք** ճիշտ տարբերակը.

$[W(CN)_7]^{3-}$ կոմպլեքս իոնը

☒ պարամագնետիկ է

☐ դիամագնետիկ է

1 միավոր

$[W(CN)_7]^{3-}$ կոմպլեքս իոնն ունի կանաչ գույն:

8. **Նշե՛ք**, թե որ ալիքի երկարության (նմ) միջակայքում է գտնվում $[W(CN)_7]^{3-}$ կոմպլեքս իոնի կլանման մաքսիմումը:

☐ 0-380

☐ 570-590

☐ 380-450

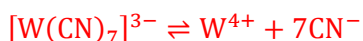
☐ 590-620

☐ 450-495

☒ 620-750

Կոմպլեքսի արտաքին և ներքին ոլորտների միջև դիսոցումը ընթանում է անդարձելիորեն, սակայն կոմպլեքսի ներքին ոլորտի դիսոցումն ընթանում է աստիճանաբար և դարձելիորեն:

9. **Գրե՛ք** $[W(CN)_7]^{3-}$ կոմպլեքս իոնի լրիվ դիսոցման հավասարումը:



1 միավոր

Կոմպլեքս իոնի դիսոցման տարրական ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները համապատասխանաբար կլինեն $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6, K_7$:

10. **Արտահայտե՛ք** կոմպլեքս իոնի կայունության հաստատունը (β) տարրական ռեակցիաների դիսոցման հաստատուններով:

$$K_{\text{անկ.}} = \frac{[W^{4+}][CN^{-}]^7}{[[W(CN)_7]^{3-}]} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6 \times K_7$$

$$\beta = \frac{[[W(CN)_7]^{3-}]}{[W^{4+}][CN^{-}]^7} = \frac{1}{K_{\text{անկ.}}} = \frac{1}{K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6 \times K_7}$$

4 միավոր

Պայմանականորեն ընդունենք, որ $[CN^{-}] = a$ մոլ/լ, $[W(CN)_7]^{3-} = b$ մոլ/լ:

11. Արտահայտեք վոլֆրամի կոնցենտրացիան $K_1 - K_7$ հաստատուններով, ինչպես նաև a -ով և b -ով:

$$K_1 = \frac{[[W(CN)_6]^{2-}]a}{b}, [[W(CN)_6]^{2-}] = \frac{K_1 b}{a}$$

$$K_2 = \frac{[[W(CN)_5]^{-}]a^2}{K_1 b}, [[W(CN)_5]^{-}] = \frac{K_1 K_2 b}{a^2}$$

Կատարելով նմանատիպ հաշվարկ մյուս վոլֆրամ պարունակող կբաղադրիչների համար, ստանում ենք.

$$[[W(CN)_6]^{2-}] = \frac{K_1 b}{a}, [[W(CN)_5]^{-}] = \frac{K_1 K_2 b}{a^2}, [[W(CN)_4]^{0}] = \frac{K_1 K_2 K_3 b}{a^3}, [[W(CN)_3]^{+}] = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 b}{a^4}$$

$$[[W(CN)_2]^{2+}] = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 b}{a^5}, [[W(CN)_1]^{3+}] = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 b}{a^6}, [W^{4+}] = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 b}{a^7}$$

7 միավոր

Խնդիր 11-12-5. Արգենտումետրիա

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	Ընդհանուր	%
Միավոր	1	4	8	5	5	8	6	3	40	9
Գնահատական										

Լուծույթներում նատրիումի քլորիդի քանակությունը որոշելու հասանելի եղանակ է տիտրման եղանակը: Այս եղանակով, որպես տիտրանտ կիրառվում են արծաթի նիտրատի տարբեր կոնցենտրացիաներով լուծույթներ:

1. Հաշվե՛ք, 1լ 0,1 Մ AgNO_3 -ի լուծույթի (ընդունեք $\rho = 1$ գ/մլ) պատրաստման համար անհրաժեշտ AgNO_3 -ի զանգվածը:

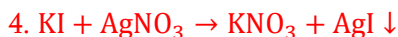
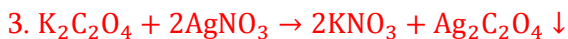
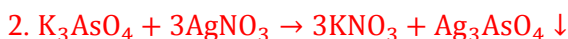
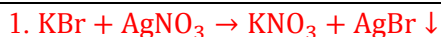
$$m(\text{AgNO}_3) = 0.1 \times 169.91 = 16.991 \text{ գ.}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 16.991 \text{ գ}$$

1 միավոր

Տիտրման ընթացքում տեղի է ունենում AgCl -ի նստվածքի առաջացում: Cl^- իոնների նստեցումից հետո, Ag^+ իոնները փոխազդում են ինդիկատորի հետ՝ առաջացնելով գունավոր նստվածք, որով էլ ազդարարվում է տիտրման ավարտը: Որպես հնարավոր ինդիկատոր փորձարկվել են հետևյալ չորս նյութերը՝ 1. KBr , 2. K_3AsO_4 , 3. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 4. KI :

2. Գրե՛ք, 1-4 նյութերի և տիտրանտի (AgNO_3) միջև ընթացող ռեակցիաների հավասարումները:



Յուրաքանչյուր ռեակցիայի հավասարման համար 1 միավոր

Չհավասարեցվածի դեպքում 0.5-ական միավոր

Ընդունելի են նաև ռեակցիաների հավասարումների կրճատ իոնական տարբերակները:

Կիրառվող ինդիկատորը պետք է բավարարի հետևյալ երկու հիմնական պայմաններին: Առաջին՝ ստանդարտ լուծույթի հետ փոխազդելիս պետք է առաջացնի գունավոր նստվածք: Երկրորդ՝ այդ նստվածքը պետք է առաջանա քլորիդ իոնների ամբողջական նստեցումից հետո:

3. Լե՛ք, թե նշված նյութերից (1. KBr , 2. K_3AsO_4 , 3. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 4. KI) ո՞րն է բավարարում այս եղանակով տիտրման համար ինդիկատոր լինելու պայմաններին, եթե հայտնի է, որ 1-4 նյութերի և AgNO_3 -ի փոխազդեցություններից առաջացած նստվածքների լուծելիությունները (գ/100մլ) համապատասխանաբար՝ $1,328 \times 10^{-5}$, $6,4 \times 10^{-3}$, $3,27 \times 10^{-3}$, 3×10^{-7} են, իսկ $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$: Պատասխանը հիմնավորե՛ք հաշվարկով և բացատրություններով:

Հաշվարկ և բացատրություններ.

Հաշվենք AgCl -ի լուծելիությունը՝ գ/100մլ.

$\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ լուծված AgCl -ի քանակը հավասար է Ag^+ -ի կամ Cl^- -ի քանակին (մոլ/լ):

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ կամ } [\text{Ag}^+]^2 = 1.77 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1.77 \times 10^{-10}}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgCl}] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ, հաշվենք AgCl-ի լուծելիությունը՝ գ/100մլ}$$

$$m(\text{AgCl}) = nM = \frac{1.33 \times 10^{-5}}{10} \times 169,91 = 2,26 \times 10^{-4} \text{ գ/100մլ-ում: } \mathbf{3 \text{ միավոր}}$$

Ընտրենք նշված պայմաններին համապատասխանող ինդիկատորը.

Նստվածքների լուծելիության տվյալներից պարզ է, որ KBr-ը և KI-ը չեն բավարարում ինդիկատոր լինելու պայմաններին, քանի որ այս դեպքերում առաջացող նստվածքները՝ AgBr և AgI, ավելի քիչ լուծելի են քան AgCl-ը, այսինքն դրանք ավելի շուտ կնստեն, քան AgCl-ը: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ի դեպքում առաջացող $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ի լուծելիությունը ավելի մեծ է քան AgCl-ինը, բայց $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ը AgCl-ի նման սպիտակ նստվածք է, ուստի գույնի փոփոխություն չենք նկատի: K_3AsO_4 -ի դեպքում առաջանում է մուգ շագանակագույն Ag_3AsO_4 , որի լուծելիությունը ավելի մեծ է AgCl-ից: Հետևաբար, ինդիկատոր լինելու պայմաններին համապատասխանում է K_3AsO_4 -ը:

☐ KBr/AgBr-դեղին

☐ KI/AgI-վառ դեղին

☐ $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -սպիտակ

☒ $\text{K}_3\text{AsO}_4/\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ -մուգ շագանակագույն

AgNO_3 -ով NaCl-ի քանակական որոշման ժամանակ որպես ինդիկատոր ամենաշատը կիրառվում է K_2CrO_4 -ը: Առաջին տիտրման ավարտին առաջանում է Ag_2CrO_4 աղյուսակարմիր նստվածքը, երկրորդ Ag_2CrO_4 -ը ունի ավելի բարձր լուծելիություն քան AgCl-ը: Բացի վերը նշված պայմաններից շատ կարևոր է իմանալ ինդիկատորի նվազագույն կոնցենտրացիան, որի դեպքում կնկատվի անալիտիկ էֆեկտ (այս դեպքում՝ աղյուսակարմիր նստվածքի առաջացում):

4. **Հաշվե՛ք**, K_2CrO_4 -ի նվազագույն կոնցենտրացիան (մոլ/լ), որի դեպքում կնկատվի անալիտիկ էֆեկտ, եթե $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \times 10^{-12}$: Ընդունեք, որ համարժեքության կետում $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$:

Հաշվարկ.

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

1 միավոր

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2}$$

1 միավոր

$$[\text{Ag}^+]^2 = [\text{Cl}^-]^2 = K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$$

1 միավոր

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{K}_2\text{CrO}_4] = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{sp}(\text{AgCl})} = \frac{2 \times 10^{-12}}{1.77 \times 10^{-10}} = 1.13 \times 10^{-2} \text{ մոլ/լ}$$

2 միավոր

$$c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 1.13 \times 10^{-2} \text{ մոլ/լ}$$

Ընդհանուր՝ 5 միավոր

Եթե 4-րդ հարցում չեք կարողացել հաշվել K_2CrO_4 -ի նվազագույն կոնցենտրացիան, ապա հետագա հաշվարկների համար ընդունեք $1.128 \times 10^{-2} \text{ մոլ/լ}$ արժեքը:

Վարդանիկը դպրոցի լաբորատորիայում գտավ ջրով լցված երեք տարաներ (A, B և C լուծույթներ), որոնց պիտակների վրա գրված էին NaCl: Նա որոշեց գտնել դրանց կոնցենտրացիաները: Սկզբում պատրաստեց ըստ զանգվածի 5 % ($\rho = 1.02 \text{ գ/մլ}$) K_2CrO_4 -ի լուծույթ (ինդիկատոր) և կատարեց հետևյալ գործողությունները.

A տարալից վերցրեց 200 մլ լուծույթ և ավելացրեց 8 մլ K_2CrO_4 -ի լուծույթ (1): B-ից վերցրեց 80 մլ լուծույթ և ավելացրեց 4 մլ K_2CrO_4 -ի լուծույթ (2): C-ից վերցրեց 50 մլ լուծույթ և ավելացրեց 4 մլ K_2CrO_4 -ի լուծույթ (3): Ստացված լուծույթները սկսեց տիտրել $AgNO_3$ -ի 0,1 մոլ/լ լուծույթով:

5. **Արդյունք**, թե (1), (2) կամ (3) լուծույթներից որի դեպքում վստահորեն կարելի է ասել, որ Վարդանիկը տիտրման ընթացքում այդպես էլ գույնի փոփոխություն չի նկատի: Պատասխանը հիմնավորե՞ք հաշվարկով և բացատրություններով:

Հաշվարկ և բացատրություններ.

Տիտրման վերջնակետում լուծույթի գույնի փոփոխություն կնկատվի միայն այն դեպքում, երբ ինդիկատորի (K_2CrO_4) կոնցենտրացիան տիտրման վերջում լինի $> 1.13 \times 10^{-2}$ մոլ/լ-ից:

(1) լուծույթում տիտրման սկզբում ինդիկատորի (K_2CrO_4) կոնցենտրացիան կազմում է.

$$c(K_2CrO_4) = \frac{8 \times 1.02 \times 5}{100 \times 194.2 \times 0.208} = 1.01 \times 10^{-2} \text{ մոլ/լ}$$

Այսինքն, ինդիկատորի կոնցենտրացիան փոքր է այն մինիմալ արժեքից, որի դեպքում կառաջանար Ag_2CrO_4 նստվածքը և կդիտվեր գույնի փոփոխություն:

(2) լուծույթում.

$$c(K_2CrO_4) = \frac{4 \times 1.02 \times 5}{100 \times 194.2 \times 0.084} = 1.25 \times 10^{-2} \text{ մոլ/լ}$$

(3) լուծույթում.

$$c(K_2CrO_4) = \frac{4 \times 1.02 \times 5}{100 \times 194.2 \times 0.054} = 1.95 \times 10^{-2} \text{ մոլ/լ}$$

(2) և (3) լուծույթներում ինդիկատորի կոնցենտրացիան մեծ է մինիմալ արժեքից: Տիտրման վերջնակետում կառաջանա՞ Ag_2CrO_4 նստվածքը թե՞ ոչ, այս դեպքերում հնարավոր չէ ասել: Այն կախված է թե որքան կլինի լուծույթի ծավալը տիտրման վերջնակետում:

☒ Լուծույթ (1)

☐ Լուծույթ (2)

☐ Լուծույթ (3)

Ճիշտ պատասխանի և ճիշտ բացատրությունների համար 5 միավոր
Միայն ճիշտ պատասխանի համար 1 միավոր

Վարդանիկին այդպես էլ չհաջողվեց որևէ լուծույթ տիտրելիս ֆիքսել տիտրման վերջնակետը: Նա ընկեր Մարգոյից իմացավ, որ այդ երեք լուծույթները (A, B և C) $NaCl$ -ի հիպոտոնիկ, հիպերտոնիկ և իզոտոնիկ (ֆիզիոլոգիական) լուծույթներ են, բայց պիտակները վնասվել են, և հիմա հայտնի չէ թե դրանց իսկությունը: Վարդանիկը հասկացավ նախորդ անգամ իր կատարած սխալները և ստիպված նորից սկսեց տիտրել: Նա ստացավ հետևյալ արդյունքները:

Ծախսված 0.1 Մ $AgNO_3$ -ի ծավալը

Լուծույթ A	Առաջին տիտրում	Երկրորդ տիտրում	Երրորդ տիտրում
10 մլ նմուշ + 5մլ ինդիկատորի լ-թ	19.7 մլ	19,7 մլ	19,8 մլ
Լուծույթ B	Առաջին տիտրում	Երկրորդ տիտրում	Երրորդ տիտրում
10 մլ նմուշ + 5մլ ինդիկատորի լ-թ	21,2 մլ	7,2 մլ	-----
Լուծույթ C	Առաջին տիտրում	Երկրորդ տիտրում	Երրորդ տիտրում
10 մլ նմուշ + 5մլ ինդիկատորի լ-թ	15,4 մլ	15,5 մլ	15,3 մլ

6. Հաշվե՛ք, **A**, **B** և **C** լուծույթներում NaCl-ի կոնցենտրացիաները մոլ/լ-ով:

Լուծույթ A.

Ծախսված AgNO_3 -ի ծավալը կլինի երեք տիտրումների միջին արժեքը $\frac{19,7+19,7+19,8}{3} = 19.73$ մլ

$$c(\text{NaCl}) = \frac{0.1 \times 19.73}{1000 \times 0.01} = 0.1973 \text{ մոլ/լ:}$$

2 միավոր

Լուծույթ B

Ծախսված AgNO_3 -ի ծավալի տվյալները անհամաչափ են՝ 21,2 մլ, 7,2 մլ: Այս տվյալների միջինացումը անիմաստ է: Ակնհայտ է, որ կամ առաջին կամ երկրորդ տիտրման ժամանակ ինչ որ սխալ է տեղի ունեցել: Կարող ենք հաշվել NaCl-ի կոնցենտրացիան երկու դեպքի համար էլ, բայց չենք կարող ասել թե որն է ճիշտ:

Առաջին տիտրում.

$$c(\text{NaCl}) = \frac{0.1 \times 21.2}{1000 \times 0.01} = 0.212 \text{ մոլ/լ}$$

Երկրորդ տիտրում

$$c(\text{NaCl}) = \frac{0.1 \times 7.2}{1000 \times 0.01} = 0.072 \text{ մոլ/լ}$$

Հաշվարկի ու բացատրության համար 4 միավոր

Առաջին և երկրորդ տիտրումների տվյալների միջինացված արժեքով հաշվելու դեպքում 0 միավոր

Լուծույթ C

Ծախսված AgNO_3 -ի ծավալը կլինի երեք տիտրումների միջին արժեքը՝ $\frac{15.4+15.5+15.3}{3} = 15.4$ մլ

$$c(\text{NaCl}) = \frac{0.1 \times 15.4}{1000 \times 0.01} = 0.154 \text{ մոլ/լ:}$$

2 միավոր

Վարդանիկը արդեն ուզում էր պիտակներ պատրաստել լուծույթների համար ու գնար տուն, բայց եկավ ընկեր Մարգոն ու ասաց, որ այդ երեք լուծույթների (**A**, **B** և **C**) կոնցենտրացիաները պետք է արտահայտել ոչ թե մոլ/լ-երով այլ զանգվածային բաժիններով (%):

7. **A**, **B** և **C** լուծույթներում NaCl-ի կոնցենտրացիաները արտահայտեք զանգվածային բաժիններով (%), եթե բոլոր երեք լուծույթների խտություններն էլ 1գ/մլ են:

Լուծույթ A

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{c_{\text{VM}}}{\rho} \times 100 \% = \frac{0.1973 \times 1 \times 58.44}{1000} \times 100 \% = 1.153 \%$$

2 միավոր

Լուծույթ B

Ունենք երկու տարբերակ.

$$1. \omega(\text{NaCl}) = \frac{c_{\text{VM}}}{\rho} \times 100 \% = \frac{0.212 \times 1 \times 58.44}{1000} \times 100 \% = 1.24 \%$$

$$2. \omega(\text{NaCl}) = \frac{c_{\text{VM}}}{m_{\text{L-թ}}} \times 100 \% = \frac{0.072 \times 1 \times 58.44}{1000} \times 100 \% = 0,42 \%$$

2 միավոր

Լուծույթ C

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{c_{\text{VM}}}{m_{\text{L-թ}}} \times 100 \% = \frac{0.154 \times 1 \times 58.44}{1000} \times 100 \% = 0,9 \%$$

2 միավոր

8. A, B և C լուծույթներից, ո՞րն է հիպերտոնիկը, ո՞րն է հիպոտոնիկը, և ո՞րը իզոտոնիկը: **Գրե՛ք,** համապատասխան տառը:

1. Հիպերտոնիկ-A

2. Հիպոտոնիկ-B

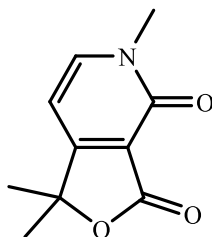
3. Իզոտոնիկ-C

Յուրաքանչյուր ճիշտ պատասխանի համար 1 միավոր

Խնդիր 11-12-6. Սերպեժին

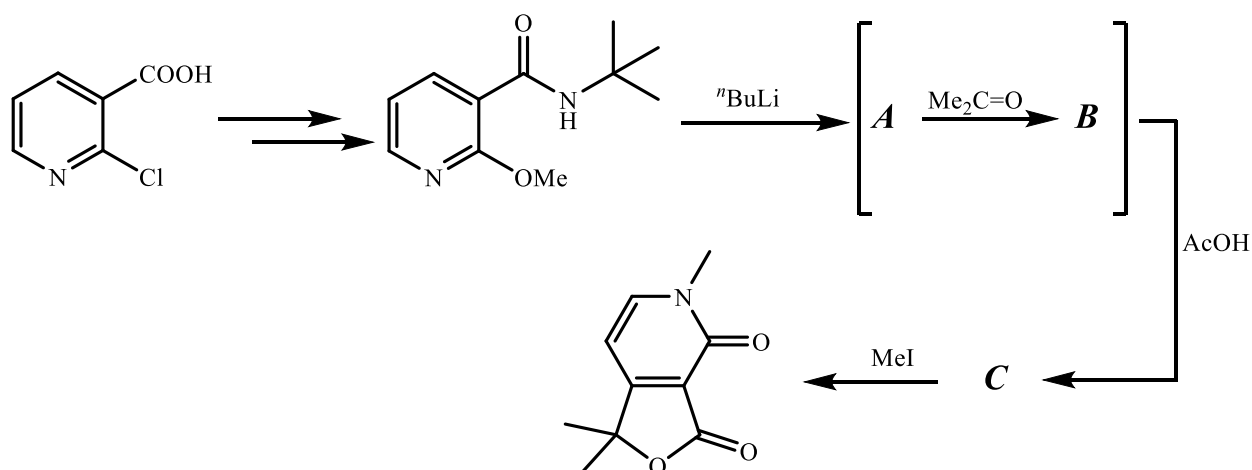
Հարց	1ա	1բ	2ա	3ա	3բ	3գ	3դ	Ընդհանուր	%
Միավոր	3	2	2	3	5	5	5	25	9
Գնահատական									

Բնական ալկալոիդ սերպեժինն անջատվել է *Ceropegia Juncea* բույսից, որն օգտագործվել է այուրվեդիկ բժշկության մեջ որպես հոգեմետ, հակաբորբոքային, ցավազրկող և հակախոցային միջոց: Սերպեժինի կառուցվածքը հաստատվել է սպեկտրոսկոպիական եղանակներով և ցույց է տրվել, որ այն իրենից ներկայացնում է 1,1,5-տրիմեթիլֆուրո[3,4-*c*]պիրիդին-3,4-(1*H*,5*H*)-դիոնը



Մաս 1

Առաջին անգամ սինթետիկ ճանապարհով Սերպեժին ստացել են 1992 թ Գոդարդը և գործընկերները 2-քլորնիկոտինաթթվից վեցփուլանի սինթեզով, որի ելքը կազմել է ընդամենը 28%: Այդ սինթեզի ստրատեգիան բերված է ստորև.



ա) **Գծե՛ք** **A** և **B** ինտերմեդիատների և **C** միացության կառուցվածքային բանաձևերը, եթե հայտնի է, որ **A**-ում լիթիում տարրի զանգվածային բաժինը 6.31% է, իսկ **C** միացությունն ունի սերպեժինին բնորոշ կմախք և դրա իզոմերն է.

A 1 միավոր Ընդունել ամիդային ձևի ազոտի մոտ լիթիումը կամ այլ հավաստի կառուցվածք	B 1 միավոր Ընդունել ամիդային ձևի ազոտի մոտ լիթիումը կամ այլ հավաստի կառուցվածք	C 1 միավոր Ընդունել այլ ճիշտ կառուցվածք
---	---	--

բ) **Գրե՛ք** սերպեժինում առկա ֆունկցիոնալ խմբերի անվանումները

(Ցիկլիկ) էսթերային/ լակտոնային

1 միավոր

(Ցիկլիկ) ամիդային/ լակտամային

1 միավոր

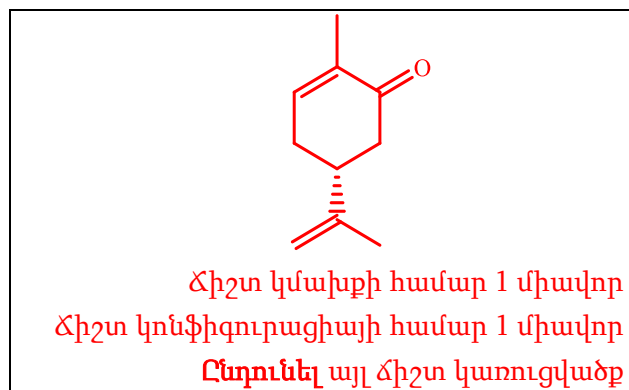
2 միավոր

Անտեսել այլ ֆունկցիոնալ խմբերի նշումը

Մաս 2

Վիլլեմինն և Լիաոն առաջարկել են մեկ այլ սինթեզ՝ հիմնված բնական տերպենոյիդ (-)-կարվոնի՝ (*R*)-2-մեթիլ-5-(պրոպ-1-են-2-իլ)ցիկլոհեքս-2-են-1-ոն, հենքի վրա, որի արդյունքում բարձր ելքով՝ 75% ստացվում է նպատակային սերպեժինը:

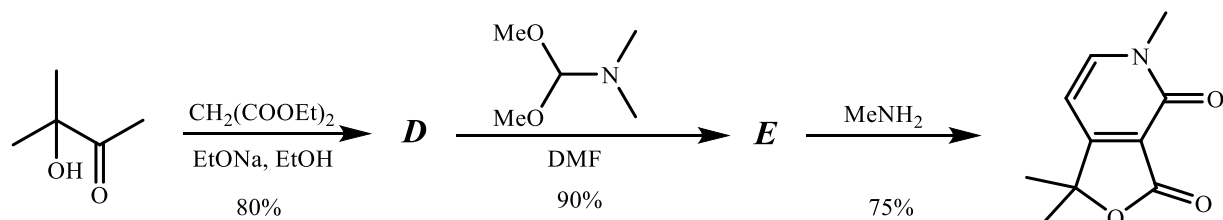
ա) **Գծե՛ք** (-)-կարվոնի կառուցվածքային բանաձևը



Մաս 3

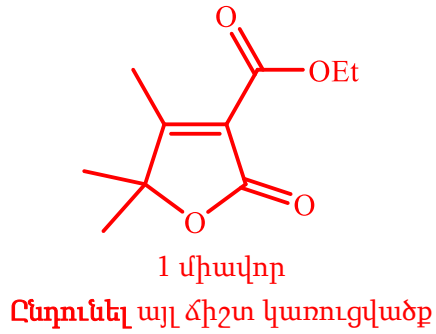
Սերպեժինի և դրա ածանցյալների սինթեզի գործում քիչ չէ Հայաստանի գիտնականների ներդրումը: Մասնավորապես առաջարկվել է սերպեժինի սինթեզի այլ եղանակ, որի ժամանակ կառուցվում էր նախ լակտոնային օղակը, ապա պիրիդոնային հատվածը: Այս եղանակի համար օգտագործվում էին շատ մատչելի ռեագենտներ, օրինակ, 3-հիդրօքսի-3-մեթիլբուտան-2-ոն, մալոնաթթվի դիէթիլէսթեր և այլն:

Ստորև բերված է այդ սինթեզի սխեման

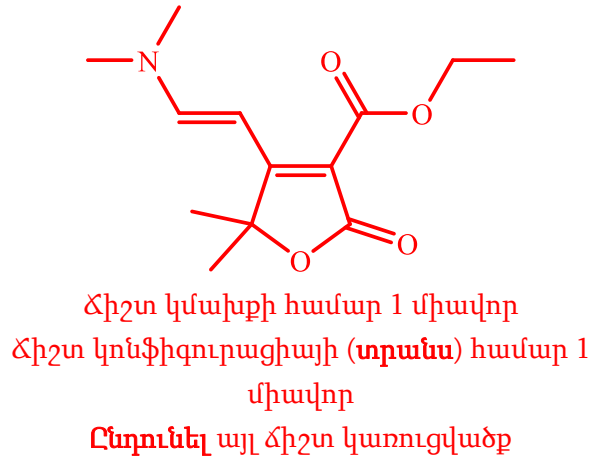


ա) **Գծե՛ք** **D** և **E** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը,

D

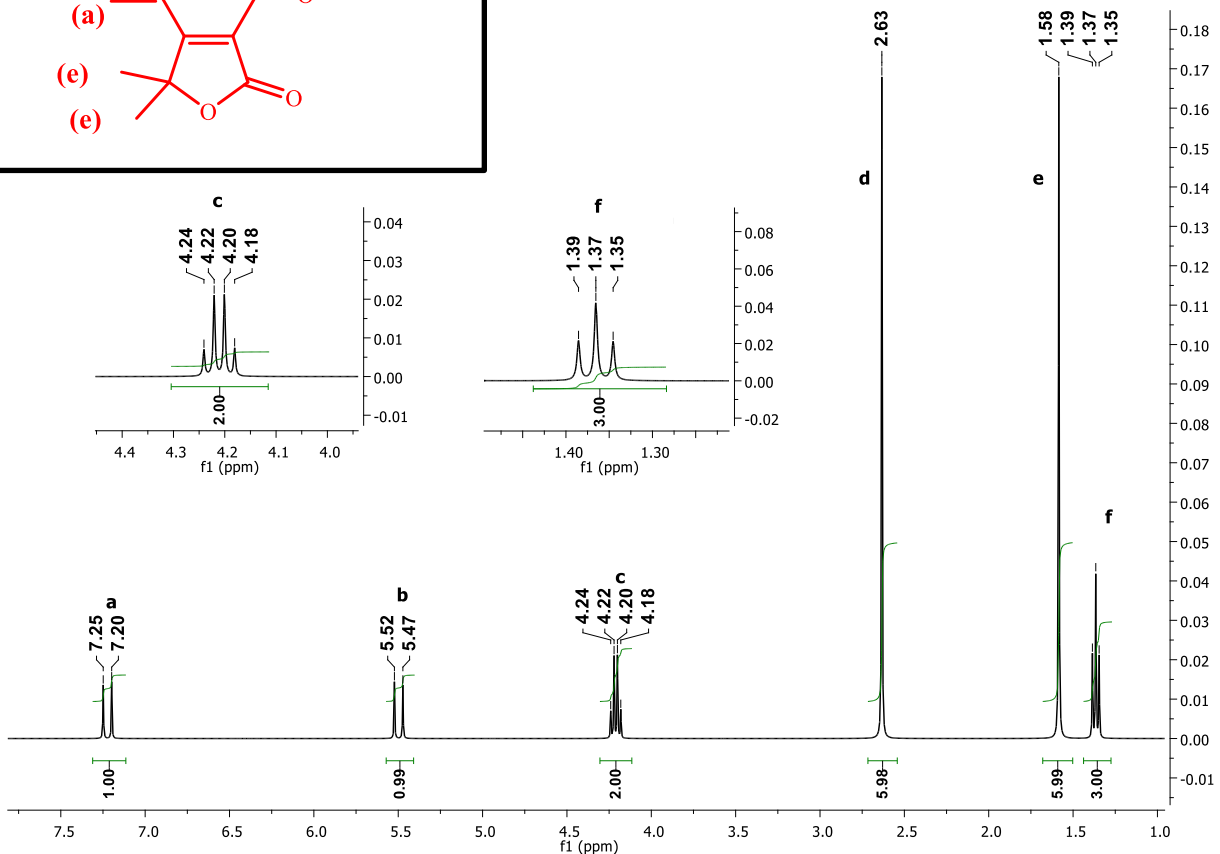
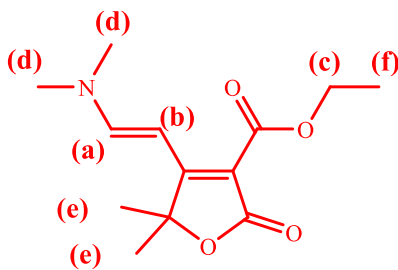


E



բ) Ստորև բերված է E միացության ՄՄՌ ^1H սպեկտրը: E միացության կառուցվածքային բանաձևի վրա տառերի օգնությամբ նշե՛ք, թե որ կլանումը, որ ջրածնին է համապատասխանում:

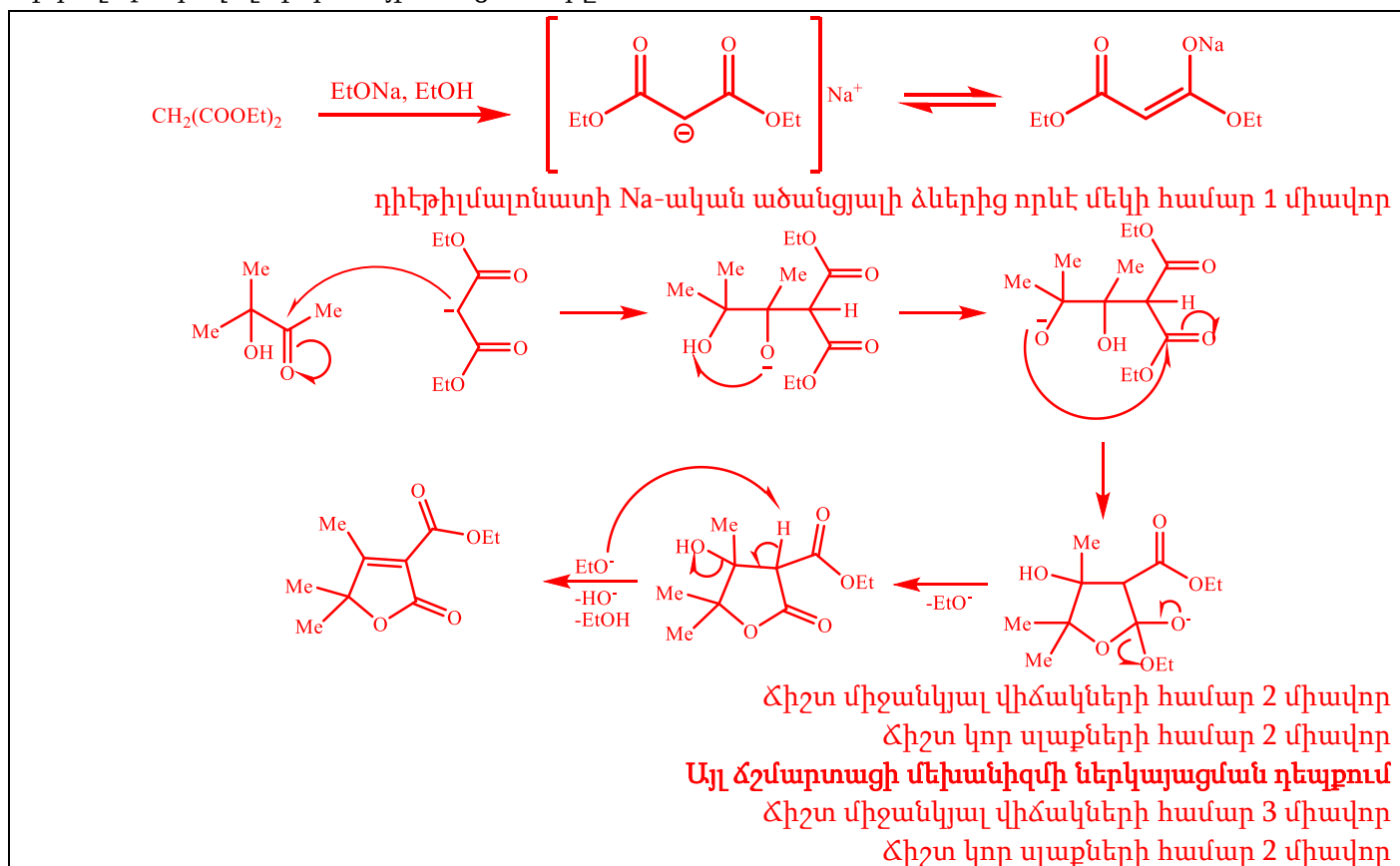
E միացություն



Թույլատրել սխալ պատասխանի տեղափոխումը (ՄՊՏ)

Մեկ ազդանշանի ճիշտ վերագրման համար 1 միավոր
Երկու ազդանշանի ճիշտ վերագրման համար 2 միավոր
Երեք ազդանշանի ճիշտ վերագրման համար 3 միավոր
Չորս ազդանշանի ճիշտ վերագրման համար 4 միավոր
Վեց ազդանշանի ճիշտ վերագրման համար 5 միավոր

զ) Առաջարկեք 3-հիդրօքսի-3-մեթիլբուտան-2-ոնից D միացության ստացման մեխանիզմը՝ նշելով կոր սլաքներով էլեկտրոնային անցումները.



դ) Հաշվարկի օգնությամբ ցույց տվեք, թե քանի գրամ սերպեժին կստացվի 15.3195 գ 3-հիդրօքսի-3-մեթիլբուտան-2-ոնից, ընդ որում ստացված D-ի զանգվածի 40%-ն է օգտագործվել E-ի ստացման համար:

Հաշվարկ.

$M(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2) = 102.13$ գ/մոլ (102), $n = 12.3195/102.13 = 0.15$ մոլ 1 միավոր

$n(\text{D}) = 0.15 \times 0.80 = 0.12$ մոլ 1 միավոր

$n(\text{E}) = 0.12 \times 0.4 \times 0.9 = 0.0432$ մոլ 1 միավոր

$n(\text{սերպեժին}) = 0.0432 \times 0.75 = 0.0324$ մոլ 1 միավոր

$\left. \begin{aligned} &\text{սերպեժին } M(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3) = 193.198 \text{ գ/մոլ (193),} \\ &m(\text{սերպեժին}) = 0.0324 \times 193.198 = \mathbf{6.2596} \text{ գ (6.255} \pm 0.005) \end{aligned} \right\}$

1 միավոր

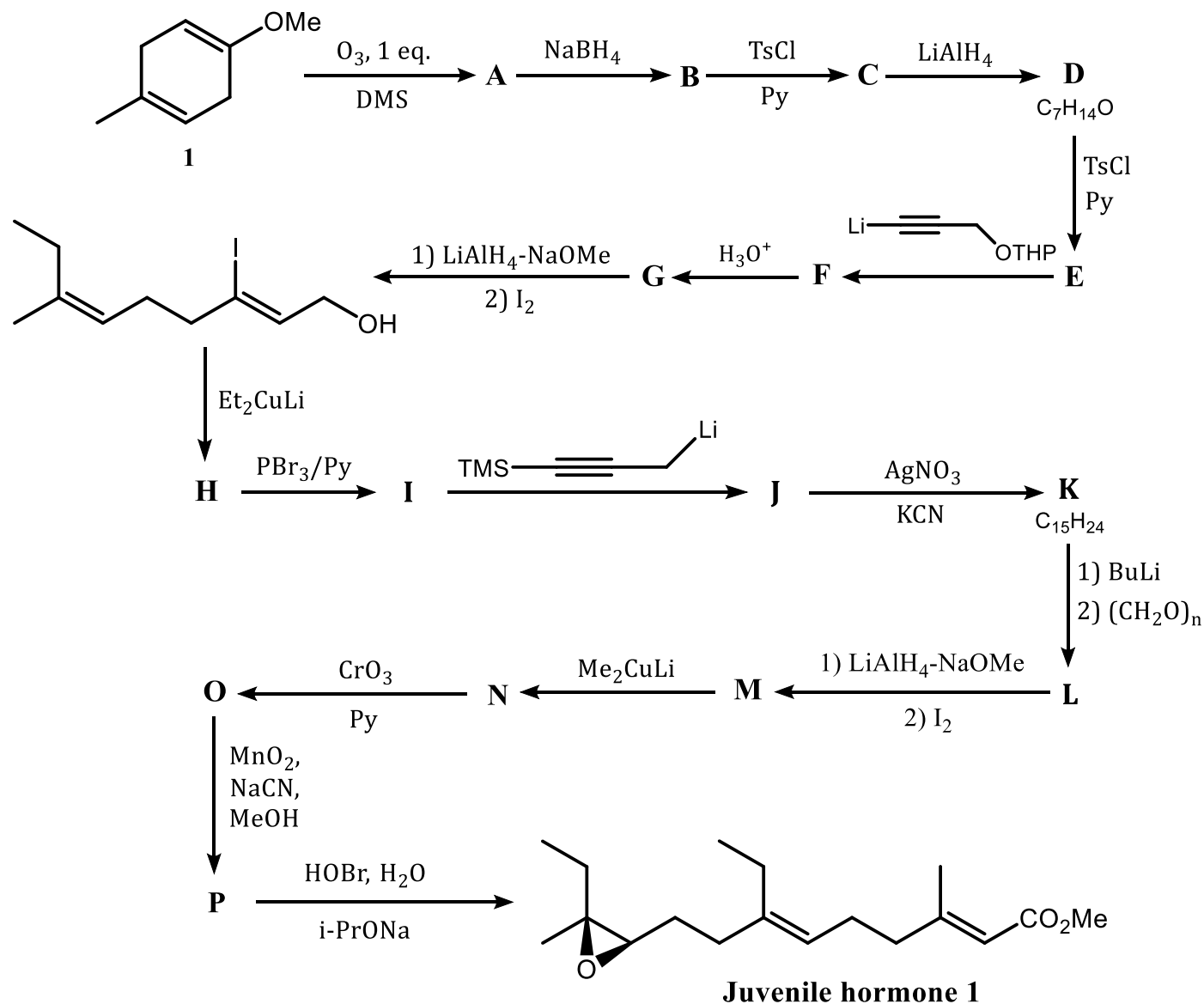
Կամ

հաշվարկային այլ ճիշտ մոտեցման դեպքում ճիշտ պատասխանի ստացման պարագայում առավելագույն միավորը 5 միավոր

Խնդիր 11-12-7. Յուվենիլային հորմոններ

Հարց	1	2	3	4	5	Ընդհանուր	%
Միավոր	25	2	2	2	3	34	10
Գնահատական							

Յուվենիլային հորմոնները պատկանում են միջատների հումորալ համակարգին: Այս հորմոններն ունեն լայն կիրառություն գյուղատնտեսության մեջ: Դրանք առաջին անգամ հայտնաբերվել են 1956թ.-ին, սակայն դրանց սինթեզն իրականացրել են ԱՄՆ մի շարք խոշոր գիտնականներ 1967-1969թթ.: Այժմ քննարկենք յուվենիլային հորմոն 1-ի սինթեզը, որն իրականացվել է Ջեյմս Քորիի կողմից 1968թ.-ին¹:

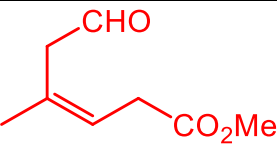
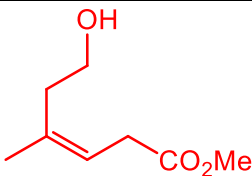
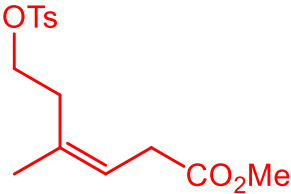
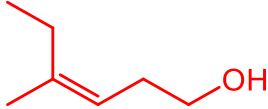
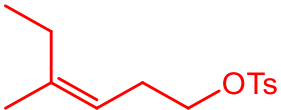
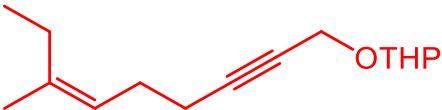
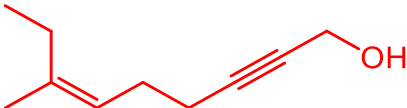
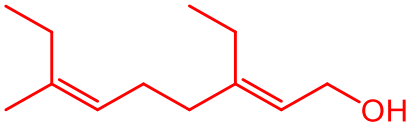
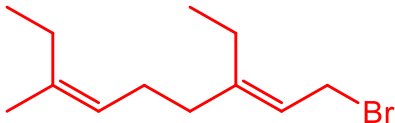
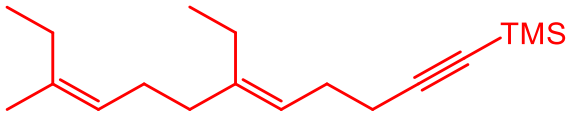
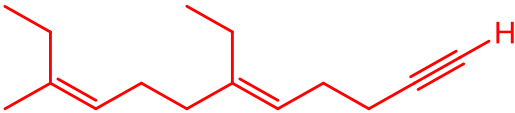
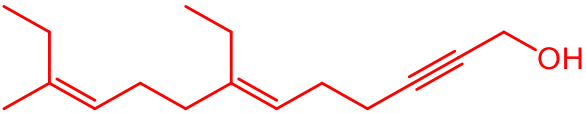
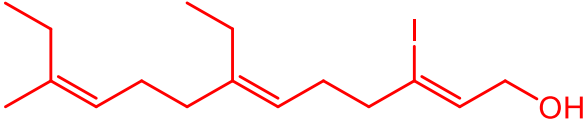
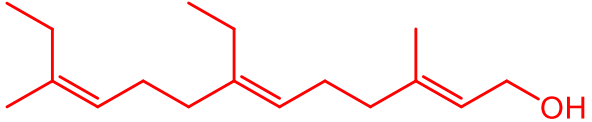
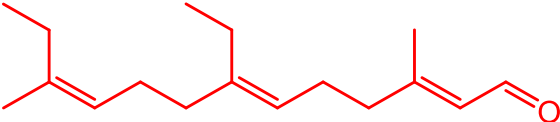
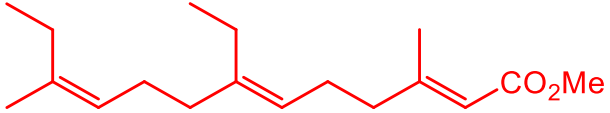


1. Չճելք A-P նյութերի կառուցվածքային բանաձևերը, եթե A նյութը պարունակում է էսթերային խումբ:

A (2 միավոր)

B (1 միավոր)

¹ Elias J. Corey, John A. Katzenellenbogen, Norman W. Gilman, Steven A. Roman, and Bruce W. Erickson. Stereospecific total synthesis of the dl-C18 Cecropia juvenile hormone. *Journal of the American Chemical Society* 1968 90 (20), 5618-5620, DOI: 10.1021/ja01022a060

	
C (1 միավոր)	D (2 միավոր)
	
E (1 միավոր)	F (2 միավոր)
	
G (2 միավոր)	H (1 միավոր)
	
I (2 միավոր)	J (2 միավոր)
	
K (2 միավոր)	L (2 միավոր)
	
M (2 միավոր)	N (1 միավոր)
	
O (1 միավոր)	P (1 միավոր)
	
Ընդհանուր՝ 25 միավոր	

2. Նշե՛ք, թե հետևյալ ռեագենտներից ո՞րը (որո՞նք) կարելի է օգտագործել A-ի ստացման ռեակցիայում ռեգիոսելեկտիվության փոփոխության համար.

- ☒ AlCl_3
☐ H^+

☐ MOM-Cl (մետօքսիմեթիլքլորիդ)

Այլումինի քլորիդը թթվածնի հետ դոնոր-ակցեպտորային կապ է առաջացնում՝ ստերիկ(տարածական) դժվարություններ առաջացնելով օգոնի մոլեկուլի և տվյալ կրկնակի կապի միացմանը՝ մալօգոնիդի առաջացմամբ:

2 միավոր

Յուրաքանչյուր սխալ պատասխանի դեպքում՝ -1 միավոր

3. Հետևյալ ռեագենտներից ո՞րը (որո՞նք) կարելի է օգտագործել $N \rightarrow O$ փոխարկման համար: **Նշե՛ք** հնարավոր բոլոր պատասխանները.

☒ $(PyH^+)_2Cr_2O_7$ (Պիրիդինիում դիքրոմատ՝ PDC)

☒ $(COCl)_2/DMSO$

☐ $KMnO_4/H^+$

1-ական միավոր

Սխալ պատասխանի դեպքում՝ -1 միավոր

4. **Նշե՛ք**, թե հետևյալ ռեագենտներից ո՞րը (որո՞նք) կարելի է կիրառել $P \rightarrow \text{Juvenile hormone } 1$ փոխարկման համար:

☒ m-CPBA (մետա-քլորո-պերօքսիբենզոյական թթու)

☐ O_3, Me_2S

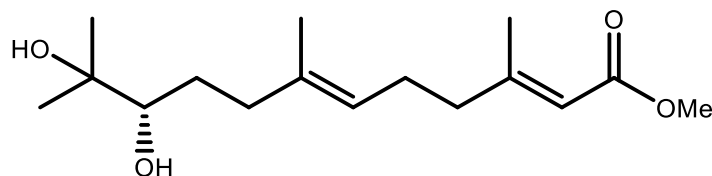
☒ H_2O_2, CH_3COOH

☐ H_2SO_4, CH_3OH

1-ական միավոր

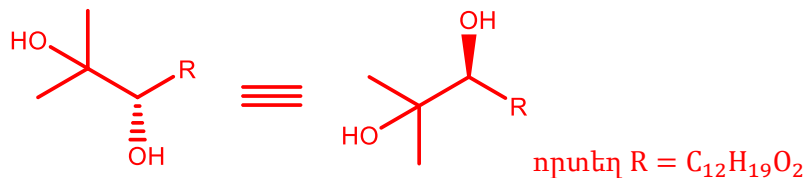
Յուրաքանչյուր սխալ պատասխանի դեպքում՝ -1 միավոր

Մեկ այլ հորմոն է յուվենիլային հորմոն 3-ը, որը նույնպես հայտնաբերվել է միջատների օրգանիզմներում: Դրա կառուցվածքը ներկայացված է ստորև.

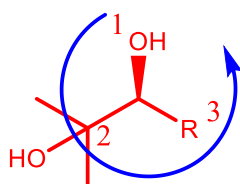


5. **Որոշե՛ք** յուվենիլային հորմոն 3-ի քիրալ ածխածնի բացարձակ կոնֆիգուրացիան (R/S): Պատասխանը հիմնավորե՛ք՝ նշելով տեղակալիչների հերթականությունն՝ ըստ ավագության:

Ըստ ավագության տեղակալիչները համարակալելու, և այդպես կոնֆիգուրացիան որոշելու համար անհրաժեշտ է մոլեկուլը պատկերել այնպես, որ ամենափոքր տեղակալիչը դասավորվի դեպի հետ: 10-րդ ածխածնի դեպքում ստերեոգեն ածխածնի ամենափոքր տեղակալիչը ջրածինն է, հետևաբար այն կպատկերենք այսպես՝



Ըստ ավագության համարակալելիս ստացվում է հիդրօքսիլ խումբը՝ 1, $C(CH_3)_2(OH)$ տեղակալիչը՝ 2, R-ը՝ 3.



Պտույտն ուղղված է ժամացույցի սլաքի հակառակ ուղղությամբ, ուստի ածխածնի կոնֆիգուրացիան՝ S:
Համարակալելու համար՝ 2 միավոր
Ճիշտ կոնֆիգուրացիայի համար՝ 1 միավոր