ՕԼԻՄՊԻԱԴԱ 2016
ՔԻՄԻԱ
ՄԱՐԶԱՅԻՆ ՓՈՒԼ

11-12 դասարան

խնդիր 1: ΔH^o և ΔS^o *ֆունկցիաների արժեքները կոնկրետ ռեակցիայի համար կազմում են* –60.0 կՋ և –0.200 կՋ·K^{-1} համապատասխանորեն: Նշվածներից ո՞ր պայմանում ռեակցիան կընթանա ինքնաբերաբար.

(Ա) ցանկացած պայմանում

(Բ) $T < 300$ K

(Գ) $T = 300$ K

(Դ) $T > 300$ K

Ընտրությունը հիմնավորեք հաշվարկով:

Լուծում:

Ենթահարց	1	Ընդհանուր
Միավոր	4	4

Հայտնի է, որ ինքնաբերաբար ընթանում են այն ռեակցիաները, որոնց ազատ էներգիան, կամ Գիբսի պոտենցիալը բացասական է: Հաշվենք Գիբսի պոտենցիալը. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta G = -60 - 300 \cdot 0{,}2$ Գիբսի պոտենցիալի բացասական արժեքի ($\Delta G < 0$) դեպքում միայն ռեակցիան կընթանա ինքնաբերաբար: Պատ.՝ **(Բ)** $T < 300$ K

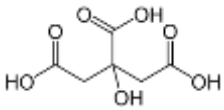
Խնդիր 2: Կիտրոնաթթուն՝ 2-հիդրօքսի-1,2,3-պրոպանեռկարբոնաթթու, մեծ դեր է խաղում կենդանի օրգանիզմների էներգիական ցիկլում: Զգույշ տաքացնելիս կիտրոնաթթուն փոխարկվում է ցիտրակոնաթթվի, որն ունի $C_5H_6O_4$ մոլեկուլային բանաձևը: Թորելիս ցիտրակոնաթթուն հեշտությամբ փոխարկվում է ցիտրակոնաթթվի անհիդրիդի, իսկ NaOH-ի լուծույթի հետ տաքացումից և հետագա թթվեցումից հետո փոխարկվում է իզոմերի՝ մեզակոնաթթվի: Մեզակոնաթթուն թորելիս կամ տաքացնելիս անհիդրիդ չի առաջացնում:

Հայտնի է նաև, որ HBr-ի հետ ոչ սելեկտիվ ռեակցիայի ընթացքում և՛ ցիտրակոնաթթուն, և՛ մեզակոնաթթուն առաջացնում են 6 օպտիկապես ակտիվ իզոմեր մոնոբրոմածանցյալներ: Պատկերե՛ք վերը նշված բոլոր նյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:

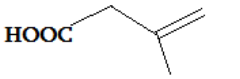
Լուծում

Ենթահարց	1	2	3	4	5	6	Ընդհանուր
Միավոր	1	1	1	1	1	1	6

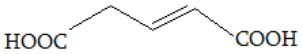
Գտնենք կիտրոնաթթվի և ցիտրակոնաթթվի բանաձևերի տարբերությունը
C6H8O7 – C5H6O4 = CH2O3, т.е. CO2 и H2O. Այսպիսով կիտրոնաթթուն ենթարկվել է դեհիդրատացման և դեկարբոքսիլացման: Կարբոքսիլային խումբը կարող է պոկվել երեք տեղից և առաջացնել երեք իզոմերի թթուներ: Մեզակոնաթթուն ցիտրակոնաթթվի տրանս իզոմերն է



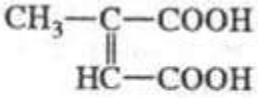
Ա



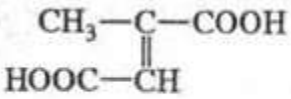
Բ



Գ

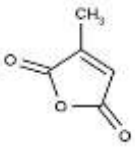


Դ



Ե

II



Զ

Բ,Գ,Դ իզոմերներից միայն Դ կառուցվածքով նյութը կարող է առաջացնել 6 օպտիկապես ակտիվ մոնոհալոգեն ածանցյալ, Բ և Գ առաջացնում են 3 իզոմեր: Այսպիսով Դ-ն ցիտրակոնաթթուն է, որի տրանս իզոմերը մեզակոնաթթուն է: Դա հաստատվում է նաև նրանով, որ ցիտրակոնաթթուն առաջացնում է անհիդրիդ, իսկ մեզակոնաթթուն անհիդրիդ չի առաջացնում:

Խնդիր 3: A տարրը օդում տաքացնելիս առաջանում է B օքսիդը: Ազոտական թթվի ներկայությամբ B օքսիդի և կալիումի բրոմատի ջրային լուծույթի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են C, D միացությունները և E աղ, որը սև փոշու բաղադրիչ է: Ստանդարտ ջերմաստիճանի և ճնշման պայմաններում D-ն կարմիր հեղուկ է: C-ի և աղաթթվի խառնուրդը այն քիմիական ազդանյութերից մեկն է, որը ունակ է լուծելու տվյալ **F**-մետաղը: Երբ տեղի է ունենում վերջին ռեակցիան, առաջանում են B և G միացությունները, և լուծույթը դառնում է բաց-դեղին:

ա) Որոշեք A նյութը G- ի միջոցով, երբ հայտնի է, որ G նյութը պարունակում է 41,77% քլոր ըստ զանգվածի, և որ 1.00 գր B- ն առաջացնում է 1.306 գ C. Պատասխանը հիմնավորեք:

բ) Գրեք այն բոլոր ռեակցիաներ հավասարումները, որոնք ընթանում են վերը նշված փորձում:

գ) Երբ A նյութը եռացնում են Na_2SO_3- ի ջրային լուծույթի հետ, առաջանում է H միացությունը, որը պարունակում է 15,6% ծծումբ՝ ըստ զանգվածի: Որոշեք H-ի քիմիական բաղադրությունը և գրե՛ք կառուցվածքային բանաձևը:

դ) Առաջարկեք ևս երկու եղանակ, որոնց օգնությամբ հնարավոր է F մետաղը լուծել ջրում: Գրեք համապատասխան քիմիական ռեակցիաների հավասարումները:

Լուծում

Ենթահարց	1	2	3	4	**Ընդհանուր**
Միավոր	1	1	1	2	5

D կարմիր հեղուկը բրոմն է (Br_2), E-ն կալիումի նիտրատն է (KNO_3):

B- ի ռեակցիան կալիումի բրոմատի հետ հետևյալն է.

$B + HNO_3 + KBrO_3 = C + Br_2 + KNO_3$:

Դա ենթադրում է, որ C-ն հիդրոքսիդ է: Ապա $\frac{1,306}{1,00} = \frac{m\,(B)}{M\,(Б)} = \frac{M\,(HxAOy)}{\frac{1}{2}M\,(A_2O_z)} = \frac{1\cdot x+16\cdot y+A}{\frac{1}{2}(2\cdot A+16\cdot z)}$, որը տալիս է M (A) = (3,3x + 52,3y – 34,1z) գ/մոլ :

Լուծույթի միակ թույլատրելի տարբերակն է x=2, y = 4, z=4, որը համապատասխանում է A = Se, B = SeO_2, և C = H_2SeO_4:

Համաձայն նկարագրմանը, F-ը հավանաբար ազնիվ մետաղ է, որի դեպքում G-ն դրա քլորային կոմպլեքն է: Ենթադրելով, որ քլորի ատոմների թիվը կոմպլեքսում n է, մոլային զանգվածը. $M\,(Ж) = \frac{35,45}{0,4177}\cdot n = 84.9\ \cdot n$ գ/մոլ:

n-ի միակ հնարավոր արժեքը 4-ն է, որի դեպքում F = Au, G = $H[AuCl_4]$:

բ) Հետևյալ ռեակցիներն են ընթանում.

$4H_2O + 2KBrO_3 = 5H_2SeO_4 + Br_2 + 2KNO_3$;

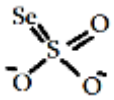
$3H_2SeO_4 + 8HCl + 2Au = 3SeO_2 + 2H[AuCl_4] + 6H_2O$:

գ) Սելենի քիմիական հատկությունները նման են ծծմբի քիմիական հատկություններին: Այդ պատճառով մենք կարող ենք ենթադրել, որ երբ սելենը եռում է ջրային Na_2SO_3-ի հետ, ընթանում է հետևյալ ռեակցիան.

$Se + Na_2SO_3 = Na_2SSeO_3$:

(դա նման է նատրիումի թիոսուլֆատի առաջացմանը. $S + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3$):

Մեր վարկածը կարող է փորձարկվել՝ հաշվելով այս միացության մոլային զանգվածը, երբ գիտենք ծծմբի զանգվածային բաժինը. $M = \frac{32}{0,156}\cdot n = 205\cdot n$ գ/մոլ, որտեղ n-ը ծծմբի ատոմների թիվն է: H-ը, իհարկե, Na_2SSeO_3- ն է: H-անիոնը քառանիստ է:



դ) Ոսկին կարող է լուծվել ուժեղ օքսիդիչի և կոմպլեքսագոյացնող ագենտի խառնուրդ՝ բարձր ջերմաստիճանում.

$4Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4\} + NO + 2H_2O$:

Մյուս եղանակը ցիանիդային եղանակն է.

$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$:

Խնդիր 4

Հեմոգլոբինը շնչառական ցիկլի հիմնական սպիտակուցն է, որը տեղափոխում է թթվածինը թոքերից հյուսվածքներ և ածխաթթու գազը հակառակ ուղղությամբ: Հեմոգլոբինը պարունակվում է մարդկանց, ողնաշարավորների և որոշ անողնաշարավորների արյան մեջ: Հեմոգլոբինի կառուցվածքի խախտումները հանգեցնում են արյան հիվանդության՝ անեմիայի:

1. Հեմոգլոբինի մոլային զանգվածը որոշում են նրա լուծույթի օսմոտիկ ճնշման չափման միջոցով: Պարզվել է, որ 25°C -ում 20 գ հեմոգլոբինի 1 լ ջրային լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը $7{,}52\cdot10^{-3}$ մթն է: Հաշվեք հեմոգլոբինի մոլային զանգվածը:

2. Հեմոգլոբինին թթվածնի միացման ռեակցիայի ջերմային էֆեկտի որոշման համար 100 մլ ջրային լուծույթը, որը պարունակում էր 5,00 գ դեզօքսիհեմոգլոբին, հագեցրել են թթվածնով ջերմամեկուսիչ անոթում: Թթվածնով հեմոգլոբինի ամբողջությամբ հագեցումից հետո լուծույթի ջերմաստիճանը փոխվել է 0,031°C – ով: Բարձրացել թե՞ նվազել է լուծույթի ջերմաստիճանը: Պատասխանը հիմնավորե՛ք:

3. Հաշվե՛ք ռեակցիայի ջերմային էֆեկտը ըստ մեկ մոլ թթվածնի, հաշվի առնելով, որ մեկ մոլ հեմոգլոբինն ընդունակ է կապելու 4 մոլ թթվածին:
Լուծույթի ջերմունակությունը $C_{լթ}$ = 4,18 Ջ·Կ$^{-1}$·մլ$^{-1}$

Հուշում: Լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը π կախված է նրա մոլային կոնցենտրացիայից ըստ հետևյալ հավասարման՝ π = cRT:

Լուծում:

Ենթահարց	1	2	3	Ընդհանուր
Միավոր	2	1	2	5

1.

$$\pi = cRT = \frac{n}{V}RT = \frac{m}{MV}RT \text{, откуда}$$

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{20\cdot10^{-3}\text{ кг}\cdot8{,}31\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}\cdot298\text{ К}}{1\cdot10^{-3}\text{ м}^3\cdot7{,}52\cdot10^{-3}\cdot101325\text{ Па}} = 65{,}0\text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$$

2. Լուծույթի ջերմաստիճանը բարձրացել է, քանի որ կապի առաջացումն էկզոթերմիկ պրոցես է:
3. Անջատվող ջերմության ընդհանուր քանակն է՝

$$q = C_p\cdot V\cdot\Delta T = 4{,}18\text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{мл}^{-1}\cdot100\text{ мл}\cdot0{,}031\text{ К} = 13\text{ Дж.}$$

Ռեակցիայի ջերմային էֆեկտը ըստ մեկ մոլ թթվածնի՝

$$Q = \frac{q}{4n} = \frac{q}{4\frac{m}{M}} = \frac{13\text{ Дж}}{4\cdot\frac{5\text{ г}}{65000\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}}} = 42{,}0\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Խնդիր 5

1862 թ. գերմանացի հայտնի քիմիկոս Ֆրիդրիխ Վյոլերը փորձեց ստանալ ակտիվ մետաղ, այդ մետաղի օքսիդը հալելով ածխի հետ: Արդյունքում ստացավ մոխրագույն զանգված, որը, ըստ Վյոլերի կարծիքի, ոչ մի արժեք չուներ: Գիտնականն այն նետեց աղբարկղը: Ինչպիսին եղավ նրա զարմանքը, երբ անձրևի տակ աղբի կույտից սկսեց անջատվել գազ, որն այրվում էր ծխացող բոցով:

1. Ո՞ր գազի հայտնաբերման մասին է խոսվում խնդրի պայմանում:
2. Գրե՛ք ռեակցիայի հավասարումը, որն ընթացել էր անձրևի հետ նյութի փոխազդեցությունից:
3. Ի՞նչ եղանակով են արդյունաբերության մեջ այդ գազը ստանում:
4. Ի՞նչ նյութեր կարելի է ստանալ աղբակույտից ստացված գազից: Գրե՛ք նվազագույնը երեք ռեակցիա:

Լուծում

Ենթահարց	1	2	3	4	5	Ընդհանուր
Միավոր	1	1	1	1	1	5

Խոսքը վերաբերվում է ացետիլենի հայտնաբերմանը՝ C_2H_2 :

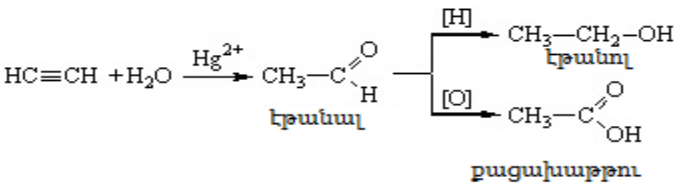
$$CaO + 3C \xrightarrow{t^\circ} CaC_2 + CO\uparrow$$
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$
$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$$

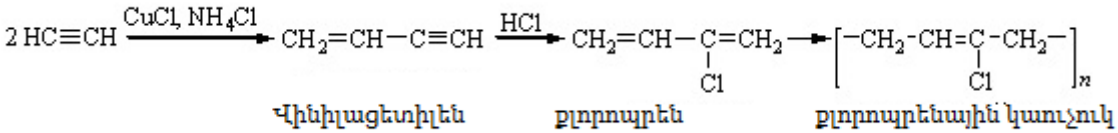
Ներկա ժամանակներում ացետիլենն արտադրության մեջ ստանում են ջերմաօքսիդացման կրեկինգով, էլեկտրակրեկինգով (1500 °C):
Էթանի և էթիլենի պիրոլիզը.

$$H_3C-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{t^\circ} CH_2=CH_2 \xrightarrow[-H_2]{t^\circ} HC\equiv CH$$

Սինթեզներ ացետիլենի հիման վրա..

$$HC\equiv CH + HCl \longrightarrow \underset{\text{վինիլ քլորիդ}}{CH_2=\underset{Cl}{CH}} \longrightarrow \underset{\text{պոլիվինիլքլորիդ}}{\left[-CH_2-\underset{Cl}{CH}-\right]_n}$$


HC≡CH +H2O
Hg2+
CH3—C(=O)H
էթանալ
[H]
CH3—CH2—OH
էթանոլ
[O]
CH3—C(=O)OH
քացախաթթու


2 HC≡CH
CuCl, NH4Cl
CH2=CH—C≡CH
HCl
CH2=CH—C(Cl)=CH2
[—CH2-CH=C(Cl)-CH2—]n
Վինիլացետիլեն
քլորոպրեն
քլորոպրենային կաուչուկ