

ՀԱՆՐԱՊԵՏԱԿԱՆ 2015



Հանրապետական փուլ

9-րդ դասարան

Խնդիր 1

1	2	3		ընդհանուր
		ա	բ	
3	3	1	1	8

Քիմիական հրեշը

Մեկ ամերիկացի գիտնական որոշեց ստուգել իր գործընկերների օքսիդացման-վերականգնման ռեակցիաների հավասարումները հավասարեցնելու կարողությունը և առաջարկեց նրանց այսպես կոչված «Քիմիական հրեշի»՝ $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_3$ կոմպլեքսի կալիումի պերմանգանատով ծծմբական թթվի միջավայրում օքսիդացման ռեակցիայի հավասարման հավասարեցումը: Որոշ ժամանակ անց ամերիկացի քիմիկոսին պատասխանեց իսրայելցի պրոֆեսորը, ով հայտնեց, որ այդ հավասարումն այդքան էլ դժվար չէ. նա լուծել էր այդ հավասարումը մոտ 20 րոպեում, որի ընթացքում նա առաջադրում էր ուսանողներին հետևյալ հարցերը:

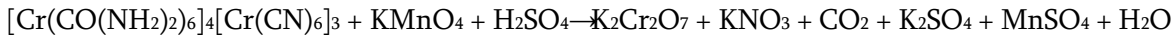
1. Որոշե՛ք վերականգնիչ կոմպլեքսում տարրերի օքսիդացման աստիճանները:
2. Գտե՛ք ռեակցիայի վերջանյութերը, եթե հայտնի է, որ վերականգնիչի բոլոր տարրերն օքսիդանում են մինչև իրենց առավելագույն օքսիդացման աստիճանը:
3. Գտե՛ք ռեակցիայի հավասարման գործակիցները՝ ա) էլեկտրոնային, բ) էլեկտրոնափոխանակման հաշվեկշռի մեթոդներով:

Հուշում՝ հավասարման աջ մասի գործակիցների գումարը մեծ է 4000-ից:

Լուծում

1. Կատիոնի լիցքը՝ +3, անիոնի լիցքը՝ -4, միզանյութն (NH₂)₂CO էլեկտրաչեզոք է, CN- իոնն ունի -1 լիցք, կատիոնում քրոմի լիցքը +3 է, անիոնում՝ +2: Ածխածինը միզանյութում ունի +4 լիցք, ցիանիդ իոնում՝ +2, ազոտն ունի -3 լիցք, ջրածինը՝ +1, թթվածինը՝ -2:

2. Ռեակցիայի հավասարումն է՝



$$3. \text{ա) } 4Cr^{+3} + 3Cr^{+2} + 66N^{-3} + 18C^{+2} - 588e^- = 7Cr^{+6} + 66N^{+5} + 18C^{+4}$$

$$Mn^{+7} + 5e^- = Mn^{+2}$$

Ռեակցիայի հավասարումն է՝

$$10[Cr(CO(NH_2)_2)_6]_4[Cr(CN)_6]_3 + 1176KMnO_4 + 1399H_2SO_4 =$$

$$= 35K_2Cr_2O_7 + 660KNO_3 + 420CO_2 + 223K_2SO_4 + 1176MnSO_4 + 1879H_2O$$

$$p)[Cr(CO(NH_2)_2)_6]^{3+} + 91/2H_2O - 99e^- = 6CO_2 + 12NO_3^- + 1/2Cr_2O_7^{2-} + 115H^+$$

$$[Cr(CN)_6]^{4-} + 67/2H_2O - 64e^- = 6CO_2 + 6NO_3^- + 1/2Cr_2O_7^{2-} + 67H^+$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Կրճատ իոնական հավասարումն է՝

$$40[Cr(CO(NH_2)_2)_6]^{3+} + 30[Cr(CN)_6]^{4-} + 1176MnO_4^- + 2798H^+ =$$

$$= 35Cr_2O_7^{2-} + 660NO_3^- + 420CO_2 + 1176Mn^{2+} + 1879H_2O$$

Ռեակցիաների հավասարումներն են՝

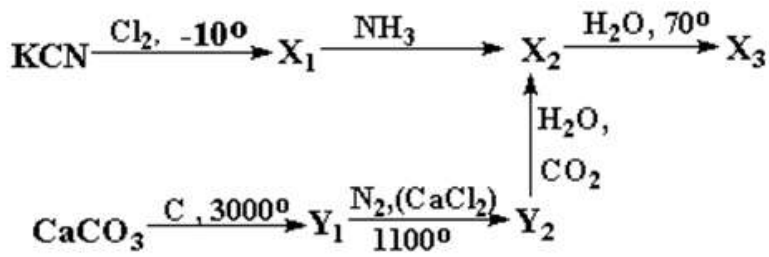
$$10[Cr(CO(NH_2)_2)_6]_4[Cr(CN)_6]_3 + 1176KMnO_4 + 1399H_2SO_4 =$$

$$= 35K_2Cr_2O_7 + 660KNO_3 + 420CO_2 + 223K_2SO_4 + 1176MnSO_4 + 1879H_2O$$

Խնդիր 2

1.					2	3	
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂			
1	1	0,5	0.5	1	5	1	11

1851 թվականին Ս. Կանիցարոն և Ֆ. Կլոզեն ստացան նոր միացություն (X₂): XIX դարի վերջում կազմվեց X₂-ի ստացման արդյունաբերական եղանակ Y₁ և Y₂ միջանկյալ միացությունների ստացման փուլերով (տե՛ս սխեման):

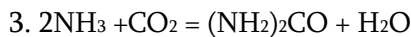
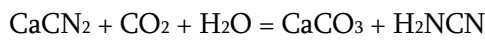
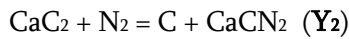
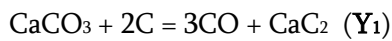
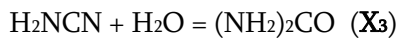
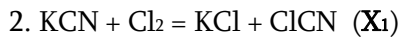


X3 նյութը հանդիսանում է մարդու կենսագործունեության արգասիք:

1. Գտե՛ք X1, X2, X3, Y1 և Y2 նյութերը:
2. Գրե՛ք սխեմայում առկա բոլոր ռեակցիաների հավասարումները:
3. Գրե՛ք X3 նյութի ստացման մեկ այլ եղանակ:

Լուծում

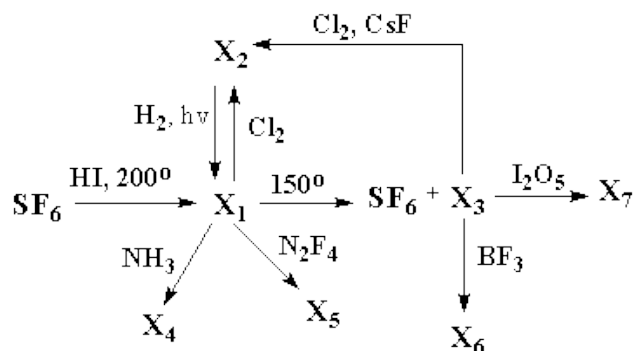
1. X1- ClCN, X2 - H2NCN, X3 - (NH2)2CO, Y1- CaC2, Y2- CaCN2



Խնդիր 3

1.							2		
X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7		3	Ընդհանուր
1	1	1	1	1	1	1	7	4	18

Ստորև տրված է ծծումբ տարրի միացությունների փոխարկումների սխեման: Բոլոր անհայտ նյութերը, բացի X1-ից, պարունակում են մեկ ծծմբի ատոմ: Միացությունների որոշ հատկություններ տրված են աղյուսակում:

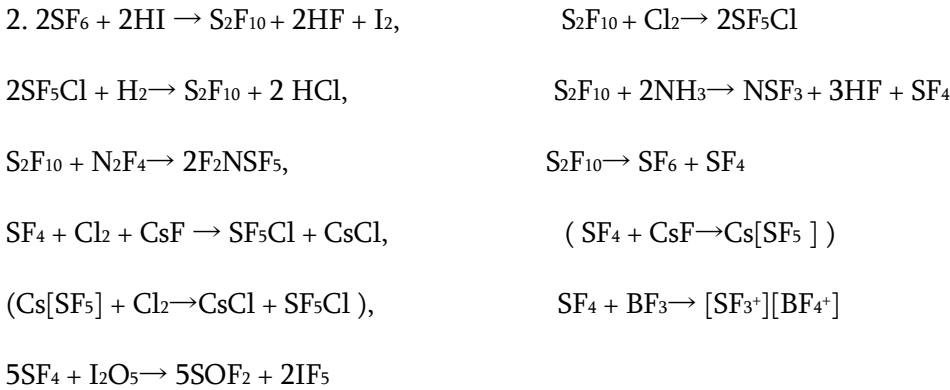


	SF6	X1	X2	X3	X7
Tպղն., °C	-50,7	-052,7	-64	-121	-110
Tհռ., °C	-64(սուբլ.)	30	-21	-38	-44

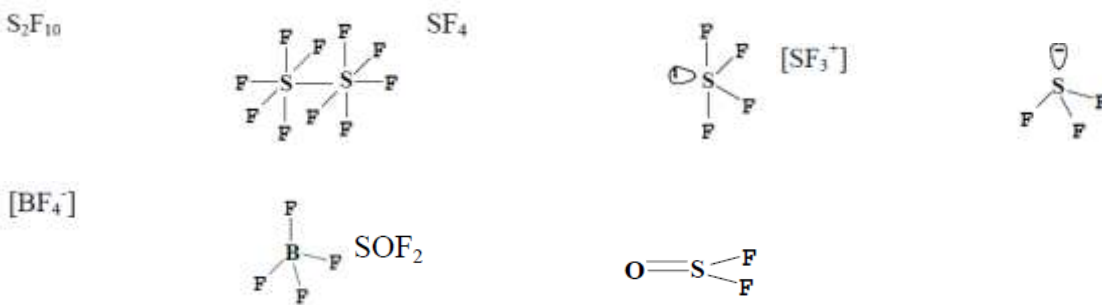
1. Որոշե՛ք X_1 -ից X_7 միացությունների բաղադրությունը:
2. Գրե՛ք սխեմայում պատկերված բոլոր ռեակցիաների հավասարումները:
3. Նկարե՛ք X_1 , X_3 , X_6 , X_7 միացությունների երկրաչափական կարուցվածքը:

Լուծում

1. X_1 - S_2F_{10} , X_2 - SF_5Cl , X_3 - SF_4 , X_4 - NSF_3 , X_5 - NF_2SF_5 , X_6 - $[SF_3^+][BF_4^-]$, X_7 - SOF_2 :



3.

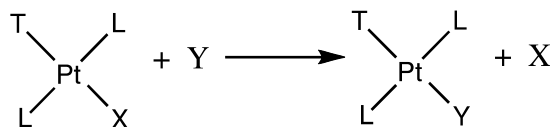


Խնդիր 4

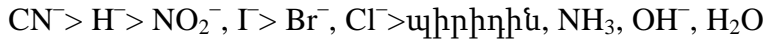
Պլատին (II) միացությունները, իզոմերները կտրանս էֆեկտը

1	2	ը ն դ հ ան ու թ
4	4	8

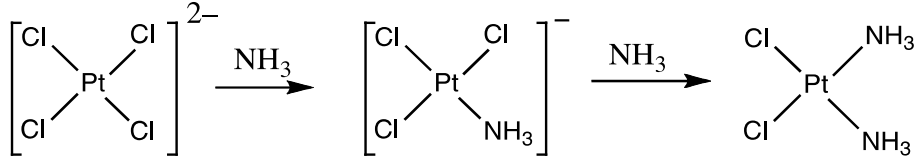
Պլատինը և այլ 10 մետաղների խումբ առաջացնում են հարթ կոմպլեքսներ և այդ ռեակցիաների մեխանիզմներն ուսումնասիրվել են էքստենսիվ: Օրինակ, հայտնի է, որ այդ կոմպլեքսների փոխանակման ռեակցիաներն ընթանում են ստերեոքիմիայի պահպանմամբ.



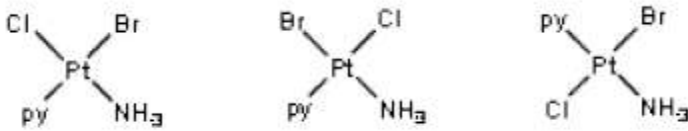
Հայտնի է նաև, որ X լիգանդը Y-ով փոխանակման ռեակցիայի արագությունը կախված է լիգանդի բնույթից, որը տրանս է X-ի նկատմամբ, այսինքն T-ից: Դա հայտնի է որպես **տրանս էֆեկտ**: Երբ T-ն ստորև թվարկված իոններից կամ մոլեկուլներից մեկն է, տրանս դիրքում փոխանակման արագությունը փոքրանում է ձախից աջ:



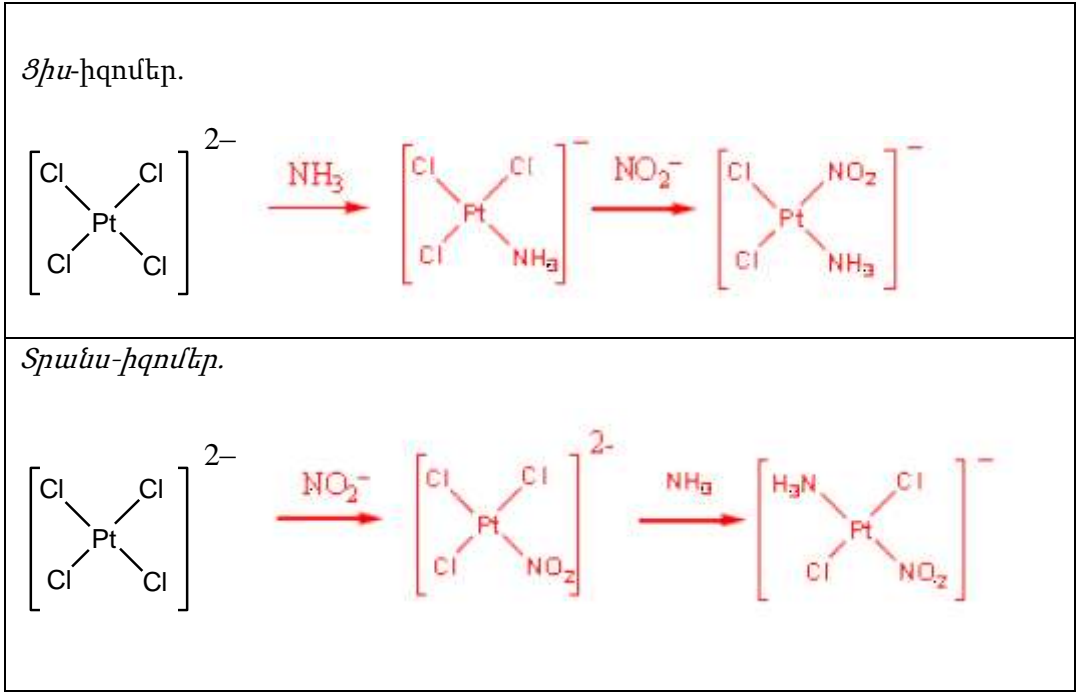
Ցիս- կամ տրանս- $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ստացումը կախված է տրանս էֆեկտից: Ցիս իզոմերը, որը քաղցկեղի քիմիոթերապիայի միջոց է և անվանվում է ցիս պլատին, ստացվում է K_2PtCl_4 -ի և ամոնիակի փոխազդեցությունից:



1. Պատկերե՛ք $Pt(py)(NH_3)BrCl$ բանաձևով պլատին(II) հարթկումպլեքսների բոլոր հնարավոր ստերեոիզոմերները, (որտեղ $py =$ պիրիդին, C_5H_5N).



2. Գրեք ռեակցիայի սխեմաները, ընդգրկելով մասին տերմեդիատը (ները), եթե ընդհանրապես տրանս քլան, ցույց տվեք ջրային լուծույթում դրանց ստացումը $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ յուրաքանչյուր ստերեոիզոմերի համար, որպես ազդանյութ օգտագործելով $PtCl_4^{2-}$, NH_3 , և NO_2^- . Ռեակցիաները վերահսկվում են կինետիկորեն՝ տրանս էֆեկտով:



Խնդիր 9.5

ա	բ	Շնչահանուր միավորները
2	3	5

10 լ տարողությամբ փակ անոթում փոխազդեցության մեջ են դրել CO և Cl₂ գազերի 57,4 գ զանգվածով հավասարամոլային խառնուրդը:

ա) Հաշվե՛ք համակարգը կատալիզատոր մտցնելուց 2 րոպե հետո ստացված խառնուրդի մոլային բաղադրությունը, եթե ֆոսգենի առաջացման միջին արագությունը 0,02 մոլ/լ.րոպե է.

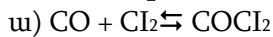
բ) Քանի՞ անգամ է ընդհանուր ճնշումը համակարգում փոքրանում հավասարակշռություն հաստատվելուց հետո՝ համակարգը կատալիզատոր մտցնելուց 5 րոպե հետո:

Լուծում.

$$28x + 71x = 57,4$$

$$99x = 57,4$$

$$x = 0,58 \text{ մոլ}$$



$$\frac{dc}{dt} = k[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] = v \implies 0,02 = \frac{\Delta C}{2} \implies 0,04 \text{ մոլ/լ}$$

$$n(\text{CO}) = 0,58 - 0,4 = 0,18 \text{ մոլ}, \quad n(\text{Cl}_2) = 0,18 \text{ մոլ}, \quad n(\text{COCl}_2) = 0,4 \text{ մոլ}$$

$$\text{բ) } \frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

$$n_1 = 1,16, \quad n_2 = 0,76$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{1,16}{0,76} \approx 1,526$$

5 րոպեին չի բավարարում

10-րդ դասարան

Խնդիր 10-1

Ֆտորիդներ

ա	բ	գ	դ	ե	զ	Ընդհանուր
1 + 1 = 2	1 + 2 = 3	2	1 + 1 = 2	2	1 + 2 = 3	14

Իներտ մոխրագույն X տարրը տաքացման պայմաններում փոխազդել է ֆտորի հետ առաջացնելով A միացությունը: Մոխրագույն գույնի Y միացությունը նույնպես փոխազդում է ֆտորի հետ առաջացնելով B հեղուկը ($\omega(F) = 49.03\%$):

ա) Որոշե՛ք X տարրը և A-ն, եթե հայտնի է, որ X տարրի օքսիդում $\omega(O) = 30.09\%$ (X տարրի օքսիդացման աստիճանը օքսիդում նույնն է, ինչ A միացության մեջ):

բ) Գծե՛ք A միացության կառուցվածքային բանաձևերը գազային և բյուրեղային ֆազերում, եթե հայտնի է, որ գազային ֆազում A-ն գտնվում է մոնոմերի, իսկ բյուրեղային ֆազում՝ սիմետրիկ ցիկլիկ տետրամերի ձևով:

գ) Գրե՛ք A միացության և BrF_3 -ի միջև ընթացող ռեակցիայի հավասարումը, եթե BrF_3 -ը հանդես է գալիս որպես Լյուիսի հիմք:

դ) Որոշե՛ք Y տարրը և B-ն:

ե) Գրե՛ք A և B նյութերի միջև ընթացող ռեակցիայի հավասարումը, եթե հայտնի է, որ անիոնում $\omega(F) = 56.95\%$:

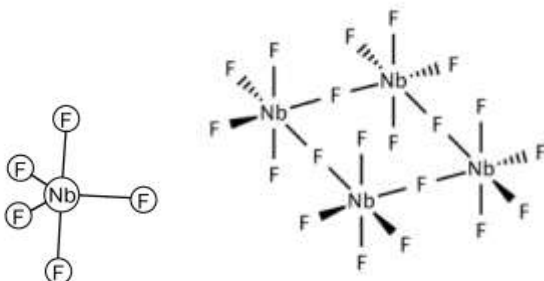
զ) Գծե՛ք վերջանյութի կատիոնի և անիոնի կառուցվածքները:

Լուծում.

ա)

Օքս. աստ.	Մոլ.զանգված	Մեկնաբանություն
+1	18,6	չի բավարարում
+2	37,2	չի բավարարում
+3	55,76	Fe, չի բավարարում, քանի որ իներտ չէ
+4	74	չի բավարարում
+5	92,93	X = Nb, A=NbF₅

բ)

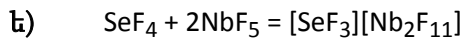


գ) $NbF_5 + BrF_3 = [BrF_2][NbF_6]$

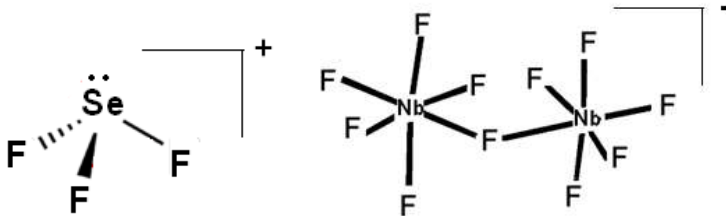
դ)

Օքս. աստ.	Մոլ.զանգված	մեկնաբանություն
+1	19.8	չի բավարարում

+2	39.5	չի բավարարում
+3	59.3	չի բավարարում
+4	79	Y = Se, B = SeF ₄



զ)



Խնդիր 10-2

Խախտվո՞ւմ է արդյոք ԼեՇատելյեի սկզբունքը

ա	բ	գ	դ	ե	Ընդհանուր
1	2	3	1 + 1 + 1 = 3	2	11

Գազային CO, H₂ և CH₃OH պարունակող համակարգում հաստատվել է հավասարակշռությունը p_{ընդ} = 100 մթն ճնշման պայմաններում: Հավասարակշռության պահին խառնուրդում առկա է 1.2 մոլ CO, 0.4 մոլ H₂ և 0.4 մոլ CH₃OH:

ա) Հաշվե՞ք հավասարակշռության հաստատունը (K_p):

բ) Ո՞ր ջերմաստիճանում է հաստատվում հավասարակշռություն: Խառնուրդին ավելացրել են 0.5 մոլ CO, իսկ ընդհանուր ճնշումն ու ջերմաստիճանը թողել են նույնը:

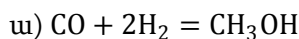
գ) Ո՞ր կողմ կընթանա ռեակցիան: Պատասխանը հիմնավորեք հաշվարկով:

դ) Հաշվե՞ք նոր հավասարակշռի խառնուրդում նյութերի քանակները (մոլ):

ե) Արդյո՞ք խախտվում է Լե Շատելյեի սկզբունքը: Բացատրե՞ք:

Նյութ	Δ _f H° կՋ/մոլ	S° Ջ/(մոլ·Կ)
CO	-110,5	197,5
H ₂	-----	130,5
CH ₃ OH	-205	226,2

Լուծում.



Պարզիպ ճնշումներ՝ $p(\text{CO}) = \frac{1,2}{2} \cdot 100 = 60$ մթն , $p(\text{H}_2) = p(\text{CH}_3\text{OH}) = 20$ մթն

Հավասարակշռության հաստատուն՝ $K_p = \frac{20}{60 \cdot 20^2} = 8.33 \cdot 10^{-4}$

բ) $\Delta H^\circ = -205 - (-110,5) = -94,5$ կՋ/մոլ

$\Delta S^\circ = 226,2 - 197,5 - 2 \cdot 130,5 = -232,3$ Ջ/(մոլ · Կ)

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_p$

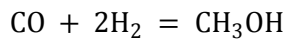
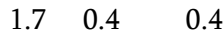
$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K_p} = \frac{-94500}{-232,3 - 8,314 \cdot \ln(8,33 \cdot 10^{-4})} = 545$ Կ

գ) Ոչ հավասարակշռային ճնշումներ՝ $p(\text{CO}) = 1,7/2,5 \cdot 100 = 68$ մթն , $p(\text{H}_2) = p(\text{CH}_3\text{OH}) = 16$ մթն

$$Q = \frac{16}{68 \cdot 16^2} = 9,19 \cdot 10^{-4}$$

$Q > K_p$ նշանակում է, որ ռեակցիայի արգասիքն ավելի շատ է, քան անհրաժեշտ է հավասարակշռային խառնուրդի համար, հետևաբար հավասարակշռության հաստատման համար պետք է ընթանա հակառակ ռեակցիան: Այսպիսով այս դեպքում ելանյութի ավելացումը կհանգեցնի հավասարակշռության տեղաշարժը դեպի **ձախ**:

դ) Ենթադրենք, որ 0,5 մոլ CO -ի ավելացումից հետո քայքայվել է x մոլ CH₃OH



$$K_p = \frac{\frac{0,4-x}{2,5+2x} \cdot 100}{\left(\frac{1,7+x}{2,5+2x} \cdot 100\right) \cdot \left(\frac{0,4+2x}{2,5+2x} \cdot 100\right)^2} = 8,33 \cdot 10^{-4}x = 0,0087$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,3913 \text{ մոլ}, \quad n(\text{CO}) = 1,7087 \text{ մոլ}, \quad n(\text{H}_2) = 0,4174 \text{ մոլ}$$

ե) Դա հակասում է Լե Շատելյեի սկզբունքի ավանդական սահմանմանը, բայց ոչ իրեն սկզբունքին: Թվացող հակասությունը բացատրվում է նրանով, որ CO -ի քանակը սկզբնական խառնուրդում թերմոդինամիկորեն շահավետ չէ:

Խնդիր 10-3

Stromeyeryt

ա	բ	գ	Ընդհանուր
1 + 1 = 2	10 · 0,5 = 5	8 · 0,5 = 4	11

Stromeyeryt կոչվող մուգմոխրագույն հանքաքարը, որը պարունակում է երեք տարրերի ատոմներ այրել են օդում: Ռեակցիայի ընթացքում առաջացել է սուրհոտով Ազազրևսևգույնի Բպինդմնացորդը, որն իրենից ներկայացնում է երկու միացությունների խառնուրդ: Ազազրևսևգույնի կազմում ամբողջությամբ մասամբ լուծվում է ծծմբական թթվում, որի հետևանքով առաջանում է կապտականաչավուն Դլուծույթը և մնում է չփոխազդած սև-մոխրագույն Եմիացությունը:

Ե միացությունը լուծվում է ազոտական թթվում առաջացնելով անգույն Զ միացությունը: Զ միացության լուծույթին ակալի ավելացնելիս առաջանում է շագանակագույն Ը նստվածքը: Եթե ստացված Ը միացությանը ավելացնենք նատրիումի պերսուլֆատի լուծույթ, ապա կառաջանա մուգ մոխրագույն Լ նստվածքը:

Տաքացման պայմաններում Դ միացության լուծույթին շարունակաբար հիմքի և գլյուկոզի լուծույթ ավելացնելիս, առաջանում է աղյուսակարմիր Թ նստվածքը, որին յոդաջրածնական թթու ավելացնելիս այն լուծվում է առաջացնելով Ժ անգույն լուծույթը:

ա) Որոշե՛ք ինչ տարրերի ատոմներից է կազմված *Stromeyery* շանքաքարը և նրա մոլեկուլային բանաձևը, եթե հայտնի է, որ նրա մոլեկուլային զանգվածը չի գերազանցում 222 գ/մոլ:

բ) Որոշե՛ք **U - ժ** նյութերը:

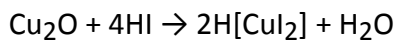
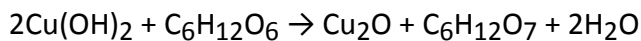
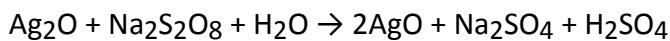
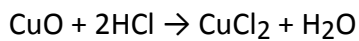
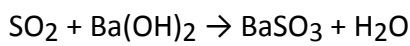
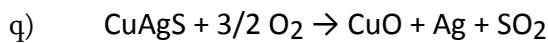
գ) Գրե՛ք խնդրի պահանջում ներկայացված 8 քիմիական ռեակցիաների հավասարումները:

Լուծում.

ա) Սուր հոտով գազը SO₂-ն է: Գլյուկոզի հետ ռեակցիան վկայում է **պղնձի** առկայության մասին, իսկ քլորաջրածնական թթվում չլուծվող, բայց ազոտական թթվում լուծվող մոխրագույն միացությունը **արծաթն** է: *Stromeyery*՝ **Cu_xAg_yS_z** (բնական հանքաքարում **x=y=z=1**):

բ)

Ա	Բ	Գ	Դ	Ե
SO ₂	CuO + Ag	BaSO ₃	CuCl ₂	Ag
Զ	Է	Ը	Թ	Ճ
AgNO ₃	Ag ₂ O	AgO	Cu ₂ O	H[CuI ₂]

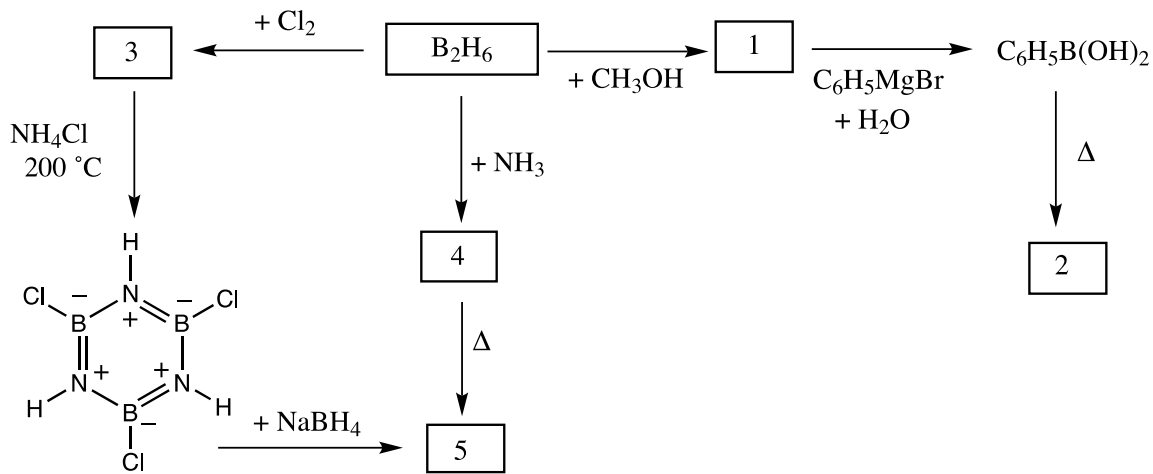


4. Դիբորանի քիմիան

1	2	3	4	5	ընդհանուր
1	2+2	1	1	2	9

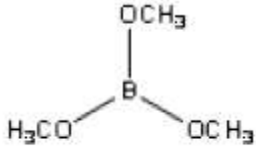
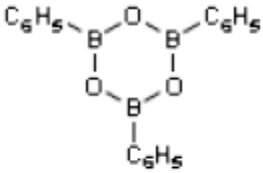
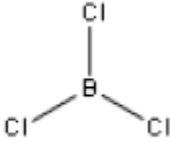
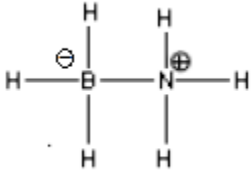
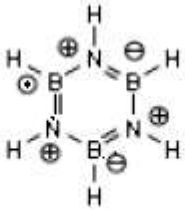
Գրեք ներքևի սխեմայում համարակալված միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

Յուրաքանչյուր միացություն բոլ է պարունակում.



Լրացուցիչ տվյալներ:

- 5-րդ համարի միացության եռման ջերմաստիճանը $55^\circ C$ է
- բոլոր ռեակցիաներում ռեագենտները ավելցուկով են
- 2-րդ համարի միացության 0.312 գրամը 25.0 գրամ բենզոլում լուծված տալիս է պնդեցման ջերմաստիճանի տարբերություն $0.205^\circ C$:
 Բենզոլի պնդեցման ջերմաստիճանի մոլյալ հաստատունը $5.12^\circ C/\text{մոլ}$ է:

Համարը	Միացության կառուցվածքային բանաձևը
1	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 
2	 <p>Դիմերը կամ տրիմերն ընդունելի է</p>
3	BCl_3 
4	BNH_6 
5	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 

Խնդիր 10.5

ա	բ	Շնչահանուր միավորները
3	2	5

10 լ տարողությամբ փակ անոթում փոխազդեցության մեջ են դրել CO և Cl₂ գազերի 57,4 գ զանգվածով հավասարամոլային խառնուրդը:

ա) Հաշվե՛ք համակարգը կատալիզատոր մտցնելուց 2 թոպե հետո ստացված խառնուրդի մոլային բաղադրությունը, եթե ֆոսգենի առաջացման միջին արագությունը 0,02 մոլ/լ.թոպե է.

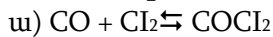
բ) Քանի՞ անգամ է ընդհանուր ճնշումը համակարգում փոքրանում հավասարակշռություն հաստատվելուց հետո՝ համակարգը կատալիզատոր մտցնելուց 5 թոպե հետո:

Լուծում.

$$28x + 71x = 57,4$$

$$99x = 57,4$$

$$x = 0,58 \text{ մոլ}$$



$$\frac{dc}{dt} = k[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] = v \implies 0,02 = \frac{\Delta C}{2} \implies 0,04 \text{ մոլ/լ}$$

$$n(\text{CO}) = 0,58 - 0,4 = 0,18 \text{ մոլ}, \quad n(\text{Cl}_2) = 0,18 \text{ մոլ}, \quad n(\text{COCl}_2) = 0,4 \text{ մոլ}$$

բ) $\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2}$

$$n_1 = 1,16, \quad n_2 = 0,76$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{1,16}{0,76} \approx 1,526$$

5 թոպեին չի բավարարում

11-12 դասարան

Խնդիր 1

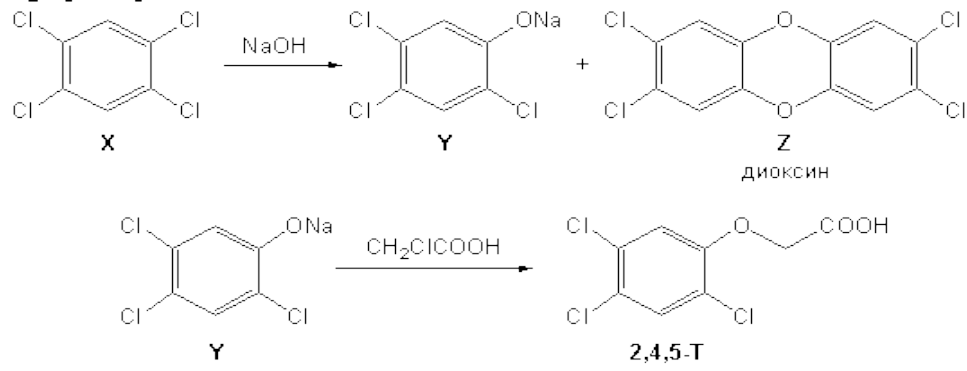
1			2	3	գումարային
X	Y	Z			
1	2	4	1	2	10

Վիետնամի պատերազմի ընթացքում ամերիկյան բանակը օգտագործեց հերբիցիդ 2,4,5-T, որը առաջացրեց տերևաթափ ջունգլիներում: 2,4,5-T նյութը ստացվում է FeCl₃ -ի ներկայությամբ բենզոլի կլորի ավելցուկի փոխազդեցության արգասիքից՝ X-նյութից: Նատրիումի հիդրօքսիդով X նյութը 150 °C մշակելիս առաջանում է Y նյութը, որն ունի հետևյալ բաղադրությունը՝ C₆H₂Cl₃NaO: Սակայն, ինչպես հետո հայտնաբերվեց, այդ ռեակցիայի ընթացքում առաջանում է ևս մեկ նյութ՝ Z, որն ունի C₁₂H₄Cl₄O₂ բաղադրությունը: Հերբիցիդում Z նյութի խառնուրդի առկայությունը հանգեցրեց ամերիկյան բանակի զինվորների զանգվածային մահվան՝ քաղցկեղից:

- ա) գրե՛ք X, Y, Z նյութերի բանաձևերը,
- բ) առաջարկե՛ք 2,4,5-T հերբիցիդի կառուցվածքը, եթե հայտնի է, որ այն ստացվում է քլորքացախաթթվի և Y նյութի փոխազդեցությունից:
- գ) Գրե՛ք Z նյութի կառուցվածքը և անվանե՛ք:

Լուծում

Բաղադրությունից ստացման եղանակից կարելի է կռահել, որ Y-նյութը երբևէր տեղակալված նատրիումի ֆենոլյատն է: 2,4,5-դիքլորոքլորիատում ներդիրքը որոշվում է ըստ 2,4,5-T-ում վան, կամ X նյութի կառուցվածքով, որը հավանական է քառաքլորբենզոլ է: Բենզոլի հաջորդական քլորացումից, համաձայն արոմատիկ օդակում տեղակալման կանոնի, առավել ապեսպետք է առաջանա 1,2,4,5-իզոմերը: Z-նյութի բաղադրությունը հուշում է, որ նրա մոլեկուլում առկա է երկու բենզոլային օղակ, որոնցից մեկը քառաքլորոմ կաքլորի երկուստոմ: Հեշտ են կատել, որ Z-նյութը կարելի է ստանալ 2 մոլ Y նյութից 2 մոլ NaCl հանելով: Այդ նյութի տրիվյալանվանումն է դիօքսին, մարդու կողմից սինթեզված մենաուժեղ թույններից և քաղցկեղածին նյութերից մեկը: 2,4,5-T կառուցվածքային բանաձևը ստացվում է քլորքացախաթթվի մոլեկուլում քլորիատում տեղակալելով Y-ով:

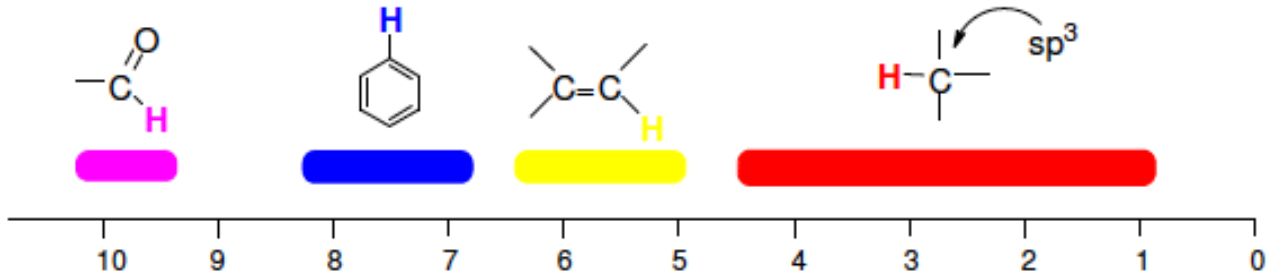


(2,4,5-трихлорфенокси)уксусная кислота

խնդիր 2.

A	B	C	D	E	F	ընդհանուր
1+0,65	1+0,65	1+0,65	1+0,65	1+0,65	1+0,65	10

$^1\text{H-NMR}$ սպեկտրոսկոպիան թույլ է տալիս իդենտիֆիկացնել ջրածնի ատոմները օրգանական մոլեկուլներում: Ազդանշանի քիմիական շեղման և ճեղքավորվածության օգնությամբ կարելի է որոշել ջրածնի ատոմների տեսակը: Ստորև նշված են ջրածնի ատոմի ռեզոնանսի որոշ հատկություններ:



$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ բանաձևով 6 իզոմերների (A, B, C, D, E և F) նկարագրությունները տրված են ստորև.

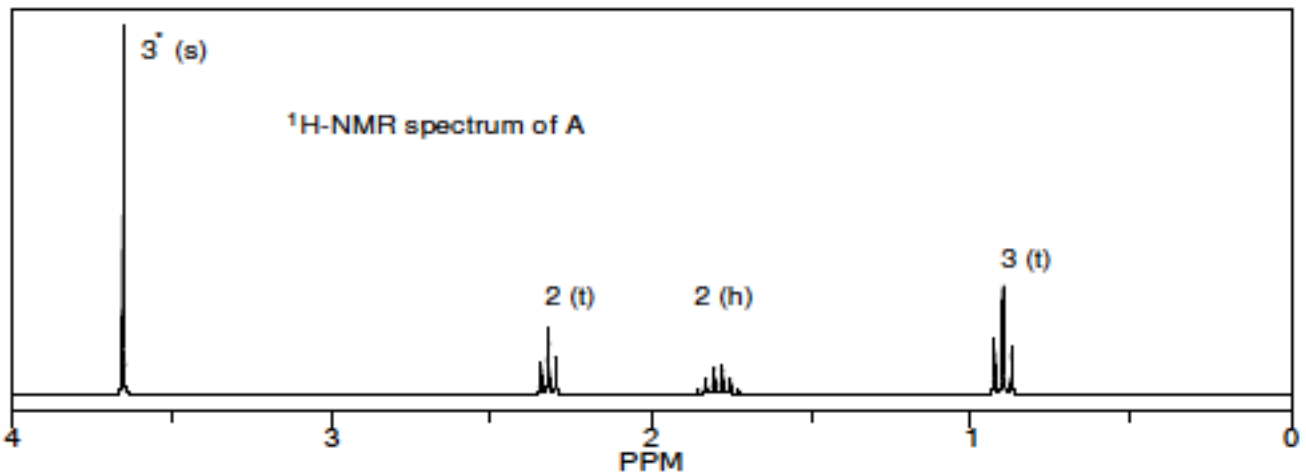
- Իզոմերները ճյուղավորված չեն.
- ԻԿ սպեկտրում չի գրանցվել OH խմբի ներկայություն.
- Բոլոր իզոմերներումթթվածիններից մեկը գտնվում է sp^2 հիբրիդային վիճակում, իսկ մյուսը՝ sp^3 :

ա) Օգտվելով վերը նշված տվյալներից և ստորև բերված սպեկտրներից որոշեք A– F իզոմերները և ներկայացրե՛ք դրանց կառուցվածքային բանաձևերը:

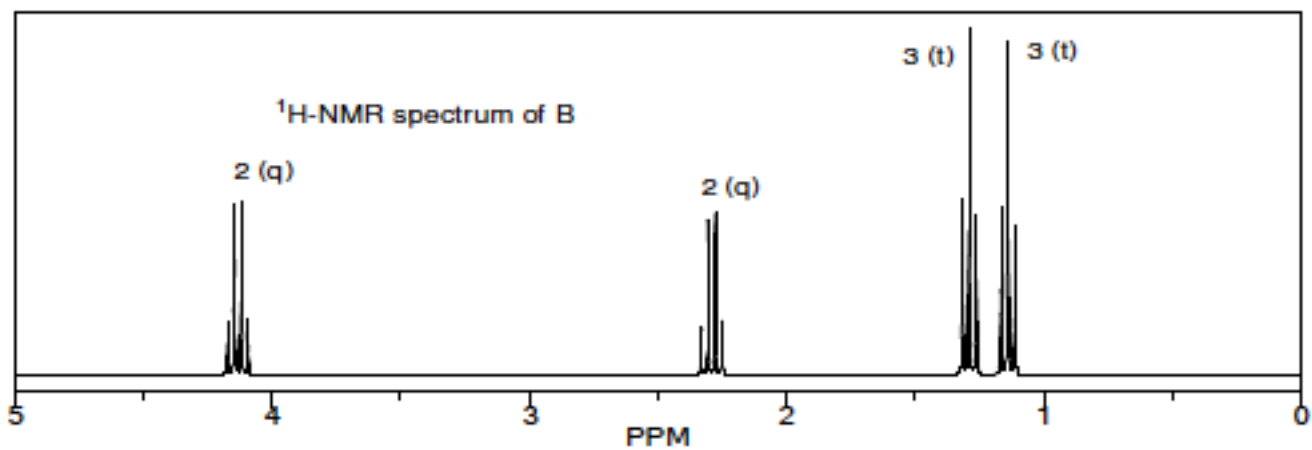
Հապավումներ. s = սինգլետ, d = դուպլետ, t = տրիպլետ, q = կվարտետ, qui = կվինտետ,

h = հեքստետ

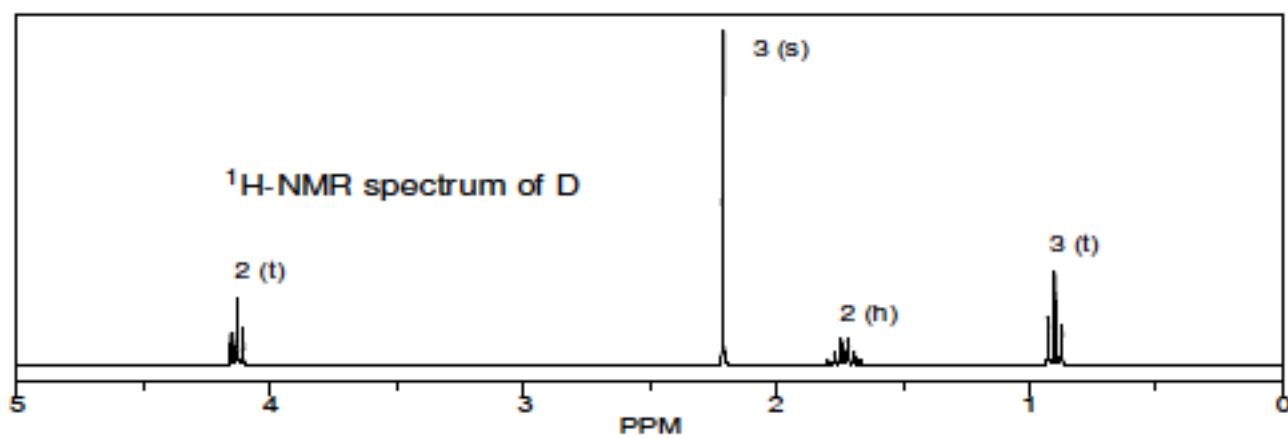
Իզոմեր A



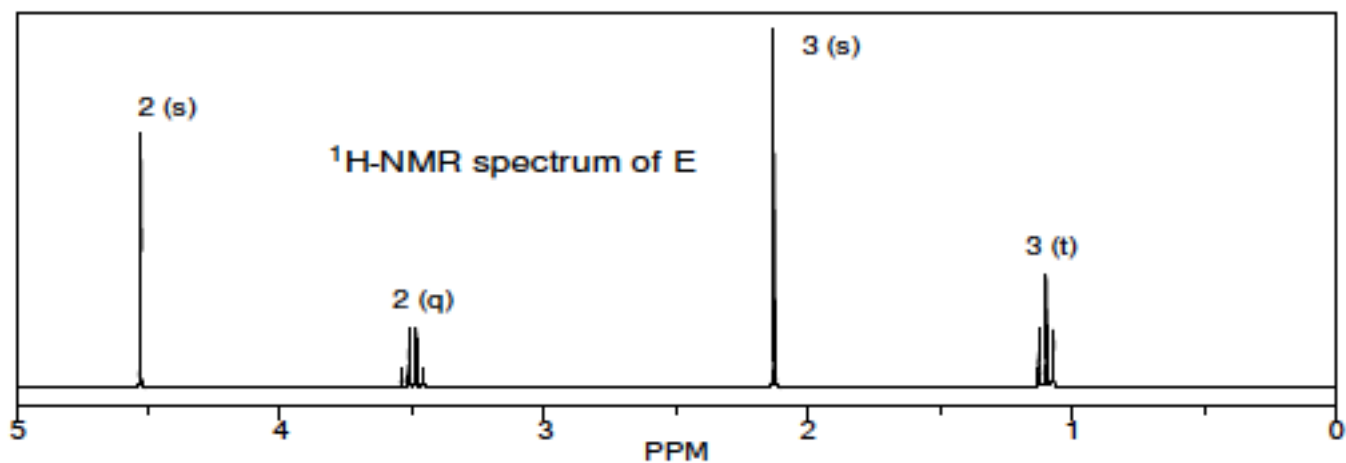
Իզոմեր B



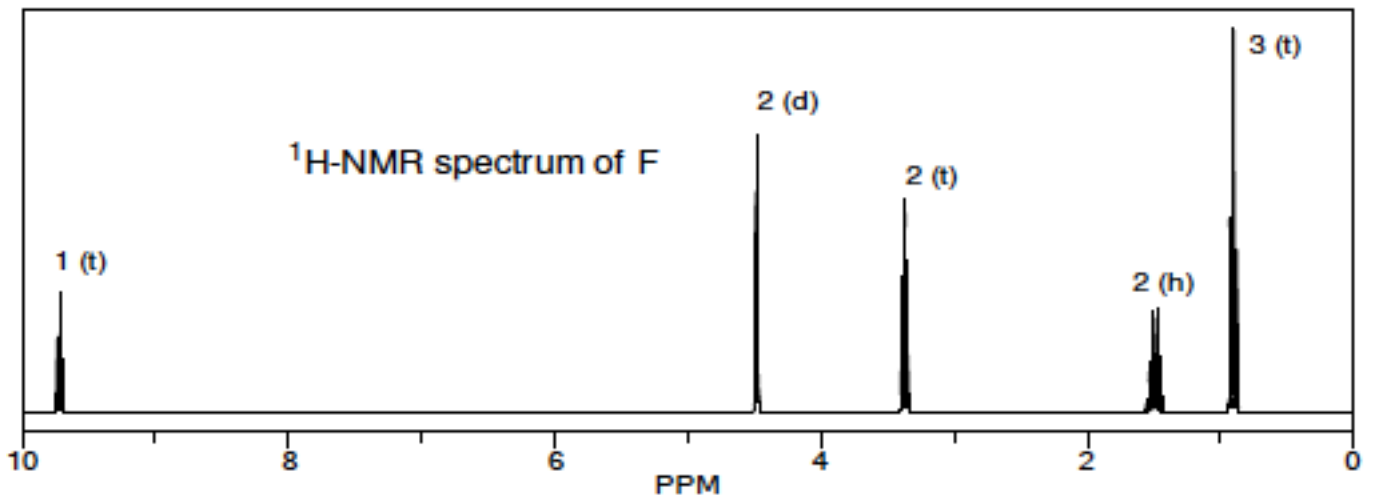
ԻզոմերD



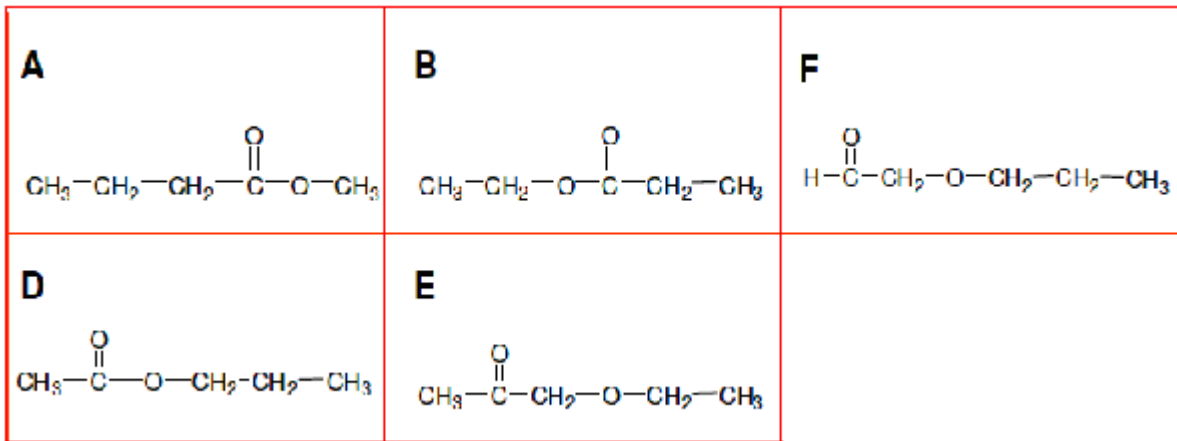
ԻզոմերE



ԻզոմերF



Լուծում

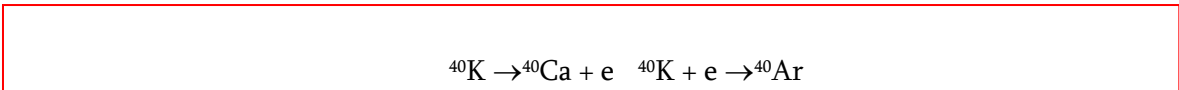


Խնդիր 3

1.	2.	3.	4.	5.	ընդհանուր
2	2	2	2	2	10

Երկրաբանական օբյեկտների տարիքի որոշման եղանակներից մեկը հիմնված է կալիում-40 իզոտոպի ռադիոակտիվ տրոհման վրա: Այդ իզոտոպը գուգահեռվերածվում է կալցիում-40 կարգոն-40՝ $T_1 = 1,47 \cdot 10^9$ տարի կամ $T_2 = 1,19 \cdot 10^{10}$ տարի կիսատրոհման ժամանակահատվածներով՝ համապատասխանաբար:

1. Գրեք այդ միջուկային տեղեկանքների հավասարումները.



2. Լեռնային ապարի տարիքի որոշման համար այն հարյուր մեկ կուրումում տրոշուման ջատվածարգոնի ծավալը: Ինչու՞ տարիքի որոշման համար օգտագործում են առգոնտ, արոսթեկազիումը:

Ca-ը, ի տարբերություն արգոնի, մտնում է հանքապարների բաղադրության մեջ և այդ պատճառով ըստ կալցիումի որոշման ճշտությունը փոքր է:

3.

Զուգահեռ ուղղություններով ընթացող տրոհման ժամանակ նյութի զանգվածի կախվածությունը ժամանակից նկարագրվում է հետևյալ հավասարմամբ.

$$m(t) = m(0) \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

որտեղ k_1 և k_2 համապատասխանաբար ուղղություններով ընթացող տրոհման արագությունների հաստատուններն են, $e \approx 2,72$ բնական լոգարիթմի հիմքն է: Արագության հաստատունը կապված է կիսատրոհման ժամանակի՝ T հետ.

$$k = \ln 2 / T$$

Ըստ երկու ռեակցիաների հաշվե՛ք կալիում-40 իզոտոպի կիսատրոհման ժամանակը.

$$T = \frac{\ln 2}{K_1 + K_2} = \frac{\ln 2}{\frac{\ln 2}{T_1} + \frac{\ln 2}{T_2}} = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 + T_2} = \frac{1,47 \cdot 10^9 \cdot 1,19 \cdot 10^{10}}{1,47 \cdot 10^9 + 1,19 \cdot 10^{10}} = 1,31 \cdot 10^9 \text{ տարի:}$$

3. Որոշակի ուղղություններով ընթացող զուգահեռ ռեակցիաներում մասնակցող նյութի չափաբաժինը հակադարձ համեմատական է համապատասխան կիսատրոհման ժամանակահատվածին:

Որքա՞ն արգոնի ատոմներ են առաջանում յուրաքանչյուր 100 տրոհված կալիում-40 ատոմներից:

$$\frac{N(K \rightarrow Ca)}{N(K \rightarrow Ar)} = \frac{T_2}{T_1} = 8,1$$

$$N(K \rightarrow Ar) = \frac{1}{1+8,1} 100 = 11$$

5. Հաշվի առնելով, որ Երկիր մոլորակի տարիքը կազմում է 5 միլիարդ տարի, որոշե՛ք Երկրագնդի գոյության ամբողջ ժամանակահատվածում կալիումի տրոհումից առաջացած արգոնի ծավալը (ն.պ.): Համեմատե՛ք մթնոլորտում եղած արգոնի ծավալի հետ, հաշվելով, որ օդում եղած արգոնի կոնցենտրացիան հավասար է 1%: Որոշե՛ք ռադիոակտիվ ծագում ունեցող արգոնի բաժինն օդում: Ներկայումս ռադիոակտիվ կալիում-40 իզոտոպի բաժինը կազմում է կալիումի ընդհանուր քանակության 0,0119 ատոմային %: Երկրակեղևում կալիումի զանգվածային բաժինը կազմում է 1,5 %, իսկ երկրակեղևի ընդհանուր զանգվածը հավասար է $5 \cdot 10^{22}$ տ: Երկրագնդի մթնոլորտի ընդհանուր ծավալը 40 միլիարդ կմ³ է:

Հաշվե՛ք կալիում-40-ի ընդհանուր քանակությունը երկրակեղևում ներկա պահին.

$$n(^{40}K) = \frac{5 \cdot 10^{25} \cdot 0,015 \cdot 0,000119}{40} = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ մոլ}$$

Հաշվե՛ք կալիում-40-ի ընդհանուր քանակությունը երկրակեղևում սկզբնական պահին, այսինքն 5 միլիարդ տարի առաջ.

$$n_0(^{40}\text{K}) = n(^{40}\text{K}) \cdot \exp^{((K_1 + K_2)t)} = 2,2 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(\left(\frac{\ln 2}{1,47 \cdot 10^9} + \frac{\ln 2}{1,19 \cdot 10^{10}}\right) \cdot 5 \cdot 10^9\right) = 3,1 \cdot 10^{19} \text{մոլ}$$

Երկրի գոյության ընթացքում երկրակեղևում կալիում-40-ը քայքայվել է.

$$n(^{40}\text{K}) = 3,1 \cdot 10^{19} - 2,2 \cdot 10^{18} = 2,9 \cdot 10^{19}$$

որից արգոնի առաջացմամբ.

$$n(^{40}\text{K}) = 2,9 \cdot 10^{19} \cdot 0,11 = 3,2 \cdot 10^{18} \text{մոլ}$$

$$V(\text{Ar}) = nV_m = 3,2 \cdot 10^{18} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} = 7,2 \cdot 10^{16} \text{մ}^3$$

Արգոնի ծավալը մթնոլորտում.

$$(Ar) = 0,01 \cdot 40 \cdot 10^9 = 4 \cdot 10^8 \text{ ՈԱՁ} = 4 \cdot 10^{17} \text{մ}^3$$

Ռադիոակտիվ ծագմամբ արգոնի ծավալը կազմում է.

$$\omega(Ar) = 7,2 \cdot 10^{16} / 4 \cdot 10^{17} = 0,18 \text{ կամ } 18\%$$

Խնդիր 4. Չարդված ֆոտոսինթեզ՝ Հիլի ռեակցիան

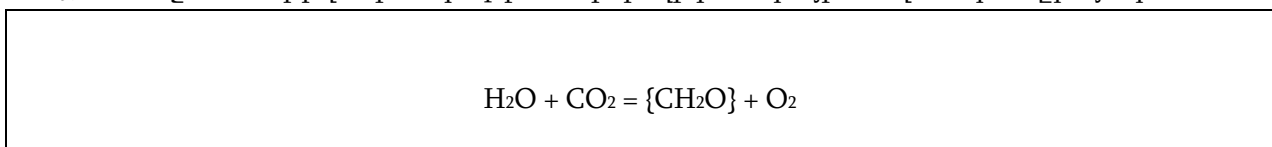
Հարցեր	1	2	3			4	ընդհանուր
			a	b	c		
Միավորներ	1	1	2	2	2	2	10

Ֆոտոսինթեզի ուսումնասիրման պատմության մեջ եղելներոշ գիտական փորձեր, որոնք շատ քան ենթադրելի են ցարելու գիտելիքներին՝ այդ շատ քարոպրոցեսների վերաբերյալ: Նման փորձ է կատարել անգլիացի կենսաքիմիկոս Ռոբերտ Հիլը 1930

թ.: Այս խնդրում մենք դիտարկում ենք այդ փորձի որոշ տվյալներ՝

թարմ փորձերի տվյալների հետ համատեղ:

1. Բույսերում,
լույսի ազդեցության տակ ածխածին (IV) օքսիդը վերականգնվում է առաջացնելով ածխաջրեր (նշենք այն {C H₂O}) և առաջանում է թթվածին: Գրե՛ք ֆոտոսինթեզի գումարային հավասարումը բույսերում:



Ֆոտոսինթեզի մեծ մասը ընթանում է քլորոպլաստներում՝ օրգանոիդներ,

որոնք գտնվում են բույսերի բջիջներում և պարունակում են քլորոֆիլ՝ լույսը հեշտադարձող նյութը:

Հիլը անջատել է քլորոպլաստը բջիջից՝ տրորելով տերևները շաքարի լուծույթով:

Բջիջից անջատված քլորոպլաստը լուսավորելիս թթվածին և չիանջատում ածխածին (IV)

օքսիդին երկայությամբ: Սակայն քլորոպլաստի սուսպենզիային կալիումի ֆերրի օքսալատ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

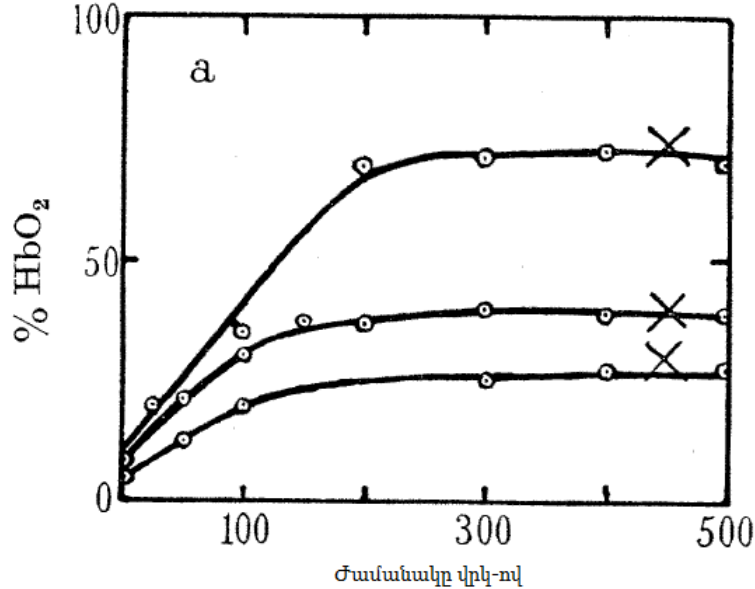
ավելացնելիս (կալիումի օքսալատի ավելցուկի պայմաններում) Հիլլը նկատեց թթվածնի անջատումը սավորելիս նույնիսկ CO_2 -ի բացակայությամբ:

2. Հիլլի էքսպերիմենտը թույլ տվեց, որ որոշել թթվածնի աղբյուրը ֆոտոսինթեզի ժամանակ՝ վերականգնիչ օքսիդիչ նյութերը ֆոտոսինթեզում:

Գրե՛ք բույսի ֆջջում և ֆջջից դուրսը յուրաքանչյուր պայմանում օքսիդիչի և վերականգնիչի բանաձևերը (Հիլլի ռեակցիա).

Բնական ֆոտոսինթեզ		Հիլլի ռեակցիան	
Օքսիդիչ	վերականգնող ազեոտ	Օքսիդիչ	վերականգնող ազեոտ
CO_2	H_2O	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	H_2O

Հիլլը չափել է է անջատվող թթվածնի քանակը օդազոտ ծեղկով մկանի հեմոգլոբին (Հիլլն այն նշանակել է Hb), որը 1:1 հարաբերությամբ մտնում է թթվածնի ընկալում է առաջացնելով HbO_2 ձևը: Hb-ի սկզբնական կոնցենտրացիան կազմել է $0,6 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ: Կինետիկական կորերը, որոնք համապատասխանում են ֆերի օքսալատի տարբեր կոնցենտրացիաներին ցույց են տրված նկարում (վերնի կորին համապատասխանում է $2,0 \cdot 10^{-4}$ M):



3. a. Ըստ նկարի գնահատե՛ք Fe/O_2 մոլային հարաբերությունը ռեակցիայի ավարտին: Ուշադրություն մի քղարձնի Hb-ի երկաթին:

b. Գրե՛ք Հիլլի ռեակցիայի հավասարումը, ենթադրելով, որ այն ապահովում է բարձր էլք:

c. Օդազոտ ծեղկը ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների շարքը հաշվեք Հիլլի ռեակցիայի Գիբսի էներգիան $T = 298$ K, թթվածնի ճնշումը 1 mmHg, $\text{pH} = 8$ և ստանդարտ կոնցենտրացիաները մյուս քաղաղրիչների:

Իսկապե՛ սայդայմաններում ռեակցիան ընթանում է ինքնաբերաբար:

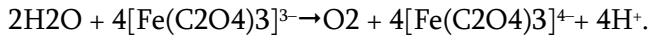
Կիսառեակցիաներ	E°, V
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 8e \rightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O}$	-0.01
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77

$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe^0$	-0.04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$	-0.59

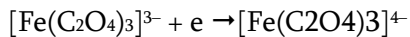
a. Հաշվարկներ

$$n(Fe) / n(O_2) = c(Fe) / c(HbO_2) = 2.0 \cdot 10^{-4} / (0.75 \cdot 0.6 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{4.4 : 1}$$

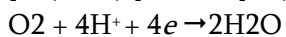
b. Ratio ~ 4:1 shows that Fe(III) is reduced to Fe(II), which in the presence of excess oxalate exists as a complex:



c. Հաշվարկներ



$$E1^\circ = 0.05 \text{ V}$$



$$E1^\circ = 1.23 \text{ V}$$

$$\text{emf: } E^\circ = E1^\circ - E2^\circ = -1.18 \text{ V}$$

(0 p if $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ half-reaction is used)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(P_{O_2} [H^+]^4) = -4 \cdot 96500 \cdot (-1.18) + 8.314 \cdot 298 \cdot \ln(1/750(10^{-8})^4) = 2.57 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

$$= 257 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = 257 \text{ kJ/mol}$$

Ինքնաբերաբար է

Ինքնաբերաբար չէ

v

Ռեակցիան էնդոէրգիկ է, հետևաբար չի կարող ինքնաբերաբար ընթանալ

4. Փորձեք եզրակացություններ անել վերոնշյալ փորձերի վերաբերյալ (հարցեր 2-5). Յուրաքնչյուր պնդում հաստատեք ընտրելով “այո” կամ “ոչ”.

	այո	ոչ
Բնական ֆոտոսինթեզում ջրի օքսիդացումը CO_2 -ի վերականգնումը կատարվում է առանձին տեղերում:	V	
Քլորոպլաստում O_2 առաջանում է CO_2 -ից.		V
Ջրի օքսիդացումը քլորոպլաստում պահանջում է լուսավորում.	V	
Մեծամասամբ քլորոֆիլները քլորոպլաստներում հիջակ անոթներում սնակցում են O_2 -ի ֆոտոքիմիական առաջացմանը:		V
Մեկուսացված քլորոպլաստում յուրաքանչյուր կլանված ֆոտոն առաջ է բերում մեկ էլեկտրոնի փոխանցում:		V

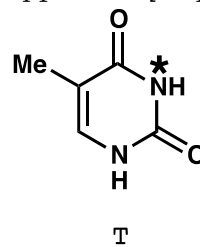
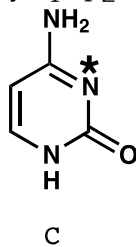
Խնդիր 5

a-i	a-ii	b	c	d	Խնդիր 5
1	2	2	1	4	10

ԴՆԹ-ն կյանքի ֆունկցիոնալ մոլեկուլներից մեկն է: Այս խնդիրը վերաբերում է ԴՆԹ-ի մոլեկուլային կառուցվածքի ձևափոխմանը բնական և մարդու ազդեցության ճանապարհով:

a. Դիտարկեք պիրիմիդինային հիմքերը ցիտոզինը (C) և թիմինը (T): N-3 ազոտի ատոմը (նշված է *) այդ հիմքերից մեկում հանդիսանում է նուկլեոֆիլ կենտրոն ԴՆԹ-ի ակիլացման ժամանակ, իսկ մյուսը՝ ոչ:

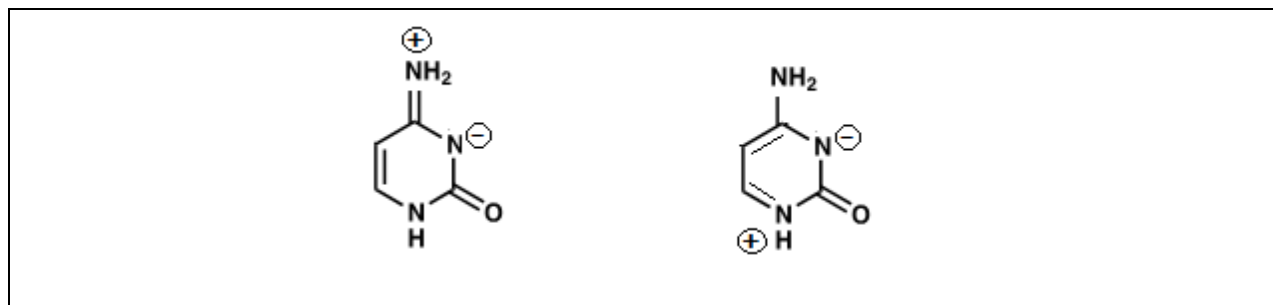
i. Շարքեք (շրջանակի մեջ վերցրեք) այն հիմքը C կամ T, որի N-3 ազոտի ատոմն ավելի նուկլեոֆիլ է.



(i) CT

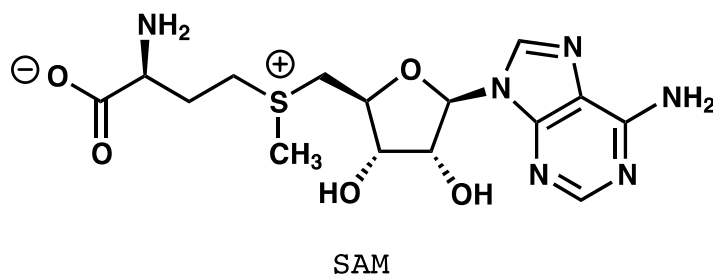
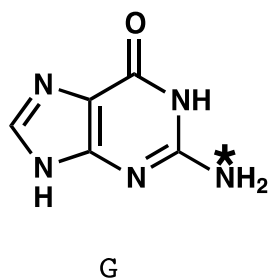
ii. Պատկերեք մոլեկուլի երկու տարբեր ռեզոնանսային բանաձևերն ախորդկե տիձեր պատասխանը հիմնավորելու համար: Նշեք բոլոր չզրոյական ձևական լիցքերը երկու բանաձևերում:

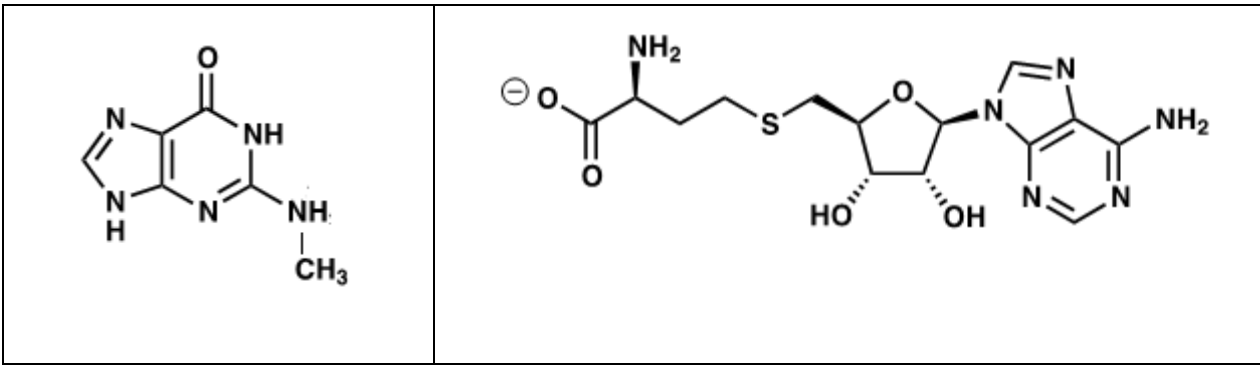
ii



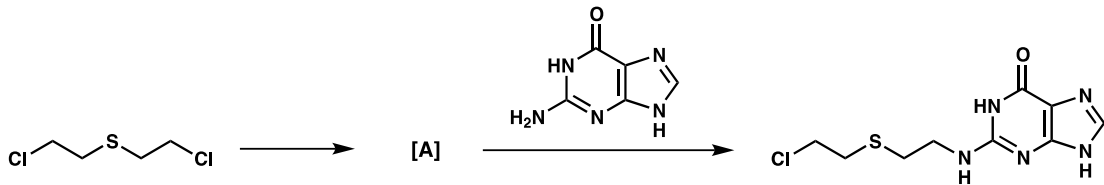
2-ական միավոր յուրաքանչյուրի համար

b. ԴՆԹ-ի մեկ հայտնի բնական ձևափոխումը դա գուանինի (G) նշված դիրքի (*) մեթիլացումն է S-ադենոզիլմեթիոնինով (SAM): Պատկերեք գուանինի և SAM-ի ռեակցիայի հետևանքով ստացվող երկու պրոդուկտների կառուցվածքային բանաձևերն առանձին վանդակներում.

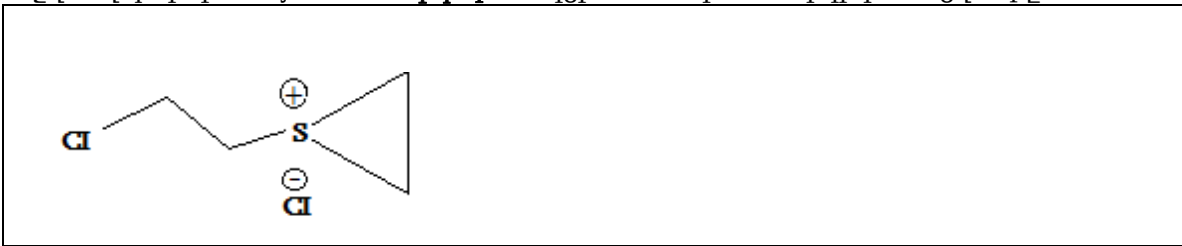




c. ԴՆԹ-ի ալկիլացնողմիջոց է նանիպրիտգազը:

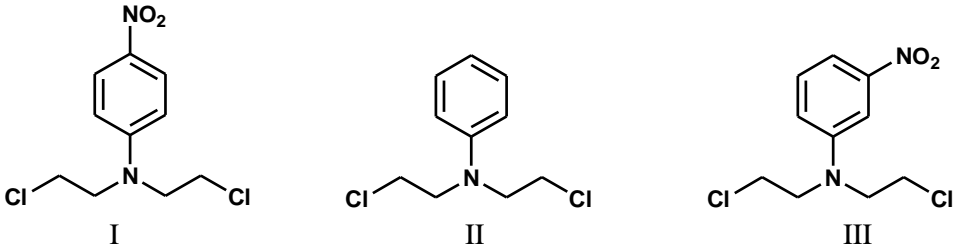


Այդգազը ազդելիս նախ ներմուլեկուլային տեսակցիայի հետևանքով փոխարկվում է միջանկյալ տեսակցիոնունակ **A** մասնիկի, որը ուղակիորեն ալկիլացնում է ԴՆԹ-ին՝ տալով նուկլեինաթթվի պրոդուկտ, նշված վերևիսխեմայում: **Պատկերեք** տեսակցիոնունակ **A** մասնիկի կառուցվածքը:



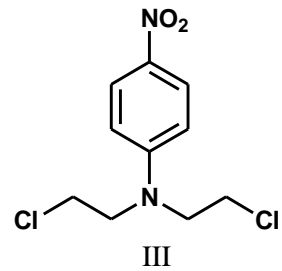
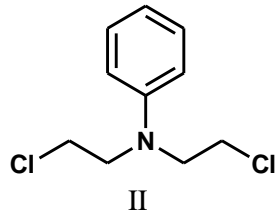
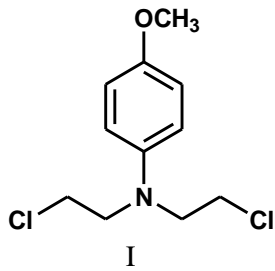
d. Ազոտապարունակող ալկիլացնողմիջոցները փոխազդում են ծծումբապարունակող գազին մանին չպես սկետում: Այդ միջոցների տեսակցունակությունը կարելի է ձևափոխել կախված ազոտիատոմի երրորդ տեղակալի չիբնությունից: Ազոտապարունակող ալկիլացնողմիջոցների տեսակցունակությունը մեծանում է կենտրոնական ազոտիատոմին ուկլեոֆիլության մեծացման հետ: Ստորև բերված ազոտապարունակող ալկիլացնողմիջոցներիցը նտրեք առավելակտիվը ամենաթույլ տեսակցունակություն ունեցողը:

i.



Առավելակտիվ: II
 Ամենաթույլակտիվությանը: I

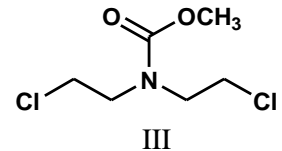
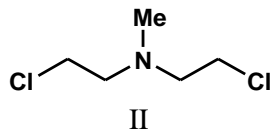
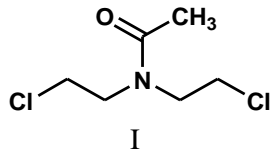
ii.



Առավելակտիվ: I

Ամենաթույլակտիվությամբ: III

iii.



Առավելակտիվ: II

Ամենաթույլակտիվությամբ: I