

ArmChO			
--------	--	--	--

ՀՔՕ 2022

Տեսական փուլ

Խնդիրներ



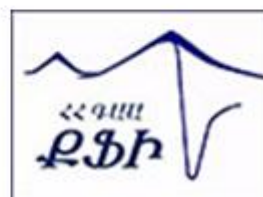
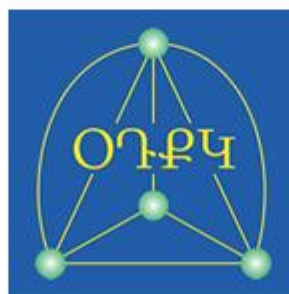
11-12-րդ դասարաններ



ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,
ՄՍԿՆՈՒԹՅՈՒ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՂՈՒԹՅՈՒՆ



OrganiX



Տեսական փուլի տևողությունը **5 ժամ է: «Ավարտ»** հրահանգից հետո Դուք պարտավոր եք կանգնել ոտքի, և գրիչը ձեռքով բարձրացնել վեր, 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

Ռեակցիայի էնտրոպիա

Ռեակցիայի Գիբբսի էներգիա

Իզոբարային ջերմունակություն

Կիրխոֆի հավասարում

Գիբբսի էներգիա

Հավասարկշռության հաստատունի կապը Գիբբսի էներգիայի հետ

Ռեակցիայի քվոտիենտ

Վանթ-Հոֆի հավասարումը

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

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

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

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

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

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

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

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

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ռեակցիայի համար

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

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Ընդհանուր տվյալներ

Լամբերտ-Բերի օրենք

Իդեալական գազի հավասարումը

Ունիվերսալ գազային հաստատուն

Մթնոլորտային ճնշում

Ցելսիուս-Կելվին

Ավոգադրոյի հաստատունը

Գծային ֆունկցիա

Երկարության չափման միավորներ

$$A = \epsilon l c$$

$$PV = nRT$$

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

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

$$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ Կ}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ մոլ}^{-1}$$

$$y = kx + b$$

$$1 \text{ նմ} = 10^{-9} \text{ մ}, 1 \text{ պմ} = 10^{-12} \text{ մ}$$

Խնդիր 11-12-1: Ծծմբի հալոգենիդները:

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Ընդհանուր	%
Միավոր	2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	2	18	8
Գնահատական															

Ծծմբի հալոգենիդներից շատերն օգտագործվում են օրգանական և անօրգանական սինթեզում՝ որպես ռեագենտ: Ծծմբի(VI) ֆտորիդը կամ էլեգազը հայտնի ամենաձանր գազերից է:

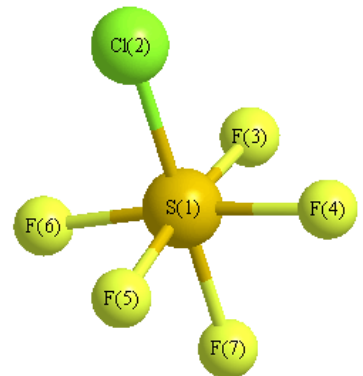
1. **Հաշվե՛ք** էլեգազի խտությունը՝ ստանդարտ պայմաններում (g/cm^3):

2. **Գրե՛ք** էլեգազի մոլեկուլի երկրաչափական կառուցվածքի անվանումը:

Ծծմբի պենտաֆտորքլորիդը (SF_5Cl) կարելի է ստանալ ծծմբի(IV) ֆտորիդի, քլորի և ցեզիումի ֆտորիդի փոխազդեցությունից:

3. **Գրե՛ք** ծծմբի պենտաֆտորքլորիդի ստացման ռեակցիայի հավասարումը:

Ծծմբի պենտաֆտորքլորիդի մոլեկուլի կառուցվածքը շատ նման է էլեգազի մոլեկուլի կառուցվածքին, սակայն, քլորի ատոմի ներմուծումը հանգեցնում է անկյունների և կապերի չափերի փոփոխության: Նկարում պատկերված է SF_5Cl -ի եռաչափ կառուցվածքը:



4. **Գրե՛ք** էլեգազում FSF անկյան չափը (փոված անկյուններն անտեսեք):

$\angle FSF =$

5. **Համեմատե՛ք** էլեգազում FSF անկյան չափը SF_5Cl -ում $F(3)S(1)F(4)$ անկյան չափի հետ:

$\angle FSF(\text{էլեգազ}) \text{ ___ } \angle F(3)S(1)F(4)$

6. **Համեմատե՛ք** SF_5Cl -ում F-S և Cl-S կապերի երկարությունները:

F-S ___ Cl-S

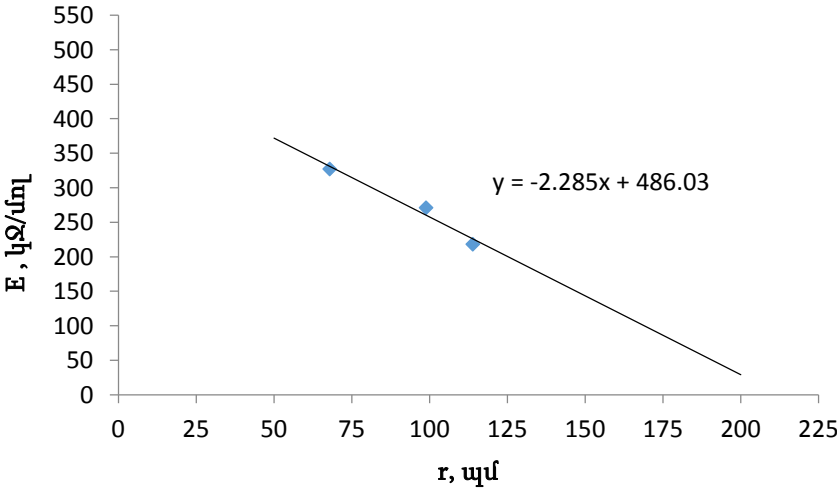
7. **Համեմատե՛ք** SF_5Cl -ում $F(3)S(1)F(4)$ և $F(5)S(1)F(4)$ անկյունների չափերը:

$\angle F(3)S(1)F(4) \text{ ___ } \angle F(5)S(1)F(4)$

8. **Գրե՛ք** էլեգագում և SF₅Cl-ում ծծմբի ատոմի հիդրբիդացումը:

Ծծմբի յոդիդներ ստանալն անօրգանիկ քիմիկոսների համար բավականին լուրջ խնդիր է, քանի որ ծծումբ-յոդ կապ պարունակող միացություններն անկայուն են: Ծծումբ-յոդ կապի էներգիան ծծմբի յոդիդներում փորձնականորեն հաշվված չէ, սակայն այն տեսականորեն կարելի է դուրս բերել՝ խիստ մոտավոր եղանակով. եթե գծենք ծծմբի հալոգենիդներում ծծումբ-հալոգեն կապի էներգիայի կախվածության գրաֆիկը հալոգենի ատոմի շառավղից, ապա կստանանք գծային կախվածություն.

Հալոգեն	Տոտր	Քլոր	Բրոմ	Յոդ
Հալոգենի ատոմի շառավղի (պմ)	68	99	114	133
Ծծումբ-հալոգեն կապի էներգիա (կՋ/մոլ)	327	271	218	?



9. Օգտվելով աղյուսակում և գրաֆիկում բերված տվյալներից՝ **հաշվե՛ք** ծծումբ-յոդ կապի էներգիան (կՋ/մոլ):

E(S-I) =

10. **Ընտրե՛ք** ծծումբ-յոդ կապի թույլ լինելու պատճառ(ներ)ը:

- Ծծումբ-յոդ կապը ավելի բևեռային է, քան մյուս ծծումբ-հալոգեն կապերը,
- Ծծումբ-յոդ կապը ավելի քիչ բևեռային է, քան մյուս ծծումբ-հալոգեն կապերը,
- Յոդի շառավղիդը ավելի մեծ է, քան մյուս հալոգեններինը,
- Յոդն ավելի թույլ օքսիդիչ է, քան մյուս հալոգենները:

Ծծումբ-յոդ կապ պարունակող միացություններից $[S_2I_4][AsF_6]_2$ -ը սինթեզվելու համար ծծումբը և յոդը փոխազդեցության մեջ են դրվել արսենի(V) ֆտորիդի միջավայրում: Ռեակցիայի արդյունքում առաջացել է նաև արսենի(III) ֆտորիդ:

11. **Գրե՛ք** նկարագրված ռեակցիայի հավասարումը:

$[S_2I_4][AsF_6]_2$ -ում յոդի օքսիդացման աստիճանը 0 է: Դա բացատրվում է նրանով, որ $[S_2I_4][AsF_6]_2$ -ի ստացման ժամանակ որպես օքսիդիչ հանդես է գալիս արսենի(V) ֆտորիդը, իսկ յոդը չի մասնակցում օքսիդավերականգնման պրոցեսին:

12. **Նշե՛ք** $[S_2I_4][AsF_6]_2$ -ում բոլոր տարրերի անհայտ օքսիդացման աստիճանները (OU), ինչպես նաև կատիոնի ($[S_2I_4]^{m+}$) և անիոնի ($[AsF_6]^{n-}$) լիցքերը:

OU(S) =

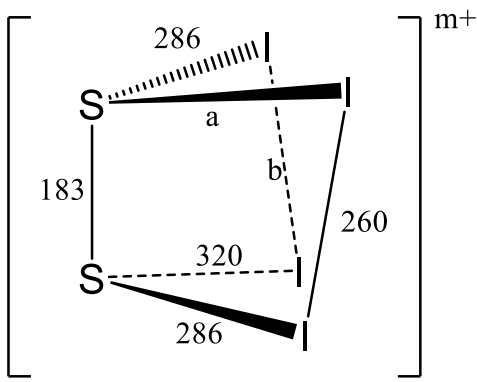
OU(As) =

OU(F) =

m =

n =

$[S_2I_4][AsF_6]_2$ -ում կատիոնն ունի բավականին հետաքրքիր կառուցվածք և որոշակի սիմետրիկություն: Նկարում պատկերված է այդ կատիոնի երկրաչափական կառուցվածքը, և տրված են որոշ կապերի երկարություններ (պմ):



13. **Գրե՛ք** տառերով նշանակված (a, b) կապերի երկարությունները (պմ):

a = b =

Խնդիր 11-12-2: $KMnO_4$ -ի և $FeCl_3$ -ի քանակական որոշում:

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

Ջրային լուծույթում $KMnO_4$ -ի և $FeCl_3$ -ի համատեղ առկայության դեպքում, դրանց կոնցենտրացիաների որոշումը միայն քիմիական եղանակով շատ դժվար է իրականացնել: Սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով հնարավոր է որոշել $KMnO_4$ -ի և $FeCl_3$ -ի կոնցենտրացիաներն առանց այդ նյութերն իրարից բաժանելու, քանի որ այս երկու նյութերի կլանման մաքսիմումները (λ_{max}) համապատասխանաբար 545 նմ և 334 նմ են: Միննույն ժամանակ $FeCl_3$ -ի կլանումն աննշան է 545 նմ-ում, իսկ $KMnO_4$ -ինը՝ 334 նմ-ում:

$KMnO_4$ և $FeCl_3$ պարունակող լուծույթի (լուծույթ 1) սպեկտրոֆոտոմետրիկ անալիզից ստացվել են հետևյալ տվյալները.

Ալիքի երկարություն՝ λ	Աբսորբցիա՝ A
334 նմ	0.3852
545 նմ	0.7216

Աբսորբցիայի և կոնցենտրացիայի կապը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով

$$A = \epsilon c l$$

որտեղ՝ A -ն աբսորբցիան է, c -ն՝ կոնցենտրացիան (մոլ/լ), l -ը՝ կյուվետի երկարությունը (այս խնդրի բոլոր հարցերում՝ $l = 1$ սմ), ϵ -ը՝ մոլային աբսորբցիան (լ/(մոլ×սմ)), տվյալ նյութի 1 մոլ/լ կոնցենտրացիայով լուծույթի աբսորբցիան է):

Լուծույթ 1-ում $FeCl_3$ -ի կոնցենտրացիան որոշելու համար, պատրաստել են $FeCl_3$ -ի լուծույթ (2.702 գ $FeCl_3 \times 6H_2O$ -ն լուծել են 1լ ջրում (**լուծույթ 2**)):

1. **Հաշվե՛ք** $FeCl_3$ -ի կոնցենտրացիան **լուծույթ 2**-ում (մոլ/լ):

Լուծույթ 2-ում $FeCl_3$ -ի կոնցենտրացիան ավելի ճիշտ որոշելու համար կատարել են հետևյալ գործողությունները: **Լուծույթ 2**-ից վերցրել են 100 մլ նմուշ, ավելացրել են ավելցուկով կալիումի յոդիդ (**ռեակցիա 1**), ապա խառնել մոտ 20 բուպե և տիտրել են $Na_2S_2O_3$ -ի 0.05 մոլ/լ կոնցենտրացիայով լուծույթով (**ռեակցիա 2**) (ինդիկատոր՝ օսլա): Ծախսվել է 18.5 մլ տիտրանտ:

2. **Գրե՛ք** (1) և (2) ռեակցիաների հավասարումները:

3. **Հաշվե՛ք լուծույթ 2-ում** FeCl_3 -ի կոնցենտրացիան՝ ըստ տիտրման տվյալների:

4. **Նշե՛ք**, թե **լուծույթ 2-ում** FeCl_3 -ի կոնցենտրացիայի համար ո՞ր տվյալն է ավելի ճշտգրիտ.

տիտրման միջոցով ստացված տվյալը զանգվածի միջոցով հաշվվածը

Լուծույթ 2-ը նոսրացրել են 25 անգամ: Ստացված լուծույթի արտրբցիան 334 նմ ալիքի երկարության տակ կազմել է 0.95:

5. **Հաշվե՛ք** FeCl_3 -ի մոլային արտրբցիան (ϵ):

6. **Հաշվե՛ք լուծույթ 1-ում** FeCl_3 -ի կոնցենտրացիան (մոլ/լ):

Լուծույթ 1-ում KMnO_4 -ի կոնցենտրացիան որոշելու համար կատարել են հետևյալ գործողությունները. պատրաստել են KMnO_4 -ի լուծույթ (**լուծույթ 3**): **Լուծույթ 3-ում** KMnO_4 -ի կոնցենտրացիան պարզելու համար 0.67գ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ը լուծել են 1լ ջրում: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ի լուծույթից վերցրել են 50 մլ նմուշ, ավելացրել են 5 մլ 1 մոլ/լ կոնցենտրացիայով H_2SO_4 -ի լուծույթ և տիտրել են **լուծույթ 3-ով**: Ծախսվել է 20 մլ տիտրանտ:

7. **Գրե՛ք** տիտրման ռեակցիայի կրճատ իոնական հավասարումը.

8. **Հաշվե՛ք** KMnO_4 -ի կոնցենտրացիան (մոլ/լ) **լուծույթ 3**-ում:

Լուծույթ 3-ը նոսրացրել են 10 անգամ: Ստացված լուծույթի արտորբցիան 545 նմ ալիքի երկարության տակ կազմել է 0.9020:

9. **Հաշվե՛ք** KMnO_4 -ի մոլային արտորբցիան (ϵ):

10. **Հաշվե՛ք** **լուծույթ 1**-ում KMnO_4 -ի կոնցենտրացիան (մոլ/լ):

Խնդիր 11-12-3: Մեթանը և դրա ածանցյալները:

Հարց	1ա	1բ	1գ	1դ	2ա	2բ	2գ	2դ	Ընդհանուր	%
Միավոր	4	1	2	2	6	3	4	3	25	9
Գնահատական										

Մաս 1

Աղյուսակում բերված են մեթանի, քլորմեթանի, ջրածնի, ածխածնի մոնօքսիդի այրման և քլորաջրածնի գոյացման ստանդարտ էնթալպիաների և մոլային ստանդարտ ջերմունակությունների արժեքները 298 Կ ջերմաստիճանում:

	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ Կ}),$ կՋ մոլ ⁻¹	$\Delta_c H^\circ(298 \text{ Կ}),$ կՋ մոլ ⁻¹	$C_{p,m}(298 \text{ Կ}),$ Ջ մոլ ⁻¹ Կ ⁻¹
CH _{4(g)}		-890.6	35.31
CH ₃ Cl _(g)		-689.8	40.70
H _{2(g)}		-285.8	28.84
HCl _(g)	-92.3		29.14
Cl _{2(g)}			33.05
CO _(g)		-283.0	

1ա) **Գրե՛ք** մեթանի, քլորմեթանի և ջրածնի այրման և քլորաջրածնի գոյացման ռեակցիաների ջերմաքիմիական հավասարումները:

1բ) **Հաշվե՛ք** $\text{CH}_4(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(g) + \text{HCl}(g)$ ռեակցիայի ջերմեֆեկտը՝ $\Delta_r H^\circ(298 \text{ Կ})$ ՝ օգտվելով աղյուսակում ներկայացված թերմոդինամիկական տվյալներից:

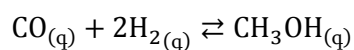
1գ) **Հաշվե՛ք** հարց 1բ-ում ներկայացված ռեակցիայի ընթացքում էնթալպիայի փոփոխության արժեքը՝ 323 Կ ջերմաստիճանում: **Ընդունե՛ք**, որ նշված ջերմաստիճանային միջակայքում ջերմունակությունները հաստատուն են:

Բարձր ջերմաստիճաններում (700–1100°C) և մետաղական հիմքով կատալիզատորի առկայությամբ, ջրային գոլորշին փոխազդում է մեթանի հետ՝ առաջացնելով գազերի խառնուրդ, որը հայտնի է որպես «ջրագազ» կամ «սինթեզ գազ» անվանումով:

1դ) **Գրե՛ք** նշված ռեակցիայի հավասարումը և **հաշվե՛ք** այդ ռեակցիայի ջերմեֆեկտը՝ $\Delta_r H^\circ$ (298 Կ):

Մաս 2

Մեթանոլի սինթեզն ածխածնի մոնօքսիդից և ջրածնից՝ Cu/ZnO կատալիզատորի առկայությամբ, արդյունաբերական արտադրության ժամանակակից մեթոդներից է.



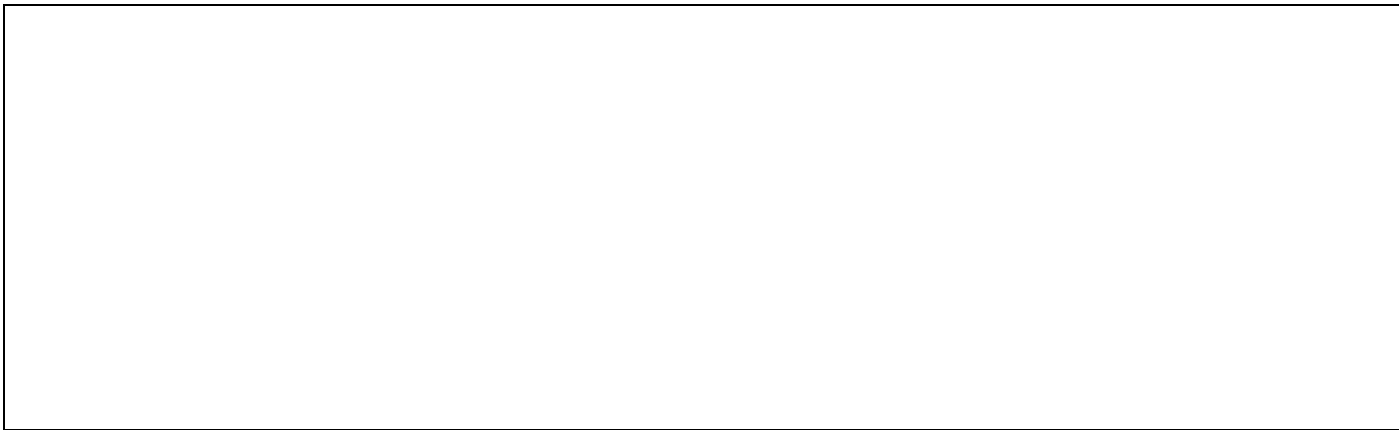
500 Կ ջերմաստիճանում ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունը 6.09×10^{-3} է:

2ա) **Հաշվե՛ք** ռեակցիոն խառնուրդի ընդհանուր ճնշումը (մթն)՝ 90% էլքով մեթանոլ ստանալու համար (500 Կ), եթե $\text{CO}_{(g)}$ -ն և $\text{H}_{2(g)}$ -ը վերցված են 1:2 մոլային հարաբերությամբ:



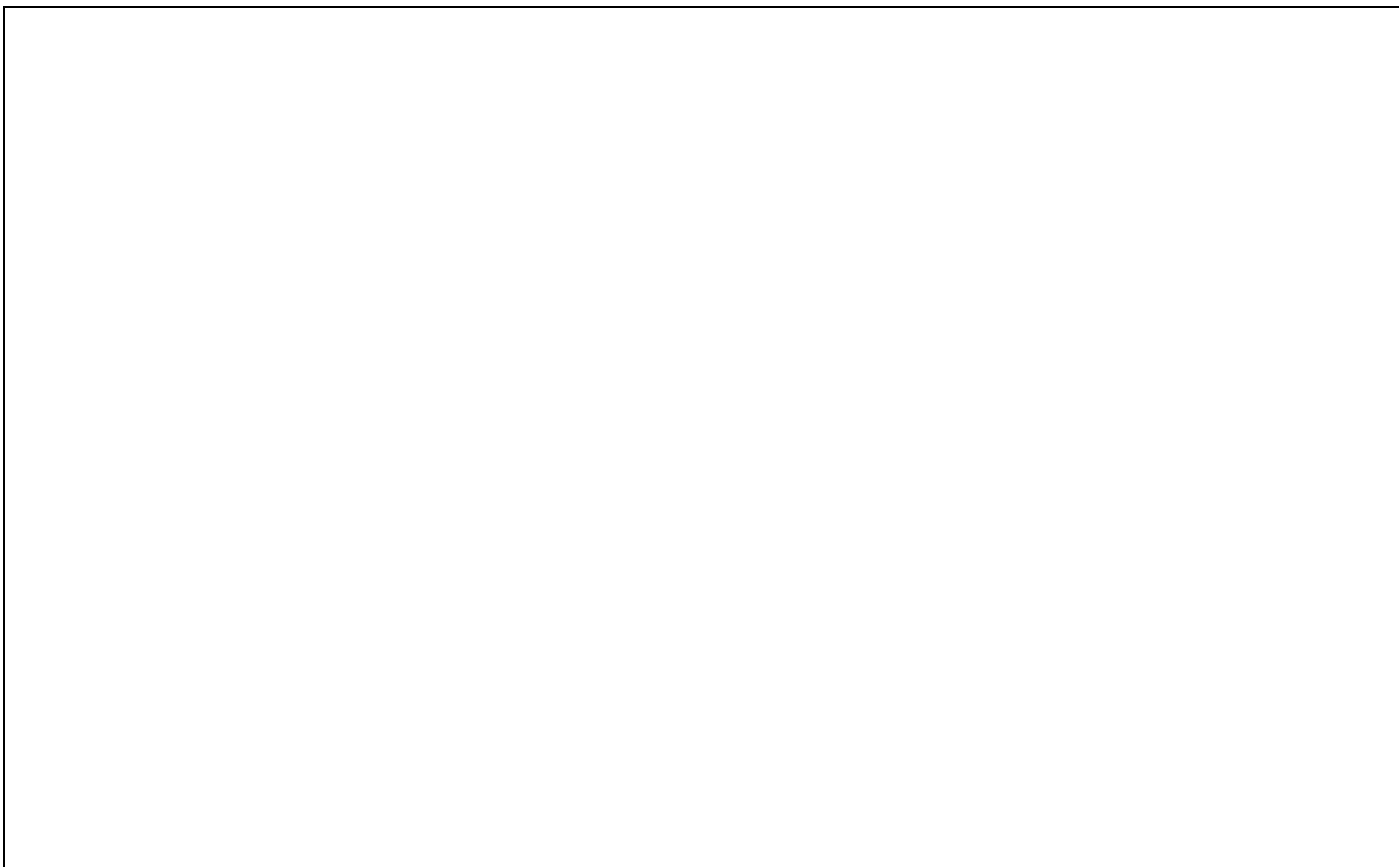
2բ) **Հաշվե՛ք** վերը նշված ռեակցիայի Գիբբսի ստանդարտ էներգիայի արժեքը 298 Կ ջերմաստիճանում, եթե ռեակցիայի ջերմեֆեկտը՝ $\Delta_r H^\circ(298 \text{ Կ}) = -91 \text{ կՋ/մոլ}$: Գիբբսի ստանդարտ էներգիայի արժեքը **համարե՛ք** հաստատուն 250 – 500 Կ ջերմաստիճանային միջակայքում:



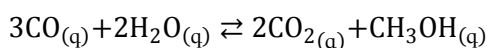


Ռեակցիոն խառնուրդում մեթանոլի, ջրածնի և ածխածնի մոնօքսիդի սկզբնական ճնշումները եղել են համապատասխանաբար 1 մթն, 3 մթն և 5 մթն ` 298 Կ ջերմաստիճանում:

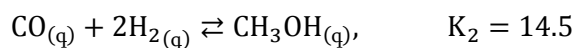
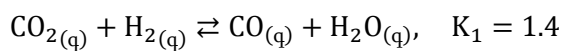
2գ) **Հաշվե՛ք** այդ պայմաններում մեթանոլի քայքայման դարձելի ռեակցիայի Գիբբսի էներգիայի փոփոխության արժեքը ($\Delta_r G$) և **կանխատեսե՛ք** պրոցեսի ուղղությունը:



2դ) **Հաշվե՛ք**



ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի արժեքը ` K_3 -ը ` օգտվելով հետևյալ երկու ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունների արժեքներից.

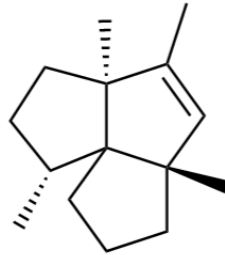




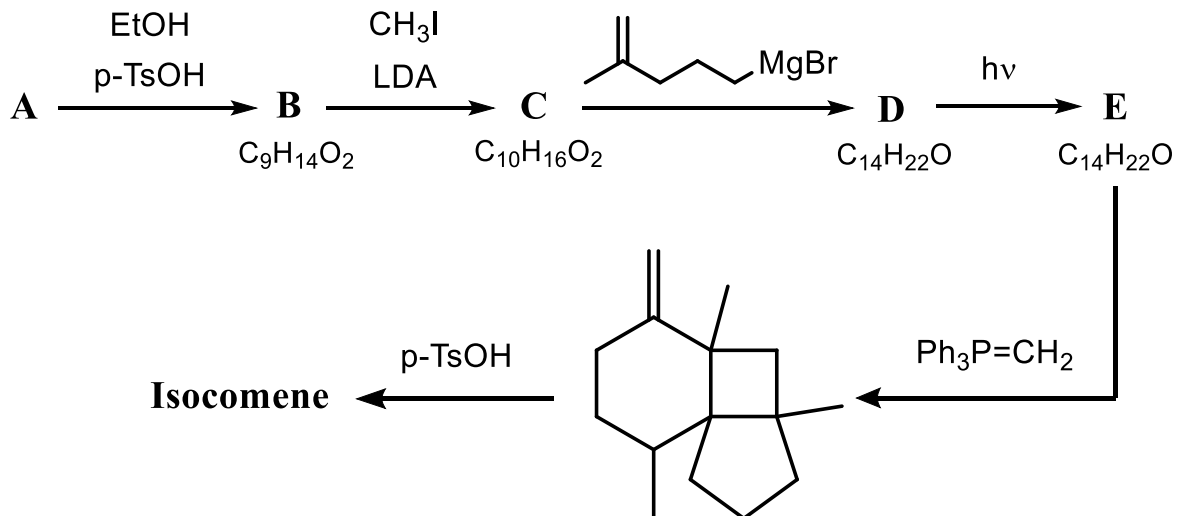
Խնդիր 11-12-4: (\pm)-Իզոկոմենի ամբողջական սինթեզ

Հարց	1	2	3	4	Ընդհանուր	%
Միավոր	1	3.5	0.5	5	10	6
Գնահատական						

Իզոկոմենը տրիցիկլիկ սեքվիտերպեն է, որն առաջին անգամ առանձնացվել է *Isocoma wrightii* բույսից 1977թ.-ին: Այդ բույսը հայտնի է խոշոր և մանր եղջերավոր անասունների օրգանիզմում ցուցաբերած բարձր տոքսիկությամբ: Իզոկոմենի մոլեկուլը պարունակում է մի քանի ստերեոկենտրոններ: Իզոկոմենի կառուցվածքային բանաձևը ներկայացված է ստորև.



Այս միացությունն առաջին անգամ սինթեզվել է 1979թ.-ին Պիրրունգի կողմից: Որպես սինթեզի ելանյութ օգտագործվել է 2-մեթիլցիկլոհեքսան-1,3-դիոնը՝ **A**-ն: Սինթեզի սխեման ներկայացված է ստորև.



1. Պատկերե՛ք **A** միացության կառուցվածքային բանաձևը:

2. Լշէ՛ք, թե քանի ազդանշան կգրանցվի **A** միացության ^1H ՄՄՌ սպեկտրում: Կառուցվածքի վրա նշէ՛ք տվյալ տեսակի ջրածինների քանակը (ազդանշանների մակերեսները):

--

3. Որոշէ՛ք, թե քանի ստերեոիզոմեր ունի **A** միացությունը:

--

4. Պատկերէ՛ք **B-E** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերն՝ անտեսելով ստերեոքիմիան:

B	C
D	E

Խնդիր 11-12-5: Անհայտ մետաղի միացությունները:

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ընդհանուր	%
Միավոր	5	4	5	1	1	1	3	4	1	25	7
Գնահատական											

X մետաղն ունի կիրառման բավականին լայն սպեկտր: Արտադրված X մետաղի 80%-ն օգտագործվում է պողպատի արտադրության մեջ՝ որպես հավելում: X մետաղի արտադրության վերջին փուլում A օքսիդը վերականգնվում է մագնեզիումով կամ ջրածնով: 1 գ A միացության վերականգնումից առաջանում է 0.56 գ X մետաղ:

1. **Գրե՛ք X** մետաղը: **Գրե՛ք X**-ի և **A**-ի քիմիական բանաձևերը:

Հաշվարկ.

X

A

X մետաղը Y₂ հալոգենի հետ առաջացնում է մի շարք հալոգենիդներ՝ B, C, D և E: B-ում X-ի զանգվածային բաժինը 22.32 % է:

2. **Գրե՛ք B** հալոգենիդի էմպիրիկ և Y₂-ի քիմիական բանաձևերը:

Հաշվարկ.

B

Y₂

B-ն մոլեկուլային միացություն է, որում **X**-ի շուրջը **Y**-ի ատոմները դասավորված են ութանիստի ձևով:
B-ում չկա **X-X** կապ:

3. **Պատկերե՛ք** **B**-ի կառուցվածքային բանաձևը: **Լ2ե՛ք X**-ի հիբրիդացումը **B**-ում:

X-ի հիբրիդացումը **B**-ում՝

B-ն խիստ անկայուն է, և սենյակային ջերմաստիճանում արագ քայքայվում է՝ առաջացնելով **C** հալոգենիդը, որը նույնպես ունի մոլեկուլային կառուցվածք: **C**-ում **X**-ի հիբրիդացումը sp^3 է:

4. **Գրե՛ք B**-ի քայքայման ռեակցիայի հավասարումը:

5. **Պատկերե՛ք C** հալոգենիդի կառուցվածքային բանաձևը:

6. **Լ2ե՛ք** ճիշտ պատասխանը. **C** հալոգենիդը

պարամագնետիկ է

դիամագնետիկ է

D հալոգենիդն իներտ միջավայրում տաքացնելիս դիսպրոպորցիոնացվում է՝ առաջացնելով **C**-ի և **E**-ի 1:1 հարաբերությամբ խառնուրդ:

7. **Գրե՛ք** դիսպրոպորցիոնացման ռեակցիայի հավասարումը: **Գրե՛ք D** և **E** միացությունների քիմիական բանաձևերը:

D	E

A միացությունը թիոնիլ քլորիդի (SOCl_2) հետ տաքացնելիս առաջացնում է F միացությունը, որում X-ի զանգվածային բաժինը 29.4 % է: F միացությունն ունի ձգված քառանիստի կառուցվածք:

8. **Գրե՛ք F** միացության քիմիական բանաձևը: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

Հաշվարկ.

F -

9. **Գրե՛ք F**-ի ստացման ռեակցիայի հավասարումը:

Խնդիր 11-12-6: Պատմություն ասկորբինաթթվի օքսիդացման կինետիկայի մասին:

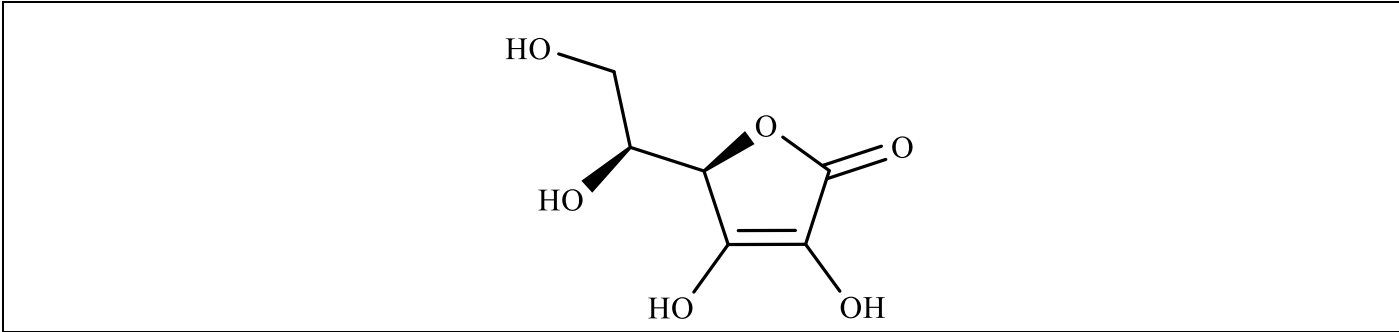
Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Ընդհանուր	%
Միավոր	2	2	1	2	1	2	6	2	2	1	8	2	4	2	37	9
Գնահատական																

*Հավ գաղափար ունենալու լավագույն միջոցը շատ գաղափարներ ունենալն է:
Հայնուս Պոլինգ*

L-ասկորբինաթթվի՝ վիտամին C, օքսիդավերականգման ռեակցիան մեծ հետաքրքրություն ունի քիմիայում, բիոքիմիայում, ֆարմակոլոգիայում և մի շարք այլ բժշկական բնագավառներում: Մարդու սննդակարգում կարևոր պայման է վիտամին C-ի չափաբաժինը, քանի որ այն մասնակցում է մի շարք կարևոր միացությունների՝ կոլագենի, կարնիտինի և այլ մոլեկուլների սինթեզին: Դրա հիպովիտամինոզից առաջանում է հանրահայտ ցինգա հիվանդությունը:

L-ասկորբինաթթուն երկհիմն թթու է, որը նշանակենք H_2A պայմանական բանաձևով:

1. L-ասկորբինաթթվի կառուցվածքի վրա շրջանագծի մեջ առնելով **ցույց տվե՛ք** թթվային ջրածինները:



Այս խնդրում կուսումնասիրվի թթվային միջավայրում L-ասկորբինաթթվի օքսիդացումը $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ կոմպլեքս իոնով: Ռեակցիան իրականացնելու համար կիրառվել է կատալիզատոր (Fe(III)CDTA) և բուֆերների օգնությամբ ռեակցիոն խառնուրդի pH-ը պահպանվել է հաստատուն: Օքսիդացման արդյունքում առաջանում է L-դեհիդրոասկորբինաթթու, որը նշանակենք A կարճ բանաձևով:

2. **Գծե՛ք** $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ կոմպլեքսի կառուցվածքային բանաձևը:



3. **Գրե՛ք** օքսիդացման ռեակցիայի հավասարումը:

4. **Գծե՛ք** L-դեհիդրոասկորբինաթթվի կառուցվածքային բանաձևը:

Օքսիդացման ռեակցիայի արագության կախվածությունը ելանյութերի կոնցենտրացիաների փոփոխությունից, կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ.

$$v = -\frac{\Delta[H_2A]}{\Delta t} = a \times \left(-\frac{\Delta[[Co(C_2O_4)_3]^{3-}]}{\Delta t}\right)$$

5. **Գրե՛ք** a-ի արժեքը:

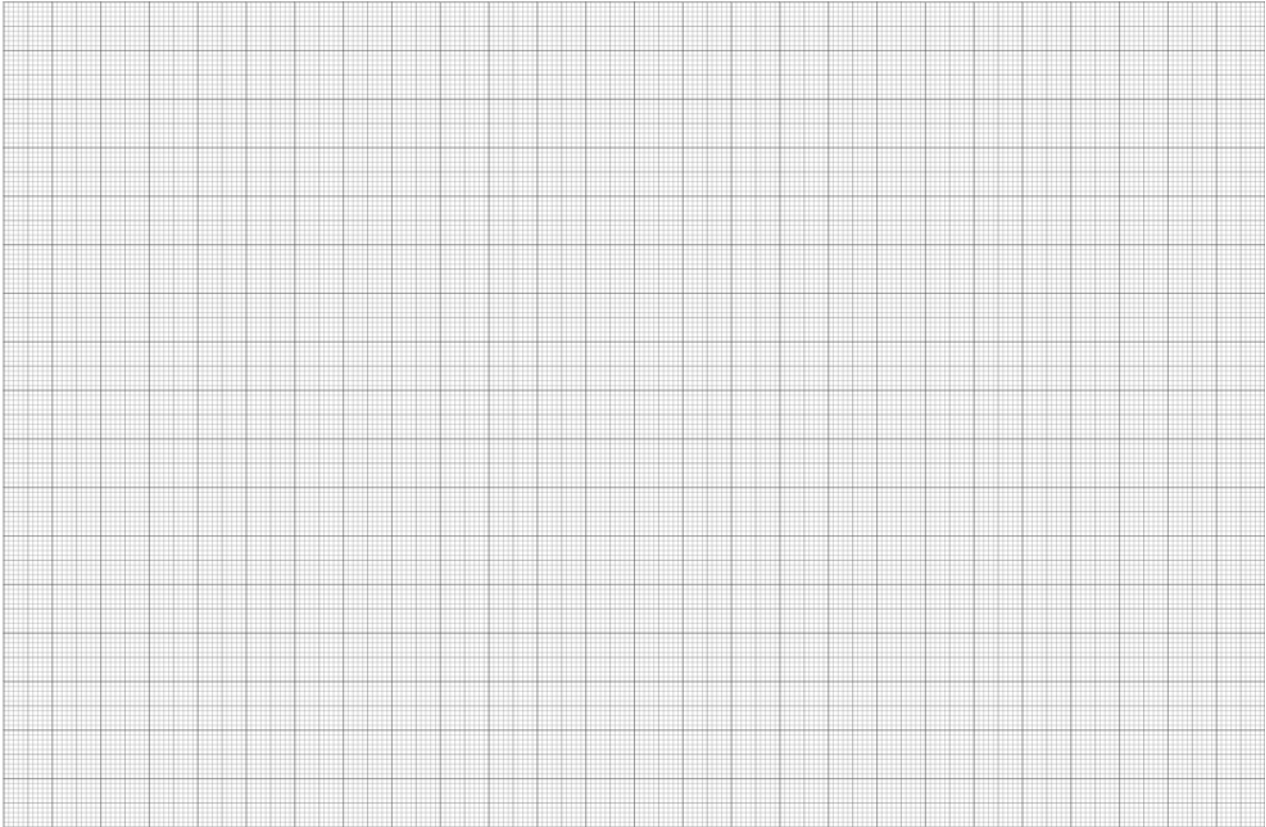
Օքսիդացման ռեակցիայի կինետիկան ուսումնասիրվել է սպեկտրոֆոտոմետրի միջոցով: Ռեակցիան ըստ $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ կոմպլեքսի կեղծ առաջին կարգի է, որի արագության հաստատունն է $k_{փորձ}$.:

6. **Գրե՛ք** օքսիդացման ռեակցիայի արագության կինետիկ հավասարումը:

Փորձնականորեն պարզվել է, որ pH-ը 3-ից 5 միջակայքում ռեակցիայի $\frac{1}{k_{փորձ}}$ -ը գծային կախվածության մեջ է ջրածնի իոնների կոնցենտրացիայից:

$k_{փորձ}$. (l^{-1})	1.00×10^{-4}	1.20×10^{-4}	1.30×10^{-4}	1.41×10^{-4}	1.66×10^{-4}	1.77×10^{-4}
$[H^+]$ (մոլ/լ)	7.0×10^{-4}	4.5×10^{-4}	3.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}	0.9×10^{-4}	0.3×10^{-4}

7. **Գծե՛ք** $\frac{1}{k_{փորձ}}$ -ի կախվածությունը ջրածնի կոնցենտրացիայից արտահայտող գրաֆիկը՝ $\frac{1}{k_{փորձ}} = f([H^+])$:



8. **Գրե՛ք** նախորդ հարցում գծած ուղղի հավասարումը:

Եթե չեք կարողացել ութերորդ հարցում գտնել ուղղի հավասարումը, ապա հաջորդ հարցերում կարող եք օգտագործել $y = 6.382 \times 10^6x + 5465$ հավասարումը:

Օքսիդացման ռեակցիայի մեխանիզմը տրված է ստորև:

- (1) $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$ $pK_{a1} = 4.04$
- (2) $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$ $pK_{a2} = 11.34$
- (3) $H_2A + [Co(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow H_2A^{+\bullet} + [Co(C_2O_4)_3]^{4-}$ k_a
- (4) $HA^- + [Co(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow HA^\bullet + [Co(C_2O_4)_3]^{4-}$ k_b
- (5) $A^{2-} + [Co(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow A^{\bullet-} + [Co(C_2O_4)_3]^{4-}$ k_c
- (6) $H_2A^{+\bullet}/HA^\bullet/A^{\bullet-} + [Co(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{\text{արագ}}$ վերջանյութ

Վեցերորդ փուլը շատ արագ է ընթանում: Լիմիտավորող փուլերն են երրորդը, չորրորդը և հինգերորդը:

9. **Գրե՛ք** ռեակցիայի արագության համար կինետիկ հավասարում՝ օգտագործելով օքսիդացման ռեակցիայի մեխանիզմի փուլերը:

10. **Ընտրե՛ք** այն ասկորբինաթթվի ձևը, որի կոնցենտրացիան կարելի է անտեսել ջրային լուծույթում pH-ի 3-ից 5 միջակայքում:

H_2A

HA^-

A^{2-}

11. Կատարելով համապատասխան կրճատումներ՝ ռեակցիայի արագությունն **արտահայտե՛ք** $[H^+]$ -ով, $[H_2A]_0$ -ով (L-ասկորբինաթթվի սկզբնական կոնցենտրացիա) և համապատասխան հաստատուններով:

12. **Գրե՛ք** $k_{\text{փորձ.}}$ -ի համար արտայատություն, օգտվելով նախորդ հարցում Ձեր կողմից գրված հավասարումից:

13. Կատարելով համապատասխան կրճատումներ, գրե՛ք $\frac{1}{k_{\text{փորձ.}}}$ -ի համար արտայտություն այն դեպքում երբ $k_b \gg k_a$:

14. Հաշվե՛ք k_b -ի արժեքը՝ օգտագործելով 8-րդ հարցում ստացած կամ տրված հավասարումը և 13-րդ հարցում ստացած արտահայտությունը, եթե $[H_2A]_0 = 3 \times 10^{-2}$ մոլ/լ է:

Խնդիր 11-12-7: Տրիագույներ:

Հարց	1ա	1բ	2ա	2բ	2գ	2դ	2ե	Ընդհանուր	%
Միավոր	2	16	3	4	9	2	5	36	9
Գնահատական									

Տրիագույները ազոտի երեք ատոմ պարունակող հինգանդամանի հետերոցիկլիկ արոմատիկ միացություններ են, որոնք ունեն կիրառության լայն շրջանակ: Դրանց տարատեսակ ածանցյալներ ցուցաբերում են հակասնկային, հակաբակտերյալ և այլ դեղաբանական ակտիվություններ:

Տրիագույլային օղակի կառուցման մեթոդները շատ բազմազան են և մատչելի, դրանցից շատերը համապատասխանում են կանաչ քիմիայի դրույթներին:

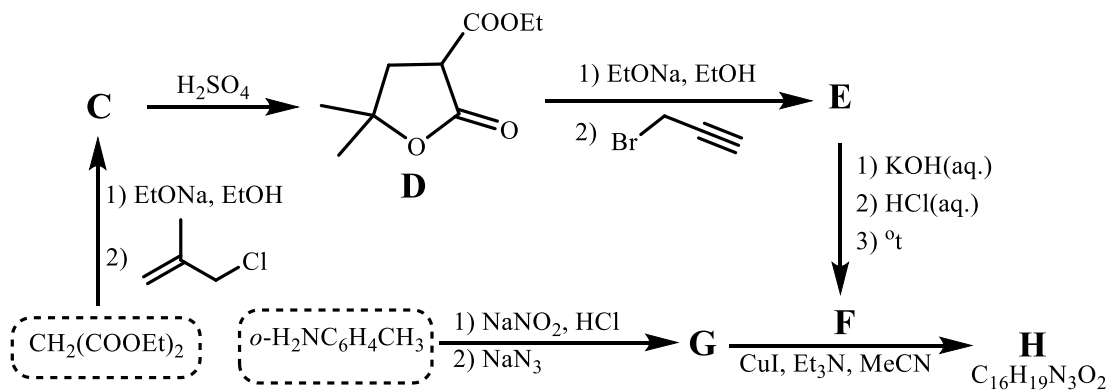
Տրիագույներն՝ ըստ ցիկլում ազոտի ատոմների հաջորդականության, հանդես են գալիս երկու իզոմերների տեսքով՝ **A** և **B**:

1. **A** իզոմերի ածանցյալները հիմնականում ստանում են օրգանական ազիդների՝ RN_3 , և ծայրային ակլինային խումբ պարունակող միացությունների 1,3-դիպոլար ցիկլոմիացման ռեակցիայի օգնությամբ, որի արդյունքում ստացվում են **A**-ի 1,4-երկտեղակալված ածանցյալներ: Ռեակցիան հիմնականում կատալիզվում է $Cu(I)$ միացություններով:

ա) **Գծե՛ք** տրիագուլի իզոմերների կառուցվածքային բանաձևերն՝ ըստ ցիկլում ազոտի ատոմների հաջորդականության:

A	B
----------	----------

A իզոմերի **G** ածանցյալը սինթեզելու համար գիտնականներն իրականացրել են ստորև ներկայացված գծապատկերում բերված ռեակցիաները.



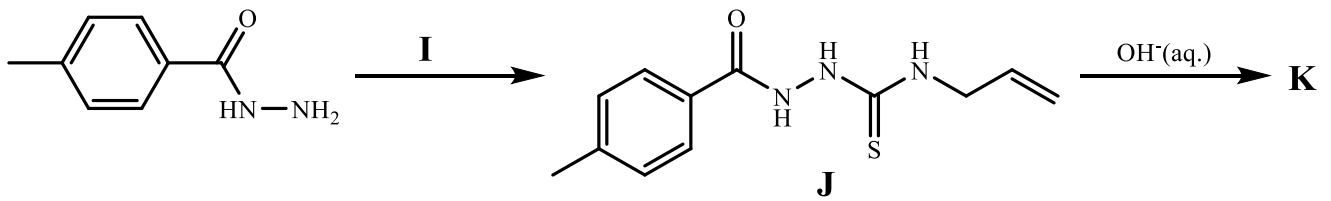
բ) **Գծե՛ք** **C**, **E**, **F**, **G** և **H** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը և **շրջանագծի մեջ վերցրե՛ք** ասիմետրիկ ածխածինները, եթե այդպիսիք կան մոլեկուլի կառուցվածքում:

C	E
F	G
	H

գ) Գծել **D** միացության *R*- և *S*-իզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը:

<i>(S)</i> -D	<i>(R)</i> -D
---------------	---------------

2. **B** իզոմերի ածանցյալները հիմնականում ստանում են օրգանական թթուների հիդրազիդներից: **B** իզոմերի **K** ածանցյալի սինթեզի դասական եղանակներից է ստորև բերված գծապատկերը.

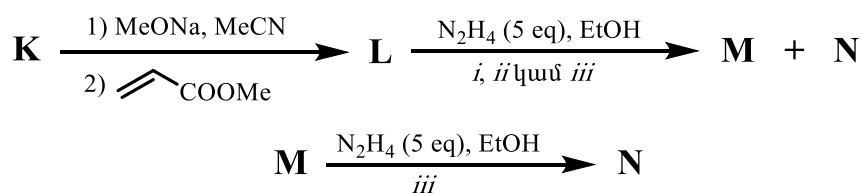


ա) Գծե՛ք **I** և **K** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

I	K
----------	----------

բ) Առաջարկե՛ք **J** միացության ստացման մեխանիզմ:

Տրիագուլի **K** ածանցյալը լավ նուկլեոֆիլ է և հեշտությամբ փոխազդում է մեթիլակրիլատի հետ՝ հիմքի ներկայությամբ՝ առաջացնելով **L** էսթերը, որում առկա է **C=S** ֆունկցիոնալ խումբ:



i - բերանը բաց անոթում, *ii* - փակ անոթում, Na₂SO₃ 10 մոլ%, *iii* - օդի մղում լուծույթ եզ. - էկվիվալենտ

Հետազոտողները պարզեցին, որ

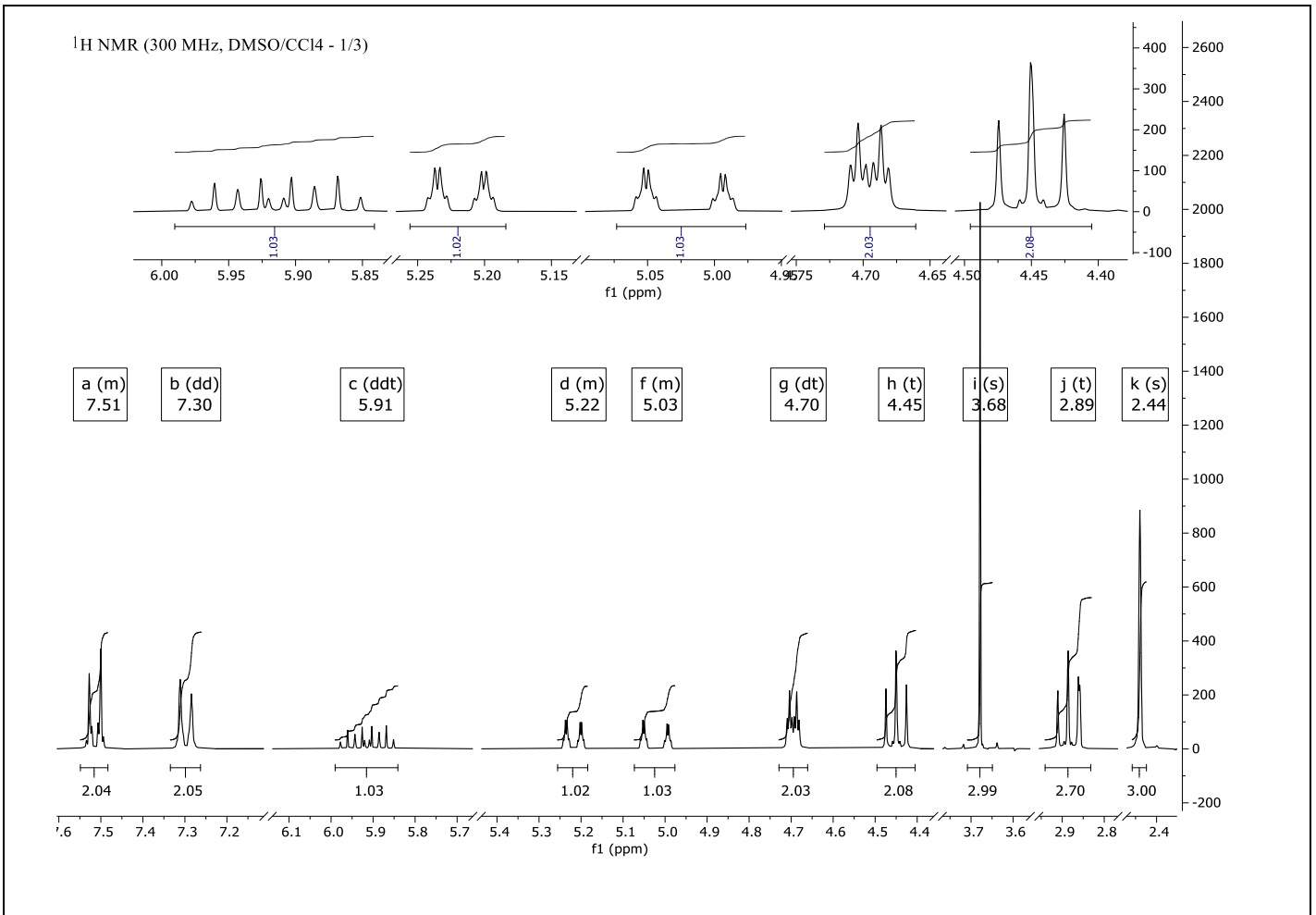
- ստացված **L** էսթերը հիդրազինի հետ փոխազդելիս *i*-պայմանում առաջացնում է **M**-ի և **N**-ի 4:1 մոլային հարաբերությամբ խառնուրդ, *ii*-պայմանում՝ միայն **M**, իսկ *iii*-պայմանում՝ միայն **N**,
- **M**-ը *iii*-պայմանում հեշտությամբ փոխարկվում է **N**-ի: Դա բացատրվում է **O** միջանկյալ անօրգանական միացության առաջացմամբ, որը փոխազդելով **M**-ի հետ առաջացնում է **N**:
- **O**-ի մոլային զանգվածը փոքր է հիդրազինից 2 գ/մոլ-ով,
- մաս-սպեկտրալ անալիզի տվյալները ցույց են տալիս, որ **L** և **M** նյութերն ունեն նույն մոլային զանգվածը,
- **M**-ի և **N**-ի ստացված խառնուրդի ¹H ՄՄՌ սպեկտրում բացի **M** նյութի ալիլային խմբին բնութագրական՝ 5.72 ddt (1H), 5.12 m (1H), 5.04 m (1H), 4.52 dt (2H), կլանումներից, առկա են նաև **N** նյութի 4,01 d (0.5H), 1.69 m(0.5H) և 0,85 t (0.75H) կլանումներ:

գ) **Գծե՛ք** **L**, **M** և **N** միացությունների և **O** միջանկյալ միացության կառուցվածքային բանաձևերը:

L	M
N	O

դ) **Բացատրե՛ք**, թե ինչ դեր է խաղում Na₂SO₃-ը միայն **M**-ի ստացման ժամանակ:

ե) Ստորև բերված է **L** միացության ^1H ՄՄՌ սպեկտրը: **L** միացության կառուցվածքային բանաձևի վրա տառերի օգնությամբ **ևզե՛ք**, թե որ կլանումը, որ ջրածնին է համապատասխանում:



L

Խնդիր 11-12-8: Բոլոր ճանապարհները տանում են դեպի գլյուկոզ:

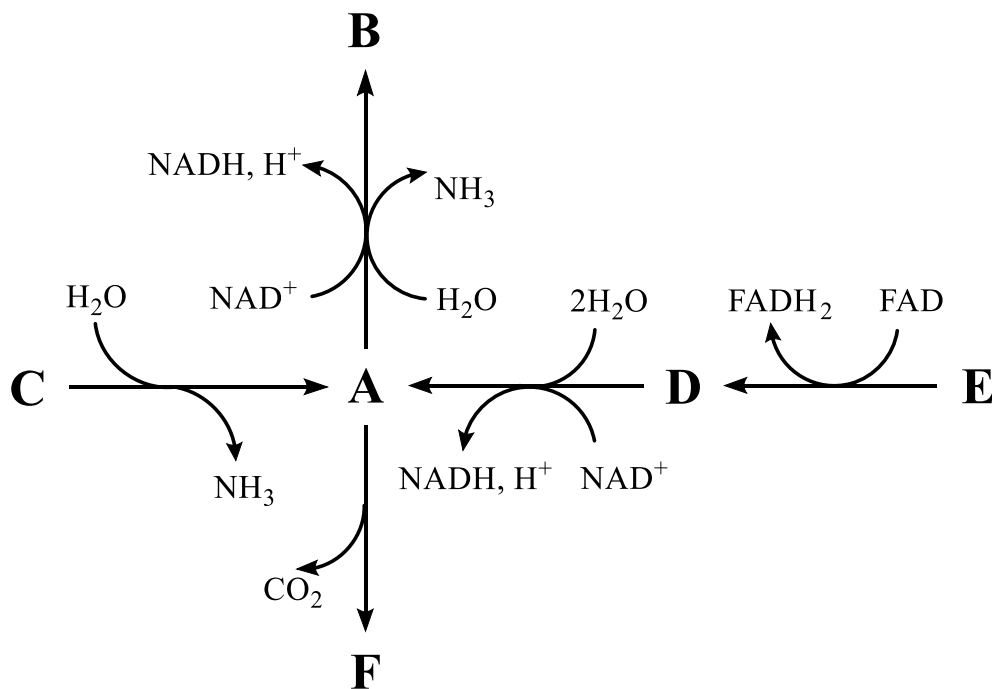
Հարց	1	2	3	Ընդհանուր	%
Միավոր	11	1	1	13	5
Գնահատական					



Գլյուկոզը մեր օրգանիզմի հիմնական էներգիայի աղբյուրներից է: Սննդից ստացած գլյուկոզը պահեստավորվում է լյարդում և մկաններում՝ գլիկոգենի ձևով, իսկ քաղցած ժամանակ այն նաև կարող է սինթեզվել տարբեր ոչ ածխաջրատային բնույթի միացություններից, որոնցից է **B** միացությունը:

Դեհիդրոգենազները վերօքս ռեակցիաներ կատալիզող ֆերմենտներ են, և իրականացնում են սուբստրատից ջրածնի անջատում՝ դեհիդրում կամ ջրածնի միացում՝ հիդրում: Առավել տարածված են դեհիդրոգենազների երկու տեսակներ՝ NAD^+ -կախյալ և FAD -կախյալ: NAD^+ -ը և FAD -ը կոֆերմենտներ են, միացած են ֆերմենտի ակտիվ կենտրոնին և անմիջականորեն մասնակցում են ռեակցիային, որպես ջրածնի ակցեպտոր, իսկ դրանց վերականգնված ձևերը՝ $NADH, H^+$ և $FADH_2$ ՝ ջրածնի դոնոր:

Ստորև պատկերված է ամինոթթուների մետաբոլիզմի մի հատված: **E** միացությունը պիրուվիդինային ցիկլ պարունակող բնական ամինոթթու է, իսկ **A** միացությունը՝ ոչ ցիկլիկ դիկարբոնաթթու: **A** միացության դեկարբօքսիլացումը հանգեցնում է 4 ածխածնի ատոմ պարունակող **F** արգելակիչ նեյրոմեդիատորի առաջացմանը: **B** միացության հետագա մետաբոլիզմը հանգեցնում է գլյուկոզի առաջացմանը:



1. Պատկերե՛ք **A-F** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը՝ անտեսելով ստերեոքիմիան:

A	B
C	D
E	F

2. Գրե՛ք F նեյրոմեդիատորի ստացման ռեակցիան կատալիզող ֆերմենտի անվանումը:

3. Գրե՛ք F նեյրոմեդիատորի անվանումը: