

Հայաստանի քիմիայի օլիմպիադա 2023



Նախապատրաստական խնդիրներ

11-րդ և 12-րդ դասարաններ

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

Հարգելի աշակերտներ, սիրելի հայրենակիցներ

Այս գրքույկը պարունակում է մի շարք հետաքրքիր քիմիական խնդիրներ, որոնք կօգնեն ձեզ նախապատրաստվել 2023 թ.-ի քիմիայի առարկայական օլիմպիադային, ինչպես նաև հարստացնել ձեր գիտելիքները և ձեռք բերել նոր հմտություններ: Հանրապետական օլիմպիադայի բոլոր փուլերում դուք հանդիպելու եք այս խնդիրների թեմաներին և բովանդակությանը մոտ խնդիրներ:

Գրքույկը պարունակում է խնդիրներ, որոնք ընդգրկում են քիմիայի գրեթե բոլոր հիմնական բաժինների՝ ֆիզիկական քիմիայի, անալիտիկ քիմիայի, անօրգանական քիմիայի և օրգանական քիմիայի հիմնական դասական ուղղությունները:

Մաղթում ենք հաջողություն և սպասում ենք ձեզ հանրապետական փուլին:

*ՀՔՕ հանձնաժողով
Էլ. հասցե՝ armchemolymp@gmail.com*

Նախապատրաստական խնդիրներ 2022
11-րդ և 12-րդ դասարաններ
Տեսական խնդիրներ

Անհրաժեշտ հմտություններ և հիմնական թեմաներ.

- Պատկերացումներ անօրգանական միացությունների ստացման, փոխարկումների և կառուցվածքի մասին
 - Ընդհանուր մաթեմատիկական գործողություններ, լոգարիթմական ֆունկցիա
 - Որոշ նյութերի քիմիական և ֆիզիկական հատկությունների մասին տարրական պատկերացումներ
 - Քիմիական կինետիկա. ռեակցիայի կարգը, ռեակցիայի կինետիկ հավասարում, ռեակցիայի կարգի որոշման հիմնական մեթոդներ, ֆերմենտատիվ ռեակցիաների կինետիկան
 - Քիմիական թերմոդինամիկա. էնթալպիա, կալի էներգիա, էնտրոպիա, Գիբբսի էներգիա, քիմիական հավասարակշռություն
 - Էլեկտրաքիմիա. Ներնստի հավասարում, գալվանական էլեմենտ, Լատիմերի և Ֆրոստի դիագրամներ
 - Բյուրեղաքիմիա, խորանարդաձև տարրական բջիջներ
 - Մոլեկուլային օրբիտալների տեսություն
 - Անալիտիկ քիմիա. ծավալաչափական անալիզ, թթուների, հիմքերի և աղերի pH, սպեկտրոֆոտոմետրիկ անալիզ
 - Նյութերի կառուցվածքի ուսումնասիրման ֆիզքիմիական մեթոդներ. ՄՄՌ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիաներ
 - Օրգանական սինթեզ. ռեակցիայի մեխանիզմ, պաշտպանիչ խմբեր, սպեցիֆիկ օքսիդիչներ և վերականգնիչներ

Անհրաժեշտ տվյալներ և բանաձևեր

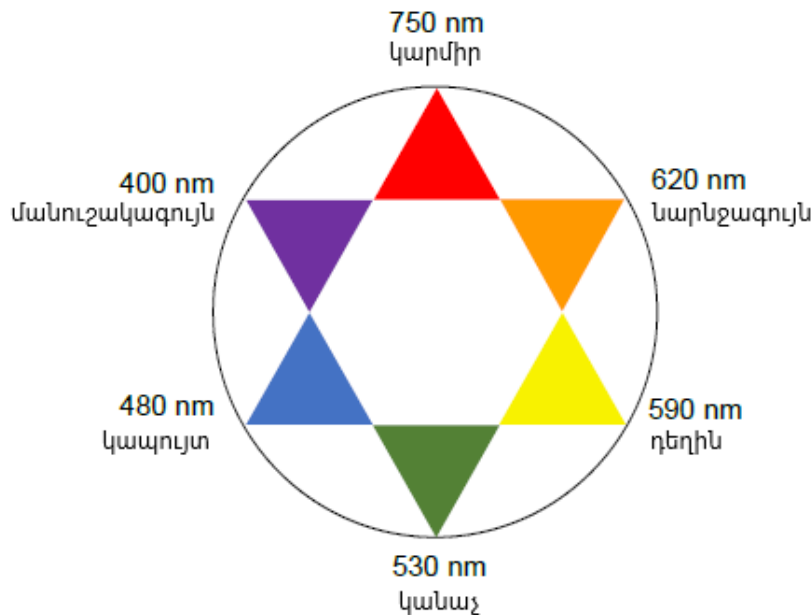
Ունիվերսալ գազային հաստատուն	$R = 8.314 \text{ Ջ}/(\text{մոլ} \times \text{Կ})$
Ֆարադեյի հաստատունը	$F = 96485 \text{ Կլ}/\text{մոլ}$
Լույսի արագությունը	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ մ/վ}$
Մթնոլորտային ճնշում	$P_0 = 1 \text{ մթն} = 1.01325 \text{ բար} = 101.325 \text{ կՊա}$
Ցելսիուս-Կելվին	$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ Կ}$
Կալորիա-Ջոուլ	$1 \text{ կալ} = 4.184 \text{ Ջ}$
Կիլովատտ-ժամ-Ջոուլ	$1 \text{ կՎտ} \cdot \text{ժ} = 3600000 \text{ Ջ}$
Ավոգադրոյի հաստատունը	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ մոլ}^{-1}$
Ռեակցիայի էնթալպիայի կապը առաջացման էնթ. հետ	$\Delta_r H = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f H - \sum_{\text{եկ}} \Delta_f H$
Գիբբսի էներգիա	$\Delta_r G = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f G - \sum_{\text{եկ}} \Delta_f G$
	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
	$\Delta G = -RT \ln K = -nFE$
Էնտրոպիա	$\Delta_r S = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f S - \sum_{\text{եկ}} \Delta_f S$
Կիրխոֆի հավասարումը	$\Delta H(2) - \Delta H(1) = \Delta C_p \times (T_2 - T_1)$
Ռեակցիայի քվոտիենտ	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
	$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ռեակցիայի համար
	$Q = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$
Ներնստի հավասարումը	$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$
Ռեակցիայի առաջին կարգի հավասարում	$\ln C = \ln C_0 - kt$
Ռեակցիայի n-երրորդ կարգի հավասարում	$kt = \frac{1}{n-1} \times \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right), \quad (n \neq 1)$
Արենիուսի հավասարում	$k = A \times \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
Լամբերտ-Բերի օրենքը	$A = \epsilon lc$
Ջրածնական ցուցիչ	$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$
Հենդերսոն-Հասսելբախի հավասարում	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Իդեալական գազի հավասարումը	$PV = nRT$
Խտություն	$\rho = \frac{m}{V}$

Քիմիական տարրերի պարբերական աղյուսակ

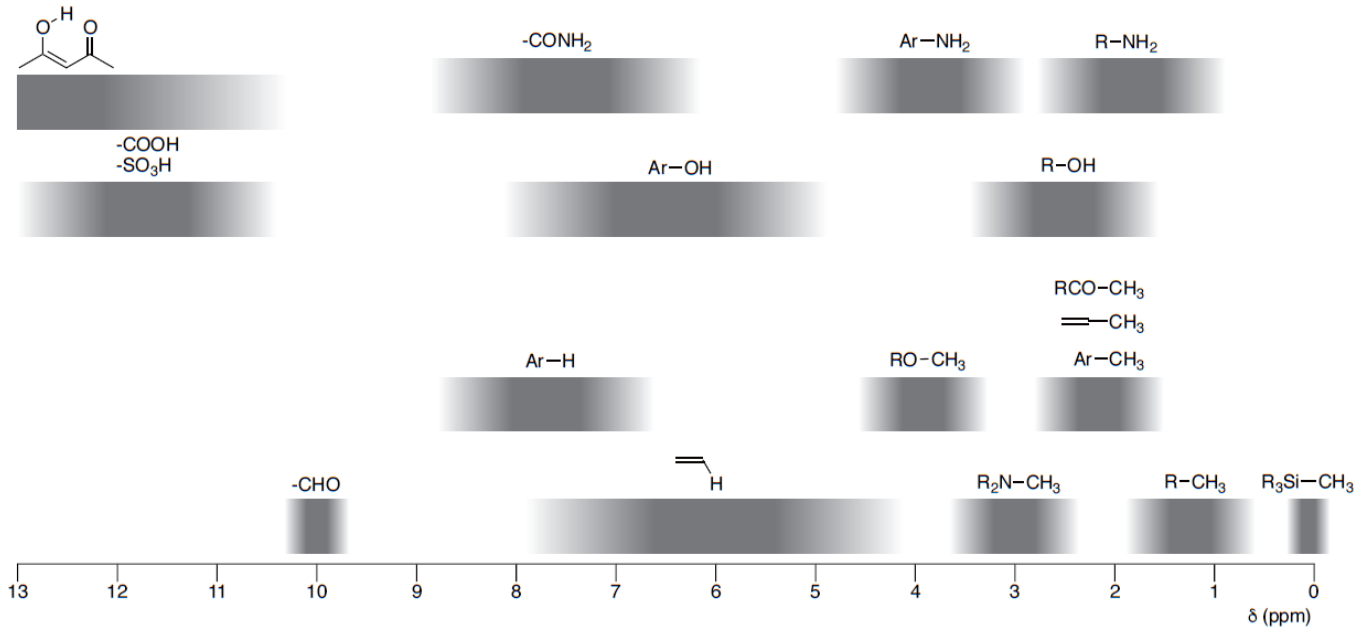
1 1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

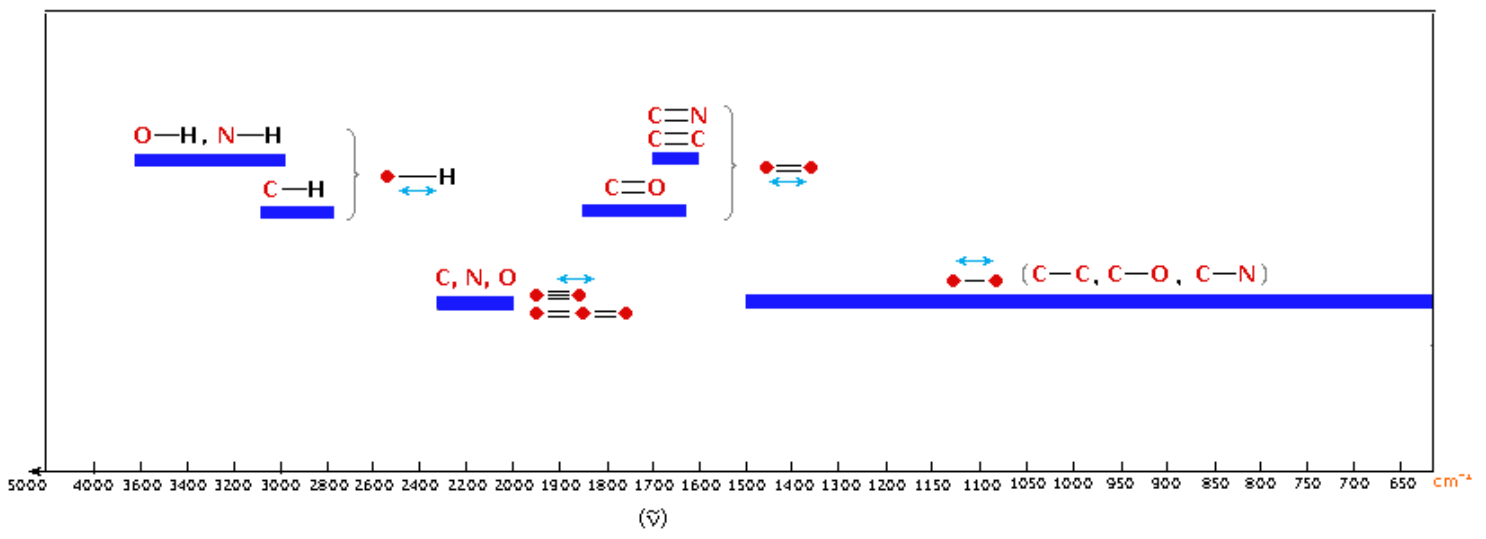
Տեսանելի լույսի սպեկտրը



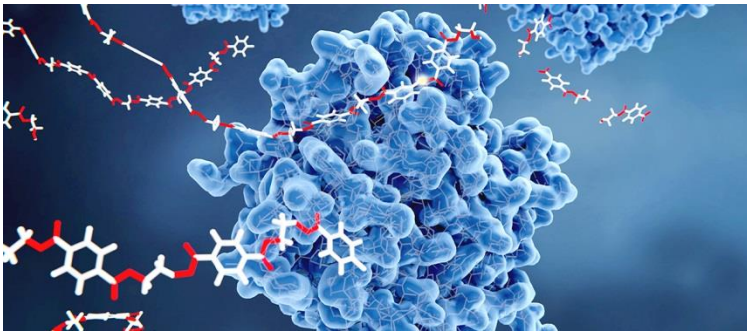
ՄՄՌ տվյալներ



ԻԿ-տվյալներ

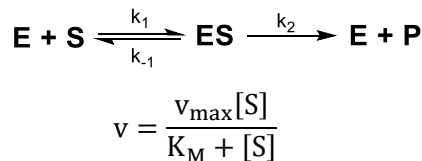


Խնդիր 11-12-1: Ֆերմենտատիվ կինետիկա:



Ֆերմենտները սպիտակուցային, նուկլեոտիդային կամ նուկլեոպեպտիդային բնույթի միացություններ են, որոնք կատալիզում են կենդանի համակարգերում ընթացող ռեակցիաները: Կենդանի համակարգերում գրեթե բոլոր ռեակցիաները վերահսկվում են ֆերմենտների կողմից, այդ իսկ պատճառով իրենից մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում ֆերմենտատիվ ռեակցիաների կինետիկան: Կան

բազում տեսական և փորձնական մոտեցումներ ֆերմենտատիվ կինետիկայի ուսումնասիրման համար: Պարզ և հարմար մեթոդ առաջարկել են Լ. Միքայելիսը և Մ. Մենտենը: Այդ մեթոդը ներկույմս անվանում են ի պատիվ այդ երկու գիտնականների: Միքայելիսը և Մենտենը ստորև տրված կինետիկ ուրվագրի համար առաջարկել են հավասարում, որը նույնպես տրված է ստորև.



որտեղ E-ն ֆերմենտն է, S-ը՝ սուբստրատը, ES-ը՝ ֆերմենտ-սուբստրատային կոմպլեքսը, P-ն պրոդուկտը, K_M -ը՝ Միքայելիսի հաստատունը, v_{\max} -ը՝ ռեակցիայի առավելագույն արագությունը:

1. **Գծե՛ք** v -ի $[S]$ -ից և v -ի $[E]$ -ից կախվածության գրաֆիկները:
2. **Գրե՛ք** S-ի ծախսման, ES-ի և P-ի առաջացման ռեակցիաների կինետիկ հավասարումները:
3. **Արտահայտե՛ք** $[ES]$ -ի կոնցենտրացիան $[E]$ -ով, $[S]$ -ով և այլ հաստատուններով, ընդունելով, որ ES-ը գտնվում է ստացիոնար վիճակում:
4. **Արտահայտե՛ք** $[ES]$ -ի կոնցենտրացիան $[E]_t$ -ով (ֆերմենտի գումարային կոնցենտրացիա), $[S]$ -ով և այլ հաստատուններով, ընդունելով, որ ES-ը գտնվում է ստացիոնար վիճակում:
5. **Ստացե՛ք** Միքայելիս-Մենտենի հավասարումը:
6. **Գրե՛ք** K_M -ի և v_{\max} -ի համար արտահայտություններ, արտահայտած հաստատուններով:
7. **Գրե՛ք** ֆերմենտատիվ ռեակցիայի կարգը, երբ ա) $K_M \gg [S]$, բ) $K_M \ll [S]$:
8. **Ընտրե՛ք** ճիշտ տարբերակը. Ֆերմենտի խնամակցությունը սուբստրատի նկատմամբ մեծանում է, երբ K_M -ի արժեքը ա) մեծանում է, բ) փոքրանում է, գ) K_M -ի արժեքից կախված չէ:

Ֆերմենտատիվ կինետիկան լավ ուսումնասիրելու համար օգտագործում են տարբեր գրաֆիկական մեթոդներ: Այդպիսի մեթոդներից մեկն առաջարկել են Հ. Լեյնուվիերը և Դ. Բերկը: Ներկայումս այս մեթոդն անվանում են նրանց պատվին: Նրանք Միքայելիս-Մենտենի հավասարումը բերել են $y = ax + b$ տեսքի հավասարման:

9. **Արտահայտե՛ք** $\frac{1}{v}$ -ն $\frac{1}{[S]}$ -ից, օգտագործելով Միքայելիս-Մենտենի հավասարումը:
10. **Գրե՛ք** ֆունկցիայի կորի և x-երի առանցի առաջացրած անկյան տանգենտի համար արտահայտություն: α -ամիլազը (EC 3.2.1.1) ֆերմենտ է, որը հիդրոլիզում է պոլիսախարիդների α գլիկոզիդային կապերը: Այդպիսի կապեր պարունակվում են օսլայում, գլիկոզենում և այլն:

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

11. **Պատկերէ՛ք** α -1,4 գլիկոզիդային կապ պարունակող դիսախարիդ՝ կազմված երկու գլյուկոզի մոլեկուլից:

α -ամիլազը պարունակվում է թքում, ենթաստամոքսային հյութում և շատ բակտերիաներում: Փորձի ընթացքում ուսումնասիրվել է թերմոստաբիլ α -ամիլազի կողմից օսլայի հիդրոլիզի կինետիկան: Թերմոստաբիլ α -ամիլազը ստացվել է *B. licheniformis* տեսակի բակտերիաներից: Հիդրոլիզը իրականացվել է 100°C-ի և չեզոք միջավայրի (pH=7) պայմաններում: pH-ը հաստատուն պահելու համար օգտագործվել է ֆոսֆատային բուֆեր՝ $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$: (H_3PO_4 ՝ $pK_{a1} = 2.14$, $pK_{a2} = 7.2$, $pK_{a3} = 12.37$)

12. **Հաշվե՛ք**, թե ի՞նչ կոնցենտրացիոն հարաբերությամբ պետք է լինեն $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -ը, որպեսզի pH=7 լինի:

Ժամանակ առ ժամանակ ռեակցիոն խառնուրդից վերցնվել է 1մլ նմուշ, ապա ավելացվել է 1մլ 1մոլ/լ կոնցենտրացիայով HCl-ի լուծույթ: Ապա առաջացած գլյուկոզի քանակը որոշել են Բերթրանդի մեթոդով: Այդ լուծույթին ավելացրել են Ֆելինգի լուծույթ (պղնձի(II) տարտրատի հիմնային լուծույթ): Առաջացած Cu_2O -ը ֆիլտրելուց հետո լուծույթում մնացած պղնձի(II) իոնները տիտրել են EDTA-ով (էթիլենդիամինտետրաքացախաթթու): Որպես ինդիկատոր օգտագործվել է 1-(2-պիրիդիլազո)-նաֆթոլը:

13. **Բացատրե՛ք**, թե ինչու՞ են նմուշը վերցնելուց հետո ավելացնում աղաթթու:

14. **Գրե՛ք** վերը բնութագրված երկու ռեակցիաների հավասարումները:

Փորձի արդյունքները տրված են ստորև.

[S] (գ/լ)	200	150	120	100	67
v (գ/(լ·ժ))	71.75	66.66	62.24	58.37	49.31

15. **Գծե՛ք** Լեյնուվիեր-Բուրկի գրաֆիկը:

16. **Հաշվե՛ք** ֆերմենտատիվ հիդրոլիզի ռեակցիայի K_M -ի և v_{max} -ի արժեքները:

Խնդիր 11-12-2: Դեպի կանաչ ապագա:

Վերջին ժամանակներում մեծ թափ է ստացել վառելիքային էլեմենտների հետազոտությունը: Վառելիքային էլեմենտները



էլեկտրաքիմիական համակարգեր են, որտեղ էլեկտրաքիմիական պրոցեսների արդյունքում առաջացած քիմիական էներգիան փոխակերպվում է էլեկտրական էներգիայի: Այս էլեմենտների առավելությունը ներքին այրման շարժիչների նկատմամբ առավել մեծ ՕԳԳ-ն է, իսկ վնասակար արտանետումները շատ քիչ են կամ ընդհանրապես բացակայում են: Էլեմենտներում, որպես վառելիք, հիմնականում օգտագործում են ջրածին, սպիրտեր, ածխաջրածիններ, ամոնիակ և այլն:

Մաս 1



Վառելիքային էլեմենտներից ամենալավ ուսումնասիրված է հիմնային էլեմենտը որի վառելիքը ջրածինն է: Այն անվանում են նաև Բեկոնի էլեմենտ՝ ի պատիվ բրիտանացի ինժեներ Ֆ. Թ. Բեկոնի, ով մեծ ներդրում է ունեցել այս էլեմենտների զարգացման մեջ: ՆԱՍՄ-ն, սկսած 1960-ական թվականներից, այս էլեմենտը օգտագործել է իր առաջադրանքներում: Էլեմենտում տեղի է ունենում ջրածնի օքսիդացում՝ 60 – 140°C ջերմաստիճանային պայմաններում: Օքսիդացումն իրականացվում է հիմնային միջավայրում՝ KOH-ի առկայությամբ: Էլեկտրաքիմիական պրոցեսի ընթացքում անոդի վրա առաջանում է ջուր, իսկ կաթոդի վրա՝ հիդրօքսիդ անիոն:

Էլեմենտում տեղի է ունենում ջրածնի օքսիդացում՝ 60 – 140°C ջերմաստիճանային պայմաններում: Օքսիդացումն իրականացվում է հիմնային միջավայրում՝ KOH-ի առկայությամբ: Էլեկտրաքիմիական պրոցեսի ընթացքում անոդի վրա առաջանում է ջուր, իսկ կաթոդի վրա՝ հիդրօքսիդ անիոն:

1. **Գրե՛ք** անոդի և կաթոդի վրա ընթացող կիսառեակցիաների և ընդհանուր ռեակցիայի հավասարումները:

Երբ ջրածնի իոնների կոնցենտրացիան 1 մոլ/լ է, $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ և $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ կիսառեակցիաների ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքները համապատասխանաբար $E^\circ(H^+/H_{2(g)}) = 0$ Վ և $E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) = 1.229$ Վ են:

2. **Հաշվե՛ք** առաջին հարցի պատասխանում Ձեր կողմից գրված կիսառեակցիաների ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքները՝ օգտագործելով վերը տրված տվյալները, եթե KOH-ի կոնցենտրացիան 1 մոլ/լ է:

3. **Հաշվե՛ք** հիմնային վառելիքային էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը՝ ԷԼՇՈւ-ն, երբ KOH-ի կոնցենտրացիան 1 մոլ/լ է:

4. **Հաշվե՛ք** հիմնային վառելիքային էլեմենտում ընթացող ռեակցիայի ստանդարտ Գիբբսի էներգիայի արժեքը (կՋ/մոլ, T = 298K):

5. **Հաշվե՛ք** հիմնային վառելիքային էլեմենտի առավելագույն աշխատանքի արժեքը (կՋ/մոլ, T = 298K):

6. **Հաշվե՛ք** հիմնային վառելիքային էլեմենտի էներգիայի խտությունը, այսինքն ջրածնի միավոր ծավալի կամ զանգվածի օքսիդացումից անջատված էներգիայի քանակը (ՄՋ/կգ, ՄՋ/մ³): Ընդունե՛ք, որ ջրածինը գտնվում է 350 բար ճնշման և 25°C ջերմաստիճանի պայմաններում:

Թերմոդինամիկ էֆեկտիվությունը որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$\gamma_{\text{թերմ.}} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

7. **Հաշվե՛ք** հիմնային վառելիքային էլեմենտի թերմոդինամիկ էֆեկտիվությունը, եթե $\Delta_r H^\circ = -286$ կջ/մոլ:

Ժամանակի ընթացքում այս էլեմենտի էֆեկտիվությունը նվազում է, կամ ինչպես ասում են՝ էլեմենտը «թունավորվում» է:

8. **Բացատրե՛ք** էլեմենտի «թունավորման» պատճառը՝ գրելով համապատասխան ռեակցիայի հավասարումը:

Էլեկտրական ավտոմեքենաները միջինում օգտագործում են 15 կՎտ · ժ էներգիա 100 կմ-ի համար:

9. **Հաշվե՛ք** ջրածնի արժեքը, որն անհրաժեշտ է էլեկտրական ավտոմեքենայով 100 կմ ճանապարհ անցնելու համար: Ջրածնի արժեքն ընդունե՛ք 7000 դրամ/կգ:

Մաս 2

Մեծ հեռանկար ունեն նաև էթանոլային վառելիքային էլեմենտները, հատկապես այն երկրներում, որտեղ զարգացած է էթանոլի արտադրությունը: Այս էլեմենտներում, որպես վառելիք, օգտագործում են բիոէթանոլ՝ էթանոլ ստացված կենսազանգվածի մշակումից: Ստացվում է այնպես, որ էթանոլի օքսիդացումից առաջացած ածխաթթու գազը կլանվում է կենսազանգվածի կողմից, որն էլ հետագայում փոխարկվում է էթանոլի: Ստացվում է փակ շղթա, որի շնորհիվ նվազեցվում է ածխաթթու գազի արտանետումները: Էլեմենտում անոդի մակերեսին առաջանում է ածխաթթու գազ, իսկ կաթոդի մակերեսին՝ ջուր:



10. **Գրե՛ք** անոդի և կաթոդի վրա ընթացող կիսառեակցիաների և ընդհանուր ռեակցիայի հավասարումները:

11. **Հաշվե՛ք** էթանոլային վառելիքային էլեմենտի ԷԼՇՈւ-ն, եթե $E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) = 1.229$ և $E^\circ(CO_{2(g)}/C_2H_5OH) = 0.089$ Վ:

12. **Հաշվե՛ք** էթանոլային վառելիքային էլեմենտում ընթացող ռեակցիայի ստանդարտ Գիբբսի էներգիայի արժեքը և էլեմենտի առավելագույն աշխատանքի արժեքը (կջ/մոլ, $T = 298K$):

13. **Հաշվե՛ք** էթանոլային վառելիքային էլեմենտի էներգիայի խտությունը, ($ՄՋ/կգ$, $ՄՋ/մ^3$): $\rho(C_2H_5OH) = 789$ կգ/մ³:

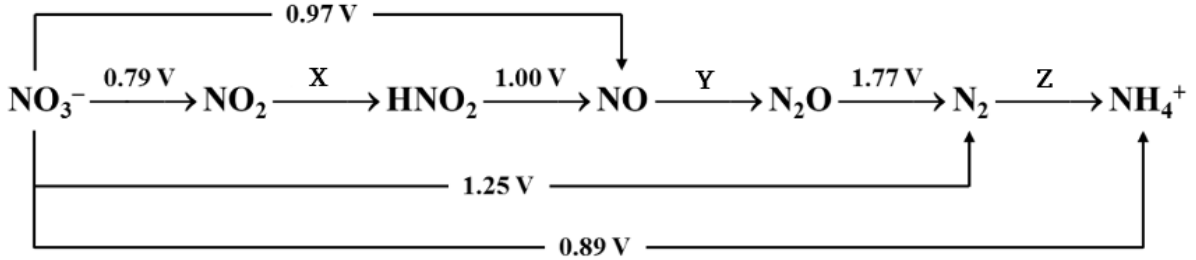
14. **Հաշվե՛ք** էթանոլային վառելիքային էլեմենտի թերմոդինամիկ էֆեկտիվությունը, եթե $\Delta_r H^\circ = -1367$ կջ/մոլ:

15. **Հաշվե՛ք** էթանոլի արժեքը, որն անհրաժեշտ նույն էլեկտրական ավտոմեքենայով 100 կմ անցնելու համար: Էթանոլի արժեքն ընդունե՛ք 230 դրամ/լ: $\rho(C_2H_5OH) = 0.789$ գ/սմ³:

16. **Համեմատե՛ք** հիմնային և էթանոլային վառելիքային էլեմենտները: Ո՞րն է առավել ձեռնտու ա) ըստ էներգիայի խտության ($ՄՋ/կգ$, $ՄՋ/լ$), բ) ըստ թերմոդինամիկ էֆեկտիվության, գ) ըստ արժեքի:

Խնդիր 11-12-3: Ազոտի էլեկտրաքիմիա:

Ազոտը պարբերական համակարգի 2-րդ պարբերության 15-րդ խմբի տարր է, որն առաջացնում է (-3)-ից մինչև (+5) օքսիդացման աստիճաններում գտնվող տարբեր միացություններ: Դիտարկենք թթվային միջավայրում (pH=0) ազոտի Լատիմերի դիագրամը:



- Գտնե՛ք** X, Y և Z անհայտ պոտենցիալների արժեքները:
 NO_3^- իոնը թթվային միջավայրում օքսիդացնում է մետաղական պղինձը՝ վերականգնվելով մինչև NO_2 : Պղնձի վերականգնման կիսառեակցիայի ստանդարտ պոտենցիալը՝ $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}$ է:
- Պատկերե՛ք** նիտրատ իոնի ռեզոնանսային ձևերի Լյուիսի կառուցվածքային բանաձևերը:
- Գրե՛ք** ընթացող կիսառեակցիաների իոնական հավասարումները: **Գրե՛ք** ընդհանուր ռեակցիայի իոնական հավասարումը:
- Որոշե՛ք** ընդհանուր ռեակցիայի ստանդարտ պոտենցիալը (ԷլՇՈւ-ն):
- Որքա՞ն** կլինի ռեակցիայի պոտենցիալի փոփոխությունը (ΔE), եթե միջավայրի pH= 0-ից դարձնեն pH=1՝ մնացած պայմանները թողնելով անփոփոխ ($t = 25^\circ\text{C}$):
- Կենթարկվի՞ արդյոք դիսպրոպորցիոնացիայի ազոտի(II) օքսիդը՝ ազոտային թթվի և ազոտի(I) օքսիդի թթվային միջավայրում (pH=0), ստանդարտ պայմաններում: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք** հաշվարկով:
- Գծե՛ք** ազոտի Ֆրոստի դիագրամը՝ թթվային միջավայրի համար:
- Ինքնաբերաբար կենթարկվե՞ն արդյոք սպրոպորցիոնացիայի նիտրատ իոնն ու ազոտի(I) օքսիդը ազոտի(II) օքսիդի թթվային միջավայրում (pH=0), ստանդարտ պայմաններում: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**, ելնելով 7-րդ հարցում Ձեր կողմից տրված Ֆրոստի դիագրամից:
 Երբ H_2S գազն անցկացվում է ազոտական թթվի լուծույթի միջով, առաջանում են $\text{S}_{(s)}$, $\text{NO}_{2(g)}$, $\text{NO}_{(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ և $\text{NH}_4^+_{(aq)}$: Ընդունե՛ք, որ $E^0(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0.14\text{V}$:
- Գրե՛ք** պրոցեսը նկարագրող բոլոր ռեակցիաների հավասարումները:
- Հաշվե՛ք** պրոցեսը նկարագրող բոլոր ռեակցիաների ստանդարտ ԷլՇՈւ-ները:
- Վերը նշված ռեակցիաներից **որի՞** ընթանալու խորությունն է ամենամեծը, և **որի՞** խորությունն է ամենափոքրը:

Խնդիր 11-12-4: Օքսիդի հավասարակշռություն:



NO_2 -ը թթվային օքսիդ է: Լաբորատոր պայմաններում NO_2 -ի ստացման ամենահայտնի եղանակը խիտ ազոտական թթվի և պղնձի միջև ընթացող փոխազդեցությունն է: NO_2 -ի ստացման մեկ այլ լաբորատոր եղանակ է $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -ի ջերմային քայքայումը: Առաջին դեպքում ռեակցիան դանդաղ է ընթանում, իսկ երկրորդ ռեակցիան իրականացնելիս հնարավոր է ուղեկցվի պայթյունով: Առաջարկվել է NO_2 -ի լաբորատոր ստացման մեկ այլ եղանակ, որով այն ստացվում է քացախաթթվի և ազոտական թթվի խառնուրդը թեթև տաքացնելիս:

1. **Գրե՛ք** NO_2 -ի լաբորատոր ստացման ռեակցիաների հավասարումները:

NO_2 -ը քիմիապես շատ ակտիվ է: Այն փոխազդում է մի շարք մետաղների և ոչ մետաղների հետ: Որոշ ոչ մետաղներ՝ օրինակ ծծումբ, ֆոսֆոր, ածխածին, այրվում են NO_2 -ի մթնոլորտում: Մետաղների (օրինակ՝ ցինկի) հետ NO_2 -ի փոխազդեցության ռեակցիան կիրառվում է անջուր նիտրատներ ստանալու համար:

2. **Գրե՛ք** նկարագրված ռեակցիաների հավասարումները:

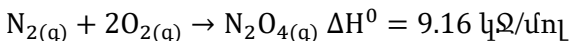
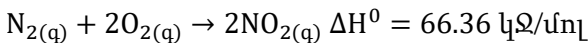
NO_2 -ը գրեթե միշտ գտնվում է հավասարակշռության մեջ իր դիմերի (N_2O_4) հետ, քանի որ NO_2 -ի մոլեկուլում կա մեկ չզույգված էլեկտրոն:

3. **Գծե՛ք** NO_2 -ի և նրա դիմերի Լյուիսի կառուցվածքային բանաձևերը:

0,1 մոլ/լ կոնցենտրացիայով N_2O_4 -ը գտնվում է 2 լիտրանոց տարայում: Որոշ ժամանակ անց հաստատվում է հավասարակշռություն ($\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$): $K_{\text{հավ.}} = 5.95 \times 10^{-3}$:

4. **Հաշվե՛ք** NO_2 -ի զանգվածը հավասարակշռային խառնուրդում :

Ազոտից ազոտի օքսիդներ ստացման ռեակցիաները էնդոթերմիկ են:



5. N_2O_4 -ի դիսոցումը NO_2 -ի էկզոթերմիկ, թե՞ էնդոթերմիկ պրոցես է: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք** հաշվարկով:

$$S^0(\text{NO}_2) = 240.06 \text{ Ջ/Կ}\times\text{մոլ}, S^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 304.29 \text{ Ջ/Կ}\times\text{մոլ}:$$

6. **Հաշվե՛ք** այն ջերմաստիճանը, որի դեպքում N_2O_4 -ը ինքնաբերաբար կդիսոցվի NO_2 -ի:

Խնդիր 11-12-5: Քիմիական Վանաձոր:



Խորհրդային ժամանակաշրջանում Վանաձորը՝ Կիրովականը, հայտնի է եղել իր քիմիական արդյունաբերությամբ: Գործարանի արտադրանքն իրացվում էր ԽՍՀՄ-ում, ինչպես նաև արտասահմանյան 16 երկրներում: Այստեղ արտադրվել է ամոնիակ, ազոտական թթու, ամոնիակային բորակ, կարբամիդ, կարբիդ, ցիանամիդ, սինթետիկ կոբուլտ, դիցիանդիամիդ, մելամին, ցիանուրաթթու:

Ցիանուրաթթուն ստանում են կարբամիդի (CO(NH₂)₂) պիրոլիզից: Ցիանուրաթթուն կարբամիդի տրիմերացման արգասիք է: 1 մոլ ցիանուրաթթվի սինթեզի ժամանակ անջատվում է 3 մոլ ամոնիակ:

1. **Գրե՛ք** ցիանուրաթթվի սինթեզի ռեակցիան և **գծե՛ք** թթվի կառուցվածքը:

Արդյունաբերության մեջ ամոնիակը ստանում են ազոտի և ջրածնի միացման ռեակցիայով: Այս գործընթացը հայտնի է որպես Հաբեր-Բոշի սինթեզ:

2. **Գրե՛ք** ամոնիակի սինթեզի ռեակցիան:

	$\Delta_f H^\circ$ (կՋ/մոլ)	$\Delta_f S^\circ$ (Ջ/մոլ · Կ)
NH ₃	-45.9	192.8
N ₂	0	191.6
H ₂	0	130.7

3. **Հաշվե՛ք** ամոնիակի սինթեզի ռեակցիայի $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, K_p (298Կ):

4. **Հաշվե՛ք** ամոնիակի ստացման ելքը ստեքիոմետրիկ ջրածնի և ազոտի խառնուրդից: **Շնորհիվ**, որ վերջնական հավասարակշռային ճնշումը 1 բար է:

5. **Պատասխանե՛ք**, թե ինչու՞ է գործնական ելքը զգալիորեն տարբերվում տեսական ելքից:

Ազոտական թթվի արտադրանքը ամենամեծն է քիմիական արդյունաբերությունում:

6. **Գրե՛ք** ամոնիակից ազոտական թթվի ստացման ռեակցիաների հավասարումները՝ նշելով իրականացման պայմանները:

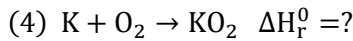
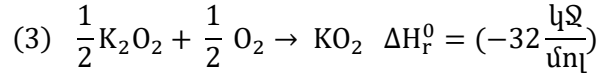
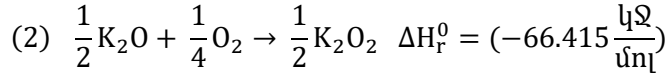
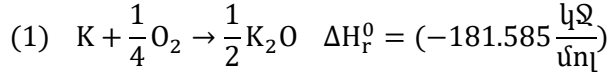
Ազոտական թթվի որոշ աղեր օգտագործվում են արդյունաբերության մեջ և կոչվում են սելիտրաներ: **A** սելիտրայի քայքայումից պինդ մնացորդ չի մնում: **B** սելիտրայի այրվելիս կրակի բոցը վրա կանաչ է: **C** սելիտրայի կիրառական անվանումը հնդկական սելիտրա է: Այն օգտագործում են պիրոտեխնիկայում՝ որպես օքսիդիչ: **D** սելիտրան հայտնի է Նորվեգական սելիտրա անվանմամբ, որի $M = 182.106$ գ/մոլ: **E**-ն հայտնի է որպես չիլիական սելիտրա, որի 1գ-ի քայքայումից առաջանում է 0.812 գ պինդ մնացորդ:

7. **Գտե՛ք A-E** սելիտրաների քիմիական բանաձևերը:

8. **Գրե՛ք A-E** սելիտրաների քայքայման ռեակցիաների հավասարումները:

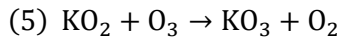
Խնդիր 11-12-6: Կալիումի թթվածնավոր միացություններ:

Կալիումը օդում շատ անկայուն է և սենյակային ջերմաստիճանում փոխազդում է օդի թթվածնի հետ: Այն պետք է պահել բենզինի կամ կերոսինի մեջ՝ բացառելով օդի կամ ջրի մուտքը: Այս խնդրում Ձեզ առաջարկվում է ուսումնասիրել կալիումի թթվածնավոր միացությունների թերմոդինամիկան:



Նյութ	O ₂ (գ)	K(ա)	K ₂ O	K ₂ O ₂	KO ₂
S ⁰ _m (Ջ×մոլ ⁻¹ ×Կ ⁻¹)	205.15	64.18	94.03	113	122.5

1. Օգտագործելով Հեսսի օրենքը՝ **հաշվե՛ք** 4-րդ ռեակցիայի էնթալպիայի փոփոխության արժեքը:
2. **Հաշվե՛ք** 1-4 ռեակցիաների էնտրոպիայի և Գիբսի ազատ էներգիայի փոփոխությունների արժեքները 298.15 Կ-ում:
3. **Որոշե՛ք**, թե արդյո՞ք 1-4 ռեակցիաները 298.15Կ-ում կընթանան ինքնաբերաբար: Եթե այո, ապա **հաշվե՛ք** այն ջերմաստիճանը, որից սկսած ռեակցիաները չեն ընթանա ինքնաբերաբար:
4. Օգտվելով Վանթ-Հոֆի հավասարումից՝ **հաշվե՛ք** 4-րդ ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունների հարաբերությունը 1200Կ և 1100Կ-ում ($\frac{K_{1200}}{K_{1100}}$) (Համարեք որ ΔH-ը կախված չէ ջերմաստիճանից):

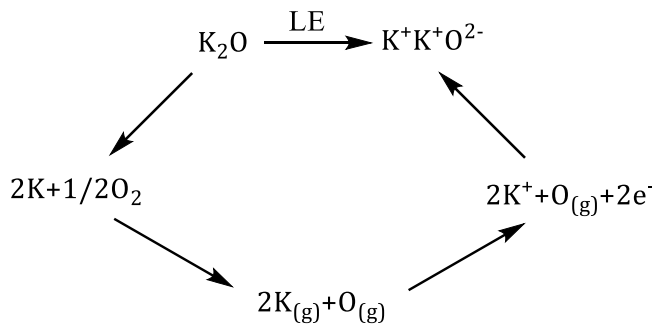


Ստորև ներկայացված աղյուսակում տրված է 5-րդ ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի կախվածությունը ջերմաստիճանից:

T	298	350	400	500	600	700
lnK	43.737	36.341	31.027	23.985	18.629	14.546

Օտվելով աղյուսակի տվյալներից՝ **գրաֆիկորեն հաշվե՛ք** 5-րդ ռեակցիայի էնթալպիայի և էնտրոպիայի փոփոխությունները:

Ստորև ներկայացված է Բորն-Հաբերի ցիկլը K₂O-ի համար:



ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

Կալիումի իոնացման էնթալպիա	418 կՋ/մոլ
Թթվածնի խնամակցությունը էլեկտրոնին	-142 կՋ/մոլ
Պերօքսիդ անիոնի խնամակցությունը էլեկտրոնին	844 կՋ/մոլ
Կալիումի ատոմիզացման էնթալպիա	90 կՋ/մոլ
Թթվածնի ատոմիզացման էնթալպիա	496 կՋ/մոլ

5. **Հաշվե՛ք** K_2O -ի բյուրեղավանդակի էներգիան (LE):

Խնդիր 11-12-7: Մոլեկուլային լարվածություն:



Այն միացություններում, որտեղ ատոմները ոչ բնականոն են փոխադասավորվում միմյանց նկատմամբ, առաջանում է լարվածություն: Պատճառը տվյալ հիբրիդացման վիճակում գտնվող օրբիտալների ոչ նորմալ երկրաչափական դասավորվածությունն է միմյանց նկատմամբ, որի հաշվին միջուկների կազմած մեզ հայտնի անկյունները խախտվում են: Այդպիսի լարվածություն առաջանում է ցիկլոպլաններում, երբ անխաճնի ատոմների միջև կազմած անկյունները խախտվում են՝ ստարածական դժվարությունների պատճառով:

Մոլեկուլային լարվածության նվազեցման նպատակով մոլեկուլները 3D տարածությունում առաջացնում են տարբեր կոնֆորմացիոն իզոմերներ՝ կոնֆորմերներ: Ամենակայուն կոնֆորմերներում ատոմնային օրբիտալները դասավորված են այնպես, որ հնարավորինս մոտ լինեն իրենց ստանդարտ հիբրիդացման վիճակում ունեցած էներգիային և երկրաչափական կառուցվածքին:

Մաս 1

Այս մասում կքննարկենք ցիկլոպլանների կառուցվածքը և դրանց կայունությունը՝ հիմնվելով լարվածության էներգիաների արժեքների վրա:

1-1. **Պատկերե՛ք** ցիկլոպրոպանի, ցիկլոբութանի, ցիկլոպենտանի և ցիկլոհեքսանի ամենակայուն կոնֆորմացիաների 3D կառուցվածքային բանաձևերը:

1-2. **Անվանե՛ք** ցիկլոհեքսանի ամենակայուն կոնֆորմացիան: Այդ կառուցվածքի վրա **նշե՛ք** արսիալ և էքվատորիալ ջրածնի ատոմները:

Գոյություն ունեն միացության գոյացման էնթալպիայի ($\Delta_f H$) հաշվարկման տարբեր մեթոդներ: Մենք այս խնդրում կքննարկենք դրանցից երկուսը:

Առաջին մեթոդով գոյացման էնթալպիան հաշվարկում են՝ օգտագործելով էլանյութերի և վերջանյութերի կազմում առկա կապերի գոյացման էնթալպիաները, գոլորշիացման և սուրբիմացման էնթալպիաները: Երկրորդ մեթոդով գոյացման էնթալպիան հաշվարկում են փորձնական տվյալներից ելնելով՝ օգտագործելով տվյալ նյութի այրման էնթալպիան ($\Delta_c H$):

1-3. **Որոշե՛ք**, թե ո՞ր մեթոդն է առավել ճշգրիտ: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

1-4. **Հաշվե՛ք** հեղուկ վիճակում C_3-C_6 ցիկլոպլանների գոյացման էնթալպիաներն (կՋ/մոլ) առաջին մեթոդով՝ օգտագործելով խնդրի վերջում առկա տվյալները: Հաշվի առե՛ք, որ այդ միացությունների առաջացման ժամանակ տեղի է ունենում էլանյութերի անցում գազային վիճակի:

1-5. **Հաշվե՛ք** հեղուկ վիճակում C_3-C_6 ցիկլոպլանների գոյացման էնթալպիաները (կՋ/մոլ) երկրորդ մեթոդով՝ օգտագործելով խնդրի վերջում առկա տվյալները:

1-6. **Հաշվե՛ք** հեղուկ վիճակում C_3-C_6 ցիկլոպլանների ցիկլերի մոլեկուլային լարվածությունը (կՋ/մոլ):

1-7. Ելնելով 6-րդ հարցում Ձեր կողմից տրված պատասխանից, **դասավորե՛ք** C_3-C_6 ցիկլոպլաններն՝ ըստ ցիկլի կայունության աճի:

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

Մաս 2

Տեղակալված ցիկլոհեքսանի մոլեկուլի ամենակայուն կոնֆորմերում ստերիկ առումներով ամենամեծ տեղակալիչը զբաղեցնում է եքվատորիալ դիրք: Պատճառը 1,3-դիաքսիալ փոխազդեցությունն է, քանի որ 1- և 3-դիրքերում գտնվող քսիալ տեղակալիչների միջև գործում է վանդոլության ուժ:

2-1. Ցիկլոհեքսանի ամենակայուն կոնֆորմերի 3D կառուցվածքային մոդելի վրա **նշե՛ք** 1,3-դիաքսիալ փոխազդեցությունը:

2-2. **Պատկերե՛ք** մեթիլցիկլոհեքսանի ամենակայուն կոնֆորմերի 3D կառուցվածքային բանաձևը:

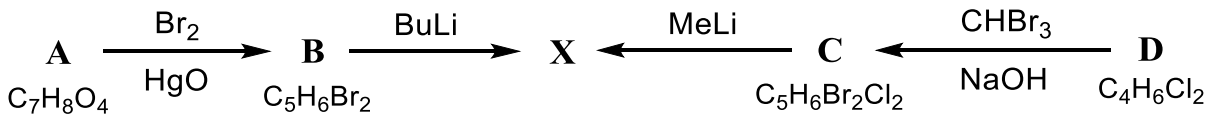
2-3. **Պատկերե՛ք** 1,3-դիմեթիլցիկլոհեքսանի բոլոր ստերեոիզոմերները: Դրանցից **n**՞րն է ամենակայունը: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**՝ պատկերելով այդ իզոմերի ամենակայուն կոնֆորմերի 3D կառուցվածքային բանաձևը:

Մաս 3

Պրոպելանները տրիցիկլոալկաններ են, որոնք պարունակում են երեք ածխածնային ցիկլեր, և այդ ցիկլերից բոլորի կազմությանը մասնակցում է մեկ ածխածին-ածխածին միակի կովալենտ կապ:

3-1. **Պատկերե՛ք** 1,1,1-պրոպելանի (տրիցիկլո[1,1,1,0^{1,3}]պենտան) կառուցվածքային բանաձևը:

Ստորև ներկայացված է 1,1,1-պրոպելանի՝ **X**-ի սինթեզի երկու ուղիների սխեմատիկ պատկերը.



A և **B** միացությունները բիցիկլիկ են: **D** միացությունը պարունակում է մեկ կրկնակի կապ:

3-2. **Պատկերե՛ք A-D** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

Պրոպելաններում լարվածության էներգիան մի քանի անգամ ավելի է, քան ցիկլոալկաններում: 1,1,1-պրոպելանում լարվածության էներգիան 427 կՋ/մոլ է:

3-3. **Հաշվե՛ք** 1,1,1-պրոպելանի այրման էնթալպիան (կՋ/մոլ):

2,2,2-պրոպելանի լարվածության էներգիան 50 կՋ/մոլ-ով տարբերվում է 1,1,1-պրոպելանի լարվածության էներգիայից:

3-4. **Պատկերե՛ք** 2,2,2-պրոպելանի կառուցվածքային բանաձևերը:

3-5. 2,2,2-պրոպելանի լարվածության էներգիան 50 կՋ/մոլ-ով մե՞ծ է, թե՞ փոքր է 1,1,1-պրոպելանի լարվածության էներգիայից: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

3-6. **Հաշվե՛ք** 2,2,2-պրոպելանի այրման էնթալպիան (կՋ/մոլ):

Խնդրի լուծման համար անհրաժեշտ տվյալներ.

Որոշ նյութերի այրման էնթալպիաների ($\Delta_c H^0$) արժեքները.

Նյութ	C(գրաֆիտ)	H ₂ (գ)	ցիկլո-C ₃ H ₆ (գ)	ցիկլո-C ₄ H ₈ (հ)	ցիկլո-C ₅ H ₁₀ (հ)	ցիկլո-C ₆ H ₁₂ (հ)
$\Delta_c H^0$, կՋ/մոլ	-393.5	-285.6	-2091	-2720.5	-3290.9	-3918.6

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

Որոշ կապերի էնթալպիաների ($\Delta_d H^0$) արժեքները.

Կապ	C–H	C–C	H–H
$\Delta_d H^0$, կՋ/մոլ	414.8	346.9	436

Որոշ նյութերի գոլորշիացման էնթալպիաների ($\Delta_{\text{vap}} H^0$) արժեքները.

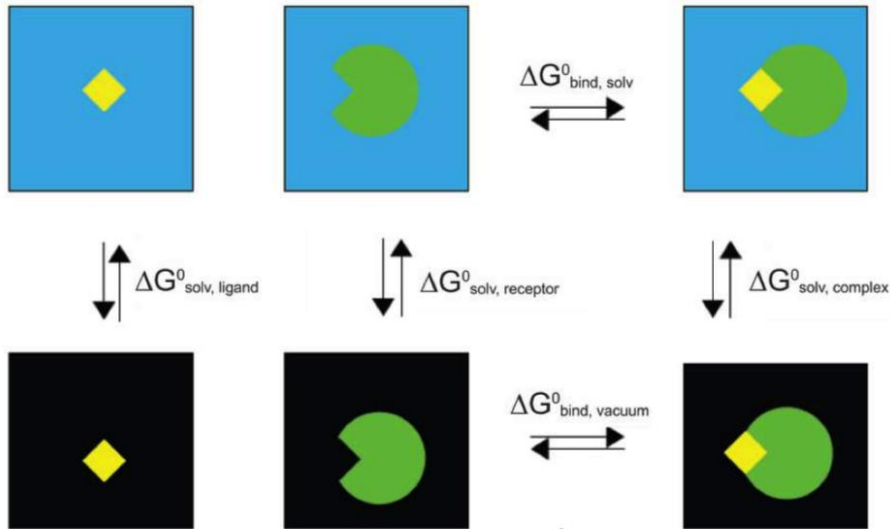
Նյութ	ցիկլո- C_4H_8 (h)	ցիկլո- C_5H_{10} (h)	ցիկլո- C_6H_{12} (h)	1,1,1-պրոպելան	2,2,2-պրոպելան
$\Delta_{\text{vap}} H^0$, կՋ/մոլ	23.9	28.5	32	29	37.4

$$\Delta_{\text{sub}} H^0(\text{C}(\text{գրաֆիտ})) = 716.7 \text{ կՋ/մոլ}$$

Խնդիր 11-12-8: Դեղերի թերմոդինամիկա:

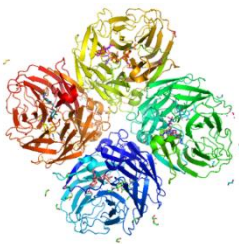
Դեղերի հայտնագործության պրոցեսի արագացման համար մեծ դեր են խաղում թերմոդինամիկական ցիկլերը, որոնց միջոցով հնարավոր է դառնում կանխատեսել մոլեկուլների որոշ պարամետրեր: Այս խնդրի ընթացքում կքննարկենք նման ցիկլերից մեկի կիրառությունը:

Մոլեկուլի/լիգանդի սպիտակուցի հետ կապման ազատ էներգիայի կանխատեսում



Միտնայում ներկայացված է սպիտակուցի և լիգանդի կապման թերմոդինամիկական ցիկլը:

1. Թերմոդինամիկայի **n^o** օրենքի հիման վրա է կառուցված ցիկլը:
2. Օգտվելով Հեսի օրենքից՝ **որոսքերեք** համակարգի սովատացված վիճակում կապման էներգիայի ($\Delta G_{\text{bind, solv}}^0$) հաշվարկի համար հավասարում:



Ինֆլուենզա վիրուսի (սեզոնային գրիպ) բուժման համար կարևոր դեր է խաղում նեյրամինիդազ ֆերմենտի ինհիբիցիան: Այդ նպատակով ստեղծվել են բազմաթիվ դեղամիջոցներ, սակայն հիմնականում նրանց բոլորի ակտիվ բաղադրամասը օսելտամիվիր միացությունն է: Ստորև բերված աղյուսակում ներկայացված են նեյրամինիդազ-օսելտամիվիր համակարգի որոշ կանխագուշակված թերմոդինամիկական պարամետրեր.

$\Delta G_{\text{solv, complex}}^0$	-128.4 կՋ/մոլ
$\Delta G_{\text{bind, vacuum}}^0$	-25.2 կՋ/մոլ
$\Delta G_{\text{solv, ligand}}^0$	-49.1 կՋ/մոլ
$\Delta G_{\text{solv, protein}}^0$	-96.2 կՋ/մոլ

3. Օգտվելով վերը ներկայացված աղյուսակի տվյալներից՝ **հաշվեք** համակարգի սովատացված վիճակում կապման էներգիան ($\Delta G_{\text{bind, solv}}^0$).

4. Փորձարարական ճանապարհով որոշվել է օսելտամիվիր – նեյրամինիդազ կոմպլեքսի կապման հաստատունը ($K_{\text{binding}} = 23$): **Հաշվեք** համակարգի կապման էներգիան՝ օգտվելով փորձնական ճանապարհով ստացված տվյալից:

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

5. **Որքա՞ն** է կանխագուշակված և փորձնական ճանապարհներով հաշվարկված արժեքների տարբերությունը:

Նույն փորձարարական ձևով հաշվարկվել են նեյրամինիդազի հանդեպ ակտիվ այլ դեղերի կապման էներգիաները.

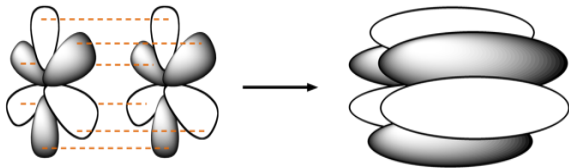
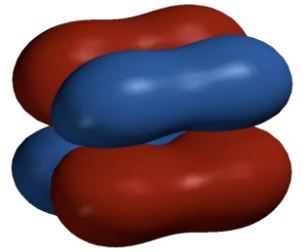
Անուն	$\Delta G_{\text{binding}}$ (կՋ/մոլ)
Զանամիվիր	-7.4
Պերամիվիր	-8.2
Լանինավիր	-7.7

6. Աղյուսակում բերված դեղամիջոցները և օսելտամիվիրը **դասավորե՛ք** ըստ նրանց կենսաբանական ակտիվության նվազման:

7. **Արդյո՞ք** միացության կապման էներգիան սպիտակուցի հետ ամենակարևոր նկարագիրն է՝ միացությունը դեղ համարելու համար: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**, բերելով դեղ լինելու համար կարևոր այլ հատկությունների օրինակներ:

Խնդիր 11-12-9: Քիմիական կապի մութ կողմերը:

Դպրոցական դասընթացից մեզ հայտնի են σ և π կապերը, սակայն կապերի տեսակներն այսքանով չեն սահմանափակվում: Գոյություն ունեն δ և ϕ կապեր, որոնք առաջանում են համապատասխանաբար d և f օրբիտալների կողմնային վրածածկի արդյունքում (տե՛ս նկարները), իսկ առաջացած մոլեկուլային օրբիտալները համապատասխանաբար 4- և 6-թերթիկանի են: Այսպիսի կապեր առաջանում են d և f շարքերի մետաղների երկու ատոմների միջև:



ϕ կապի առաջացումը

Ընդհանրապես, երկու մետաղների միջև կապերի առաջացումը ունի հետաքրքիր առանձնահատկություններ: Ի տարբերություն դասական δ կապի եռաչափ մոդելի՝ միջմետաղական կապերը կարող են լինել բազմալի: Այսօր հայտնի են միացություններ, որոնցում առկա են մետաղ-մետաղ քառակի, հնգակի և վեցակի կապեր:

1. Համապատասխանաբար, **քանի՞** էլեկտրոն է մասնակցում քառակի, հնգակի և վեցակի կապերի առաջացմանը:

Քառակի կապ պարունակող միացություններից ամենապարզը քրոմի(II) ագետատի մոնոհիդրատն է: Այս միացությունում քրոմի կոորդինացիոն թիվը 9 է:

2. **Գծե՛ք** քրոմի(II) ագետատի կառուցվածքային բանաձևը:

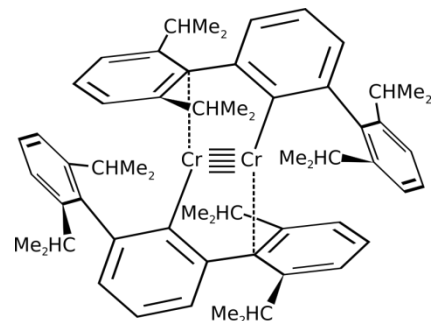
Քառակի կապ պարունակող մեկ այլ միացություն է կալիումի օկտաքլորդիմոլիբդատը ($K_4Mo_2Cl_8$), որը ստանալու համար նախ հեքսակարբոլիլ մոլիբդենը փոխազդեցության մեջ են դնում քացախաթթվի հետ, որի արդյունքում ստացվում է քառակի կապ պարունակող **A** միացությունը: Ռեակցիայի արդյունքում առաջանում են նաև երկու գազային միացություններ: **A** միացության կառուցվածքը նման է քրոմի(II) ագետատի կառուցվածքին: Ստացված **A** միացությունը հետագայում մշակում են աղաթթվի և կալիումի քլորիդի խառնուրդով, որի արդյունքում ստացվում է կալիումի օկտաքլորդիմոլիբդատ:

3. **Գրե՛ք A** միացության քիմիական բանաձևը:

4. **Գրե՛ք** ընթացող ռեակցիաների հավասարումները:

5. **Քանի՞** σ , π , δ և ϕ կապ է պարունակվում քառակի կապում: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

Հնգակի կապ պարունակող միացություններից է **B** միացությունը, որի կառուցվածքը բերված է նկարում: Ընդհանրապես, հնգակի կապի մոլեկուլային օրբիտալը ունի բավականին հետաքրքիր առանձնահատկություն. այստեղ կապակցող π օրբիտալները ունեն ավելի ցածր էներգիա, քան σ կապակցող օրբիտալը: Հնգակի կապում առկա են մեկ σ , երկու π և երկու դելտա կապեր: σ կապը առաջանում է քրոմի ատոմների երկու d_{z^2} օրբիտալների վերածածկից, իսկ π կապերը՝ երկուական d_{xz} և d_{yz} օրբիտալների վերածածկից:



B միացություն

6. **Ո՞ր** օրբիտալների վերածածկերից են առաջանում դելտա կապերը:

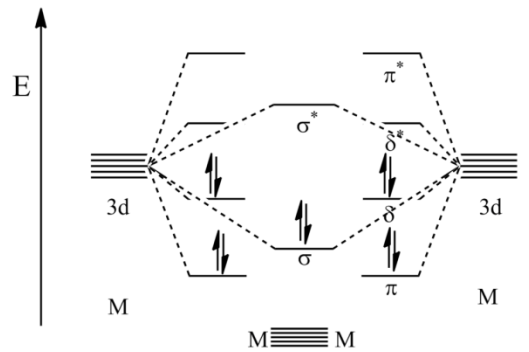
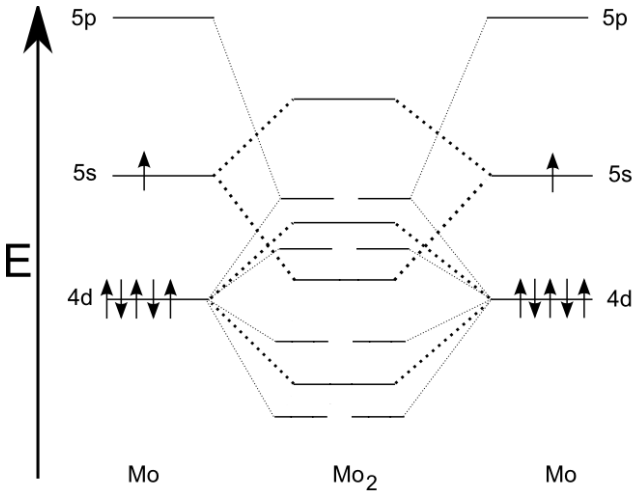
Հայտնի են վեցակի կապ պարունակող երկու մոլեկուլ՝ Mo_2 և W_2 մոլեկուլները: Դրանք գազային միացություններ են և կայուն են գերցածր ջերմաստիճաններում: Ստորև տրված է Mo_2 մոլեկուլի մոլեկուլային օրբիտալի ուրվագիրը:

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

7. Տրված ուրվագիրը **լրացրե՛ք** էլեկտրոններով:

8. Բոլոր մոլեկուլային օրբիտալների վրա **նշե՛ք** իրենց տեսակը(կապակցող, փխրեցնող, σ , π , δ , ϕ): Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

9. Պարամագնետիկ, թե՞ դիամագնետիկ է Mo_2 մոլեկուլը:

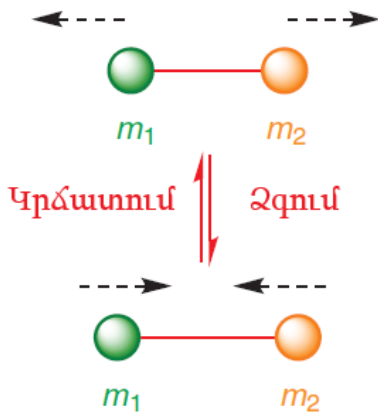


*Հնգակի կապի
մոլեկուլային օրբիտալ*

Խնդիր 11-12-10: Մոլեկուլային տատանումներ:

Եթե ցանկանում եք բացահայտել տիեզերքի գաղտնիք-ները, դիտարկեք այն էներգիայի, հաճախականության և տատանումների տեսանկյունից:

Նիկոլա Տեսլա



Մոլեկուլային էներգիայի անցման տեսանկյունից հիմնականում բնութագրվում են երեք էներգիական մակարդակներ՝ էլեկտրոնային, պտտողական և տատանողական: Էլեկտրոնային անցումների դեպքում մոլեկուլում առկա էլեկտրոնները որոշակի էներգիա ձեռք բերելով անցնում են առավել բարձր էներգիական մակարդակ՝ այսպես կոչված գրգռված վիճակ: Այս էներգիական անցման, ապա այդ էներգիայի

տրանսմիսիայի գրանցման վրա է հիմնված էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիան: Մոլեկուլում մեկ կովալենտ կապի շուրջ պտույտն իրականացվում է պտտողական էներգիական անցման շնորհիվ: Երրորդ տեսակը տատանողական էներգիան է:

Եթե երկատոմ մոլեկուլում առկա կովալենտ կապը դիտարկենք զսպանակային մոդելի նմանությամբ, ապա կարելի է ասել, որ այդտեղ հնարավոր է երկու տեսակի շարժում՝ կրճատում (ատոմների մոտեցում) և ձգում (ատոմների հեռավացում):

Զսպանակային մոդելը բնութագրվում է Հուլի օրենքով, որը երկատոմ մոլեկուլի համար ունի հետևյալ տեսքը.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

որտեղ v -ն կապի տատանման հաճախությունն է, f -ը՝ տվյալ կապի ուժային հաստատունը, իսկ μ -ն՝ բերված զանգվածը, որը A և B ատոմների համար (ատոմների զանգվածները համապատասխանաբար՝ m_A և m_B) բնութագրվում է հետևյալ բանաձևով.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

1. **Հաշվե՛ք** ածխածնի մոնօքսիդի մոլեկուլի բերված զանգվածը:
2. **Հաշվե՛ք** ածխածնի մոնօքսիդի $C \equiv O$ կովալենտ կապի տատանման հաճախությունը, եթե $C \equiv O$ կովալենտ կապի ուժային հաստատունը 1.9×10^3 Ն/մ է:

Առավել ընդունված է օգտագործել ալիքային թիվ մեծությունը, որը տվյալ կապի տատանման հաճախության հարաբերությունն է լույսի արագությանը:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

Ջրածնի հալոգենիդներում կապի երկարությունները մեծանում են խմբում՝ վերևից ներքև: Դրանց ալիքային թվի արժեքները ներկայացված են ստորև.

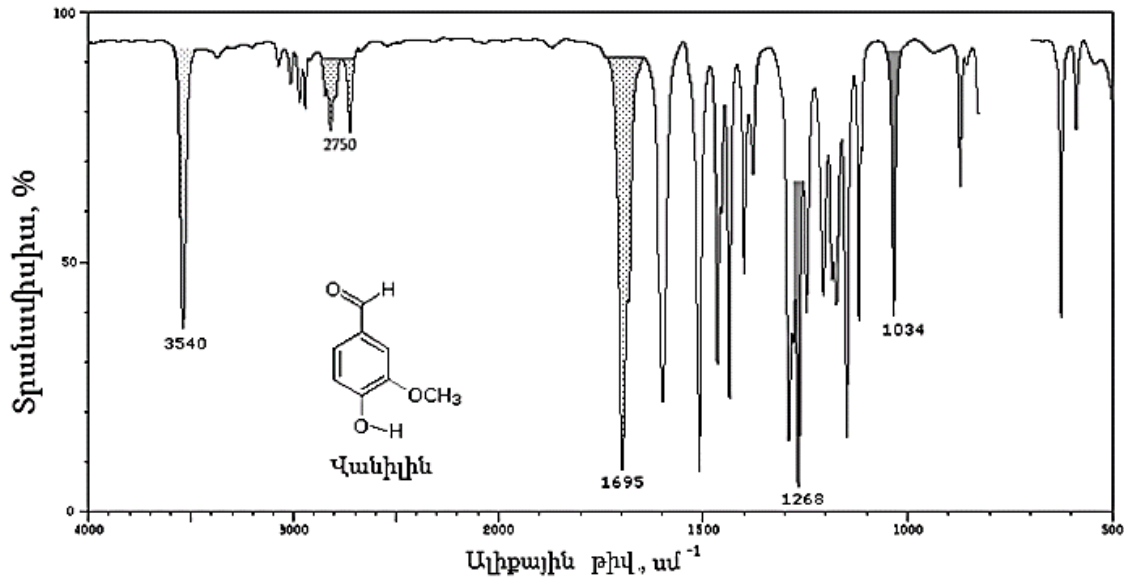
ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

Մոլեկուլ	Ալիքային թիվ, սմ ⁻¹
H-Cl	2990
H-Br	2650
H-I	2310

3. **Հաշվե՛ք** H-Cl-ի, H-Br-ի և H-I-ի մոլեկուլների բերված զանգվածը (կգ):
4. **Հաշվե՛ք** H-Cl-ի, H-Br-ի և H-I-ի մոլեկուլներում առկա կապերի ուժային հաստատունները (Ն/մ):
5. **Ղասավորե՛ք** այդ մոլեկուլներն՝ ըստ թթվայնության աճի:

Մոլեկուլների կառուցվածքային անալիզի կարևոր մեթոդներից է ԻԿ-սպեկտրոսկոպիան: Վերոհիշյալ տատանողական էներգիայի անցումները դիտվում են լույսի սպեկտրի ինֆրակարմիր (ԻԿ) ճառագայթման տիրույթում: Սպեկտրներում գրանցվում են մոլեկուլի կողմից արձակված տատանողական էներգիայի ալիքային թվի ν արժեքներն իրենց բնութագրական պիկերով: Եթե մոլեկուլում առկա են կովալենտ կապերով այնպիսի հատվածներ, որոնք կլանում են տատանողական էներգիան, ապա սպեկտրի տվյալ ալիքային թվին համապատասխանող հատվածում նվազում է էներգիայի արձակումը (տրանսմիսիա), և այդ հատվածում նկատվում է պիկ (ազդանշան)՝ ուղղված դեպի ներքև:

Ստորև ներկայացված է CCl₄-ի լուծույթում վանիլինի ԻԿ-սպեկտրը:



6. **Համապատասխանեցրե՛ք** սպեկտրի 3540, 2750 և 1695 սմ⁻¹ կլանումները վանիլինի մոլեկուլում համապատասխան կապերին:
7. **Հաշվե՛ք** 6-րդ հարցում նշված կապերի ուժային հաստատունները (Ն/մ):

Խնդիր 11-12-11: Բյուրեղաքիմիա:

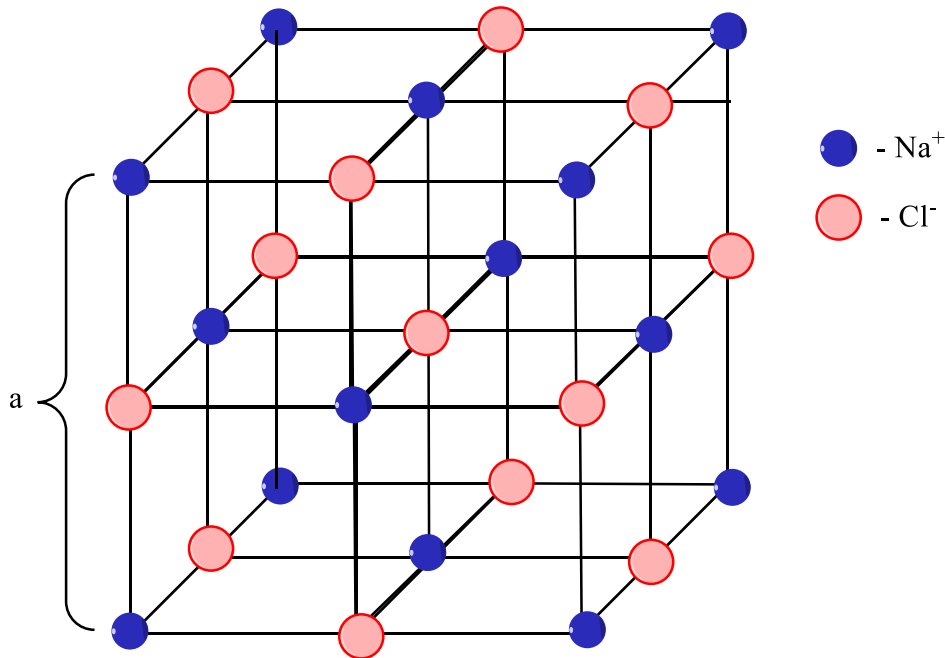


Բյուրեղագիտությունը քիմիայի զարմանահրաշ աշխարհում իր ուրույն բնակատեղին ունի: Փորձենք պարզել ակալիական մետաղների հալոգենիդների առաջացրած բյուրեղացանցերի գաղտնիքները:

Քննարկենք առավել հաճախ հանդիպող բյուրեղացանցերի տեսակները.

Մաս 1: NaCl-ի տիպի բյուրեղացանց:

Այս տիպի բյուրեղացանց ունեն NaCl , NaF , LiCl , KBr , KI միացությունները: Ստորև տրված է այս տեսակի բյուրեղացանցի տարրական բջիջը՝ NaCl -ի օրինակով (տարրական բջիջ է կոչվում բյուրեղացանցի անընդհատ կրկնվող ամենափոքր մասը):

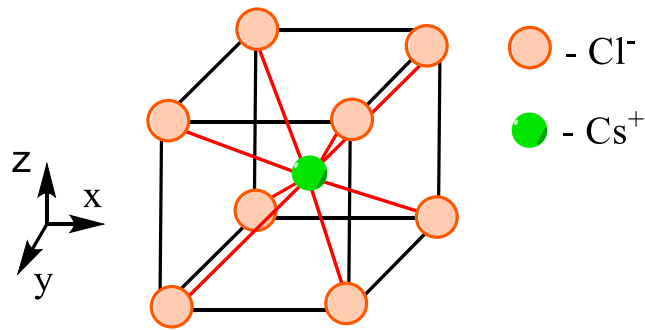


1. **Նշե՛ք**, թե այս բյուրեղավանդակում որքա՞ն են Na^+ -ի և Cl^- -ի կորդինացիոն թվերը:
2. **Հաշվե՛ք** տարրական բջջում Na^+ -ի և Cl^- իոնների քանակները:
Իոնների շառավիղները հավասար են $r(\text{Na}^+) = 0.098$ նմ, $r(\text{Cl}^-) = 0.181$ նմ:
3. **Հաշվե՛ք** բյուրեղավանդակի հաստատունը (a):
4. **Հաշվե՛ք** տարրական բջջի ծավալը (V_F):
5. **Հաշվե՛ք** տարրական բջջում առկա դատարկությունների ծավալը (V_E):

Մաս 2: CsCl-ի տիպի բյուրեղացանց:

Այս տիպի կառուցվածքը կոչվում է ծավալակենտրոն խորանարդ: Ստորև տրված է բյուրեղացանցի տարրական բջիջը:

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:



6. **Նշե՛ք**, թե այս բյուրեղավանդակում որքա՞ն են Cs^+ -ի և Cl^- -ի կորդինացիոն թվերը:

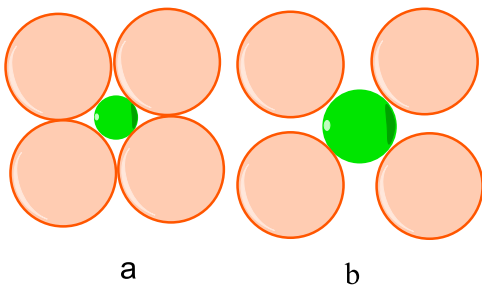
7. **Հաշվե՛ք** տարրական բջջում Cs^+ և Cl^- իոնների քանակները:

Իոնների շառավիղները հավասար են $r(\text{Cs}^+) = 0.169\text{նմ}$, $r(\text{Cl}^-) = 0.181\text{նմ}$:

8. **Հաշվե՛ք** բյուրեղավանդակի հաստատունը (a):

Այս բյուրեղացանցը xy հարթության մեջ դիտարկելիս հնարավոր է 2 դեպք (a,b): a-ի դեպքում անիոնները իրար են հպվում, իսկ b-ի դեպքում ոչ:

9. Հաշվարկի միջոցով **գրե՛ք**, թե որ տարբերակն է ճիշտ:



10. **Հաշվե՛ք** տարրական բջջի ծավալը (V_F):

11. **Հաշվե՛ք** տարրական բջջում առկա դատարկության ծավալը (V_n):

Խնդիր 11-12-12: Ֆանտաստիկ բյուրեղավանդակները և որտեղ են դրանք բնակվում:

Պինդ լուծույթը երկու կամ ավելի պինդ բյուրեղների խառնումից առաջացած նոր պինդ բյուրեղն է կամ բյուրեղավանդակը: Պինդ լուծույթները կիրառվում են որպես հետերոգեն կատալիզատորներ, ատոմների և մոլեկուլների պահեստներ և այլն: Պինդ լուծույթները հիմնականում ստացվում են լուծիչի բյուրեղավանդակում լուծվող նյութի ատոմների՝ լուծիչի ատոմներով տեղակալմամբ, կամ լուծիչի բյուրեղավանդակի դատարկություններում լուծվող նյութի ատոմների տեղակալմամբ: Տեղակալման համար գոյություն ունեն որոշակի օրենքներ, օրինակ Հյում-Ռոթերիի օրենքը.



- Խառնվող նյութերի ատոմները շառավիղները պետք է չափերով մոտ լինեն (շառավիղների տարբերությունը 15%-ից փոքր)
- Խառնվող նյութեր պետք է ունենան նմանատիպ բյուրեղավանդակներ
- Խառնվող ատոմների ԷԲ-ների արժեքները պետք է մոտ լինեն
- Խառնվող ատոմների վալենտականությունները պետք է մոտ լինեն

Սակայն պինդ լուծույթներ ստանալու համար պարտադիր չէ, որ օրենքի բոլոր կետերը պահպանվեն:

Պինդ լուծույթներից են բնական միներալներ տետրա-աուրոկուպրիդը՝ CuAu և աուրոկուպրիդը՝ Cu_3Au : Ե՛վ պղինձը, և՛ ոսկին առաջացնում են նիստակենտրոն խորանարդային (Face-centered cubic) տարրական բջիջներ, որոնց բյուրեղացանցի հաստատունները համապատասխանաբար 3.615\AA և 4.078\AA են:

1. **Պատկերե՛ք** նիստակենտրոն խորանարդային տարրական բջիջ:
2. **Հաշվե՛ք** պղնձի և ոսկու շառավիղները բյուրեղացանցում (\AA):
3. **Ստուգե՛ք**, թե՞ արդյոք պղնձի և ոսկու ատոմների շառավիղները համապատասխանում են Հյում-Ռոթերիի օրենքին՝ պինդ լուծույթ առաջացնելու համար:

CuAu -ը սինթեզում են հետևյալ մեթոդով. քանակաչափական $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -ը ու HAuCl_4 -ը և պոլիվինիլպիրոլիդոնը լուծել են տետրաէթիլենգլիկոլում ուլտրաձայնի ազդեցությամբ: Ստացված լուծույթին ավելացրել են NaBH_4 -ի տետրաէթիլենգլիկոլային լուծույթ և տաքացրել 15 րոպե: Սինթեզը իրականացվել է իներտ միջավայրում: Ռեակցիոն խառնուրդը սառեցնելուց առաջացել են CuAu -ի նանոբյուրեղները, որոնք, ֆիլտրելուց հետո, լվացվել են էթանոլով:

Cu_3Au -ը սինթեզում են հետևյալ մեթոդով. քանակաչափական CuCl_2 -ի ու HAuCl_4 -ի ջրային լուծույթին ավելացվել է ջրի ծավալով իզոսկտան, և առաջացել են միկրոէմուլսիաներ: CuCl_2 -ի ու HAuCl_4 -ի վերականգնումն իրականացվել է միկրոէմուլսիաներում՝ հիդրազինով: Առաջացած Cu_3Au -ը ֆիլտրել և չորացրել են:

4. **Գրե՛ք** $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -ի ու HAuCl_4 -ի NaBH_4 -ով վերականգման և CuCl_2 -ի ու HAuCl_4 -ի հիդրազինով վերականգման ռեակցիաների հավասարումները (4 ռեակցիա):

CuAu պինդ լուծույթ առաջանալու ժամանակ ոսկու բյուրեղացանցի տարրական բջիջի 2 գույգ հանդիպակաց նիստերի ատոմները տեղակալվում են պղնձի ատոմներով:

5. **Ընտրե՛ք** CuAu -ի բյուրեղացանցի տարրական բջիջի սինգոնիան.
 խորանարդային տետրագոնային մոնոկլինային

6. **Պատկերե՛ք** CuAu -ի բյուրեղացանցի տարրական բջիջը՝ պղնձի և ոսկու ատոմները նշանակելով տարբեր ձևերով:

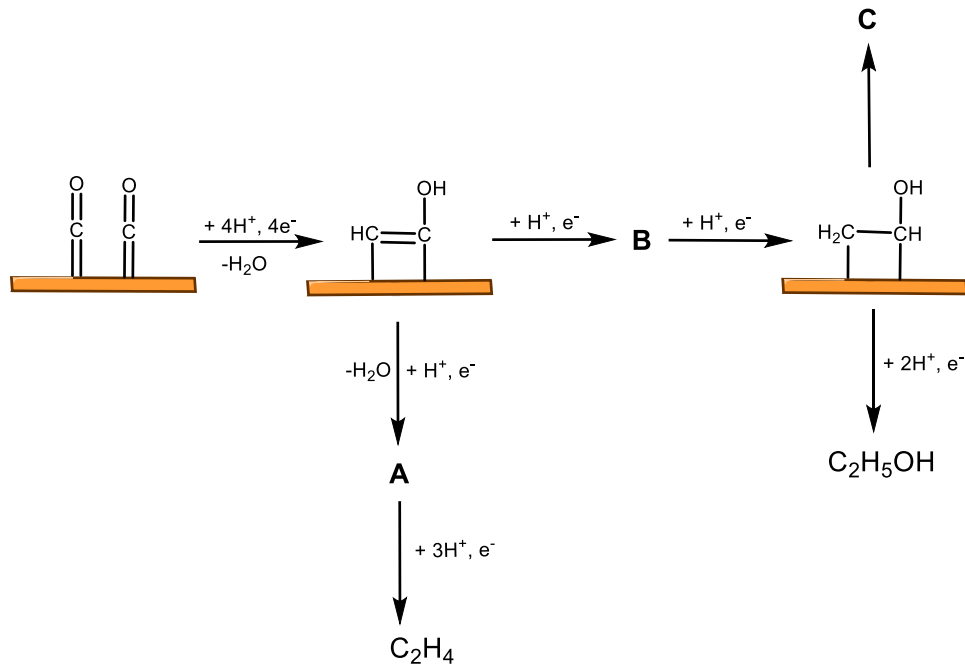
ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

7. **Գրե՛ք** CuAu-ի բյուրեղացանցի տարրական բջջում պղնձի և ոսկու կոորդինացիոն թվերը:
8. **Հաշվե՛ք** CuAu-ի խտությունը (g/cm^3), եթե $V_{տարրական բջիջ}(CuAu) = 57.65 \text{ \AA}^3$:

Երբ CuAu-ի բյուրեղացանցի տարրական բջջի վերջին հանդիպակաց նիստերի ոսկու ատոմները տեղակալվում են պղնձով, առաջանում է Cu_3Au :

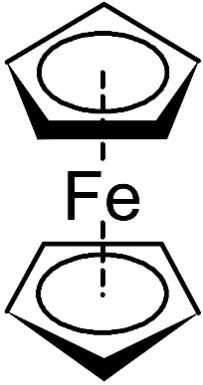
9. **Ընտրե՛ք** Cu_3Au -ի բյուրեղացանցի տարրական բջջի սինգոնիան.
 - խորանարդային
 - տետրագոնային
 - մոնոկլինային
10. **Պատկերե՛ք** Cu_3Au -ի բյուրեղացանցի տարրական բջիջը՝ պղնձի և ոսկու ատոմները նշանակելով տարբեր ձևերով:
11. **Գրե՛ք** Cu_3Au -ի բյուրեղացանցի տարրական բջջում պղնձի և ոսկու կոորդինացիոն թվերը:
12. 2-րդ հարցում գտած պղնձի և ոսկու շառավիղները օգտագործելով, տեսական **հաշվե՛ք** Cu_3Au բյուրեղացանցի հաստատունը/ները:
13. **Հաշվե՛ք** Cu_3Au -ի խտությունը (g/cm^3):

Cu_3Au -ի մակերեսին տեղի է ունենում ածխածնի մոնօքսիդի էլեկտրաքիմիական վերականգնում, որի հիմնական արգասիքներն են էթենը և էթանոլը: Այդ փոխարկման համար առաջարկվել է հետևյալ մեխանիզմը.



14. **Գտե՛ք** A ու B միջանկյալ միացությունները և C կողմնակի արգասիքը:

Խնդիր 11-12-13: Սենդվիչները և դաշնամուրի աթոռը:



Ֆերոցեն

Սենդվիչային միացությունները կոմպլեքս միացություններ են, որոնցում կոմպլեքսագոյացնող մետաղը կապված է արենային լիգանդների հետ հապտիկ, կովալենտ կապերով: Քանի որ այդ միացություններում մետաղը գտնվում է երկու ցիկլերի արանքում, դրանք նմանեցվել են սենդվիչների:

Հապտիկ կապը կովալենտ կապի տարատեսակ է և հանդիսանում է լիգանդի և մետաղի կոորդինացիոն կապ՝ ատոմների չհատվող շարքով: Լիգանդի հապտիկությունը նկարագրվում է հունարեն η տառով: Օրինակ՝ η^5 -ը ցույց է տալիս, որ լիգանդը կոորդինացած է հինգ իրար միացած ատոմներով՝ այսինքն տվյալ լիգանդի հապտիկությունը հինգ է: Հապտիկությունը բնորոշվում է միայն այն դեպքում, երբ լիգանդը կոորդինանում է մի քանի ատոմներով, հակառակ դեպքում լիգանդը բնորոշվում է դենտանտությամբ: Կոմպլեքս միացությունների հետ աշխատելիս հապտիկության η տառը չպետք է շփոթել կամրջակային լիգանդներին վերաբերվող μ տառի հետ:

1. Տվյալ լիգանդների համար **նշե՛ք**, թե որքան է դրանց առավելագույն հապտիկությունը. բենզոլ, բութադիեն, ցիկլոկտատետրաեն:

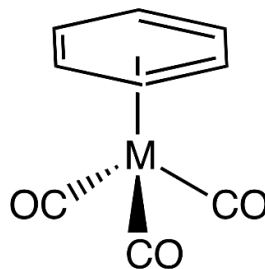
Սենդվիչային միացություններում արենային երկու լիգանդները կարող են լինել զուգահեռ հարթություններում: Այդպիսի սենդվիչի օրինակ է ֆերոցենը ($Fe(C_5H_5)_2$):

- 2. Ֆերոցենում **նշե՛ք** երկաթի և լիգանդի օքսիդացման աստիճանները:
- 3. Միմյանց նկատմամբ **ի՞նչ** չափի անկյան տակ են շեղված ցիկլոպենտադիենային լիգանդները՝ էներգիապես ամենահարմար կոնֆորմացիայում:
- 4. Ենթարկվո՞ւմ է արդյոք ֆերոցենը 18 էլեկտրոնի կանոնին: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

Սենդվիչային կոմպլեքսներում լիգանդները կարող են փոխել իրենց հապտիկությունը, օրինակ, օքսիդավերականգնման ռեակցիայի արդյունքում: Օրինակ՝ $[Ru(\eta^6-C_6H_6)_2]^{2+}$ -ը վերականգնվելիս վերցնում է երկու էլեկտրոն, որ արդյունքում բենզոլային լիգանդներից մեկը փոխում է իր հապտիկությունը:

- 5. **Որքա՞ն է** դառնում այդ լիգանդի հապտիկությունը:
- 6. **Գրե՛ք** $[Ru(\eta^6-C_6H_6)_2]^{2+}$ -ի վերականգնման ռեակցիայի հավասարումը:
- 7. **Ինչո՞վ** կարելի է բացատրել հապտիկության փոփոխությունը:

Սենդվիչային միացությունների տարատեսակ է դաշնամուրի աթոռ կոչվող կառուցվածքով միացությունների դասը: Այս միացությունները նաև կոչվում են կիսասենդվիչներ, քանի որ մետաղը կոորդինացված է միայն մեկ արենային ցիկլի հետ:



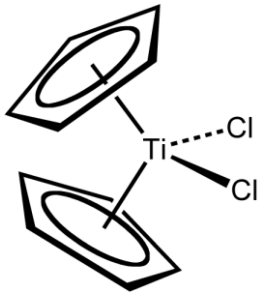
A կիսասենդվիչ

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

8. **Նշե՛ք** այն մետաղները, որոնք կարող են առաջացնել **A** կիսասենդվիչ, պայմանով, որ կոմպլեքս մասնիկը լինի կայուն և լինի չեզոք: **Գրե՛ք** ձեր նշած մետաղներից մեկով ստացված կոմպլեքս միացության անվանումը:

Դաշնամուրի աթոռը կարող է լինել նաև ավելի քան երեք ոտքերով: Այդպիսի կոմպլեքս միացություններ առաջացնում է վանադիումը:

9. **Գրե՛ք**, թե քանի CO խումբ կպարունակի վանադիումի առաջացրած կոմպլեքսը, եթե որպես աթոռի նստատեղ ծառայում է ցիկլոպենտադիենիլ անիոնը, իսկ կոմպլեքսային մասնիկը չեզոք է:



Մենդվիչային միացություններում արենային խմբերը հաճախ լինում են ոչ զուգահեռ հարթություններում: Այդպիսի միացության օրինակ է տիտանոցեն դիբլորիդը ($Ti(C_5H_5)_2Cl_2$), որը պատկերված է նկարում:

10. **Գրե՛ք** տիտանոցեն դիբլորիդի երկրաչափական կառուցվածքի անվանումը:

Տիտանոցեն դիբլորիդից սինթեզում են Պետազիսի ռեագենտը, որը օրգանական սինթեզում օգտագործվում է որպես մեթիլենացնող ագենտ: Պետազիսի ռեագենտը սինթեզելու համար տիտանոցեն դիբլորիդը փոխազդեցության մեջ են դնում մեծ ավելցուկով մեթիլ մագնեզիումի քլորիդի հետ:

11. **Գծե՛ք** Պետազիսի ռեագենտի կառուցվածքային բանաձևը:

12. Պետազիսի ռեագենտով ացետոնից հնարավոր է ստանալ մեթիլպրոպեն: **Ո՞ր** անվանական ռեակցիային է նման այս ռեակցիան: Հաշվի առնելով, որ այդ անվանական ռեակցիան և Պետազիսի ռեագենտով ընթացող ռեակցիան ունեն նմանատիպ մեխանիզմ, **պատկերե՛ք** Պետազիսի ռեագենտով ացետոնից մեթիլպրոպենի ստացման ռեակցիայի մեխանիզմը: Հաշվի առե՛ք, որ ռեակցիայի մեջ մտնելուց առաջ Պետազիսի ռեագենտից անջատվում է փոքր մոլային գանգվածով գազային մոլեկուլ:

Խնդիր 11-12-14: Աղերի հիդրոլիզը:

Հիդրոլիզվող աղերի ջրային լուծույթների pH-ը չեզոք չէ, որը պայմանավորված է աղերի դիսոցումից առաջացած իոնների տարբեր խնամակցությամբ թթվայինային մասնիկների նկատմամբ: Ենթադրենք դուք ունեք Na_2SO_3 -ի 0.01 մոլ/լ կոնցենտրացիայով լուծույթ:

1. **Գրե՛ք** Na_2SO_3 -ի աստիճանական հիդրոլիզի ռեակցիաների հավասարումները:
2. **Հաշվե՛ք** առաջին հարցում գրված ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունների արժեքները (K_{b1} և K_{b2}):
3. **Հաշվե՛ք** լուծույթի pH-ը (**անտեսե՛ք** հիդրոլիզի երկրորդ փուլը):
Անալիտիկ քիմիայի խնդիրներ լուծելիս մենք հաճախ ընդունում ենք, որ լուծույթները ջրային են: Սակայն ոչ միշտ է լուծիչը ջուրը լինում: Որպես լուծիչ օգտագործում են նաև մեթանոլ: Ձեզ տրված է նատրիումի ացետատի 0.02 մոլ/լ կոնցենտրացիայով մեթանոլային լուծույթ:
4. **Գրե՛ք** մեթանոլի ինքնադիսոցման ռեակցիայի հավասարումը:
5. **Գրե՛ք** մեթանոլի ինքնադիսոցման ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի արտահայտությունը:
6. **Գրե՛ք** նատրիումի ացետատի և մեթանոլի միջև ընթացող ռեակցիայի հավասարումը:
7. **Գրե՛ք** 6-րդ հարցում գրված ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի արտահայտությունը:
8. **Հաշվե՛ք** CH_3O^- իոնների հավասարակշռային կոնցենտրացիան լուծույթում:
9. **Հաշվե՛ք** լուծույթի pH-ը:

Խնդրի լուծման համար անհրաժեշտ տվյալներ.

$$K_{\text{լուծիչ}} = K_a \times K_b$$

$$K_w = 10^{-14}$$

$$K_{(\text{CH}_3\text{OH})} = 2.0044 \times 10^{-17} \text{ (մեթանոլի ինքնադիսոցման ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատուն):}$$

$$K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1.0764 \times 10^{-10} \text{ (քացախաթթվի թթվայնության հաստատունի արժեքը մեթանոլում):}$$

H_2SO_3 -ի թթվայնության հաստատունները.

$$K_{a1} = 10^{-2}$$

$$K_{a2} = 10^{-7}$$

Խնդիր 11-12-15: Ջրի քանակական որոշումը:

Օրգանական լուծիչներում ջրի քանակը կարող է ակնհայտորեն ազդել ռեակցիայի ընթացքի վրա, և կարող է ունենալ բացասական ազդեցություն ռեակցիայի էլքի և ստացված պրոդուկտների մաքրության վրա: Հետևաբար, ջրի քանակական որոշումը կարևոր խնդիր է մի շարք միացությունների և լուծիչների որակական գնահատականի համար:

Մաս 1: Կարլ-Ֆիշերի տիտրացիոն մեթոդ:

Ի թիվս անալիզի մի շարք ժամանակակից մեթոդների, բնորոշ և հայտնի անալիտիկ մեթոդներից է Կարլ-Ֆիշերի տիտրման մեթոդը: Այս մեթոդի հիմքում ընկած է Կարլ-Ֆիշերի վերօքս ռեակցիան՝ ջրի, ծծմբի երկօքսիդի և յոդի մասնակցությամբ: Ռեակցիան ընթանում է չեզոք կամ թույլ թթվային միջավայրում: Որպես տիտրանտ օգտագործվում է յոդի հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթ, որը պարունակում է ալկոհոլ (ROH, փոխազդում է առաջացած ծծմբի եռօքսիդի հետ) և հիմք (B, առավել հաճախ պիրիդին, իմիդազոլ): Տիտրման ավարտը որոշվում է անալիտում (անալիզվող լուծույթում) մնացող ավելցուկ յոդի հայտնվելով՝ պոտենցիոմետրիկ եղանակով: Տիտրանտում յոդի տիտրը (գ/մլ) կոչվում է Կարլ-Ֆիշերի ռեագենտի ջրային համարժեքություն:

1. **Գրե՛ք** Կարլ-Ֆիշերի ռեակցիայի ընդհանուր հավասարումը:
2. **Բացատրե՛ք**, թե ի՞նչ դեր են կատարում հիմքը և ալկոհոլը՝ գրելով ռեակցիայի ամբողջական հավասարումը:

Էթիլ ացետատում ($\rho = 0.902$ գ/մլ) ջրի քանակը որոշելու համար 10 մլ ծավալով նմուշը տեղափոխել են պոտենցիոմետրի համապատասխան անոթի մեջ, և տիտրել Կարլ-Ֆիշերի տիտրանտով, որում յոդի կոնցենտրացիան 5 մոլ/լ է: Ծախսվել է 15.6 մլ տիտրանտ:

3. **Հաշվե՛ք** Կարլ-Ֆիշերի ռեագենտի ջրային համարժեքությունը (գ/մլ):
4. **Հաշվե՛ք** էթիլ ացետատի նմուշում ջրի զանգվածային պարունակությունը (%):

Մաս 2: Ջրի որոշման սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակներ:

Առավել հաճախ ջրից ազատվելու խնդիր են առաջացնում ալկոհոլները, քանի որ դրանք ունեն բարձր հիգրոսկոպիկություն: Դրանցում ջրի քանակական անալիզի համար օգտագործում են կոբալտի(II) աղերը՝ հնարավոր կոմպլեքսագոյացման դեպքում դրանց սպեկտրոֆոտոմետրիկ չափման մեթոդով: Ստորև ներկայացված են կոբալտի քլորիդի մի քանի հիդրատների գույները:



Կապույտ մուգ մանուշակագույն բաց մանուշակագույն վարդագույն

5. **Որոշե՛ք**, թե՞ որ մարզում կլինի հեքսաաքվակոբալտ(II) կատիոնի առավելագույն կլանումը (λ_{\max}):

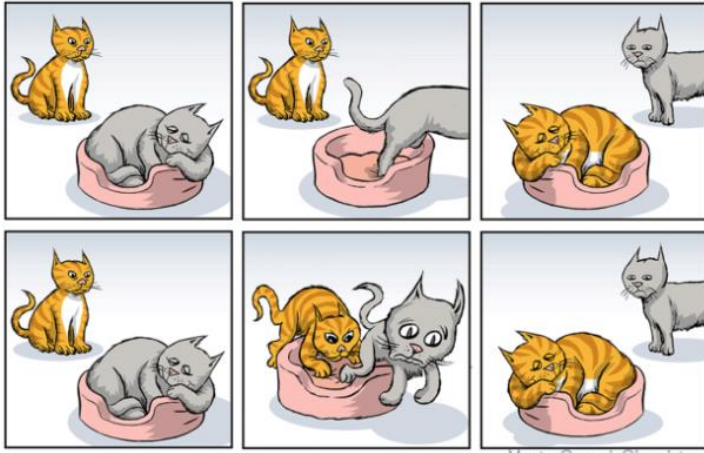
Ալկոհոլում(ն-բութանոլ) ջրի քանակության որոշման մեթոդի մշակման համար իրականացվել են մի շարք փորձեր, որոնց արդյունքները ներկայացված են աղյուսակում:

A_{656} , նմ	c_w , գ/մլ
6.894×10^{-2}	0.025
0.175	0.018
0.391	0.012
0.869	0.006

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

6. **Բացատրե՛ք**, թե ինչո՞ւ է ջրի քանակության մեծացմանը զուգահեռ փոքրանում 656 նմ կլանման տակ աբսորբցիայի արժեքը:
7. **Գծե՛ք** $\lg(A_{656})$ -ի c_w -ից կախվածության գրաֆիկը:
8. **Գրե՛ք** 7-րդ հարցում գծված գրաֆիկի ուղղի հավասարումը:
9. **Որոշե՛ք** անջուր կոբալտի քլորիդի մոլյար աբսորբցիայի արժեքը ($l/(մոլ \times սմ)$):

Խնդիր 11-12-16: Հազեցած ածխածնի ատոմների նուկլեոֆիլային տեղակալման ռեակցիաներ:



Օրգանական քիմիայում մեկ ֆունկցիոնալ խմբի փոխարինման ռեակցիաները մյուսով կոչվում են տեղակալման: Ռեակցիաներում ածխածնի ատոմներին միացած *հեռացող խմբերը* (LG) փոխարինվում են *նուկլեոֆիլով* (Nu): Հազեցած ածխածնի ատոմների տեղակալման ռեակցիաներն ընթանում են երկու հիմնական մեխանիզմներով՝ առաջին կարգի S_N1 ռեակցիաներ և երկրորդ կարգի S_N2 ռեակցիաներ (substitution nucleophilic 1st and 2nd order): S_N1 ռեակցիաների դեպքում սկզբում քանդվում է C-LG կապը, և առաջանում է կարբկատիոն, որին հաջորդում է նուկլեոֆիլի միացումը: Այս է կարբկատիոնի առաջացումը, ուստի ռեակցիան միացումը և LG-ի հեռացումը տեղի են ունենում

մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներում լիմիտավորող առաջին կարգի է: S_N2 ռեակցիաների դեպքում Nu-ի միաժամանակ, և քանի որ ռեակցիայի լիմիտավորող փուլին մասնակցում են ն' նուկլեոֆիլը, և' էլեկտրոֆիլը, ռեակցիան երկրորդ կարգի է:

1. **Որոշե՛ք** S_N1 և S_N2 մեխանիզմներով տեղակալմանը մասնակցող ածխածնի ատոմների հիբրիդացումը:

2. **Որոշե՛ք** S_N1 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաների ժամանակ առաջացող կարբկատիոնում կատիոնային ածխածնի հիբրիդացումը: Պատասխանը հիմնավորե՛ք:

S_N1 մեխանիզմով ընթանում են այն ռեակցիաները, որոնց ժամանակ առաջացած կարբկատիոնը կայուն է: Կարբկատիոնի կայունության հիմնական գործոններն են առկա զուգորդումը, և շատ տեղակալիչների առկայությունը: Անկայուն կարբկատիոնների առաջացման հավանականությունը փոքր է, և այդպիսի էլեկտրոֆիլները տեղակալվում են նուկլեոֆիլով S_N2 մեխանիզմով:

3. **Բացատրե՛ք**, թե ինչպե՞ս է ազդում զուգորդումը տեղակալման մեխանիզմի վրա ալիլբրոմիդի օրինակով:

4. **Բացատրե՛ք**, թե ինչպե՞ս է ազդում տեղակալիչների առկայությունը տեղակալման մեխանիզմի վրա երրորդային բութիլ բրոմիդի օրինակով:

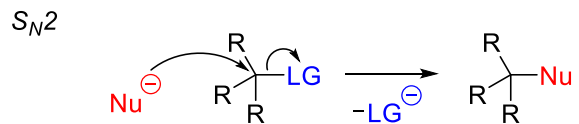
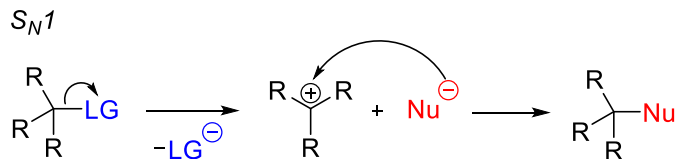
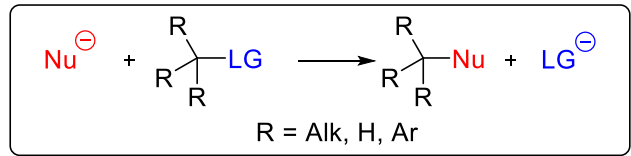
5. **Որոշե՛ք**, թե հետևյալ էլեկտրոֆիլներից ո՞րը (որո՞նք) կտեղակալվեն S_N2 մեխանիզմով:

- ա) $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CBr}$ բ) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ գ) CH_3COCl դ) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$

6. **Որոշե՛ք**, թե հետևյալ էլեկտրոֆիլներից ո՞րը (որո՞նք) կտեղակալվեն S_N1 մեխանիզմով:

- ա) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ բ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ գ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ դ) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

7. **Գրե՛ք** t-BuCl-ի հիդրօքսիդ անիոնով տեղակալման ռեակցիայի ընդհանուր կինետիկ հավասարումը:



ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

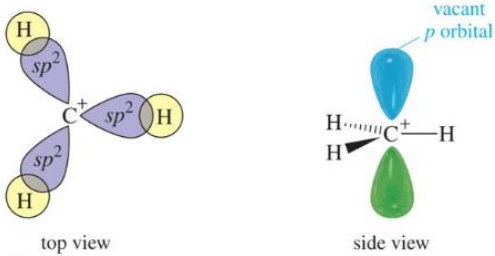
8. **Պատկերե՛ք** $t\text{-BuCl}$ -ի հիդրոքսիդ անիոնով տեղակալման ռեակցիայի արագության էլեկտրոֆիլի և նուկլեոֆիլի կոնցենտրացիաներից կախվածության կորերը:

9. **Պատկերե՛ք** մեթիլ յոդիդի հիդրոքսիդ անիոնով տեղակալման ռեակցիայի անցումային վիճակի (\neq) կառուցվածքային բանաձևը:

Հիդրոքսիլ խումբը դժվար հեռացող խումբ է: Հազեցած ածխածինների հիդրոքսիլ խմբերն առավել թույլ նուկլեոֆիլներով տեղակալելու համար այն պրոտոնացնելով, կամ Լյուիսի թթվով դարձնում են երրորդային (օքսոնիումային)՝ առավել հեշտ հեռացող խումբ:

10. **Պատկերե՛ք** 2-ֆենիլէթանոլի և բրոմաջրածնական թթվի փոխազդեցության ռեակցիայի մեխանիզմը:

Խնդիր 11-12-17: Կարբոկատիոնային վերախմբավորումներ:



Երբ մոլեկուլի որևէ ածխածնի ատոմից ընդհանրացված էլեկտրոնային զույգով ատոմ է հեռանում, առաջանում է եռավալենտ կատիոն, որը կոչվում է կարբոկատիոն: Այն ածխածնի ատոմը, որից էլեկտրոն է անջատվել, ունի դատարկ p օրբիտալ: Կարբոկատիոնները ունեն էլեկտրոֆիլ հատկություններ: Առաջացած կարբոկատիոնները ոչ միշտ են կայուն լինում, այդ իսկ պատճառով վերջիններս ենթարկվում են վերախմբավորման: Կարբոկատիոնների կայունությունը

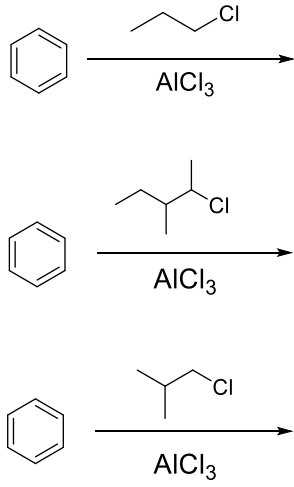
կախված է ածխածնի ատոմի տեղակալիչներից: Կայունությունը կախված է նաև համակարգում զուգորդման առկայությունից:

1. **Բացատրե՛ք**, թե ինչո՞ւ է առավել տեղակալված կարբոկատիոնն առավել կայուն:
2. Ստորև տրված կարբոկատիոններից **նրն է** ամենակայունը:

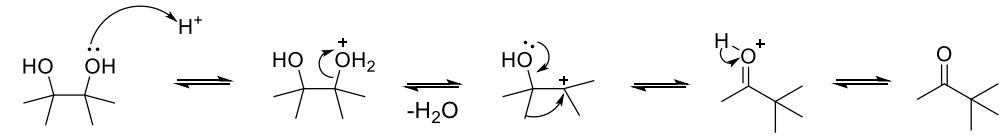


Մեզ քաջ հայտնի Ֆրիդել-Կրաֆթսի ակիլացման ռեակցիայի ընթացքում առաջանում է կարբոկատիոն, որը հետագայում մտնում է արոմատիկ օղակի էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիայի մեջ:

3. **Պատկերե՛ք** ստորև ներկայացված ռեակցիաներում առաջացող բոլոր հնարավոր վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը՝ հաշվի առնելով կարբոկատիոնային վերախմբավորումները:

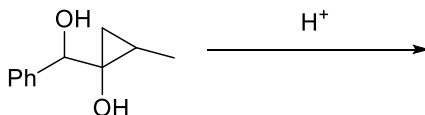
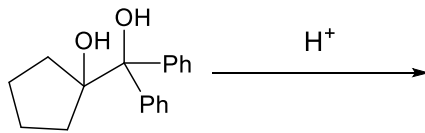


Կարբոկատիոնային վերախմբավորման տեսակ է պինակոլային վերախմբավորումը: Ռեակցիայի սկզբում պրոտոնացվում է հիդրօքսիլ խմբերից մեկը և անջատվում մոլեկուլից ջրի տեսքով: Ապա առաջացած կարբոկատիոնը կայունանում է ածխածնային տեղակալիչներից մեկի միգրացիայի արդյունքում: Ստորև ներկայացված է պինակոլային վերախմբավորման ռեակցիայի մեխանիզմը:

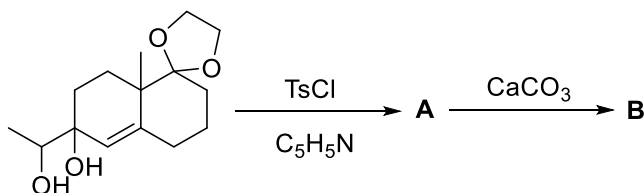


4. **Պատկերե՛ք** ստորև ներկայացված ռեակցիաների վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:



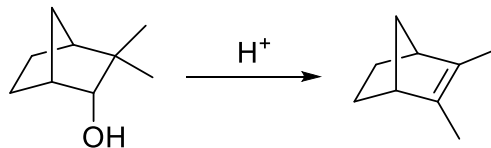
Այս տեսակի վերախմբավորման մեջ երբեմն հեռացող խումբը ջուրը չէ: Այդ դեպքում վերախմբավորումը կոչվում է սեմիպինակոլային:



5. Վերևում ներկայացված ուրվագրում օգտագործվում է սեմիպինակոլային վերախմբավորում (**A** \rightarrow **B**): **Պատկերե՛ք A** և **B** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

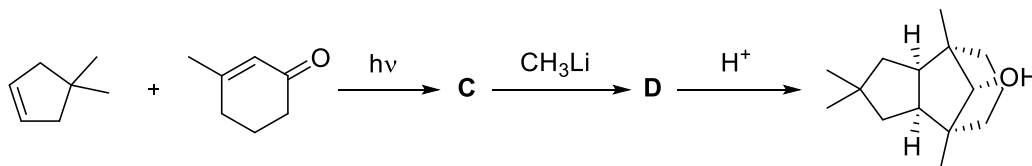
6. **Բացատրե՛ք** ինչու է առաջին փուլում սկզբնապես փոխազդեցության մեջ դրվում պտոլուոլսուլֆոնիլ քլորիդի ($TsCl$) հետ:

Կարբկատիոնային վերախմբավորման օրինակ է նաև Վազներ-Մեերվեյնի ռեակցիան: Այդ ռեակցիայի օրինակ է կամֆենիլոլից սանտենի ստացումը:



7. **Պատկերե՛ք** սանտենի առաջացման ռեակցիայի մեխանիզմը:

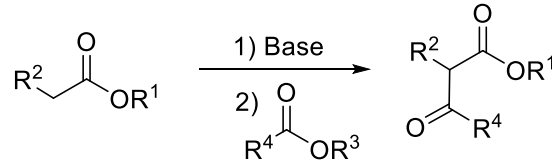
Վազներ-Մեերվեյնի ռեակցիան օրգտագործվել է ստորև ներկայացված ուրվագրում բնութագրվող սինթեզում:



8. **Պատկերե՛ք C** և **D** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը՝ առանց ստերեոքիմիայի:

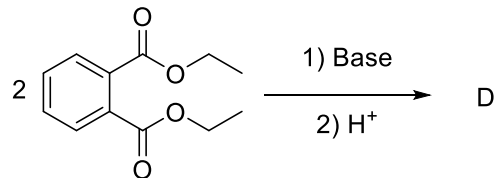
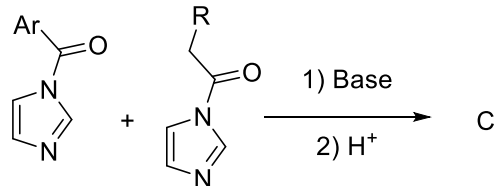
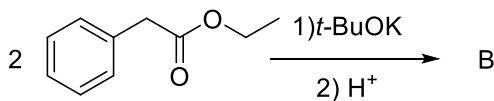
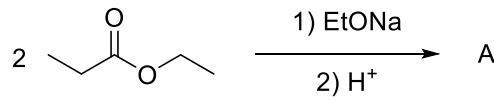
Խնդիր 11-12-18: Անվանական ռեակցիաներ:

Օրգանական քիմիայում անվանական ռեակցիաները հանդիպում են շատ հաճախ: Այդպիսի ռեակցիայի օրինակ է Կլայգենի կոնդենսցման ռեակցիան, որը նոր C-C կապի ստեղծման համար հաճախ կիրառվող եղանակ է: Կլայգենի կոնդենսցման ռեակցիայի ընդհանուր տեսքը հետևյալն է՝



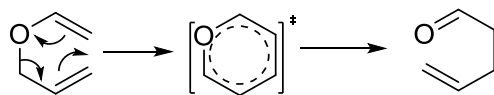
1. **Պատկերե՛ք** վերոնշյալ ռեակցիայի մեխանիզմը:
2. **Նշե՛ք**, թե հետևյալ նյութերից որոնք չեն կարող լինել Կլայգենի կոնդենսցման ռեակցիայի միակ ելանյութ:

- Բենզոլաթթու
- Ացետոն
- Ֆորմալդեհիդ
- Սալիցիլաթթու
- Էթիլացետատ



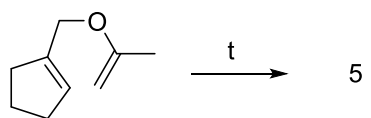
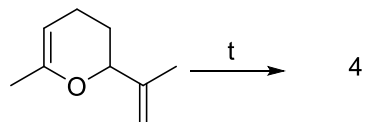
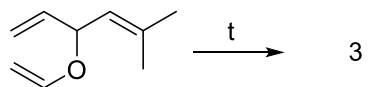
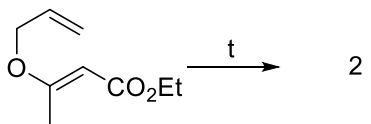
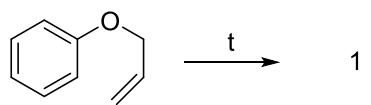
3. Վերոնշյալ սխեմայում **գտե՛ք** A-D անհայտ նյութերը:

Այլ անվանական ռեակցիայի օրինակ է Կլայգենի վերախմբավորման ռեակցիան: Ռեակցիայի ընդհանուր տեսքն է՝

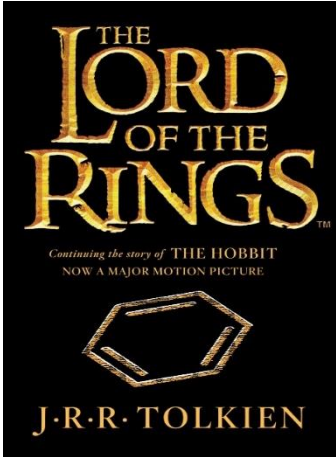


4. **Գտե՛ք** ստորև ներկայացված ռեակցիաների արդյունքում ստացվող վերջանյութերը:

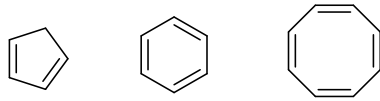
ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:



Խնդիր 11-12-19: Ցիկլերի տիրակալը:



Անուլենները մոնոցիկլիկ ածխաջրածիններ են, որոնք ցիկլից դուրս ածխածնային շղթաներ չեն պարունակում, ինչպես նաև պարունակում են հնարավոր առավելագույն թվով զուգորդված(եթե պարունակում են մեկից ավելի կրկնակի կապ) կրկնակի կապեր: Անուլենների ընդհանուր բանաձևը զույգ թվով ածխածինների դեպքում C_nH_n է, իսկ կենտի դեպքում՝ C_nH_{n+1} : Անուլենների անվանակարգումը շատ պարզ է. քառակուսի փակագծերում գրվում է ածխածինների թիվը և անուլեն: Օրինակ [6]անուլեն (բենզոլ):



[5]անուլեն [6]անուլեն [8]անուլեն

1. **Գծե՛ք** հնարավոր ամենափոքր անուլենի կառուցվածքային բանաձևը, **անվանե՛ք** այն ըստ IUPAC-ի և ըստ անուլենների անվանակարգման:

2. Այդ անուլենի կատիոնը համարվում է հնարավոր ամենափոքր արոմատիկ կատիոնը: **Գրե՛ք** այդ կատիոնի քիմիական բանաձևը և **գծե՛ք** կառուցվածքային բանաձևը: **Բացատրե՛ք**, թե ինչու է այն արոմատիկ:

Այդ անուլենի անիոնը, որքան էլ զարմանալի թվա, ոչ արոմատիկ է: Դա ցույց է տրվել վերջերս՝ համակարգչային հաշվարկների միջոցով: Ցիկլի փոքր չափերի պատճառով անիոնը հարթ չէ և չկա ցիկլիկ զուգորդում:

3. **Գրե՛ք** այդ անիոնի քիմիական բանաձևը և **գծե՛ք** կառուցվածքային բանաձևը:

4. Ըստ արոմատիկության՝ **ի՞նչ** տեսակի պետք է լիներ այդ անիոնը: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

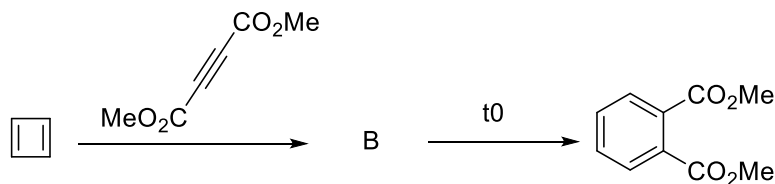
[4]անուլենը՝ նույն ինքը ցիկլոբութադիենը, շատ անկայուն մոլեկուլ է և նույնիսկ ցածր ջերմաստիճաններում արագ դիմերվում է Դիլս-Ալդերի ռեակցիայով:

5. **Գծե՛ք** առաջացած դիմերի կառուցվածքային բանաձևը:

6. **Պատկերե՛ք** ցիկլոբութադիենի դիմերման մեխանիզմը:

7. Ստացված դիմերը հետագա տաքացումով վերածվում է մեկ այլ անուլենի: **Գծե՛ք** այդ անուլենի կառուցվածքային բանաձևը:

Ցիկլոբութադիենը, լինելով շատ ռեակցիոնունակ մոլեկուլ, հեշտությամբ մտնում է ցիկլոմիացման ռեակցիաների մեջ: Այն, ռեակցիայի մեջ մտնելով էլեկտրոդիֆիցիտային ալկինների հետ, առաջացնում է **B** միացությունը, որը բենզոլի իզոմերներից մեկի ածանցյալն է:

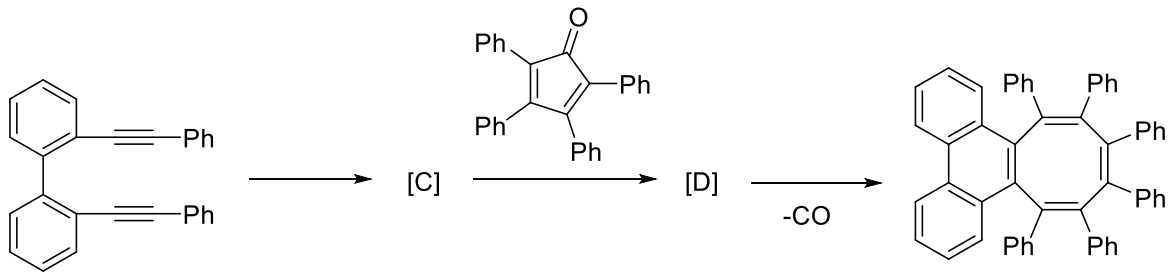


8. **Գծե՛ք B** միացության կառուցվածքային բանաձևը:

9. **Ինչպե՞ս են** անվանում բենզոլի այդ իզոմերին:

Ցիկլոբութադիենային ցիկլի առաջացմամբ ընթացող մի շարք ռեակցիաներ օգտագործվում են օրգանական սինթեզում: Այդ ցիկլը կարելի է ստանալ երկու ալկինային խմբեր պարունակող միացությունում ցիկլոմիացման ռեակցիա իրականացնելով:

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:



10. **Գծե՛ք** C և D միջանկյալ միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը, եթե C-ն պարունակում է ցիկլոբութադիենային ցիկլ, իսկ D-ն՝ Դիլս-Ալդերի ցիկլոմիացման արգասիք է:

11. **Ո՞ր** տեսակի ցիկլոմիացման ռեակցիան է ընթանում C-ի առաջացման ժամանակ:

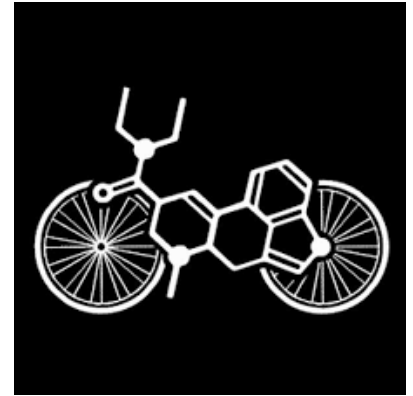
[5]անուլենը՝ ցիկլոպենտադիենը, ցուցաբերում է ածխաջրածինների համար անսովոր ուժեղ թթվային հատկություններ(pKa=16):

12. **Բացատրե՛ք**, թե ինչով է դա պայմանավորված:

13. Ցիկլոպենտադիենը նույնպես դիմերվում է՝ փոքր ինչ ավելի բարձր ջերմաստիճանում, քան ցիկլոբութադիենը: **Գծե՛ք** առաջացած միացության կառուցվածքային բանաձևը:

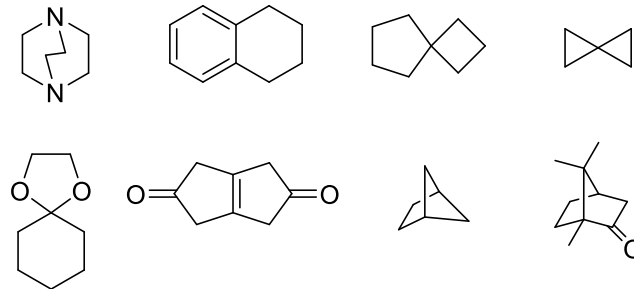
Խնդիր 11-12-20: Բիցիկլերի Քիմիա:

Բիցիկլիկ են կոչվում այն միացությունները, որոնք բաղկացած են 2 իրար միացած ցիկլերից: Այս դասի միացություններից շատերը կենսաբանական կարևոր նշանակություն ունեն: Բիցիկլիկ մոլեկուլները լինում են 3 տեսակի՝



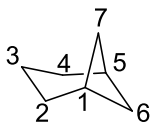
- 1) Սպիրոցիկլիկ միացություններ (2 ցիկլերը ունեն 1 ընդհանուր ատոմ)
- 2) Կոնդենսացված բիցիկլեր (2 ցիկլերը ունեն 2 ընդհանուր ատոմ)
- 3) Կամրջակային բիցիկլեր (3 և ավելի ընդհանուր ատոմ, որում 2 կամրջակային ատոմները իրարից բաժանված են առնվազն 1 կամրջակային ատոմով)

1. **Որոշե՛ք** հետևյալ միացություններից որը բիցիկլերի որ տեսակին է պատկանում:



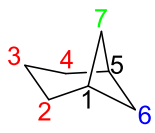
Ներքևում ներկայացված է բիցիկլիկ միացությունների անվանակարգը ըստ IUPAC-ի:

1) **Համարակալե՛ք** բոլոր ածխածինները և **որոշե՛ք** անվանման վերջածանցը:



Վերջածանցը- <<Հեպտան>>

2) **Գտե՛ք** ընդհանուր ատոմները (Հետևյալ դեպքում 1 և 5 ածխածինները) իրար միացնող բոլոր ճանապարհները և **դասավորե՛ք** նվազման կարգով (կստանանք անվանման արմատը)



3 ածխածին

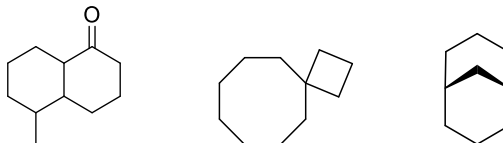
1 ածխածին Արմատը- [3.1.1]

1 ածխածին

3) Անվանման նախածանցը կարող է լինել «բիցիկլո» կամ «սպիրո»:

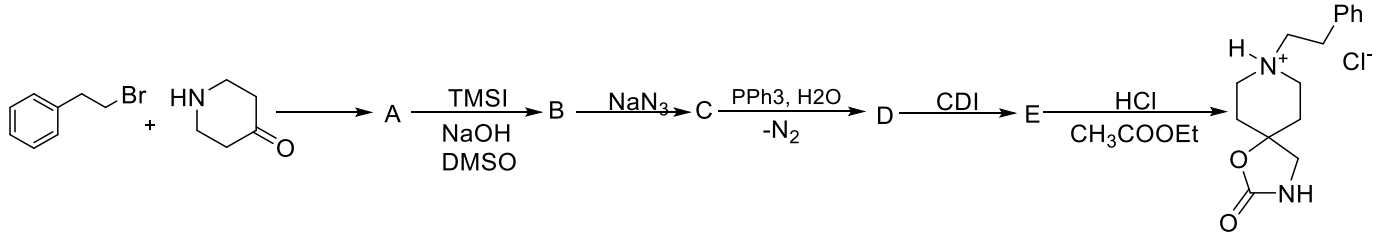
Այսպիսով օրինակում ցուցադրված նյութի անվանումը ըստ IUPAC-ի կլինի բիցիկլո[3.1.1]հեպտան:

2. **Անվանե՛ք** հետևյալ միացությունները ըստ IUPAC-ի:



ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

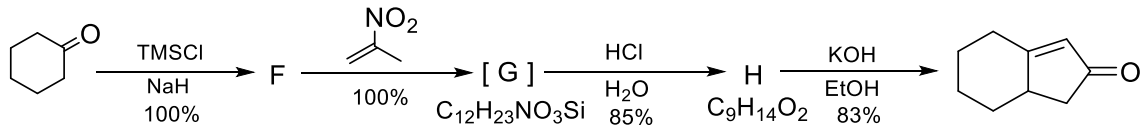
Սպիրո միացության սինթեզ. Ձեզ է ներկայացված Ֆենսպիրիդ հիդրոքլորիդի սինթեզը: Հետևյալ միացությունը հիմնականում օգտագործվում է բրոնխիալ ասթմայի բուժման համար:



3. **Պատկերե՛ք A-E** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը: Վերջանյութի կառուցվածքի վրա **նշե՛ք** ընդհանուր ածխածնի ատոմը:

4. **Նշե՛ք**, թե քանի ստերեոկենտրոն ունի **C** միացությունը:

Կոնդենսացված բիցիկլիկ միացության սինթեզ. Ներկայացված միացության սինթեզը իրականացվել է ցիկլոհեքսանոնից և բավականին բարձր ելքով:

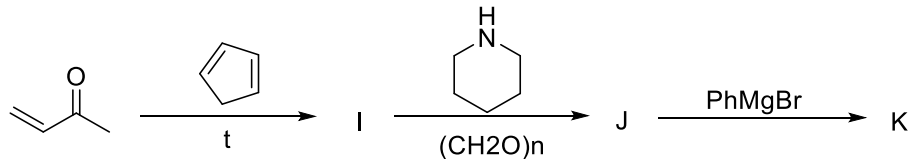


5. **Պատկերե՛ք F,[G],H** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

6. **Հաշվե՛ք**, թե քանի գրամ վերջանյութ կստացվի 12 գրամ ցիկլոհեքսանոնից:

7. **Պատկերե՛ք H** միացության R իզոմերը: **Հաշվե՛ք** էնանտիոմերային ավելցուկը (ee), եթե խառնուրդում $\frac{\omega R}{\omega S} = 4$:

Կամրջակային բիցիկլիկ միացության սինթեզ. Ներքևում ներկայացված է K միացության սինթեզը, որը հանդիսանում է դեղամիջոց՝ Պարկինսոնի հիվանդության դեմ:

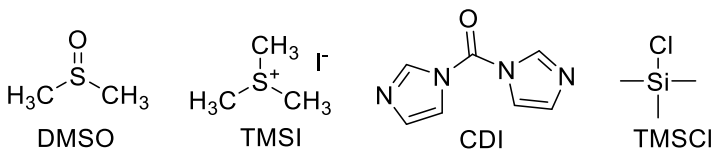


8. **Պատկերե՛ք I,J,K** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը՝ առանց ստերեոքիմիայի:

9. Հետևյալ շղթայում բոլոր ռեակցիաները անվանական են: **Անվանե՛ք** ռեակցիաները:

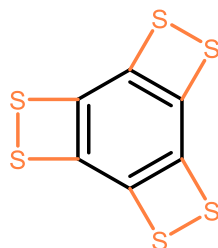
10. **Ի՞նչ** մեխանիզմով է ընթանում **J→K** ռեակցիան:

Խնդրում առկա ռեագենտներ.



Խնդիր 11-12-21: Ծծմբաձաղիկ:

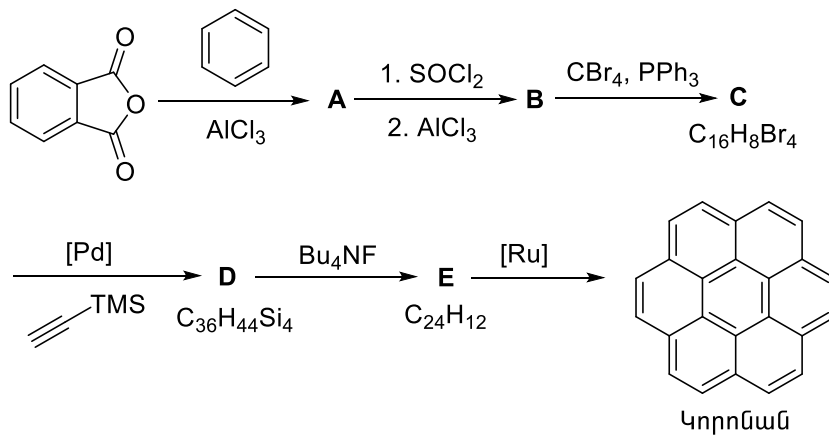
Վերջին տարիներին մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում ծծմբով հարուստ պոլիցիկլիկ արոմատիկ միացությունները՝ իրենց յուրահատուկ վերօքս հատկությունների շնորհիվ: Այդպիսի միացություններից են ծծմբաձաղիկները (sulflowers): Այդ միացություններից առաջինը ստացվել է Շուլցի լաբորատորիայում՝ 1989 թվականին (նկար 1): Այս միացությունը հիմնականում գտնվում է **X** կառուցվածքային ձևով, որը չի պարունակում դիսուլֆիդային կապեր: Այն տեսականորեն կարող է գտնվել նաև **Y** կառուցվածքային ձևով, որը պարունակում է երկու դիսուլֆիդային կապ և ունի երկրորդ կարգի սիմետրիայի առանցք (C_2 , այսինքն 180° պտտելով մոլեկուլը ստացվում է նույնը՝ $\frac{360^\circ}{180^\circ} = 2$):



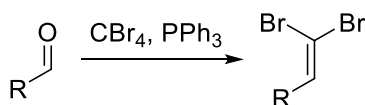
Նկար 1. C_6S_6

1. **Պատկերե՛ք X** և **Y** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

Այս ամենից հետո սինթեզվել են առավել կայուն ծծմբաձաղիկներ: 2016 թվականին սինթեզվել է $C_{24}S_{12}$ բանաձևով երկրորդ սերնդի ծծմբաձաղիկը, որի կմախքը հիմնված է կորոնանի վրա: Այս մոլեկուլի սինթեզը կարելի է բաժանել երկու մասի՝ կորոնանի սինթեզը և կորոնանից ծծմբաձաղիկի սինթեզը: Ստորև պատկերված է ծծմբաձաղիկի սինթեզի առաջին մասը.



Խնդիրը լուծելիս հանդիպում է Կորեյ-Ֆուրսի ռեակցիան, որը պատկերված է նկար 2-ում:



Նկար 2. Կորեյ-Ֆուրսի ռեակցիան

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:

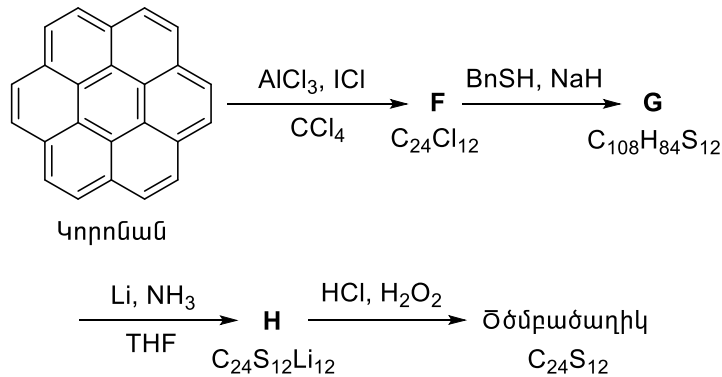
- Պատկերե՛ք A-ից E** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:
- Անվանե՛ք C-ից D** փոխարկման անվանական ռեակցիան:
- Ընտրե՛ք** ճիշտ տարբերակը.

Կորոնանը արոմատիկ

անտիարոմատիկ

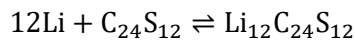
ոչ արոմատիկ միացություն է:

- Գրե՛ք** կորոնանի մոլեկուլի ազդանշանների քանակը ^1H և ^{13}C ՄՄՌ սպեկտրներում:
Մինթեզի երկրորդ մասը պատկերված է ստորև.



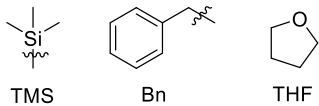
- Պատկերե՛ք F-ից H** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:
- Գրե՛ք**, թե n ը կարգի սիմետրիայի առանցք ունի ծծմբածաղիկ միացությունը (C_n):

Ծծմբածաղիկը ($\text{C}_{24}\text{S}_{12}$) իր վերօքս հատկությունների շնորհիվ կարող է օգտագործվել լիթիում-ծծմբային մարտկոցներում՝ որպես ակտիվ կաթոդ: Պարզեցված ընդհանուր ռեակցիան կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ.



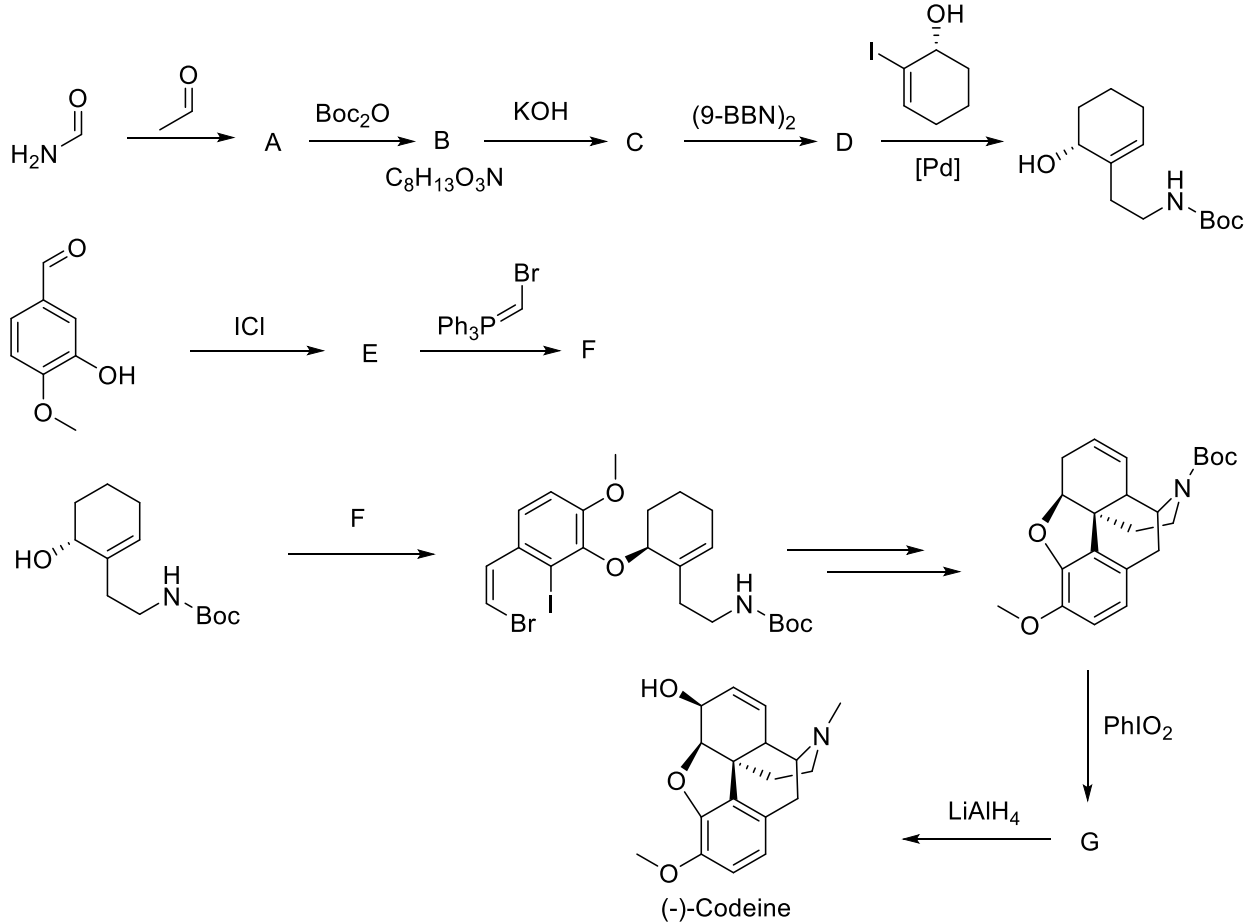
- Գրե՛ք** կաթոդում և անոդում ընթացող լիցքաթափման և լիցքավորման ռեակցիաների հավասարումները:

Լրացուցիչ տվյալներ.



Խնդիր 11-12-22: Կողեին:

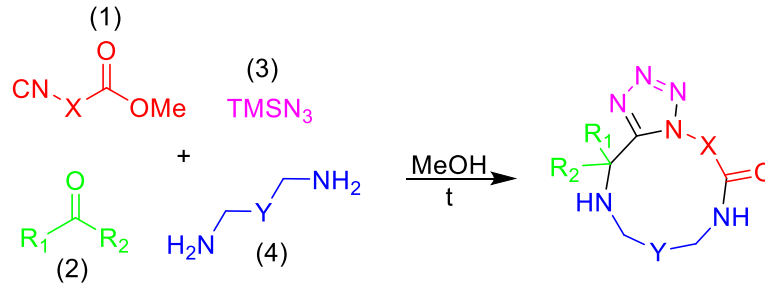
Կողեինը կամ 3-մեթիլմորֆինը ակալոիդ է, որը օգտագործվում է որպես դեղանյութ՝ հազի դեմ, ինչպես նաև ունի թույլ արտահայտված ցավազրկող հատկություններ: Դրա սինթեզի ամենաթարմ տարբերակը առաջարկվել է 2022թ-ին՝ Լանի կողմից:



1. **Գծե՛ք A-G** նյութերի կառուցվածքային բանաձևերը՝ հաշվի առնելով ստերեոքիմիան:
2. Մինթեզի փուլերից մեկում տեղի է ունենում կոնֆիգուրացիոն դարձ: **Նշե՛ք** այդ փուլը և **բացատրե՛ք**, թե ինչո՞ւ է այն տեղի ունենում:
3. Հաշվի առնելով կողեինի անվանումը, **գծե՛ք** մորֆինի կառուցվածքային բանաձևը:

Խնդիր 11-12-23: Տետրազոլային մակրոցիկլերի սինթեզ:

Ստորև ներկայացված է մակրոցիկլերի սինթեզ՝ Ուզի-տետրազոլի 4 կոմպոնենտային ռեակցիայի միջոցով:



Պատասխանե՛ք մակրոցիկլում առկա տետրազոլի վերաբերյալ հարցերին.

1. Տետրազոլը.

արոմատիկ է

անտիարոմատիկ է

ոչ արոմատիկ է

2. **Քանի՞** π էլեկտրոն է առկա համակարգում:

3. **Պատկերե՛ք** մերիցլիանիդից և նատրիումի ազիդից տետրազոլի ստացման ռեակցիայի մեխանիզմը՝ կեռ պլաններով ցույց տալով էլեկտրոնային անցումները:

Մյուս կարևոր ռեագենտը դիամինն է.

4. **Գրե՛ք** (1) և (4) միացությունների փոխազդեցության արդյունքում առաջացած ամիդի ստացման մեխանիզմը:

5. **Գծե՛ք** TMSN₃-ի ռեզոնանսային կառուցվածքները:

6. **Ի՞նչ** տեղակալիչով կարելի է փորախարինել TMS-ը:

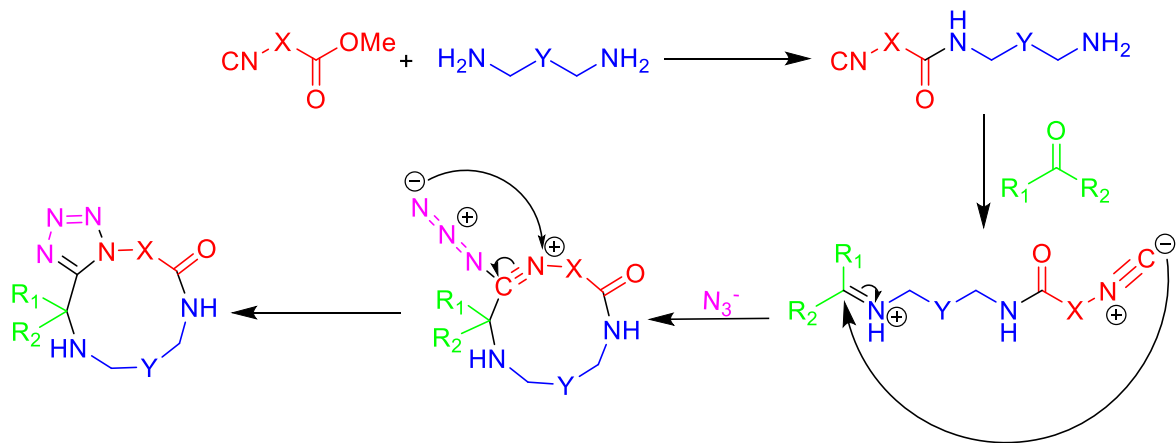
Ts

Me

Cl

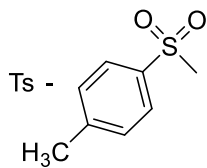
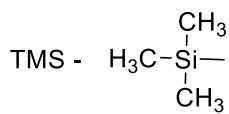
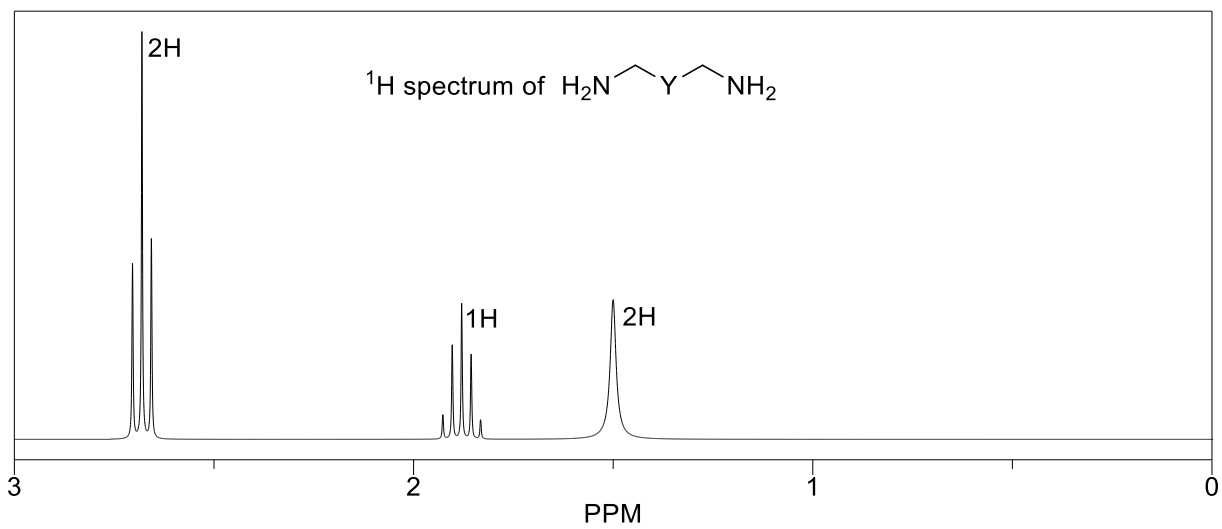
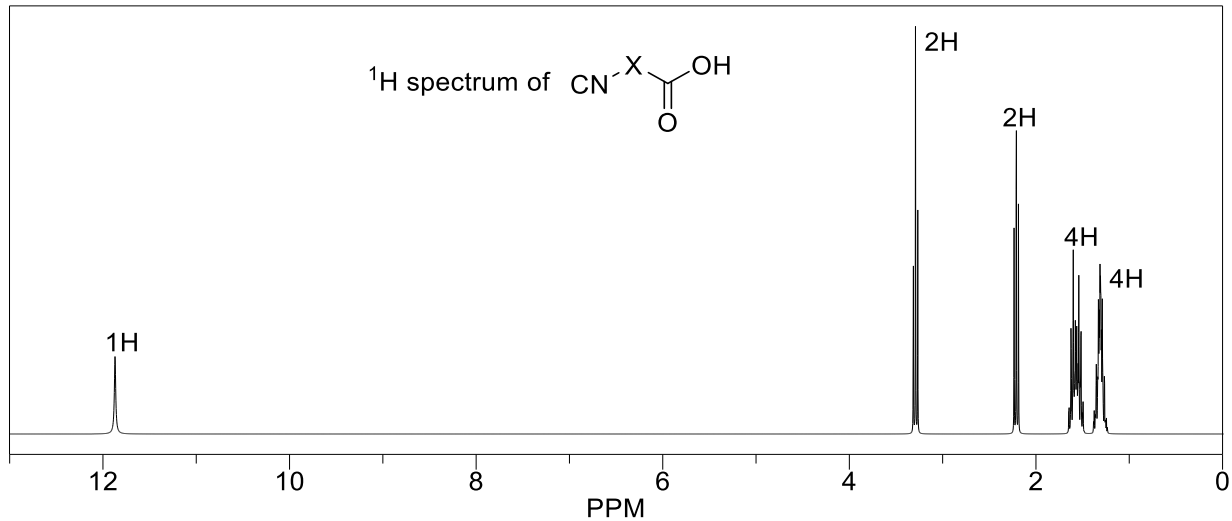
Na

Ստորև ներկայացված է Ուզիի ռեակցիայի հավանական մեխանիզմը.



7. **Գծե՛ք** ռեակցիայի արդյունքում առաջացող վերջանյութի կառուցվածքը՝ հիմնվելով վերը նշված մեխանիզմի և էլանյութերի ՄՄՌ սպեկտրների տվյալների վրա: **X**-ը և **Y**-ը պարունակում են չճյուղավորված ածխածնային շղթա:

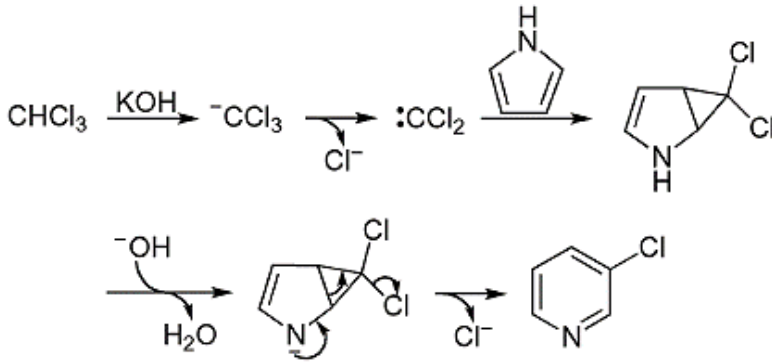
8. **Համապատասխանեցրե՛ք** ջրածնի և ածխածնի բոլոր ատոմները պիկերի հետ:



Խնդիր 11-12-24: Չամիչյան-Դեննստեդտի ռեակցիան:

Ջակոմո Չամիչյանը հայազգի մեծագույն գիտնականներից է: Նա ֆոտոքիմիայի և էմիսիոն սպեկտրոսկոպիայի հիմնադիրներից է, ինչպես նաև արևային մարտկոցների նախատիպի ստեղծողներից մեկն է:

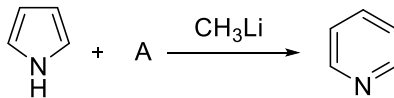
Չամիչյան-Դեննստեդտի ռեակցիան պիրոլներից 3-հալոպիրիդինների ստացման մեթոդ է, որի մեխանիզմը ներկայացված է ստորև.



1. **Ինչ** տիպի ցիկլոմիացում է կարբենի միացումը պիրոլին.

- 1) [2+2]
- 2) [2+1]
- 3) [4+2]
- 4) [4+1]

Այս ռեակցիայի օգնությամբ պիրոլից պիրիդին կարելի է ստանալ՝ օգտագործելով A ռեագենտը.



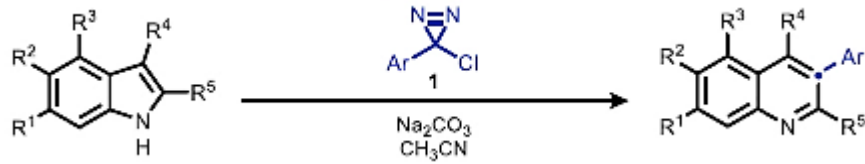
2. **Գրե՛ք** A ռեագենտի քիմիական բանաձևը:

3. Այս ռեակցիայում որպես հիմք OH^- -ի փոխարեն օգտագործվել է CH_3Li : **Շնորհե՛ք** այն պատճառը, որի համար կատարվել է այս փոփոխությունը.

- 1) A ռեագենտը ավելի հեշտ է դեպրոտոնացվում, այդ պատճառով օգտագործվել է ավելի ուժեղ հիմք:
- 2) A ռեագենտը ավելի հեշտ է դեպրոտոնացվում, այդ պատճառով օգտագործվել է ավելի թույլ հիմք:
- 3) A ռեագենտը ավելի դժվար է դեպրոտոնացվում, այդ պատճառով օգտագործվել է ավելի ուժեղ հիմք:
- 4) A ռեագենտը ավելի դժվար է դեպրոտոնացվում, այդ պատճառով օգտագործվել է ավելի թույլ հիմք:

Չամիչյան-Դեննստեդտի ռեակցիան կարելի է իրականացնել նաև ինդոլների վրա՝ բաց անոթում.

ՀՔՕ 2023: Նախապատրաստական խնդիրներ:



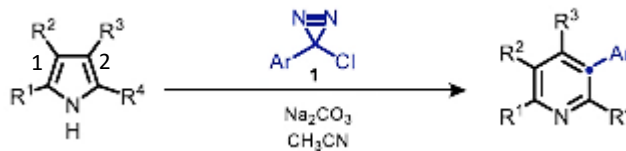
4. Այս ռեակցիայում որպես կարբենի աղբյուր օգտագործվել է դիազոմիացություն: Ինչու՞ են դիազոկարբենները ավելի նախընտրելի Չամիչյան-Դեննաստեդտի ռեակցիայի համար, քան քլորկարբենները: **Ընտրե՛ք** ճիշտ տարբերակ(ներ)ը:

- 1) Քլորիդ անիոնը մնում է ռեակցիոն խառնուրդում և խանգարում ռեակցիայի հետագա ընթացքին:
- 2) Ազոտը ավելի լավ հեռացող խումբ է, քան քլորիդ անիոնը:
- 3) Ազոտի անջատումը համակարգում մեծացնում է ճնշումը, որը հանգեցնում է ռեակցիայի արագության աճի:
- 4) Ազոտի անջատումը համակարգում ստեղծում է ռեակցիոն կենտրոններ, որոնք նպաստում են ռեակցիայի հետագա ընթացքին:

Ինդոլների վրա Չամիչյան-Դեննաստեդտի ռեակցիան ընթանում է **B₁** և **B₂** ստերեոիզոմեր ինտերմեդիատների առաջացմամբ:

5. **Գծե՛ք B₁** և **B₂** ինտերմեդիատների կառուցվածքները:
6. **Լշե՛ք** այդ ինտերմեդիատներում ստերիկ կենտրոնների կոնֆիգուրացիաները:
7. **Բացատրե՛ք** այդպիսի կոնֆիգուրացիաների առաջացման պատճառը:

Չամիչյան-Դեննաստեդտի ռեակցիան իրականացվել է քառատեղակալված պիրոլների վրա.



8. Ստորև բերված ռադիկալների համար **ընտրե՛ք** այն կրկնակի կապի համարը, որի վրա ավելի նախընտրելի կլինի կարբենի ցիկլոմիացումը.

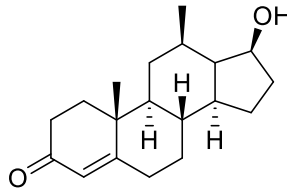
- | | | | |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 1) R ¹ = R ⁴ = Me, R ² = R ³ = H | 1 <input type="checkbox"/> | 2 <input type="checkbox"/> | հավասար <input type="checkbox"/> |
| 2) R ¹ = R ² = Ph, R ³ = H, R ⁴ = Me | 1 <input type="checkbox"/> | 2 <input type="checkbox"/> | հավասար <input type="checkbox"/> |
| 3) R ¹ = Me, R ² = CO ₂ Et, R ³ = H, R ⁴ = Me | 1 <input type="checkbox"/> | 2 <input type="checkbox"/> | հավասար <input type="checkbox"/> |

Չամիչյան-Դեննաստեդտի ռեակցիայի մեխանիզմն առավել մանրամասն հետազոտել են և դուրս են բերել դրա բոլոր ինտերմեդիատների կառուցվածքները և հաշվել են դրանց առաջացման ստանդարտ ազատ էներգիայի փոփոխությունները.

Խնդիր 11-12-25: Ստերեոիզոմերիա:

Միննույն քիմիական բանաձևով և ատոմների դասավորվածությամբ նյութերը, որոնք տարբերվում են ատոմների եռաչափ դասավորվածությամբ, կոչվում են տարածական իզոմերներ կամ ստերեոիզոմերներ: Ստերեոիզոմերիան շատ կարևոր էրևույթ է, քանի որ դրանով են պայմանավորված մի շարք մոլեկուլների քիմիական, ֆիզիկական և կենսաբանական հատկությունները: Ստերեոիզոմերներ հիմնականում առաջացնում են քիրալ ածխածնի ատոմները (այն ատոմները, որոնք ունեն 4 տարբեր տեղակալիչներ):

1. **Ուրոշեն ք**, թե քանի՞ ստերեոիզոմեր ունի տեստոստերոնը (պատկերված է ստորև):

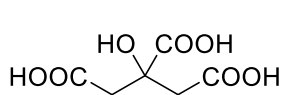


Ստերեոիզոմերների դասակարգման ամենակիրառելի մեթոդը Կահն-Ինգոլդ-Պրելոգի մոդելն է, որը հիմնված է տեղակալիչների ավագության սկզբունքի վրա:

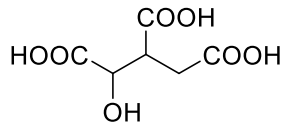
2. **Գծեն ք** ադրենալինի ((*1R*)-(3,4-դիհիդրօքսիֆենիլ)-2-մեթիլամինոէթանոլ) կառուցվածքային բանաձևը՝ քիրալ ածխածնի կոնֆիգուրացիան պատկերելով սեպաձև պրոյեկցիայով:
3. **Ուրոշեն ք**, թե քանի՞ ստերեոիզոմեր ունի գինեթթուն (2,3-դիհիդրօքսիբութանոլիթթուն):
4. **Պատկերեն ք** գինեթթվի բոլոր ստերեոիզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը:
5. Այդ ստերեոիզոմերներից **որո՞նք են** մեզո-միացություններ:

Կրեբսի ցիկլի փուլերից մեկում կիտրոնաթթուն փոխարկվում է իզոկիտրոնաթթվի՝ ակոնիտազ ֆերմենտի մասնակցությամբ: անիմաստ ինֆո

6. **Պատկերեն ք** կիտրոնաթթվի և իզոկիտրոնաթթվի բոլոր ստերեոիզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը:



Կիտրոնաթթու



Իզոկիտրոնաթթու