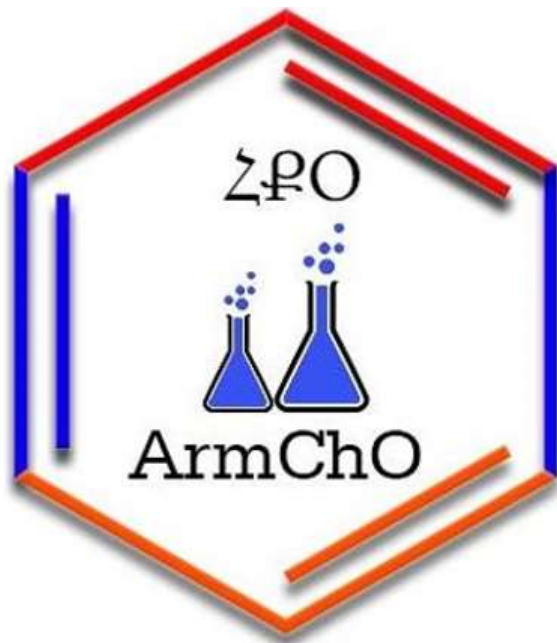


ՀՔՕ 2023

Տեսական փուլ

Լուծումներ



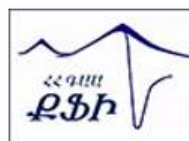
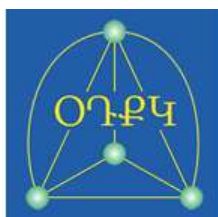
11-րդ և 12-րդ դասարաններ



ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ,  
ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ



AIP  
SCIENTIFIC



OrganiX

Տեսական փուլի տևողությունը **5 ժամ է: «Ավարտ»** հրահանգից հետո Դուք պարտավոր եք կանգնել ոտքի, գրիչը ձեռքով բարձրացնել վեր և սպասել մինչև հսկիչները կվերցնեն Ձեր աշխատանքը: Առաջադրանքների լուծումները և պատասխանները գրեք միայն պատասխանի համար նախատեսված տեղում: Ստուգվելու են միայն համապատասխան տեղում նշված պատասխանները և լուծումները: Գրքույկի մնացած դատարկ հատվածները կարող եք օգտագործել որպես սևագիր:

## Անհրաժեշտ տվյալներ և բանաձևեր

### Թերմոդինամիկա

Ռեակցիայի էնթալպիայի կապը առաջացման էնթալպիայի հետ	$\Delta_r H = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f H - \sum_{\text{եղ}} \Delta_f H$
Ռեակցիայի էնտրոպիա	$\Delta_r S = \sum_{\text{վերջ}} S - \sum_{\text{եղ}} S$
Ռեակցիայի Գիբբսի էներգիա	$\Delta_r G = \sum_{\text{վերջ}} \Delta_f G - \sum_{\text{եղ}} \Delta_f G$
Իզոբարային ջերմունակություն	$\Delta C_p = \sum_{\text{վերջ}} C_p - \sum_{\text{եղ}} C_p$
Կիրխոֆի հավասարում	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$
Գիբբսի էներգիա	$\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$
Հավասարակշռության հաստատունի կապը Գիբբսի էներգիայի հետ	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$

### Կինետիկա

Զրոյական կարգի ռեակցիա	$[A] = [A]_0 - kt$
Առաջին կարգի ռեակցիա	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Երկրորդ կարգի ռեակցիա	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

### Ընդհանուր տվյալներ

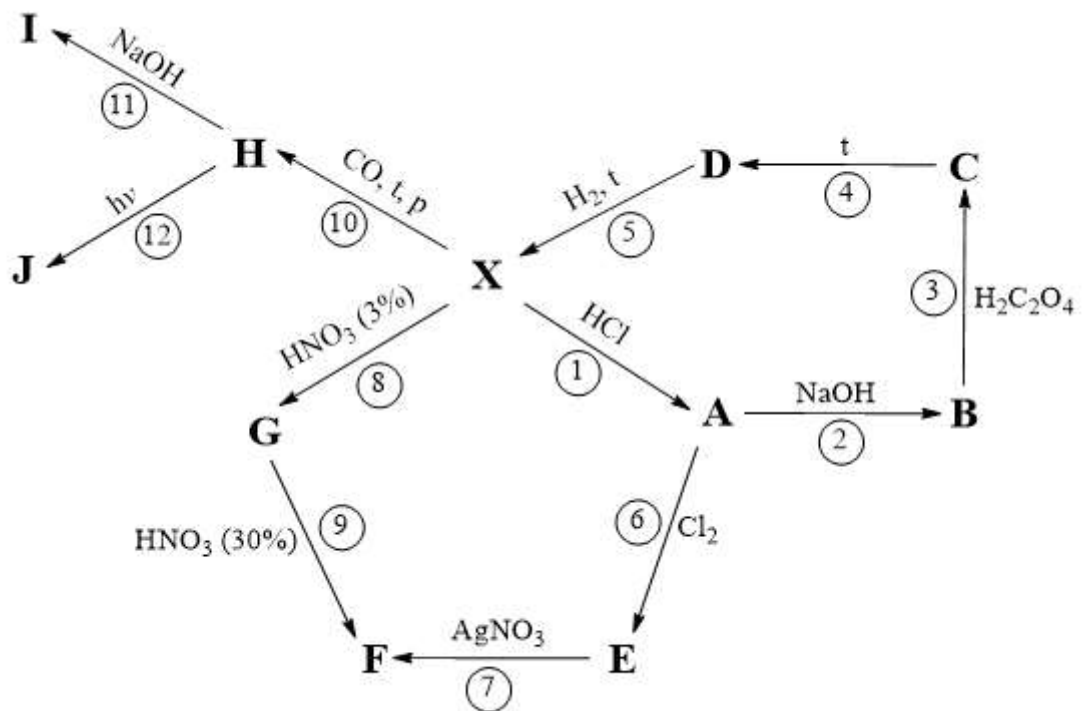
Իդեալական գազի հավասարումը	$PV = nRT$
Աբսորբցիայի և կոնցենտրացիայի միջև կապը	$A = \epsilon cl$
Ունիվերսալ գազային հաստատուն	$R = 8.314 \text{ Ջ}/(\text{մոլ} \times \text{Կ})$
Մթնոլորտային ճնշում	$P_0 = 1 \text{ մթն} = 101.325 \text{ կՊա}$
Ցելսիուս-Կելվին	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ Կ}$
Նանոմետր	$1 \text{ նմ} = 10^{-9} \text{ մ}$
Պիկոմետր	$1 \text{ պմ} = 10^{-12} \text{ մ}$

**Խնդիր 11-12-1: Աստղերի վերջին կայուն տարրը:**

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	Ընդհանուր	%
Միավոր	14	12	7	2	1	3	5	44	7
Գնահատական									

**X** տարրը իր տարածվածությամբ բնության մեջ չորրորդն է: Այն հանդիպում է գրեթե ամենուրեք՝ երկրակեղևում, տարբեր մոլորակների և երկնաքարերի կազմի մեջ: Այն աստղային միջուկային սինթեզի վերջին կայուն տարրն է: **X**-ը հանդիպում է նաև կենդանի օրգանիզմներում, այն հեմոգլոբինի, միոգլոբինի և ցիտոքրոմների կարևոր բաղադրիչ է:

Ստորև տրված ուրվագրում պատկերված են **X** տարրի առաջացրած պարզ նյութի մի շարք փոխարկումներ.



- **F** միացությունը բյուրեղահիդրատ է, որը պարունակում է ըստ զանգվածի 40.11 % ջուր,
- **H**-ը, **I**-ն և **J**-ն կարբոնիլային միացություններ են, որոնցից **H**-ում և **I**-ում **X**-ի կոորդինացիոն թվերը (ԿԹ) հինգ են (եռանկյունի երկբուրգ),
- $M(\text{H}) - M(\text{I}) = 4 \text{ գ/մոլ}$ ,
- **J**-ն երկկենտրոն կոմպլեքս է, որտեղ **X**-ի երկու ատոմները միացած են երեք կարբոնիլային կամրջակներով, և դրանում բացակայում են **X-X** կապերը: **J** միացությունում **X**-ի ԿԹ = 6:

1. Գտե՛ք **X** տարրի և **A**-ից **J** միացությունների քիմիական բանաձևերը: Պատասխանը հիմնավորե՛ք հաշվարկով:

Հաշվարկ.

**X** տարրի բնութագրից պարզ է, որ այն երկաթն է: Շղթայից երևում է, որ **F** միացությունը երկաթի եռարժեք նիտրատի բյուրեղահիդրատն է: Այն նշանակենք  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ :

$$M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot a\text{H}_2\text{O}) = \frac{241.88 \times 100}{100 - 40.11} = 403.87 \text{ գ/մոլ}, \quad a = \frac{403.87 - 241.88}{18} = 9: \quad \text{2 միավոր}$$

Վերը տրված պայմաններից պարզ է, որ **H** միացությունը երկաթի պենտակարբոնիլն է:

$M(I) = M(H) - 4 = 195.85 - 4 = 191.85$  գ/մոլ: Այս մոլային զանգվածին համապատասխանում է  $Na[HFe(CO)_4]$ : 1 միավոր

Հիմնավորման համար ընդհանուր՝ 3 միավոր

X– Fe	A– $FeCl_2$	B– $Fe(OH)_2$	C– $FeC_2O_4$
D– FeO	E– $FeCl_3$	F– $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	G– $Fe(NO_3)_2$
H– $Fe(CO)_5$	I– $Na[HFe(CO)_4]$		J– $Fe_2(CO)_9$

Յուրաքանչյուր միացության համար՝ 1 միավոր

Ընդհանուր՝ 14 միավոր



2. **Գրե՛ք** շղթայում պատկերված 12 ռեակցիաների հավասարումները:

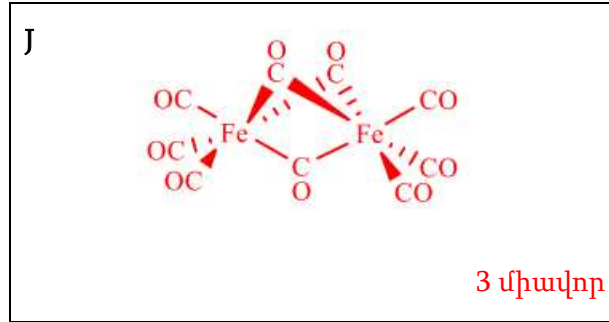
1) $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$
2) $FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2NaCl$
3) $Fe(OH)_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow FeC_2O_4 + 2H_2O$
4) $FeC_2O_4 \rightarrow FeO + CO_2 + CO$
5) $FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$
6) $2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$
7) $FeCl_3 + 3AgNO_3 + 9H_2O \rightarrow Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3AgCl$
8) $4Fe + 10HNO_3 \rightarrow 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$
9) $Fe(NO_3)_2 + 2HNO_3 + 8H_2O \rightarrow Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + NO_2$
10) $Fe + 5CO \rightarrow Fe(CO)_5$
11) $Fe(CO)_5 + 2NaOH \rightarrow Na[HFe(CO)_4] + NaHCO_3$
12) $2Fe(CO)_5 \rightarrow Fe_2(CO)_9 + CO$

Յուրաքանչյուր հավասարեցրած ռեակցիայի համար՝ 1 միավոր  
Չհավասարեցրած կամ սխալ հավասարեցված՝ 0.5 միավոր

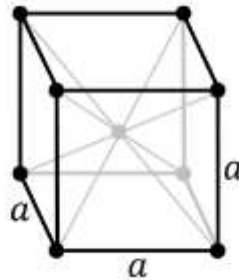
Ընդհանուր՝ 12 միավոր

3. **Գծե՛ք** H, I և J միացությունների տարածական կառուցվածքային բանաձևերը:

 <p><b>H</b></p> <p>2 միավոր</p>	 <p><b>I</b></p> <p>2 միավոր</p>
---	---



X պարզ նյութը ստանդարտ պայմաններում ունի ծավալակենտրոն խորանարդային տարրական բջիջ, որը պատկերված է ստորև:



X պարզ նյութի բյուրեղացանցի հաստատունը (a) 287 պմ է:

4. **Հաշվե՛ք** տարրական բջջում X-ի ատոմների քանակը:

$$N(X) = 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$$

2 միավոր

5. **Գրե՛ք** X-ի ԿԹ-ն իր բյուրեղացանցում:

$$\text{ԿԹ} = 8$$

1 միավոր

6. **Հաշվե՛ք** X-ի շառավիղը (r, պմ):

$$3a^2 = 16r^2$$

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 287 = 124.3 \text{ պմ}$$

2 միավոր

$$r = 124.3 \text{ պմ}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

7. **Հաշվե՛ք** X-ի խտությունը ( $\rho$ , գ/սմ<sup>3</sup>):

$$V = a^3 = (287 \times 10^{-10})^3 = 2.36 \times 10^{-23} \text{ սմ}^3$$

2 միավոր

$$m = \frac{2 \times 55.85}{6.022 \times 10^{23}} = 1.85 \times 10^{-22} \text{ գ}$$

2 միավոր

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.85 \times 10^{-22}}{2.36 \times 10^{-23}} = 7.84 \text{ գ/սմ}^3$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 5 միավոր

**Խնդիր 11-12-2: Մոնդի պրոցեսը:**

<b>Հարց</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>Ընդհանուր</b>	<b>%</b>
<b>Միավոր</b>	1	4	2	2	3	4	16	7
<b>Գնահատական</b>								

1890 թ. Լյուդվիգ Մոնդը նիկելի արդյունահանման և մաքրման համար առաջարկեց մեթոդ, որն այսօր հայտնի է որպես Մոնդի պրոցես: Այդ պրոցեսը օգտագործվել է նախորդ դարի սկզբին՝ մետաղական նիկելը մաքրելու համար այնպիսի խառնուրդներից, ինչպիսիք են երկաթը և կոբալտը: Պրոցեսի հիմքում ընկած է մետաղական նիկելի փոխազդեցությունն ածխածնի մոնօքսիդի հետ՝ մեղմ պայմաններում (50-60 °C-ում): Այդ ընթացքում առաջանում է ցնդող միացություն՝ նիկելի տետրակարբոնիլ, որը հեշտությամբ առանձնացվում է պինդ խառնուրդներից: Հարկ է նշել, որ ոչ մի այլ տարր նշված պայմաններում չի առաջացնում կարբոնիլային միացություն:

Աղյուսակում ներկայացված են որոշ թերմոդինամիկական տվյալներ.

	$C_{p,m}(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$	$S^\circ(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ Կ}),$ $\text{կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$
Ni(պ)	25.8	30.0	0
Ni(գ)	-	182.2	430.1
CO(գ)	29.2	198.0	-110.5
Ni(CO) <sub>4</sub> (գ)	204.0	417.0	-607.0

1. **Գրե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի ստացման ռեակցիայի հավասարումը (նշելով նյութերի ագրեգատային վիճակները):



2. **Հաշվե՛ք** Մոնդի մեթոդով նիկելի տետրակարբոնիլի առաջացման ռեակցիայի էնթալպիայի փոփոխությունը ( $\text{կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$ ) 25°C և 60°C ջերմաստիճաններում, ինչպես նաև էնտրոպիայի փոփոխությունը 25°C-ում:

Էնթալպիայի փոփոխությունները 25°C (298 Կ) ջերմաստիճանում.

$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ Կ}) = \Delta_f H^\circ(\text{Ni(CO)}_4) - 4\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -607 + 4 \times 110.5 = -165 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$  0.5 միավոր

Ռեակցիայի ընթացքում ջերմունակության փոփոխությունը.

$\Delta C_p = C_p(\text{Ni(CO)}_4) - 4C_p(\text{CO}) - C_p(\text{Ni}) = 204 - 4 \times 29.2 - 25.8 = 61.4 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$  0.5 միավոր

60 °C (333.15 Կ) ջերմաստիճանում էնթալպիայի փոփոխության արժեքը հաշվելու համար պետք է օգտվել Կիրխոֆի հավասարումից.

$\Delta_r H(333.15 \text{ Կ}) = \Delta_r H(298.15 \text{ Կ}) + \Delta C_p(T_2 - T_1) = -165 + 61.4 \times 10^{-3} \times 35 = -162.85 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$  1 միավոր

Էնտրոպիայի փոփոխությունը 25 °C (298.15 Կ) ջերմաստիճանում.

$\Delta_r S(298.15 \text{ Կ}) = S^\circ(\text{Ni(CO)}_4) - 4S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{Ni}) = 417 - 30 - 4 \times 198 = -405 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$  0.5 միավոր

$\Delta_r H(298.15 \text{ Կ}) = -165 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$  0.5 միավոր

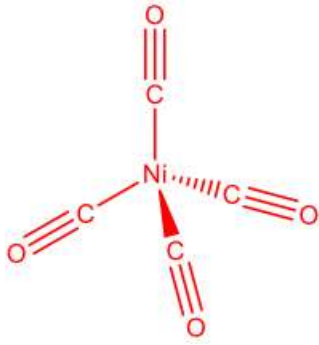
$\Delta_r H(333.15 \text{ Կ}) = -162.85 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$  0.5 միավոր

$\Delta_r S(298.15 \text{ Կ}) = -405 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$  0.5 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

Եթե չեք կարողացել գտնել այս հարցի պատասխանները, ապա հետագա հարցերում կարող եք օգտագործել  $\Delta_r H(298.15 \text{ Կ}) = -150 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$ ,  $\Delta_r S(298.15 \text{ Կ}) = -400 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$  տվյալները:

3. **Պատկերե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի տարածական կառուցվածքային բանաձևը:



2 միավոր

4. **Հաշվե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլում Ni – C կապի դիսոցման միջին էնթալպիան, եթե էլանյութը և վերջանյութերը գտնվում են գազային վիճակում և 298.15 Կ ջերմաստիճանում:

Նիկելի տետրակարբոնիլի դիսոցումը գազային ֆազում.



$$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ Կ}) = 4\Delta_f H^\circ(\text{CO}) + \Delta_f H^\circ(\text{Ni}) - \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4) = -4 \times 110.5 + 430.1 + 607 = 595.1 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1}$$

1 միավոր

Քանի որ ռեակցիայի ընթացքում խզվում է չորս Ni-C կապ, կապի դիսոցման միջին էնթալպիան կլինի.

$$\Delta_d H^\circ = \frac{595.1}{4} = 148.775 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

$$\Delta_d H^\circ = 148.775 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

1 մթն ճնշման տակ նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիացման ջերմությունը 29 կՋ×մոլ<sup>-1</sup> է, իսկ եռման կետը՝ 43 °C:

5. **Հաշվե՛ք** հեղուկ նիկելի տետրակարբոնիլի գոյացման ստանդարտ էնթալպիան և էնտրոպիան:

Նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիացման ռեակցիայից.



հեղուկ նիկելի տետրակարբոնիլի գոյացման ստանդարտ էնթալպիան կատացվի.

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{հ}) = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{գ}) - \Delta_{\text{գոլորշ}} H^\circ = -607 - 29 = -636 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

Նմանապես, հեղուկ նիկելի տետրակարբոնիլի գոյացման ստանդարտ էնտրոպիան կատացվի.

$$\Delta_{\text{գոլորշ}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{գոլորշ}} H^\circ}{T_{\text{եռման}}} = \frac{29000}{316.15} = 91.73 \text{ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

$$S^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{հ}) = S^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{գ}) - \Delta_{\text{գոլորշ}} S^\circ = 417 - 91.73 = 325.27 \text{ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{հ}) = -636 \text{ կՋ}\times\text{մոլ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

$$S^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4\text{հ}) = 325.27 \text{ Ջ}\times\text{մոլ}^{-1}\times\text{Կ}^{-1} \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

Նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիները պինդ խառնուրդներից առանձնացնելուց հետո դրանից վերականգնում են մետաղական նիկելը՝ տաքացնելով այն բարձր ջերմաստիճանում (180 - 200°C): Տաքացումը կրկին հանգեցնում է մետաղական նիկելի և ածխածնի մոնօքսիդի առաջացմանը:

6. **Հաշվե՛ք** նիկելի տետրակարբոնիլի գոլորշիների հավասարակշռային ճնշումը նշված համակարգում՝ 200°C ջերմաստիճանում, եթե ածխածնի մոնօքսիդի ճնշումը 0.1 մթն է: **Ընդունե՛ք**, որ ռեակցիայի էնթալպիան և էնտրոպիան ջերմաստիճանից անկախ են:



2-րդ հարցից ստացել ենք, որ  $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 165 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$ , իսկ  $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = 405 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} \times \text{Կ}^{-1}$

Ուստի

$$\Delta_r G^\circ(473.15\text{K}) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 165000 - 473.15 \times 405 = -26625.75 \text{ Ջ} \times \text{մոլ}^{-1} = -26.63 \text{ կՋ} \times \text{մոլ}^{-1}$$

1 միավոր

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

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)} = e^{\frac{-26625.75}{8.314 \times 473.15}} = e^{6.7685} = 870.01$$

1 միավոր

$$K = \frac{p^4(\text{CO})}{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)}$$

1 միավոր

$$p(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 0,1^4 / 870.01 = 1.15 \times 10^{-7} \text{ մթն}$$

0.5 միավոր

$$p(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 1.15 \times 10^{-7} \text{ մթն}$$

0.5 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր



**Խնդիր 11-12-3: Խեցգետինները, որոնք պաշտպանում են մետաղը:**

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	Ընդհանուր	%
Միավոր	4	2	2	1	4	4	2	1	20	6
Գնահատական										

Որոշ կոմպլեքս միացություններ բավականին կայուն են: Ցույց է տրվել, որ լիզանդի դենտանտության (մեկ լիզանդի առաջացրած կապերի թվի) աճի հետ կոմպլեքսների կայունությունն աճում է: Այս երևույթը անվանում են խելատացիոն էֆեկտ: Խելատ բառը ծագել է հունարեն խելոս բառից, որը նշանակում է խեցգետին: Խելատացիան կապման տեսակ է, որը առաջանում է մետաղի և պոլիդենտանտ լիզանդի ատոմների միջև, որի արդյունքում առաջանում են ցիկլեր: Խելատացիոն էֆեկտն ընկած է բազում կիրառական ոլորտների հիմքում, ինչպիսիք են խելատացիոն թերապիան՝ ծանր մետաղներով թունավորման ժամանակ, կոնտրաստ ազնոտները՝ ՄՌՇ-ի (մագնիսառեզոնանսային շերտագրության) համար, ջրերի մաքրումը, հոմոգեն կատալիզատորների սինթեզը և այլն:

Խելատացիոն էֆեկտի թերմոդինամիկան հասկանալու համար դիտարկենք երկու կոմպլեքս միացություններ, որոնք կազմված են միննույն մետաղից և նմանատիպ լիզանդներից: Դիտարկենք  $[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$  և  $[Cu(en)_2]^{2+}$  կոմպլեքսները (en՝ էթիլենդիամին):

$[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$  և  $[Cu(en)_2]^{2+}$  կոմպլեքս միացությունները բնութագրվում են d-օրբիտալների ճեղքման միևնույն դիագրամով:

1. **Լրացրե՛ք** կոմպլեքս միացությունների d-օրբիտալների ճեղքման դիագրամը էլեկտրոններով:

էներգիա ↑

2 միավոր

2. **Պատկերե՛ք**  $[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$  և  $[Cu(en)_2]^{2+}$  կոմպլեքսների կառուցվածքային բանաձևերը:

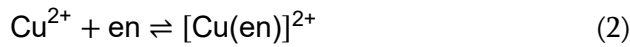
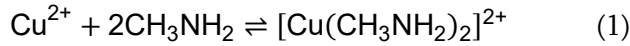
<p><math>[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}</math></p> <div style="text-align: center;"> </div> <p style="text-align: right; color: red;">2 միավոր</p>	<p><math>[Cu(en)_2]^{2+}</math></p> <div style="text-align: center;"> </div> <p style="text-align: right; color: red;">2 միավոր</p>
Ընդհանուր՝ 4 միավոր	

3. **Գրե՛ք**  $[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}$  և  $[Cu(en)_2]^{2+}$  կոմպլեքսներում խելատացիոն ցիկլերի քանակները:

<p><math>[Cu(CH_3NH_2)_4]^{2+}</math> - 0</p> <p style="text-align: right; color: red;">1 միավոր</p>	<p><math>[Cu(en)_2]^{2+}</math> - 2</p> <p style="text-align: right; color: red;">1 միավոր</p>
Ընդհանուր՝ 2 միավոր	

Նկարագրված կոմպլեքսների առաջացումը ընթանում է փուլերով:

Խելատացիոն էֆեկտը դիտարկենք այդ երկու կոմպլեքսների առաջացման միջանկյալ փուլերով, որոնց թերմոդինամիկական պարամետրերը տրված են աղյուսակում:



Փուլ	$\Delta_r H^0$ (կՋ/մոլ <sup>-1</sup> )	$\Delta_r S^0$ (Ջ/մոլ <sup>-1</sup> ×Կ <sup>-1</sup> )
(1)	-57.30	-66.78
(2)	-56.48	14.06

4. **Ընտրե՛ք** այն տարբերակը, որով բացատրվում է (1) և (2) ռեակցիաների  $\Delta_r H^0$ -ի շատ մոտ արժեքները:

- քանի որ երկու դեպքում էլ ռեակցիաները դարձելի են
- քանի որ երկու դեպքում էլ  $\text{Cu}^{2+}$ -ը առաջացնում է երկու կապ
- քանի որ երկու դեպքում էլ կապերը առաջացել են միանման ամինո խմբի և  $\text{Cu}^{2+}$ -ի միջև
- ուղղակի զուգադիպություն է

1 միավոր

5. **Հաշվե՛ք** (1) և (2) ռեակցիաների  $\Delta_r G^0$ -ի արժեքները (կՋ/մոլ) 298.15 Կ-ում: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք** հաշվարկով:

Հաշվարկ.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

$$\Delta_r G^0(1) = -57.30 + 298 \times 66.78 \times 0.001 = -37.39 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

$$\Delta_r G^0(2) = -56.48 - 298 \times 14.06 \times 0.001 = -60.67 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

Հաշվարկի համար ընդհանուր՝ 2 միավոր

$$\Delta_r G^0(1) = -37.39 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

$$\Delta_r G^0(2) = -60.67 \text{ կՋ/մոլ}$$

1 միավոր

1

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

6. **Հաշվե՛ք** (1) և (2) ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները 298.15 Կ-ում:

Հաշվարկ.

$$K_f = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

$$K_f(1) = e^{\frac{37390}{8.314 \times 298}} = 3.6 \times 10^6$$

1 միավոր

$$K_f(2) = e^{\frac{60670}{8.314 \times 298}} = 4.3 \times 10^{10}$$

1 միավոր

Հաշվարկի համար ընդհանուր՝ 2 միավոր

$$K_f(1) = 3.6 \times 10^6$$

1 միավոր

$$K_f(2) = 4.3 \times 10^{10}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

7. **Հաշվե՛ք**, թե քանի անգամ է կայուն (2) ռեակցիայի կոմպլեքսը (1) ռեակցիայի կոմպլեքսից:

<p>Հաշվարկ.</p> $\frac{K_f(2)}{K_f(1)} = \frac{4.3 \times 10^{10}}{3.6 \times 10^6} = 1.19 \times 10^4$	1 միավոր
Պատասխան՝ $1.19 \times 10^4$ միավոր	1
Ընդհանուր՝ 2 միավոր	

8. **Ընտրե՛ք** այն գործոնը, որով պայմանավորված է իսելատացիոն էֆեկտը:

<p><input type="checkbox"/> Էնթալպիական</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Էնտրոպիական</p> <p><input type="checkbox"/> Երկու գործոնով էլ պայմանավորված է</p>	1 միավոր
--	----------

**Խնդիր 11-12-4: Բանալի-կողպեք:**

<b>Հարց</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>Միավոր</b>	1	5	2	3	2	2	3	2	2
<b>Գնահատական</b>									
<b>Հարց</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>Ընդհանուր</b>		<b>%</b>
<b>Միավոր</b>	3	1	2	4	6	6	44		11
<b>Գնահատական</b>									

**Մաս 1: Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցություն**

Արյան հոսք անցնելուց հետո դեղաբանորեն ակտիվ միացությունները մեծամասամբ կապվում են պլազմայի սպիտակուցների հետ: Այլ կերպ կարելի է ասել, որ դեղաբանորեն ակտիվ միացությունների մոլեկուլները հանդիսանում են լիզանդներ՝ արյան պլազմայի սպիտակուցների համար: Այսպիսի փոխազդեցությունները հիմնականում դարձելի են:

Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության ռեակցիայի հավասարումը պարզ տեսքով կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ (ընդունենք, որ յուրաքանչյուր սպիտակուցի մոլեկուլ կարող է միացնել միայն մեկ լիզանդ)։

$$P + L \rightleftharpoons PL \quad (1)$$

որտեղ P – սպիտակուց (պրոտեին), L – լիզանդ, PL – սպիտակուց լիզանդ կոմպլեքս:

1. **Գրե՛ք** ռեակցիա 1-ի հավասարակշռության հաստատունի (K) կոնցենտրացիաներից կախվածությունը արտահայտող հավասարում:

$$K = \frac{[PL]}{[P][L]} \quad \text{1 միավոր}$$

Եթե սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության դեպքում սպիտակուցի ընդհանուր կոնցենտրացիան նշանակենք  $[P_{\text{ընդ}}]$ , ապա հավասարակշռության ժամանակ լիզանդի հետ չփոխազդած սպիտակուցի կոնցենտրացիան կլինի՝  $[P] = [P_{\text{ընդ}}] - [PL]$ :

2. **Արտահայտե՛ք** սպիտակուց-լիզանդ կոմպլեքսի հավասարակշռային կոնցենտրացիան ( $[PL]$ )  $[P_{\text{ընդ}}]$ -ով,  $[L]$ -ով և հավասարակշռության հաստատունով: Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

$$K = \frac{[PL]}{[P][L]}$$

$$[PL] = K[P][L] \quad \text{1 միավոր}$$

$$[PL] = K([P_{\text{ընդ}}] - [PL])[L]$$

$$[PL] = K[L][P_{\text{ընդ}}] - K[L][PL] \quad \text{1 միավոր}$$

$$K[L][P_{\text{ընդ}}] = [PL] + K[L][PL]$$

$$K[L][P_{\text{ընդ}}] = [PL](1 + K[L]) \quad \text{2 միավոր}$$

$$\frac{[PL]}{1 + K[L]} = \frac{K[L][P_{\text{ընդ}}]}{1 + K[L]} \quad \text{1 միավոր}$$

**Ընդհանուր՝ 5 միավոր**

Սպիտակուց-լիզանդ փոխազդեցության ուսումնասիրման համար հայտնի են մի քանի մեթոդներ, որոնցից ամենապարզը ուլտրաֆիլտրման մեթոդն է:

**A** դեղաբանորեն ակտիվ միացության  $6.48 \times 10^{-5}$  մոլ/լ կոնցենտրացիայով 500 մլ լուծույթը խառնել են ալբումին սպիտակուցի  $2 \times 10^{-4}$  մոլ/լ կոնցենտրացիայով 500 մլ լուծույթի հետ և թողել են, մինչև հաստատվի հավասարակշռություն (*լուծույթ 1*):



Հավասարակշռության հաստատումից հետո լուծույթը ֆիլտրել են ուլտրաֆիլտրման եղանակով: Ֆիլտրման ժամանակ սպիտակուցները առանձնացվել են լուծույթի մնացած բաղադրիչներից: Ֆիլտրատում **A**-ի կոնցենտրացիան որոշելու համար չափել են լուծույթի աբսորբցիան՝ 540 նմ ալիքի երկարության տակ, որը կազմել է 0.559 (կյուվետի լայնությունը՝  $l = 1$  սմ):

3. **Հաշվե՛ք** սպիտակուցների հետ չկապված **A**-ի կոնցենտրացիան *լուծույթ 1*-ում, եթե 540 նմ-ում **A**-ի մոլյար էքստինկցիան՝  $\epsilon = 5.6 \times 10^4$  լ/(մոլ×սմ):

Հաշվարկ.

$$A = \epsilon lc$$

$$[A_{\text{չկապված}}] = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.559}{5.6 \times 10^4 \times 1} = 9.9 \times 10^{-6} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

$$[A_{\text{չկապված}}] = 9.9 \times 10^{-6} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

4. **Հաշվե՛ք** սպիտակուց-լիզանդ կոմպլեքսի կոնցենտրացիան ( $[PA]$ ) *լուծույթ 1*-ում:

Հաշվարկ.

$$[PA] = [A_{\text{կապված}}]$$

1 միավոր

$$[A_{\text{կապված}}] = [A_{\text{ընդհանուր}}] - [A_{\text{չկապված}}] = \frac{6.48 \times 10^{-5}}{2} - 9.9 \times 10^{-6} = 2.25 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

$$[PA] = 2.25 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

5. **Հաշվե՛ք**, թե **A**-ի որ մասն է (%) կապվել սպիտակուցների հետ:

$$\frac{[A_{\text{կապված}}]}{[A_{\text{ընդհանուր}}]} \times 100\% = \frac{2.25 \times 10^{-5}}{3.24 \times 10^{-5}} \times 100\% = 69.44\%$$

2 միավոր

6. **Հաշվե՛ք** չկապված սպիտակուցի կոնցենտրացիան ( $[P_{\text{ազատ}}]$ ) *լուծույթ 1*-ում:

Հաշվարկ.

$$[P_{\text{ազատ}}] = [P_{\text{ընդհանուր}}] - [PA]$$

0.5 միավոր

$$[P_{\text{ազատ}}] = 1 \times 10^{-4} - 2.25 \times 10^{-5} = 7.75 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ}$$

1 միավոր

$$[P_{\text{ազատ}}] = 7.75 \times 10^{-5} \text{ մոլ/լ}$$

0.5 միավոր

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

7. **Հաշվե՛ք** ռեակցիա 2-ի հավասարակշռության հաստատունի (K) արժեքը:

Հաշվարկ.

$$K = \frac{[PA]}{[P_{ազատ}][A_{կապված}]} = \frac{2.25 \times 10^{-5}}{7.75 \times 10^{-5} \times 0.99 \times 10^{-5}} = 29325.51$$

2 միավոր

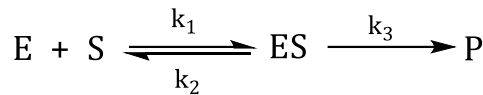
$$K = 29325.51$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 3 միավոր

**Մաս 2: Ֆերմենտատիվ պրոցեսի կինետիկա**

Կենդանի համակարգերում մի շարք ռեակցիաներ ընթանում են ֆերմենտների միջոցով: Ֆերմենտատիվ ռեակցիաների կինետիկան ուսումնասիրելու համար կան բազմաթիվ մոտեցումներ, սակայն կիրառության համար ամենապարզ ու հարմար մեթոդը առաջարկել են Լ.Միքայելիսը և Մ.Մենտենը: Ըստ Միքայելիսի և Մենտենի, սուբստրատի և ֆերմենտի փոխազդեցությունը տեղի է ունենում ըստ հետևյալ հավասարման.



որտեղ E-ն ֆերմենտն է, S-ը՝ սուբստրատը, ES-ը՝ ֆերմենտ սուբստրատ կոմպլեքսը, P-ն՝ վերջանյութը:

8. **Գրե՛ք** [S]-ի ծախսման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES]$$

2 միավոր

9. **Գրե՛ք** [P]-ի առաջացման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES]$$

2 միավոր

10. **Գրե՛ք** [ES]-ի առաջացման ռեակցիայի կինետիկ հավասարումը:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES]$$

3 միավոր

Սուբստրատ ֆերմենտ փոխազդեցությունը նկարագրելու համար ընդունվում է, որ ES-ը գտնվում է ստացիոնար վիճակում (ES-ի առաջացման և ծախսման արագությունները հավասար են):

11. ES-ի ստացիոնար վիճակի համար **ընտրե՛ք** ճիշտ արտահայտությունը:

$\frac{d[ES]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_3}$

$\frac{d[ES]}{dt} = 1$

$\frac{d[ES]}{dt} = 0$  (1 միավոր)

$\frac{d[ES]}{dt} = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$

12. [ES]-ը **արտահայտե՛ք** [E]-ով, [S]-ով և հավասարակշռության հաստատուններով: Պատասխանը հիմնավորե՛ք:

$$k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0$$

1 միավոր

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_2+k_3}$$

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 2 միավոր

Միքայելիս Մենտենի հավասարման վերջնական տեսքը ստանալու համար ձևափոխում են տրված արտահայտությունը.

$$\frac{d[P]}{dt} = v = k_3[ES] = \frac{k_3k_1[S][E_{\text{ընդհանուր}}]}{k_1[S] + k_2 + k_3}$$

Միխայելիս Մենտենի հավասարման վերջնական տեսքն է՝

$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_m + [S]}$$

որտեղ  $[E_{\text{ընդհանուր}}]$ -ը ֆերմենտի ընդհանուր քանակն է,  $v_{\text{max}}$ -ը՝ առավելագույն արագությունը,  $K_m$ -ը՝ Միքայելիսի հաստատունը:

13. **Արտահայտե՛ք**  $v_{\text{max}}$ -ը և  $K_m$ -ը արագության հաստատուններով և ելանյութերի ընդհանուր կոնցենտրացիաներով:

$$v_{\text{max}} = k_3[E_{\text{ընդհանուր}}]$$

2 միավոր

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

2 միավոր

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

14. **Գրե՛ք** ֆերմենտատիվ ռեակցիայի կարգը, երբ. ա)  $K_m \gg [S]$ , բ)  $K_m \ll [S]$ : Պատասխանը **հիմնավորե՛ք**:

ա)  $K_m \gg [S]$

$$[S] + K_m = K_m$$

1 միավոր

$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_m}$$

1 միավոր

Ռեակցիայի կարգը՝ **առաջին**

1 միավոր

բ)  $K_m \ll [S]$

$$[S] + K_m = [S]$$

1 միավոր

$$v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{[S]} = v_{\text{max}}$$

1 միավոր

Ռեակցիայի կարգը՝ **զրոյական**

1 միավոր

Ընդհանուր՝ 6 միավոր

Վեգետատիվ նյարդային համակարգի սինապսներում ացետիլխոլինի քայքայումը ընթանում է ացետիլխոլին էսթերազ ֆերմենտի միջոցով: Այդ պրոցեսի կինետիկան ուսումնասիրելիս ստացվել են հետևյալ տվյալները.

[S]	v
0.8 մկգ/մլ	0.444 մկգ/մլ×ժամ
3.2 մկգ/մլ	0.485 մկգ/մլ×ժամ

15. **Հաշվե՛ք**  $K_m$ -ի և  $v_{\text{max}}$ -ի արժեքները:

Հաշվարկ.

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_m + [S]}, \quad 0.444 = \frac{0.8 \times v_{\max}}{K_m + 0.8} \Rightarrow v_{\max} = \frac{0.444 \times K_m + 0.3552}{0.8} \quad 2 \text{ միավոր}$$

$$0.485 = \frac{3.25 \times v_{\max}}{K_m + 3.2} \Rightarrow v_{\max} = \frac{0.485 \times K_m + 1.552}{3.2} \quad 2 \text{ միավոր}$$

$$\frac{0.444 \times K_m + 0.3552}{0.8} = \frac{0.485 \times K_m + 1.552}{3.2} \quad 1 \text{ միավոր}$$

Հաշվարկի համար ընդհանուր՝ 5 միավոր

$$K_m = 0.10162 \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

$$v_{\max} = 0.5004 \quad 0.5 \text{ միավոր}$$

Ընդհանուր՝ 6 միավոր



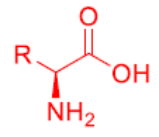
**Խնդիր 11-12-5: «Կյանքի» անալիզ:**

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Ընդհանուր	%
Միավոր	1	4	1	4	1	3	1	2	4	1	6	4	2	34	11
Գնահատական															

Սպիտակուցները կյանքի կառուցվածքային բլոկներն են: Դրանք կազմված են ավելի փոքր մոլեկուլներից՝ ամինոթթւոններից: Այսինքն կարելի է ասել, որ հենց ամինոթթւոնները կյանքի սկիզբն են: Այս ամենի հետևանքով ամինոթթւոնները և դրանց անալիզի մեթոդները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում:

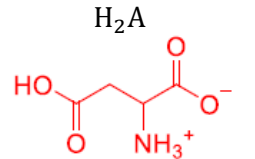
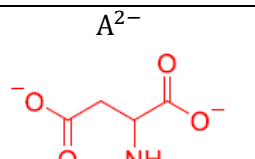
(S)-Ասպարազինաթթւոն ( $C_4H_7NO_4$ ) մտնում է 20 սպիտակուցային ամինոթթւոնների ցանկի մեջ: Այն թթվային ամինոթթւոն է, որը լուծույթում կարող է գոյություն ունենալ չորս ձևերով: Այդ ձևերը նշանակենք՝  $H_3A^+$ ,  $H_2A$ ,  $HA^-$  և  $A^{2-}$ : Ասպարազինաթթվի թթվայնության հաստատունները ստանդարտ պայմաններում՝  $pK_{a1} = 1.99$ ,  $pK_{a2} = 3.90$  և  $pK_{a3} = 9.90$ :

1. **Գծե՛ք** քիրալ (S)-ամինոթթւոնների ( $RCH(NH_2)COOH$ ) կառուցվածքային ընդհանուր բանաձևը՝ պահպանելով քիրալ ածխածնի ճիշտ կոնֆիգուրացիան:



1 միավոր

2. **Գծե՛ք** ասպարազինաթթվի չորս ձևերի կառուցվածքները՝ անտեսելով ստերեոիզոմերիան:

$H_3A^+$  <span style="color: red;">1 միավոր</span>	$H_2A$  <span style="color: red;">1 միավոր</span>
$HA^-$  <span style="color: red;">1 միավոր</span>	$A^{2-}$  <span style="color: red;">1 միավոր</span>

3. **Անվանե՛ք** ասպարազինաթթւոնը ըստ IUPAC-ի:

2-ամինոբութանդիթթու
1 միավոր

4. Յուրաքանչյուր pH-ի արժեքի համար **գրե՛ք** առավելագույն քանակով առկա համապատասխան ասպարազինաթթվի ձևը:

pH	0	2.95	6.9	14
ձև	$H_3A^+$	$H_2A$	$HA^-$	$A^{2-}$

Յուրաքանչյուր ճիշտ պատասխանի համար՝ 1 միավոր  
Ընդհանուր՝ 4 միավոր

5. **Ընտրե՛ք** ասպարազինաթթվի այն ձևը, որը կգերակշռի օրգանիզմում (pH=7.4):

<input type="checkbox"/> $H_3A^+$	<input type="checkbox"/> $H_2A$	<input checked="" type="checkbox"/> $HA^-$ (1 միավոր)	<input type="checkbox"/> $A^{2-}$
-----------------------------------	---------------------------------	---	-----------------------------------

6. **Գրե՛ք** յուրաքանչյուր  $K_a$ -ի՝ կոնցենտրացիաներից կախվածության արտահայտությունները:

$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2A]}{[H_3A^+]}$ $K_{a2} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$ $K_{a3} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$	<p style="color: red;">Յուրաքանչյուր ճիշտ արտահայտության համար՝ 1 միավոր Ընդհանուր՝ 3 միավոր</p>
---	--

7. **Գրե՛ք** լուծույթում ասպարազինաթթվի գումարային կոնցենտրացիայի ( $C_0$ ) համար արտահայտություն՝ կախված լուծույթում ամփնոթթվի բոլոր ձևերի կոնցենտրացիաներից:

$C_0 = [H_3A^+] + [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$	<p style="color: red;">1 միավոր</p>
---	-------------------------------------

8. Կատարելով համապատասխան մոտարկումները՝ **գրե՛ք** լուծույթում ասպարազինաթթվի ընդհանուր կոնցենտրացիայի ( $C_0$ ) համար արտահայտություն՝ կախված լուծույթում ամփնոթթվի մնացած ձևերի կոնցենտրացիաներից, երբ լուծույթի pH=9:

<p style="color: red;">Երբ լուծույթի pH=9, կարելի է համարել, որ <math>[H_3A^+] = 0</math>, <math>[H_2A] = 0</math>:</p> $C_0 = [HA^-] + [A^{2-}]$	<p style="color: red;">2 միավոր</p>
---	-------------------------------------

9. 8-րդ հարցում գրված կոմպոնենտների կոնցենտրացիաները **արտահայտե՛ք** ամփնոթթվի գումարային կոնցենտրացիայով,  $[H^+]$ -ով և համապատասխան հաստատուններով:

$[A^{2-}] = \frac{K_{a3}[HA^-]}{[H^+]}$	
$C_0 = [HA^-] + [A^{2-}] = [HA^-] + \frac{K_{a3}[HA^-]}{[H^+]} = [HA^-] \left( 1 + \frac{K_{a3}}{[H^+]} \right) = [HA^-] \times \frac{[H^+] + K_{a3}}{[H^+]}$	<p style="color: red;">2 միավոր</p>
$[HA^-] = \frac{C_0[H^+]}{[H^+] + K_{a3}}$	<p style="color: red;">1 միավոր</p>
$[A^{2-}] = \frac{K_{a3}C_0}{[H^+] + K_{a3}}$	<p style="color: red;">1 միավոր</p>
<p style="color: red;">Ընդհանուր՝ 4 միավոր</p>	

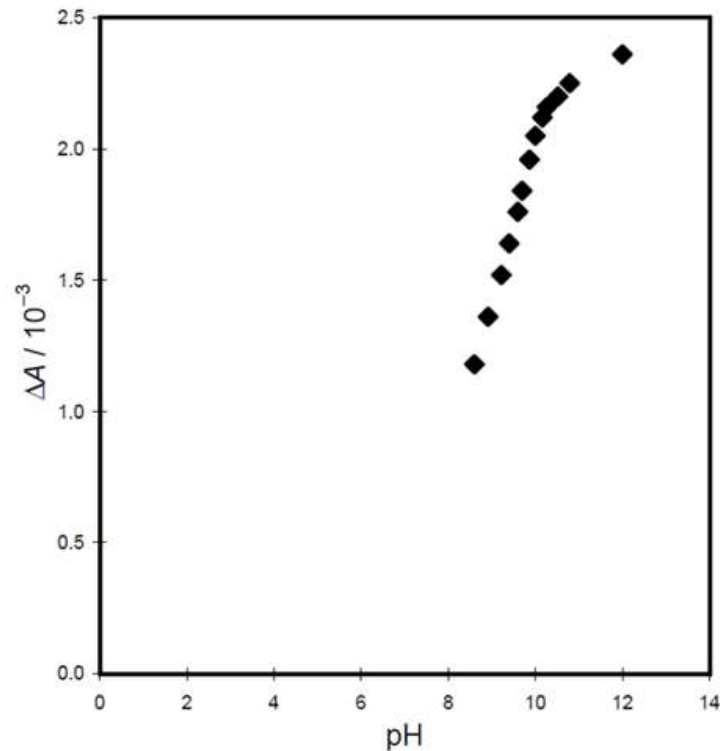
Փորձի ընթացքում (S)-ասպարազինաթթուն տիտրել են նատրիումի հիդրօքսիդով և տիտրումը հսկել են ՇԴ (շրջանաձև դիքրոիզմ) սպեկտրոֆոտոմետրով: Սպեկտրոֆոտոմետրը չափում է նմուշի արտաբցիայի տարբերությունը՝ ΔA-ն, որը հավասար է միացության կողմից ձախ և աջ բևեռացված լույսի արտաբցիաների տարբերությանը: Այն բնութագրվում է Լամբերտ-Բերի օրենքով.

$$\Delta A = \Delta \epsilon c l$$

որտեղ  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{ձախ}} - \epsilon_{\text{աջ}}$ , l-ը կյուվետի երկարությունն է (l = 1սմ), c-ն՝ տվյալ միացության կոնցենտրացիան: Ասպարազինաթթվի լուծույթի համար Լամբերտ-Բերի օրենքը կարելի է գրել այսպես.

$$\Delta A = \Delta \varepsilon_{H_3A^+}[H_3A^+] + \Delta \varepsilon_{H_2A}[H_2A] + \Delta \varepsilon_{HA^-}[HA^-] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}}[A^{2-}]$$

Ստորև տրված է ասպարազինաթթվի լուծույթի  $\Delta A$ -ի կախումը pH-ից արտահայտող գրաֆիկը:



Մինչև լուծույթի pH-ի 8-ին մոտ արժեքները  $\Delta A$ -ի փոփոխությունն աննշան է: Այդ իսկ պատճառով վերը տրված գրաֆիկը ընդգրկում է միայն pH-ի մոտ 8-ից 12 արժեքների միջակայքը: Ընդունե՛ք, որ տիտրման սկզբում (pH  $\approx$  8) և վերջում (pH  $\approx$  12) լուծույթում առկա է ասպարազինաթթվի միայն մեկ ձև: Լուծույթում ասպարազինաթթվի գումարային կոնցենտրացիան՝  $C_0 = 2.003 \times 10^{-3}$  մոլ/լ:

10. **Գրե՛ք** ասպարազինաթթվի լուծույթի  $\Delta A$ -ի համար արտահայտություն, երբ լուծույթի pH-ը մոտ 8-ից 12 արժեքների միջակայքում է:

Երբ լուծույթի pH-ը մոտ 8-ից 12 արժեքների միջակայքում է, ապա կարելի համարել, որ  $\Delta \varepsilon_{H_3A^+}[H_3A^+] = 0$ ,  $\Delta \varepsilon_{H_2A}[H_2A] = 0$ :

$$\Delta A = \Delta \varepsilon_{HA^-}[HA^-] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}}[A^{2-}]$$

1 միավոր

11. Օգտագործելով 8-րդ և 9-րդ հարցերում ստացած արտահայտությունները՝ **ստացե՛ք** հետևյալ արտահայտությունը.  $pH = pK_{a3} + \lg \frac{\Delta A - \Delta \varepsilon_u C_0}{\Delta \varepsilon_l C_0 - \Delta A}$ , որտեղ  $\Delta \varepsilon_u$ -ը և  $\Delta \varepsilon_l$ -ը համապատասխանաբար տիտրման սկզբում և վերջում լուծույթում գտնվող ձևերի մոլային արտաբցիայի փոփոխություններն են:

$$[HA^-] = \frac{C_0[H^+]}{[H^+] + K_{a3}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a3}C_0}{[H^+] + K_{a3}}$$

$$\Delta A = \Delta \varepsilon_{HA^-}[HA^-] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}}[A^{2-}]$$

$$\Delta A = \Delta \varepsilon_{HA^-} \frac{C_0[H^+]}{[H^+] + K_{a3}} + \Delta \varepsilon_{A^{2-}} \frac{K_{a3}C_0}{[H^+] + K_{a3}}$$

$$\Delta A = \frac{\Delta \varepsilon_{HA^-} C_0 [H^+] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}} K_{a3} C_0}{[H^+] + K_{a3}}$$

2 միավոր

$$\Delta A [H^+] + \Delta A K_{a3} = \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0 [H^+] + \Delta \varepsilon_{A^{2-}} K_{a3} C_0$$

$$[H^+](\Delta A - \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0) = K_{a3}(\Delta \varepsilon_{A^{2-}} C_0 - \Delta A) \quad 2 \text{ միավոր}$$

$$[H^+] = K_{a3} \times \frac{(\Delta \varepsilon_{A^{2-}} C_0 - \Delta A)}{(\Delta A - \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0)}$$

$$pH = pK_{a3} - \lg \frac{(\Delta \varepsilon_{A^{2-}} C_0 - \Delta A)}{(\Delta A - \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0)} \quad 2 \text{ միավոր}$$

$$pH = pK_{a3} + \lg \frac{(\Delta A - \Delta \varepsilon_{HA^-} C_0)}{(\Delta \varepsilon_{A^{2-}} C_0 - \Delta A)} \Rightarrow \Delta \varepsilon_{HA^-} = \Delta \varepsilon_u \text{ և } \Delta \varepsilon_{A^{2-}} = \Delta \varepsilon_{\text{լ}} \quad 2 \text{ միավոր}$$

Ընդհանուր՝ 6 միավոր

12. **Հաշվե՛ք**  $\Delta \varepsilon_u$ -ի և  $\Delta \varepsilon_{\text{լ}}$ -ի արժեքները՝ օգտագործելով գրաֆիկը:

$$pH = 8.7 \text{՝ } [HA^-] = C_0 \text{ և } \Delta A = 1.2, \text{ հետևաբար } \Delta \varepsilon_u = \frac{1.2}{2.003 \times 10^{-3}} = 599.1 \quad 2 \text{ միավոր}$$

$$pH = 12.1 \text{՝ } [A^{2-}] = C_0 \text{ և } \Delta A = 2.3, \text{ հետևաբար } \Delta \varepsilon_u = \frac{2.3}{2.003 \times 10^{-3}} = 1148.3 \quad 2 \text{ միավոր}$$

Ընդհանուր՝ 4 միավոր

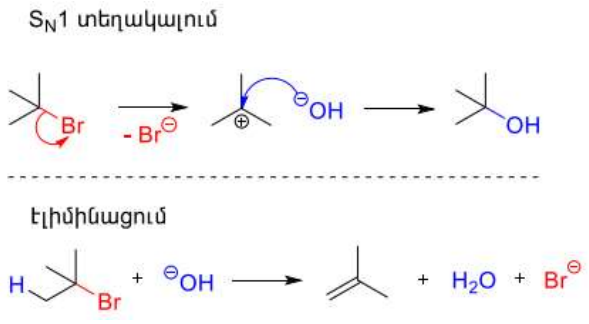
13. **Հաշվե՛ք**  $pK_{a3}$ -ի արժեքը՝ օգտագործելով գրաֆիկը և 11-րդ հարցում տրված հավասարումը:

$$pK_{a3} = pH - \lg \frac{\Delta A - \Delta \varepsilon_u C_0}{\Delta \varepsilon_{\text{լ}} C_0 - \Delta A} = 10 - \lg \frac{2 - 1.2}{2.3 - 2} = 9.57 \quad 2 \text{ միավոր}$$

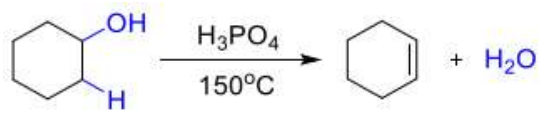
**Խնդիր 11-12-6: β-էլիմինացման ռեակցիաներ:**

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ընդհանուր	%
Միավոր	4	4	1	1	3	4	4	1	1	4	4	31	10
Գնահատական													

Մոլեկուլի երկու հարևան ատոմներից տեղակալիչների պոկման ռեակցիան կոչվում է β-էլիմինացում: Երկու իրար հարևան հագեցած ածխածինների տեղակալիչների β-էլիմինացման արդյունքում առաջանում են C=C կրկնակի կապեր: Հաճախ β-էլիմինացման ռեակցիաները մրցակցում են հագեցած ածխածինների նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների հետ: Օրինակ՝ երրորդային բուտիլ բրոմիդը նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ կարող է ենթարկվել ն՝ էլիմինացման, ն՝ տեղակալման (S<sub>N</sub>1):



Ստորև ներկայացված էլիմինացման ռեակցիայի օրինակում ցիկլոհեքսանոլից առաջանում է ցիկլոհեքսեն՝ ջրի էլիմինացման արդյունքում:



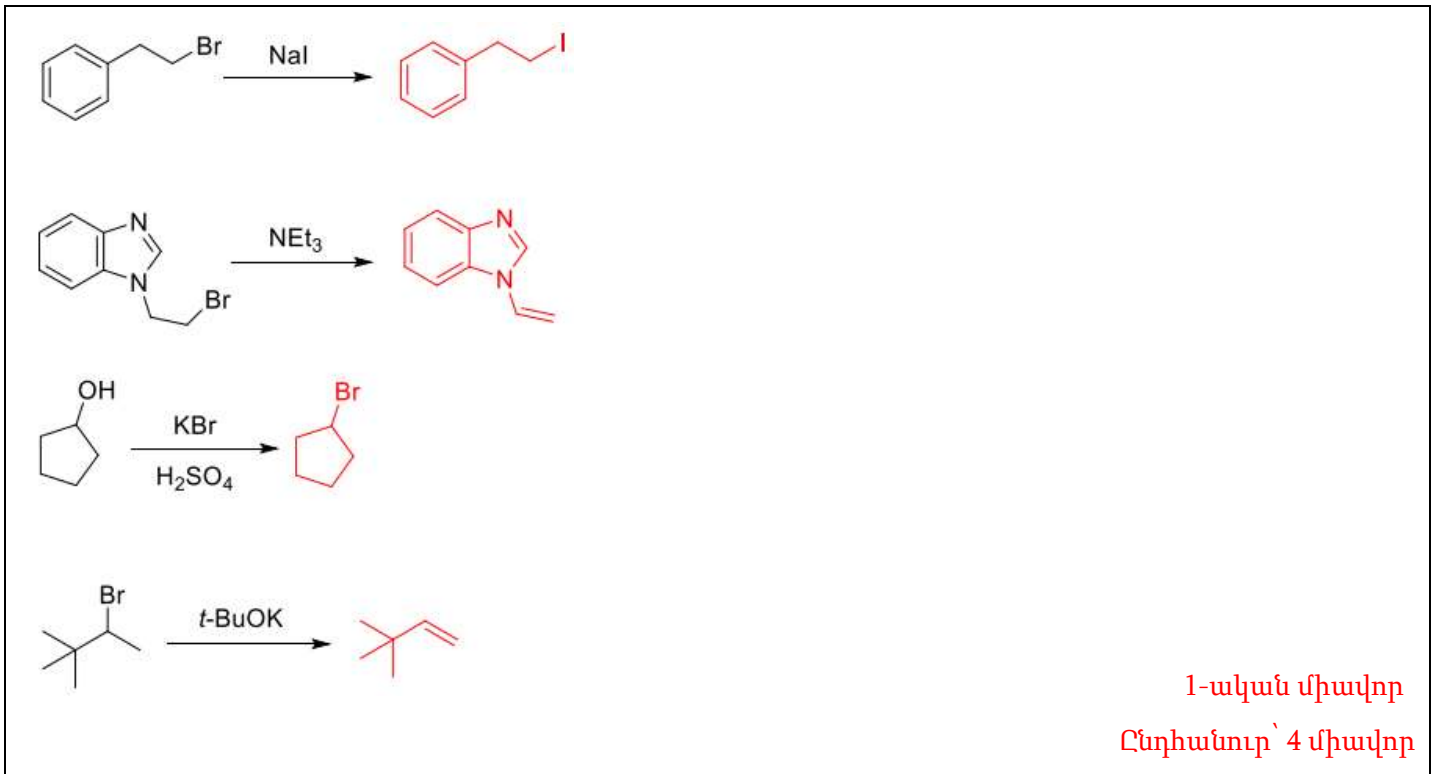
1. **Պատկերե՛ք** ստորև ներկայացված β-էլիմինացման ռեակցիաների վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:

1-ական միավոր  
Ընդհանուր՝ 4 միավոր

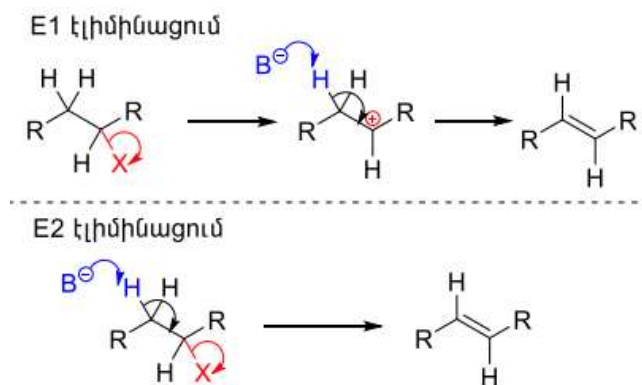
Տեղակալման ռեակցիայի դեպքում նուկլեոֆիլը փոխազդում է ածխածնի էլեկտրոֆիլ ատոմի հետ, իսկ էլիմինացման ռեակցիաների դեպքում այն հանդես է գալիս որպես հիմք՝ մոլեկուլից անջատելով ջրածնի իոն (H<sup>+</sup>): Ռեակցիայի ընթացքի վրա ազդում են մի շարք գործոններ: Եթե նուկլեոֆիլի միացումը

ածխածնին դժվարացած է տարածականորեն (ելնելով նուկլեոֆիլի տարածական էֆեկտներից), ապա ռեակցիան առավելապես ընթանում է էլիմինացման ճանապարհով:

2. **Պատկերե՛ք** ներկայացված ռեակցիաների վերջանյութերի կառուցվածքային բանաձևերը:



Ըստ ռեակցիայի արագության կարգի, գոյություն ունեն երկու տեսակի էլիմինացման մեխանիզմներ՝ E1 և E2: E1 մեխանիզմի դեպքում սկզբում անջատվում է հեռացող խումբը (X), ապա առաջացած կարբկատիոնից հիմքի ազդեցությամբ պոկվում է հարևան ածխածնին միացած ջրածինը: Այս մեխանիզմում ռեակցիայի արագությունը որոշող փուլը կարբկատիոնի առաջացումն է, ուստի ռեակցիան կախված է միայն էլանյութի կոնցենտրացիայից (առաջին կարգ): E2 միավուլ մեխանիզմի դեպքում, ջրածնի և հեռացող խմբի անջատումը տեղի է ունենում միաժամանակ, ուստի ռեակցիան կախված է ն՛ էլանյութի, ն՛ հիմքի կոնցենտրացիաներից (երկրորդ կարգ):



E1 մեխանիզմով էլիմինացումն ընթանում է այն միացությունների դեպքում, որոնցում հնարավոր առաջացող կարբկատիոնը կայուն է: Ալկիլ կատիոններում դրական լիցքը կայունանում է կատիոնային ածխածնի և հարևան կապերի միջև առաջացած զուգորդման հաշվին:

3. **Նշե՛ք** կարբկատիոնային ածխածնի հիբրիդացումը՝ E1 մեխանիզմով առաջացած ինտերմեդիատում:

$sp^3$ 
  $sp^2$  (1 միավոր)
   $sp$

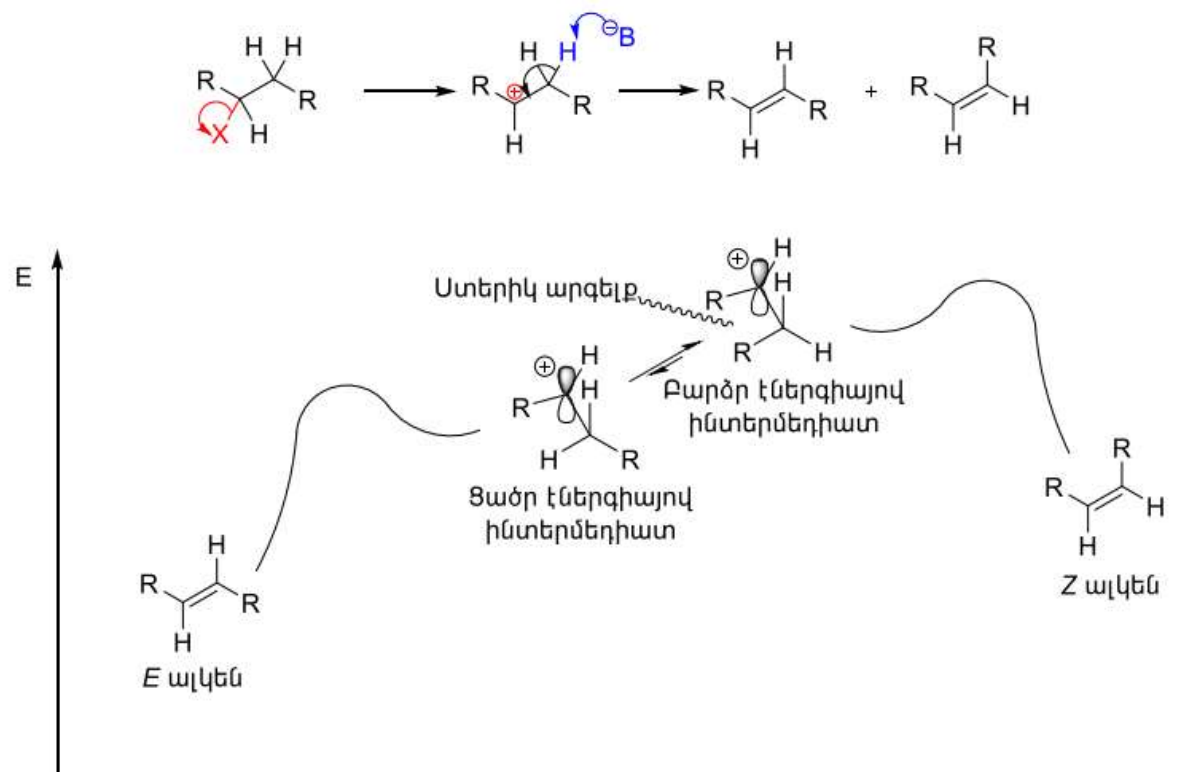
4. **Նշե՛ք** առկա զուգորդման տեսակը՝ E1 մեխանիզմով առաջացած երրորդային բուտիլ կարբկատիոնային ինտերմեդիատում:

- $\pi, \pi$ -                     
   $\pi, p$ -                     
   $\sigma, p$ - (1 միավոր)                     
   $\sigma, \pi$ -

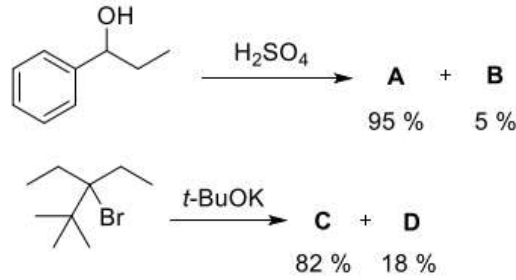
5. **Նշե՛ք**, թե հետևյալ ռեակցիաներից որոնք են ընթանում E1 մեխանիզմով:

1-ական միավոր  
 Ամեն սխալ պատասխանի դեպքում՝ -1 միավոր  
 Ընդհանուր՝ 3 միավոր

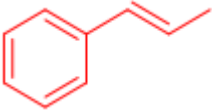
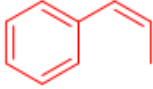
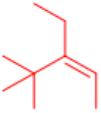
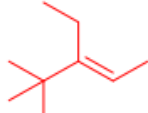
E1 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաները ստերեոսելեկտիվ են. հնարավոր երկու ստերեոիզոմերներից առավելապես առաջանում են *տրանս*-իզոմերները (*E* իզոմեր): Պատճառը կարբկատիոնային ինտերմեդիատում տարածական (ստերիկ) արգելքն է երկու տարածականորեն մեծ տեղակալիչների միջև:



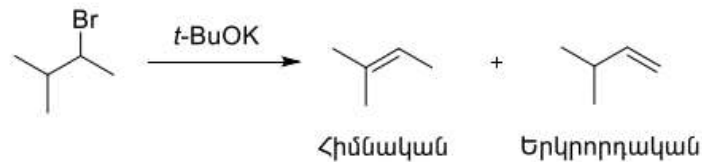
Ստորև ներկայացված է E1 էլիմինացման ռեակցիաների երկու օրինակ:



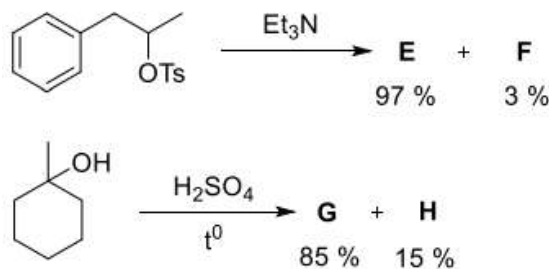
6. Պատկերե՛ք A-D միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը:

<p><b>A</b></p>  <p style="text-align: right;">1 միավոր</p>	<p><b>B</b></p>  <p style="text-align: right;">1 միավոր</p>
<p><b>C</b></p>  <p style="text-align: right;">1 միավոր</p>	<p><b>D</b></p>  <p style="text-align: right;">1 միավոր</p>

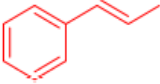
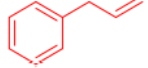
Ելնելով ռեակցիայի թերմոդինամիկական ֆակտորից՝ էլիմինացման ռեակցիաները ռեգիոսելեկտիվ են: Ջրածնի անջատումն ընթանում է առավելապես քիչ հիդրված ածխածնի ատոմներից: Նմանօրինակ ռեգիոսելեկտիվության պատճառը վերջանյութում կայունացնող գուգորդումն է, որն առաջանում է կրկնակի կապի և հարակից տեղակալիչների միջև:



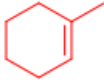
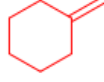
Ստորև ներկայացված է ռեգիոսելեկտիվ ռեակցիաների երկու օրինակ:



7. Պատկերե՛ք E-H միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը: Ընդունե՛ք, որ ստերեոսելեկտիվության տեսանկյունից առաջանում են միայն *տրանս*-իզոմերները:

<p><b>E</b></p>  <p style="text-align: right;">1 միավոր</p>	<p><b>F</b></p>  <p style="text-align: right;">1 միավոր</p>
--	--



<p><b>G</b></p>  <p style="text-align: right; color: red;">1 միավոր</p>	<p><b>H</b></p>  <p style="text-align: right; color: red;">1 միավոր</p>
--	--

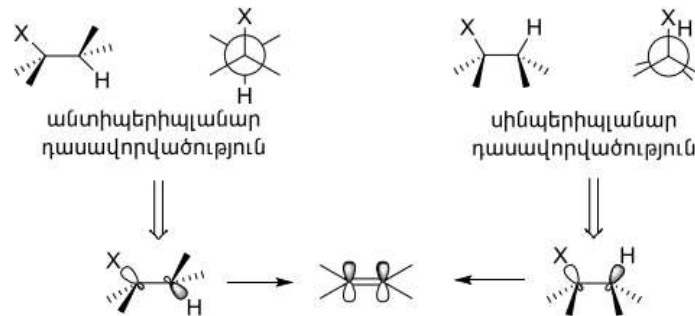
8. **Նշե՛ք**, թե ներկայացված միացություններից, որի՞ առաջացման պատճառն է առաջացած կրկնակի կապի և տեղակալիչի  $\pi, \pi$ -գուգորդումը:

<input checked="" type="checkbox"/> <b>E</b>	<input type="checkbox"/> <b>F</b>	<input type="checkbox"/> <b>G</b>	<input type="checkbox"/> <b>H</b>	1 միավոր
--	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------

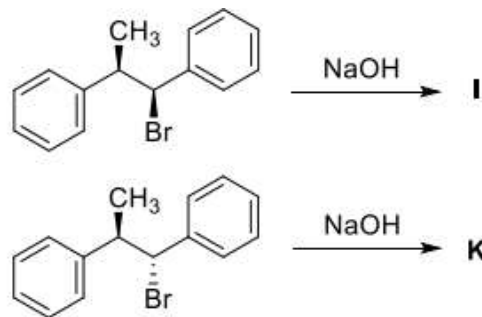
9. **Նշե՛ք**, թե ներկայացված միացություններից, որի՞ առաջացման պատճառն է առաջացած կրկնակի կապի և տեղակալիչի  $\sigma, \pi$ -գուգորդումը:

<input type="checkbox"/> <b>E</b>	<input type="checkbox"/> <b>F</b>	<input checked="" type="checkbox"/> <b>G</b>	<input type="checkbox"/> <b>H</b>	1 միավոր
-----------------------------------	-----------------------------------	--	-----------------------------------	----------

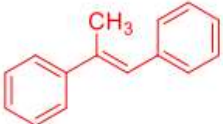
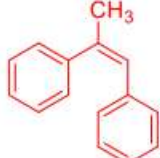
E2 մեխանիզմով ընթացող էլիմինացման ռեակցիաների անցումային վիճակներում ջրածինը և հեռացող խումբը պետք է գտնվեն միևնույն հարթությունում և պետք է ունենան անտիպերիպլանար դասավորվածություն: Ստորև ներկայացված ուրվագրում նշված է դասավորվածությունը և համապատասխան անցումային վիճակն իր օրբիտալներով:



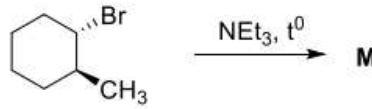
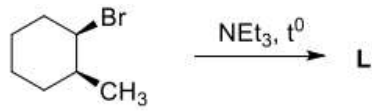
Ելնելով դրանից, քննարկենք մի շարք էլիմինացման ռեակցիաների ստերեոսպեցիֆիկությունը: Ստորև ներկայացված միևնույն միացության երկու տարբեր դիաստերեոիզոմերներ էլիմինացվում են՝ առաջացնելով երկու տարբեր երկրաչափական իզոմերներ (*E*, *Z*):



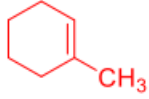
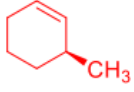
10. **Պատկերե՛ք I և K** իզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը:

<p><b>I</b></p>  <p style="text-align: right; color: red;">2 միավոր</p>	<p><b>K</b></p>  <p style="text-align: right; color: red;">2 միավոր</p>
--	--

Անտիպերիպլանար դասավորվածությունը կարող է խոչընդոտվել ցիկլի միացություններում՝ ցիկլային լարվածության պատճառով: Այդ իսկ պատճառով ստորև ներկայացված երկու տարբեր ստերեոիզոմերներ էլիմինացվելիս առաջացնում են սկզբունքորեն երկու տարբեր դիրքային իզոմերներ:

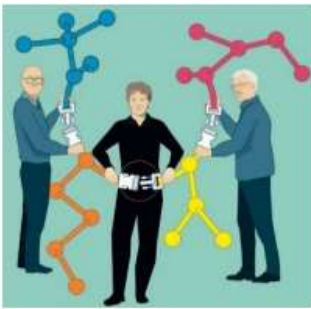


11. Պատկերե՛ք **L** և **M** միացությունների կառուցվածքային բանաձևերը՝ հաշվի առնելով ստերեոքիմիան:

<p><b>L</b></p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: right; color: red;">2 միավոր</p>	<p><b>M</b></p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: right; color: red;">2 միավոր</p>
---	---

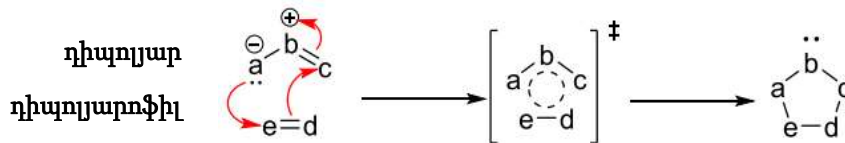
**Խնդիր 11-12-7: «Ամեն ինչ պարզ է»:**

Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ընդհանուր	%
միավոր	2	2	2	2	1	2	2	5	2	3	23	8
գնահատական												



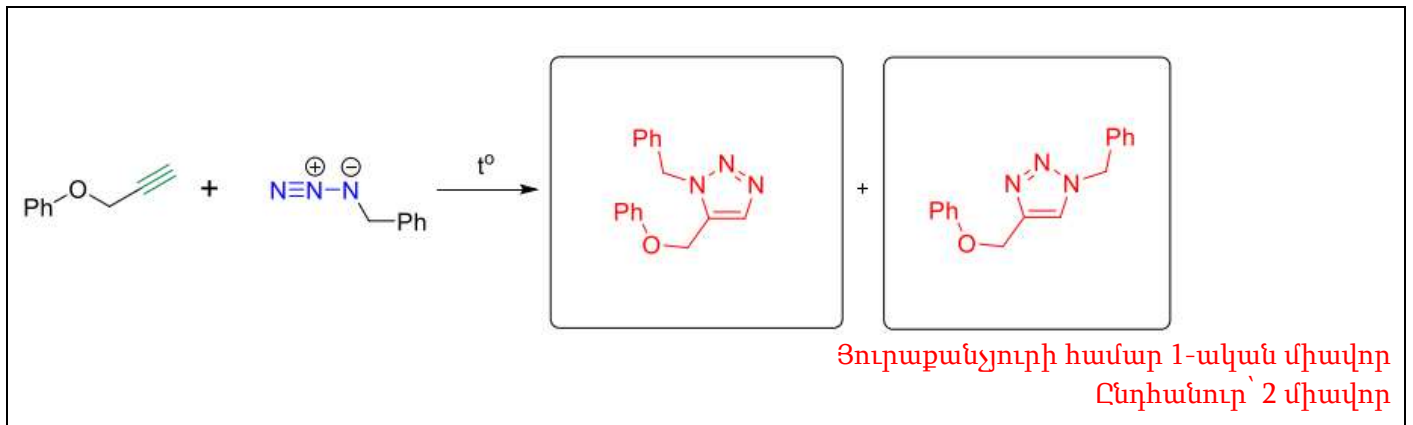
2022թ.-ին «Քլիք քիմիայի և Բիոօրթոգոնալ քիմիայի զարգացման համար» Կ. Բերտոզին, Մ. Մելդալը և Բ. Շարփլեսը արժանացան Նոբելյան մրցանակի:

Քլիք քիմիայի ամենատարածված ռեակցիայի տեսակն է ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացումը: Դեռևս 1963 թվականին ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացումը իր աշխատությունում նկարագրել է Մյունխենի համալսարանի պրոֆեսոր Ռ. Հուխագենը: Ստորև բերված է 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի գծապատկերը:

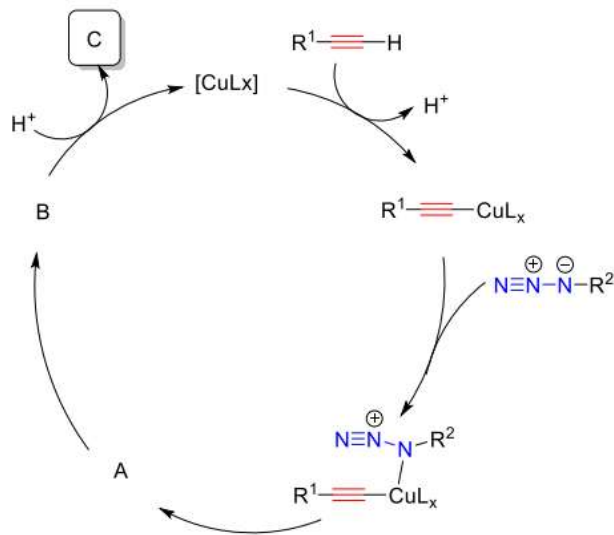


Հուխագենը ռեակցիան իրականացնում էր 100°C ջերմաստիճանում մոտ 18 ժամ, որի արդյունքում ստացվում էր երկու ռեգիոիզոմերների (տեղակալիչի դիրքի փոփոխությամբ պայմանավորված իզոմերիա, օրինակ, 1,2-դիմեթիլբենզոլը և 1,3-դիմեթիլբենզոլը) խառնուրդ:

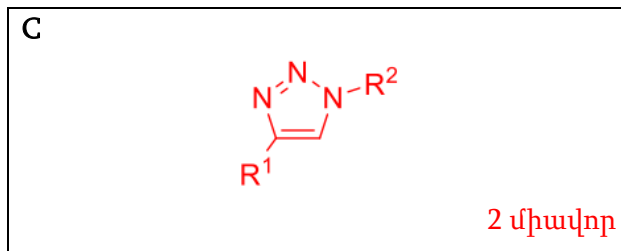
1. **Պատկերե՛ք** ստորև ներկայացված ռեակցիայի արդյունքում առաջացող երկու ռեգիոիզոմերների կառուցվածքային բանաձևերը:



2002թ.-ին Մելդալի և աշխատակիցների կողմից հրապարակված աշխատությունում ցույց էր տրվել, որ օրգանական ազիդին հավասարամուլային քանակով պղնձի (I) յոդիդի ներկայությամբ ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ենթարկելու արդյունքում ստացվում է մեկ ռեգիոիզոմեր: Նույն թվականին Բ. Շարփլեսի և գործընկերների կողմից հրապարակված աշխատությունում ցույց էր տրվել, որ Cu<sup>(I)</sup> անհրաժեշտ է կատալիտիկ քանակությամբ: Ստորև բերված է Cu<sup>(I)</sup>-ով ընթացող ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի (CuAAC) մեխանիզմը (L - լիգանդ):



2. Պատկերե՛ք C արգասիքի կառուցվածքային բանաձևը



Շատ հաճախ որպես  $\text{Cu}^{(0)}$ -ի աղբյուր օգտագործում են պղնձի (II) սուլֆատը և վերականգնիչ, օրինակ, նատրիումի ասկորբատը՝  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ :

3. Գրե՛ք ջրային միջավայրում պղնձի (II) սուլֆատի և նատրիումի ասկորբատի միջև ընթացող ռեակցիայի կրճատ իոնական հավասարումը



4. Ելնելով ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիայի մեխանիզմից, նշե՛ք տրված միացություններից որը/որոնք կարող են նպաստել այս ռեակցիայի ընթացքին, եթե որպես կատալիզատոր օգտագործվում է պղնձի (I) յոդիդը.

<input checked="" type="checkbox"/> $\text{Et}_3\text{N}$	<input type="checkbox"/> $\text{Et}_2\text{O}$
<input type="checkbox"/> $\text{Ph}_3\text{N}$	<input type="checkbox"/> $\text{NaCl}$
<input checked="" type="checkbox"/> $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$	<input type="checkbox"/> $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Յուրաքանչյուր ճիշտ պատասխանի դեպքում՝ 1 միավոր,  
Յուրաքանչյուր սխալ պատասխանի դեպքում՝ -1 միավոր  
Հարցը չի կարող գնահատվել բացասական միավորով  
Ընդհանուր՝ 2 միավոր

Թթվածինը խոչընդոտում է այս ռեակցիայի ընթացքին:

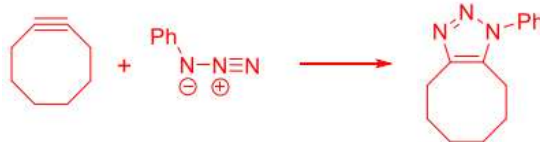
5. **Լջե՛ք**, թե տրվածներից որն է այդ խոչընդոտի պատճառը.

- Ալկինի օքսիդացումը մինչև կետոն
- Ազիդի օքսիդացումը
- Cu<sup>0</sup>-ի օքսիդացումը**
- H<sup>+</sup>-իոնի կոնցենտրացիայի նվազումը

1 միավոր

Ի տարբերություն CuAAC-ի, լարվածությամբ հարուցվող ազիդ-ալկինային 1,3-դիպոլյար ցիկլոմիացման ռեակցիան (SPAAC) ընթանում է առանց կատալիզատորի՝ սենյակային ջերմաստիճանում, և չի ցուցաբերում ռեգիոսելեկտիվություն:

6. **Գրե՛ք** ֆենիլազիդի և ցիկլոկտինի միջև ընթացող ռեակցիայի սխեման՝ միացությունների կառուցվածքային բանաձևերով:



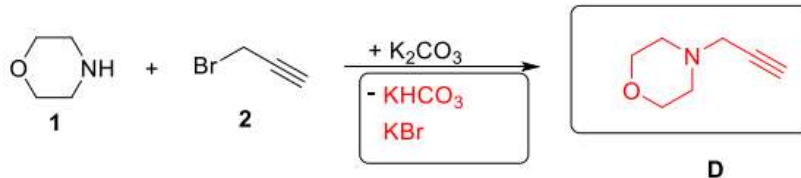
2 միավոր

1 միավոր, եթե պատկերված է միայն արգասիքը

ԵՊՀ-ի գիտնականները CuAAC ռեակցիան օգտագործել են մի շարք հետաքրքիր կառուցվածքով միացություններ ստանալու համար:

Այդ նպատակով նրանք սինթեզել են մի շարք N-պրոպարգիլ ամիններ:

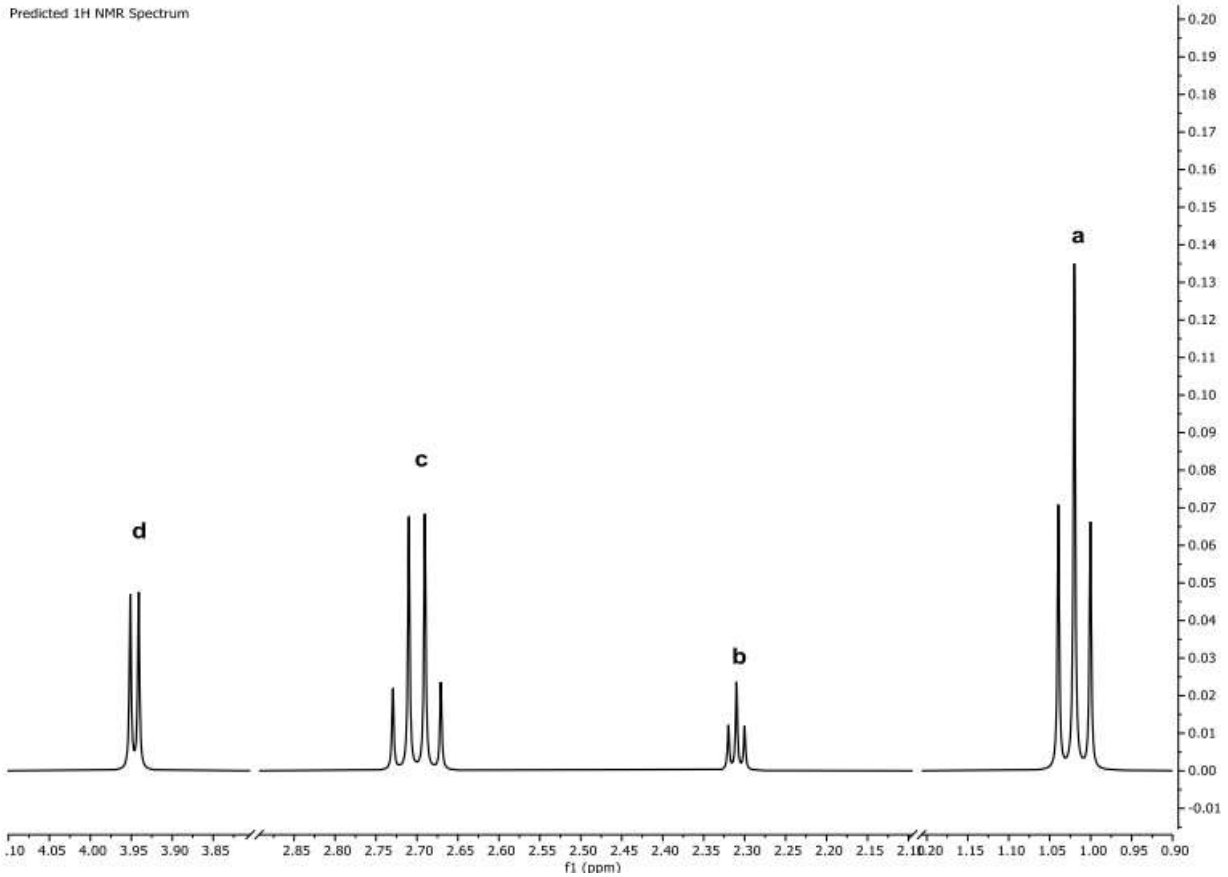
7. **Ավարտե՛ք** մորֆոլինի (1) և պրոպարգիլ բրոմիդի (2) միջև ընթացող և N-պրոպարգիլ ամինային միացության (D) առաջացմամբ ռեակցիայի հավասարումը:



1 միավոր օրգանական արգասիքի համար

1 միավոր անօրգանական արգասիքների համար

Ստորև բերված է սինթեզված մեկ այլ պրոպարգիլ ամինի՝ E-ի ՄՄՌ <sup>1</sup>H սպեկտրը.



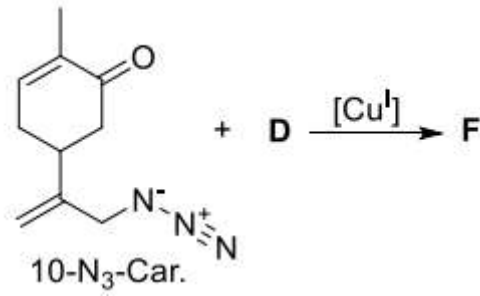
**a, b, c** և **d** ազդանշանների ինտեգրալ մակերեսները իրար հարաբերում են ինչպես 6 : 1 : 4 : 2:

8. ՄՄՌ <sup>1</sup>H սպեկտրից ելնելով՝ **գծե՛ք E** պրոպարգիլ ամինի կառուցվածքային բանաձևը և այդ բանաձևի վրա **վերագրե՛ք a**-ով, **b**-ով, **c**-ով և **d**-ով նշված համապատասխան ազդանշանները.

**E**

2 միավոր բանաձևի համար  
 3 միավոր 4 ձիշտ վերագրման համար  
 2 միավոր 2 ձիշտ վերագրման համար  
 1 միավոր 1 ձիշտ վերագրման համար  
 Ընդհանուր՝ 5 միավոր

Նրանք փոխազդեցության մեջ են դրել (*R*)-10-ազիդո-կարվոնը (10-N<sub>3</sub>-Car.) և **D** միացությունը՝ Cu<sup>(I)</sup> կատալիզատորի ներկայությամբ և ստացել են **F** միացությունը.



9. **Պատկերե՛ք** 10-N<sub>3</sub>-Car.-ի (*R*)- իզոմերի կառուցվածքային բանաձևը՝ նշելով ստերեոքիմիան :



10. **Պատկերե՛ք** F միացության կառուցվածքային բանաձևը՝ անտեսելով ստերեոքիմիան:

