

Քիմիայի Համաշխարհային  
40-րդ Օլիմպիադա

# ՏԵՍԱԿԱՆ ՓՈԻԼ

17 հուլիսի 2008 թ.  
Բուդապեշտ, Հունգարիա

# Инструкция

- В верхней части каждого листа заданий впишите латинскими буквами свою фамилию и к коду страны добавьте свой номер, обозначенный на вашем рабочем месте.
- На выполнение работы вам дается 5 часов. Начинайте работать только по команде СТАРТ.
- Разрешается пользоваться только выданными вам ручкой и калькулятором.
- Все результаты должны быть вписаны в специально отведенные места листов заданий. Написанное вне указанных мест оцениваться не будет. Для черновика используйте оборотные стороны листов.
- Там, где указано, вы должны привести необходимые расчеты. Если вы укажете только конечный результат решения сложного задания, даже правильный, все равно за это задание вы получите ноль баллов.
- По окончании работы вы должны вложить все листы в выданный вам конверт. Не заклеивайте конверт.
- Вы должны немедленно остановить работу по команде СТОП. При задержке в 3 минуты за всю вашу работу вам могут поставить 0 баллов.
- Не покидайте своего места, пока не получите разрешения от организаторов.
- Комплект для теоретического тура состоит из 29 листов.
- Вы можете попросить у организаторов официальную английскую версию, но только в целях уточнения неясных мест в русском тексте.

# Константы и формулы

|   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Постоянная<br>Авогадро:                   | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$   | Уравнение<br>идеального газа:   | $pV = nRT$   |
| Универсальная<br>газовая посто-<br>янная: | $R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ | Энергия Гиббса:   | $G = H - TS$   |
| Число Фарадея:                            | $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$   | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nF \Delta E^\circ_{\text{ячейки}}$ ,<br>где $\Delta E^\circ_{\text{ячейки}}$ — э.д.с. элемента |  |
| Постоянная<br>Планка:                     | $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$         | Уравнение<br>Нернста:   | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{ред}}}$ |
| Скорость света:                           | $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$         | Энергия фотона:   | $E = \frac{hc}{\lambda}$   |
| Нулевая точка<br>на шкале Цель-<br>сия:   | 273.15 К  | Закон Бугера-<br>Ламберта-Бэра:   | $A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$                             |

**В расчетах, связанных с константами равновесия, в качестве стандартной концентрации принимайте 1 моль/л. Считайте газы идеальными во всех заданиях.**

**Периодическая таблица и относительные атомные массы элементов**

|                    |                    |                   |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |
|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1<br>H<br>1.008    |                    |                   |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                   | 18<br>He<br>4.003  |
| 3<br>Li<br>6.94    | 4<br>Be<br>9.01    |                   |                    |                    |                   |                    |                    |                    |                    |                    |                    | 5<br>B<br>10.81    | 6<br>C<br>12.01    | 7<br>N<br>14.01    | 8<br>O<br>16.00    | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18  |
| 11<br>Na<br>22.99  | 12<br>Mg<br>24.30  | 3                 | 4                  | 5                  | 6                 | 7                  | 8                  | 9                  | 10                 | 11                 | 12                 | 13<br>Al<br>26.98  | 14<br>Si<br>28.09  | 15<br>P<br>30.97   | 16<br>S<br>32.06   | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95  |
| 19<br>K<br>39.10   | 20<br>Ca<br>40.08  | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87  | 23<br>V<br>50.94   | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94  | 26<br>Fe<br>55.85  | 27<br>Co<br>58.93  | 28<br>Ni<br>58.69  | 29<br>Cu<br>63.55  | 30<br>Zn<br>65.38  | 31<br>Ga<br>69.72  | 32<br>Ge<br>72.64  | 33<br>As<br>74.92  | 34<br>Se<br>78.96  | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80  |
| 37<br>Rb<br>85.47  | 38<br>Sr<br>87.62  | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22  | 41<br>Nb<br>92.91  | 42<br>Mo<br>95.96 | 43<br>Tc<br>-      | 44<br>Ru<br>101.07 | 45<br>Rh<br>102.91 | 46<br>Pd<br>106.42 | 47<br>Ag<br>107.87 | 48<br>Cd<br>112.41 | 49<br>In<br>114.82 | 50<br>Sn<br>118.71 | 51<br>Sb<br>121.76 | 52<br>Te<br>127.60 | 53<br>I<br>126.90 | 54<br>Xe<br>131.29 |
| 55<br>Cs<br>132.91 | 56<br>Ba<br>137.33 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.95 | 74<br>W<br>183.84 | 75<br>Re<br>186.21 | 76<br>Os<br>190.23 | 77<br>Ir<br>192.22 | 78<br>Pt<br>195.08 | 79<br>Au<br>196.97 | 80<br>Hg<br>200.59 | 81<br>Tl<br>204.38 | 82<br>Pb<br>207.2  | 83<br>Bi<br>208.98 | 84<br>Po<br>-      | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-      |
| 87<br>Fr<br>-      | 88<br>Ra<br>-      | 89-103            | 104<br>Rf<br>-     | 105<br>Db<br>-     | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-     | 108<br>Hs<br>-     | 109<br>Mt<br>-     | 110<br>Ds<br>-     | 111<br>Rg<br>-     |                    |                    |                    |                    |                    |                   |                    |

|                    |                    |                    |                    |               |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 57<br>La<br>138.91 | 58<br>Ce<br>140.12 | 59<br>Pr<br>140.91 | 60<br>Nd<br>144.24 | 61<br>Pm<br>- | 62<br>Sm<br>150.36 | 63<br>Eu<br>151.96 | 64<br>Gd<br>157.25 | 65<br>Tb<br>158.93 | 66<br>Dy<br>162.50 | 67<br>Ho<br>164.93 | 68<br>Er<br>167.26 | 69<br>Tm<br>168.93 | 70<br>Yb<br>173.05 | 71<br>Lu<br>174.97 |
| 89<br>Ac<br>-      | 90<br>Th<br>232.04 | 91<br>Pa<br>231.04 | 92<br>U<br>238.03  | 93<br>Np<br>- | 94<br>Pu<br>-      | 95<br>Am<br>-      | 96<br>Cm<br>-      | 97<br>Bk<br>-      | 98<br>Cf<br>-      | 99<br>Es<br>-      | 100<br>Fm<br>-     | 101<br>Md<br>-     | 102<br>No<br>-     | 103<br>Lr<br>-     |

# ԽՆԴԻՐ 1

# 6 ԲԱԼ

|    |    |    |    |        |
|----|----|----|----|--------|
| 1a | 1b | 1c | 1d | Task 1 |
| 4  | 2  | 8  | 8  | 22     |
|    |    |    |    |        |

Թթվի նոսր ջրային լուծույթ պարունակող շշի պիտակը վնասվել է: Միայն կարդացվում է թթվի մոլային կոնցենտրացիայի արժեքը: pH-մետրով (2-12 միջակայքով) ջրածին իոնների կոնցենտրացիայի չափումը ցույց է տալիս, որ ջրածին իոնների կոնցենտրացիան հավասար է պիտակի վրա գրված արժեքին:

- a) Վանդակներում տվե՛ք չորս հավանական թթուների բանաձևեր, որոնք կարող են գտնվել լուծույթում, եթե հայտնի է, որ թթվի լուծույթը 10 անգամ նոսրացնելիս pH-ը փոխվում է մեկ միավորով:

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
|  |  |  |  |
|--|--|--|--|

- b) Հնարավոր է արդյոք, որ անոթը պարունակի ծծմբական թթվի նոսր լուծույթ? Ծծմբական թթու.  $pK_{a2} = 1.99$

այո  ոչ

Եթե այո, ապա հաշվե՛ք pH-ը և ցույց տվե՛ք ձեր աշխատանքում:

pH:

c) Հնարավոր է, որ լուծույթը պարունակի քաղցախաթթու:

Քաղցախաթթու:  $pK_a = 4.76$

այո  ոչ

Եթե այո, ապա հաշվե՛ք pH-ը (կամ ծայրահեղ դեպքում փորձե՛ք գնահատել այն) և  
ցույց տվեք ձեր աշխատանքում:

Հաշվարկ.

pH:

d) Հնարավոր է, որ լուծույթը պարունակի EDTA  
(էթիլենդիամինատետրաքացախաթթու): Դուք կարող եք Ձեզ թույլ տալ անելու  
խելամիտ մոտավորություն:

EDTA:  $pK_{a1} = 1.70$ ,  $pK_{a2} = 2.60$ ,  $pK_{a3} = 6.30$ ,  $pK_{a4} = 10.60$

այո  ոչ

Եթե այո, հաշվե՞ք կոնցենտրացիան.

Հաշվարկ.

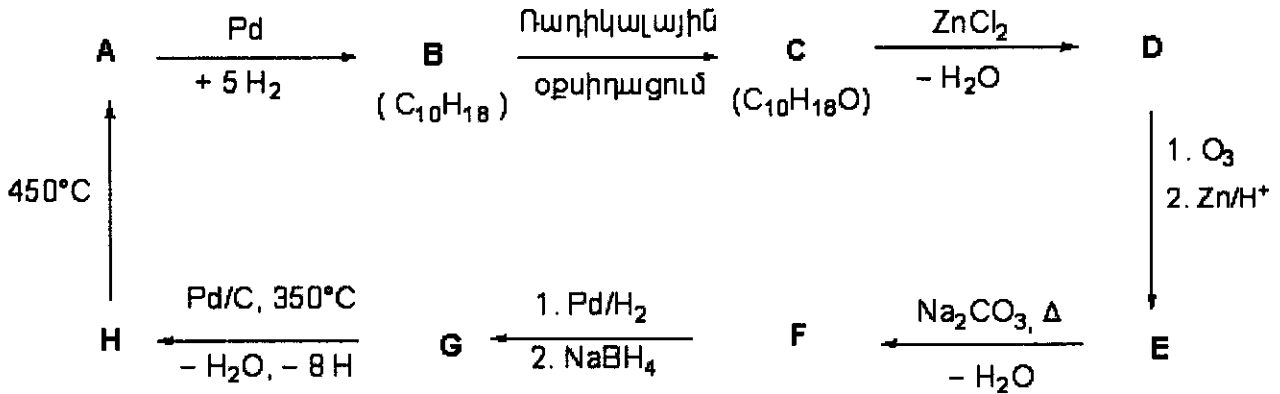
©EDTA.

ԽՆԴԻՐ 2

7 ԲԱԼ

|        |
|--------|
| Task 2 |
| 18     |
|        |

Որոշեք A-H նյութերի կառուցվածքները (ստերեոքիմիան չի պահանջվում)՝ հիմնվելով ստորև ներկայացված ռեակցիայի սխեմայի վրա:



Հուշումներ:

- A նյութը հայտնի արոմատիկ ածխաջրածին է:
- C նյութի հեքսանային լուծույթը փոխազդում է նատրիումի հետ՝ անջատելով գազ, բայց C նյութը չի փոխազդում քրոմական թթվի հետ:
- <sup>13</sup>C ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիայի արդյունքում պարզվել է, որ D և E նյութերը պարունակում են միայն երկու տեսակի CH<sub>2</sub> խմբեր:
- E նյութի լուծույթը նատրիումի կարբոնատի հետ տաքացնելիս սկզբում առաջանում է անկայուն միջանկյալ նյութ, որը այնուհետև դեհիդրատացվելով փոխարկվում է F նյութի.

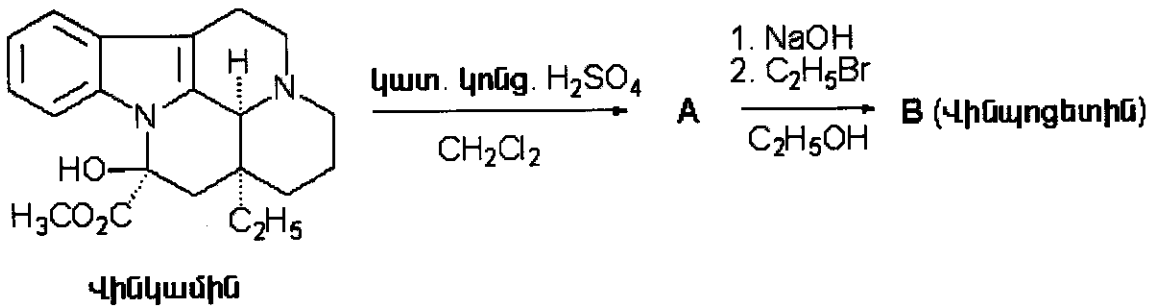
|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| A | B | C | D |
| H | G | F | E |

**ԽՆԴԻՐ 3**

**6 ԲԱԼ**

|    |    |    |        |
|----|----|----|--------|
| 3a | 3b | 3c | Task 3 |
| 4  | 8  | 2  | 14     |
|    |    |    |        |

Վինպոցետինը (Cavinton®, Calan®) համարվում է Հունգարիայում երբևէ պատրաստված և ամենամեծ քանակով վաճառված պրեպարատներից մեկը: Նրա ստացումը հիմնված է բնական նախանյութ (+)-վինկամինի (C<sub>21</sub>H<sub>26</sub> N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) վրա, որը անջատում են խաղողի թփից (*vinca minor*): (+)-Վինկամինի փոխարկումը վինպոցետինի իրականացվում է ստորև ներկայացված 2 փուլով.



Բոլոր միացությունները (A - F) էմանտիոմերների տեսանկյունից մաքուր նյութեր են.

- A նյութի էլեմենտար բաղադրությունը. C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B միացությունն ունի 3 տարբեր ստերեոիզոմերներ.

a) Առաջարկեք A միջանկյալ միացության և վինպոցետինի (B) կառուցվածքները.

|   |   |
|---|---|
| A | B |
|---|---|

Օրգանիզմում դեղի մետաբոլիզմի ուսումնասիրումը հանդիսանում է ցանկացած դեղի նկարագրության կարևորագույն մաս: Այսպես, օրգանիզմում Վինպոցետինից (B) առաջանում են 4 հիմնական արգասիքներ. C և D, որոնք առաջանում են Վինպոցետինի (B) հիդրոլիզի և հիդրատացման ռեակցիաների արդյունքում, ինչպես նաև՝ E և F, որոնք առաջանում են Վինպոցետինի (B) օքսիդացման արդյունքում:



**Հուշումներ:**

- Վինպոցետինից (B) առաջացած արգասիքների թթվայնությունը նվազում է հետևյալ շարքում. C >> E >> D: F միացությունը չի պարունակում է թթվային (շարժուն) ջրածնի ատոմ:
- C և E նյութերից յուրաքանչյուրն ունի 3 տարբեր ստերեոիզոմերներ, մինչդեռ D և F նյութերից յուրաքանչյուրն ունի 7 ստերեոիզոմերներ:
- F նյութը պենտացիկլիկ ցվիտերիոն է (երկբևեռ) և ունի նույն էլեմենտար բաղադրությունը, ինչ E միացությունը. C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%:
- B նյութից E նյութի առաջացումն ընթանում է էլեկտրոֆիլ մեխանիզմով:
- B նյութից D նյութի առաջացումը ռեգիո և ստերեոսելեկտիվ է:

b) Առաջարկեք C, D, E և F միացություններից յուրաքանչյուրի համար մեկ հնարավոր կառուցվածք:

|   |   |
|---|---|
| C | D |
| E | F |

c) Պատկերեք B միացության ռեգնանսային կառուցվածքը, որը բացատրում է D միացության ռեգիոսելեկտիվ առաջացումը և բացատրում է այլ ռեգիոիզոմերների առաջացումը:

**ԽՆԴԻՐ 4**

**6 ԲԱԼ**

|    |    |    |    |    |        |
|----|----|----|----|----|--------|
| 4a | 4b | 4c | 4d | 4e | Task 4 |
| 6  | 2  | 6  | 8  | 6  | 28     |
|    |    |    |    |    |        |

Օքսիրանների (էպօքսիդների) համար գլխավոր փոխարկման ուղին համարվում է ցիկլի բացումը: Դրան կարելի է հասնել տարբեր ճանապարհներով:

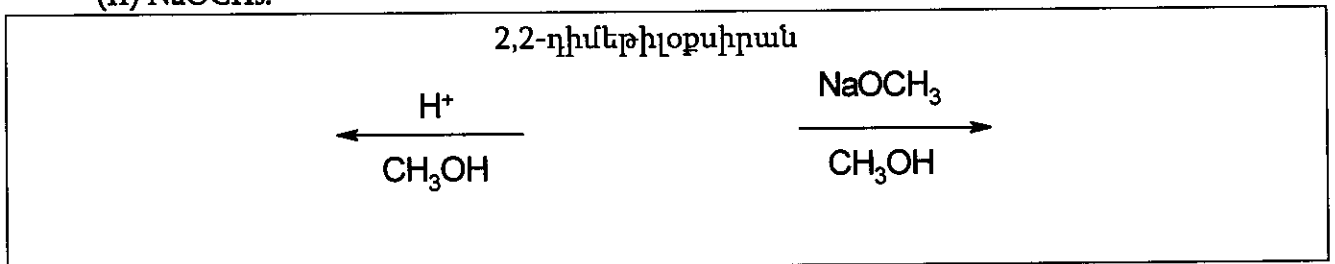
Թթվային կատալիզի պայմաններում ռեակցիաներն ընթանում են տարբեր տեսակի կատիոնային ինտերմեդիատների (կարբենիում իոնների) առաջացման վրայով: Տեղակալված օքսիրաններում ցիկլի բացումը (թե որ C-O կապն է խզվում) գլխավորապես որոշվում է առաջացած միջանկյալ կարբենիում իոնի կայունությամբ: Որքան կայուն է կարբենիում իոնը, այնքան ավելի հավանական է նրա առաջացումը: Սակայն, բաց կարբենիում իոն (հարթ կառուցվածքով) առաջանում է միայն այն դեպքում, երբ այն երրորդային է, բենզիլ կամ ալիլ:

Հիմնային կատալիզի պայմաններում առավելապես ճեղքվում է տարածականորեն ավելի քիչ խոչնդոտված C-O կապը:

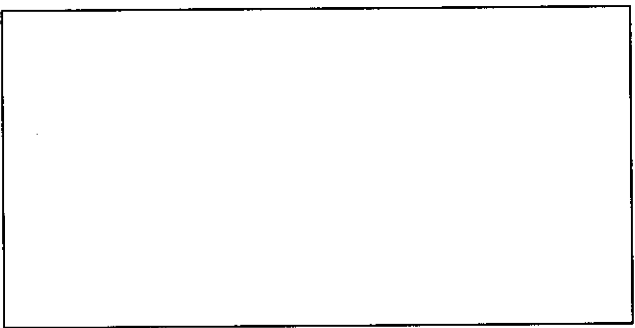
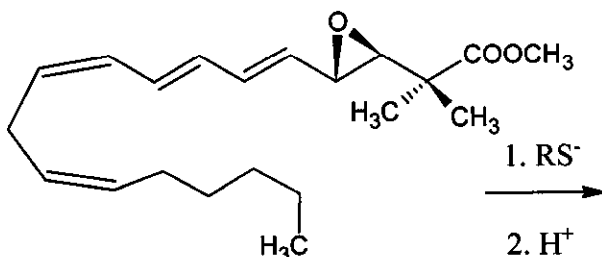
**Հիշե՛ք.** Առաջադրանքը կատարելիս, որպեսզի պատկերեք տարածական (ստերեոքիմիական) կառուցվածքները, որտեղ պահանջվում է օգտագործեք միայն  $\text{---}$   $\text{.....}$   $\text{---}$  կապի նշանները:

- a) Պատկերեք 2,2-դիմեթիլօքսիրանի (1,2-էպօքսի-2-մեթիլպրոպան), ինչպես նաև մեթանոլի հետ ցածր ջերմաստիճաններում դրա փոխազդեցության արգասիքների կառուցվածքները, երբ ռեակցիան կատալիզվում է.

- (I) Ծծմբական թթվով  
(II)  $\text{NaOCH}_3$ .



- b) Պատկերե՛ք հիմնական պրոդուկտի կառուցվածքը, որն առաջանում է ստորև բերված միացության էպօքսիդային օղակի բացման արդյունքում, երբ այն փոխազդում է թիոլատ անիոնի հետ ( $\text{RS}^-$ ).



Թթվային բնույթի տարբեր ծակոտկեն այլումոսիլիկատներ, նույնպես կարող են հանդես գալ որպես ալկիլօքսիդանների փոխարկման կատալիզատորներ: Այս դեպքում, բացի ցիկլի բացումը տեղի է ունենում նաև ցիկլիկ դիմերացման ռեակցիա, ինչը հանգեցնում է 1,4-դիօքսանների առաջացմանը՝ որպես ռեակցիայի հիմնական պրոդուկտ (դիօքսանը իրենից ներկայացնում է 1,4-դիբրբերում թթվածնի ատոմներ պարունակող վեցանդամանի հազեցած հետերոցիկլ):

c) Պատկերե՛ք (S)-2-մեթիլօքսիդանի ((S)-1,2-էպօքսիպրոպան) կառուցվածքը և տեղակալված 1,4-դիօքսանների ամենահավանական կառուցվածքը (նաև ստերեոքիմիականը), որն առաջանում է այլումոսիլիկատներով կատալիզելիս, եթե էլանյութ էպօքսիդն է՝ (S)-2-մեթիլօքսիդանը.

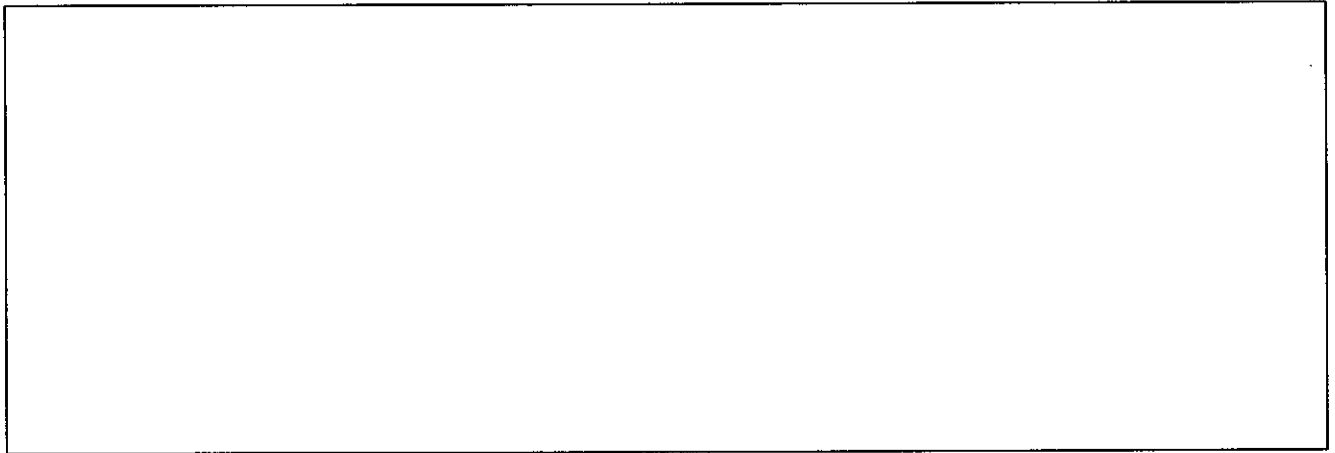
|                    |          |
|--------------------|----------|
| (S)-2-մեթիլօքսիդան | պրոդուկտ |
|--------------------|----------|

d) Պատկերե՛ք (R)-1,2-էպօքսի-2-մեթիլբութանի ((R)-2-էթիլ-2-մեթիլօքսիդան) կառուցվածքը և տեղակալված 1,4-դիօքսանների կառուցվածքը (նաև ստերեոքիմիականը), որն առաջանում է այլումոսիլիկատներով կատալիզվող ռեակցիայի ընթացքում, եթե էլանյութ էպօքսիդն է՝ (R)-1,2-էպօքսի-2-մեթիլբութան:

|                               |
|-------------------------------|
| (R)-1,2-էպօքսի-2-մեթիլբութան: |
|-------------------------------|

|  |
|--|
|  |
|--|

- e) Պատկերե՛ք տեղակալված 1,4-դիօքսանների կառուցվածքը (ները), որոնք առաջանում են այլումոսիլիկատներով կատալիզվող ռեակցիայի ընթացքում, եթե էլանյութ էպօքսիդն է՝ ռացեմիկ 1,2-էպօքսի-2-մեթիլբութանը (2-էթիլ-2-մեթիլօքսիդան)։



**ԽՆԴԻՐ 5**

**7 ԲԱԼ**

|    |    |        |
|----|----|--------|
| 5a | 5b | Task 5 |
| 67 | 33 | 100    |
|    |    |        |

A և B նյութերը սպիտակ բյուրեղային միացություններ են: Երկուսն էլ շատ լավ լուծվում են ջրում և չեն փոխում իրենց բաղադրությունը մինչև 200°C մեղմ տաքացման պայմաններում, բայց երկուսն էլ քայքայվում են ավելի բարձր ջերմաստիճաններում: 20,00 գ A նյութ պարունակող ջրային լուծույթը (որը թույլ հիմնային բնույթ ունի՝ pH ≈ 8,5-9) 11,52 գ B նյութ պարունակող ջրային լուծույթի վրա ավելացնելիս (որը թույլ թթվային բնույթ ունի՝ pH ≈ 4,5-5) առաջանում է C սպիտակ նստվածք, որը ֆիլտրելուց, լվալուց և չորացնելուց հետո կշռում է 20,35 գ: Ֆիլտրատը՝ հեղուկը, բնույթով չեզոք ռեակցիա ունի և փոխազդում է KI-ի թթվեցրած լուծույթի հետ՝ առաջացնելով շագանակագույն գունավորմամբ լուծույթ: Ֆիլտրատը եռացնելիս այն ամբողջությամբ գոլորշիանում է՝ առանց մնացորդի:

Սպիտակ D պինդ միացությունը կարելի ստանալ A նյութի անօդ պայմաններում շիկացման ժամանակ: D միացության էկզոթերմիկ ռեակցիան ջրի հետ տալիս է անգույն լուծույթ: Այս լուծույթը, երբ որ պահվում է բաց տարրայում օդում, այնտեղ դանդաղորեն սկսում է սպիտակ E նստվածք գոյանալ և վերջի վերջո նստվածքի վրա մնում է մաքուր ջուր: Օդի երկարատև ազդեցությանը ենթարկման պայմաններում պինդ վիճակում D նյութը նույնպես վերածվում է E նյութի սենյակային ջերմաստիճանում: Սակայն, երբ D նյութը օդում տաքացվում է 500 °C պայմաններում առաջանում է մեկ այլ F սպիտակ միացություն, որը դժվարությամբ է լուծվում ջրում և կազմում է E միացության 85,8%-ը ըստ զանգվածի (ընդունել, որ ինչպես F, այնպես E նյութերը ստացվել են D նյութի միևնույն կշռանքից): F նյութը նույնպես փոխազդում է KI-ի թթվեցրած լուծույթի հետ՝ առաջացնելով շագանակագույն գունավորմամբ լուծույթ:

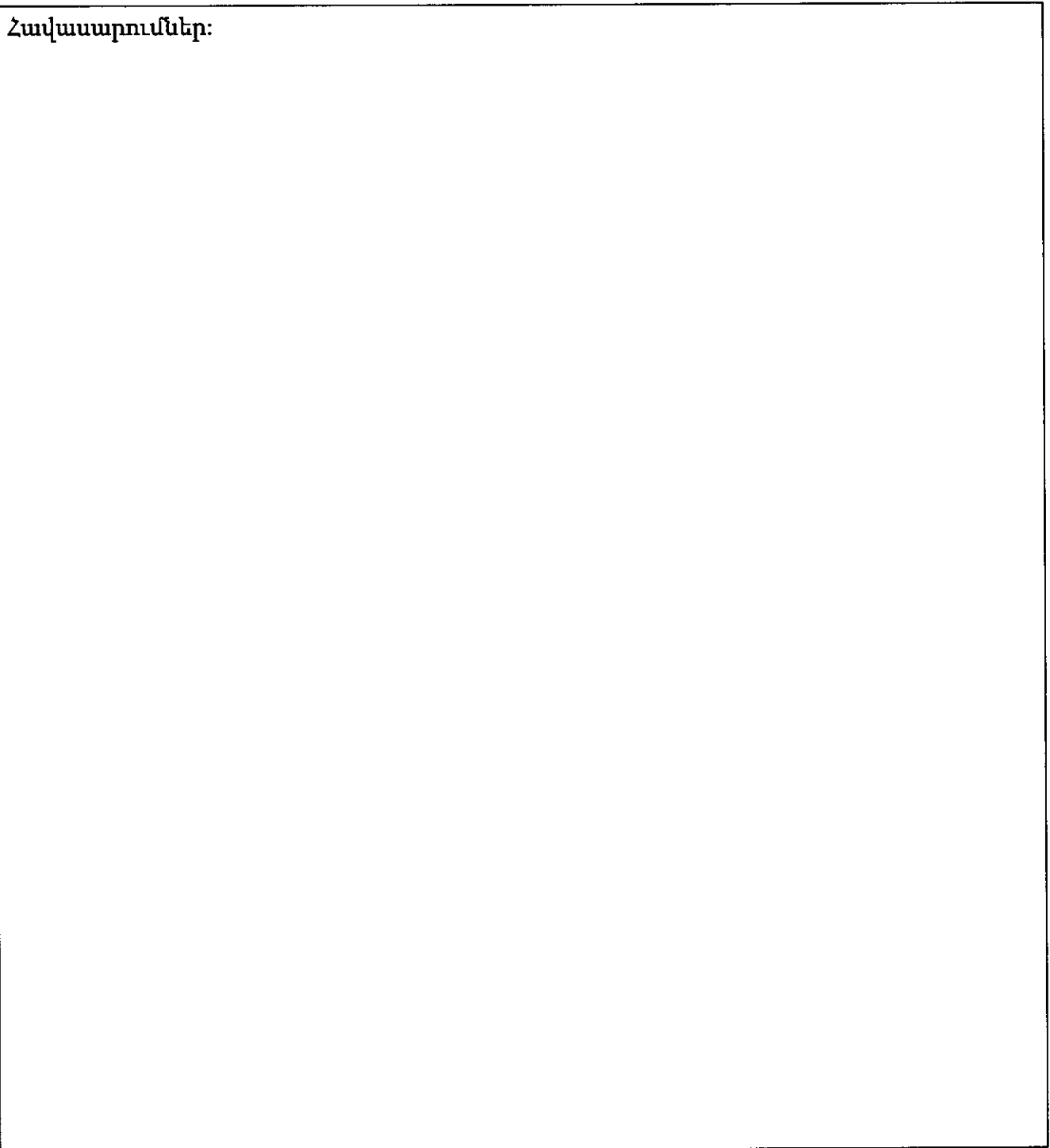
E նյութը 1400 °C –ից բարձր ջերմաստիճաններում շիկացման պայմաններում կարելի է հետ փոխարկել D նյութի: Ջրում B և D նյութերի փոխազդեցության արդյունքում առաջանում է C նստվածքը և ուղեկցվում է բնութագրական սուր հոտով գազի անջատմամբ:

a) Բերեք A – F միացությունների բանաձևերը.

|   |   |   |
|---|---|---|
| A | B | C |
| D | E | F |

բ) Գրեք և հավասարեցրեք բոլոր ռեակցիաների հավասարումները (B նյութի ջերմային քայքայման ռեակցիան չի պահանջվում)

Հավասարումներ:



**ԽՆԴԻՐ 6**

**7 ԲԱԼ**

|    |    |    |    |    |    |    |        |
|----|----|----|----|----|----|----|--------|
| 6a | 6b | 6c | 6d | 6e | 6f | 6g | Task 6 |
| 3  | 5  | 3  | 6  | 6  | 12 | 10 | 45     |
|    |    |    |    |    |    |    |        |

Գազային քլորը մինչև սառեցման կետը սառեցրած ջրի միջով անցկացնելիս անջատվում է փաթիլանման կանաչավուն նստվածք: Նման նստվածքներ առաջանում են նաև այլ գազերի դեպքում, այնպիսիք ինչպիսիք են մեթանը կամ իներտ գազը: Այդպիսի նյութերը հետաքրքիր են, քանի որ, ինչպես ենթադրվում է, այսպես կոչված մեթանի հիդրատները գոյություն ունեն բնության մեջ:

Բոլոր նման նստվածքները ունեն նույն կառուցվածքը: Մինչև պնդեցման կետը սառեցված ջրի մոլեկուլները առաջացնում են ջրածնային կապերի լայն ցանց: Գազի մոլեկուլները (հյուր) կայունացնում են այդ ցանցը, մտնելով դատարկ մասերը՝ խոռոչները, առաջացնելով կլատրատներ:

Քլորի և մեթանի կլատրատներն ունեն միևնույն բյուրեղական կառուցվածքը: Դրա հիմքը դողեկաեդրերն են, որոնցից յուրաքանչյուրն առաջացել է 20 մոլեկուլ ջրից: Տարրական օղակն ունի ծավալակենտրոն խորանարդային կառուցվածք. կազմված դողեկաեդրերից, որոնց կարելի է համարել գնդաձև: Դողեկաեդրերը միացած են ևս մի քանի մոլեկուլ ջրով, որոնք դիրքավորված են էլեմենտար բջջի կողերով: Յուրաքանչյուր կողով ուղղորդված է երկու մոլեկուլ ջուր: Էլեմենտար բջջի կողի երկարությունը երկու նյութերի համար էլ 1.182 նմ է:

Կլատրատների կառուցվածքում գոյություն ունի երկու տեսակի խոռոչներ՝ դողեկաեդրի ներսում (A) և նրանց միջև (B): A տեսակի խոռոչները չափսերով փոքր են: B տեսակի խոռոչները 6 ատոմ են՝ յուրաքանչյուր բջջում:

a) Քանի A տեսակի խոռոչ է բաժին ընկնում յուրաքանչյուր տարրական բջջին?

b) Քանի ջրի մոլեկուլ է բաժին ընկնում յուրաքանչյուր տարրական բջջին?

c) Եթե յուրաքանչյուր դատարկությունում գտնվի մեկ մոլեկուլ <<հյուր>>, ապա ինչպիսին կլինի ջրի մոլեկուլների թվի և հյուրի մոլեկուլների թվի հարաբերությունը?

d) Մեթանի հիդրատն առաջանում է նույն բազադրությամբ ինչ նշված է c) կետում 0-10 °C ջերմաստիճանում: Հաշվեք կլատրատի խտությունը:

Հաշվարկներ

Խտություն.

e) Քլորի հիդրատի խտությունը հավասար է 1.26 գ/սմ<sup>3</sup>. Որքան է ջրի մոլեկուլների թվի և <<հյուրի>> մոլեկուլների թվի հարբերությունը բյուրեղում:

Ջրի մոլեկուլների թվի հարբերությունը հյուրին.

Որոշեք թե որ դատարկություններն են լցված քլորով` քլորի հիդրատի բյուրեղում. Նշեք պատասխանի մեկ կամ մի քանի տարբերակ.

- Որոշ թվով A     Որոշ թվով B     Բոլոր A     Բոլոր B



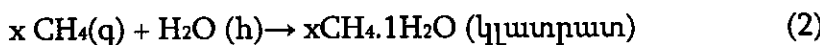
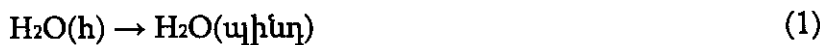
Ատոմների կովալենտային շառավիղները որոշվում են կովալենտային կապով միացած ատոմների միջև եղած հեռավորությամբ: Վան-դեր-Վաալսյան շառավիղները բնութագրում են ատոմների չափերը, որոնք կապված չեն միմյանց կովալենտային կապով (ատոմներն ընդունվում են որպես կոշտ գնդեր):

| ատոմ | կովալենտային շառավիղ (պմ) | Վան-դեր-Վաալսյան շառավիղ (պմ) |
|------|---------------------------|-------------------------------|
| H    | 37                        | 120                           |
| C    | 77                        | 185                           |
| O    | 73                        | 140                           |
| Cl   | 99                        | 180                           |

f) Օգտագործելով ատոմների կովալենտային և Վան-դեր-Վաալսյան շառավիղները ստացե՛ք A խոռոչի շառավղի վերևի և ներքևի սահմանները և ներքևի սահմանը B խոռոչի համար: Բերե՛ք Ձեր հաշվարկները.

< r(A) <
< r(B)

Դիտարկենք հետևյալ պրոցեսները.



g) Որոշե՛ք թերմոդինամիկական մոլային մեծությունները նշված ռեակցիաների համար 4 °C?: Ցուրաքանչյուր տողում դրեք -, 0 կամ +.

|                                 | նշան |
|---------------------------------|------|
| $\Delta G_m(1)$                 |      |
| $\Delta G_m(2)$                 |      |
| $\Delta H_m(1)$                 |      |
| $\Delta H_m(2)$                 |      |
| $\Delta S_m(1)$                 |      |
| $\Delta S_m(2)$                 |      |
| $\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$ |      |
| $\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$ |      |

**ԽՆԴԻՐ 7**

**8 ԲԱԼ**

|    |    |    |    |    |    |    |    |        |
|----|----|----|----|----|----|----|----|--------|
| 7a | 7b | 7c | 7d | 7e | 7f | 7g | 7h | Task 7 |
| 2  | 1  | 4  | 2  | 8  | 5  | 8  | 12 | 42     |
|    |    |    |    |    |    |    |    |        |

Դիթիոնատ իոնը ( $S_2O_6^{2-}$ ) բավականին իներտ անօրգանական իոն է: Այն կարող է ստացվել, երբ ծծմբի (IV) օքսիդը շարունակապես բաց են թողնում սառցային ջրի միջով, որտեղ պարբերաբար ավելացվում է մանգանի (IV) օքսիդի փոքր քանակություններ: Այս պայմաններում առաջանում են դիթիոնատ և սուլֆատ իոններ:

a) Գրեք այդ իոնների ստացման հավասարեցված քիմիական հավասարումները:

Ռեակցիայի ավարտից հետո, խառնուրդի վրա ավելացվում է այնքան  $Ba(OH)_2$ , մինչև սուլֆատ իոնների լրիվ նստեն: Այնուհետև այս համակարգի վրա ավելացվում է  $Na_2CO_3$ :

b) Գրեք ռեակցիայի հավասարումը, որը տեղի է ունենում  $Na_2CO_3$  ավելացնելիս:

Առաջացած նատրիումի դիթիոնատը այնուհետև բյուրեղացվում է՝ ջրի որոշ քանակ գոլորշիացնելու արդյունքում: Ստացված բյուրեղները լավ լուծվում են ջրում, բայց  $BaCl_2$  -ի լուծույթի հետ չեն առաջացնում նստվածք: Երբ այդ բյուրեղահիտրաստները տաքացվում են և պահվում որոշ ժամանակ  $130\text{ }^\circ\text{C}$ -ի պայմաններում, նկատվում է զանգվածի 14.88%-ի նվազում: Ստացված սպիտակ փոշին լուծվում է ջրում, սակայն  $BaCl_2$  -ի լուծույթի հետ նստվածք չի առաջացնում: Երբ սկզբնական բյուրեղների նմուշը տաքացվում և պահվում է  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ջերմաստիճանի պայմաններում մի քանի ժամ, այն կորցնում է զանգվածի 41.34 % -ը: Ստացված սպիտակ փոշին լուծվում է ջրում և  $BaCl_2$  -ի լուծույթի հետ առաջացնում է նստվածք:

c) Ներկայացրեք սկզբնական բյուրեղների բանաձևը և գրեք ռեակցիաների հավասարումները, որոնք ընթանում են տաքացման պայմաններում:

Բանաձևը:

Հավասարում ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Հավասարում ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

Չնայած դիֆիուսիոն իոնը թերմոդինամիկական տեսանկյունից լավ վերականգնիչ է, սակայն լուծույթում այն չի փոխազդում օքսիդիչների հետ սենյակային ջերմաստիճանում: Այնուամենայնիվ, 75°C ջերմաստիճանում, այն կարող է օքսիդանալ թթվային լուծույթներում: Որպես օքսիդիչ վերցնելով բրոմ՝ իրականացվել է կինետիկական փորձերի շարք:

d) Գրեք բրոմի և դիֆիուսիոն իոնի միջև ջրային լուծույթում ընթացող ռեակցիայի հավասարումը և հավասարեցրեք:

Ռեակցիաների սկզբնական արագությունը ( $v_0$ ) որոշվել է 75°C ջերմաստիճանում իրականացված մի շարք փորձերի միջոցով:

| $[Br_2]_0$<br>(մոլ/լ)<br>(mmol/dm <sup>3</sup> ) | $[Na_2S_2O_6]_0$<br>(մոլ/լ)<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $[H^+]_0$<br>(մոլ/լ)<br>(mol/dm <sup>3</sup> ) | $v_0$<br>(նմոլ/(լ վ))<br>(nmol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|--|---|--|---|
| 0.500  | 0.0500  | 0.500  | 640   |
| 0.500  | 0.0400  | 0.500  | 511   |
| 0.500  | 0.0300  | 0.500  | 387   |
| 0.500  | 0.0200  | 0.500  | 252   |
| 0.500  | 0.0100  | 0.500  | 129   |
| 0.400  | 0.0500  | 0.500  | 642   |
| 0.300  | 0.0500  | 0.500  | 635   |
| 0.200  | 0.0500  | 0.500  | 639   |
| 0.100  | 0.0500  | 0.500  | 641   |
| 0.500  | 0.0500  | 0.400  | 511   |
| 0.500  | 0.0500  | 0.300  | 383   |
| 0.500  | 0.0500  | 0.200  | 257   |
| 0.500  | 0.0500  | 0.100  | 128   |

e) Որոշեք ռեակցիայի կարգը ըստ  $Br_2$ ,  $H^+$  և  $S_2O_6^{2-}$ : Գրեք այն հավասարումը, որով փորձի ընթացքում կարելի է որոշել ռեակցիայի արագությունը և արագության հաստատունի արժեքն ու չափման միավորը:

Ռեակցիայի կարգը ըստ  $Br_2$ : \_\_\_\_\_  $H^+$ : \_\_\_\_\_  $S_2O_6^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Ռեակցիայի արագության որոշման հավասարում.

k: \_\_\_\_\_

Համանման փորձերում  $75^{\circ}\text{C}$  ջերմաստիճանի պայմաններում որպես օքսիդիչներ օգտագործվել են քլոր, բրոմատ իոն, ջրածնի պերօքսիդ և դիքրոմատ իոն: Այս վերօքս ռեակցիաներում արագության որոշման հավասարումները համանման են բրոմի հետ իրականացված վերօքս ռեակցիայի արագության որոշման հավասարմանը: Համանման են նաև արագության հաստատունների չափման միավորները, իսկ արժեքները հավասար են  $2.53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2.60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2.56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), և  $2.54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ):

Փորձեր են իրականացվել նաև նատրիումի դիթիոնատի լուծույթում՝ թթվեցնելով այն՝ առանց օքսիդիչի ավելացման: Երբ ՈԻՄ սպեկտրաչափման մեթոդով հետևել են ռեակցիայի ընթացքին, նկատել են նոր կլանման պիկի դանդաղ առաջացում  $275$  նմ մարզում: Ռեակցիայի արդյունքում առաջանում է նաև հիդրոսուլֆատ իոն, բայց այն  $200$  նմ-ից բարձր մարզում կլանում չունի:

f) Գրեք այն նյութի՝ մոլեկուլի կամ իոնի բանաձևը, որը հիդրոսուլֆատ իոնի հետ համատեղ առաջանում է և որին էլ պատկանում է առաջացող նոր կլանման պիկը: Գրեք առանց օքսիդիչի ընթացող այդ ռեակցիայի հավասարումը և հավասարեցրեք:

Նյութ.

Ռեակցիա:

$75^{\circ}\text{C}$  ջերմաստիճանի պայմաններում փորձեր են իրականացվել՝  $275$  նմ կլանման պիկի առաջացմանը հետևելու համար՝ վերցնելով նյութերի հետևյալ սկզբնական կոնցենտրացիաները.  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022$  մոլ/լ,  $[\text{HClO}_4] = 0.70$  մոլ/լ: Հայտնաբերվել է պսևդո առաջին կարգի կինետիկական կոր՝  $10$  ժամ  $45$  րոպե կիսափոխարկման պարբերությամբ:

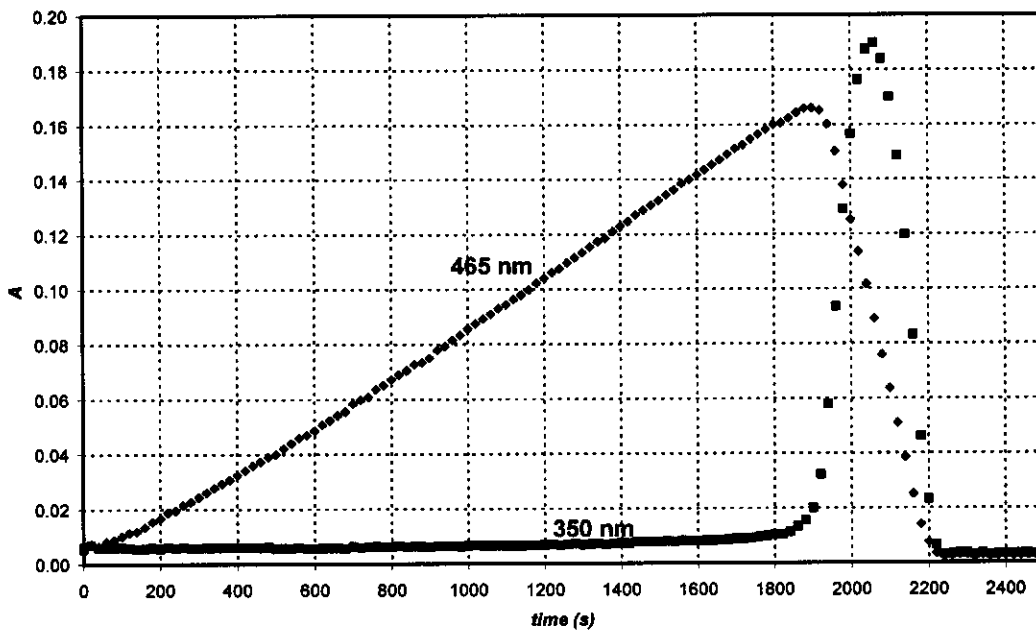
g) Հաշվեք ռեակցիայի արագության հաստատունը:

k:

Գրեք դիթիոնատ իոնի թթվեցրած լուծույթի և օքսիդիչի ( $\text{Br}_2$ ) հետ քիմիական ռեակցիայի  $2$  փուլային մեխանիզմում արագությունը լիմիտավորող փուլը:

Արագությունը լիմիտավորող փուլ.

Երբ պերյոդատ իոնը (որը լ-թում գտնվում է  $H_4IO_6^-$  ձևով) օգտագործվում է որպես օքսիդիչ դիթիոնատ իոնների օքսիդացման համար, միևնույն փորձում գրանցվում է երկու կինետիկական կոր (պատկերված է ներքոբերյալ գրաֆիկում)  $75^\circ C$  ջերմաստիճանում երկու տարբեր ալիքային երկարությունների դեպքում: Նյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաները հավասար են  $[H_4IO_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4}$  մոլ/լ,  $[Na_2S_2O_6] = 0.0519$  մոլ/լ,  $[HClO_4] = 0.728$  մոլ/լ: 465 նմ ալիքային երկարության ժամանակ կլանում է տալիս միայն  $I_2^-$  715 լ/(մոլ  $\times$  սմ) մոլյար աբսորբցիոն գործակցով: 350 նմ ալիքային երկարության ժամանակ կլանում է տալիս  $I_3^-$  -ը միայն 11000 լ/(մոլ  $\times$  սմ) մոլյար աբսորբցիոն գործակցով: Ալիքի անցման օպտիկական տարածությունը հավասար է 0.874 սմ.



h) Գրեք ռեակցիաների հավասարումները, որոնք համապատասխանում են 465 նմ ալիքի երկարության կորի աճման և նվազման մարգերին:

Աճման մարգ.

Նվազման մարգ:

Հաշվեք այն սպասվող ժամանակը, որն անհրաժեշտ է 465 նմ կինետիկական կորում կլանման պիկին հասնելու համար:

$t_{max}$ :

Գնահատեք 465 նմ-ին համապատասխանող կինետիկական կորում աճող և նվազող մարզերի սպասվող հարաբերակցությունը

Կորի աճող և նվազող մարզերի հարաբերակցությունը.

**ԽՆԴԻՐ 8**

**7 ԲԱԼ**

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |        |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--------|
| 8a | 8b | 8c | 8d | 8e | 8f | 8g | 8h | 8i | Task 8 |
| 3  | 3  | 4  | 3  | 3  | 2  | 7  | 3  | 5  | 32     |
|    |    |    |    |    |    |    |    |    |        |

Որպես Z ուսանողուհու գիտահետազոտական աշխատանք հանձնարարված էր չափել բոլոր լանթանիդ(III) իոնների կոմպլեքսագոյացումը՝ նոր ստացված լիգանդների հետ: Մի անգամ ուսանողուհին նկատեց, որ  $CeCl_3$  թթվեցրած ջրային լուծույթի երկարատև ՈՒՖ ճառագայթման ժամանակ փորձանոթում առաջանում են գազերի պղպջակներ: Ճառագայթման բացակայությամբ պղպջակներ չեն առաջանում:

Այդ երևույթը ուսումնասիրելու համար Z ուսանողուհին օգտագործել է փոքր կվարցե կոլբ, որի մեջ տեղադրել է քլորիդ-սելենիդի էլեկտրոդ: Այդ կոլբից հնարավոր էր վերցնել նաև նմուշներ սպեկտոֆոտոմետրիկ չափման համար:

Սկզբից նա կալիբրման ենթարկեց քլորիդ-սելենիդի էլեկտրոդը՝ օգտագործելով նատրիումի քլորիդի տարբեր մոլային կոնցենտրացիայի լուծույթներ և ստացավ հետևյալ արդյունքները:

|                    |          |
|--------------------|----------|
| $C_{NaCl}$ (մոլ/լ) | $E$ (մՎ) |
| 0.1000             | 26.9     |
| 1.000              | -32.2    |

a) Գրեք անհայտ լուծույթում քլորիդ իոնների մոլային կոնցենտրացիայի որոշման բանաձև՝ ընդունելով քլորիդ-սելենիդի էլեկտրոդի էլեկտրոդային պոտենցիալը՝  $E$ :

$[Cl^-] =$

Այնուհետև ուսանողուհին որոշել է  $Ce^{3+}$  իոնների համար մոլային աբսորբցիոն գործակիցը ( $\epsilon = 35.2$  լ·մոլ<sup>-1</sup>·սմ<sup>-1</sup>) 295 նմ ալիքի երկարության դեպքում, և, համեմայնդեպս որոշել է մոլային աբսորբցիոն գործակիցը նաև  $Ce^{4+}$  իոնների համար ( $\epsilon = 3967$  լ·մոլ<sup>-1</sup>·սմ<sup>-1</sup>) նույն ալիքի երկարության դեպքում:

b) Բերեք բանաձև՝ հաշվելու համար  $Ce^{3+}$  իոնների մոլային կոնցենտրացիան միայն  $CeCl_3$  պարունակող ջրային լուծույթում 295 նմ-ում՝ օպտիկական խտությունը ընդունելով  $A$  (ալիքի օպտիկական ճանապարհը հավասար է 1.000 cm):

$[Ce^{3+}] =$

Այնուհետև Z ուսանողուհին պատրաստեց լուծույթ, որը պարունակում է 0.0100 մոլ/լ  $CeCl_3$  և 0.1050 մոլ/լ  $HCl$ , և շարունակեց ուսումնասիրությունները՝ միացնելով կվարցե լամպը:

$HCl$  չի կլանում 295 նմ-ում:

c) Հաշվեք 295 նմ-ում լուծույթի օպտիկական խտությունը և քլորիդ-սելենիդ էլեկտրոդի էլեկտրոդային պոտենցիալը փորձի ամենասկզբում:

$A_{295nm} =$

$E =$

Այնուհետև ուսանողուհին անջատված գազերը անցկացրեց մեթիլօրանժի լուծույթով (թթվահիմնային և վերօքս ինդիկատոր): Այնուամենայնիվ, նա չնկատեց ինչպես գույնի, այնպես էլ նրա ինտենսիվության փոփոխություն մեկ օրվա ընթացքում:

d) Իրականացված փորձարկումների արդյունքում կարելի է բացատրել ճառագայթման արդյունքում անջատվող մի շարք գազերի առաջացումը: Գրեք հնարավոր երկու գազերի բանաձևեր, որոնք, պարունակելով քիմիական տարրեր ճառագայթվող լուծույթում առկա նյութերի բաղադրությունից, չեն կարող առաջանալ փորձարկման արդյունքում:

Քանակական փորձարկումների արդյունքում նա գրանցեց օպտիկական խտության և էլեկտրոդային պոտենցիալների կախվածությունը ժամանակից: Սպեկտրոֆոտոմետրիկ չափումների ճշտությունը կազմում է  $\pm 0.002$ , իսկ էլեկտրոդային պոտենցիալների ճշտությունը կազմում է  $\pm 0.3$  mV.

| Ժամանակ (րոպե) | 0      | 120    | 240    | 360    | 480    |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $A_{295}$ նմ   | 0.3496 | 0.3488 | 0.3504 | 0.3489 | 0.3499 |
| $E$ (մՎ)       | 19.0   | 18.8   | 18.8   | 19.1   | 19.2   |

e) Գնահատեք  $Ce^{3+}$ ,  $Cl^-$ , և  $H^+$  իոնների կոնցենտրացիայի փոփոխման միջին արագությունը.

$d[Ce^{3+}]/dt =$

$d[Cl^-]/dt =$

$d[H^+]/dt =$

Հաջորդ օրը Z ուսանողուհին օգտագործեց մոնոքրոմատիկ լույսի աղբյուր (254 նմ)՝ 0.0500 Վտ հզորությամբ. նա բաց թողեց լույսը 5 սմ երկարությամբ կյուվետի միջով, որը լցված էր սկզբում ուսումնասիրված  $CeCl_3$  նույն թթվեցրած լուծույթով: Նա չափեց



մոլային արտրոբցիոն գործակիցը  $Ce^{3+}$  իոնների համար ( $\varepsilon = 2400$  լ·մոլ<sup>-1</sup>·սմ<sup>-1</sup>) 254 նմ ալիքի երկարության պայմաններում.

Ֆ) Լուսային ալիքի ինտենսիվության որ մասն (%) է կլանվել լուծույթի կողմից:

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

Փորձի ընթացքում անջատված գազերը չորացրել են ուղեկցող ջրային գոլորշիներից և հավաքել 68 մլ ծավալով փակ անոթում: Անոթին միացված է մանոմետր և այրիչ: Ուսանողուհին սկզբում անոթը լցրել է չոր արգոնով՝ մինչև ճնշման հասնելը 102165 Պա-ի, այնուհետև սկսել է ճառագայթել սկզբնական լուծույթը: 18 ժ հետո ճնշումը անոթում դարձել է 114075 Պա: Անոթում ջերմաստիճանը հավասար է 22.0 °C:

գ) Հաշվել ճառագայթման արդյունքում առաջացած և անոթում հավաքված գազի նյութաքանակը.

|               |  |
|---------------|--|
| Հաշվարկ.      |  |
| <i>Ilgas:</i> |  |

Այնուհետև Z ուսանողուհին անջատել է լույսի աղբյուրը (ճառագայթումը) և միացրել է այրիչը: Երբ անոթի ջերմաստիճանը հասել է սկզբնական 22°C-ի, վերջնական ճնշումը նրանում դարձել է 104740 Պա.

Առաջարկեք գազի(երի) բանաձևը(երը), որոնք առաջացել են ճառագայթելիս և հավաքվել անոթում: Գրեք ռեակցիայի հավասարումը, որն ընթացել է լուծույթը ճառագայթելիս:

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Գազ(եր):              |  |
| Ռեակցիայի հավասարում: |  |

հ) Ինչպիսին կլինի վերջնական ճնշումը անոթում այրումից և սառեցումից հետո, եթե անոթը լցվի 24 ժամվա ընթացքում՝ բոցավառումից առաջ:

|       |  |
|-------|--|
| $p =$ |  |
|-------|--|

- i) Հաշվեք այն ռեակցիայի քվանտային էլքը, որն ընթանում է Ce(III) լուծույթը ճառագայթելիս.

Քվանտային էլքը:

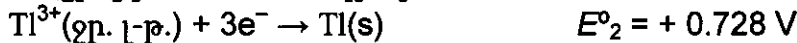
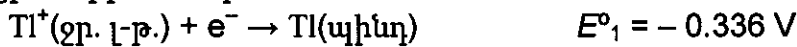
**ԽՆԴԻՐ 9**

**6 ԲԱԼ**

|    |    |    |    |        |
|----|----|----|----|--------|
| 9a | 9b | 9c | 9d | Task 9 |
| 12 | 21 | 15 | 9  | 57     |
|    |    |    |    |        |

Միացություններում թալիումը ցուցաբերում է երկու տարբեր օքսիդացման աստիճան.  $Tl^+$  և  $Tl^{3+}$ . Յոդիդ իոնները ջրային լուծույթում կարող են փոխազդել յոդի հետ առաջացնելով տրիյոդիդ ( $I_3^-$ ) իոններ:

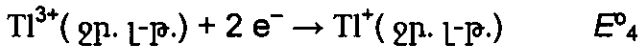
Ստորև բերված են ստանդարտ ռեդոքս պոտենցիալների արժեքները հետևյալ ռեակցիաների համար.



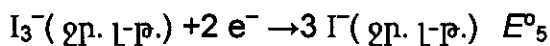
Հավասարակշռության հաստատունը  $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$  ռեակցիայի.  $K_i = 0.459$ .

Այս խնդիրը լուծելիս բոլոր տեղերում օգտագործեք  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

a) Հաշվե՛ք հետևյալ ռեակցիաների ռեդոքս պոտենցիալները.



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$



Երբ ավելի կայուն իզոմերին ավելացվում է ուժեղ հիմք, ապա նկատվում է սև նստվածքի առաջացում: Եթե հեռացվում է ամբողջ ջուրը նստվածքի բաղադրությունից, ապա մնացած նյութը պարունակում է 89.5% թալիում (ըստ զանգվածի).

- d) Գրե՛ք այդ նյութի էմպիրիկ բանաձևը: Բերե՛ք համապատասխան հաշվարկները:  
Գրե՛ք ռեակցիայի հավասարումը և տեղադրե՛ք գործակիցները:

Blank area for writing the empirical formula, balanced chemical equation, and calculations.

Բանաձևը.

Հավասարումը.