



საქართველოს განათლებისა და მეცნიერების
სამინისტრო

ქიმიის 51-ე საერთაშორისო ოლიმპიადისთვის საქართველოს ნაკრები
გუნდის წევრების შესარჩევი კონკურსი

II ტური

ამოცანები



12 მაისი, 2019

ძვირფასო მონაწილეებო

ამოცანების ამოხსნისას გთხოვთ გახსოვდეთ:

- ტურის ხანგრძლივობა შეადგენს 5 (ხუთ) ასტრონომიულ საათს.
- ტესტის მაქსიმალურ ქულათა ჯამია 100.
- თითოეული ამოცანის მაქსიმალური ქულა მოცემულია შესაბამისი ამოცანის მარჯვენა კიდეში.
- პასუხები უნდა ჩაიწეროს მხოლოდ პასუხების ფურცელში მოცემულ შესაბამის უჯრებში.
- პასუხი, რომელიც კითხვების ფურცელში იქნება შეტანილი, არ შეფასდება.
- პასუხები დაწერეთ გარკვევით.
- ქიმიური რეაქციის ტოლობებში სტექიომეტრიული კოეფიციენტები გაასწორეთ ორგანული ქიმიის ამოცანების გარდა, თუ ამ უკანასკნელ შემთხვევაში არ არის მითითებული სტექიომეტრიული კოეფიციენტების გასწორების ვალდებულება.
- აუცილებლად მიუთითეთ სიდიდეების განზომილებები, სადაც არის შესაძლებელი.
- შეწყვიტეთ პასუხების გაცემა და დადეთ თქვენი კალამი დროის ამოწურვისთანავე.
- პასუხების ფურცელი და თეორიული ტესტების ფურცელი შეგროვდება წერის დასრულებისას.

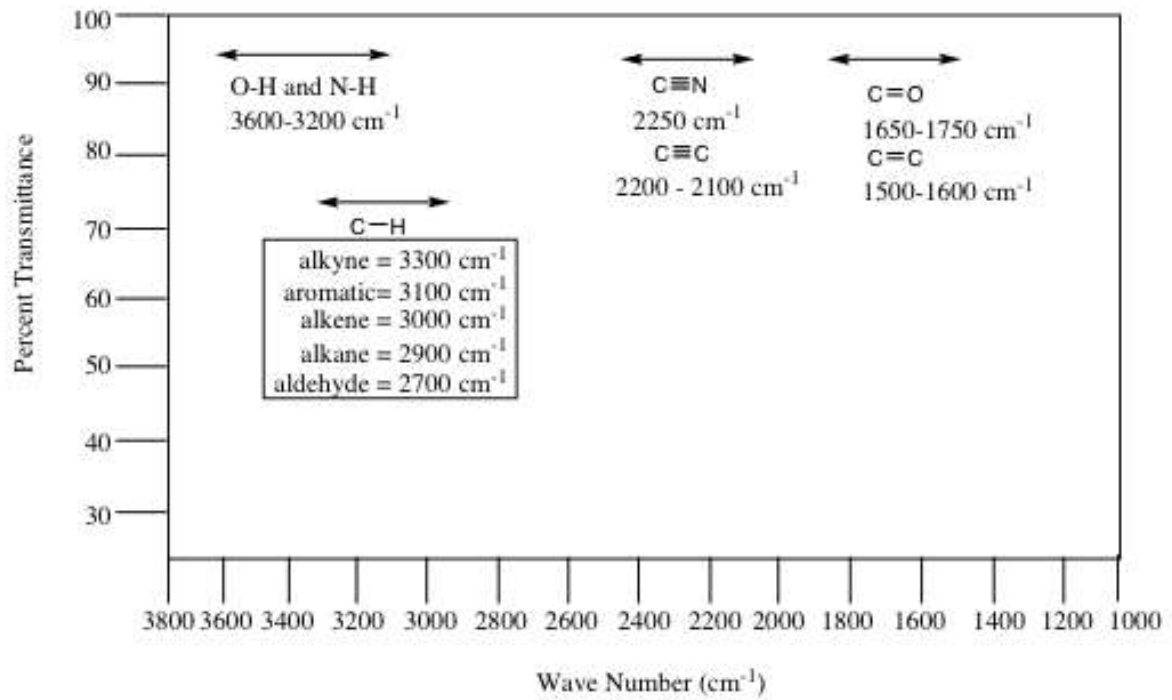
გისურვებთ წარმატებას!

ფიზიკური კონსტანტები, ერთეულები, ფორმულები და განტოლებები

გაზის უნივერსალური კონსტანტა	$R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
სტანდარტული წნევა	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
ატმოსფერული წნევა	$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
ცელსიუსის შკალის ნულ წერტილი	273.15 K

შექცევადი ადიაბატური პროცესი იდეალური გაზისათვის	$pV^{1+R/C_V} = \text{const}$
იდეალური გაზის მიერ შესრულებული მუშაობა ადიაბატურ პროცესში	$W = nC_V(T_2 - T_1)$
შინაგანი ენერჯიის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე	$U(T_2) = U(T_1) + C_V(T_2 - T_1)$
კავშირი მოლურ იზობარულ და იზოქორულ თბოტევადობას შორის იდეალური გაზებისათვის	$C_p = C_V + R$
ჯიბსის ენერჯია	$G = H - TS$
კავშირი წონასწორობის კონსტანტასა და სტანდარტულ ჯიბსის ენერჯიას შორის	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
რეაქციის ჯიბსის ენერჯიის დამოკიდებულება კონცენტრაციასა და წნევაზე	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}}$ $a = c / (1 \text{ mol/L})$ ხსნარის სუბსტანციებისათვის, $a = p / (1 \text{ bar})$ გაზებისათვის
ჯიბსის ენერჯიის ცვლილება დროში ერთეულ მოცულობაში სისტემისათვის, რომელიც მოიცავს ორ ქიმიურ რეაქციას 1 და 2 შესაბამისი რეაქციის სიჩქარეებით r_1 და r_2	$\frac{\Delta G_{\text{Syst}}}{\Delta t} = \Delta G_1 r_1 + \Delta G_2 r_2$

Major Areas of Study for Organic Chemists in IR Spectroscopy:



ელემენტების პერიოდულობის ცხრილი

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 H წყალბადი 1.008	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>ატომური მონაკი სიმბოლო მასობრივი დამდგენი ატომური მასა</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>არაშეატლები</p> <p>მეტალურ- იდები</p> <p>არაშეატლები</p> <p>კალკუბანები</p> <p>ქათილმუგბილი ბაზები</p> </div> </div>																2 He ჰელიუმი 4.003
3 Li ლითონი 6.94	4 Be ბერილიუმი 9.01	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>H ბაზი Li მყარი Br სითხე</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>მეტალები</p> <p>ტუბე მეტალები</p> <p>ტუბემინა მეტალები</p> <p>ლანთანოიდები აქტივოიდები</p> <p>ტრანზიტული მეტალები</p> <p>პოსტ- ტრანზიტული მეტალები</p> </div> </div>										5 B ბორი 10.81	6 C ახსნობა 12.01	7 N აზოტი 14.00	8 O ბაზი 15.99	9 F ფორი 19.00	10 Ne ნეონი 20.18
11 Na ნატრიუმი 22.99	12 Mg მაგნიუმი 24.30	13 Al ალუმინი 26.98	14 Si სილიციუმი 28.08	15 P ფოსფორი 30.97	16 S ბაზი 32.06	17 Cl კლორი 35.45	18 Ar არგონი 39.95										
19 K კალიუმი 39.10	20 Ca კალციუმი 40.08	21 Sc სკანდიუმი 44.96	22 Ti ტიტანი 47.87	23 V ვანადიუმი 50.94	24 Cr კრომი 52.00	25 Mn მანგანუმი 54.94	26 Fe ჰაიზა 55.85	27 Co კობალტი 58.93	28 Ni ნიკელი 58.69	29 Cu საბრევი 63.55	30 Zn ცინკი 65.38	31 Ga გალიუმი 69.72	32 Ge გერმანიუმი 72.63	33 As ბაზი 74.92	34 Se სელენი 78.97	35 Br ბრომი 79.90	36 Kr კრიპტონი 83.80
37 Rb რუბიდიუმი 85.48	38 Sr სტრონციუმი 87.62	39 Y იტრიუმი 88.91	40 Zr ზირკონიუმი 91.22	41 Nb ნიობიუმი 92.91	42 Mo მოლიბდენი 95.95	43 Tc ტექნიციუმი 97.91	44 Ru რუთენიუმი 101.07	45 Rh როდუმი 102.91	46 Pd პალადიუმი 106.42	47 Ag აგრი 107.87	48 Cd კადმიუმი 112.41	49 In ინდიუმი 114.82	50 Sn სპიტი 118.71	51 Sb საბინიუმი 121.76	52 Te ტელური 127.60	53 I იოდი 126.90	54 Xe ქსენონი 131.29
55 Cs ცეზიუმი 132.91	56 Ba ბარიუმი 137.33	57-71 La-Lu ლანთანოიდები	72 Hf ჰაფნიუმი 178.49	73 Ta ტანტალი 180.95	74 W ვოლფრამი 183.84	75 Rn რენიუმი 186.21	76 Os ოსმიუმი 190.23	77 Ir ირიდიუმი 192.22	78 Pt პლატინა 195.08	79 Au აურო 196.97	80 Hg მერკური 200.59	81 Tl თალიუმი 204.38	82 Pb ბიზმუტი 207.2	83 Bi ბისმუტი 208.98	84 Po პოლონიუმი 209	85 At ასტატი 209	86 Rn რადონი 222.03
87 Fr ფრანციუმი 223.02	88 Ra რადიუმი 226.03	89-103 Ac-Lr აქტივოიდები	104 Rf რეფენიუმი 261.12	105 Db დუბნიუმი 262.13	106 Sg სიგმა 263.13	107 Bh ბერკლიუმი 264.13	108 Hs ჰასიუმი 265.13	109 Mt მითნიუმი 266.13	110 Ds დარვინი 267.13	111 Rg რეგენიუმი 268.13	112 Cn კუნდუნიუმი 269.13	113 Nh ნიჰონიუმი 269.13	114 Fl ფლორიდინი 269.13	115 Mc მკჩინი 269.13	116 Lv ლუვენიუმი 269.13	117 Ts ტენესი 269.13	118 Og ოგანესონი 269.13
ლანთანოიდები		57 La ლანთანი 138.91	58 Ce ცერიუმი 140.12	59 Pr პრომიტიუმი 140.91	60 Nd ნეოდუმი 144.24	61 Pm პრომიტიუმი 144.91	62 Sm სამარიუმი 150.36	63 Eu ევროპიუმი 151.96	64 Gd გადოლიუმი 157.25	65 Tb თერბიუმი 158.93	66 Dy დისპროსიუმი 162.50	67 Ho ჰოლიმი 164.93	68 Er ერიტიუმი 167.26	69 Tm თერმიუმი 168.93	70 Yb იბერიუმი 173.06	71 Lu ლუთეციუმი 175.0	
აქტივოიდები		89 Ac აქტინიუმი 227.03	90 Th თორიუმი 232.04	91 Pa პროტაქტინიუმი 231.04	92 U ურანი 238.03	93 Np ნეპტუნიუმი 237.05	94 Pu პლუტონიუმი 244.06	95 Am ამერიკიუმი 243.06	96 Cm კურნიუმი 247.07	97 Bk ბერკლიუმი 247.07	98 Cf კალიფორნიუმი 251.08	99 Es ეისენბერგი 252.08	100 Fm ფერმიუმი 257.10	101 Md მადონიუმი 258.10	102 No ნობელიუმი 259.10	103 Lr ლუთეციუმი 262	



WWW.CHEMISTRY.GE
WWW.CHEMCLUB.EDU.GE



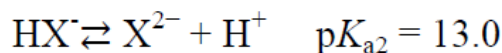
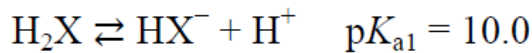
დაბეჭდილია კოალიციის „კანათლება ყველასათვის - საქართველო“ ორგანიზაციული განვითარების მხარდაჭერაზე მიმართული გრანტის ფარგლებში

ამოცანა 1. პროტონირების ბავლენა ნალექნარმოქმნის წონასწორობაზე (18%)

დავალება	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5		სულ
ქულა	3	3	2	4	2		14

ლაბორატორიის გუნდის დავალება იყო შეეფასებინათ ხსნადობის ნამრავლის კონსტანტა სუსტი, ორფუძიანი მჟავას მარილისთვის MX . ამ გამოთვლების ჩასატარებლად გუნდმა მოამზადა MX მარილის ორი ნაჯერი ხსნარი, ერთი $\text{pH}=7.0$ -ზე, ხოლო მეორე $\text{pH}=6.0$ -ზე. აღმოჩნდა რომ M^{2+} -ის იონების კონცენტრაცია პირველ ხსნარში იყო 0.001 მოლი/ლ, მაშინ როცა მეორე ხსნარში იყო 0.01 მოლი/ლ. H_2X სუსტი მჟავისთვის $\text{p}K_{a1} = 10.0$ და $\text{p}K_{a2} = 13.0$. ჩათვალეთ რომ M^{2+} არ ავლენს მჟავა თვისებებს და არ წარმოქმნის რაიმე კომპლექსებს HX^- -თან ან X^{2-} -იონებთან.

- 1.1. გამოიყენეთ ტოლობა წყალბადიონების საერთო კონცენტრაციის გამოსათვლელად H_2X -ის ხსნარში, როგორც მჟავის საერთო კონცენტრაციის და დისოციაციის მუდმივების ფუნქცია. გამოიყენეთ დასაბუთებული დაშვებები და გამოთვალეთ H_2X -ის ხსნარის pH , როცა მჟავის საერთო კონცენტრაცია 0.1 მოლი/ლ-ის ტოლია.



$$K_{a1} = \frac{[\text{HX}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{X}]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{X}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HX}^-]}$$

ორივე საფეხურზე დისოციაციის შედეგად წყალბადიონების საერთო რაოდენობა იქნება:

$$[\text{H}^+]_c = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2$$

აქედან

$$[\text{H}^+]_1^2 + K_{a1}[\text{H}^+]_1 - K_{a1} \cdot c = 0$$

$$[\text{H}^+]_1 = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1} \cdot c}}{2}$$

$$[\text{H}^+]_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ მოლი/ლ}$$

დისოციაციის მეორე ეტაპზე წყალბადიონების რაოდენობა დამოკიდებულია პირველი ეტაპის დისოციაციაზე:

$$[\text{H}^+]_2 = [\text{X}^{2-}]$$

$$[\text{HX}^-] = [\text{H}^+]_1 - [\text{H}^+]_2$$

$$K_{a2} = \frac{([\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2)[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1 - [\text{H}^+]_2}$$

$$[\text{H}^+]_2 = 1/2(-K_{a2} - [\text{H}^+]_1 + \sqrt{(K_{a2} + [\text{H}^+]_1)^2 + 4K_{a2}[\text{H}^+]_1})$$

$$[\text{H}^+]_1 = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1} \cdot c}}{2}$$

თუ დავუშვებთ რომ

$$[\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 \approx [\text{H}^+]_1$$

მაშინ,

$$K_{a2} \approx [\text{H}^+]_2:$$

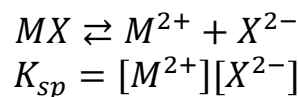
ამრიგად,

$$[\text{H}^+]_c = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 \approx [\text{H}^+]_1 + K_{a2}$$

$$[\text{H}^+]_c = 3.1 \times 10^{-6} + 10^{-13} \approx 3.1 \times 10^{-6} \text{ მოლი/ლ}$$

$$pH = 5.5$$

- 1.2. გამოიყვანეთ ტოლობა MX მარილის ხსნადობის ნამრავლის კონსტანტის გამოსათვლელად, როგორც M^{2+} -ის და H^+ -ის კონცენტრაციების ფუნქცია.



$$K_{sp} = [\text{M}^{2+}][\text{X}^{2-}]$$

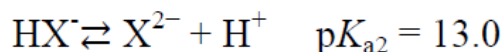
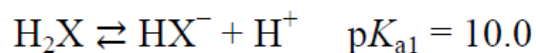
გარეშე იონების თანაობის გარეშე

$$S = [\text{M}^{2+}] \text{ და } S = [\text{X}^{2-}]$$

$$K_{sp} = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp}}$$

რადგან X^{2-} იონი სუსტი მჟავას ანიონი, ამიტომ მისი წონასწორობა აღიწერება შემდეგნაირად:



$$K_{a1} = [\text{HX}^-][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{X}]$$

$$[\text{H}_2\text{X}] = [\text{HX}^-][\text{H}^+] / K_{a1}$$

$$K_{a2} = [\text{X}^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HX}^-]$$

$$[\text{HX}^-] = [\text{X}^{2-}][\text{H}^+] / K_{a2}$$

$$[\text{H}_2\text{X}] = [\text{HX}^-][\text{H}^+] / K_{a1} = [\text{X}^{2-}][\text{H}^+]^2 / K_{a1}K_{a2}$$

$$[\text{M}^{2+}] = S$$

$$[\text{H}_2\text{X}] + [\text{HX}^-] + [\text{X}^{2-}] = S$$

$$S = [\text{X}^{2-}] + \left(\frac{[\text{X}^{2-}][\text{H}^+]}{K_{a2}} \right) + \left(\frac{[\text{X}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = [\text{X}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

$$[\text{X}^{2-}] = \frac{S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

$$K_{S0} = S \cdot \frac{S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

- 1.3. გამოთვალეთ ხსნადობის კონსტანტის ნამრავლი MX მარილისთვის შესავალში მოცემული ინფორმაციის გამოყენებით და ორივე ხსნარის გამოყენებით სხვადასხვა pH-ზე (pH=6.0 და pH=7.0).

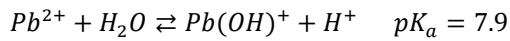
როცა pH=7.0

$$K_{S0} = S \cdot \left(\frac{S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \right) = 10^{-3} \cdot \left(\frac{10^{-3}}{1 + \frac{10^{-7}}{10^{-13}} + \frac{(10^{-7})^2}{10^{-10}10^{-13}}} \right) = 10^{-15}$$

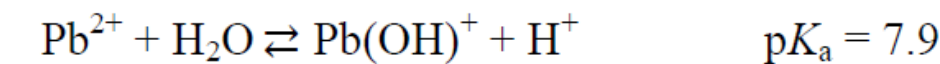
როცა pH=6.0

$$K_{S0} = S \cdot \left(\frac{S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \right) = 10^{-2} \cdot \left(\frac{10^{-2}}{1 + \frac{10^{-6}}{10^{-13}} + \frac{(10^{-6})^2}{10^{-10}10^{-13}}} \right) = 10^{-15}$$

პრაქტიკულად უხსნადი მარილის საინტერესო მაგალითია სუსტი ორფუძიანი მჟავას მარილი $PbCO_3$, რომლის $pK_{sp} = 12.8$, ხოლო ნახშირმჟავასთვის $pK_{a1} = 6.4$ და $pK_{a2} = 10.3$. ამ მარილის ხსნადობა დამოკიდებულია რეაქციაზე რომელიც შეიძლება გამარტივებულად ასე ჩაიწეროს:



1.4. გამოიყენეთ ტოლობა $PbCO_3$ -ის ხსნადობის ნამრავლის კონსტანტისთვის, სადაც მხედველობაში მიღებული იქნება სხვადასხვა მჟავა-ფუძე წონასწორობა, როგორც კათიონისთვის, ისე ანიონისთვის.



$$K_a = [Pb(OH)^+][H^+] / [Pb^{2+}]$$

$$[Pb(OH)^+] = K_a \cdot [Pb^{2+}] / [H^+]$$

$$[Pb^{2+}] + [Pb(OH)^+] = S$$

$$S = [Pb^{2+}] + \frac{[Pb^{2+}]K_a}{[H^+]} = [Pb^{2+}] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{S}{\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)}$$

$$[H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}] = S$$

$$S = [X^{2-}] + \left(\frac{[X^{2-}][H^+]}{K_{a2}} \right) + \left(\frac{[X^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) = [X^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

$$[X^{2-}] = \frac{S}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

საიდანაც საბოლოოდ ხსნადობის ნამრავლის კონსტანტა K_{sp} , იქნება

$$K_{S0} = \frac{S}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \cdot \frac{S}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

- 1.5. გამოთვალეთ მარილის ხსნადობა წყალში (pH=7.0) და შეადარეთ ის იმავე მარილის ხსნადობას გამოთვლილს მჟავა-ფუძე წონასწორობის გათვალისწინების გარეშე.

$$S^2 = \frac{K_{S0}}{\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)}$$

$$S^2 = \frac{10^{-12,8}}{\left(1 + \frac{10^{-7,9}}{10^{-7}}\right) \left(1 + \frac{10^{-7}}{10^{-10,3}} + \frac{10^{-14}}{10^{-6,4}10^{-10,3}}\right)} = 4.4 \cdot 10^{-8}$$

$$S = 2.1 \times 10^{-5} \text{ მოლი/ლ}$$

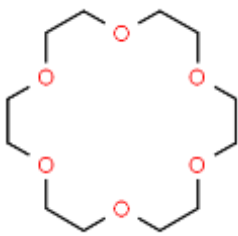
მჟავა-ფუძე წონასწორობის გათვალისწინების გარეშე:

$$S = \sqrt{K_{sp}} = 3.97 \times 10^{-7}$$

ანოხსნა 2. ელექტრიდები (23%)

დავალბა	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	სულ
ქულა	1	1	3	4	4	6	19

XIX საუკუნის დასაწყისში მეცნიერებმა უკვე დაიწყეს შემჩნევა, რომ ტუტე მეტალები იხსნებოდნენ თხევად ამიაკში. ამ პროცესში ხსნარი იცვლიდა ფერს - უფერული გადადიოდა მუქ ლურჯში. დეტალურმა გამოკვლევამ აჩვენა, რომ მეტალის დაბალი კონცენტრაციისას ხსნარში არის სოლვატირებული კათიონები მაგ: $Na(NH_3)_6^+$ ნატრიუმის გახსნისას, და სოლვატირებული ელექტრონები $e(NH_3)_6^-$ - რომლებიც ლოკალიზებული არიან გამხსნელის შედარებით დიდ სივრცეებში. მსგავს ფენომენს ვხვდებით, როდესაც ტუტე მეტალები იხსნება ზოგიერთ ორგანულ გამხსნელებში (პირველად ამინებში ან დიმეთილ ეთერში). წარმოქმნილ იონურ ნაერთებს, სადაც ანიონებს ელექტრონები წარმოადგენენ ელექტრიდებს უწოდებენ.



სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ელექტრიდები შედგებიან ელექტრონებისგან, რომლებიც არცერთ ატომურ ბირთვთან არაა დაკავშირებული და კათიონებისგან. გამხსნელებს, რომლებსაც იყენებენ ელექტრიდების სინთეზში უნდა შეეძლოთ თავისუფალი ელექტრონების გახსნა და არ უნდა იყოს შესაძლებელი მათი აღდგენა. გამხსნელს ხშირად უმატებენ ისეთ ორგანულ ნაერთებს, რომლებიც წარმოქმნიან სტაბილურ კომპლექსებს ტუტე მეტალებთან, იმისათვის, რომ გაზარდონ ტუტე მეტალის ხსნადობა.

1,4,7,10,13,16-ჰექსაოქსოციკლოჰექსან-1,4,7,10,13,16-ჰექსაოქსოციკლოჰექსანი - ქრაუნ ეთერი რომელიც აღინიშნება -18C6 რომლის სტრუქტურაც მოცემულია სქემაზე, ერთ-ერთი ასეთი ნაერთია.

მეტალური ცეზიუმი და 18C6 ქრაუნ ეთერი შეურთეს 1:1 მოლური თანაფარდობით და დაუმატეს დიმეთილ ეთერს $-15^{\circ}C$ -ზე. მიიღეს ღრმად შეფერილი ხსნარი, რომელსაც დაემატა ტრიმეთილამინი იგივე რაოდენობით რაც დიმეთილეთერი იყო აღებული. შემდეგ დიმეთილ ეთერი ააორთქლეს მუქი ლურჯი ნემსისებური კრისტალების მქონე **A** ნაერთის წარმოქმნამდე, რომელიც $-10^{\circ}C$ -ზე იწყებდა გამოლექვას. იგივე პროცედურით, მაგრამ განსხვავებული მოლური თანაფარდობით ცეზიუმისა და ქრაუნ ეთერის, რომელიც იყო 1:2.3, მიიღეს **B** ნაერთის შავი მზზინავი ბრტყელი კრისტალები. ორივე ნაერთი სტაბილურია ოთახის ტემპერატურაზე ვაკუუმში.

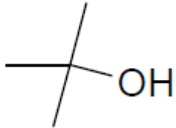
123 მგ **A** ფრთხილად შეიყვანეს რეაქციაში წყალთან დაბალ ტემპერატურაზე ისე, რომ ტემპერატურა არ მომატებულიყო და მიღებული ორგანული ნაერთები არ დაშლილიყო. გამოიყო 3.84 მლ უფერო აალეზადი აირი რომლის სიმკვრივე ჰაერის სიმკვრივეზე დაახლოებით 15-ჯერ ნაკლებია. მოცულობა გაზომილია $25^{\circ}C$ -ზე და 1000hPa წნევაზე (1hPa=100Pa). მიღებული ხსნარი გატიტრეს 0.0100 მოლი/ლ კონცენტრაციის HCl-ით, დაიხარჯა 31.0 მლ ტიტრანტი. გატიტრის შემდეგ ხსნარი ააორთქლეს და მიღებული მყარი ნაშთი გახსნეს 2 მლ დეიტერირებულ წყალში D_2O , 1.0 მმოლ მეოთხეული ბუტილის სპირტთან ერთად (t-BuOH). მიღებული ხსნარის ანალიზი მოხდა 1H NMR-ით ოთახის ტემპერატურაზე. არ შეიმჩნეოდა დიმეთილ ეთერის და ტრიმეთილამინის სიგნალები სპექტრში. 18C6-ის და t-BuOH-ის პროტონების პიკების ფართობების თანაფარდობა იყო 0.826.

იგივე პროცედურით 138 მგ **B** ნაერთის დამუშავებისას გამოიყო 2.59 მლ გაზი **X**, დაიხარჯა 20.9 მლ 0.0100 მოლი/ლ მარილმჟავას ხსნარი. 18C6-ის მეთილენის ჯგუფების და t-BuOH-ის მეთილის ჯგუფების პიკების ინტენსივობის თანაფარდობა იყო 1.11. ასევე არ შეიმჩნეოდა სხვა ორგანული ნაერთის პიკები 1H NMR სპექტრში. ^{133}Cs NMR-ის სპექტრი გვიჩვენებს ორ პიკს მყარ **A** ნაერთში, ხოლო **B** ნაერთი მხოლოდ ერთ პიკს იძლევა. ასევე აღმოჩნდა, რომ **A** ნაერთი დიამაგნიტურია **B** - პარამაგნიტური. ასევე განისაზღვრა რომ ორივე ნაერთი ნახევარგამტარია.

შენიშვნა: სიმარტივისთვის ქრაუნ ეთერის ფორმულად გამოიყენეთ 18C6.

2.1. დაასახელოთ **X** გაზიწყალბადი - H_2

2.2. დაწერეთ მეოთხეული ბუტილის სპირტის სტრუქტურული ფორმულა

2.3. t-BuOH-ის და ^{13}C ნაერთების ფორმულების მიხედვით გამოთვალეთ:

ა) რამდენი პიკი ექნება t-BuOH-ის მეთილის ჯგუფის პროტონებს 1H NMR სპექტრში ჩაწერილს ოთახის ტემპერატურაზე?

ბ) რამდენი პიკი ექნება ^{13}C -ის 1H NMR სპექტრს ჩაწერილს ოთახის ტემპერატურაზე?

გ) რა იქნება t-BuOH-ის მეთილის ჯგუფის პროტონების და ^{13}C -ის ქრაუნ ეთერის პიკების ინტენსიობის თანაფარდობა თუ ისინი შერეულია 1:1 მოლური თანაფარდობით.

ა) 1 პიკი. ყველა მეთილის ჯგუფი თავისუფლად ტრიალებს C-C ბმის ღერძის გარშემო, ოთახის ტემპერატურაზე. შესაბამისად მეთილის ჯგუფების ყველა წყალბადი ერთგვაროვანია (ექვივალენტურია) და იქნება ერთ სინგლეტი 1H NMR სპექტრში.

ბ) 1 პიკი. ^{13}C -ში არსებული მეთილენის ჯგუფები თავისუფლად ტრიალებენ ბმის გარშემო, არიან ექვივალენტურები და მასაც მხოლოდ ერთი სინგლეტი ექნება.

გ) თანაფარდობა 9:24. როდესაც 1:1 მოლური თანაფარდობით იქნება აღებული ეს ნაერთები, მაშინ პიკების შეფარდება იქნება $9/24=0.375$

2.4 დაადგინეთ **A** და **B** ნაერთების ემპირიული ფორმულები. პასუხი დაასაბუთეთ შესაბამისი გამოთვლებით.

1H NMR გვიჩვენებს, რომ A და B-ს წყალში გახსნით მიღებული ნიმუშები შეიცავდნენ მხოლოდ Cs და ^{13}C -ს. შესაძლებელია ქრაუნ ეთერის რაოდენობის გამოთვლა A და B ნაერთებში t-BuOH-თან პიკების ინტენსიობის თანაფარდობით. გვაქვს 1 მმოლი მესამეული ბუტილის სპირტი რომელსაც აქვს 9 მმოლი მეთილის ჯგუფის წყალბადები. რადგან ინტენსიობა 0.826 არის ჩვენ გვექნება $0.826 \times 9 = 7.43$ მმოლი ქრაუნ ეთერის წყალბადი 123 მგ A ნაერთში. ერთი მოლეკულა ^{13}C შეიცავს 24 ატომ წყალბადს შესაბამისად A შეიცავს $7.43/24=0.310$ მმოლი ^{13}C -ს. ეთერის მოლური

მასა 264.31 გ/მოლი არის შესაბამისად A შეიცავს $0.310 \times 264.31 = 81.9$ მგ ეთერს და 41.1 მგ ცეზიუმს, რომელიც 0.309 მმოლს შეადგენს. ცეზიუმის და ეთერის მოლური თანაფარდობა არის 1:1, შესაბამისად მისი ემპირიული ფორმულაა **Cs(18C6)**.

B ნაერთის შემთხვევაშიც 9 მმოლი მეთილური წყალბადი გვაქვს მესამეული ბუტილის სპირტიდან, მაგრამ გვაქვს $9 \times 1.11 = 9.99$ მმოლი ეთერული წყალბადი, რომელსაც $9.99/24 = 0.416$ მმოლი 18C6 ეთერი შეიცავს. შესაბამისად ეთერის მასა არის $264.31 \times 0.416 = 110$ მგ. ხოლო ცეზიუმის მასაა $138 - 110 = 28$ მგ რაც 0.211 მმოლია. შესაბამისად თანაფარდობა ცეზიუმსა და ქრაუნ ეთერს შორის არის 1:2 და მისი ემპირიული ფორმულაა **Cs(18C6)₂**.

2.5. დაწერეთ რომელი იონებია წარმოდგენილი A და B ნაერთებში. რომელი მათგანი წარმოადგენს ელექტრიდს? პასუხი დაასაბუთეთ შესაბამისი გამოთვლებით.

B ნაერთის წყალთან რეაქციის შედეგად გამოყოფილი წყალბადის მოცულობით კლაპეირონის განტოლების მეშვეობით შეგვიძლია დავთვალოთ თუ რამდენი მოლი წყალბადი გამოიყო.

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

$$n = \frac{100000 \text{ Pa} \cdot 2.59 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} = 0.104 \text{ mmol}$$

რეაქციის თანახმად 0.104 მმოლ წყალბადის მისაღებად უნდა დაიხარჯოს 0.208 მმოლი ელექტრონები. ელექტრონების თანაფარდობა ცეზიუმთან 1:1 თან არის, ხოლო Cs NMR გვიჩვენებს რომ ყველა ცეზიუმის ატომი ერთგვაროვანია. ნაერთის პარამაგნიტურობა მიგვითითებს, რომ ნაერთი გაუწყვილებელ ელექტრონებს შეიცავს. შეიძლება ითქვას, რომ ნაერთი B შეიცავს ცეზიუმს, რომელიც დაკომპლექსებულია 18C6-თან და თავისუფალ ელექტრონებს. შესაბამისად B ნაერთი წარმოადგენს ელექტრიდს ფორმულით: $[\text{Cs}(\text{18C6})_2^+, e^-]$

ანალოგიურად შეიძლება დავთვალოთ A ნაერთის რეაქციის შედეგად გამოყოფილი წყალბადის რაოდენობა:

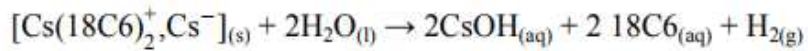
$$n = \frac{100000 \text{ Pa} \cdot 3.84 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} = 0.155 \text{ mmol}$$

რეაქციის თანახმად საჭიროა 0.310 მმოლი წყალბადი. ეს ნიშნავს, რომ ცეზიუმის და ელექტრონების თანაფარდობა 1:1 არის. ნაერთის დიამაგნიტურობა ნიშნავს, რომ ნაერთი არ შეიცავს გაუწყვილებელ ელექტრონებს. Cs NMR ორ პიკს გვიჩვენებს, რაც ნიშნავს, რომ განსხვავებული ტიპის ცეზიუმის ატომები გვაქვს B ნაერთში. ერთ-ერთი ცეზიუმის ატომი არის დაკომპლექსებული ორ ქრაუნ ეთერთან: $\text{Cs}(\text{18C6})_2^+$. ვიცით, რომ ნაერთი შეიცავს ელექტრონულ წყვილებს, შესაბამისად ცეზიუმის მეორე ატომი არის უარყოფითად დამუხტული და ვხვდებით

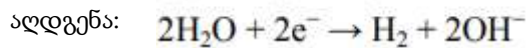
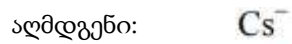
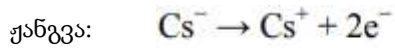
ცეზიდის ანიონებს Cs^- . შესაბამისად A ნაერთი არ წარმოადგენს ელექტრიდს, არამედ არის მარილი ფორმულით: $[Cs(18C6)_2^+, Cs^-]$.

2.6. დაწერეთ A და B ნაერთების წყალთან რეაქციის ტოლობები. დაწერეთ თითოეული რეაქციის შესაბამისი ნახევარ რეაქციები და აღმდგენი და აღმდგენი.

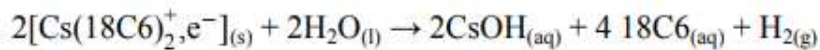
A ნაერთის რეაქცია წყალთან:



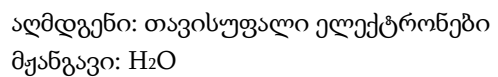
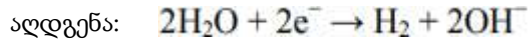
ნახევარრეაქციები:



B ნაერთის რეაქცია წყალთან:



ჟანგვა: ელექტრიდში არსებული თავისუფალი ელექტრონები არის აღმდგენი წყალბადის მიერ.



ამოცანა 3. (13%)

კითხვა	3.1	3.2	3.3	10
ქულა	4	2	4	

არის ელემენტები, რომელთაც სხვადასხვა ნაერთში სხვადასხვა ჟანგვის რიცხვი აქვთ. ჟანგვა აღდგენითი რეაქციების დროს ჟანგვის რიცხვი იცვლება. თითოეულ ჟანგვა აღდგენით რეაქციას აქვს თავისი სტანდარტული პოტენციალი E^0 . თუ იცი ერთი რეაქციის სტანდარტული პოტენციალი დაადგენ სხვასაც.

3.1. დაადგინე ნახევარუჯრედის პოტენციალი $E^0 - VO_2^+ + 4H_{(წყ)}^+ / V^{2+} + 2 H_2O$ -სათვის.

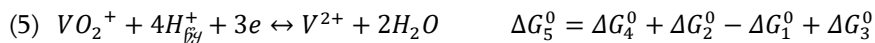
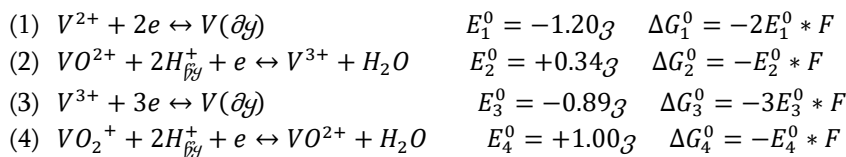
სტანდარტული პოტენციალები:

$$\begin{aligned} (V^{2+} / V(\partial y)): E_1^0 &= -1.20 ვ & (VO^{2+} + 2H_{(წყ)}^+ / V^{3+} + H_2O): E_2^0 &= +0.34 ვ \\ (V^{3+} / V(\partial y)): E_3^0 &= -0.89 ვ & (VO_2^+ + 2H_{(წყ)}^+ / VO^{2+} + H_2O): E_4^0 &= +1.00 ვ \end{aligned}$$

ჩვენ შეგვიძლია ჩავწეროთ უჯრედის რეაქცია სხვადასხვა გზით:



1.



$$\Delta G_5^0 = -F(E_4^0 + E_2^0 - 2E_1^0 + 3E_3^0) \quad \Delta G_5^0 = -F * 1.07 ვ$$

$$\Delta G_5^0 = -3FE_5^0 = +0.36 ვ$$

ან მეორე გზით:

$y + 2 \cdot (-1.20) = 3 \cdot (-0.89)$ $y = -0.273$
 $1.00 + 0.34 - 0.27 = 3x$ $x = 0.363$

3.2. როგორ განსხვავდება ერთმანეთისაგან ამ ორი რეაქციის E^0 და K . პასუხი დაასაბუთედ.

$E_1^0 = E_2^0$

$\Delta G_1 = zFE_1^0$ $K_1 = e^{\frac{zFE_1^0}{RT}}$

$\Delta G_2 = zFE_2^0$ $K_2 = e^{\frac{2zFE_1^0}{RT}}$

აქედან

$K_2 = K_1^2$

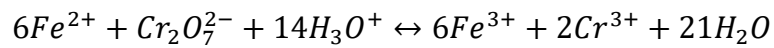
ან მეორე გზით:

$K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]}$; $K_2 = \frac{[C]^2[D]^2}{[A]^2[B]^2}$

აქედან

$K_2 = K_1^2$

3.3. დაადგინეთ რეაქციის კონსტანტა 298 K -ზე, შემდეგი ჟანგვა აღდგენითი რეაქციისათვის:



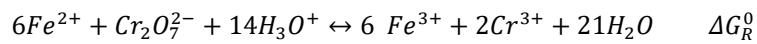
სტანდარტული პოტენციალები:

$$E_5^0(Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ / 2Cr^{3+} + 21H_2O) = +1.33\text{ვ}$$

$$E_6^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.77\text{ვ}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O \quad E_5^0 = 1.33\text{ვ} \quad \Delta G_5^0 = -6 * F * 1.33\text{ვ}$$

$$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+} \quad E_6^0 = 0.77\text{ვ} \quad \Delta G_6^0 = -F * 0.77\text{ვ}$$



$$\Delta G_R^0 = \Delta G_5^0 - 6\Delta G_6^0 \quad \Delta G_R^0 = -324\text{კჯ/მოლი}$$

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K \quad \ln K = \frac{324000}{8.314 * 298} \quad \ln K = 130.8 \quad K = 6.39 * 10^{56}$$

ამოცანა 4. გრანდიზოლი (20%)

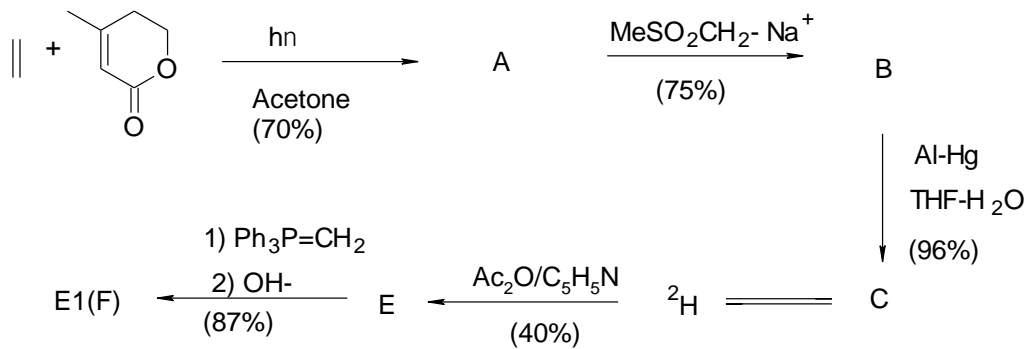
კითხვა	4.1	4.2		24
ქულა	12	12		

გრანდიზოლი არის ერთ-ერთი ცნობილი ფერომონი, რომელიც გამოიყენება მავნებლის ცხვირგრძელას (*Anthonomus Grandis*) წინააღმდეგ. იგი ძირითადად მამრი ხოჭოებს იზიდავს. ფერომონის მიღება შესაძლებელია წყლის ორთქლით გამოხდით მდედრი *Anthonomus Grandis*-დან, თუმცა 82270 ცალი ხოჭოა საჭირო 1 კგ ფერომონის მისაღებად.



გრანდიზოლის მაღალი ეფექტურობის გამო არაერთმა ქიმიკოსმა სცადა მისი მიღება სინთეზური გზით. იგი ციკლობუტანის ნაწარმს წარმოადგენს და ამიტომ ხშირად ფოტოქიმიური ციკლომიერთების რეაქცია გამოიყენებდა მის მისაღებად.

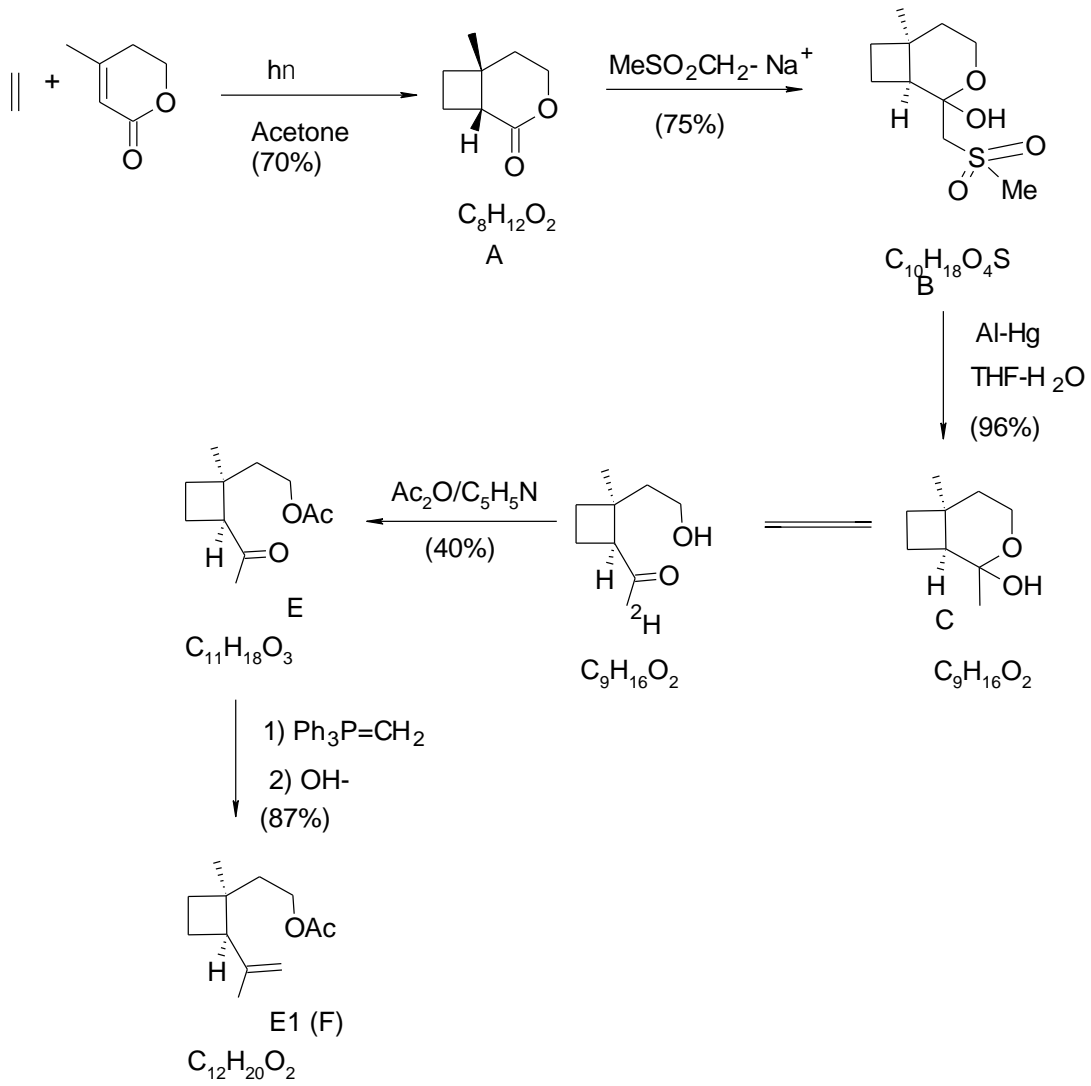
სინთეზის ერთ-ერთი ყველაზე მოკლე გზა მოცემულია შემდეგ სქემაზე, რომელიც შემოთავაზებულია უდას¹ მიერ.



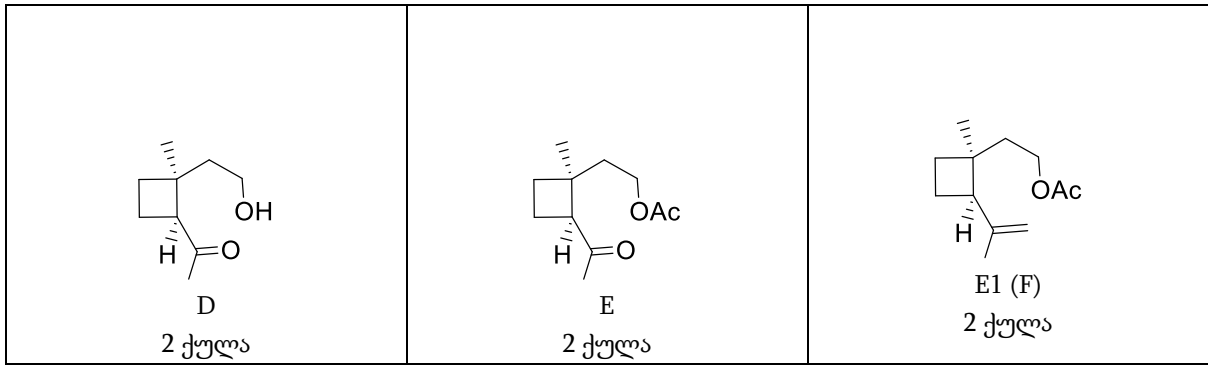
დახმარება. ნაერთები C და D ტაუტომერულ ფორმებს წარმოადგენენ.

4.1. დაწერეთ ნაერთების A-E სტრუქტურული ფორმულები:

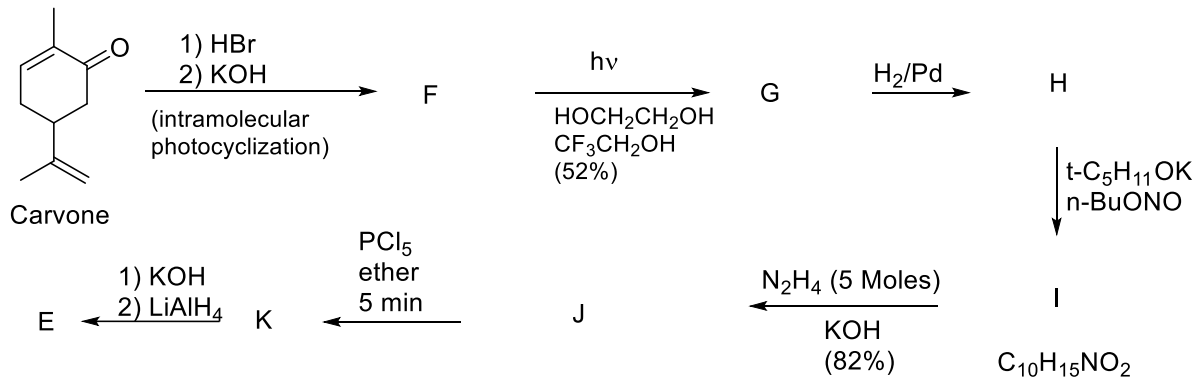
¹ H. Kosugi, S. Sekiguchi, R. Sekita, and H. Uda, Bull. Chem. SOC. Japan, 49, 520 (1976).



 A 2 ქულა	 B 2 ქულა	 C 2 ქულა
------------------------	------------------------	------------------------



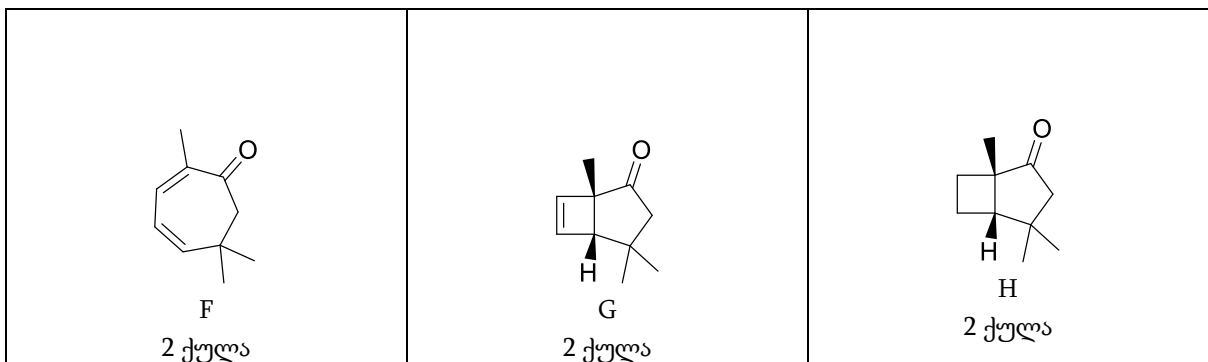
3. უდას მიერ შემოთავაზებული მეთოდის ნაკლი მდგომარეობს ბოლო სტადიის ნაკლებ სელექციურობაზე. აიერის მიერ შემოთავაზებული მეთოდის ერთ-ერთ საკვანძო საფეხურს წარმოადგენს კარვონის ინტრამოლეკულური ფოტოციკლიზაცია, რომლის დროსაც ადგილი აქვს ციკლის ზომით გადიდებას.

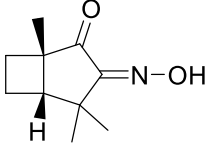
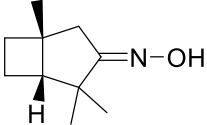
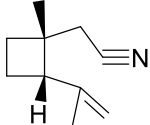


ცნობილია, რომ

- F მიიღება ინტრამოლეკულური ფოტოციკლიზაციით
- F და G იზომერებია
- G არის ბიციკლური ნაერთი

4.2. დაწერეთ ნაერთების F-K სტრუქტურული ფორმულები



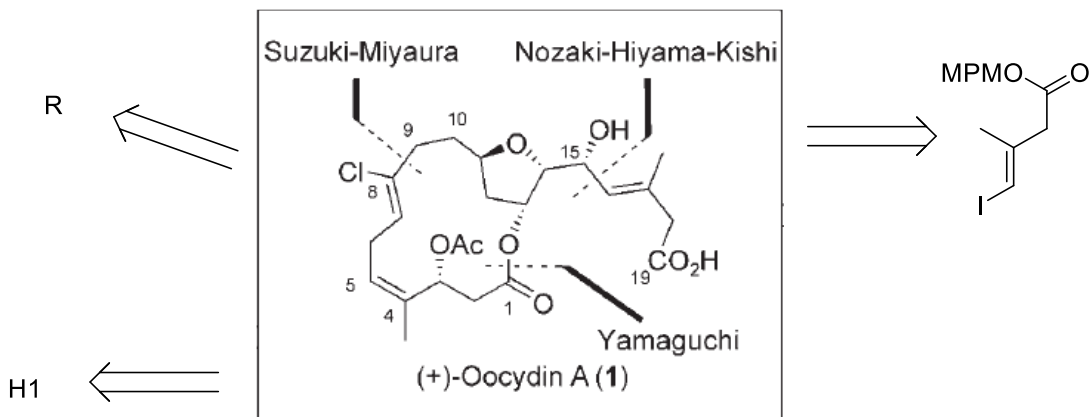
 <p>I 2 ქულა</p>	 <p>J 2 ქულა</p>	 <p>K 2 ქულა</p>
---	---	---

ამოსანა 5. (+)-ოოციდინი (26%)

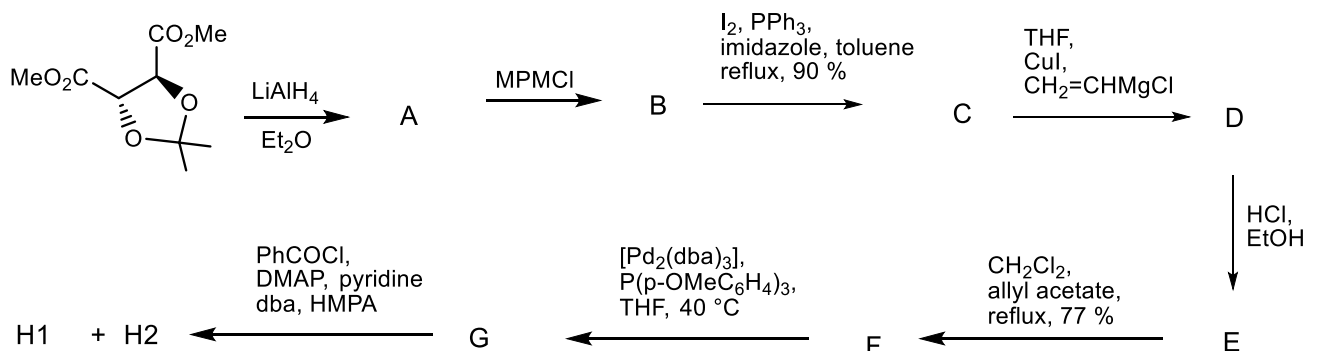
კითხვა	5.1	5.2	5.3	39
ქულა	18	1	20	

1999 წელს ქლორირებული მაკროლიდი (+)-ოოციდინი A იქნა გამოყოფილი ბაქტერიდან *Serratia marcescens*, რომელიც ეპიფიტის² სახით ცხოვრობს ვენესუელის ერთ-ერთ ენდემურ წყალმცენარეზე. მას ძლიერ აქტიური მოქმედება აღმოაჩნდა ომიცეტების წინააღმდეგ. უმდაბლესი ომიცეტები უმეტესად წყლის საპროფიტებია, ზოგიერთი — პარაზიტი. უმაღლესი ომიცეტები — ხმელეთის უმაღლესი მცენარეების პარაზიტები, მაგ., *Phytophthora infestans*, იწვევს კარტოფილის ფილოფთოროზს; *Plasmopara viticola* — კი ვაზის ჭრაქს.

ოოციდინი A-ს სტრუქტურული ფორმულა მოცემულია ქვემოთ. მისი სინთეზი შესაძლებელია სქემაზე მოცემული ფრაგმენტების (H1, R) პალადიუმის კატალიზატორით ინიცირებული ჯვარედინი-შეუღლების რეაქციებით.



ნაერთის H-ის სინთეზი შეიძლება განხორციელდეს შემდეგი სქემის მიხედვით:

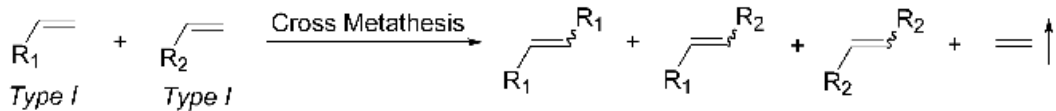


² ეპიფიტი- მცენარე, რომელიც ცხოვრობს სხვა მცენარეზე, მაგრამ (პარაზიტისაგან განსხვავებით) მით არ საზრდოობს.

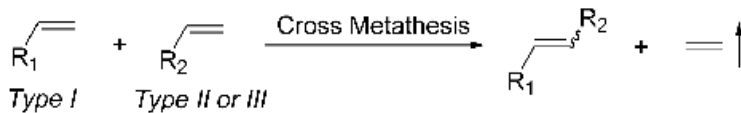
ცნობილია, რომ

- MPMCl არის 3-მეთოქსიბენზილ ქლორიდი
- ნაერთი B-ს ბრუტო ფორმულა არის C₁₅H₂₂O₅
- ნაერთი C-ს ბრუტო ფორმულა არის C₁₅H₂₁IO₄
- ნაერთი D აუფერულებს ბრომიან წყალს, ხოლო ნაერთი E აუფერულებს ბრომიან წყალს და იძლევა ფერად რეაქციას FeCl₃-თან
- ნაერთი F მიიღება მეორე თაობის გრუბსის კატალიზატორის თანაობისას ჯვარედინი მეტათეზის რეაქციით:

Non-Selective Cross Methathesis

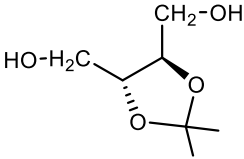
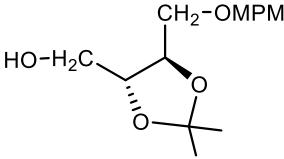
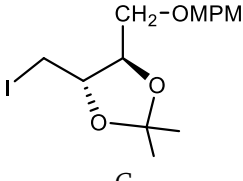
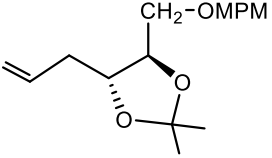
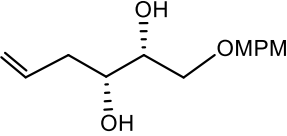
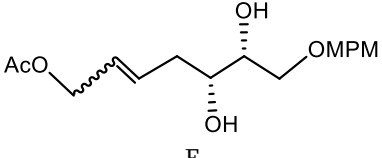


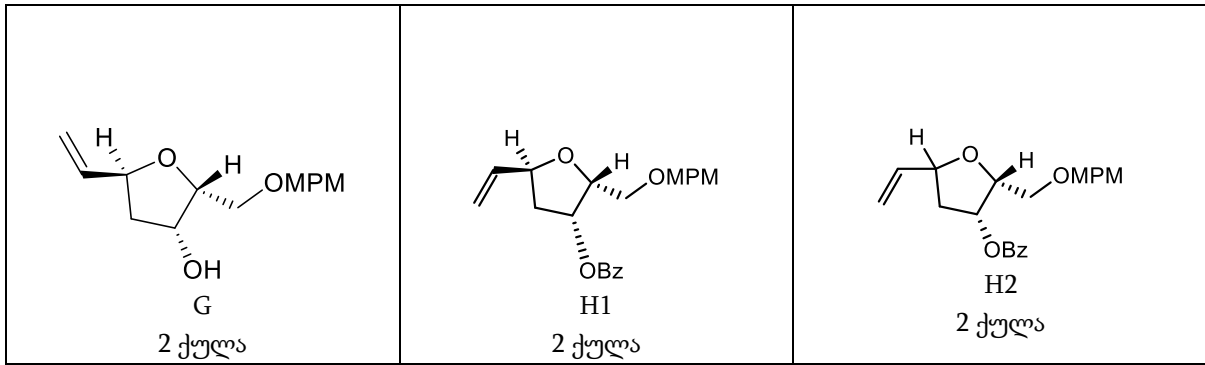
Selective Cross Methathesis



- ნაერთი G არის ტეტრაჰიდროფურანის ნაწარმი ბრუტო ფორმულით C₁₅H₂₀O₄
- H1 და H2 არიან სტერეოიზომერები

5.1. დაწერეთ A-H-ის ნაერთების სტრუქტურული ფორმულები. სტერეოიზომერია შეგიძლით უგულებელყოთ, გარდა H1 და H2 სტრუქტურებისა.

 <p>A 2 ქულა</p>	 <p>B 2 ქულა</p>	 <p>C 2 ქულა</p>
 <p>D 2 ქულა</p>	 <p>E 2 ქულა</p>	 <p>F 2 ქულა</p>

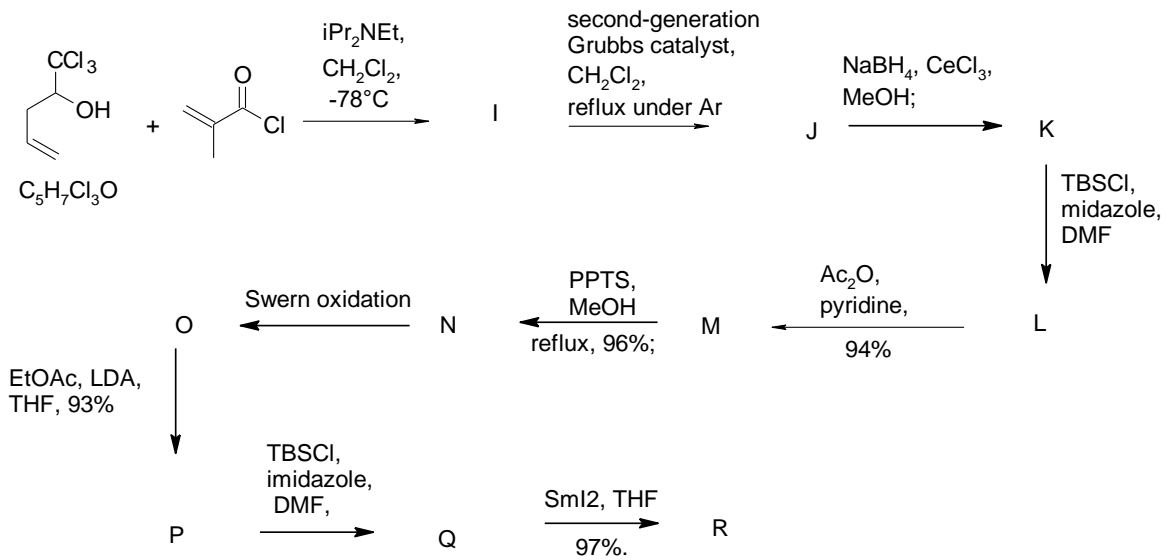


5.2. რამდენი სტერეოზომერი შეიძლება ჰქონდეს ნაერთს H?

2 4 6 8 16

1 ქულა

5.3. მეორე საკვანძო ნაერთის R-ის სინთეზი კი შესაძლებელია შემდეგი სქემის მიხედვით:

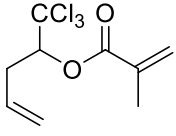
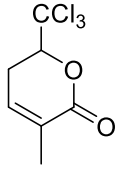
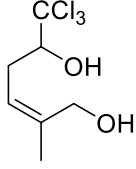
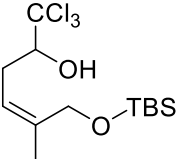
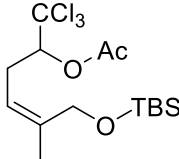
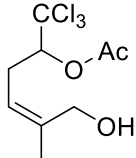
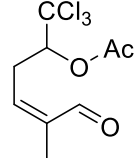
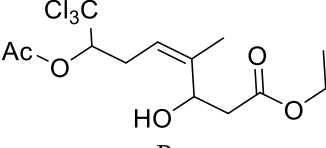
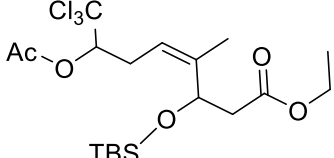
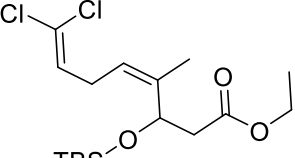


ცნობილია, რომ

- J არის ციკლური აღნაგობის ნაერთი ბრუტო ფორმულით $C_7H_7Cl_3O_2$
- ნაერთი K ღია ჯაჭვიანია, აუფერულებს ბრომიან წყალს და ინფრა წითელ შთანთქმის სპექტრზე ვლინდება ინტენსიური შთანთქმის ზოლი $3600-3200\text{cm}^{-1}$ უბანში.
- ნაერთი L-ის მისაღებად TBSCl ადებულია 1:1 მოლური თანაფარდობით და ნაერთი L დაჟანგვით იძლევა კეტონს.
- ნაერთი M-ის შედგენილობა არის $C_{15}H_{27}Cl_3O_3Si$
- PPTS არის პირიდინიუმ პარა-ტოლუოლსულფონატი
- LDA არის დიიზოპროპილამიდი

- ნერთი P-ს შედგენილობაა $C_{13}H_{19}Cl_3O_5$
- ნერთი R-ს შედგენილობაა $C_{17}H_{30}Cl_2O_3Si$

5.3. დაწერეთ I-R ნერთების სტრუქტურული ფორმულები:

 <p>I 2 ქულა</p>	 <p>J 2 ქულა</p>	 <p>K 2 ქულა</p>
 <p>L 2 ქულა</p>	 <p>M 2 ქულა</p>	 <p>N 2 ქულა</p>
 <p>O 2 ქულა</p>	 <p>P 2 ქულა</p>	 <p>Q 2 ქულა</p>
 <p>R 2 ქულა</p>		