

# Valikvõistlus, teoreetiline voor

22. aprill 2007 a., Tartu

## Ülesanne 1. Mõnus füüsikalise keemia ülesanne

Uuriti gaasifaasireaktsiooni  $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3C(g) + 2D(g)$ .

Kui segati 1,00 mooli gaasi A, 2,00 mooli gaasi B ja 1 mool gaasi D, siis pärast tasakaaluoleku saabumist temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$  ja üldrõhul  $P = 1$  baar oli tekkinud 0,90 mooli C-d.

- Arvutada ainete moolmurrud ja osarõhud tasakaaluolekus.
- Arvutada tasakaalukonstant rõhkude kaudu ( $K_p$ ) ja termodünaamiline tasakaalukonstant  $K$ .
- Arvutada reaktsiooni  $\Delta_r G^0$  ja  $\Delta_r G$  tasakaaluolekus.
- Arvutada  $\Delta_r G$ , kui gaasisegu ruumala vähendada 2 korda ( $T = \text{konst.}$ ). Kui tasakaal seetõttu nihkub, siis millises suunas?
- Leida  $\Delta_r G$ , kui süsteemi rõhku tõsta 2 korda, lisades gaasisegusse 4,60 mooli gaasi E, mis süsteemis olevate gaasidega ei reageeri (süsteemi ruumala ja temperatuur ei muutu). Kui tasakaal seetõttu nihkub, siis millises suunas?

Arvutamisel eeldada, et gaasisegu käitub ideaalgaasina.

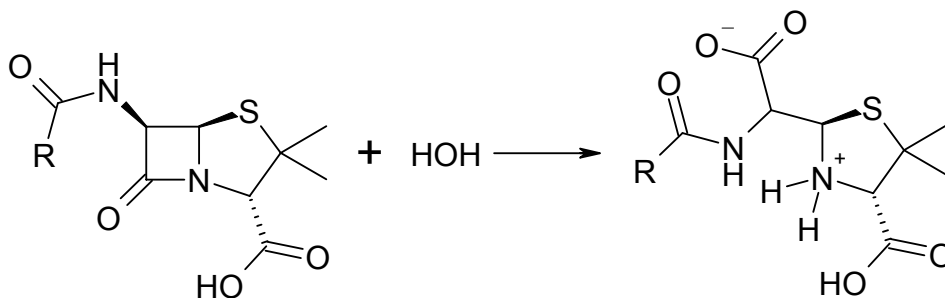
## Ülesanne 2. Penitsilliin

Tabelis on antud penitsilliini aktiivsuse andmed, kui penitsilliini hoiti puhverlahuses pH 7 temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$ . Penitsilliini ühikud on proportsionaalsed penitsilliini kontsentratsiooniga ning need on määratud antibiootikumi efektiivsuse suhtes penitsilliini lahuses.

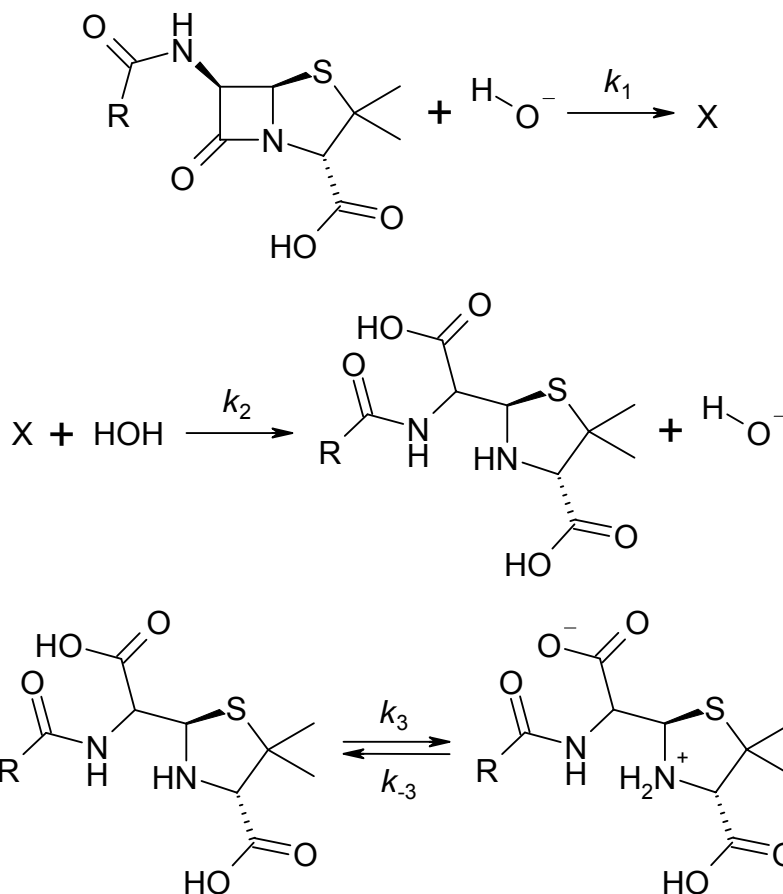
- Määrake kiiruskonstant puhvri juuresolekul.

Aeg, nädalad	Penitsilliini ühikud (P)
0	10000
1.00	8140
2.00	6620
3.00	5390
4.00	4390
5.00	3570
10.00	1270
15.00	455
20.00	163

Penitsilliinil on laktaam-amiidi tsükli struktuur. Pingestatud neljalüliline tsükkel hüdrolüüsub kergesti ning see viib väheaktiivsete ühendite tekkeni. Reaktsiooni stöhiomeetria:



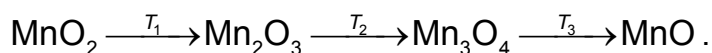
Ühes suurepärases raamatus oli esitatud penitsilliini hüdrolüüsi mehhanism:



- b) Joonistage X struktuurivalem.
- c) Milline stadium määrab reaktsiooni kiiruse?
- d) Kirjutage reaktsiooni kiiruse võrrand.
- e) Võttes arvesse, et penitsilliini hüdrolüüs võib toimuda ka  $H^+$  ionide osalusel, millise pH juures soovitaksite hoida penitsilliini?

### Ülesanne 3. Mangaanoksiidid

MnO<sub>2</sub> lagunemine toimub järgmise skeemi alusel:

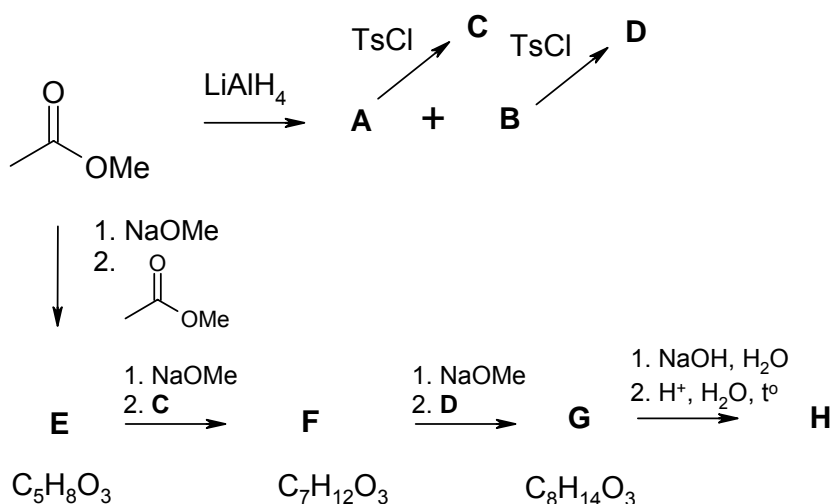


Kasutades tabeli andmeid, arvutage  $T_1$ – $T_3$ .

	$\Delta_f H^\circ$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub>	0	205,0
MnO <sub>2</sub>	-521,5	51,1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-957,7	110,4
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1387,6	154,8
MnO	-385,1	61,5

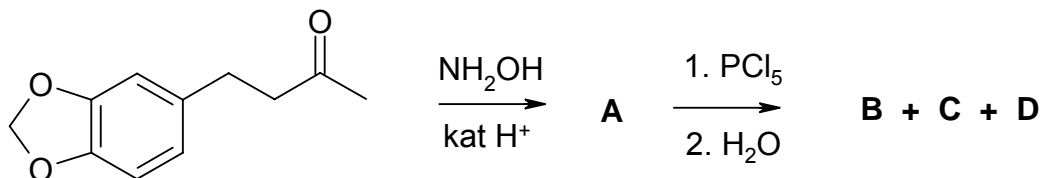
(Iga reaktsiooni jaoks arvutage  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  ja  $T$  väärtused)

### Ülesanne 4. Karbonüülühendid

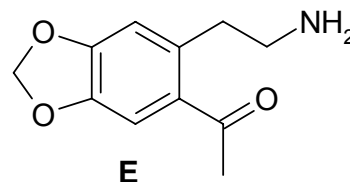


Identifitseerige ained A–H.

### Ülesanne 5. Beckmanni ümbergrupeering



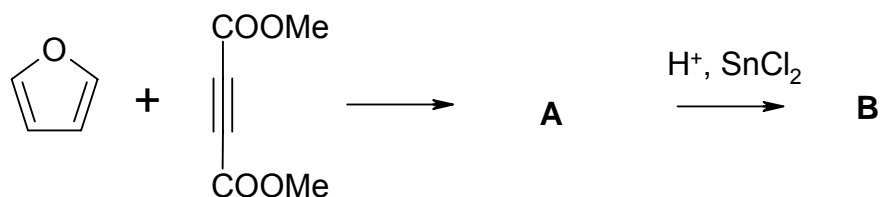
- Identifitseerige aine A, ära tuues ka tema geomeetrilist isomeeriat (*cis* või *trans*).
- Joonistage Beckmanni ümbergrupeeringu üldine mehhanism, teades, et oksimist saadetakse amiid. PCl<sub>5</sub> on tugev Lewisi hape (skeemides tähistada LH-na).
- Kuigi tavaliselt migreerub hüdroksüülrühmaga *anti*-asendis olev rühm (= *trans*-asendis hüdroksüülrühma suhtes), kuid kui on tegemist dialküülketooni derivaadiga, nagu seda on antud juhul, võib migreeruda ka *syn*-asendis olev substituent.



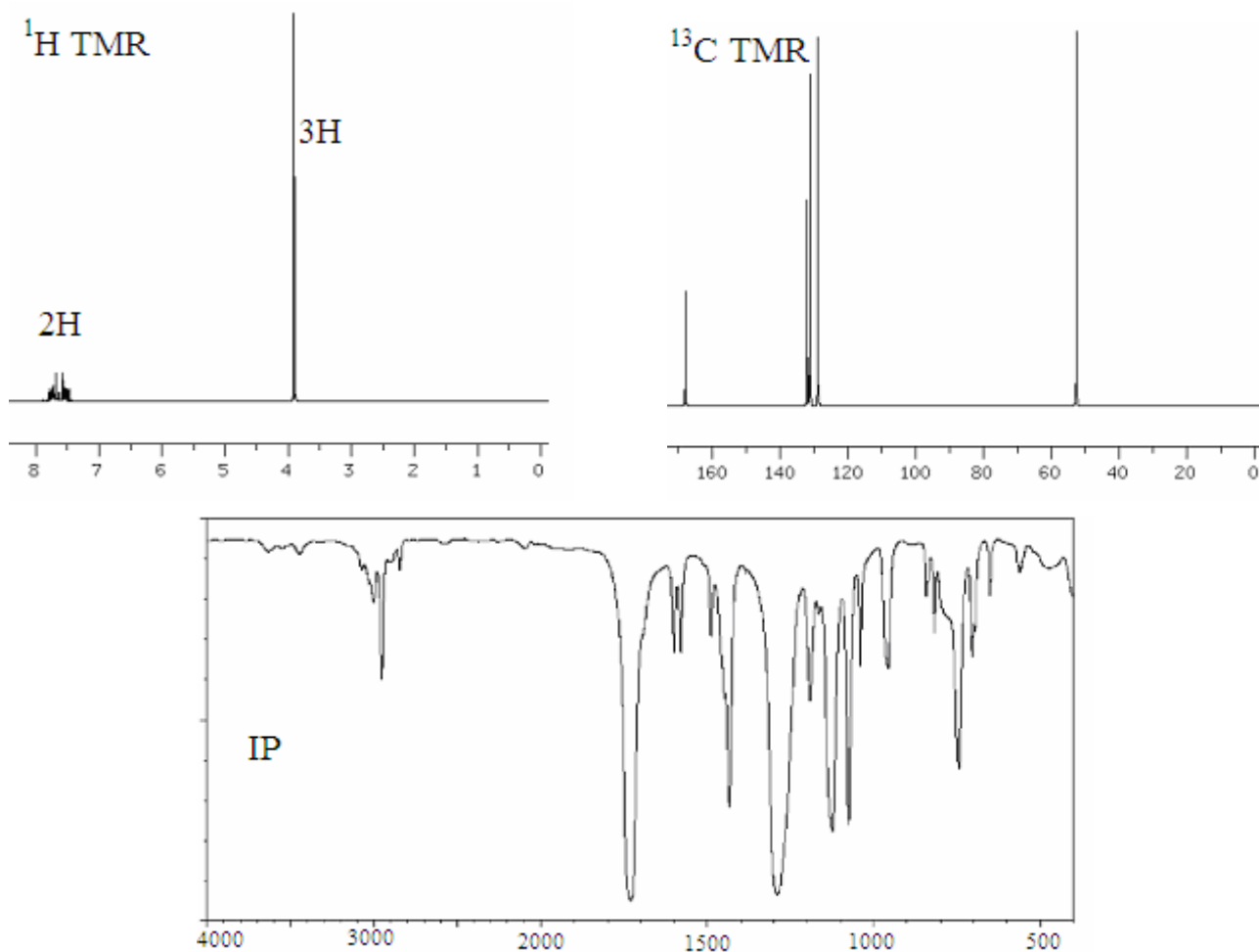
Identifitseerige ained B ja C (täpsustamata milline neist on B või C).

- d) Aine D tekib kõrvalreaktsioonina aine B moodustumise käigus ja D hüdroolüüsil tekib aine E. Identifitseerige aine D ja näidata selle tekkimise reaktsiooni mehhanism. Täpsustage, milline vastuses (d) mainitud ainetest on B ja milline on C.

### Ülesanne 6. Diels–Alderi reaktsioon



- a) Diels-Alderi reaktsioonis võib dienofiilina kasutada ka aktiveeritud alküüni. Identifitseerige aine A (C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>).
- b) Happe ja SnCl<sub>2</sub> katalüüsil saadakse aine B, mille <sup>1</sup>H TMR, <sup>13</sup>C TMR ja IP spektrid toodud allpool. Identifitseerige aine B ja pakkuda reaktsioonimehhanism. <sup>1</sup>H TMR spektril on toodud aine B erinevate protonite suhe.



## Ülesanne 7. Metalliproovi analüüs

Hõbeda ja plii määramiseks metalliproovis lahustati 1.230 g proov lämmastikhappes. Hõbeda ja plii ioonid ( $\text{Ag}^+$  ja  $\text{Pb}^{2+}$ ) sadestati kloriididena kontsentreeritud soolhappe lisamise teel. Sade eraldati, kuivatati ja kaaluti – sademe mass 0.303 g.

Ühe osa sademe lahustamiseks lisati sellele deioniseeritud vett, segati, sojendati ja tsentrifuugiti. Supernatant (lahus sademe kohalt) viidi üle 250 ml mõõtkolbi. Sellist lahustamise protseduuri korrati 6 korda. Kogutud supernatandi kolb täideti märgini deioniseeritud veega ja segati.

Kolvist pipeteeriti 50 ml lahust tiitrimisnõusse, lisati puhverlahus (pH 9–10), indikaator (eriokroom must T) ja tiitriti EDTA lahusega ( $c_{\text{titr}} = 0.0200 \text{ M}$ ). Tiitrimiseks kulus 9.65 ml titranti.

(Lahustuvuskorrutised  $K_L(\text{AgCl}) = 1.82 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_L(\text{PbCl}_2) = 1.7 \cdot 10^{-5}$ )

- Millise metalli kloriid võib sellist määramist segada, st sadeneb koos AgCl ja  $\text{PbCl}_2$ -ga?
- Kumma metalli, hõbeda või plii, sisaldust määrati kompleksonomeetrilisel tiitrimisel?
- Arvuta hõbeda ja plii protsendilised sisaldused proovis!