

Valikvõistlus

Teoreetilise vooru lahendused

22. aprill 2007 a., Tartu

Ülesanne 1.

a) Ainehulkade muutused:

$$\Delta n_A = -\frac{2}{3} \Delta n_C = -\frac{2}{3} \times 0,90 = -0,60 \text{ mooli}$$

$$\Delta n_B = -\frac{1}{3} \Delta n_C = -\frac{1}{3} \times 0,90 = -0,30 \text{ mooli}$$

$$\Delta n_C = 0,90 \text{ mooli}$$

$$\Delta n_D = \frac{2}{3} \Delta n_C = \frac{2}{3} \times 0,90 = 0,60 \text{ mooli}$$

Ainehulgad tasakaaluolekus:

$$n_A = (1,00 - 0,60) \text{ mooli} = 0,40 \text{ mooli}$$

$$n_B = (2,00 - 0,30) \text{ mooli} = 1,70 \text{ mooli}$$

$$n_C = 0,90 \text{ mooli}$$

$$n_D = (1,00 + 0,60) \text{ mooli} = 1,60 \text{ mooli}$$

Summaarne gaasimoolide arv:

$$n_{\Sigma} = (0,40 + 1,70 + 0,90 + 1,60) \text{ mooli} = 4,60 \text{ mooli}$$

Moolmurrud tasakaaluolekus: Osarõhud tasakaaluolekus ($p_i = X_i P$, kus $P = 1 \text{ bar}$)

$$X_A = \frac{0,40 \text{ mooli}}{4,60 \text{ mooli}} = 0,087$$

$$p_A = 0,087 \text{ baar}$$

$$X_B = \frac{1,70 \text{ mooli}}{4,60 \text{ mooli}} = 0,370$$

$$p_B = 0,370 \text{ baar}$$

$$X_C = \frac{0,90 \text{ mooli}}{4,60 \text{ mooli}} = 0,196$$

$$p_C = 0,196 \text{ baar}$$

$$X_D = \frac{1,60 \text{ mooli}}{4,60 \text{ mooli}} = 0,348$$

$$p_D = 0,348 \text{ baar}$$

b) Tasakaalukonstandid:

$$K_p = \frac{p_C^3 p_D^2}{p_A^2 p_B} = \frac{0,196^3 \times 0,348^2}{0,087^2 \times 0,370} [\text{bar}^2] = 0,326 [\text{bar}^2]$$

$$K = \frac{p_C^3 p_D^2}{p_A^2 p_B} (p^\ominus)^{-\Delta n} = \frac{0,196^3 \times 0,348^2}{0,087^2 \times 0,370} [\text{bar}^2] \times 1 [\text{bar}^{-2}] = 0,326$$

p^\ominus : standardrõhk 1 atm.

c) Reaktsiooni standardne Gibbsi energia $\Delta_r G^0$ ja Reaktsiooni Gibbsi energia $\Delta_r G$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] \times 298 [\text{K}] \times \ln(0,326) = 2777 [\text{J / mool}]$$

Ümardatud vastus: 2780 [J/mool]

$$\Delta_r G = 0$$

d) Reaktsiooni Gibbsi energia, kui gaasisegu ruumala vähendada 2 korda

Vahetult pärast süsteemi kokkusurumist on rõhud avaldatavad võrrandi järgi: $p_i = X_i P$. Järelikult

$$Q = \left(\frac{X_C^3 X_D^2}{X_A^2 X_B} \right) P^{\Delta n}$$

kus moolmurrud on vahetult pärast gaasisegu kokkusurumist samad, mis eelmise tasakaalu korral. Samas kuna $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ on määratletud aktiivsuste 1 ja rõhkude 1 atm juures, siis see ei sõltu rõhust.

$$K = \left(\frac{X_C^3 X_D^2}{X_A^2 X_B} \right)$$

Reaktsiooni isotermi võrrandist

$$\Delta_r G = RT \ln Q - RT \ln K = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln P^{\Delta n} = RT \ln 2^2 = 3430 [\text{J / mool}]$$

Kuna $\Delta_r G > 0$, siis on ülekaalus pöördreaktsioon, seega tasakaal nihkub lähteainete suunas, kus gaasiruumala on väiksem.

e) Inertgaasi lisamise mõju

Moolmurrud muutuvad inertse gaasi lisamisel. Ideaalse gaasi olekuvõrrandi põhjal saab aga öelda, et meid huvitavate gaaside osarõhud ei muutu

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

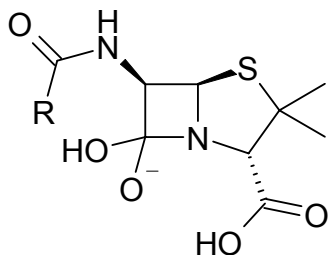
kui süsteemi ruumala ei muutu.

Järelikult inertse gaasi lisamine ei mõjuta tasakaalu ja reaktsiooni Gibbsi energia selle tõttu ei muutu.

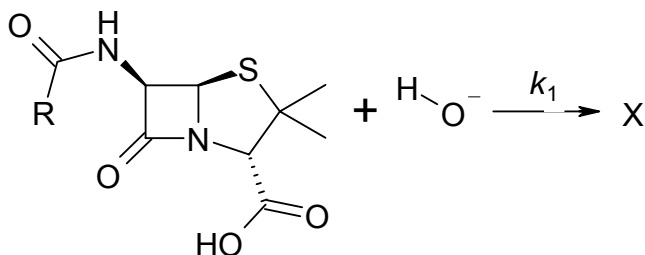
Ülesanne 2.

a)

Aeg, nädalad	Penitsilliini ühikud (P)	ln(P)	Δln(P)	k_i , nädal ⁻¹
0	10000	9.210		
1.00	8140	9.004	-0.206	0.206
2.00	6620	8.798	-0.412	0.206
3.00	5390	8.592	-0.618	0.206
4.00	4390	8.386	-0.824	0.206
5.00	3570	8.181	-1.029	0.2058
10.00	1270	7.151	-2.059	0.2059
15.00	455	6.121	-3.089	0.2059
20.00	163	5.092	-4.118	0.2059
keskmine				0.206



b)



c)

d) $v = k_1[P][OH^-]$

e) Penitsilliini hoidmiseks sobib pH pisut väiksem, kui 7. pH 6. juures hüdrolüüsi konstandi väärtus on 0.0206 nädal⁻¹, poolestusaeg – 33.7 nädalad.

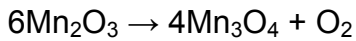
Ülesanne 3.



$$\Delta_{r1}H^\circ = -957,7 \cdot 2 + 0 - (-521,5) \cdot 4 = 170,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{r1}S^\circ = 110,4 \cdot 2 + 205,0 - 51,1 \cdot 4 = 221,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

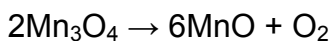
$$T_1 = 170600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 221,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 770 \text{ K} \approx 500^\circ\text{C}$$



$$\Delta_{r2}H^\circ = -1387,6 \cdot 4 + 0 - (-957,7) \cdot 6 = 195,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{r2}S^\circ = 154,8 \cdot 4 + 205,0 - 110,4 \cdot 6 = 161,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T_2 = 195800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 161,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 1210 \text{ K} \approx 940^\circ\text{C}$$

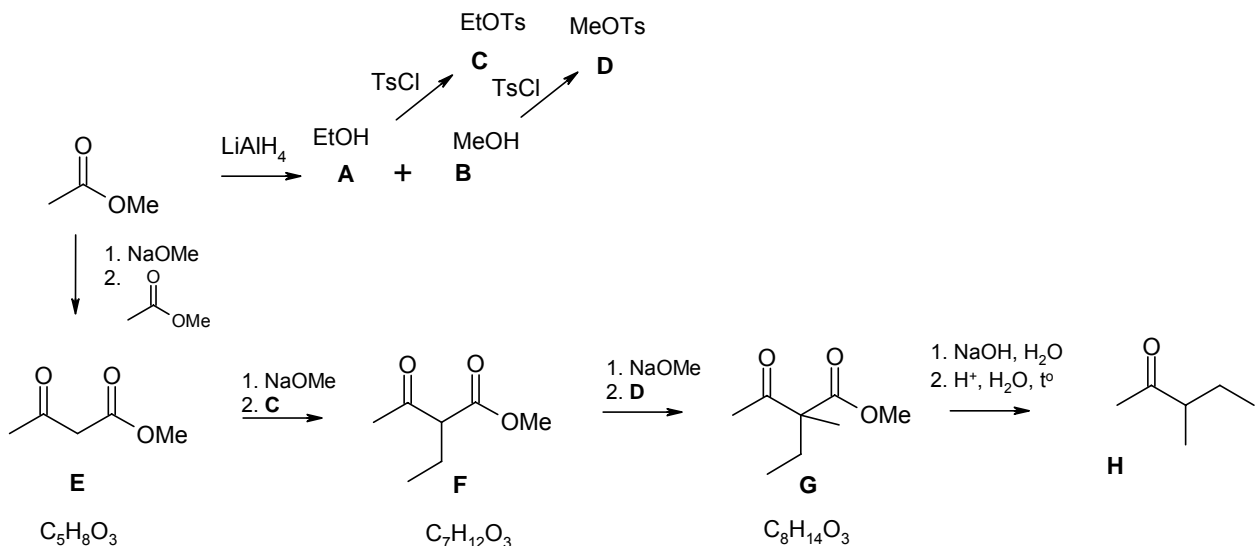


$$\Delta_{r3}H^\circ = -385,1 \cdot 6 + 0 - (-1387,6) \cdot 2 = 464,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

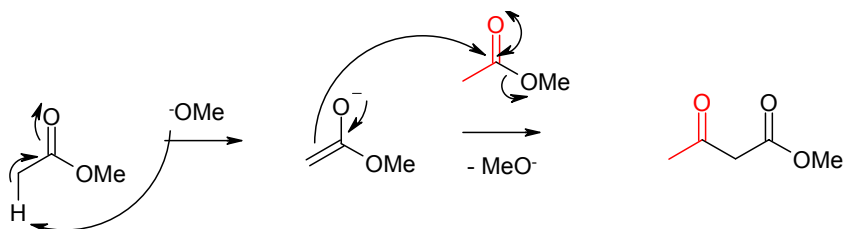
$$\Delta_{r3}S^\circ = 61,5 \cdot 6 + 205,0 - 154,8 \cdot 2 = 264,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T_3 = 464600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 264,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 1760 \text{ K} \approx 1480^\circ\text{C}$$

Ülesanne 4.

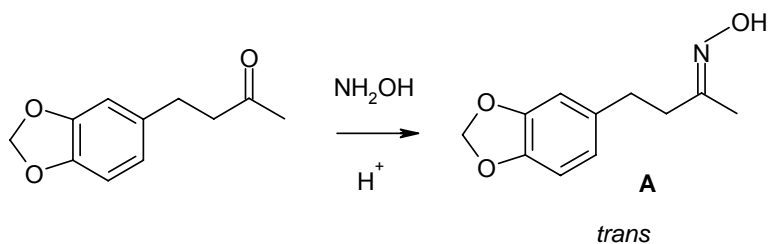


Metüülatsetaadist atsetoatsetaadi saamise tuntakse *Claiseni* kondensatsiooni all:

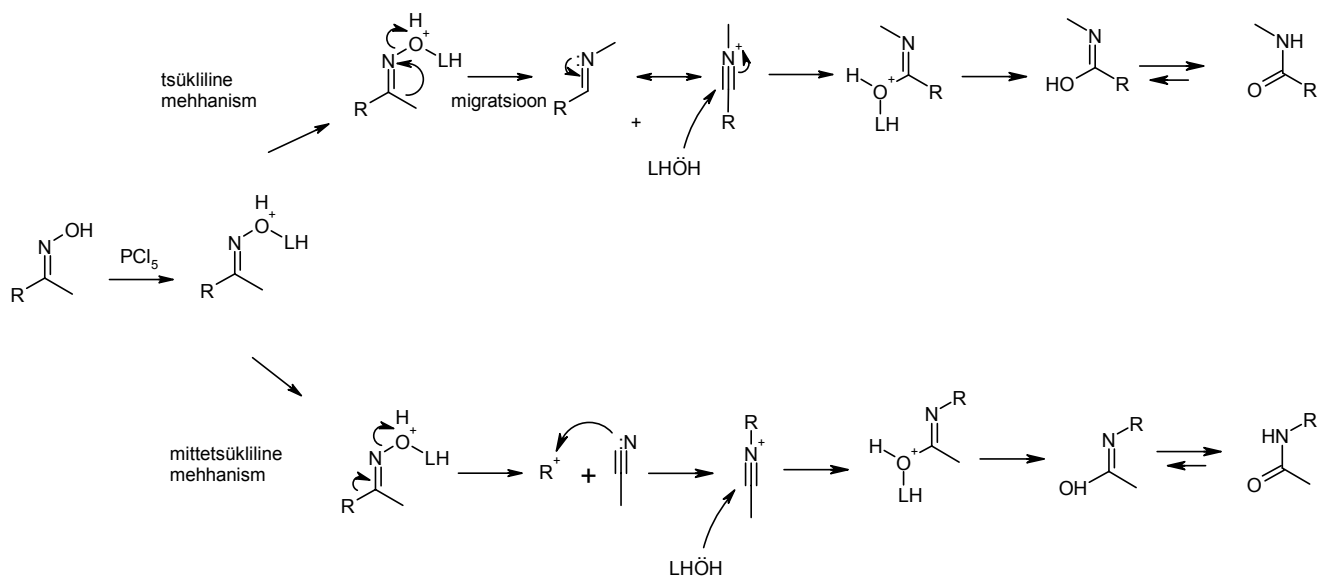


Ülesanne 5.

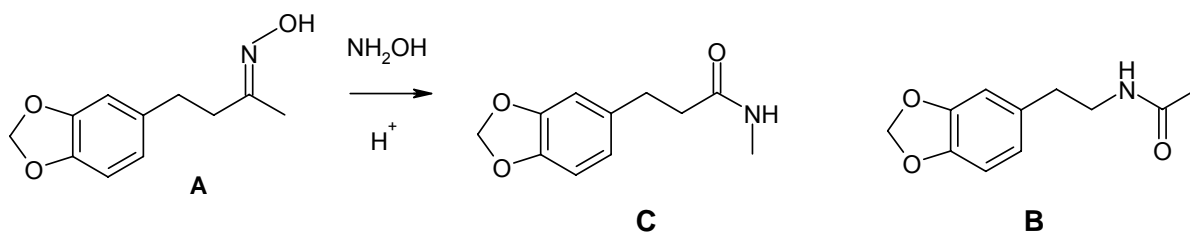
a)



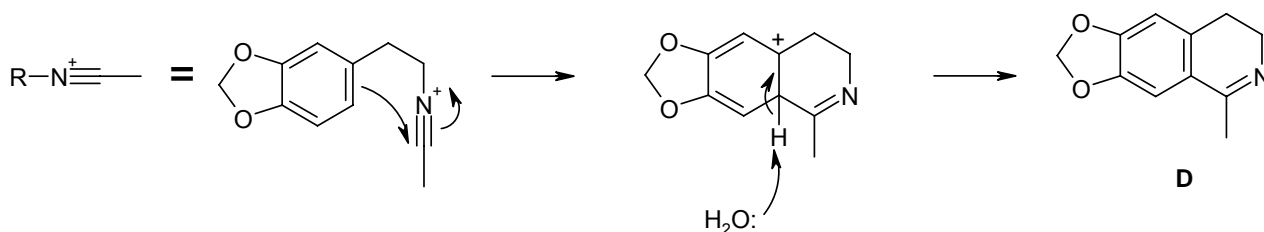
b)



c)

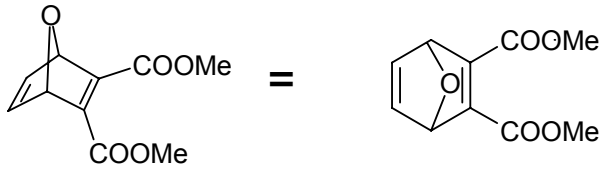


d)



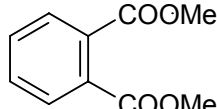
Teades, et **D** on aine **B** moodustamise kõrvalprodukt, siis **B** on atsetamiid ning **C** on N-metüülamiid (vt vastust (d) punktile). Aine **C** võib tekkida nii tsükliklise (R asendaja migreerub) kui ka mittetsükliklise mehhanismi (tekib R karbokation) kaudu. (c) alampunktis on näidatud ainult mittetsüklikiline mehhanism.

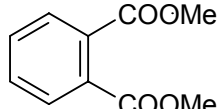
Ülesanne 6.

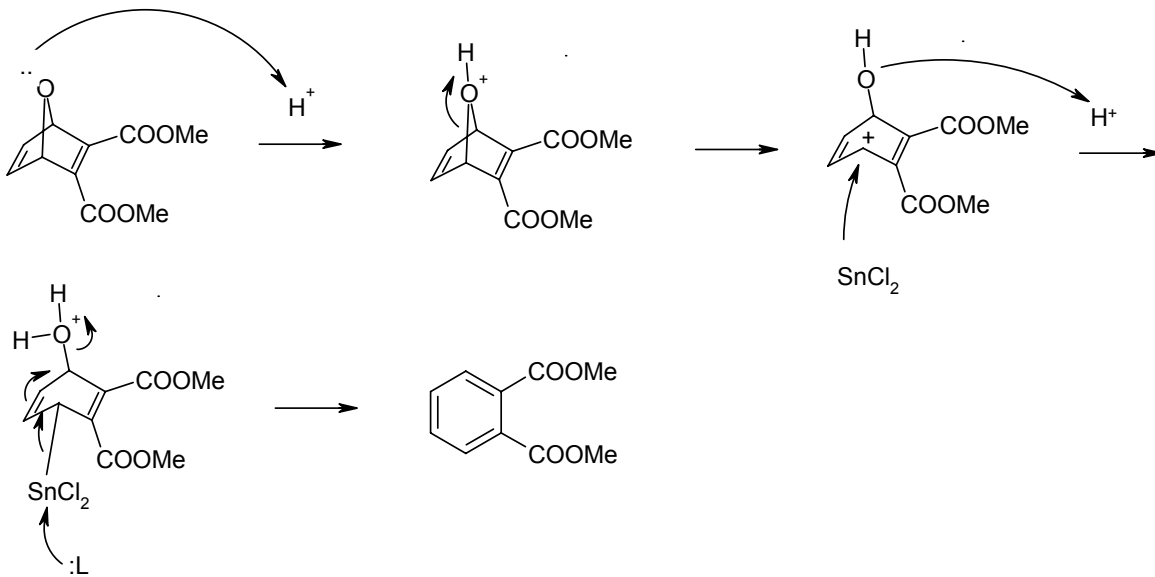


a)

- b) ^1H TMR spektri signaalid 7-8 ppm vahemikus vastavad aromaatsetele vesinikele ning ^{13}C TMR spektri kolm signaali 125-135 ppm vahemikus vastavad aromaatsete süsinikele. IR-spektri piik ca 1730 cm^{-1} juures viitab karboksüülrühma olemasolule.



Järelikult aine **B** on . Nii ^1H TMR signaalide 2:3 suhe kui ^{13}C TMR signaalide arv ja paigatus on kooskõlas meie poolt välja pakutud struktuuriga.



Ülesanne 7.

a) Segada võib Hg_2Cl_2 (põhimõtteliselt ka SbOCl ja BiOCl).

b) Plii, sest lahustuvuskorrutis on suurem.

c) $A(\text{Ag}) = 107.9$; $M(\text{AgCl}) = 143.3$; $A(\text{Pb}) = 207.2$; $M(\text{PbCl}_2) = 278.1\text{ mg/mmol}$

EDTA reageerib kõigi kationidega vahekorras 1:1

$$n(\text{Pb}) = 0.0200\text{ mmol/ml} \cdot 9.65\text{ ml} \cdot 5 = 0.965\text{ mmol}$$

$$m(\text{Pb}) = 0.965\text{ mmol} \cdot 207.2\text{ mg/mmol} = 144\text{ mg}$$

$$\% \text{Pb} = (144\text{ mg} / 1230\text{ mg}) \cdot 100\% = 11.7\%$$

$$m(\text{PbCl}_2) = 0.965\text{ mmol} \cdot 278.1\text{ mg/mmol} = 193.3\text{ mg}$$

$$m(\text{AgCl}) = 303\text{ mg} - 193.3\text{ mg} = 109.7\text{ mg}$$

$$m(\text{Ag}) = (109.7\text{ mg} / 143.3\text{ mg/mmol}) \cdot 107.9\text{ mg/mmol} = 82.6\text{ mg}$$

$$\% \text{Ag} = (82.6\text{ mg} / 1230\text{ mg}) \cdot 100\% = 6.7\%$$