

CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN



חוברת בעיות תאורטיות

20 ליולי, 2007
מוסקבה, רוסיה

בהצלחה!

הנחיות כלליות חשובות

- רשום את שמך ואת הקוד שתקבל בכל אחד מעמודי גיליון התשובות.
- לרשותך 5 שעות לסיום המבחן. אי עצירת העבודה בעת השמע הסימן לעצור (STOP command) יגרום ציון אפס (0) בשאלה זו.
- כתוב את תשובותיך וחישוביך בתוך המסגרות המתאימות בגיליון התשובות.
- השתמש רק בעט ובמחשבון שניתנו לך.
- בגיליון השאלות ישנם 24 עמודים (כולל דף השער וטבלה מחזורית בסוף) ובגיליון התשובות **Y** עמודים (כולל דף השער).
- ניתן לבקש את הגירסה האנגלית.
- תוכל לבקש רשות לצאת לשירותים.
- לאחר שתסיים את המבחן, הכנס את כל הדפים כולל גיליון השאלות והתשובות למעטפה, וסגור אותה.
- הישאר לשבת עד שתונחה לעזוב את החדר.

רשימת קבועים ונוסחאות שימושיות

Gas constant	$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Avogadro constant	$N_A = 6.022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Planck constants	$h = 6.626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ $\hbar = 1.055\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Speed of light	$c = 3.00\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Uncertainty relation	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
Gibbs energy of a condensed phase at pressure p	$G = pV + \text{const}$
Excess pressure caused by surface tension	$\Delta P_{\text{in}} = 2\sigma / r$
Relation between equilibrium constant and Gibbs energy	$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
Gibbs energy at constant temperature	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Isotherm of a chemical reaction	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$ with $Q = \frac{\text{product of } c(\text{products})}{\text{product of } c(\text{reactants})}$
Arrhenius equation	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
Osmotic pressure of a solution	$p = c RT$
Beer- Lambert law	$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon lc$

$$V(\text{cylinder}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{sphere}) = 4\pi r^2$$

$$V(\text{sphere}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

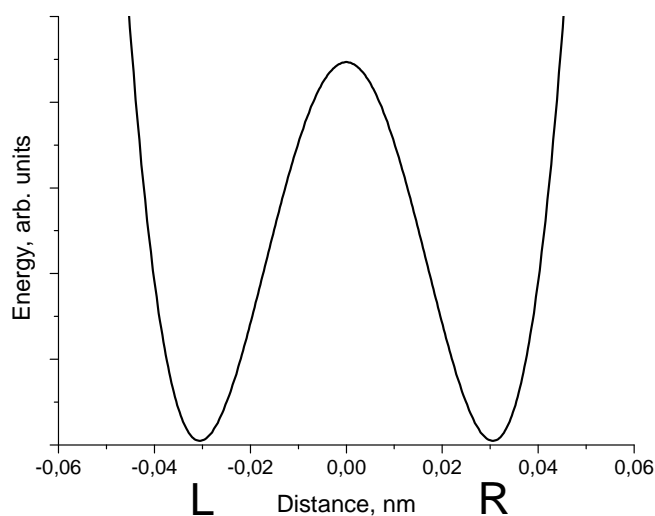
בעיה מספר 1: מינהור (tunneling) של פרוטון

מינהור של פרוטון דרך מחסומי אנרגיה הינו אפקט חשוב, שניתן לראותו בהרבה צורונים מורכבים המכילים קשרי מימן (DNA, חלבונים וכו'). Malonaldehyde (propanedial) הינו אחת מהמולקולות הפשוטות בה יכול להתרחש מעבר פרוטון אינטראמולקולרי.

1.1.1 צייר את נוסחאות המבנה של *propanedial* ושניים מהאיזומרים שלו, אשר יכולים להתקיים בשיווי משקל עם *propanedial*.

1.1.2 בתמיסה מימית *propanedial* הינו חומצה חלשה, הדומה בחוזקה לחוזק של חומצה אצטית. סמן את המימן החומצי. הסבר מדוע הוא חומצי (בחר אפשרות אחת מגיליון התשובות).

בציור להלן נתון פרופיל האנרגיה של מעבר פרוטון אינטראמולקולרי (תלות האנרגיה במרחק של צנועת הפרוטון (בננומטרים, nm)). לעקומת האנרגיה צורת שני בורות סימטריים.

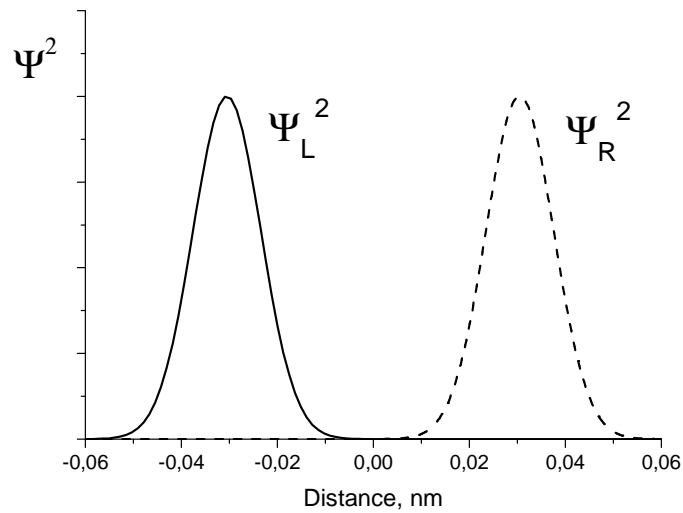


1.2.1 צייר את המבנים המתאימים לשתי נקודות המינימה בעקומה זו.

פרוטון עובר דה-לוקליזציה בין שני אטומים ומתנדנד (oscillates) בין שתי נקודות מינימה L ו-R בתדירות זוויתית $\omega = 6.48 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. צפיפות ההסתברות (probability density) עבור פרוטון תלויה בזמן לפי:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} \left[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t) \right]$$

פונקציות הגל $\Psi_L(x)$ ו- $\Psi_R(x)$ מתארות פרוטון הממוקם בבור השמאלי והימני, בהתאמה:



1.3.1 כתוב את הביטויים עבור צפיפות ההסתברות בשלושה רגעים: $t = 0$ (a); $t = \pi/(2\omega)$ (b); $t = \pi/\omega$ (c). צייר את הגרפים של שלוש הפונקציות האלה.

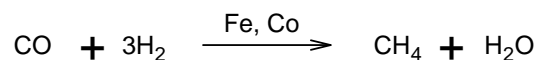
1.3.2 מבלי לחשב, קבע את ההסתברות למציאת הפרוטון בבור השמאלי ב- $t = \pi/(2\omega)$.

1.3.3 כמה זמן דרוש לפרוטון לעבור מבור אחד לשני? מהי המהירות הממוצעת של הפרוטון בזמן המעבר?

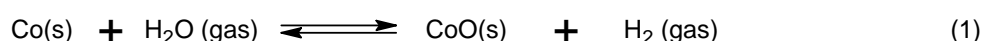
1.3.4 מעקומת האנרגיה לעיל, הערך את אי הודאות במיקום הפרוטון היוצר קשרי מימן. הערך את אי הודאות המינימלית במהירות הפרוטון. השווה ערך זה עם זה שהתקבל ב- **1.3.3** והסק מסקנה לגבי מינהור הפרוטון (בחר אחת מהאפשרויות בגיליון התשובות).

בעיה מספר 2: ננוכימיה

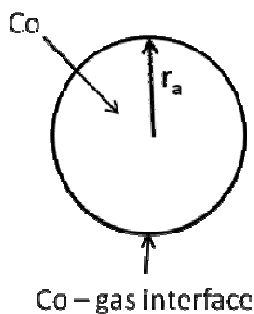
מתכות השייכות לתת הקבוצה של ברזל משמשות כזרזים יעילים בתהליך ההידרוגנציה של Fischer-CO (Tropsch reaction)



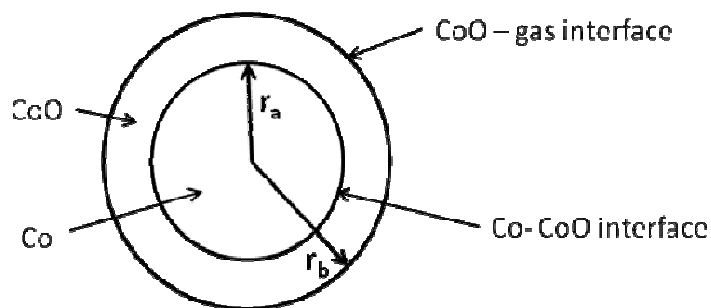
בד"כ משתמשים בזרז (למשל, קובלט) בצורת חלקיקים ננומטריים מוצקים בעלי צורה כדורית (תמונה 1). הירידה בגודל הזרז מעלה את הפעילות הקטליטית באופן ניכר. אולם, מתרחשת תגובת לוואי לא רצויה שהיא חימצון הזרז:



בכלי התגובה נוצר קובלט אוקסיד, cobalt oxide (bulk). תוצר זה גורם לאובדן בלתי הפיך במסת הזרז. קובלט אוקסיד מוצק יכול להיווצר גם על שטח פנים של Co(s). במקרה זה נוצרת שכבה כדורית חדשה מסביב לשטח הפנים של הזרז (ראה ציור 2) והפעילות הקטליטית יורדת.



1-1 ציור 1



2-2 ציור 2

כעת נראה כיצד יצירת ננו-חלקיקים משפיעה על שיווי המשקל של תגובה (1). להלן משוואה שימושית:

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

2.1.1 חשב את אנרגיית גיבס הסטנדרטית $\Delta_r G^0(1)$ ואת קבוע שיווי המשקל עבור תגובה (1) ב- $T = 500\text{K}$. (לרשותך טבלת נתונים בסוף השאלה).

2.1.2 חשב את קבוע שיווי המשקל עבור תגובה (1) כאשר זרז הקובלט מופיע בצורת חלקיקים כדוריים (ציור 1) ברדיוסים הבאים:

$$(a) 10^{-8} \text{ m},$$

$$(b) 10^{-9} \text{ m}.$$

מתח הפנים בשטח המגע $Co\text{-}gas$ הינו 0.16 J/m^2 . CoO יוצר bulk phase.

הכניסו את תערובת הגזים המשתתפת בתגובת Fischer-Tropsch (CO, CH_4, H_2, H_2O) לתוך כלי המכיל את זרז הקובלט. הלחץ הכללי הינו $p = 1 \text{ bar}$, הטמפרטורה $T = 500 \text{ K}$. שבר המולים של המימן (%) בתערובת הינו 0.15%.

2.2.1 מהו הערך המינימלי של שבר המולים של מים (%) בתערובת הגזים, עבורו החימצון הספונטני הלא רצוי של הזרז נעשה אפשרי, כך שיייתכן ו- CoO solid bulk יופיע במערכת? הנח כי זרז הקובלט הינו בצורת

bulk phase (a)

(b) חלקיקים ננומטריים בעלי $r_a = 1 \text{ nm}$ (ציור 1)

2.2.2 מה תציע כדי להגן על החלקיקים הננומטריים של Co מהחימצון הספונטני ובעקבותיו ההיווצרות של CoO bulk ביחס קבוע של $p(H_2O) / p(H_2)$ וטמפרטורה קבועה:

(a) להגדיל את r_a

(b) להקטין את r_a

(c) אין השפעה ל- r_a

נניח כעת כי קובלט אוקסיד מוצק יוצר שכבה כדורית מסביב לחלקיק ננומטרי של קובלט. במקרה זה החלקיק הננומטרי מורכב גם מהמגיב (Co) וגם מהתוצר (CoO) (ציור 2).

בשאלות הבאות סמן מתח פנים כ- σ_{CoO-Co} , $\sigma_{CoO-gas}$, רדיוסים r_a, r_b , נפחים מולאריים $V(Co)$; $V(CoO)$.

2.3.1 רשום את הביטוי עבור פונקציית גיבס המולארית הסטנדרטית של CoO .

2.3.2 רשום את הביטוי עבור פונקציית גיבס המולארית הסטנדרטית של Co .

דגו. אם שני שטחי מגע כדוריים מקיפים חלקיק ננומטרי, הלחץ העודף במרכזו נתון ע"י הביטוי

$$P_{in} - P_{ex} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i , הינו הרדיוס ו- σ_i הינו מתח הפנים בשטח המגע הכדורי i .

2.3.3 בטא את אנרגיית גיבס הסטנדרטית של תגובה (1), $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$, במונחים של

$$\sigma_{CoO-gas}, \sigma_{CoO-Co}, r_a, r_b, V(Co); V(CoO), \Delta_r G^0(1)$$

2.3.4 כאשר החימצון הספונטני של Co מתחיל, הרדיוסים של שתי השכבות בחלקיק הננומטרי (ציור 2)

$$\sigma_{CoO-gas} = 2\sigma_{CoO-Co} \text{ הנח כי } \Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0) \text{ ו- } r_a = r_b = r_0$$

איזה מן הציורים בגיליון התשובות מתארים נכון את התלות של $\Delta_r G^0(1, r_0)$ ב- r_0 ?

2.3.5 במה תבחר בכדי להגן על ננוחלקיקים של Co מפני ההיווצרות הספונטנית של השכבה החיצונית של

CoO ביחס קבוע של $p(H_2O) / p(H_2)$ וטמפרטורה קבועה:

(a) להגדיל את r_0

(b) להקטין את r_0

(c) אין השפעה ל- r_0

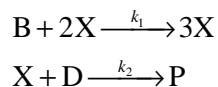
נתונים:

חומר	$\rho, \text{g/cm}^3$	$\Delta_r G_{500}^{\circ}, \text{kJ/mol}$
Co (s)	8.90	
CoO (s)	5.68	-198.4
H ₂ O (gas)		-219.1

בעיה מספר 3: תגובות כימיות לא יציבות

לתגובות כימיות רבות יש התנהגות קינטית לא יציבה. בתנאים שונים (ריכוזים וטמפרטורה) תגובות כאלה יכולות להמשיך בכמה אופנים: יציב, מתנדנד (oscillatory) או כאוטי. רוב התגובות האלה כוללות שלבים בסיסיים של אוטוקטליזה.

התייחס למנגנון תגובה פשוט המערב שלב אוטוקטליטי:



(B ו-D הינם מגיבים, X הוא תוצר ביניים ו-P הוא תוצר)

3.1.1 כתוב את משוואת התגובה הכוללת עבור מנגנון דו-שלבי זה. כתוב את משוואת הקצב עבור X.

3.1.2 הסק את משוואת הקצב תוך שימוש בהנחת מצב עמיד. מצא את סדרי הבאים:

(i) סדר הראקציה החלקי ביחס ל-B

(ii) סדר הראקציה החלקי ביחס ל-D

(iii) סדר הראקציה הכולל

ניח כי התגובה מתרחשת במערכת פתוחה כאשר המגיבים B ו-D מוספים באופן רציף לתערובת, כך שריכוזיהם נשארים קבועים ושונים: $[B] = [D] = \text{const}$.

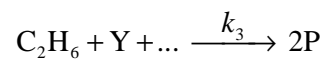
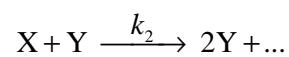
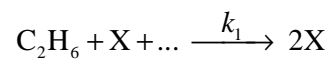
3.2.1 מבלי לפתור את המשוואה הקינטית, צייר את העקומה הקינטית $[X](t)$ עבור המקרים הבאים:

$$1) [X]_0 > k_2/k_1; \quad 2) [X]_0 < k_2/k_1.$$

3.2.2 מבלי לפתור את המשוואה הקינטית, צייר את העקומה הקינטית $[X](t)$ עבור המקרה שהתגובה ממשיכה בכלי סגור עם ריכוזים התחלתיים:

$$[B]_0 = [D]_0, [X]_0 > k_2/k_1$$

התנהגות קינטית מורכבת בהרבה אפשרית עבור תגובות בעלות כמה תוצרי ביניים. התייחס למנגנון תגובה מפושט עבור בעירה קרה של אתאן בחמצן:



בתנאים מסויימים לתגובה זו התנהגות מתנדנדת (אוסצילטורית).
תוצרי הביניים הינם פרוקסיד $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ואלדהיד $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, P הינו תוצר יציב.

3.3.1 זהה את X, Y ו- P . מלא את החסר במנגנון התגובה (קוים מקווקוים).

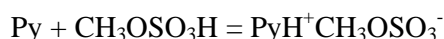
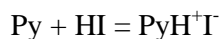
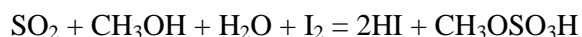
התנהגות של תגובות לא יציבות מבוקרת לעיתים קרובות ע"י טמפרטורה, המשפיעה על קבועי הקצב.
במנגנון החימצון לעיל, התנדנדות (אוסצילציות) של הריכוזים אפשרית רק אם $k_1 \geq k_2$. פרמטרים של משוואות אהרניוס נמדדו באופן נסיוני:

שלב	$A, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_A, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$1.0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3.0 \cdot 10^{12}$	100

3.4.1 מהי הטמפרטורה הגבוהה ביותר בה ההתנדנדות (אוסצילציות) אפשרית? פרט חישוביך.

בעיה מספר 4: קביעה של מים ע"י טיטרציית פישר (Fischer titration)

קביעה של מים ע"י השיטה הקלאסית של פישר כוללת טיטרציה של תמיסת הדוגמה (או תרחיף) במתנול עם תמיסת יוד מתנולית, המכילה גם עודף של SO_2 ופירידין ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py) – ראגנט פישר. התגובות הבאות מתרחשות בזמן הטיטרציה:



תכולת היוד מבוטאת בד"כ במיליגרמים של מים המגיבים עם 1 מ"ל תמיסת טיטרנט (נסמן T , mg/mL), השווה למסת המים (מ"ג) המגיבים עם 1.00 מ"ל מתמיסת היוד. T נקבע באופן נסיוני ע"י טיטרציה של דוגמא בעלת תכולת מים ידועה. הדוגמא יכולה להיות, למשל, תרכובת מהודרטת (ממויימת) או תמיסה סטנדרטית של מים במתנול. במקרה השני, צריך לקחת בחשבון שמתנול בעצמו עשוי להכיל כמות מסויימת של מים.

בכל החישובים השתמש במסות אטומיות בדיוק של 2 ספרות עשרוניות.

4.1 לעיתים הטיטרציה של מים מתבצעת בתוך פירידין, ללא מתנול. כיצד מתרחשת התגובה של I_2 עם SO_2 ו- H_2O במקרה זה? כתוב משוואת תגובה מאוזנת.

חשב ערכי T של תמיסת היוד בכל אחד מהמקרים הבאים:

4.2.1 12.20 מ"ל מתמיסת ראגנט פישר נדרשו לטיטרציה של 1.352 גרם נתרן טרטראט דיהידראט $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.2.2 כמות ידועה של מים (21.537 גרם) הוכנסה לתוך בקבוק כיוול בנפח 1.000 ליטר והנפח הושלם במתנול עד הקו. לטיטרציה של 10.00 מ"ל מתמיסה זו, נדרשו 22.70 מ"ל מתמיסת ראגנט פישר; 2.20 מ"ל מתמיסת היוד נדרשו לטיטרציה של 25.00 מ"ל מתנול.

4.2.3 5.624 גרם מים נמהלו במתנול לנפח סופי של 1.000 ליטר (תמיסה A); 22.45 מ"ל מתמיסה זו נדרשו לטיטרציה של 15.00 מ"ל תמיסת ראגנט פישר (תמיסה B). לאחר מכן ערבבו 25.00 מ"ל מתנול (מאותה סדרה ששימשה להכנת תמיסה A) עם 10.00 מ"ל מתמיסת היוד B והתערובת טוטררה עם תמיסה A. לטיטרציה זו נדרשו 10.79 מ"ל מתמיסה A.

4.3 כימאי בלתי מנוסה ניסה לקבוע את תכולת המים בדוגמת CaO תוך שימוש בראגנט פישר. כתוב משוואות תגובה/ות המצביעות על מקורות לשגיאות אפשריות באנליזה.

לטיטרציה של 0.6387 גרם תרכובת מהודרטת (ממויימת) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, נדרשו 10.59 מ"ל תמיסת יוד ($T = 15.46 \text{ mg/mL}$).

4.4.1 איזה תגובה/ות נוספת/ות, חוץ מאלה הנתונות בשאלה, יכולות להתרחש במהלך הטיטרציה? כתוב 2 משוואות.

4.4.2 כתוב משוואה של התגובה הכוללת של $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ עם ראגנט פישר.

4.4.3 חשב את ההרכב של תרכובת המהודרטת (ממויימת) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = \text{מספר שלם}$).

בעיה מספר 5: תערובת מיסתורית (משחק מחבואים אורגני)

תערובת אקוימולארית (מספר מולים שווה) X המורכבת משלושה נזולים אורגניים A , B , C טופלה במים עם טיפת חומצת מלח בחימום ונתנה, לאחר הפרדה מהמים, תערובת של חומצה אצטית ומתנול ביחס מולארי של 1:2 (1-חומצה אצטית; 2-מתנול), ללא מרכיבים נוספים. לתערובת לאחר הידרוליזה הוספה כמות קטליטית (1-2 טיפות) של חומצה גפרתית מרוכזת, ואחרי ריפלס ארוך (הרתחה עם מעבה ריפלס) התקבל החומר D , נוזל נדיף בעל ריח פירותי נעים, בניצולת של 85%. החומר D אינו זהה לאף אחד מהחומרים A , B , C .

5.1.1 צייר את נוסחת המבנה של החומר D .

5.1.2 לאיזו קבוצת חומרים אורגניים שייך החומר D ? בחר את האפשרות המתאימה מאלה הנתונות בגיליון התשובות.

5.1.3 אפילו אם תהליך הריפלס נמשך זמן כפול, הניצולת של החומר D אינה עולה על 85%. חשב את הניצולת הצפויה של D אם תילקח תערובת של חומצה אצטית ומתנול ביחס מולארי של 1:1. הנח כי (א) נפחים אינם משתנים במהלך התגובות; (ב) כל הגורמים הנוספים, כמו השפעות ממס, נפחים לא אדיטיביים, שינויי טמפרטורה וכו' הינם זניחים. אם אינך יכול לחשב באופן כמותי, אנא ציין האם הניצולת תהיה (a) זהה (85%); (b) גבוהה מ-85%; (c) נמוכה מ-85%.

ספקטרא 1H NMR של החומרים A , B , C נראים מאד דומים, ובכל אחד יש סינגלט, טריפלט וקוורטט ביחסי אינטגרציה 1:3:2 (1-סינגלט; 3-טריפלט; 2-קוורטט).

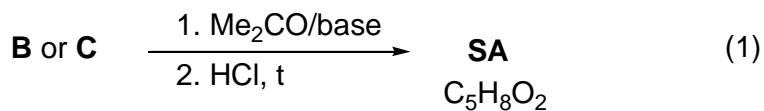
אותה תערובת X עברה הידרוליזה בסיסית. A נשאר ללא שינוי, והופרד. שאר התמיסה, לאחר החמצה והרתחה קצרה, נתנה תערובת של חומצה אצטית ואתנול ביחסים מולאריים של 2:3 (2-חומצה אצטית; 3-אתנול) מלווה בהיפלטות גז.

התערובת X (3.92 גרם) הומסה בדי אתיל אתר ועברה הידרוגנציה בנוכחות הזרז Pd על פחם פעיל. 0.448 ליטר (בתנאים סטנדרטיים) של מימן נצרכו, אבל אחרי התגובה A ו- C בודדו ללא שינוי (התקבלו 3.22 גרם מהתערובת), בעוד שאחרי ההידרוגנציה לא זוהה החומר B או כל חומר אורגני אחר מלבד די אתיל אתר.

5.2.1 קבע וצייר את המבנים של החומרים A , B , C .

5.2.2 איזה תוצרי ביניים נוצרים במהלך ההידרוליזה החומצית של C , וההידרוליזה הבסיסית של B ?

גם התגובה של **B** וגם של **C** עם אצטון (בנוכחות בסיס) ואח"כ החמצה בחומצת מלח מהולה בחימום עדין נותנת את אותו התוצר, חומצה senecioic (**SA**), חומר הנפוץ בטבע. לחילופין, ניתן לקבל חומצה senecioic מאצטון ע"י טיפולו ב-HCl ואח"כ חימצון תוצר הביניים ע"י יוד בתמיסה בסיסית. תגובה זו נותנת, מלבד המלח הנתרני של חומצה senecioic, משקע צהוב כבד (בעל צפיפות גבוהה), **E** (ראה סכימה להלן).



5.3.1 קבע את המבנה של חומצה senecioic וכתוב את סכימת התגובה המובילה לקבלת חומצה senecioic מאצטון.

5.3.3 מהו החומר **E**?

בעיה מספר 6: סיליקאטים כבסיס לקרום כדור הארץ

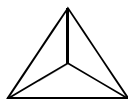
סיליקה וחומרים הנגזרים ממנה, סיליקאטים, מרכיבים בערך 90% מהחומרים שבקרום כדה"א. מסיליקה יוצרים חומר יפה – זכוכית. איש אינו יודע בדיוק כיצד התגלתה הזכוכית. ישנו סיפור מקובל הקשור במלחים פניקים שהתיכו לעיתים חול ים ומלחי נתרן (soda ash). סביר להניח שהם גילו את הסוד של "הזכוכית הנוזלית", ("liquid glass" (LGL)) - sodium metasilicate (Na_2SiO_3), תרכובת המסיסה במים (מי זכוכית).

6.1.1 התמיסה של LGL שימשה בעבר כדבק משרדי. כתוב את המשוואה (בצורה היונית) המראה את היכולת של LGL להגיב באויר ולשקוע (to set in air).

הידרוליזה של LGL במים מאפשרת קבלת תמיסה קולואידית של חומצה סיליצית (silicic acid).

6.1.2 השלם את הטבלה בגיליון התשובות. כתוב את המשוואות (בצורה היונית) המתאימות לתהליכים הממוספרים בטבלה. עבור כל תהליך, סמן בגיליון "כן" yes" אם בעקבותיו צפוי שינוי ב- pH. אם לא צפוי שינוי כזה- סמן "לא" No".

המבנה של הצורון הקיים בתמיסות מימיות של סיליקאטים מסובך למדי. אולם, ניתן להבחין במבנה המרכזי בכל הצורונים – אורתוסיליקאט טטראהדרון orthosilicate tetrahedron $(\text{SiO}_4^{4-}, 1)$:



(1)

עבור היון $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{2-}$ הנמצא בתמיסה מימית של סיליקאטים:

6.2.1 קבע את המטען (n).

6.2.2 קבע את המספר של אטומי החמצן המגשרים בין טטראהדרא סמוכים.

6.2.3 צייר את המבנה המצרף יחד כמה טטראהדרא (1). קח בחשבון כי כל טטראהדרונים סמוכים חולקים פינה משותפת.

חימר (kaolinite (clay)) בנוי משכבות חד שכבתיות טעונות (charged monolayers) בעלות ההרכב $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$.

6.2.4 השתמש באותה גישה כמו ב- 6.2.1-6.2.3, וצייר חלק (fragment) מהמבנה השכבתי המצורף יחד 16 טטראהדרא (1). שים לב ש- 10 טטראהדרא חולקים פינה משותפת עם שני שכנים כל אחד, ושאר ה- 6 חולקים פינה משותפת עם שלושה שכנים.

כאשר שמים בתוך תמיסת LGL מלחים של מתכות מעבר, נוצרים "עצים" בגוונים השייכים לצבע המלח המתאים. גבישים של $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ יוצרים "עצים" בעלי צבע כחול, בעוד שאלה של $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ יוצרים "עצים" ירוקים.

6.3.1 קבע את ה- pH של תמיסה מימית של copper sulfate ב- 25°C , בהנחה שהוא עובר הידרוליזה מעטה מאד. השתמש בקבוע החומציות הראשון של $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $K_a^1 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

6.3.2 כתוב משוואת תגובה בין תמיסות מימיות של CuSO_4 ו- sodium metasilicate (LGL). התחשב בערכי ה- pH של התמיסות המימיות של מלחים אלה.

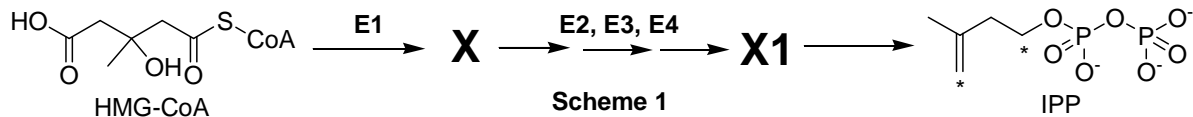
בעיה מספר 7: טרשת עורקים (Atherosclerosis) ותוצרי ביניים

של סינטזת כולסטרול

כוסטרול הינו שומן ליפדי (lipid) ביצורים חיים. שיבוש במטאבוליזם שלו מוביל לטרשת עורקים ומחלות קטלניות אחרות.

חומרים X ו-Y הינם 2 תוצרי ביניים חשובים בתהליך הביوسیנתזה של כולסטרול בחיות.

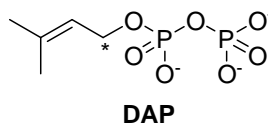
X הוא חומצה חד-פחמתית פעילה אופטית, המורכבת מאטומים של שלושה יסודות בלבד. היא נוצרת ביצורים חיים מ- (S)-3-hydroxy-3-methylpentanedioyl-coenzyme A (HMG-CoA). תגובה זו מזוהת ע"י האנזים E1 (המזרז שני סוגים של תגובות) ואינה משתמשת במים כמצע (סובסטרט). X ממשיך לעבור מטאבוליזם ל- X1 בתהליך 3-שלבי, הדורש את האנזימים E2, E3, E4, המזרזים תגובות מסוג אחד בלבד. לבסוף, X1 מתפרק באופן ספונטני (בתהליך לא אנזימטי) לתת isopentenyl pyrophosphate (3-methylbut-3-enyl diphosphate, IPP) וחומרים אי אורגניים:



7.1.1 בגיליון התשובות, סמן את סוגי התגובות עבור E1 ו-E3.

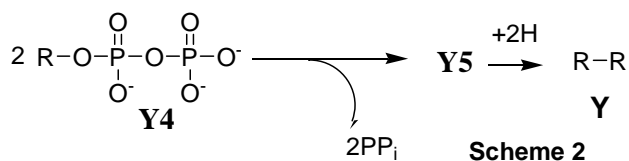
7.1.2 צייר את המבנה של X עם פרטים סטראוכימיים וציין קונפיגורציה אבסולוטית (R או S) של הסטראומר.

Y הינו פחמימן לא טבעתי בלתי רווי (unsaturated acyclic hydrocarbon). תגובת האוהונוליוה המחזרת שלו מובילה לתערובת של 3 חומרים אורגניים בלבד, Y1, Y2, Y3 ביחס מולארי 2:4:1. Y נוצר כתוצאה מתגובות צימוד (coupling) עוקבות של שני חומרים איזומריים: IPP ו-dimethyl allyl pyrophosphate (3-methylbut-2-enyl diphosphate, DAP), ולאחר מכן חיזור של קשר כפול לקבלת תוצר הצימוד הסופי Y5. אטומי הפחמן ב- IPP וב- DAP המעורבים ביצירת קשרי C-C במהלך תהליך הביوسیנתזה של Y מסומנים בכוכבית.



7.2.1 כתוב את משוואת התגובה הכוללת עבור האוזונוליזה המחזרת של DAP, אם דימתיל סולפיד (dimethyl sulfide) הינו כמגיב המחזר.

התוצר של תגובת הצימוד הסופית (פחמימן Y5) נוצר כאשר מאחדים את שני השיירים הפחמימניים (R) של תוצר הביניים Y4 :



בכל אחד משלבי הצימוד, **מלבד** זה המופיע בסכימה 2, משתחרר פירופוספאט (pyrophosphate) ביחס מולארי של 1:1 לתוצר הצימוד.

7.2.2 קבע את הנוסחה המולקולרית של Y, אם ידוע כי Y2 ו-Y3 מכילים 5 ו-4 אטומי פחמן, בהתאמה.

7.2.3 חשב את מספר המולקולות של IPP ו-DAP הדרושות ליצור Y5, אם ידוע שכל אטומי הפחמן של הפירופוספאטים האיזומריים כלולים ב-Y.

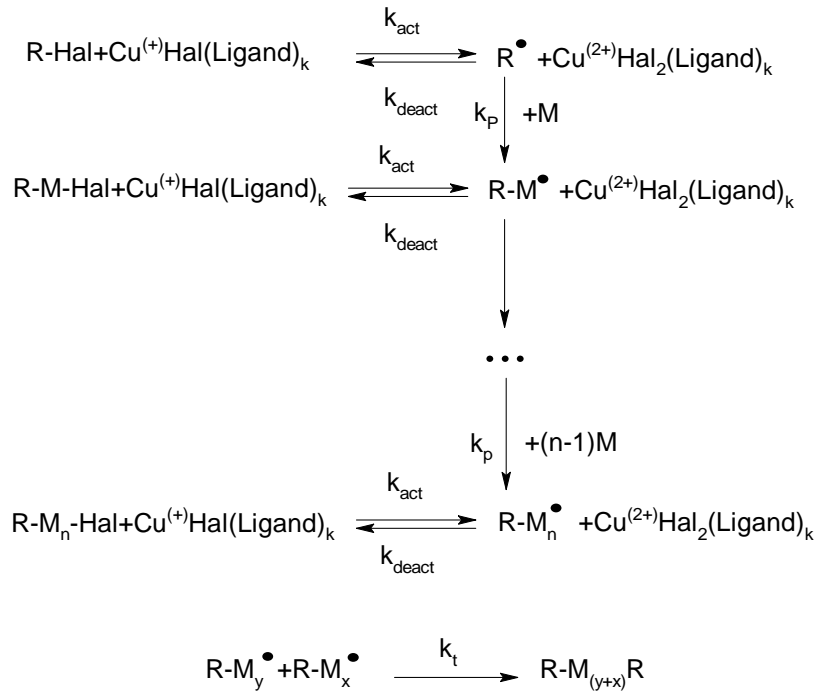
7.2.4 צייר את תוצר תגובת הצימוד של מולקולת IPP אחת עם מולקולת DAP אחת (קשר C-C יכול להיווצר רק ע"י אטומי פחמן המסומנים בכוכבית), אם ידוע כי אוזונוליזה מחזרת עוקבת של תוצר הצימוד יוצר Y1, Y2 ועוד תוצר אחד, המכיל זרחן (phosphorus).

הקשר הכפול היחיד המחזור ב-Y5 במהלך המטאבוליזם שלו ליצירת Y, נוצר בתגובה המתוארת בסכימה 2. כל הקשרים הכפולים ב-Y וב-Y4 קיימים בקונפיגורציית trans.

7.2.5 צייר את המבנים של Y ו-Y4 עם פרטים סטראוכימיים.

בעיה מספר 8: פולימרים חדשים בשיטת ATRP

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) ובעברית, פולימריזציה רדיקלית במעבר אטום, הינה אחת הדרכים החדשות והמבטיחות לסנינתזה של פולימרים. תהליך זה שונה מעט מפילמור רדיקלי בכך שהוא מבוסס על תגובת חימצון-חיזור של חומרים אורגנו הלידים (הלוגנים) עם קומפלקסים של מתכות מעבר, בעיקר Cu (I). התהליך ניתן לתיאור בסכימה הבאה (M = מונומר, Hal = הלוגן):



קבועי הקצב של התגובות הם:

k_{act} = כל תגובות האיתחול (יקראו מכאן ואילך גם אקטיבציה = activation)

k_{deact} = כל תגובות הדאקטיבציה ההפיכות (reversible)

k_p = התארכות השרשרת (chain propagation)

k_t = סיום בלתי הפיך (irreversible termination)

8.1.1 רשום ביטויים עבור משוואות הקצב הקינטיות עבור השלבים הבסיסיים (elementary stages) בתהליך פילמור ה-ATRP: אקטיבציה, (v_{act}) activation, התארכות השרשרת, (v_p) propagation, וסיום, (v_t) termination.

$x =$ הלוגן; $R = R'$ או $R-M_n = R'$

הנח שסה"כ מספר השרשראות הפולימריות שווה למספר המולקולות של המתחל. בנוסף, הנח שבכל רגע נתון בתהליך הפילמור, כל השרשראות הינן בעלות אותו אורך.

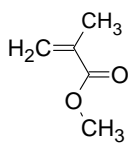
8.1.2 השווה בין קצב הדאקטיבציה והשלבים הבסיסיים (elementary stages) בתהליך ה-ATRP.

תלות ריכוז המונומר ([M]) בזמן הריאקציה (t) בתהליך ה ATRP הינו:

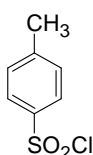
$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p \cdot [R^\cdot] \cdot t$$

$[M]_0$ = ריכוז המונומר ההתחלתי, k_p = קבוע הקצב להתארכות השרשרת, propagation, $[R^\cdot]$ = ריכוז הרדיקלים הפעילים.

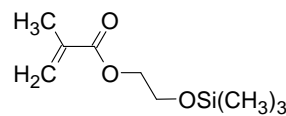
להכנת דוגמה של פולימר בשיטת ATRP, מערבבים כמויות קטליטיות של CuCl, ליגנדה אורגנית (L) ו- 31.0 mmol של המונומר מתילמטאקרילט (methyl methacrylate or MMA). גורמים לאיתחול הראקציה ע"י הוספה של 0.12 mmol של טויל כלוריד (tosyl chloride or TsCl). מבצעים את הפילמור למשך 1400 שניות. נתון: $k_p = 1616 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, וריכוז הרדיקלים במצב עמיד הינו $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



MMA



TsCl



HEMA-TMS

8.2.1 חשב את המסה (וון) של הפולימר המתקבל.

בניסוי אחר, זמן הפילמור של MMA השתנה, בעוד ששאר תנאי התגובה נשארו ללא שינוי. מסת הפולימר שהתקבל היתה 0.73 גרם. בהמשך, מוסיפים לתערובת 23.7 mmol של המונומר HEMA-TMS, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate, וממשיכים את הפילמור במשך 1295 שניות נוספות. הריאקטיביות של שני המונומרים MMA ו-HEMA-TMS הינה שווה בתנאי התגובה הנוכחים.

8.2.2 חשב את דרגת הפילמור (degree of polymerization - DP) של הפולימר המתקבל.

8.2.3 צייר את המבנה של הפולימר המתקבל (כולל קבוצות קצה), וסמן את היחידות של המונומר MMA והמונומר HEMA-TMS ע"י A ו-B בהתאמה. במידת הצורך השתמש בסימון הקופולימריזציה המתאים לפי:

$\text{block} = (\text{block})$ פילמור בבלוקים

$\text{stat} = (\text{statistical})$ פילמור סטטיסטי או רנדומלי

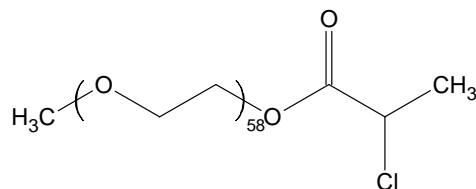
$\text{alt} = (\text{alternating})$ פילמור לסירוגין

$\text{grad} = (\text{gradient})$ פילמור בגרדיאנט

$\text{graft} = (\text{grafted})$ פילמור מורכב

למשל, בציור הבא: $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-}B_{34}$ הכוונה כי השרשראות של הפולימר C מורכבות על יחידות של A בקופולימר הרנדומלי (סטטיסטי) של A ו-B.

שיטת ATRP שמשה להכנת שני קופולימרים מסוג block copolymers, P1 ו-P2. בלוק (block) אחד בכל אחד משני block copolymers הינו זהה והוא הוכן מ-mono-(2-chloropropionyl)-polyethylene oxide המשמש בתור מאתחל מקרומולקולרי (macroinitiator):



הבלוק (block) השני בקופולימר P1 בנוי מיחידות סטירן (styrene) (C) והבלוק (block) השני בקופולימר P2 בנוי מיחידות *p*-(chloromethyl)styrene (D).

ספקטרא $^1\text{H NMR}$ של המאתחל המקרומולקולרי (macroinitiator), של P1 ושל P2 נתונים להלן. עוצמות ההאינטגרציה של הסיגנלים ניתנות בטבלה.

8.3.1 שייך את הסיגנלים של $^1\text{H NMR}$ ל-תת-המבנים (substructures) הנתונים בגיליון התשובות.

8.3.2 חשב את השבר המולי (molar fractions) של היחידות C ו-D ואת המשקלים המולקולריים של P1 ו-P2.

8.3.3 רשום את כל התגובות האפשריות של אקטיבציה המתרחשות בסינתזה של P1 ושל P2. השתמש ב-R לסימון כל מקטע שלא משתנה בפולימר, אולם כתוב את הנוסחה של R.

8.3.4 צייר את נוסחת המבנה של קופולימר P1 ומבנה אחד אפשרי לקופולימר P2. צייר את המקטע של השרשרת המכיל פוליאתילן אוקסיד (polyethylene oxide) בתור קו גלי, וסמן (כמו קודם) את היחידות המונומריות בקופולימר בתור C ו-D.

Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97			
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262			