



השלמה מ- 3 ל- 5 יחידות לימוד

תשס"ז - 2007

תשובון

1.

א. $O_{2(g)}$ הוא יסוד במצבו התקני ולכן גם ערכו של ΔH_f° וגם של ΔH_f° הם 0 מפני שהגדרת תגובת ההתהוות היא: התהוות מול חומר מן היסודות המרכיבים אותו במצבם התקני, ולכן בייצירת מול חמצן גזי ממול חמצן גזי אין שינוי באנתלפיה ובאנרגיה החופשית.

ב. i.

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{תוצרים}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{מגיבים}) = -277 - (-84.6) = -192.4 \text{ kJ/mol}$$

ii.

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{תוצרים}) - \sum S^\circ (\text{מגיבים}) = 161.1 - 205/2 - 229.5 = -170.9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

iii.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -192.4 - 298 \cdot (-170.9/1000) = -141.5 \text{ kJ/mol}$$

iv.

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{תוצרים}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{מגיבים}) = -141.5 \text{ kJ/mol}$$

נציב

$$\Delta G_f^\circ (\text{אתאנול}) - (-32.4) = -141.5$$

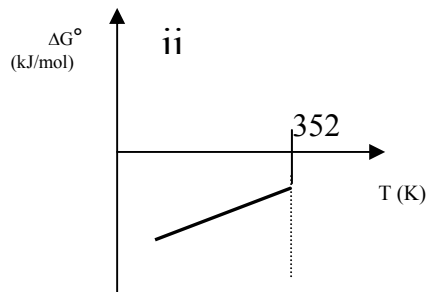
$$\Delta G_f^\circ (\text{אתאנול}) = -141.5 - 32.4 = -173.9 \text{ kJ/mol}$$

ג. ΔH° שלילי ו- ΔS° שלילי

תלות ΔG° בטמפרטורה היא על פי המשוואה:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ולכן נקודת החיתוך של הקו בציר y מתחת ל-0 והשיפוע חיובי. הגרף המתאים הוא אפוא גרף ii:



ד. i. גם על פי הגרף וגם על פי החישוב בסעיף ב iii, ערכו של ΔG° שלילי בטמפרטורת החדר, ומכאן,

על פי המשוואה $\Delta G^\circ = -T\Delta S^\circ_{\text{קום}}$ הרי ששינוי האנטרופיה ביקום חיובי, ולכן, על פי החוק השני של התרמודינמיקה התגובה ספונטנית.

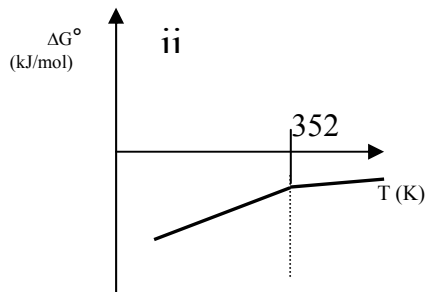
ii על פי צורת הגרף, ΔG° נעשה שלילי יותר כשמקררים ולכן קירור הכלי יגביר את הספונטניות.

iii חימום המכל נעשה משיקולים קינטיים, כלומר כדי לזרז את התגובה. בטמפרטורה גבוהה יותר אחוז המולקולות שיש להם די אנרגיה לעבור את מחסום אנרגיית השפעול גבוה יותר.

ה. על פי הטבלה, בטמפרטורה של 352K אתאנול רותח. ולכן התגובה מעל לטמפי זו היא:



בתגובה המקורית, ממול וחצי גז מקבלים מול נוזל, כלומר נעלמים מול וחצי גזים, ולכן ΔS° שלילי. בתגובה Ia מקבלים ממול וחצי גז מול גז, כלומר "נעלמים" רק חצי מול גז. ΔS° עדיין שלילי, אך פחות שלילי מהערך שלו מתחת לטמפי הזאת. שיפוע הגרף נותר חיובי, אבל פחות. ולכן הגרף ייראה כך:



.2

א. תלות ΔG° בטמפרטורה היא על פי המשוואה:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ולכן שיפוע הגרף הוא $-\Delta S^\circ$.

בתגובת השריפה של חומצה אתאנואית 2 מול גז הופכים ל-2 מול גז. כלומר השיפוע קטן מאוד. בתגובת השריפה של אתאנול 3 מול גז הופכים ל-2 מול גז, כלומר יש ירידה באנטרופיה ולכן שיפוע הגרף חיובי.

מכאן שעקומה II מתאימה לשריפת חומצה אתאנואית ועקומה I מתאימה לשריפת אתאנול.

ב. i. בטמפרטורה של 9748.2 מעלות ΔG° של תגובה I הוא אפס. ΔH° של תגובה זו הוא

-1366.7 קילו ג'אול למול. נציב זאת במשוואה עבור ΔG° ונחלץ את ΔS° ונקבל:

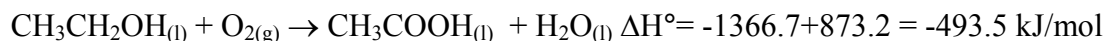
$$\Delta S^\circ = \frac{-1366700}{9748.2} = -140.2 \text{ j/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = -1366700 + 298 \times 140.2 = -1324921 \text{ j/mol} = -1324.9 \text{ kJ/mol} \quad \text{ii}$$

ג. נשתמש בחוק הס.



תגובת ההחמצה הוא ההפרש בין ΔH°_1 של שריפת האתאנול לבין ΔH°_2 של שריפת החומצה האתאנואית (או חיבור של תגובת שריפת האתאנול עם התגובה **ההפוכה** לשריפת חומצה אתאנואית) ולכן:



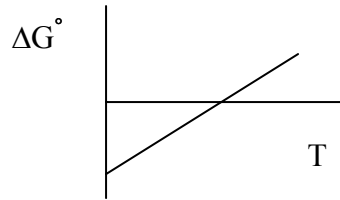
ד. גם כאן אפשר להשתמש בחוק הס ולהיעזר בגרף. ΔG° של החמצת היין הוא ההפרש בין ΔG°_1 של

שריפת האתאנול לבין ΔG°_2 של שריפת החומצה האתאנואית. מן הגרף רואים שהפרש זה שלילי

בטמפרטורות הנמוכות מ-3615 מעלות.

ד. תגובת ההחמצה של יין היא בעלת ΔH° שלילי (חישבנו) ו- ΔS° שלילי (כי במגיבים יש מול גז ובתוצרים

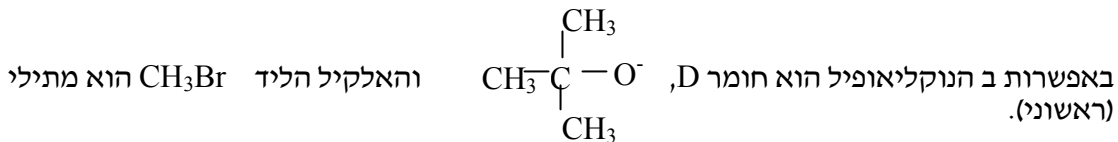
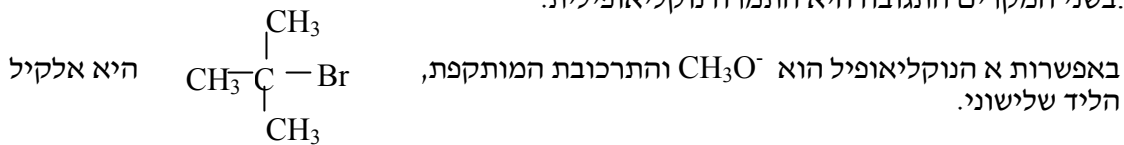
אין). צורתו הכללית של הגרף היא אפוא זו:



כלומר, רות צדקה. ככל שהטמפרטורה יורדת ΔG° נעשה שלילי יותר והתגובה ספונטנית יותר. ההאטה של החמצת היין באמצעות קירור היא, אם כך, בקרה קינטית. ככל שהטמפרטורה נמוכה יותר יש פחות מולקולות המסוגלות לעבור את המחסום של אנרגיית השפעול.

מולקולות במסע – כימיה אורגנית מתקדמת

א. i. בשני המקרים התגובה היא התמרה נוקליאופילית.

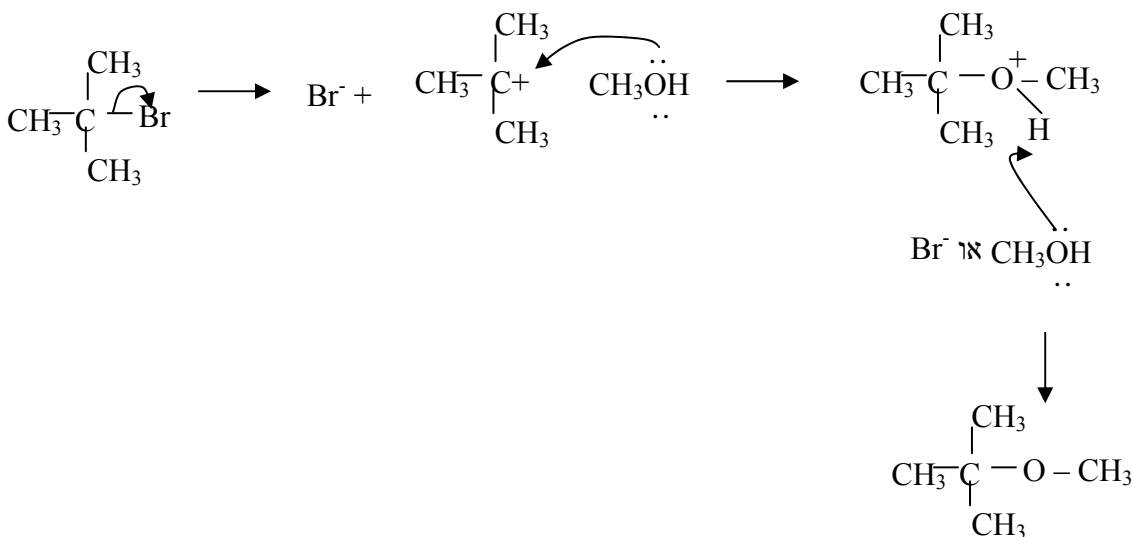


ii. באפשרות א', התגובה תתנהל במנגנון $\text{S}_{\text{N}}1$ מפני שהאלקיל הליד שלישוני. אפשרות ב' תתנהל במנגנון $\text{S}_{\text{N}}2$ מפני שהאלקיל הליד ראשוני.

ב. i. הנוקליאופיל באפשרות א' הוא גם בסיס חזק והחומר המותקף שלישוני, כלומר יש הפרעה מרחבית לתקיפת פחמן אלפא. ולכן, חומר B יפעל כבסיס והתגובה תתנהל במנגנון E_2 . חומר E יהיה אפוא האלקן $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ שנקודת הרתיחה שלו נמוכה מן הצפוי מפני שהמולקולות שלו אינן מקיימות קשרי מימן.

ii. במקרה ב' האלקיל הליד הוא בעל פחמן אחד בלבד וכן לא תיתכן תגובת אלימנציה היוצרת קשר כפול (פשוט אין פחמן בתא).

ג. במקרה זה אין בסיס בכלי התגובה ולכן לא מתרחש מנגנון E_2 . לעומת זאת מתרחשת תגובת התמרה במנגנון $\text{S}_{\text{N}}1$ שבה הממס, CH_3OH , משמש כנוקליאופיל ולהוביל לתוצר הרצוי.



ד. כאשר מערבבים את חומר A, אלקיל הליד שלישוני, עם חומר D, נוקלאופיל שהוא גם בסיס בעל נפח גדול והפרעה מרחבית גדולה, תוצר התגובה העיקרי יהיה תוצר האלימנציה (תוצר E) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

ה. הצעה 1: התגובה אכן תזרוז שכן I^- הוא קבוצה עוזבת טובה יותר מ- Br^- .
הצעה 2: חימום אכן יזרז את התגובה שכן ליותר מולקולות תהיה די אנרגיה להתגבר על מחסום אנרגיית השפעול.
הצעה 3: שימוש בכוהל הניטרלי יאט את התגובה שכן זהו נוקליאופיל גרוע יותר מן היון השלילי.
הצעה 4: שימוש בממס DMSO שהוא ממס א-פרוטי מזרז את מנגנון SN_2 מפני שהוא מערר את יציבות הנוקלאופיל, אך לא את יציבות מצב המעבר ולכן אנרגיית השפעול נמוכה יותר.

ו. i. חומר A, אלקיל הליד שלישוני מתפרק ליון קרבוניום חיובי ויון Br^- שלילי. מולקולת מים מתקיפה את יון הקרבוניום השלישוני ונוצר יון אוקסוניום שלישוני. לאחר מכן מולקולת מים נוספת פועלת כבסיס, מסירה את הפרוטון מיון האוקסוניום ומתקבל יון H_3O^+ (aq) שגורם לחומציות התמיסה.

ii. עקומה ג' מתארת את התהליך הנכון מפני שהיא מתארת שני חומרי ביניים, יון קרבוניום ויון אוקסוניום.