

## TESTAS

1. 1,058 g/cm<sup>3</sup>.

2. 1,99 mol/L

3. 67,5 J.

4. P

5. B

6. D

7. B

8. C

9. A

10. C

11. A.

12. B

13. B

14. D

15. A.

16. C

17. D

18. C

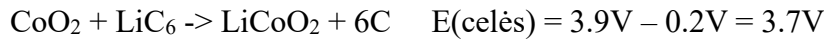
19. A

20. C

## LIČIO JONŲ BATERIJOS

1.

Naudojimo metu baterija yra energijos šaltinis, taigi  $E(\text{celės}) > 0$



1 taškas

2. a)  $\text{LiCoO}_2$  b)  $\text{CoO}_2$

2 taškai

(taškai bus skiriami už a)  $\text{CoO}_2$  b)  $\text{LiCoO}_2$  jei reakcijos lygtis 1 dalyje parašyta priešingai

3. a) + b) +

2 taškai

4.

Tinkami atsakymai (sąrašas nėra baigtinis): labai didelė elektrovaros jėga, lengvas baterijos svoris, ilgaamžiškumas.

1 taškas

5.

$$Q = 5000\text{mAh} \cdot 3.6\text{C/mAh} = 1.8 \cdot 10^4\text{C}$$

$$n(e^-) = Q/F = \frac{1.8 \cdot 10^4\text{C}}{96485\text{C mol}^{-1}} = 0.19\text{mol}$$

$$n(e^-) = n(\text{Li})$$

$$m(\text{Li}) = n \cdot M = 0.19\text{mol} \cdot 6.94\text{g mol}^{-1} = 1.3\text{g}$$

2 taškai

6.

Bateriją kraunant arba iškraunant, Li keliauja iš vienos medžiagos tarp sluoksnių į kitą. Jei kitas metalas turėtų stipresnius ryšius nei Li su kobalto(IV) oksidu ir grafitu, krovimo ir iškrovimo procesas būtų apsunkintas. Baterijoje vykstančios reakcijos aktyvacijos energija išaugtų. Bateriją krauti bus reikalinga didesnė įtampa, dėl jos baterijos degradacija bus spartesnė.

2 taškai

7.

$$\frac{\rho(\text{LiC}_6)}{\rho(\text{KC}_8)} = \frac{m(\text{LiC}_6)}{m(\text{KC}_8)} \cdot \frac{V(\text{KC}_8)}{V(\text{LiC}_6)}$$

Grafito sluoksnio struktūra nesikeičia, tik padidėja atstumas tarp sluoksnių. Tūrių santykis bus proporcingas atstumo tarp sluoksnių santykiui:

$$\frac{V(\text{KC}_8)}{V(\text{LiC}_6)} = \frac{h(\text{KC}_8) \cdot A}{h(\text{LiC}_6) \cdot A} = \frac{535 \text{ pm}}{379 \text{ pm}} = 1.45$$

Kadangi anglies atomų skaičius nesikeičia:

$$\frac{m(\text{LiC}_6)}{m(\text{KC}_8)} = \frac{M(\text{Li}_{1/6}\text{C})}{M(\text{K}_{1/8}\text{C})} = \frac{\frac{1}{6} \cdot 6.94 \text{ g/mol} + 12.0 \text{ g/mol}}{\frac{1}{8} \cdot 39.1 \text{ g/mol} + 12.0 \text{ g/mol}} = 0.779$$

$$\rho(\text{KC}_8) = \rho(\text{LiC}_6) \frac{m(\text{KC}_8)}{m(\text{LiC}_6)} \cdot \frac{V(\text{LiC}_6)}{V(\text{KC}_8)} = \frac{2.2 \text{ g/cm}^3}{1.45 \cdot 0.779} = 1.9 \text{ g/cm}^3$$

3 taškai

8.

Pirmiausiai suskaičiuojame kiek vienai pavaizduotai gardelei tenka C atomų. Sluoksnyje A kiekvienas atomas dalinasi per 6 gardeles -> iš A sluoksnio gardelei tenka 1 atomas.

B sluoksnyje centrinis atomas gardelei atitenka pilnai, o 3 kraštiniai atomai dalinasi per 3 gardeles. Iš B sluoksnio gardelei tenka 2 atomai

Iš viso pavaizduotai gardelei tenka 4 anglies atomai.

$$V(\text{gardelės}) = \frac{m(\text{C})}{\rho(\text{C})} = \frac{4M(\text{C})/N_A}{\rho(\text{C})} = \frac{4 \cdot 12.0 \text{ g/mol}}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 2.2 \text{ g/mol}} = 3.5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

A – gardelės pagrindo plotas. h – atstumas tarp grafito sluoksnių.  $V(\text{gardelės}) = 2Ah$

Pagrindas – taisyklingas šešiakampis susidedantis iš 6 lygiakraščių trikampių kurių kraštinė yra a, C-C ryšio ilgis.

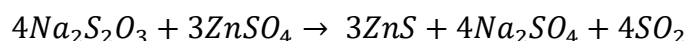
$$A = 6 \frac{a \sqrt{a^2 - a^2/4}}{2} = 5.2 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$$

$$h = \frac{V}{2A} = \frac{3.5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \cdot 10^{30} \text{ pm}^3/\text{cm}^3}{2 \cdot 5.2 \cdot 10^4 \text{ pm}^2} = 3.4 \cdot 10^2 \text{ pm}$$

3 taškai

## ZNS

1.



2.

$Zn(k) \rightarrow Zn(d)$	(Sublimacijos entalpija)
$S_8(k) \rightarrow 8S(d)$	(Atomizacijos energija)
$Zn(d) \rightarrow Zn^+(d) + e^-(d)$	(Pirma jonizacijos energija)
$Zn^+(d) \rightarrow Zn^{2+}(d) + e^-(d)$	(Antra jonizacijos energija)
$S(d) + e^-(d) \rightarrow S^-(d)$	(Pirma elektrono giminiškumo entalpija)
$S^-(d) + e^-(d) \rightarrow S^{2-}(d)$	(Antra elektrono giminiškumo entalpija)

3.  $\Delta H_f(ZnS) = +3584 \text{ kJ/mol}$

4.

- $\alpha$ -Siera yra plačiausiai žemėje paplitusi sieros alotropinė atmaina.
- $\alpha$ -Siera yra stabiliausia sieros alotropinė atmaina standartinėmis sąlygomis.**
- $\alpha$ -Siera yra reaktyviausia sieros alotropinė atmaina standartinėmis sąlygomis.
- $\alpha$ -Siera yra pagrindinė sieros alotropinė atmaina cheminėje sintezėje ir pramonėje.

5.

Dėl elektronų ekranavimo,  $S^-$  anijono efektyvusis branduolio krūvis yra mažesnis lyginant su S atomu, todėl antrasis elektronas yra efektyviai silpniau traukiamas branduolio. Taip pat, antrasis elektronas jungiasi prie anijono, todėl daug energijos sunaudojama Kulono elektrono-elektrono stūmos jėgom įveikti.

6.

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m_{Zn} + m_S}{V} = \frac{n_{Zn}M_{Zn} + n_S M_S}{a^3} = \frac{\frac{N_{Zn}}{N_A} M_{Zn} + \frac{N_S}{N_A} M_S}{a^3} \\ &= \frac{\left( \frac{4 \cdot 65.38 \frac{g}{mol}}{6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}} \right) + \left( \frac{\left( \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 \right) \cdot 32.06 \frac{g}{mol}}{6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}} \right)}{(5.406 \cdot 10^{-10} m)^3} = 4.097 \cdot 10^6 \frac{g}{m^3} \\ &= 4.097 \frac{g}{cm^3} \end{aligned}$$

7.

A – puslaidininkio, B – laidininko, C – izoliatoriaus.

8.

$$\begin{aligned}\Delta E &= h \frac{c}{\lambda} = (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}) \left( \frac{2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{450 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \right) = 4,41 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ &= \frac{4,41 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,60218 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}}} = 2,76 \text{ eV}\end{aligned}$$

## NUKĄSTO LAIPSNIO POLIMERIZACIJA

(toliau  $M_0$  – monomero molinė masė,  $M_p$  – polimero molinė masė,  $[M]$  – monomero momentinė koncentracija)

$$\text{Log}(M) = A - BV_e$$

$$B = (\text{Log}(M_{st2}) - \text{Log}(M_{st1})) / (V_{e1} - V_{e2}) = (\text{Log}(3468000) - \text{Log}(1224)) / (9,8903 - 5,5749) = 0.8$$

$$A = \text{Log}(1224) + 0.8 * 9,8903 = 11$$

2.

$$-dI/dt = k_d[I] \quad (1t \text{ už lygtį, } 1t \text{ už teisingą ženklą)}$$

$$-d[M]/dt = k_a[R^*][M] = 2k_d[I] \quad (1t \text{ už lygtį, } 1t \text{ už teisingą ženklą)}$$

Iniciatoriaus skilimas yra greitį ribojanti stadija, nes susidarę radikalai yra labai aktyvios dalelės t.y.  $k_a \gg k_d$  (1t.). Pritaikius stacionariosios būsenos prielaidą  $2k_d[I] = k_a[R^*][M]$  (1t.)

$$-d[M]/dt = k_p[M][M_n^*] \quad (1t.) \quad (1t \text{ už lygtį, } 1t \text{ už teisingą ženklą)}$$

$$d[M_{n+m}]/dt = k_t[M_n^*][M_m^*] \text{ arba } 2k_t[M^*]^2 \quad (1t \text{ už lygtį, } 1t \text{ už teisingą ženklą)}$$

3.

Vidutinė polimero masė –  $M_p = N_{\text{monomerų}} / N_{\text{polimerų}} * M_0$ . Čia  $N_{\text{monomerų}}$  – sunaudotų monomerų molekulių skaičius,  $N_{\text{polimerų}}$  – susidariusių polimerų molekulių skaičius,  $M_0$  – monomero molinė masė. 1t

Sunaudotų molekulių skaičius proporcingas polimerizacijos greičiui  $k_p[M][M^*]$

Naujų grandinių skaičius proporcingas inicijavimo greičiui  $2k_d[I]$

Kiek monomero molekulių tenka vienai polimero molekulei kai dviejų inicijuotu grandiniu susidaro 1 galutinė polimero molekulė?

$N_{\text{polimerų}} \sim 2k_d[I]/2$ . Inicijavimo greitis dalinamas iš dviejų, nes iš dviejų susidariusių grandinių lieka viena polimero grandinė. 1t (+1t jeigu nepamiršta padalinti iš 2)

$N_{\text{monomerų}} \sim k_p[M][M^*]$  1t

$M_p/M_0 = 2 * (\text{Sunaudotų molekulių skaičius} / \text{Naujų grandinių skaičius})$  1t

$M_p = (k_p[M][M^*]/k_d[I]) * M_0$  1t

4.

Radikalai yra labai aktyvios, greitai reaguojančios dalelės. Jie yra sunaudojami beveik iš karto, kai atsiranda, todėl jų koncentracija nusistovi ties kažkokiu mažu skaičiumi, t.y. inicijavimo ir terminavimo greičiai yra vienodi  $2kt[M^*]^2 = 2kd[I] \rightarrow [M^*] = \sqrt{kd[I]/kt}$ .  $M_p$  – polimero molinė masė,  $M_0$  – monomero molinė masė,  $[M]$  – monomero koncentracija,  $[I]$  Iniciatoriaus koncentracija.

$$M_p = (k_p[M][M^*]/2kd[I]) * M_0 = (k_p[M] \sqrt{kd[I]/kt}) / 2kd[I] * M_0 = k_p[M] / \sqrt{k_dkt[I]} * M_0 \cdot 2t$$

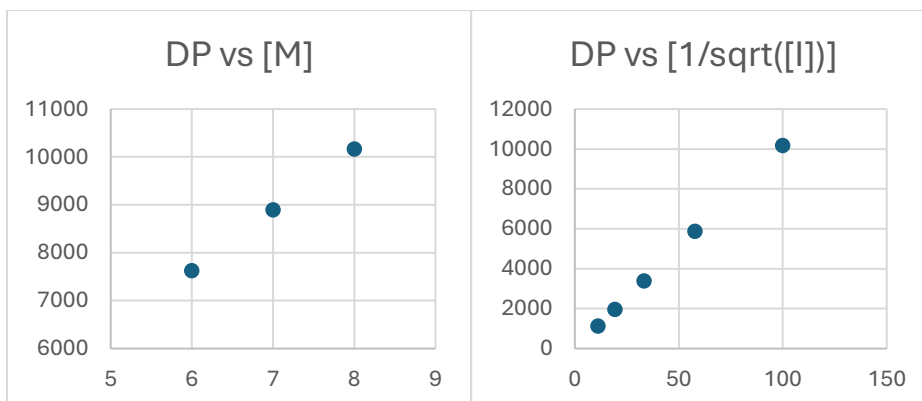
5.

Kinetikos išvados:

$$M_p \sim [M] \cdot t$$

$$M_p \sim 1/\sqrt{[I]} \cdot t$$

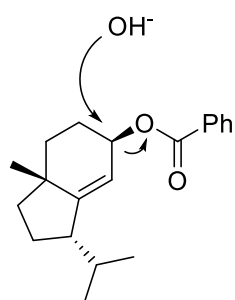
Ekperimentų rezultatai: 2t



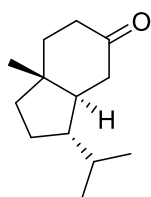
# KVAPŲ IR POLICIKLŲ PASAULIS

1. <b>A</b> (tinkamą apibraukite)			
2. <b>B</b>	3. <b>C</b>	4. Reakcijos sąlygos (tinkamas apibraukite)	5. <b>D</b> <b>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub></b>
		$\text{Al}_2\text{O}_3, \Delta$ $\text{KOH}, \Delta$ $\text{NaH}, \Delta$ $\text{H}_2, \text{Pd/C}$	
6. Fragmentų skaičius:	7. <b>E</b>	7. <b>F</b>	8. Šalutinis produktas:
2			
9. <b>H</b>	9. <b>I</b>	9. <b>J</b>	

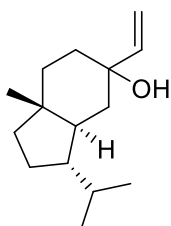
10. I → J



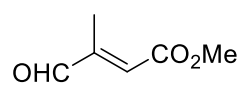
11. K



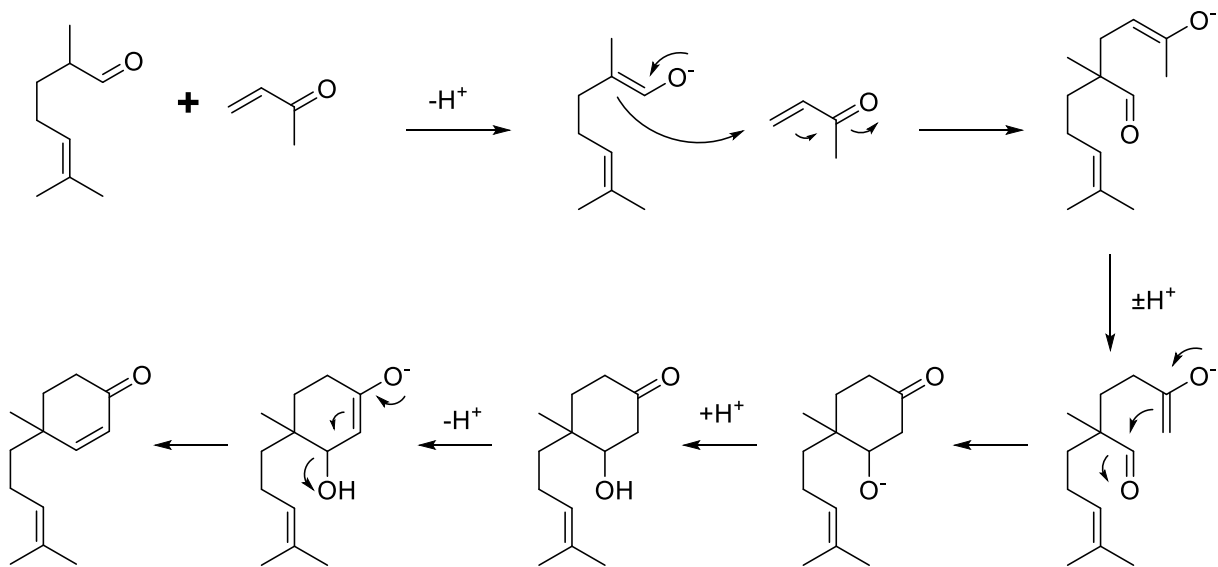
11. L



11. M



12. G susidarymo mechanizmas:



Galima pradžioje enolizuoti ir butenoną.

## (NE)MĖNULIO FAZĖ

### 1. Teisingas atsakymas: 470 K / 197 °C / 387 °F

Jei pateikto atsakymo paklaida yra iki  $\pm 10$  K (imtinai) – **2 taškai**.

Jei pateikto atsakymo paklaida yra didesnė už  $\pm 10$  K, bet iki  $\pm 30$  K – **1 taškas**.

**Paiškinimas:** diagramoje surandame tašką, kuris guli ant skysčio-dujų fazės ribojančios kreivės ir yra ties maždaug  $10^5$  Pa ( $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5$  Pa)

*Suma: 2 taškai.*

### 2. Teisingi atsakymai:

virimas       lydymasis       sublimacija       kietėjimas

3 teisingi atsakymai – **4 taškai**.

2 teisingi atsakymai – **3 taškai**.

3 teisingi atsakymai + 1 neteisingas atsakymas – **3 taškai**.

1 teisingas atsakymas – **2 taškai**.

2 teisingi atsakymai + 1 neteisingas atsakymas – **2 taškai**.

1 teisingas atsakymas + 1 neteisingas atsakymas – **1 taškas**.

**Paiškinimas:** siurblio veikimo 223-473 K temperatūrų ir  $10^2$ – $10^5$  Pa slėgių intervale matome kietas-skystis fazių ribą (reiškia, gali grįžtami vykti lydymasis ir jam atvirkštinis procesas – kietėjimas) ir skystis-dujos fazių ribą (reiškia, gali vykti virimas).

*Suma: 4 taškai.*

### 3. Sprendimas:

Panaudojamas tankio-masės-tūrio sąryšis (**1 taškas**), masė pakeičiama į molinės masės ir kiekio sandaugą (**1 taškas**) ir tada pastebime, jog išraiškoje gautas  $n/V$  yra tiesiog apverstas molinis tūris ( $V_m = V/n$ ) (**1 taškas**):

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{M}{V_m}$$

Iš užduotyje pateiktos lygties kritinėms sąlygoms išsireiškiame molinį tūrį (**1 taškas**) ir įstatome į tankio išraišką (**1 taškas**):

$$V_{m,c} = \frac{3RT_c}{8p_c} \quad \rightarrow \quad \rho_c = \frac{M}{V_{m,c}} = \frac{M}{\frac{3RT_c}{8p_c}} = \frac{8Mp_c}{3RT_c}$$

Teisingai susirandame kritinio taško (C) temperatūrą ir slėgį iš diagramos:  $T_c = 720 \text{ K}$  ( $\pm 20 \text{ K}$ ) (**1 taškas**),  $p_c = 9 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  (teisingai vertinami visi pasirinkimai nuo  $p_c = 5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  iki  $p_c = 2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ ) (**1 taškas**).

Teisingai sudedame etilenglikolio molinę masę (**1 taškas**) ir atliekame visą skaičiavimą (**1 taškas**):

$$\rho_c = \frac{8 \cdot (2 \cdot 0,01201 + 6 \cdot 0,00101 + 2 \cdot 0,01600) \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 9 \cdot 10^6 \text{ Pa}}{3 \cdot 8,31447 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 720 \text{ K}} = 249 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$= 0,249 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

**Komentaras:** jei gautas tankis dėl netiksliai pasirinktų kritinių parametų varijuoja tarp  $100 \text{ kg/m}^3$  ir  $600 \text{ kg/m}^3$ , visi taškai yra skiriami (jei sprendimas teisingas).

**Komentaras:** kiti sprendimo keliai, jei logiški, vertinami visais taškais.

*Suma: 9 taškai.*

#### 4. Teisingas atsakymas: E:ChCl – 2 taškai.

**Paiškinimas:** E:ChCl eutektinis mišinys eutektiniame taške O išlieka skystas iki  $-31 \text{ }^\circ\text{C}$ , o U:ChCl mišinio eutektinis taškas yra ties  $+31 \text{ }^\circ\text{C}$ , vadinasi, jis pradeda stingti aukštesnėje temperatūroje.

*Suma: 2 taškai.*

#### 5. Teisingi atsakymai:

- I.                       II.                       III.

2 teisingi atsakymai – 4 taškai.

2 teisingi atsakymai + 1 neteisingas atsakymas – 2 taškai.

1 teisingas atsakymas – 2 taškai.

1 teisingas + 1 neteisingas atsakymas – 1 taškas.

**Paiškinimas:** tiek II., tiek III. proceso metu skysčio santykinai daugėja (nes  $\alpha$ -ChCl lydosi), todėl termodinaminės netvarkos mišinyje daugėja ir molinė entropija auga. I. procese vyksta skysčio sukietėjimas, netvarkos mažėja, todėl entropija mažėja.

*Suma: 4 taškai.*

#### 6. Sprendimas:

Norėdami pasinaudoti fazių diagrama, turime surasti ChCl molinę dalį mišinyje, kuri yra lygi (1 taškas):

$$\chi_{\text{ChCl}} = \frac{n_{\text{ChCl}}}{n_{\text{ChCl}} + n_U}$$

Pakeičiame kiekius į masių ir molinių masių santykius (1 taškas) ir, teisingai sudėję molines mases (2 taškai), apskaičiuojame molinę dalį (1 taškas):

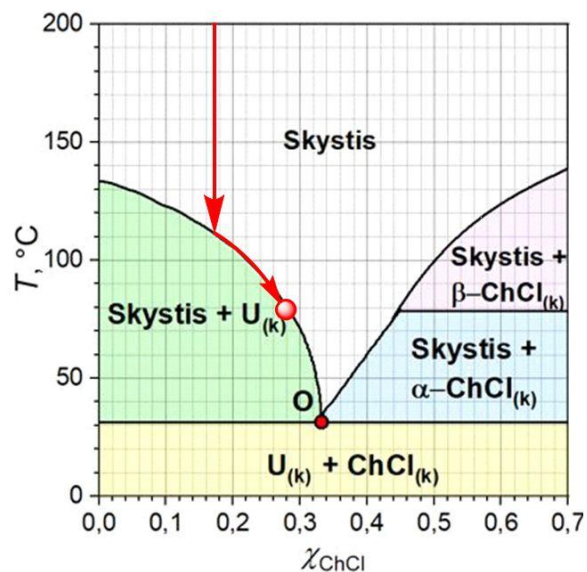
$$M_{\text{ChCl}} = 5 \cdot 12,01 + 14 \cdot 1,01 + 14,01 + 16,00 + 35,45 = 139,65 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_U = 12,01 + 4 \cdot 1,01 + 2 \cdot 14,01 + 16,00 = 60,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\chi_{\text{ChCl}} = \frac{m_{\text{ChCl}}/M_{\text{ChCl}}}{m_{\text{ChCl}}/M_{\text{ChCl}} + m_{\text{U}}/M_{\text{U}}}$$

$$\chi_{\text{ChCl}} = \frac{1,00 \cdot 10^3 / 139,65}{1,00 \cdot 10^3 / 139,65 + 2,00 \cdot 10^3 / 60,07} = 0,177$$

Ši masės dalis yra mažesnė negu eutektiniame taške (~0,33), vadinasi, skystam mišiniui auštant sistema atsirems į fazių ribą tarp skystis ir skystis + U(k). Urėja pradės kietėti, o likusio skysčio cheminė sudėtis artės prie eutektinio taško (nes tik tokiu būdu visas skystis gali pereiti į kietąjį būvį) – **1 taškas** už teisingą diagramos interpretaciją.



Pagal grafiką, ties 80 °C skystyje turi likti 0,28 molinė dalis ChCl – **1 taškas**.

Kadangi ChCl šio proceso metu nekietėja, jo masė skystyje išliks 1,00 kg. Išsikristalizuos tik urėja. Iš jau turimos molinės masės išraiškos išsivedame urėjos masę skystyje – **2 taškai**.

$$\chi_{\text{ChCl}} = \frac{m_{\text{ChCl}}/M_{\text{ChCl}}}{m_{\text{ChCl}}/M_{\text{ChCl}} + m_{\text{U,sk}}/M_{\text{U}}} \rightarrow \frac{m_{\text{ChCl}}}{M_{\text{ChCl}}} + \frac{m_{\text{U,sk}}}{M_{\text{U}}} = \frac{m_{\text{ChCl}}}{M_{\text{ChCl}}\chi_{\text{ChCl}}}$$

$$m_{\text{U,sk}} = M_{\text{U}} \cdot \frac{m_{\text{ChCl}}}{M_{\text{ChCl}}} \left( \frac{1}{\chi_{\text{ChCl}}} - 1 \right)$$

Pridėję ChCl masę gausime viso skysčio masę (**1 taškas**). Apskaičiavimas (**1 taškas**):

$$m_{\text{sk}} = m_{\text{U,sk}} + m_{\text{ChCl}} = M_{\text{U}} \cdot \frac{m_{\text{ChCl}}}{M_{\text{ChCl}}} \left( \frac{1}{\chi_{\text{ChCl}}} - 1 \right) + m_{\text{ChCl}}$$

$$m_{\text{sk}} = 60,07 \cdot \frac{1000}{139,65} \left( \frac{1}{0,28} - 1 \right) + 1000 = \mathbf{2106 \text{ g (2,1 kg)}}$$

**Komentaras:** kiti sprendimo keliai, jei logiški, vertinami visais taškais.

*Suma: 11 tašky.*

## 7. Sprendimas:

Iš fazių diagramos teisingai nustatome gryno urėjos, mišinio su 4 % ChCl ir mišinio su 30 % ChCl lydymosi temperatūras **(3 taškai)**:

$$\begin{aligned}T_{lyd}(U) &= 133\text{ }^{\circ}\text{C} = 406\text{ K}; \\T_{lyd}(4\% \text{ ChCl}) &= 130\text{ }^{\circ}\text{C} = 403\text{ K}; \\T_{lyd}(30\% \text{ ChCl}) &= 71\text{ }^{\circ}\text{C} = 344\text{ K};\end{aligned}$$

Temperatūros pokyčio lygtyje kiekių santykį galime keisti į molinių dalių santykį **(1 taškas)**:

$$\Delta T_{lyd} = \frac{iRT_{lyd}^2}{\Delta H_{lyd}} \cdot \frac{n_{tirpinio}}{n_{tirpiklio}} = \frac{iRT_{lyd}^2}{\Delta H_{lyd}} \cdot \frac{n_{bendras} \cdot \chi_{tirpinio}}{n_{bendras} \cdot \chi_{tirpiklio}} = \frac{iRT_{lyd}^2}{\Delta H_{lyd}} \cdot \frac{\chi_{tirpinio}}{\chi_{tirpiklio}}$$

Tirpinio ir tirpiklio molinės dalys susideda į vienetą, tą panaudojus **(1 taškas)**:

$$\Delta T_{lyd} = \frac{iRT_{lyd}^2}{\Delta H_{lyd}} \cdot \frac{\chi_{tirpinio}}{1 - \chi_{tirpinio}}$$

Išsireiškiame  $i$  **(1 taškas)** ir pritaikome formulę U:ChCl sistemai **(1 taškas)**:

$$i = \frac{\Delta T_{lyd} \Delta H_{lyd}}{RT_{lyd}^2} \cdot \frac{1 - \chi_{tirpinio}}{\chi_{tirpinio}} \rightarrow i = \frac{(T_{lyd}(U) - T_{lyd}(\chi\% \text{ ChCl})) \cdot \Delta H_{lyd}(U)}{R \cdot T_{lyd}^2(U)} \cdot \frac{1 - \chi_{\text{ChCl}}}{\chi_{\text{ChCl}}}$$

Atliekame skaičiavimus kai  $\chi_{\text{ChCl}} = 0,04$  **(1 taškas)** ir kai  $\chi_{\text{ChCl}} = 0,30$  **(1 taškas)**:

$$\begin{aligned}i_{4\%} &= \frac{(406\text{ K} - 403\text{ K}) \cdot 14300\text{ J/mol} \cdot \frac{1 - 0,04}{0,04}}{8,31447\text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot (406\text{ K})^2} = 0,75 \\i_{30\%} &= \frac{(406\text{ K} - 344\text{ K}) \cdot 14300\text{ J/mol} \cdot \frac{1 - 0,30}{0,30}}{8,31447\text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot (406\text{ K})^2} = 1,51\end{aligned}$$

**Komentaras:** kiti sprendimo keliai, jei logiški, vertinami visais taškais.

**Komentaras:** leidžiamos  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C/K}$  lydymosi temperatūrų nustatymo paklaidos

*Suma: 9 taškai.*

## 8. U:ChCl tirpalai yra

Idealūs

Neidealūs

Teisingas atsakymas – **2 taškai.**

**Galimi paaiškinimai:**

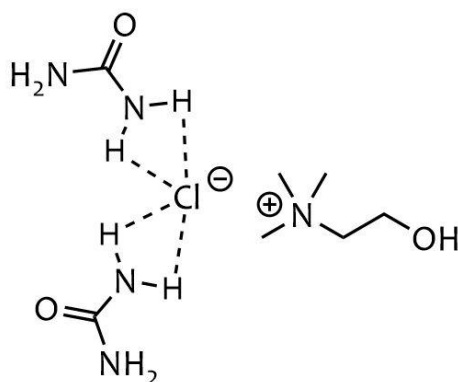
- **Remiantis abiem  $i$  vertėmis.**  $i$  vertės pridedant ChCl didėja, kas rodo, kad ChCl stipriau disocijuoja pridedant daugiau ChCl – nelogiška, didesnis jonų kiekis kaip tik turėtų asocijuotis.

- **Remiantis tik  $i_{4\%}$  verte.**  $i < 1$  4% tirpale rodo stipresnį cholino chlorido asocijavimasi negu gryname cholino chloride. Tai nėra palanku entropiškai (96 % urėjos turėtų smarkiai didinti ChCl entropiją mišinyje), todėl vienintelis paaiškinimas yra gerokai stipriau veikiančios tarpmolekulinės sąveikos, o tai prieštarauja idealumo sąlygai.
- **Nesiremiant  $i$  vertėmis.** Pažvelgus į urėjos ir cholino chlorido struktūras darosi akivaizdu, jog tarpmolekulinės jėgos jiems maišantis smarkiai keičiasi. Maišantis jiems keičiasi atstumai tarp  $\text{Ch}^+$  ir  $\text{Cl}^-$ , kas lemia ženklus joninės traukos pokyčius (joninė trauka stipriausiai iš visų tarpmolekulinių sąveikų priklauso nuo atstumo). Taip pat, pridėdamas ChCl, be urėjos  $-\text{NH}_2$  ir  $=\text{O}$  grupių, atsiranda cholino  $-\text{OH}$  grupė ir chloridas, galintys sudaryti vandenilinius ryšius, todėl iš esmės keičiasi vandenilinių ryšių tinklas skystyje ir jo stiprumas.

Bet kuris logiškas paaiškinimas – **2 taškai.**

*Suma: 4 taškai.*

### 9. Komplexo struktūra:



Už teisingą išvadą, jog kompleksą sudaro dvigubai daugiau U negu  $\text{Ch}^+$ , nes eutektiniame taške yra 0,33 ChCl molinė dalis ir  $1 - 0,33 = 0,67$  U molinė dalis ( $0,33:0,67 \approx 1:2$ ) – **2 taškai.**

Jei cholinas nupieštas atsisukęs teigiamu galu į chloridą dėl joninio ryšio – **1 taškas.**

Jei sudaryta bent po vieną vandenilinį ryšį tarp urėjos  $-\text{NH}_2$  grupės ir chlorido – **2 taškai.**

Jei pavaizduotas aukštesnės stochiometrijos kompleksas (2 cholinai ir 4 urėjos), taškų skaičius nemažinamas.

*Suma: 5 taškai.*

*Visos užduoties taškų suma: 50 taškų.*

## KEISTI OLEFINAI

1.

Kaip minėta užduoties įžangoje, kiekvienas biciklinis alkanas turi du mazginius atomus, likę yra tilteliniai. Jeigu  $z \neq 0$ , tai mažiausias įmanomas biciklinis alkanas turi 5 atomus, t. y. jo  $S = 3$ . Vadinasi, mums aktualią biciklinių alkanų aibę galime apibūdinti intervalu  $S \in [3;6]$ .

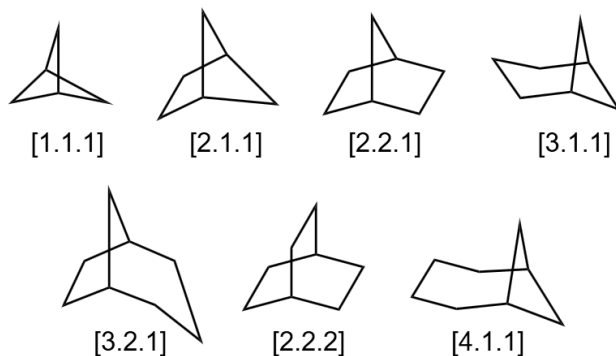
Panagrinėkime kiekvieną  $S$  atvejį atskirai:

$S = 3$ . Egzistuoja tik vienas tiltelinių C atomų rinkinys [1.1.1].

$S = 4$ . Egzistuoja tik vienas tiltelinių C atomų rinkinys [2.1.1].

$S = 5$ . Iš 5 C atomų galime sudaryti du rinkinius: [3.1.1] ir [2.2.1].

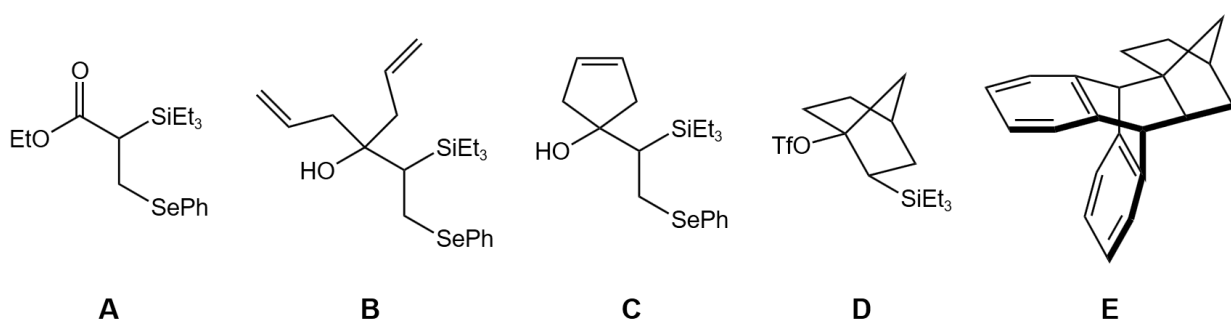
$S = 6$ . Didėjant tiltelinių C atomų skaičiui patogiau pasirinkti didžiausią įmanomą tiltelio ilgį ir toliau judėti mažėjimo tvarka. Taigi turime rinkinius [4.1.1], [3.2.1] ir [2.2.2].



Kiekvienos teisingos struktūros vertė – 1 t.

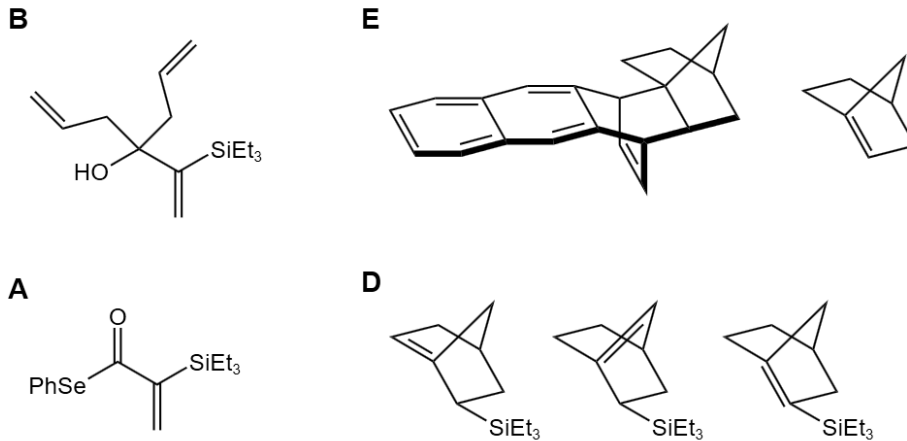
Iš viso 7 t.

2.



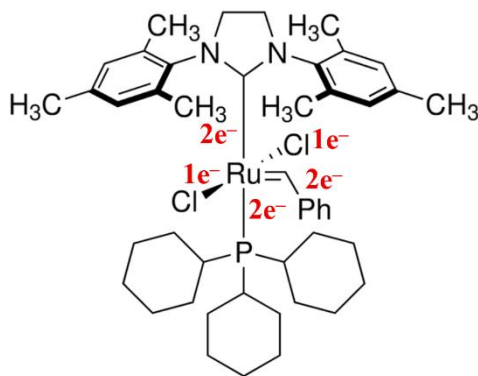
Kiekvienos teisingos struktūros vertė – 3 t.

Bet kuri iš žemiau nurodytų struktūrų vertinama 1 t, tik E biciklo[2.2.1]hept-1-enas ir jo aduktas su antracenu – 2 t.



Iš viso 15 t.

3.



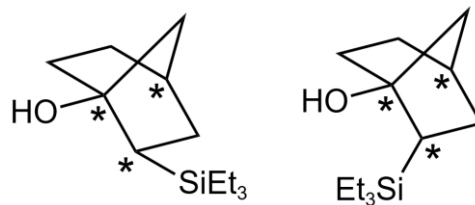
Ru elektronų konfigūracija [Kr]4d<sup>7</sup>5s<sup>1</sup>. Skaičiuojant kovalentiniu metodu jam priklauso 8 valentiniai elektronai. Jie sumuojami su ligandų dotuojamais elektronais: 8 + 2 + 2 + 2 + 1 + 1 = 16. Taigi iš viso Ru šiame komplekse turi 16 valentinių elektronų. Galima skaičiuoti ir

3 t už teisingai nurodytą valentinių elektronų skaičių.

Iš viso 3 t.

4.

2-trietilsililbiciklo[2.2.1]heptan-1-olis turi 3 chiralinius centrus, tačiau tik du stereoizomerus, kurie atitinka -SiEt<sub>3</sub> grupės padėtį (*S*) arba (*R*) konfigūracijoje. Likę du chiraliniai centrai yra „užrakinti“ vienoje padėtyje ir negali įgauti kitų erdvinių konfigūracijų.



2 t už teisingą nurodytą chiralinių centrų skaičių

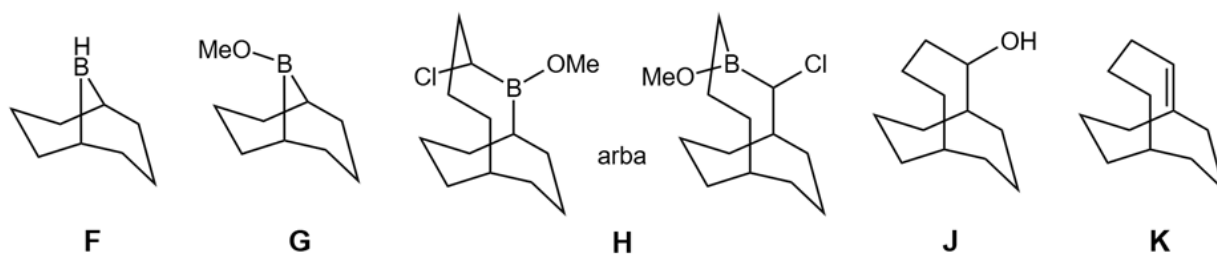
3 t už teisingai nurodytą stereoizomerų skaičių.

3/5 t jeigu nurodytas chiralinių centrų skaičius 3, o stereoizomerų skaičius lygus 8.

1/5 t jeigu nurodytas neteisingas ir chiralinių centrų, ir stereoizomerų skaičius, tačiau galioja formulė:  $n(\text{stereoizomerų}) = 2^n(\text{chiralinių centrų})$ .

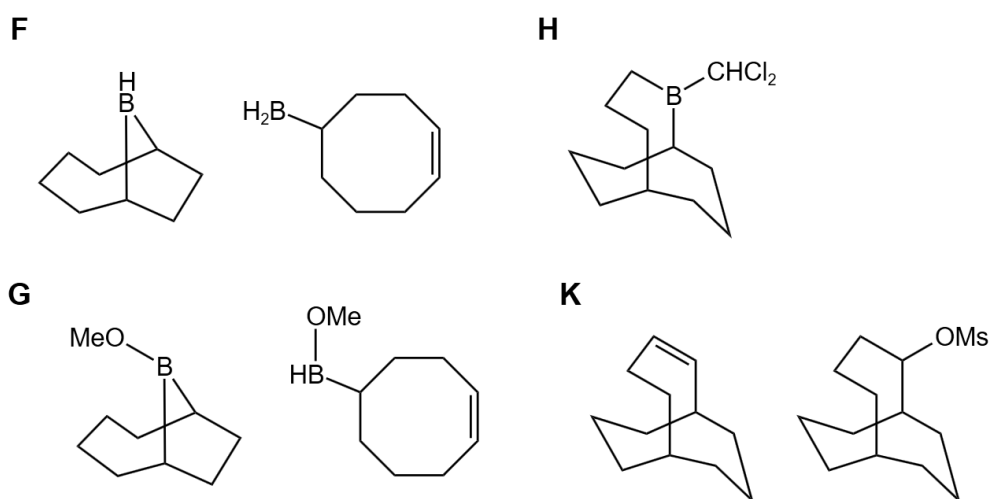
Iš viso 5 t.

5.



Kiekvienos teisingos struktūros vertė – 3 t.

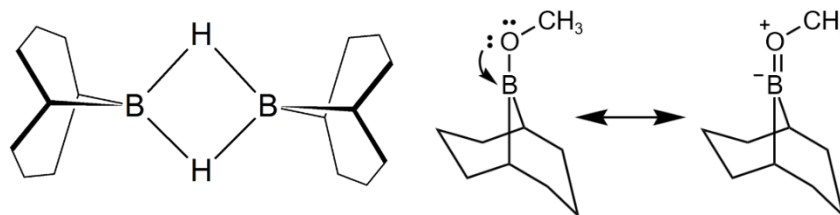
Bet kuri iš žemiau nurodytų struktūrų vertinama 1 t.



Iš viso 15 t.

6.

Boro atomas junginyje **F** nesudaro okteto, todėl šį elektronų deficitą panaikina sudarydamas silpnus B-H-B 3c-2e ryšius (suformuojamos 3 molekulinės orbitalės: rišančioji, nerišančioji ir skiriančioji. Abu elektronai „sušoka“ į rišančiąją orbitale). **G** junginyje metoksigrupės O atomas donoruoja savo laisvąją elektronų porą pi jungčiai su B sudaryti taip kompensuodamas okteto trūkumą. Toks stabilizuotas keturvalentis B atomas jau nebėra elektronų deficite ir **G** junginys nesidimerizuoja.

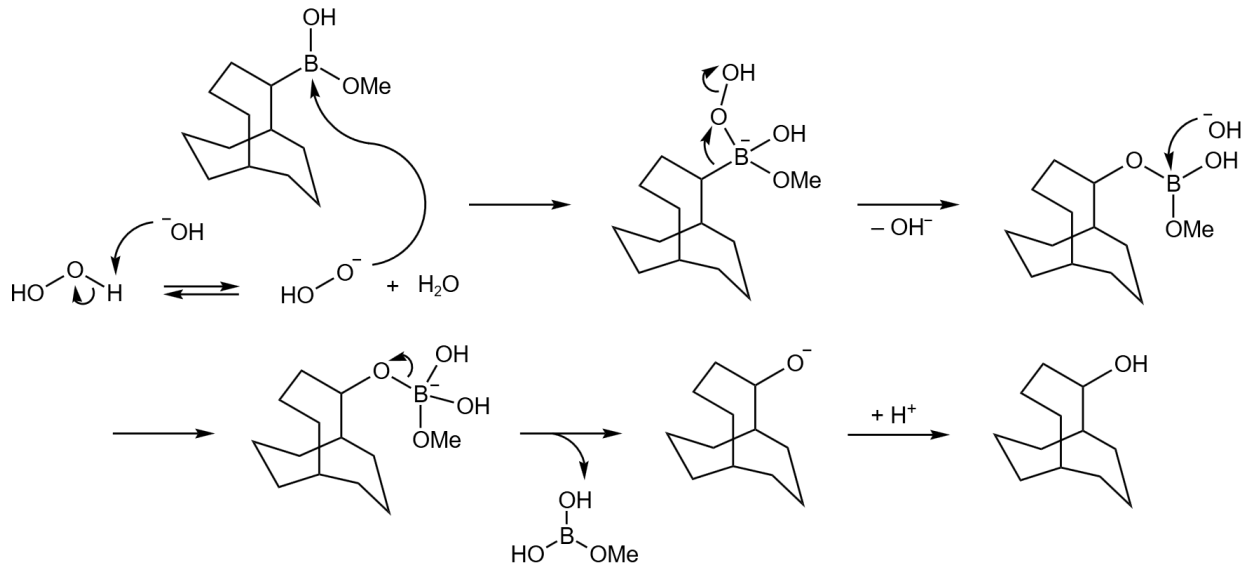


2 t už paaiškinimą, kad boras **F** junginyje nesudaro okteto (neįgauna užpildyto valentinio sluoksnio).

2 t už deguonies elektronų donoravimo per  $\pi$  ryšį paminėjimą ar stabilizaciją rezonansu G junginyje.

Iš viso 4 t.

7.



2 t už hidroperoksido anijono ( $\text{HOO}^-$ ) į B p orbitalę nukreiptą ataką.

3 t už alkilgrupės migraciją nuo B ant O atomo eliminuojant hidroksido ( $\text{OH}^-$ ) anijoną.

2 t už borato eliminavimą prisijungiant hidroksido ( $\text{OH}^-$ ) anijonui.

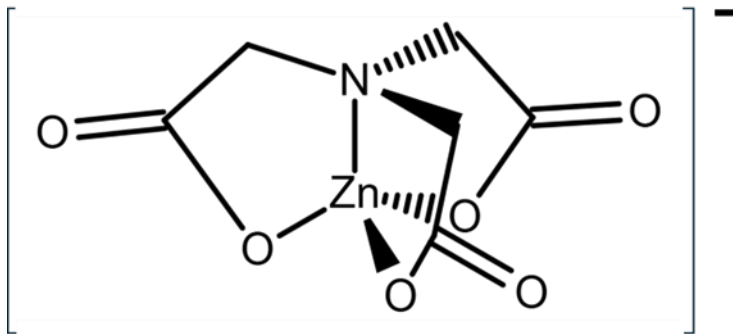
Iš viso 7 t.

Užduoties taškų suma: 56 t.

# AMINOPOLIKARBOKSIRŪGŠYS

## SPRENDIMAI

1.



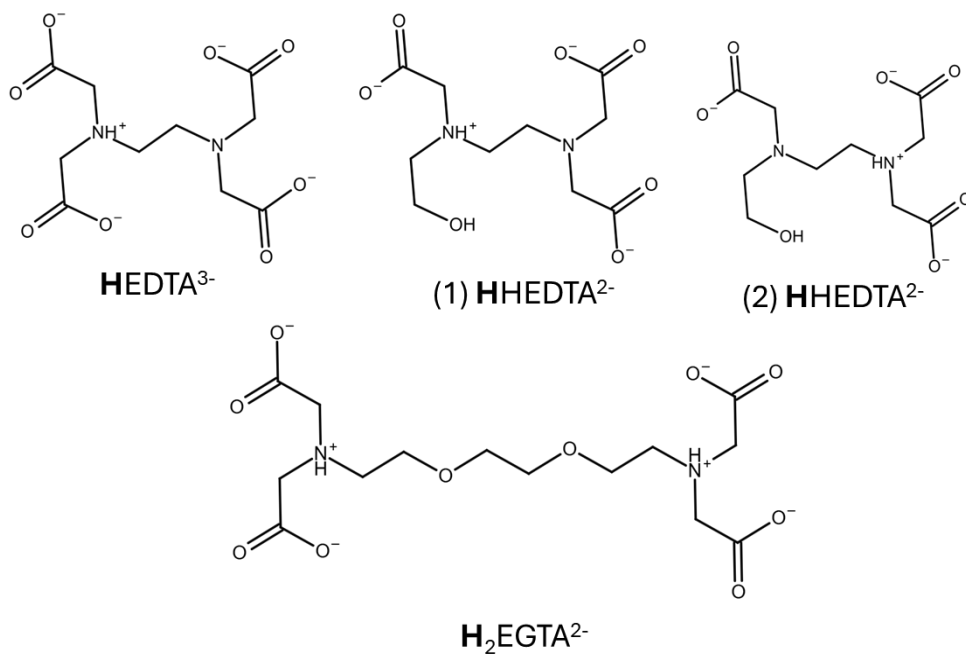
5 t.

2.

EDTA	HEDTA	EEDTA	EGTA
6	6	7	8

4 t.

3.



Aminogrupės baziškumas yra didesnis nei deprotonizuotos karboksigrupės, todėl didžiausios pKa vertės eilutėje priklauso amino grupėms. Su hidroksietilo radikalų sujungta aminogrupė yra baziškesnė lyginant su kita aminogrupe molekulėje.

EDTA:  $6,16 < \text{pH} < 10,26$  dominuoja  $\text{HEDTA}^{3-}$  forma

HEDTA:  $5,33 < \text{pH} < 9,73$  dominuoja (1)  $\text{HHEDTA}^{2-}$  forma

EGTA:  $2,68 < \text{pH} < 8,85$  dominuoja  $\text{H}_2\text{EGTA}^{2-}$  forma

6 t.

4.

Bromokrezolio purpurinis ( $\text{pK}_a = 6,4$ )

Krezolio raudonasis ( $\text{pK}_a = 8,5$ )

Alizarino geltonasis ( $\text{pK}_a = 11,2$ )

Apytikslis indikatorių spalvos kitimo pH ruožas yra  $\text{pK}_a \pm 1$ . pH  $8,5 \pm 1,0$  ruožas geriausiai persikloja su titravimo kreivės pH šuolio regionu.

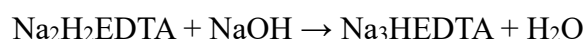
3 t.

5.

pH šuolis atitinka pirmojo protono atplėšimą. Šis šuolis yra ties 10 mL. Tuomet 5 mL yra specialus taškas kreivėje, kai  $\text{pH} = \text{pK}_a$ . Iš grafiko matyti, kad kai  $V = 5 \text{ mL}$   $\text{pK}_a$  yra artimas 6, kas atitinka dinatrio EDTA druską.

4 t.

6.



Pirmasis ekvivalentinis taškas yra ties 10 mL.

$n(\text{NaOH}) = 0,0100 \cdot 0,010 = 0,0010 \text{ mol}$

$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}) = n(\text{NaOH}) = 0,0010 \text{ mol}$

$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}) = 0,0010 \text{ mol} / 0,01000 \text{ L} = 0,010 \text{ M}$

4 t.

7.

Y – EDTA

Ištirpinus  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  vandenyje vyksta dvi pagrindinės reakcijos:



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (3)$$

$$K_{a4} = \frac{K_w}{K_{b4}} = \frac{[H_3O^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \quad (4)$$

Masės balanso lygtys:

Laikome, kad  $[Y^{4-}] \approx 0$ ,  $[H_4Y] \approx 0$ ,  $[H_6Y^{2+}] \approx 0$ ,  $[H_5Y^+] \approx 0$ , t.y. atmetamos tolesnės jonizacijos pakopos:

$$c(Na^+) = [Na^+] \quad (5)$$

$$c(Na^+)/2 = c(H_2Y^{2-}) \quad (6)$$

$$c(H_2Y^{2-}) = [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [H_3Y^-] \quad (7)$$

Krūvio balanso lygtis:

$$2[H_2Y^{2-}] + 3[HY^{3-}] + [H_3Y^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+] \quad (8)$$

Iš (8) atimame (7) padaugintą iš dviejų (eliminuojuame  $[H_2Y^{2-}]$ ):

$$[HY^{3-}] - [H_3Y^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+] - 2c(H_2Y^{2-}) \quad (9)$$

Panaudojame (5) ir (6), kad supaprastintume (9):

$$[HY^{3-}] + [OH^-] = [H_3O^+] + [H_3Y^-] \quad (10)$$

I (10) įstatome (2), (3), (4) išraiškas:

$$\frac{K_{a5}[H_2Y^{2-}]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] + \frac{[H_3O^+][H_2Y^{2-}]}{K_{a4}} \quad (11)$$

Iš (11) išreiškiame  $[H_3O^+]$  koncentraciją:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a5}[H_2Y^{2-}] + K_w}{1 + [H_2Y^{2-}]/K_{a4}}} \quad (12)$$

, kadangi  $Na_2H_2EDTA$  tirpale  $[H_2Y^{2-}]$  yra dominuojantis, tai pirmuoju artiniu laikome, kad  $c(Na_2H_2Y) \approx [H_2Y^{2-}]$

$$[H_2Y^{2-}] \approx 0,1 \text{ M}$$

Tuomet  $[H_2Y^{2-}] \gg K_{a4} = 10^{-2,76} = 1,7 \cdot 10^{-3}$  ir  $K_{a5}[H_2Y^{2-}] \gg K_w$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a4}K_{a5}} \quad (13)$$

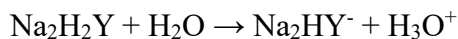
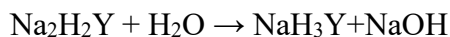
Logaritmuojame abi lygybės puses:

$$-lg[H_3O^+] = -lg(\sqrt{K_{a4}K_{a5}}) \quad (14)$$

$$\text{pH} = (\text{p}K_{a4} + \text{p}K_{a5})/2 \quad (15)$$

$$\text{pH} = (6,16 + 2,76)/2 = 4,46$$

Kitas sprendimo būdas:



Kombinuota rūgštinės ir bazinės jonizacijos lygtis atrodo taip:



Ši reakcija generuoja vienodas koncentracijas  $[\text{H}_3\text{Y}^-]$  ir  $[\text{HY}^{3-}]$  jonų, jei neatsižvelgsime į tolesnės jonizacijos pakopas.

Šios reakcijos pusiausvyros konstanta:  $\text{p}K = \text{p}K_{a5} - \text{p}K_{a4} = 6,16 - 2,76 = 3,40$ , kas garantuoja, kad tirpale dominuoja  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  jonai.

Sudauginame  $K_{a4}$  ir  $K_{a5}$ :

$$K_{a4}K_{a5} = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]} \cdot \frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Gauname išraišką, ekvivalenčią (13)

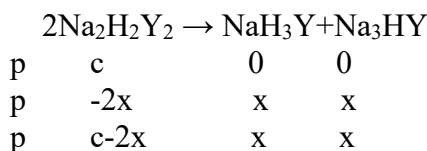
Laikant, kad susidaro skirtingos koncentracijos  $[\text{H}_3\text{Y}^-]$  ir  $[\text{HY}^{3-}]$  jonų, tuomet užrašome protonų balanso lygtį:

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] - [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = 0$$

Pertvarkius gauname:

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HY}^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad (18)$$

Apskaičiuojame  $[\text{H}_3\text{Y}^-]$  ir  $[\text{HY}^{3-}]$  apytiksles koncentracijas:



$$K = \frac{x^2}{(c - 2x)^2}$$

Išreiškiame x:

$$x = \frac{c\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}}$$

Įstačius turimas reikšmes gauname, kad  $x = 0,0019$  M.  $[H_3Y^-]$  ir  $[HY^{3-}]$  koncentracijos yra artimos  $x$ . Kadangi

$$[H_3Y^-] \gg [H_3O^+] = 10^{-4,46} \text{ M}$$

$$[HY^{3-}] \gg [OH^-] = 10^{-9,54} \text{ M}$$

18 lygtis tuomet gali būti supaprastinama iki

$$[H_3Y^-] \approx [HY^{3-}]$$

Todėl prielaida, kad  $[H_3Y^-]$  ir  $[HY^{3-}]$  koncentracijos yra lygios yra pagrįsta.

10 t.

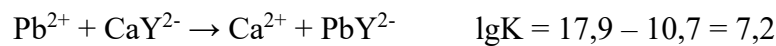
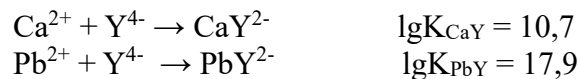
8.

$$c_{Pb} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$c_{CaY} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$c_{Ca} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Y - EDTA

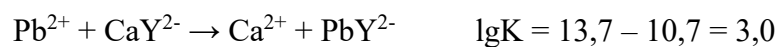


Dėl didelės  $K$  galima laikyti, kad sureaguoja visas  $CaY^{2-}$  kompleksas, t.y.  $x \approx 1,7 \cdot 10^{-6}$  M.

$$\text{Molinė dalis} = \frac{x}{c_{Pb}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{2,0 \cdot 10^{-6}} = 0,85$$

3 t.

9.



	$Pb^{2+}$	$CaY^{2-}$	$Ca^{2+}$	$PbY^{2-}$
Pradžia	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0
Pokytis	-x	-x	+x	+x
Pusiausvyra	$c_{Pb} - x$	$c_{CaY} - x$	$c_{Ca} + x$	+x

$$K = \frac{x(c_{Ca} + x)}{(c_{Pb} - x)(c_{CaY} - x)}$$

$$K_{C_{Pb}C_{CaY}} - (K_{C_{Pb}} + K_{C_{CaY}} + c_{Ca})x + (K-1)x^2 = 0$$

Įstačius turimas skaitines vertes į kvadratinės lygties išraišką, gauname:

$$9,99 \cdot 10^2 x^2 - 4,70 \cdot 10^{-3} x + 3,40 \cdot 10^{-9} = 0$$

Išsprendus kvadratinę lygtį, gauname dvi šaknis:

$$x_1 = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$x_2 = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ (Šaknis atmetama)}$$

$$\text{Molinė dalis} = \frac{x}{C_{Pb}} = \frac{8,9 \cdot 10^{-7}}{2,0 \cdot 10^{-6}} = 0,45$$

6 t.