

Balti XII keemiaolümpiaad

29. aprill - 2. mai 2004, Tartu

TEOREETILINE VOOR

ÜLESANNE 1

Metalli analüüs

(Pühendatud Balti riikide liitumisele EL-iga)

Kaks keemikut said analüüsiks kaks identset metalliproovi. Proovid olid võrdse massiga ning nende tihedus oli $5,245 \text{ g/cm}^3$. Mõlemad keemikud kasutasid röntgenstruktuuranalüüsi ning leidsid, et metallil on ruumtsentreeritud kuubiline kristallvõre serva pikkusega $4,582 \text{ \AA}$.

Muretum keemik jättis oma proovi seisma õhu kätte, seejuures kaotas metalli pind kiiresti metalse läike. Peenestatud proovi viimisel veega täidetud keeduklaasi toimus energiline reaktsioon ja moodustus valge sade, lahus omandas leeliselise reaktsiooni. Sademega lahus hapestati vesinikkloriidhappega ja aurutati ettevaatlikult kuivaks, saadi $363,7 \text{ mg}$ värvituid kristalle. Kristallidele lisati väävel(IV)oksikloriidi liig ning lahust keedeti gaasi eraldumise lõppemiseni. Moodustus $340,0 \text{ mg}$ valgeid laialivalguvaid kristalle. Saadud aine IP-spektris oli neli riba¹. Keeduklaasis oleva aine lahustati väikeses koguses vees ning saadud lahusele lisati lahjendatud väävelhapet kuni sademe eraldumise lõppemiseni. Saadi $166,9 \text{ mg}$ värvituid kristalle. Kuumutamisel vähenes kristallide mass $134,2 \text{ mg}$ -ni ning jäi siis konstantseks.

Teine keemik lähenes probleemile loomingulisemalt. Ta lahustas oma proovi vedelas ammoniaagis inertse gaasi keskkonnas ning sai helesinise lahuse. Lahus muutus ammoniumkloriidi lisamisel värvituks, seejuures eraldus gaas ning tekkis sade. Sadet kuumutati ettevaatlikult vaakumis ning saadi $293,3 \text{ mg}$ valget kristalset ainet. Saadud ühendi IP-spektris oli kolm riba¹. Keeduklaasis olev aine lahustati väikeses koguses vees ning saadud lahusele lisati lahjendatud väävelhapet kuni sademe eraldumise lõppemiseni. Seejärel lisati veel teatav kogus hapet ning lahus jäeti täieliku sadestumise tagamiseks mõneks ajaks seisma. Vastupidiselt ootustele toimus ajas sademe massi märgatav vähenemine. *Juhusliku kokkusattumuse* tõttu sai ka teine keemik $166,9 \text{ mg}$ värvituid kristalle. Kuumutamisel vähenes kristallide mass $134,2 \text{ mg}$ -ni ning jäi siis konstantseks.

- Kasutades röntgenstruktuuranalüüsi andmeid määrake, millise metalliga oli tegemist. Avogadro arvu väärtus on $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Millist informatsiooni annavad analüüsitavate ühendite kohta IP-spektrid? Joonistage IP-spektroskoopiliselt analüüsitud ühendite struktuurvalemid. Näidake täheldatud neeldumisribadele vastavad võnkumised.
- Kirjutage kõikide reaktsioonide võrrandid.

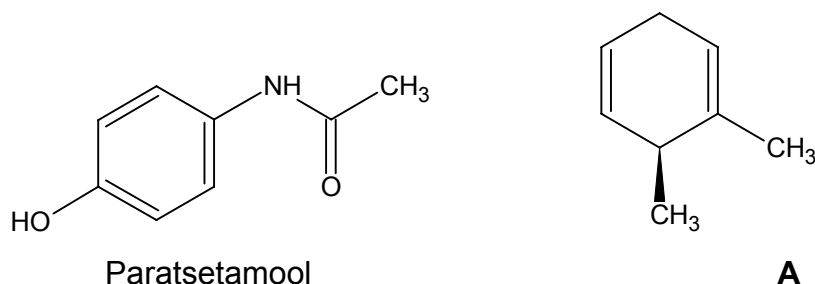
¹ Spektrid mõõdeti madalal temperatuuril suure lahjenduse korral inertse gaasi maatriksis

ÜLESANNE 2

(Kui palavik on kadunud)

Tundmatud ühendid

Paratsetamool on analgeetiliste ja antipüreetiliste omadustega aine.



Aine **A** reageerimisel O₃-ga vees moodustuvad ühendid **B** ja **C**. Mõlemad ühendid reageerivad PCl₅-ga andes ühendid **D** ja **E**. Ühend **D** võib reageerida paratsetamooliga, mis annab ühendid **F** ja **G**. Ühend **E** reageerib paratsetamooliga, moodustades ühendi **H**. Ühendi **F** aurude juhtimisel üle veevaba AlCl₃ moodustub ühend **I**. Ühend **H** isomeriseerub HF+SbF₅ juuresolekul ühenditeks **J** ja **K**. Kui ühendit **I** kuumutada lahjendatud väävelhappes, siis moodustub ühend **L**. Samades tingimustes annavad mõlemad ühendid **J** ja **K** ühendi **M**.

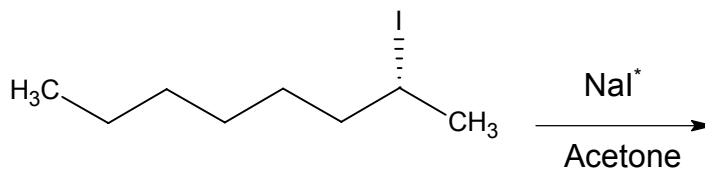
- Joonistage struktuurvalemid kõigi ülalmainitud ühendite jaoks
- Milline on veevaba AlCl₃ funktsioon antud protsessis?
- Milline on HF+SbF₅ funktsioon ühendi **H** isomerisatsioonil?

ÜLESANNE 3

Nukleofiilne asendus

Nukleofiilne asendus mängib olulist rolli funktsionaalsete rühmade muundamistes. Me eristame nukleofiilse asenduse mehhanismi kahte piirjuhtumit: S_N1 (monomolekulaarne) ja S_N2 (bimolekulaarne). Mõne reaktsiooni korral on kiraalsete reagentide abil võimalik määrata kindlaks mehhanismi tüüpi.

Uuriti (2R)-2-jodooktaani reaktsiooni radioaktiivsete jodiid-ioonidega:



(2R)-2-Jodooktaan

[α]=-38.5

Oletades, et toimub ainult nukleofiilne asendamine ja et radioaktiivse joodi isotoop omab võrreldes mitteradioaktiivse isotoobiga samu keemilisi ja füüsikalisi omadusi, selgitage järgmisi eksperimentaalseid andmeid:

1. Reaktsioonisegu eripöörang muutub reaktsiooni käigus. Millise mehhanismiga saab seletada saadud andmeid?
2. Mitteradioaktiivse joodi asendamine radioaktiivse joodiga on kaks korda aeglasem kui ratsemiseerumine. Kuidas seletada seda nähtust?
3. Milline on reaktsioonisegu eripöörang pärast reaktsiooni lõppu?
a) +38.5 b) -38.5 c) 0 d) +77 e) -77
4. Selleks, et määrata mitte radioaktiivse isotoobi asendamise kiirust peatati reaktsioon külma vee lisamisega ja ekstraktsioonil CCl₄-ga. Milline aine (milliseid aineid) avastati veefaasis? Miks on parem kasutada külma vett?
5. Kui reaktsiooni teostati metanoolis, siis ei täheldatud ratsemisatsioonikiiruse ja orgaanilise ekstrakti radioaktiivsuse vahelist sõltuvust. Kuidas seletada seda nähtust?
6. Arvutage järgmistest andmetest ratsemisatsiooni kiiruskonstant:
[2-jodooktaan]₀=0,118M; [NaI^{*}]₀=0,0163M

t,s	α
0	2,36
633	2,29
1523	2,19
1945	2,14
2718	2,05
4214	1,92
5378	1,8
7163	1,65
9231	1,51
13332	1,18

ÜLESANNE 4

(Vaarao tervitus sarkofaagist)

Aatom lõksus

Koobalt(II)kloriidi lahusele lisati üksteise järel valge tahke aine **A** (18,1% C, 7,52% H ning 53,3% Cl), NaOH ja 30% H₂O₂. Moodustus oranž ühend **B** (19,38% C, 7,16% H ja 29,3% Cl). Ühendi **B** lahusele lisati väikeste portsjonitena konts. ammoniaakhüdraadi lahuse ja formaldehüüdi vesilahuse liig pH = 10 juures, eraldus kollane tahke aine **C** (31,9% C, 6,65% H ja 23,6% Cl). ¹³C NMR spektris täheldati üht signaali aine **A** (43 ppm) ja **B** (45 ppm) ning kaks võrdse intensiivsusega signaali aine **C** korral (54 ja 67 ppm). D₂O-s mõõdetud ¹H NMR spektris oli singletne signaal aine **A** korral (2,65 ppm) ning lai singletne signaal aine **B** korral (2,85 ppm).

1. Identifitseerige ühendid **A**, **B** ja **C**.
2. **B** kujutab endast kahe enantiomeeri **B1** ja **B2** ekvimolaarset segu. Joonistage **B1** ja **B2** struktuurvalemid ja esitage meetod nende lahutamiseks.
3. **B** redutseerub Zn-amalgaami toimel ühendiks **D**. Erinevalt **B**-st ei ole ühendit **D** võimalik lahutada ühenditeks **D1** ja **D2**. Tooge põhjendus.
4. Ühendi **C** triviaalnimetus on sepulkraat (*sepulchrum* tähendab ladina keeles *sarkofaag*). Esitage ühendi **C** struktuurvalem ning reaktsiooni **B** → **C** mehhanism.

ÜLESANNE 5

(Pühendatud saabuvalle volbriööle)

Keemiline tasakaal

Anumas ruumalaga 1200 cm³ tekitati vaakum ning anum täideti lämmastikoksiidiga rõhuni 180,0 mm Hg temperatuuril 297 K. Lämmastikoksiid külmutati ning anumasse juhiti 720,0 mg broomi ning temperatuur tõsteti 335 K-ni. Pärast tasakaalu saabumist sellel temperatuuril oli rõhk anumal 230,0 mm Hg.

1. Kirjutada toimuva reaktsiooni võrrand.
2. Leida reaktsioonil tekkiva nitrosüülbromiidi lagunemisreaktsiooni tasakaalukonstant K_p (anuma termilist paisumist mitte arvestada).
3. Kuidas mõjutab rõhu tõstmine tasakaaluolekule?
4. Milline on lämmastikoksiidi moolide hulk tasakaalulises segus?

ÜLESANNE 6

(Pühendatud Tartu Ülikooli kevadpäevadele)

Elektrolüüs

Elektrolüüsiti etaanhapet ja naatriummetaani sisaldavat vesilahust. Plaatinaelektroodidel eraldunud gaasid koguti ja juhiti läbi kontsentreeritud KOH lahuse. Tehti kindlaks, et elektrolüüsi käigus suurenes KOH lahuse mass 5,213 g võrra. Elektrolüüsil oli temperatuur 25 °C ja rõhk 1,0 bar.

1. Koostada elektroodidel kulgevate reaktsioonide võrrandid.
2. Kui palju (mooli, dm³) eraldus anoodil KOH-ga reageerivat ning mittereageerivat gaasi? Mittereageeriva gaasi tihedus vesiniku suhtes on 15,0.
3. Milline oli elektrolüüsiprotsessis elektrienergia kulu (Ah-des), kui anoodil oli produktide saagis voolu järgi 100%?
4. Kui kaua kestis elektrolüüs voolutugevusel 706 mA? Milline kogus vaske (g) eraldus elektrolüüseriga järjestikku ühendatud vaskkulonomeetris?
5. Arvutada katoodi tasakaaluline potentsiaal juhul, kui etaanhappe ja etanaadi kontsentratsioonide suhe on 1:3 ja vesiniku osarõhk lahuse kohal on 1 bar.

$$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}; A(\text{Cu}) = 63,55, F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}; K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,85\cdot 10^{-5}$$