

XIII Balti keemiaolümpiaad

29. aprill - 1. mai 2005,

TEOREETILINE VOOR**Konstandid ja kasulikud valemid**

f	p	n	μ	m	k	M	G	T
femto	pico	nano	micro	milli	kilo	mega	giga	tera
10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^3	10^6	10^9	10^{12}

Gaasikonstant $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Faraday konstant $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

Kasutage standardrõhku: $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Kasutage standardtemperatuuri: $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$

Avogadro's arv $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Planck konstant $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Valgusekiirus $c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

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

$$\Delta G = -nEF$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad \text{with } Q = \frac{\text{product of } c(\text{products})}{\text{product of } c(\text{reactands})}$$

$$\Delta H(T_1) = \Delta H^0 + (T_1 - 298.15 \text{ K}) \cdot C_p \quad (C_p = \text{constant})$$

Arrhenius equation $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$

Ideal gas law $pV = nRT$

Nernst equation $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$

Bragg's law $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$

Beer- Lambert Law $A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon c \cdot d$

$p = \frac{F}{A}$ $F = ma$

$V(\text{cylinder}) = \pi r^2 h$ $A(\text{sphere}) = 4\pi r^2$ $V(\text{sphere}) = \frac{4}{3} \pi r^3$

$1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$

$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$

$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$

$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$

$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$

Ülesanne 1.

Dilämmastiktrioksiid N_2O_3 on ebastabiilne ühend, mis eksisteerib nii molekulaarsel kui ioonsel kujul. Kuumutamisel see laguneb enam stabiilsemateks ühenditeks.

- i) Kirjutage tahkes N_2O_3 esineda võivate ionide empiirilised valemid.
- ii) Kirjutage N_2O_3 lagunemise keemiline võrrand.

Dilämmastiktrioksiid annab lahustumisel vees happelise lahuse. Pärast hoolikat uurimist leiti, et lahuses esineb kaks isomeerset ühendit.

- iii) Joonistage nende kahe ühendi Lewis'i struktuurid, mis tekivad N_2O_3 reaktsioonil veega. Näidake selgelt kõikide valentselektronide jaotus. Kirjutage aatomite juurde formaalsed laengud juhul kui nad ei võrdu nulliga. Kirjutage oletatavad valentsnurgad Lewis'i struktuurides.

Ühendi **A** lahus valmistati tundmatu koguse N_2O_3 lahustamisel vees. Kui ühendi **A** lahust töödeldi võrdse ruumala $FeSO_4$ lahusega (väävelhappega hapustatud), tekkis n_1 mooli gaasi **B**. Seejärel lisati samasse lahusesse liias hapustatud KI lahust. Seejuures tekkis n_2 mooli gaasi **B** ning teatud kogus tumedat värvi ainet **C** (eeldage, et aine **C** on täiesti lahustumatu).

- iv) Kirjutage N_2O_3 ja vee vahelise reaktsiooni võrrand ja kõikide reaktsioonide võrrandid, mis toimuvad, kui aine **A** reageerib $FeSO_4$ ja hapustatud KI liiaga.
- v) Toatemperatuuril on gaas **B** paramagneetiline. Väga madalal temperatuuril on ta diamagneetiline. Näidake skemaatiliselt, mis juhtub gaasiga **B** madalal temperatuuril.
- vi) Kui n_2 mooli ühendi **B** reageerib kuuma grafiidiga, tekib mittepõlevate gaaside segu. Kui see segu reageerib küllastatud $Ca(OH)_2$ lahusega, moodustub lahustumatu ühend **D**. Ühendi **D** mass oli aine **C** massist 3.00 korda väiksem. Määrake $FeSO_4$ ja ühendi **A** molaarsete kontsentratsioonide suhet lähtelahuses.
- vii) 0.10 L gaasi **B** proovi (100.0 °C, 1.00 atm) viidi reaktsiooni klooriga Cl_2 . Selle reaktsiooni produkti lahustamisel vees saadi 1.00 L lahust. Milline on hapnikusisaldava happe dissotsiatsiooniaste selles lahuses? ($K_a=7,1 \times 10^{-4}$)

Ülesanne 2.

Kompleksühendit **X** on hiljuti palju uuritud tänu tema ebatavalistele füüsikalistele omadustele, mis on üldiselt iseloomulikud ainult orgaanilistele ühenditele. Selliste omadustega ühendeid toodetakse mitme miljardi dollarilises mahus aastas. Isegi praegu näete te enda ees sellist ainet. Ühendit **X** saadakse harilikult kompleksühendist **Y** ligandivahetusreaktsiooni tulemusena.

Ühend **Y** sünteesitakse otseselt metallist **Z** reaktsioonis ligandiga. Ühend **Y** sisaldab 36.34% metalli.

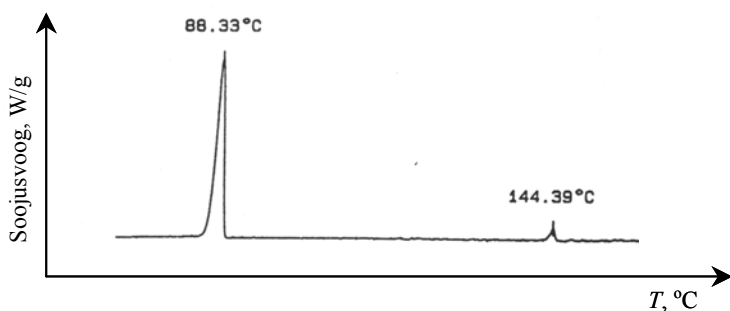
- 1) *Identifitseerige metall **Z**.*
- 2) *Kirjutage ühendi **Y** brutovalem. Joonistage selle struktuur ja näidake, milline on metalli hübriidisatsioon.*

Selleks et teostada ligandivahetusreaktsiooni, töödeldakse ühendit **Y** heksaanhappega. Seejuures eraldub gaas ning tekib ühend **X**, mis sisaldab 29.41% metalli **Z**. Kui 2.00 g ühendit **X** lahustada 100 g benseenis, siis benseeni sulamistemperatuur langeb 0.157 °C võrra (benseeni krüoskoopiline konstant on 5.12 K·kg·mol⁻¹). Ühend **X** on diamagneetiline ning tal ei ole geomeetrilisi isomeere. Kui ühendi **X** valmismamiseks kasutada ratseemilist 2-deuteroheksaanhapet, saadakse neli ühendit, millest kahte saab lahutada enantiomeerideks.

- 3) *Kirjutage ühendi **X** brutovalem.*
- 4) *Millistele ühendi **X** omadustele viitab selle diamagnetism? Kirjutage õigele vastusele vastav täht.*
 - a. Ühendil **X** on paarisarv elektrone.
 - b. Ligandid põhjustavad metalli *d* orbitaalide energianivoode lõhenemise ning tekib madala spinniga kompleks.
 - c. Metalliatomite vahel moodustub kovalentne side.
 - d. Ühend **X** on ebastabiilne metalli aatomite mittesiduvate *d* elektronpaaride vastastikuse tõukumise tõttu.
- 5) *Põhinedes antud andmetele kirjutage realistlikud struktuurid ühendile **X** ja tema analoogidele, mis on saadud reaktsioonis deutereeritud heksaanhappega. Selgitage, millised orbitaalid osalevad milliste sidemete moodustumisel.*

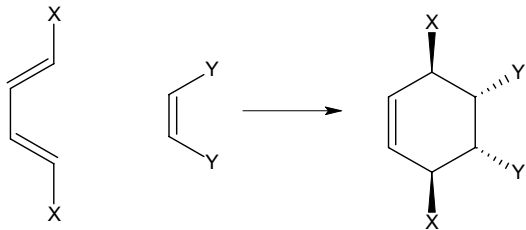
Ühendi **X** ebatavalised omadused on määratud selle molekulide interaktsiooniga, mille tulemusena tekib redeli-sarnane struktuur. Nende omaduste kõige kindlam tõestus tuleneb diferentsiaalse skaneeriva kalorimeetria (DSC) andmetest, mis on kujutatud alltoodud graafikul. See graafik näitab sõltuvust proovi poolt neelatud soojuse ja temperatuuri vahel.

- 6) *Kirjutage, millised protsessid vastavad DSC graafiku maksimumidele. Kuidas nimetatakse selliste omadustega ühendeid?*

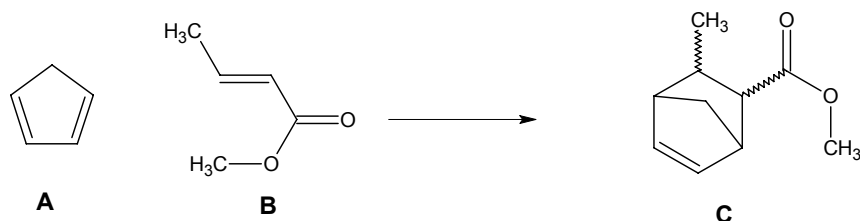


Ülesanne 3.

Tsükliilised liitumisreaktsioonid on orgaanilises sünteesis väga tavalised. Nende hulgas on kõige tähtsam Diels-Alderi reaktsioon:

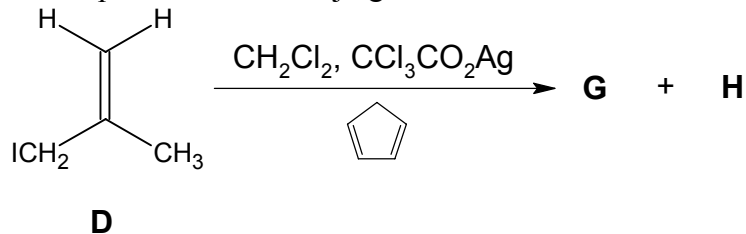


Tsüklopentadieeni **A** ja metüülmetakrülaadi **B** vaheline reaktsioon annab ühendi **C** isomeeride segu.

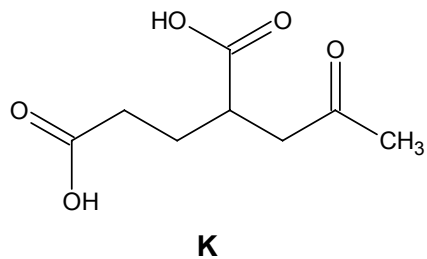


- Joonistage ühendi **C** kõik isomeerid (kaasaarvatud stereoisomeerid), mis selles reaktsioonis tekivad.
- Tähistage kõik kiraalsed tsentrid tärniga ning tähistage iga tsester vastavalt R/S nomenklatuurile.
- Näidake, millised ühendi **C** isomeerid on enantiomeerid aga millised on diastereomeerid.

Tsüklopentadieen osaleb järgmises reaktsioonis:



Ühendi **G** töötlemisel osooniga ja järgneval hüdrolüüsil saadakse ühend **I**. Ühendi **H** osonolüüsil saadakse ühend **J**. Ühendi **I** kuumutamisel happelises keskkonnas saadakse ühend **K**. Aine **I** analüüs näitas, et tegemist on kahe enantiomeeri seguga.



- Joonistage ühendite **G**, **H**, **I**, **J** struktuurid.
- Mitu kiraalset tsesterit on ühenditel **I** ja **J**?
- Mitu stereoisomeerit on ühendil **J**?
- Kirjutage reaktsiooni $D \rightarrow G + H$ mehhanism

Ülesanne 4.

Kuna keskkonnanõuded muutuvad üha rangemaks, kasutatakse emulsioonpolümeerisatsioonis uut tüüpi pindaktiivset ainet, asendamaks tuntud naatriumalküülsulfaati. Nendel uutel pindaktiivsetel ainetel on olemas kaksikside, mis võimaldab neil osaleda polümeerisatsioonireaktsioonis ning pöördumatult siduda polümeeriosakestele. Selle tulemusena kulub pindaktiivset ainet ainult väike kogus ning seda ei satu heitvette. (*Z*)-But-2-ëndihappe (maleiinhape) pindaktiivsed derivaadid kuuluvad selliste ühendite klassi.

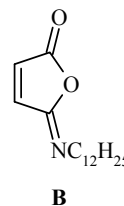
Pindaktiivne aine **A** ($C_{16}H_{28}NO_3$) sünteesitakse maleiinhüdriidi reaktsioonil dodetsüülamiiniga. Ühend **A** lahustub vees väga vähe, kuid tema lahustuvus kasvab leelise lisamisel, mille tulemusena ta muutub heaks pindaktiivseks aineks.

a) Kirjutage asjasse puutuvate reaktsioonide võrrandid.

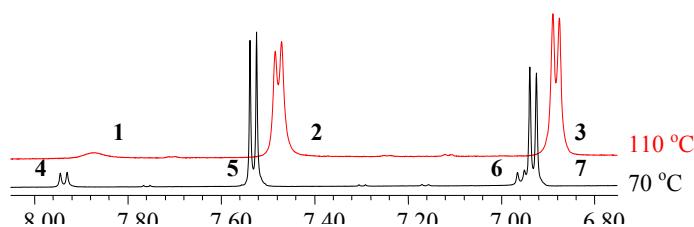
Ühendit **A** saab järgnevalt kasutada erinevate pindaktiivsete ainete sünteesil. Süntees algab ühend **A** tsükliiseerimisest, mille tulemusena moodustub kahte stereoisomeerit omav ühend **B**.

b) Joonistage nende isomeeride struktuurvalemid ning kirjutage nende juurde vastavad stereokeemilised tähistused.

c) Milline isomeer (kui üldse mõni) oleks teie arvates tasakaalutingimustes domineeriv? Näidake oma valiku põhjust.



Lahuses püstutub tasakaal isomeeride vahel kiiresti. Allpool on toodud fragment ühendi **B** 1H TMR spektrist, mille signaalid vastavad kaksiksideme prootonitele ning tabelis on toodud signaalide suhteline intensiivsus.



$t, ^\circ C$	110 $^\circ C$			70 $^\circ C$		
Signaal	1	2	3	4	5	6+7
Suht. int.	0.103	1.000	1.103	0.134	1.000	1.134

d) Näidake igale isomeerile vastavad signaalid (teil pole tarvis dešifreerida kindlale prootonile vastavat signaali).

e) Arvutage tasakaalukonstant kahe isomeeri vahel 70 $^\circ C$ ja 110 $^\circ C$. Arvutage samuti isomeeride üksteiseks ülemineku reaktsioonientalpia.

Ühend **B** reageerib kergesti amiinidega. Tavaliselt kasutatakse pindaktiivsete ainete saamiseks hüdrofiilseid amiine, kuigi reaktsioon toimub ka dodetsüülamiiniga, andes ühendi **C** ($C_{28}H_{54}N_2O_2$). 1H TMR spektris vastab mõlemale kaksiksideme prootonile ainult üks terav singlett.

f) Kirjutage reaktsioonivõrrand.

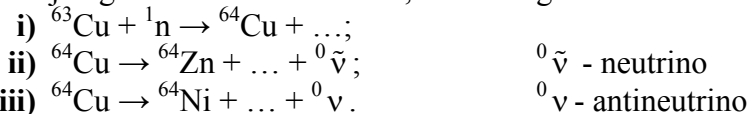
Ühend **B** isomeriseerub ühendiks **D**, millel on sama brutovalem, kuid ta on märkimisväärselt madalama reaktsioonivõimega kui **B**. Tal on samuti 1H TMR spektris mõlemale kaksiksideme prootonile vastav ainult üks terav singlett. Ühend **B** omab IP spektris neeldumismaksimume 1800 cm^{-1} ja 1700 cm^{-1} juures, samal ajal kui ühendi **D** spektris puudub madalama lainearvuga neeldumine.

g) Kirjutage ühendi **D** struktuurvalem. Kas sellel on stereoisomeere?

Ülesanne 5.

I. ^{63}Cu kiiritamisel neutronitega moodustub radioaktiivne isotoop ^{64}Cu , mille spontaanse lagunemise poolestusaeg on 12,700 tundi. 61,0% ^{64}Cu aatomitest annab lagunemisel ^{64}Zn ja 39,0% aatomitest annab ^{64}Ni .

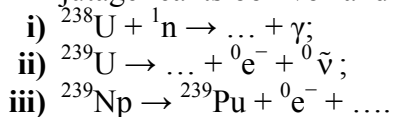
a) Kirjutage reaktsioonivõrrandid, täites lüngad antud skeemides:



b) Arvutage, mitu protsenti ^{64}Cu aatomite esialgsest arvust moodustavad i) ^{64}Cu ; ii) ^{64}Ni ; iii) ^{64}Zn aatomite arvud 25,4 tunni möödudes peale ^{64}Cu spontaanse lagunemise algust.

II. ^{238}U kiiritamisel neutronitega moodustub radioaktiivne isotoop ^{239}U , mille spontaanse järjestikuse lagunemise tagajärjel koguneb plutoonium-239. Uraan-239 lagunemise vahesaaduseks on ^{239}Np . ^{239}U poolestusaeg on 23,5 minutit ja ^{239}Np poolestusaeg on 2.355 päeva. Plutoonium-239 aatomeid võib lugeda stabiilseteks.

c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid, täites lüngad antud skeemides:



^{239}Pu saamiseks valmistati ette radiokeemiliselt puhta ^{239}U proov.

a) Arvutage aeg t_{max} , mille korral neptuuniumi kogus proovis on maksimaalne.

b) Arvutage, mitu protsenti moodustavad i) ^{239}U ; ii) ^{239}Np ; iii) ^{239}Pu aatomite arvud esialgse ^{239}U aatomite arvu suhtes 170 minuti möödudes.

Valemid

$$N({}^{239}\text{Np}) = N({}^{239}\text{U})_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}),$$

Selle tuletis

$$\frac{dN({}^{239}\text{Np})}{dt} = N({}^{239}\text{U})_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}).$$

Ülesanne 6.

Ideaalselt elastsete seintega konteinerisse paigutati $V_1=10.00$ L vett temperatuuril $T_0 = 273.16$ K ja välisrõhul 1.000 baari

1. etapp. Vesi muudeti 273.16 K juures jääks, mille tulemusena konteineri ruumala suurenes.
 2. etapp. Jää sulatati ja saadud vett kuumutati 0.900 baari juures keemistemperatuurini kuni see aurustus. Nendes tingimustes on auru ruumala V_2 .
 3. etapp. Aur suruti adiabatselt ruumalani $V_3 = 10.00$ m³.
 4. etapp. Aur suruti pöörduvalt isotermiliselt ruumalani $V_4 = 5.00$ m³.
- Täitke tabelis lüngad ja tehke vajalikud arvutused.
Kokkuleppeliselt on paisumistöö loetud negatiivseks.

	Temperatuur T , K	Ruumala V , m ³	Termodünaamiline paisumis-kokkusurumistöö w , J
1. etapp	273.16	0.01000	
2. etapp			
3. etapp		10.00	
4. etapp	456.21	5.00	

Vee ja jää tihedused 0 °C juures on vastavalt 0.9987 g/cm³ ja 0.917 g/cm³. Vee keemistemperatuur on 100.00°C (101325 Pa). Vee aurustumise entalpiaks võtke 40.665 kJ/mol, veeauru korral on χ väärtuseks 1.329 ($\chi = C_p/C_V$).

Tüüpvalemid

Clausius-Clapeyrone võrrand: $\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$,

termodünaamilise paisumis-kokkusurumistöö valemid on: $w = \frac{nR(T' - T)}{\chi - 1}$,

$$w = -p(V' - V),$$

$$w = -nRT \ln \frac{V'}{V},$$

adiabaatilise paisumise korral: $\frac{T'}{T} = \left(\frac{V}{V'} \right)^{(\chi-1)}$.