

**Est**

Estonian version



# **TEOREETILINE VOOR**

30. April 2006

Riia

## **Probleem 1.**

**(8 punkti)**

Element A eraldatakse selle ühendist B lihtainena kui ühendit B töödelda vesilahuses vesiniksulfitiga. Ühend B on lisandiks looduslikus Tšiili salpeetris. Element A ekstraheeritakse lihtainena vesilahusest ksüleeni abil, mille tulemusena saadakse violetne ekstrakt. Element A moodustab lihtainena tähtsusega tumesinise ühendi.

1) Mis on Tšiili salpeeter? Miks seda ühendit nõnda nimetatakse?

2) Kirjutage elemendi A ja ühendi B valemid. Kirjutage mainitud reaktsiooni võrrand.

3) Mida nimetatakse ekstraktsiooniks ja millisel füsioloogilisel printsiibil see põhineb?

Elementi A kasutatakse lihtainena meditsiinis.

4) Kas te teate mõnda farmatseutilist preparaati, mille koostises on element A lihtainena. Millisel otstarbel seda preparaati peamiselt kasutatakse?

Tšernobõli katastroofi piirkonnas anti saastatud ala elanikele medikamenti, mis sisaldas elementi A.

5) Selgitage elemendi A ühe isotoobi osa inimesel radioaktiivsuse vähendamisel. Miks kasutatakse medikamenti, mis sisaldab elementi A?

Elementi A kasutatakse laialdaselt elektrotehnikas. Enamikel sõidukitel on mõned elektrilised detailid, mis sisaldavad elemendi A väikesi koguseid.

6) Mis detailid need on? Millist rolli mängib element A, et seda sisaldavad detailid oleks efektiivsemad kui tavalised? Kirjeldage keemilist reaktsiooni, mis leiab aset nendes detailides töötamise ajal.

Kui element A reageerib lihtainena niiske punase fosforiga, siis tekib gaasiline ärritava toimega aine C. Gaas C on vees hästi lahustuv.

8) Miks peab fosfor olema niiske? Kirjutage gaasi C saamise keemilise reaktsiooni võrrandid. Kuidas nimetatakse gaasi C ja andke selle vesilahuse nimetus.

Ühend C on tugevate happeliste omadustega, mis on vesilahuses täielikult dissotsieerunud. Happesust iseloomustatakse vesilahuste pH-ga.  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ , kus  $[\text{H}^+]$  on vesinikioonide kontsentratsioon lahuses.

8) Arvutage vesilahuse pH kus on lahustatud 12,79 g ühendit C 1,00 liitris lahuses.

1,00 ml ülalnimetatud lahust lisati 10,0 m<sup>3</sup> puhtale destilleeritud veele.

9) Arvutage saadud lahuse pH. Hinnake oma arvutuste tulemusi ja kui teil on mingi kahtlus, siis püüdke anda arvutusmeetod, mis võtab arvesse pH mõjutavate faktorite toimet lahuses.

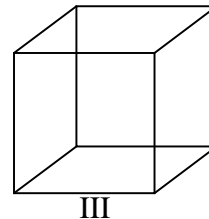
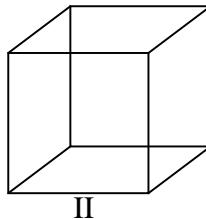
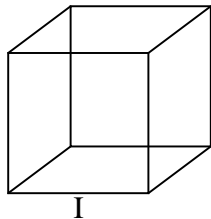
## Probleem 2.

(8 punkti)

### Idamaine muinasjutt

Säilitamaks oma kullavarud täielikus puutumatuses, käskis šahh vormida kogu kulla 1 cm diameetriga keradeks. Sellest plaanist teada saanud suurvesiir otsustas aga omastada osa kullast endale. Selleks kinkis ta šahhile metallkarbi ( $76 \text{ cm} \times 76 \text{ cm} \times 76 \text{ cm}$ ) ning šahhil ei jäänud midagi muud üle kui täita see karp ainuvõimalikul viisil (**pakend I**) 612522 kullast keradega. Raputades aegajalt karp, kontrollis šahh, kas kõik aarded on alles. Suurvesiir paigutas aga kuldkerad ümber nii (**pakend II**), et nad ei koliseks ning šahhil ei tekiks kahtlusi. Nii suutis suurvesiir varastada osa šahhi varandusest, kuid sellest jäi talle väheks ning ta paigutas kuldkerad ümber veel ühe korra nii, et nad ei koliseks (**pakend III**), jättes šahhi absoluutseks narriks.

- Leidke milline osa karbi ruumalast on täidetud 612522 kera korral kullaga. Tehke järeldus I pakendi tihedusest.
- Tähistage kullakerade paigutus elementaarrakus punktiga pakendite I, II ja III korral.

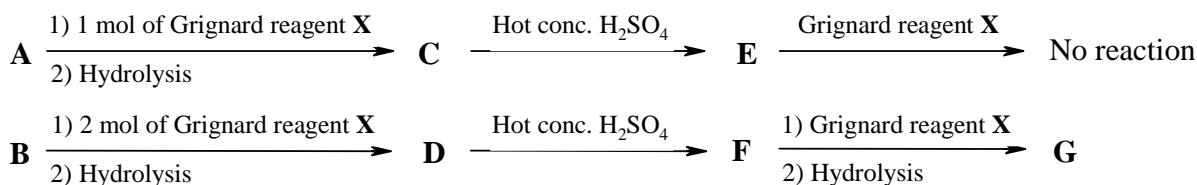


- Leidke, mitu kera varastas suurvesiir esimesel ja teisel korral.

### Probleem 3.

(12 punkti)

1. Võtke arvesse järgmisi skeeme:



Ühendite **A-D**  $^1\text{H-NMR}$  spektrites on ainult üks singlett (pärast tilga  $\text{D}_2\text{O}$  lisamist),  $^{13}\text{C-NMR}$  spetrites on ainult kaks signaali.

Ühendite **E-G**  $^1\text{H-NMR}$  spektrites on ainult kaks singletti (pärast tilga  $\text{D}_2\text{O}$  lisamist)

Ühendite **A-G** täielikul põlemisel eralduvad ainult süsinikdioksiid ja vesi.

- Millised ühendid sobivad toodud skeemidesse ja kirjutage kõik reaktsioonivõrrandid.
- Järjestage ühendid **A-D**, ja **X** nende  $^1\text{H-NMR}$  spektri ainsa joone keemilise nihke väärtuse vähenemise järjekorras. Kui teie arvates mõnede ühendite keemilised nihked on väga sarnased, siis kasutage märki  $\approx$ .
- Kui eemaldada 1 mol või 2 mol Grignardi reagenti kasutamise piirangud reaktsioonskeemide esimeses astmes, siis sobib esimesse skeemi veel üks lähteaine ja teise veel üks teine lähteaine. Kasutades neid ühendeid saadakse vastavalt reaktsiooni saadused **C** ja **D**. Millised need lähteühendid on?

## Probleem 4.

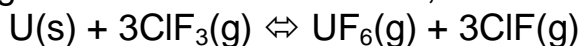
(8 punkti)

Halogeenid ja interhalogeenid

Halogeenid annavad neli järgmise stõhhiomeetriaga interhalogeenset ühendit:  $XY$ ,  $XY_3$ ,  $XY_5$  ja  $XY_7$  kus X-iga tähistatakse raskemat halogeeni. 1813-1814 sünteesisid J.L. Guy Lussac ja H. Davy sõltumatult teineteisest esimese interhalogeense ühendi  $ICl$ .

- 1.1. Gaasilise aine rotatsioonipektrist saab määrata nn rotatsioonikonstandi. Seda konstanti saab väljendada hertsides Hz (tähistame  $B$ -ga) või lainearvuga (tähistame  $\bar{B}$ ). Molekuli rotatsioonienergia on:  $E_J = h \cdot B \cdot J(J+1)$ . Rotatsioonikonstant on  $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ . Kus  $I$  on inertsimoment  $I = \mu R^2$ ,  $\mu$  on taandatud mass. Kaheaatomilistes molekulides  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ .  $R$  on kahe seotud aatomi vaheline kaugus.  $^{127}I^{37}Cl$  eksperimentaalselt määratud rotatsioonikonstant on  $3.28 \cdot 10^9$  Hz. Arvutage sideme pikkus (pm)  $^{127}I^{37}Cl$  molekulis.

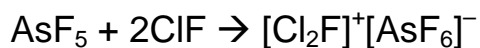
Lenduv molekulaarne vedelik  $ClF_3$  on tuntud ühenditest üks reaktsioonivõimelisemaid. Ta süütab spontaanselt asbesti, puitu ja teisi ehitusmaterjale. Seda ühendit kasutati esmakordselt Teises Maailmasõjas süütepommides.  $ClF_3$  reageerib veega ja enamuse orgaaniliste ainetega plahvatusega. Seda ainet kasutatakse suures hulgas tuumakütuse saamisel, et toota  $UF_6(g)$ :



- 1.2. Kirjutage  $ClF_3$  Lewise struktuur.  
1.3. Tehke joonis, mis näitab  $ClF_3$  molekuli struktuuri. Ennustage ligikaudselt sidemete nurgad ja näidake neid oma joonisel.  
1.4. Suletud nõusse, kus oli vaakumis uraani liig viidi teatud kogus  $ClF_3$ . Selle gaasilise aine algkontsentratsioon oli konteineris  $0.0453$  mol/l. Kui konteineris saabus  $87$  °C

juures tasakaal, oli konteineris kogurõhk 1,69 atm. Arvutage iga gaasilise aine partsiaalrõhk tasakaaluolekus.

Teine interhalogeen ClF reageerib AsF<sub>5</sub>-ga:



- 1.5. Ennustage kõige tõenäolisem katiooni [Cl<sub>2</sub>F]<sup>+</sup>Lewis struktuur.
- 1.6. Milline on AsF<sub>5</sub> roll selles reaktsioonis. Kirjutage vastustelehele kas:  
AsF<sub>5</sub> on selles reaktsioonis:  
A. Lewisi alus B. Lewisi hape
- 1.7. Joodi ja flooriga on tuntud neli interhalogeeni. Milline(sed) nendest molekulidest on mittepolaarne(sed)?  
A. IF            B. IF<sub>3</sub>            C. IF<sub>5</sub>            D. IF<sub>7</sub>

$$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

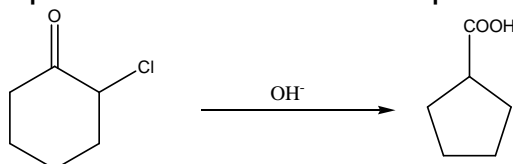
$$1 \text{ u} = 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

## Probleem 5.

(Favorski ümbergrupperring)

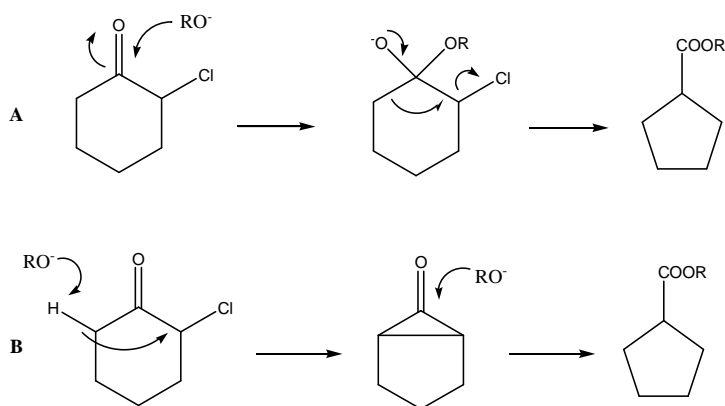
Molekulaarsed ümbergrupperringud on orgaanilises keemias väga tähtsad ja mitte ainult orgaanilise sünteesi jaoks, vaid ka kui väga huvitavad mehhanistlikust seisukohast. Sellise reaktsiooni korral toimuvad tavaliselt funktsionaalrühmade muutused ja aatomite seotuse järjekorra muutused. Üks kuulsamaid seda tüüpi reaktsioone on Favorski ümbergrupperring, mis avastati rohkem kui 100 aastat tagasi.

Selle reaktsiooni tüüpiline näide on toodud allpool:

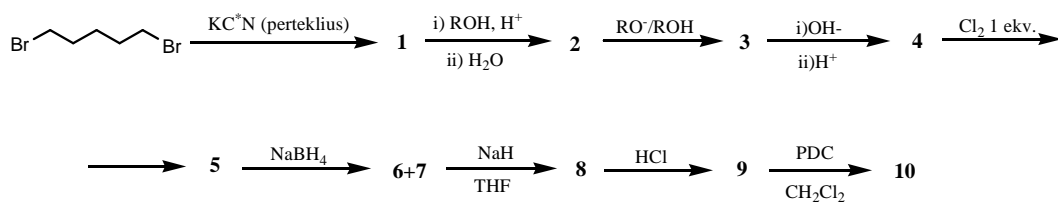


Favorski ümbergrupperring võib samuti toimuda ka teiste nukleofiilidega nagu alkoksiid- või tsüaniidioon.

Selle reaktsiooni jaoks on oletatud kaks alternatiivset mehhanismi A ja B:



Et kindlaks teha tegelikku mehhanismi, sünteesiti substraat radioaktiivse süsinikuga  $^{14}\text{C}$  vastavalt järgmisele skeemile:



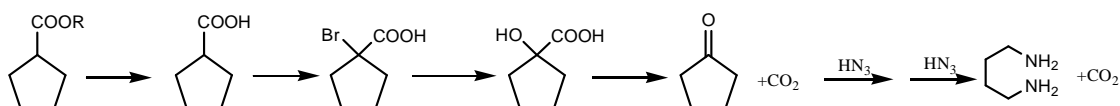


1. Joonistage kõikide ühendite **1-10** struktuurvalemid ja märkige radioaktiivse süsiniku aatom tärniga (\*).
2. Pärast ühendi **5** redutseerimist saadi kaks isomeerset ühendit **6** ja **7**. Ainult üks nendest ühend 7 reageerib edasi andes ühendi **8**. Näidake ühendite **6** ja **7** stereookeemilised valemid ja kirjutage reaktsioonimehhanism NaH-ga.

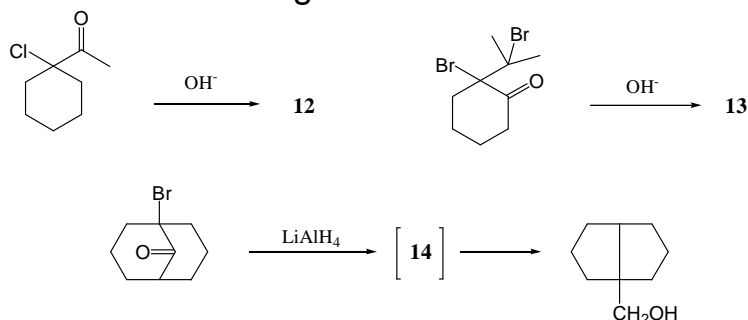
Ühendi **10** reaktsioon NaOMe annab Favorski ümbergrupperingul produktiks ühendi **11**.

3. Näidake radioaktiivse märgistuse koht ja selle suhteline radioaktiivsus ühendis **11** vastavalt mehhanismile **A** ja **B**.

Produkt **11** degradeeriti vastavalt alltoodud skeemile:



4. Näidati, et gaasiliste degradatsiooniproduktide üldine radioaktiivsus on 25% väiksem kui lähteestril. Milline mehhanism seletab seda fakti?
5. Eksisteerib arvukalt reaktsioone, mis toimuvad Favorski reaktsiooni tüüpi mehhanismiga. Joonistage ühendite **12-14** struktuur ja nende moodustumise mõistlikum mehhanism. Ühendil **13** on tugev võnkumisemaksimum  $1670\text{ cm}^{-1}$  juures.



6. Millised on võimalikud kõrvalproduktid, kui  $\alpha$ -halogenoketoonid reageerivad Favorski reaktsiooni tingimustes?

## Probleem 6.

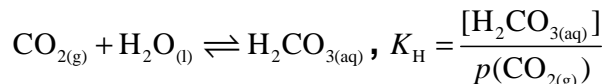
(12 punkti)

### Nyose järv

Nyos on väikese seismilise aktiivsusega vulkaaniline järv. Kahjuks tuntakse seda mörtsukjärvena, kuna 1986. a hukkus temast eraldunud CO<sub>2</sub> toimel 1746 inimest. Ühe versiooni järgi jahutas külm troopiline vihm tema ülemist kihti (50 m), mis laskudes 130 meetri sügavusse tõrjus välja allasuvad kihid, rikkudes süsteemi tasakaalu, mille tulemusena järve vesi käitus nagu šampanja pudelis.

Eeldame, et järv kujutab endast silindrit põhjapindalaga 1,20 km<sup>2</sup> ja kõrgusega (sügavus) 210 m. On teada, et järve põhjas on FeCO<sub>3</sub>, mille lahustumisel moodustub CO<sub>2</sub>. Samuti eeldatakse, et järve ülemine kiht (50 m) ei segune alumise kihiga. Temperatuur sügavusel 50-180 m on 23 °C.  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ,  $g = 9.81 \text{ m}/\text{s}^2$ , atmosfäärirõhk on 1 bar,  $K_1 (\text{H}_2\text{CO}_3) = 3,57 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ,  $K_2 (\text{HCO}_3^-) = 4,40 \cdot 10^{-11} \text{ M}$ ,  $K_{sp} (\text{FeCO}_3) = 5,91 \cdot 10^{-11} \text{ M}^2$ .

1. Arvutage Henri konstandi  $K_H$  väärtus temperatuuril 23 °C reaktsiooni jaoks



2. Arvutage lahuse pH väärtus sügavusel 50 m.  
*Kui Teil see arvutus ei õnnestu, siis võtke sügavustel 50 m ja 180 m pH väärtusteks vastavalt 3,95 ja 3,50.*
3. Arvutage CO<sub>2</sub> maksimaalne lahustuvus sügavustel **i)** 50 m ja **ii)** 180 m.
4. Eeldades, et CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni sõltuvus sügavusest vahemikus 50 m – 180 m on lineaarne, arvutage CO<sub>2</sub> **i)** maksimaalne hulk, **ii)** mass ja **iii)** ruumala 30 °C juures, mis võis järvest eralduda.

	$\Delta_f H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta_f S^\circ$ , J/(mol·K)
CO <sub>2(r)</sub>	-393,5	213,8
H <sub>2</sub> CO <sub>3(p-p)</sub>	-699,0	190,0
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285,8	70,1