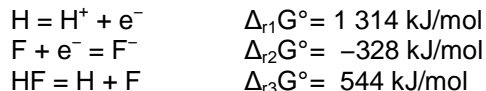


2011/2012 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11. klass

1. Hapete tõelise tugevuse ehk gaasifaasilise happelisuse määramiseks on kasutusel tasakaaluliste gaasisegude massispektromeetiline analüüs. Kõigepealt on tarvilik teada võrdlushappe gaasifaasilise happelisuse standardset Gibbsi vabaenergia muutu - see leitakse vesiniku aatomi ionisatsiooni, aniooni elektronafiinsuse ja happe homolüütilise dissotsiatsiooni järgi.

a) Leidke vesinikfluoriidi gaasifaasiline happelisuus, kasutades järgmisi lähteandmeid:



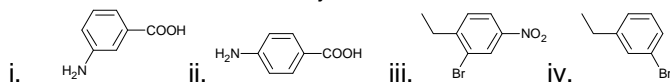
Uuritava ühendi, bensüülkloriidi ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ ), gaasifaasilise happelisuse leidmiseks deprotoneeriti vesinikfluoriid täielikult superaluse  $\text{Cs}_2\text{O}$  abil. Võrdse koguse fluoriidioonide ja bensüülkloriidi viimisel massispektromeetrisse püstitus tasakaal ning ionide  $\text{F}^-$  ja  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}^-$  tasakaaluliseks moolsuhteks leiti 1,832:1.

b) Leidke reaktsiooni tasakaalukonstant ja standartne Gibbsi vabaenergia muut ( $\Delta\Delta G$ ).

c) Kirjutage bensüülkloriidi dissotsiatsioonivõrrand ja arvutage selle gaasifaasiline happelisuus. Kumb hapetest on tugevam?

d) Miks on vajalik, et uuritavate hapete gaasifaasilised happelisused oleksid ligilähedased ( $\Delta\Delta G \leq 10 \text{ kJ/mol}$ )? Milline oleks ionide tasakaaluline moolsuhe, kui gaasifaasiliste happelisuste vahe oleks 100 kJ/mol? (9)

2. Joonisel on toodud nelja ühendi struktuurvalemid:



a) Andke neile ühenditele süstemaatilised nimetused.

b) Koostage sünteesiskeemid nende ühendite saamiseks, kui lähteainetena on võimalik valida benseeni ja metüülbenseeni vahel ning läbi on võimalik viia järgnevaid reaktsioone: redutseerimine ([H]), oksüdeerimine ([O]), nitreerimine ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ), atsüülimine ( $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ ) ja bromeerimine ( $\text{Br}_2/\text{Fe}$ ).

c) Mis on metüülbenseeni triviaalnimetus? (11)

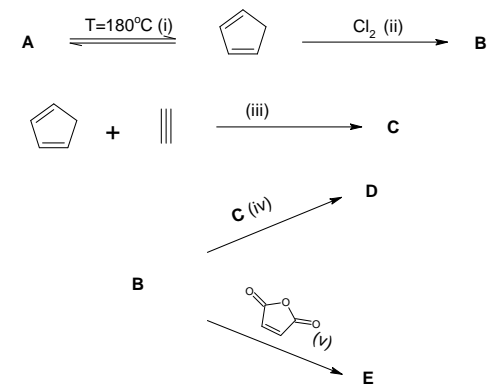
3. Diels-Alderi reaktsioon on reaktsioon, milles dienofiil liitub konjugeeritud dienenidega, mille tulemusena moodustuvad kuuelülised tsüklid:



Tsüklopentadien on tähtsaks dieeniks Diels-Alderi reaktsioonidel. Seda ühendit saadakse koos selle dimeeriga **A** naftaproductide puhastamisel. Destillatsioonil (i) 180 °C juures saadakse dimeerist monomeer.

Monomeeri kloorimisel (ii) saadakse aine **B** (brutovalemiga  $\text{C}_5\text{Cl}_6$ ). 1950-ndatel aastatel kasutati ainet **B** laialt põllumajanduses kasutatava pestitsiidi aldrini sünteesil. Aldriini süntees on kahetapiline: tsüklopentadien reageerib (iii) atsetüleeniga, mille tulemusel moodustub produkt **C**, mis omakorda reageerib (iv) ainega **B**, mille tulemusena moodustub aldrin **D**.

Peale selle reageerib aine **B** maleiinhüdroiidiga (v), mille tulemusel moodustub aine **E**, mida kasutatakse põlemisvastase segu komponendina. Kirjutage kõikide ülaltoodud reaktsioonide produktid **A-E** (ruumiline struktuur pole vajalik), kui on teada, et iii-v ja pentadieni dimerisatsioon on kõik Diels-Alderi reaktsioonid. (11)



4. Elementi **X** sisaldavat hapet saab valmistada soola **A** (15,2 % elementi **X**) hüdrolüüsil. Sellest hapest moodustub ainete **B** ja **C** (vastavalt orto- ja meta-vormid) ning nende polümerisatsiooni produktide segu. Saadud lahuse seismisel tekib sültjas sade, mille kuumutamisel saadakse aine **D** (mida kasutatakse laialt adsorbendina). Selleks, et saada elementi **X** kuumutatakse ainet **D** söega. Kui aga süsi ja **D** kuumutada 2000 °C kraadini, siis tekib kõva **E** teemanditaolise struktuuriga aine, mida kasutatakse abrasiivina. **X** reaktsioonis ainega **Y** saadakse tööstuses aine **F**. **Y** on lihtsaim halogenalkaan, mis sisaldab 23,8% süsinikku. Aine **F** reaktsioonil veega tekib silikoonõli **G** (erineva polümerisatsiooniastmega produktide segu) ja tugev hape **H**. Selleks, et saada ainet **X** piisava puhtusega elektroonikas kasutamiseks, viiakse aine **X** reaktsiooni lihtainega **I** ja redutseeritakse saadud aine **J** vesinikuga, mille tulemusel tekib **X** ja **H**.

a) Kirjutage elemendi **X** keemiline sümbol ja nimetus, arvutage välja ained **A** ja **Y** ning kirjutage nende valemid ja nimetused.

b) i) Kirjutage ainete **B-F**, **H-J** valemid ja nimetused ning **D** ja **E** jaoks ka triviaalnimetused, ii) joonistage soola **A** hüdrolüüsil tekkinud happe jaoks lineaarse ning tsüklilise tetrameeri struktuurid, kirjutage brutovalemid ja

nimetused, iii) joonistage **G** jaoks monomeeri ning polümeerisatsioonistmega 3 ainete struktuurid.

c) Kirjutage kõikide ülesandes mainitud reaktsioonide jaoks reaktsioonivõrrandid. **(9)**

5. Ioonselektiivne elektrood on sensor, mis muudab konkreetse iooni aktiivsuse (lähedane kontsentratsioonile) elektriliseks pingeks. Kontsentratsiooni ja pinget (elektroodi potentsiaali) seob Nernsti võrrand, kuid sagedamini kasutatakse kontsentratsiooni leidmiseks kaliibrimisgraafikut. Kaaliumioonide kontsentratsiooni määramiseks mineraalvees valmistati neli kaliibrimislahust kontsentratsioonidega vastavalt 0,1, 0,01, 0,001 ja 0,0001 mol/dm<sup>3</sup>. Kaalium-ioonselektiivse elektroodi potentsiaali näit nendes lahustes oli vastavalt 129,5, 76,25, 32,5, -17,0 millivolti. Mineraalvees oli elektroodi potentsiaali näit 8,0 millivolti.

a) Joonistage graafik, mis iseloomustab kontsentratsioonide kümnendlogaritmi väärtuste sõltuvust vastavatest elektroodi potentsiaalide näitudest. Leidke graafikult ja Nernsti võrrandi abil sirge tõus, arvestades et temperatuurid on mõlemal juhul võrdsed.

b) Kasutades graafikut, leidke kaaliumioonide kontsentratsioon (mg/dm<sup>3</sup>) antud mineraalvees.

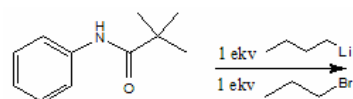
c) Soovitav kaaliumioonide päevane doos on 3,5 g. Kui palju on tarvis juua antud mineraalvett, et seda soovitus täita. **(8)**

6. Klorobutaani reaktsioonil metallilise liitiumiga tekib aine **A**, mida kasutatakse laialt sünteetilises keemias.

a) Kirjutage ülalmainitud reaktsiooni võrrand.

b) N-fenüületüülamiini töödeldi reagentiga **A**. Kirjutage reaktsioonivõrrandid, kus saadud aine reageerib i) halogenoalkaniga, ii) ainega, kus 3. asendis reaktsioonitsentri suhtes on kaksiksüsi, iii) karbonüülühendiga.

c) Eelmise punkti reaktsioonis ii) võib kergesti tekkida elimineerimisreaktsiooni produkt. Joonistage selle produkti struktuur ja seletage, miks reaktsioonis i) on elimineerimisprodukti moodustumine vähemtõenäoline võrreldes ii).



d) Kui fenüületsüaniid reageerib ainega **A**, siis tekib orto-asendatud produkt. See efekt on seotud sellega, et lämmastikku sisaldavad rühmad suunavad ataki just sellesse asendisse. i) Kirjutage reaktsioon, milles fenüületsüaniidist tekib propüületsüanobenseen. ii) Kirjutage lõpuni paremal toodud reaktsioonid. **(12)**

