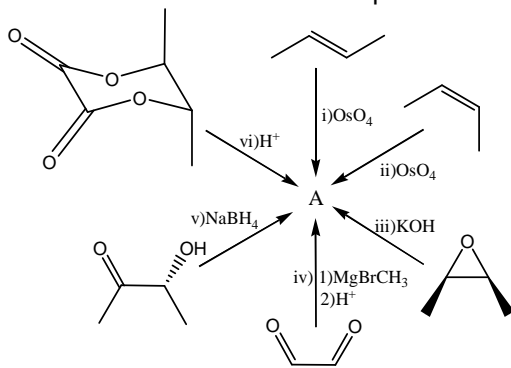


2011/2012 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

12. klass

1. Ühendil **A** on mitmeid stereoisomeere. Järgnevate reaktsioonide tulemusena on võimalik saada kas puhas aine või mitme isomeeri segu.



a) Joonistage aine **A** isomeeride ruumilised struktuurvalemid ning andke neile nimetused.

b) Kirjutage millised isomeerid saate reaktsioonide **i-vi** tulemusena. (10)

2. Ekstraktsioon on orgaanilises sünteesis ainete puhastamiseks sageli kasutatav tehnika, mis põhineb orgaaniliste ainete erineval lahustuvusel omavahel mittesegunevates lahustites. Ekstraktsioonil viiakse ühes lahustikihis lahustatud aine kontakti teise lahustikihiga, segatakse ning lõpuks kihid eraldatakse üksteisest. Protsessi tulemusena aine kontsentratsioon kihtides muutub. Tihti kasutatakse protsessis vett ja mõnda vähepolaarset orgaanilist solventi, nagu eeter või heksaan. Jaotuskoefitsient K_p kirjeldab, mitu korda lahustub eraldatav aine orgaanilises lahustis paremini kui vees, ning on arvuliselt võrdne vastavate kontsentratsioonide suhtega. Antud ülesandes jätke arvestamata ruumalaefektide, assotsiatsiooni ja dissotsiatsiooniga.

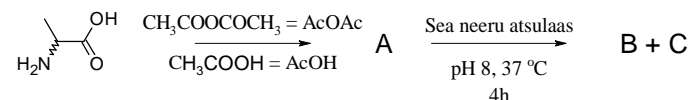
Oblikhappe lahustuvuskoefitsendi väärtus on 1,78.

a) Arvutage **40,0 grammi 1000 ml** vees lahustatud oblikhappe ekstraheerimisel **1000 ml eetriga** eetrifraktsiooni liikunud oblikhappe mass ning sooritatud ekstraktsiooni saagis.

b) Leidke ekstraktsiooni saagis, kui antud **1000 ml** vees lahustatud **40,0 g** oblikhapet ekstraheerida **ühe korra** ja **1000 ml** eetri asemel **kolm korda 300 ml** eetriga. Milliseid järeldusi sellest võib teha?

c) Vähemalt mitu korda on tarvis ekstraheerida **100 ml** vesilahust, mis sisaldab **4,0 g** oblikhapet **25 ml** eetrikogustega, et eemaldada veest **99,9%** oblikhappest? (12)

3. Ratseemilisealaniini (aminohape) *R*- ja *S*-isomeere on võimalik eraldada kasutades ensüümi „sea neeru atsülaas“ (atsüül rühm = Ac = CH₃CO⁻).



a) Joonistage ühendi **A** struktuurvalem.

b) i) Kirjutage atsüülimise reaktsiooni mehhanism. ii) Põhjendage miks antud reaktsioon toimub hoolimata sellest, et happe poolt protoneeritud lämmastikul ei ole nukleofiilseid omadusi.

c) i) Milline isomeer hüdrolüüsib ensüüm-katalüüsitud reaktsioonis kiiremini. ii) Kirjutage millised ühendid (**B** ja **C**) tekivad ja pakkuge kuidas neid eraldada? iii) Kuivõrd ja miks on antud reaktsioonis olulised temperatuur ja pH?

d) Kui atsüülimist viia läbi hooletult, liiga kaua või tugevalt kuumutades, siis reageerib esialgne produkt edasi ja tekib ka üks tsükliiline kõrvalprodukt, mida ensüüm ei suuda hüdrolüüsida (C₅H₇NO₂). Kirjutage tsükliilise produkti struktuurvalem. (11)

4. Kriminallistid leidsid kuriteopaigalt tundmatu aine **X**, millest mõõdeti kohapeal infrapunane spekter. Kahjuks antud aine spekter andmebaasis puudus ning identifitseerimine ebaõnnestus. Samas sai spektri abil kindlaks teha, et aines on erinevate süsinike juures paiknevad karbonüül- ja hüdroksüülrühm. Ühendi **X** reaktsioonil broomiveega (eeldame täielikku bromeerumist) tekivad aine **Y** kolm erinevat isomeeri. Samuti reageerib **X** vesinikbromiidhappega - nii Markovnikovi kui ka anti-Markovnikovi liitumisel ühendile **X** tekib aine **Z**, millel on üks uus kiraalne tsester. Lisaks on UV/Vis spektroskoopiast teada, et ühendis **X** ei esine konjugatsiooni.

a) Identifitseerige madalaima molekulaarmassiga ühend, mis vastab aine **X** kirjeldusele.

b) Kirjutage ühendi **X** reaktsioon broomiveega ja vesinikbromiidhappega ning tähistage tekkivad kiraalsed tsesterid.

Aine **X** reageerib iseendaga moodustades tsükliilise ühendi.

c) Kirjutage ühendi **X** reaktsioon iseendaga. Mis tüüpi ühendid katalüüsivad vastavat reaktsiooni.

d) Mitu isomeeri on ainetel **X** ja **Z**? (8)

5. Iga süsteem looduses „soovib“ minna maksimaalse entroopiaga seisundisse. Entroopia on antud Boltzmani valemiga: $S = k_b \ln(W)$, kus $k_b = R/N_A$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ja W -on seisundi võimalike permutatsioonide arv. Mida rohkem permutatsioone on mõnel seisundil seda tõenäolisem on selle esinemine. See tähendab et suurima entroopiaga seisund on kõige tõenäolisem seisund!

Vihje: N erineva värvusega palli, millest n_1 on punased, n_2 kollased, jne. võimalike permutatsioonide arv on $w = \frac{N!}{n_1!n_2!...}$, kus $m!$ – on numbri m faktoriaal, ehk $m! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (m-1) \cdot m$. **NB! $0! = 1$.**

Põhjendame lihtsa mudeli näitel miks kuskil auditooriumis ei saa moodustuda vaakumauku:

Eeldame, et kahes ühendatud balloonis on kuus gaasi aatomit.

- a) Leidke **W** iga võimaliku aatomite jaotuse jaoks
b) Põhjendage miks on gaas ballloonides (auditooriumis) enam-vähem ühtlaselt jaotunud?

Kujutlege, et teil on **viis** aatomit energeetilisel tasemel, millel iga aatom omab **null** ühikut energiat (absoluutne null, $T=0$ K) – vt. diagrammi.

...
4: _____
3: _____
2: _____
1: _____
0: ooooo

- c) Leidke **W** iga võimaliku jaotuse kohta kui süsteemile antakse
i) **kaks** ühikut energiat, ii) **neli** ühikut energiat. Tehke järeldus süsteemi entroopia temperatuurisõltuvuse kohta.

Osakese energia (E) suletud kuubis küljega L on antud võrrandiga:

$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, kus n – täisarv, mis väljendab energiataset, h – Plancki konstant ja m – osakese mass.

- d) Selgitage antud võrrandi põhjal, miks gaasi paisumisel entroopia suureneb. **(8)**

6. Kütuseelementide võidukäiku pidurdab asjaolu, et kütusena kasutatav vesinik on väikese tihedusega (võtab palju ruumi). Seetõttu jääb sellise auto läbisõit bensiinimootoriga autole mitu korda alla. Kuna vedela vesiniku säilitamine on keeruline, üritavad teadlased leida hüdroide, mis seoksid (pöörduvalt) võimalikult palju vesinikku. Üheks kandidaadiks on kompleksühend **NaAlH₄**, mis eraldab **230 °C** juures pöörduvalt **5,6** massiprotsenti vesinikku. Hiljuti avastati, et **NaAlH₄** sisestamisel poorse süsiniku sisse, alaneb see temperatuur nanostruktuuri tõttu **150 °C**-ni.

- a) i) Mitu % sisaldab vesinikku **NaAlH₄**? ii) Mitu grammi vesinikku saab **100 g**-st **NaAlH₄**-st vee lisamisel (vee saab kütuseelemendist)? iii) Kirjutage skeem

ja reaktsioonitingimused **NaAlH₄** tööstuslikuks regenererimiseks punktis ii) tekkinud produktist (ei reageeri otse vesinikuga).

- b) **NaAlH₄** termiline lagunemine on 3-etapiline: i) **353 K** juures tekib Al-ühend koordinatsiooniarvuga 6, ii) **423 K** juures tekib binaarne hüdroid ja iii) **700 K** juures eraldub kogu vesinik. Kirjutada kolm reaktsioonivõrrandit: i), ii) ja iii).

- c) **NaAlH₄** on reaktsioonivõimeline aine. Kirjutage ühendid, mis tekivad **NaAlH₄** reaktsioonil i) etanahappe, ii) atsetooni ja iii) etaanamiidiga? **(11)**