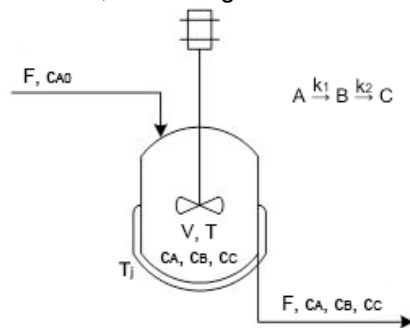


2015/16 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesanded
11.-12. klass

1. Homogeenses paakreaktoris (vt. joonist) toodetakse ainet **B**. Reaktorisse lastakse kiirusega $F = 2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ainet **A** algkontsentratsiooniga $c_{A0} = 1500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. **A** reageerib kiirusega $r_A = k_1 \cdot c_A$ aineks **B**, mis reageerib edasi kiirusega $r_B = k_2 \cdot c_B$ aineks **C**. Võib eeldada, et reaktorisse sisenev voog seguneb koheselt kogu reaktori sisuga ning et reaktorist välja voolav voog on täpselt samade kontsentratsioonidega, millega reaktori sisu. Kiiruskonstandi k_i saab arvutada valemi $k_i =$

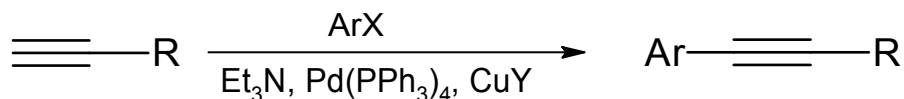


$A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}$ järgi, kus $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Temperatuur reaktoris on $T = 600 \text{ K}$ ning reaktorit jahutatakse jahutusveega temperatuuril T_j . Reaktsioonide entalpiad on vastavalt ΔH_1 ja ΔH_2 . Reaktori jahutussüsteemi saab kirjeldada võrrandiga $Q = U \cdot (T - T_j)$, kus soojushulk Q tähistab ülekantavat energiat.

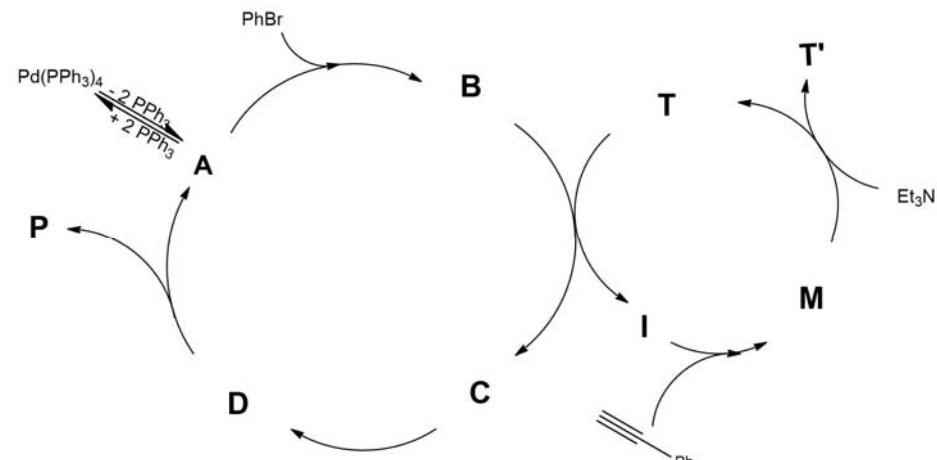
$A_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	710000	$\Delta H_1 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	-82000
$A_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	5300000	$\Delta H_2 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	124000
$E_{a1} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	52000	$U \text{ (W} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	500000
$E_{a2} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	76000		

- Kui suur peab olema reaktor, et reageeriks $x_A = 85\%$ lähteainest **A**? (3)
- Millise saagisega saadakse aine **B** reageerinud aine **A**? (3)
- Millise temperatuuriga jahutusveet tuleb kasutada, et hoida temperatuur reaktoris muutumatuna ning vältida ülekuumenemist ja reaktori plahvatamist? (2,5)
(8,5)

2. Sonogashira ühendusreaktsioon on hetkel sünteetilises orgaanilises keemias üks uuritavamaid reaktsioone. Seda kasutatakse süsinikevahelise sideme moodustamiseks terminaalse alküüni ja arüülhalogeniidi vahele. Reaktsioon kulgeb mitme siirdemetallkatalüsaatori kaasabil:



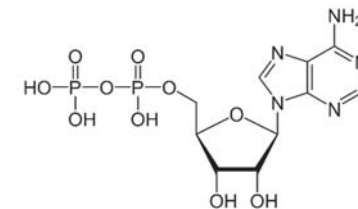
Enam aktsepteeritud mehhanismi kohaselt toimub reaktsioon läbi kahe katalüütilise tsükli:



Esmalt dissotsieerub tetrakis(trifenüülfosfoonium)pallaadium(0) aktiivseks ühendiks **A**. Seejärel liitub arüülhalogeniid oksüdatiivselt palladiumkompleksiga ja moodustub tetravalentne kompleks **B**, milles Pd oksüdatsiooniaste on II. Järgneb transmetalleerimine vaskorgaanilise ühendi **T** ja kompleksi **B** vahel. Vask(I)halogeniidi **I** kation seondub alküüni elektronpilvega, moodustades π -kompleksi **M**. **M** reaktsioonil trietüülamiiniga eraldub sool **T'**. Etapis **C**→**D** toimub kompleksi *trans-cis* isomerisatsioon. Tsükli viimases etapis väljub produkt **P** katalüütilisest tsüklist ja taastub aktiivne pallaadiumiühend **A**.

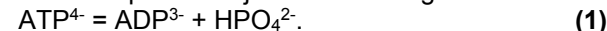
- Kirjuta **A**, **B**, **C**, **D**, **T**, **I**, **M**, **T'**, **P** struktuurivalemid. (9)
- Mis rolli omab tsükli trietüülamiin? (1)
- Miks peab pallaadiumkatalüsaator esmalt dissotsieeruma? (1)
- Põhjendage, kuidas mõjutaks reaktsiooni kiirust arüülbromiidi asemel arüülkloriidi või arüüljodiidi kasutamine. (1)
(12)

3. Adenosiintrifosfaat (ATP) on biokeemilistes protsessides universaalne energia talletaja ja ülekandja.



- Toetudes antud adenosiindifosfaadi (ADP) struktuurile, joonistage ATP ioniseerimata vormi struktuur. Arvutage mõlema ühendi molaarmass. (1,5)

b) Füsioloogilistes tingimustes on polüfosfaatahela happelised vesinikud dissotsieerunud, mis annab ühendile negatiivse laengu. Kirjutage ATP hüdrolüüsi võrrandisse puuduvad komponendid ja tasakaalustage see:



Mõned mikroorganismid on võimelised gaasilist lämmastikku siduma, mille käigus muudetakse väga inertne lämmastiku molekul reaktiivsemaks

ammoniaagiks. Lämmastiku sidumiseks vajalik energia saadakse ATP hüdroolüüsireaktsioonist, mille Gibbsi vabaenergia muut on $\Delta_r G = -51,8 \text{ kJ/mol}$.

c) i) Täiendage ja tasakaalustage lämmastiku redutseerumise poolreaktsiooni: $\text{N}_2 = \text{NH}_3 + \text{H}_2$. ii) Arvutage reaktsiooni Gibbsi vabaenergia muut $\Delta_r G_1$. (2,5)

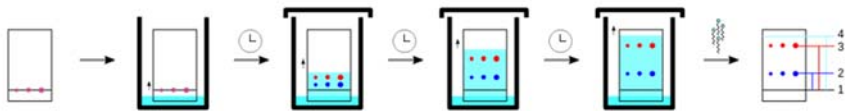
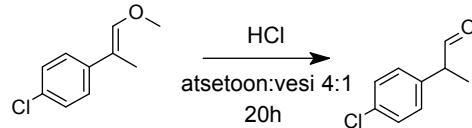
d) Mitu ATP molekuli kulub teoreetiliselt ühest lämmastiku molekulist ammoniaagi saamiseks? (1,5)

e) Mikroorganismidel kulub 1 g dilämmastiku sidumiseks 289,6 g ATP. Mitu ATP molekuli hüdroolüüsitakse ühe lämmastiku molekuli sidumisel? (1)

f) i) Kirjutage summaarne tasakaalustatud reaktsioonivõrrand ATP hüdroolüüsiga seostatud lämmastiku sidumisest mikroorganismides. ii) Arvutage selle reaktsiooni Gibbsi vabaenergia muut $\Delta_r G_2$. (2)

Andmed: $\Delta_f G(\text{NH}_{3,g}) = -3,98 \text{ kcal/mol}$; $\Delta_f G(\text{H}^+_{aq}) = -9,52 \text{ kcal/mol}$; $1 \text{ kJ} = 0,239 \text{ kcal}$. (9,5)

4. Skeemil toodud reaktsiooni kulgu jälgitakse õhukese kihi kromatograafiaga (TLC – *thin layer chromatography*). TLC on ainete lahutamise meetod, mis põhineb ainete erineval liikuvusel silikageeliga kaetud plaadil. Aineid kannab kapillaarjõudude abil plaadil edasi kindla koostisega lahus, mida kromatograafias nimetatakse eluendiks. Ained vastasmõjustuvad silikageeli Si-OH rühmadega ja nende liikumiskiirus plaadil sõltub nende polaarsusest. TLC tööpõhimõtet illustreerib allolev joonis.



Õhukese kihi kromatograafia etapid ja tulemus, kus 1 – stardijoon; 2 – tugevamini adsorbeerunud ühend; 3 – nõrgalt adsorbeerunud ühend; 4 – eluendi lõppnivoo

Üks levinuimaid eluente on isoheksaani-etüülatsetaadi 10:1 segu.

a) Joonistage isoheksaani ja etüülatsetaadi struktuurid. (2)

b) Eeldades, et lahustite ruumalad on liidetavad, kui suurt ruumala isoheksaani ja etüülatsetaati on vaja 30 ml eluendi valmistamiseks? (1)

Reaktsioonisegust võeti paar tilka lahust, mis lisati vee-dietüüleetri segule. Saadud segu loksutamisel eraldus kaks lahusekihti. (2)

c) Põhjendage, kas analüüsima peaks ülemist või alumist lahusekihti? (2)

d) Lähtuvalt hapnikku sisaldavast funktsionaalrühmast, millistesse aineklassidesse võiks paigutada lähteaine ja saaduse? (1)

e) Põhjendage, kas eluendi mõjul liigub kaugemale lähteaine või produkt? (2)

f) Kui reaktsiooni käiku sel viisil jälgida, millal võiks reaktsiooni lõppenuks lugeda? (1)

(9)

5. Kaks enamlevinud fosforhappe tootmisprotsessi (märg ja termiline töötlemine) on tänapäeval tehtud võimalikult optimaalseks. Näiteks kasutatakse eksotermilistel reaktsioonidel eralduvat energiat endotermiliste reaktsioonide läbiviimiseks või täiendavaks kuumutamiseks. Vanasti oli selleks vaja eraldiseisvat energiaallikat.

a) Arvutage optimeeritud i) termilise ja ii) märja tootmisprotsessi summaarsete reaktsioonide entalpiad ja tõestage, et need on endotermilised. (2)

i) $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} = \text{P}_4 + 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO}$ $\Delta H = 2845 \text{ kJ/mol}$

$\text{P}_4 + 5\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$ $\Delta H = -3012 \text{ kJ/mol}$

$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ $\Delta H = -566 \text{ kJ/mol}$

$\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4$ $\Delta H = -688 \text{ kJ/mol}$

ii) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$ $\Delta H = -306 \text{ kJ/mol}$

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ $\Delta H = -550 \text{ kJ/mol}$

Tööstuses eelistatakse kange (64–84%) H_3PO_4 lahuse tootmist. Termilise meetodi abil on võimalik saada kõrge kontsentratsiooni ja puhtusega fosforhappet. Selle protsessi käigus on eriti oluline viia P_4O_{10} lenduvasse olekusse. P_4O_{10} pannakse veega reageerima kindlas vahekorras, et ei tekiks viskoosset polüfosforhappet ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) sisaldavat lahust.

b) Joonistage i) P_4 , ii) P_4O_{10} , iii) H_3PO_4 ja iv) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ struktuurivalemid. (2)

c) Millises moolisuhtes peaksid reageerima P_4O_{10} ja H_2O , et tekiks massi järgi 84% H_3PO_4 vesilahus. (2)

Märjal meetodil saadud H_3PO_4 lahuse kontsentratsioon on määratud $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sadenemise tasakaaluga lahusest:

$\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(t) \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}(l)$, kus $m:n = 3$. Sadeneda võib kas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ või kõrgemal temperatuuril $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

d) Arvutage märjal meetodil kõrgemal ja madalamal temperatuuril saadud H_3PO_4 lahuse kontsentratsioonid massiprotsentides. (2)

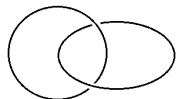
e) Miks madalamal temperatuuril $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sadestamine on kasulik, olgugi et saadud H_3PO_4 lahus on lahjem. (1)

Traditsioonilistes meetodites kasutatakse kõrge fosfori sisaldusega mineraale, kuid taastuvenergiat põhinevaid tehnoloogiaid rakendavale majandusele pakub huvi H_3PO_4 tootmine ka väikse fosfori sisaldusega mineraalidest, reoveest ning lendtuhast.

f) Kirjutage, millised ühendid eraldatakse $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$, SiO_2 , Al_2O_3 ning Fe_2O_3 sisaldavast lendtuhast, kui seda üksteise järel töödelda i) H_3PO_4 ja HCl-ga, ii) CaCO_3 -ga (lahustuvas vesiniksoolas oleva fosfori viimine sademesse), iii) H_2SO_4 -ga. (3)

(12)

6. Katenaan koosneb kahest omavahel põimitud makrotsüklist, mille vahel ei ole kovalentset sidet (vt. joonist). Katenaani keemiat revolutsioneeris šabloonsünteesi avastamine, mis võrreldes statistilise sünteesiga, annab kõrgema saagise. Statistilise sünteesi korral hoitakse ühe makrotsükli kontsentratsioon lahuses kõrge, mis suurendab tõenäosust, et teine



makrotsükkel moodustub esimesse põimitult.

a) Joonistage kahest **A** molekulist saadava katenaani kaheetapiline statistilise sünteesi skeem. (3)

b) Šabloonsünteesil on kaks lähteaine molekuli omavahel orienteeritud šabloni abil nii, et makrotsükli samaaegsel moodustumisel jäävad nad omavahel seotuks. Põhjendage, millist molekuli (**B** või **C**) on parem eelnevalt orienteerida? Mida saab kasutada šabloonina? (2)

c) Kirjutage katenaani sünteesivõrrand, kui makrotsükli lähteaineteks on **B** ja **C**. Šabloni asemel võib lihtsuse mõttes kasutada X-i. (4)

(9)

