

Name:

Student Code:



**34. Rahvusvaheline keemiaolümpiaad.
Groningen, Kolmapäev, 10. juuli 2002
Teoreetiline voor**

Keemia ja elukvaliteet käivad käsikäes

Teema I Elu keemia

- I-1 Hapnik teie elus
- I-2 Lämmastiku ringkäik looduses

Teema II Tööstuskeemia

- II-1 Inuliin, uus korduvkasutatav toormaterjal
- II-2 Metanooli tootmine
- II-3 Aramiidid, kõrgefektiivsed polümeersed materjalid

Teema III Keemia ja funktsionaalsed molekulid looduses

- III-1 Fosfolipiidid membraanides
- III-2 Glutatioon, oluline minipeptiid

Teema IV Valguse ja energiaga seotud keemia

- IV-1 Valgustuslambid
- IV-2 Punane rubiin
- IV-3 Veokeid käivitavad patareid

Name:

Student Code:

- Kirjutage oma nimi ja kood igale teoreetilise vooru lehele.
- Teil on aega 5 tundi, et lahendada kõik ülesanded ja kanda oma tulemused vastuste kastidesse, te peate lõpetama oma töö kohe kui antakse STOPP signaal. Kolmeminutilise viivituse korral teie jooksev ülesanne tühistatakse ja te saate selle eest null punkti.
- Kõik tulemused tuleb kanda vastavasse vastustelehe kasti. Mujale kirjutatud andmeid ei arvestata. Ärge kirjutage midagi vastustelehe teisele poolele. Kui te vajate täiendavat lehte, või soovite asendada mõnda, siis küsige seda juhendajalt.
- Tualetti minekuks küsige juhendajalt luba.
- Kui olete lõpetanud töö peate panema kõik oma paberid teile antud ümbrikusse ja selle kinni kleepima. Ainult kinnikleebitud ümbrikus olevaid pabereid hinnatakse.
- Teie poolt üleantud kinnise ümbriku vastu antakse tõend. Ärge lahkuge ruumist enne kui teile ei ole selleks antud luba.
- Kasutage ainult teile antud sullepead ja arvutit.
- Teile on antud perioodilisuse tabel.
- Selle vooru materjalid on 32 leheküljel, mille hulgas on ka vastustelehed.
- Ametlikku ingliskeelset teksti saate ainult nõudmisel.

Name:

Student Code:

Teema 1 - Elu keemia

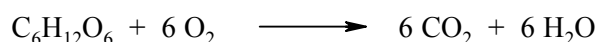
Elu põhineb keemial. Elu protsesside mõistmine ja jälgimine on pälvinud palju tähelepanu keemias.

Probleem I-1 Hapnik teie elus

Punktid: 6 punkti

	1	2	3	4	5
Pallid	25	25	15	25	10

Hapnik on meile kõigile elulise tähtsusega. Hapnik siseneb kehasse kopsude kaudu ja transportitakse meie keha kudedesse vere abil. Seal võib ta vabastada energiat suhkru oksüdatsiooni kaudu.



Selles reaktsioonis vabaneb 400 kJ energiat mooli hapniku kohta. O_2 sidumine veres toimub proteiin hemoglobiinis (Hb) oleva nelja heemrühma (Hm) kaudu. Vaba Hm sisaldab Fe^{2+} iooni, mis on seotud porfüriin² ligandi nelja N-aatomiga. Hapnik võib seonduda Fe^{2+} koordinatsioonitsentris, mis annab $Hm \cdot O_2$ kompleksi. Süsnikmonooksiid võib komplekseeruda sarnaselt, andes $Hm \cdot CO$ kompleksi. CO on mürk, kuna ta seondub Hb-ga palju tugevamini kui O_2 . Järgneva reaktsiooni tasakaalukonstant K_1 :



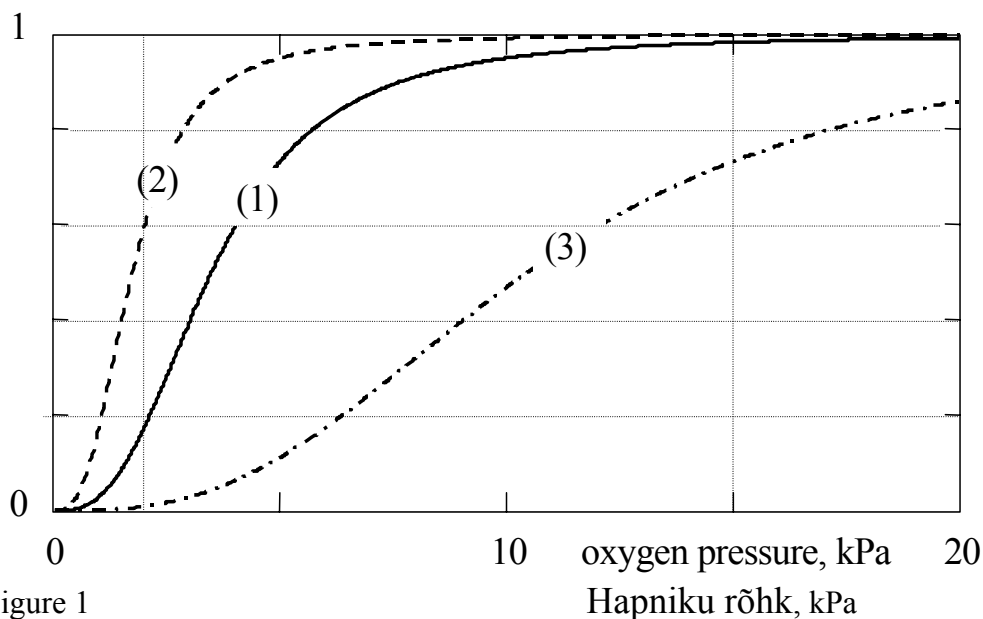
on 10000 korda suurem kui järgmise reaktsiooni tasakaalukonstant K_2 :



Iga Hb molekul võib sisaldada neli O_2 . Veri, mis on kontaktis O_2 -ga absorbeerib osa sellest kogusest, sõltuvalt hapniku rõhust nagu näidatud joonisel 1 (Figure 1, kõver 1). Joonisel on näidatud ka kõverad (2) ja (3) vere kohta, mis omavad kahte tüüpi Hb defitsiiti. Need esinevad patsientidel, kellel on teatud pärilikud haigused.

Hapnikuga seotud hemoglobiini osa

oxygenated fraction of hemoglobin



Name:

Student Code:

Olulised andmed: O_2 rõhk kopsus on 15 kPa; lihastes on see 2 kPa. Maksimaalne vere voolukiirus läbi südame ja kopsude on $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Punased verelibled moodustavad vere ruumalast 40%; Hb sisaldus rakkude sees on 340 kg m^{-3} ; Hb molaarmass on 64 kg mol^{-1} . $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.

I-1-1 Kasutades K ja reaktsiooni standardse Gibbs'i energia ΔG^0 vahelist sõltuvust, arvutage heemi reaktsioonide (1) ja (2) ΔG^0 väärtuste erinevus.

Vastus:

Arvutus:

I-1-2 Hinnake Jooniselt 1 (2 tüvenumbri täpsusega) mitu mooli O_2 viiakse lihaskudedesse kui üks mool Hb liigub kopsudest lihastesse ja tagasi kopsudesse kolme erinevat tüüpi Hb kujul.

Hb tüüp 1:

Hb tüüp 2:

Hb tüüp 3:

I-1-3 Eriline S-kujuline kõver 1 on Hb struktuurse iseärasuse tulemus. Kõveral 2 näidatud Hb defitsiit ei ole optimaalne kuna:

- Seondumine O_2 on liiga nõrk.
- Seondumine O_2 on liiga tugev.
- Maksimaalne hapniku mahtuvus on liiga madal.
- Defitsiit on põhjustatud süsinikmonoksiidi mürgitusest.

Name:

Student Code:

I-1-4 Arvutage kui palju hapnikku (mol s^{-1}) võib transportida kudedesse normaalse Hb sisaldusega verega (1).

Vastus:

Arvutus:

I-1-5 Arvutage maksimaalne keha poolt arendatav võimsus (oletades, et see on limiteeritud hapniku transpordi poolt).

Vastus:

Arvutus:

Name:

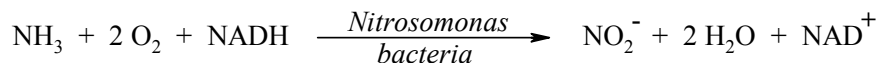
Student Code:

Probleem I-2 Lämmastiku ringkäik looduses

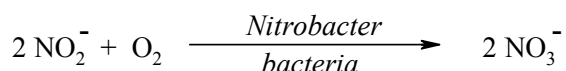
Punktid: 7 punkti

	1	2	3	4	5
Pallid	15	15	20	25	25

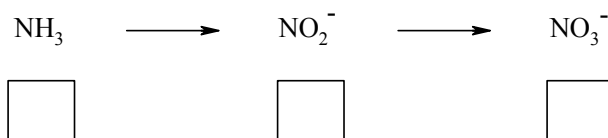
Ammoniaak on mereloomadele toksiline aine kui tema tase ületab 1 ppm. Nitritiseerivatel bakteritel on tähtis osa NH_3 muundamisel esmalt nitrititeks ja siis nitraatideks, millena säilitatakse lämmastikku pinnases.



NADH on koensüüm nikotiinamiiddinukleotiidi (NAD) biokeemiline redutseeriv agent, NAD^+ on koensüüm NAD oksüdeerunud vorm.



I-2-1 Kirjutage N oksüdatsioonistmed järgmises reas: (Kasutage selleks alltoodud kaste)



Nitriti spektrofotomeetriline analüüs põhineb reaktsioonil indikaatoriga. Selle tulemusel saadud värvilise produkti neeldumismaksimumi lainepikkus on $\lambda = 543 \text{ nm}$ juures.

Kvantitatiivse analüüsi jaoks tuleb teha kalibreerimiskõver, millel on rea standardlahuste optilise neelduvuse väärtused maksimaalse neelduvuse maksimumis $\lambda = 543 \text{ nm}$ pandud sõltuvusse nitriti kontsentratsioonist.

I-2-2 Mõõtmised teostatakse maksimaalse neelduvuse lainepikkuse juures, sest:

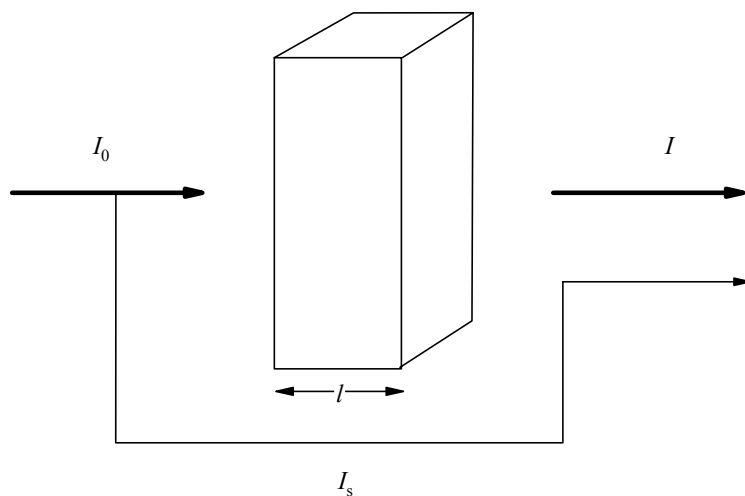
- Ei esine segavaid lisandeid
- Ei ole hajunud valguse mõju
- Seal on optimaalne mõõtmise täpsus
- Mitte ükski nimetatutest

Tähistage korrektne vastus.

Name:

Student Code:

Optilist neelduvust mõõdeti ühekiirelise spektrofotomeetriga. Siiski jõuab 5% valgusest, nn hajunud valgus I_s , detektorini otse (vaata Joonis 2).



Joonis 2

I-2-3 Arvutage spektrofotomeetri poolt mõõdetud optilise neelduvuse A väärtus, kui $\varepsilon = 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$ ja $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Vastus:

Arvutus:

Nitritilise lämmastiku määramiseks vees mõõdeti järgmised andmed.

Lämmastiku kontsentratsioon nitritina (ppm)	Neelduvus 543 nm juures, (1.000 cm küvett)
tühi	0.003 (Lahusti lisandite tõttu)
0.915	0.167
1.830	0.328

Name:

Student Code:

I-2-4 Määrake ülaltoodud andmetest, kalibreerimiskõvera $A = m c + b$ tõus m ja telglõik b , kasutades solvendi lisanditest tingitud parandust

Vastus:

m arvutus:

b arvutus:

Veeproovi kordusanalüüsid on toodud allpool. Mõõtmised teostati lainepikkusel 543 nm ja 2.000 cm küvetis.

<u>Veeproov</u>	<u>Opt. neelduvus</u>
analüüs 1	0.562
analüüs 2	0.554

Nitriti lämmastiku kontsentratsiooni arvutamiseks (c ppm) võib kasutada vähimruutude meetodil saadud võrrandit

$$\text{Parandatud optiline neelduvus} = 0.1769 c + 0.0015$$

Mis oli saadud 1.000 cm küvetiga tehtud mõõtmiste põhjal.

I-2-5 Arvutage keskmine nitritilise lämmastiku kontsentratsioon ppm-des ja $\mu\text{g mL}^{-1}$. Vihje: kasutage ülesandes I-2-4 toodud tühiväärtust.

Vastus:

Arvutus:

Name:

Student Code:

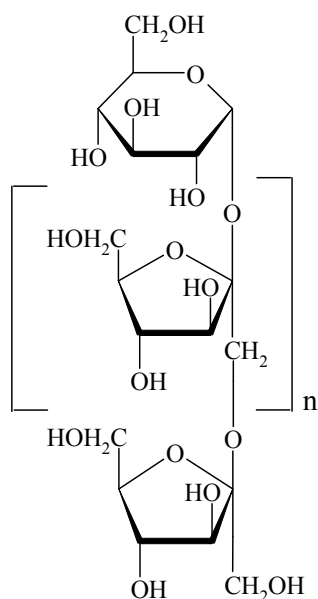
Teema II - Tööstuskeemia

Oma igapäevases elus kasutame me mitmesuguseid saadusi, mis on valmistatud tööstuslikus mastaabis. Selle protsessi käimapanevaks jõuks on aluskeemia omandamine..

Probleem II-1 Inuliin, uus korduvkasutatav toormaterjal

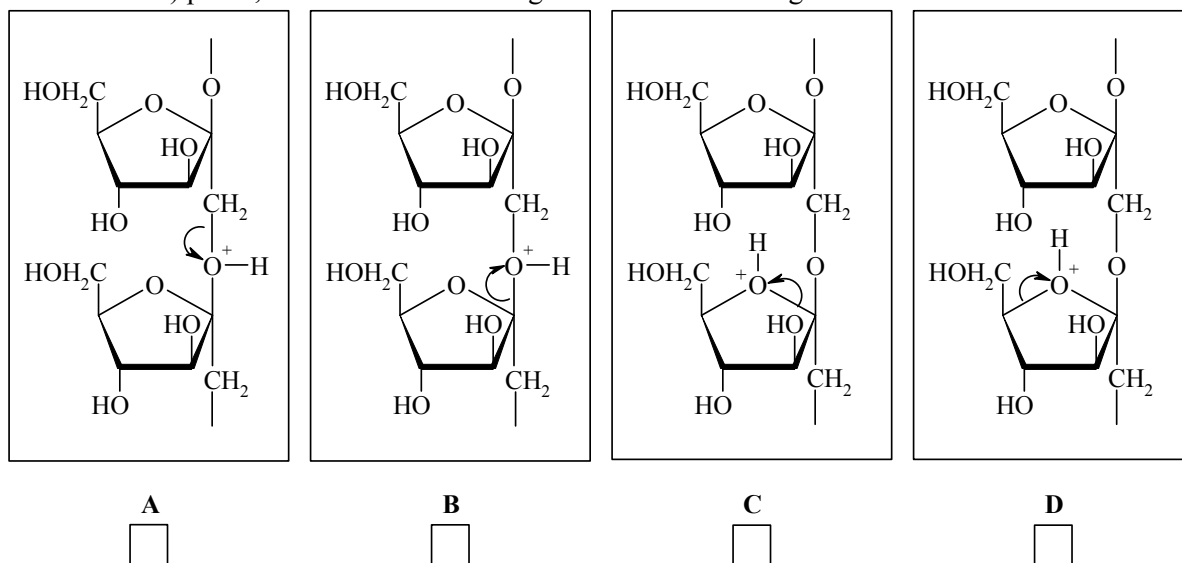
Punktid: 6 punkti

	1	2	3	4	5
Pallid	15	15	30	10	30



Inuliini toodetakse Belgias ja Hollandis siguri juurtest ja on kasutusel toidulisandina kuna ta omab kasulikku toimet soolestiku floorale. Seda kasutatakse samuti fruktoosi allikana, mis on 1.9 korda magusam kui sahharoos ja mannitooli tootmiseks, mida kasutatakse närimiskummis. Inuliin on lineaarne fruktoosijääkidest koosnev polümeer, mille ühes otsas on glükoos; selle Haworth projektsioonivalem on toodud vasakul. Selles ülesandes koosneb inuliin 10 fruktoosi ühikust ($n = 9$).

II-1-1 Inuliini võib hüdrolüüsida H^+ -katalüüsi tingimustes. Näidake järgneva nelja valiku (A, B, C and D) puhul, milline C-O sideme lagunemine on neist kõige tõenäolisem.



Märkige kõige efektiivsema hüdrolüüsi korrektne lagunemismehhanism.

Name:

Student Code:

Isotoopmärgitud veega teostatud hüdrolüüs võib anda hüdrolüüsi mehhanismi kohta informatsiooni kui kasutatakse moodsat TMR tehnikat, mis võib “näha” deuteeriumi (^2H) ja ^{17}O isotoope.

II-1-2 Märkige milline märgitud aatomitega vesi on parim selleks eesmärgiks. Märkige õige vastus.

$^2\text{H}_2\text{O}$

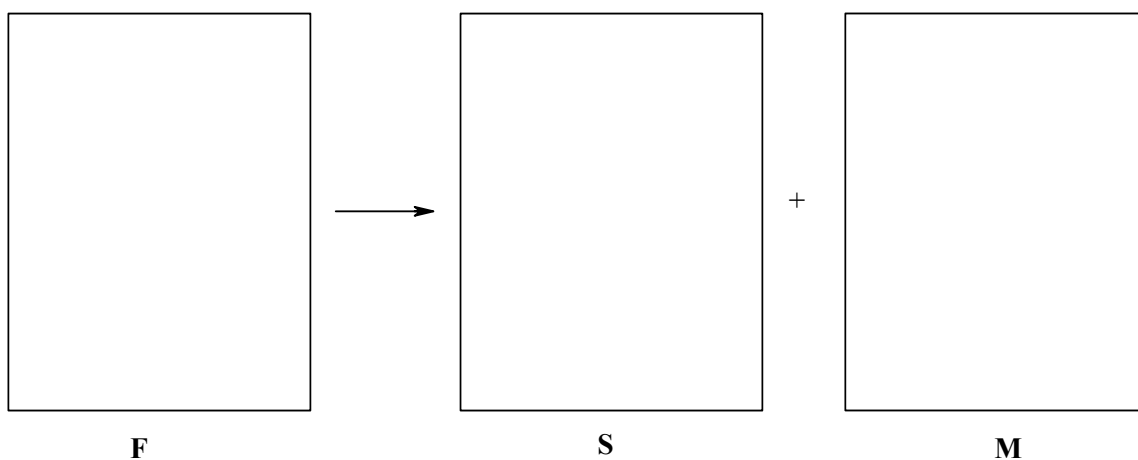
H_2^{17}O

$^2\text{H}_2^{17}\text{O}$

Mitte ükski nendest.

Katalüütilise hüdrokeenimise tulemusena annab glükoos sorbitooli (**S**), kui fruktoos (**F**) annab mannitooli (**M**) ja sorbitooli (**S**).

II-1-3 Joonistage fruktoosi (**F**), sorbitooli (**S**) ja mannitooli (**M**) Fischer'i projektsioonid



1.00 moolile inuliinile 2.00 kg vees lisati katalüsaatorit ning hüdrolüüsiti ja hüdrokeeniti $95\text{ }^\circ\text{C}$ juures üheastmelise protsessina. Fruktoosi hüdrokeenimise selektiivsus mannitool/sorbitool on $7/3$.

II-1-4 Mitu mooli mannitooli ja sorbitooli saadi?

M:

S:

Name:

Student Code:

Pärast reaktsiooni lõppu katalüsaator eemaldati ja reaktsioonisegu jahutati 25 °C-ni. **M** lahustuvus vees 25 °C on 0.40 mol kg⁻¹ ja **S** lahustuvus on nii kõrge, et ta ei sadene.

II-1-5 Arvutage mitu mooli **M** sadeneb.

Vastus:

Arvutus:

Name:

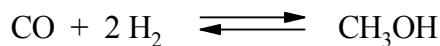
Student Code:

Probleem II-2 Metanooli tootmine

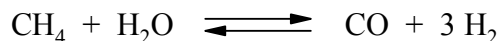
Punktid: 6 punkti

	1	2	3	4	5
Pallid	15	20	15	25	25

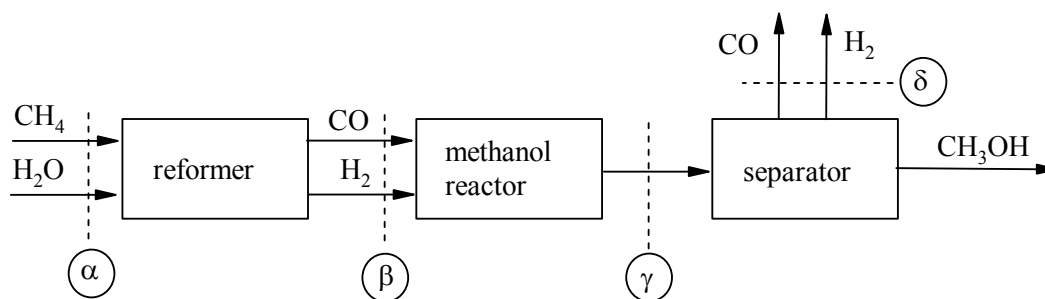
Metanool (CH_3OH) on kemikaal, mida kasutatakse bensiini lisandite ja tavaliste plastikute tootmisel. Metanooli tootmine põhineb järgmisel reaktsioonil:



Vesinik ja CO saadakse järgmisel reaktsioonil:



Tööstuses on kolm moodulit: “reformer” vesiniku / süsinikmonooksiidi saamiseks, “metanooli reaktor” ja “separaator”, et eraldada metanoolist CO ja H_2 , mis on kujutatud skemaatiliselt Joonisel 1. Joonisel on näidatud neli positsiooni α , β , γ ja δ .



Joonis 1

Metanooli voolukiirus positsioonis γ on $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. Protsess on nii seadistatud et $2/3$ CO-st muudetakse metanooliks. CO ja H_2 liiga positsioonis δ kasutatakse esimese reaktori kuumutamiseks. Eeldage, et reformeris läheb reaktsioon lõpuni.

II-2-1 Arvutage CO ja H_2 voolukiirus positsiooni β .

II-2-2 Arvutage CO ja H_2 voolukiirus positsiooni γ .

II-2-3 Arvutage CH_4 ja H_2O voolukiirused mis on vajalikud positsioonis α .

Name:

Student Code:

II-2-4 Positsioonis γ on kõik osakesed gaasilises olekus. Arvutage CO, H₂ ja CH₃OH partsiaalrõhud positsioonis γ MPa-des, kasutades järgmist võrrandit:

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

kus n_i on voolukiirus ja p_i on i -nda ühendi partsiaalrõhk, n_{tot} on koguvoolukiirus vastavas punktis ja p on süsteemi kogurõhk. ($p = 10$ MPa)

Vastus $p[\text{CO}, \gamma]$:

Vastus $p[\text{H}_2, \gamma]$:

Vastus $p[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma]$

Arvutus:

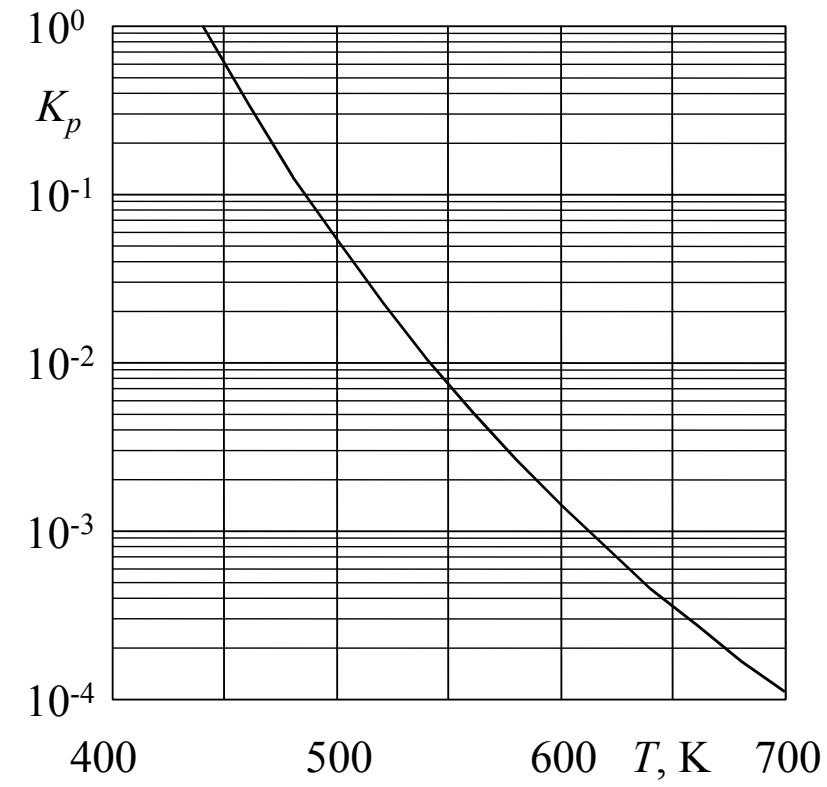
Kui metanoolireaktor on piisavalt suur, siis jõuab reaktsioon tasakaaluni. Partsiaalrõhud punktis γ alluvad võrrandile:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

kus p_0 on konstant (0.1 MPa) ja K_p on funktsioon temperatuurist nagu näidatud Joonisel 2. (vertikaaltelg on logaritmiline).

Name:

Student Code:



Joonis 2

Name:

Student Code:

II-2-5 Arvutage K_p ja näidake millisel temperatuuril T tuleb reaktsiooni teostada, et saavutada seda tasakaalu.

Vastus K_p :

Vastus T :

Arvutus:

Name:

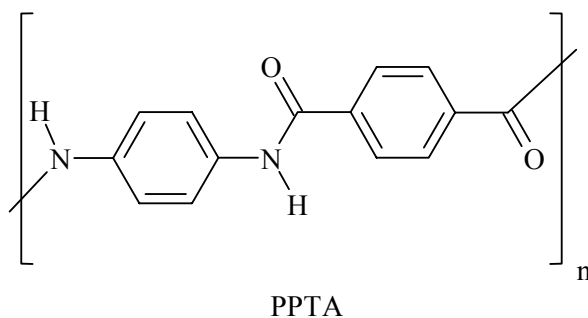
Student Code:

Probleem II-3 Aramiidid, kõrgefektiivsed polümeersed materjalid

Punktid: 6 punkti

	1	2	3	4
Pallid	20	30	25	25

Aromaatsed polüamiidid (aramiidid) on suure tugevusega, kõrgefektiivsed polümeerkuid, mis leiavad kasutust koostisainena kuulikindlates vestides, kõrgkvaliteetsetes suuskades, kaitsekiivrites jne. Aramiid PPTA turustatakse nimede Kevlar® (DuPont) ja Twaron® (Teijin) all ja toodetakse teiste hulgas Põhja-Hollandis. PPTA ahel on ehedalt pakitud kiududeks, mis on lehekujulise struktuuriga.

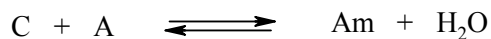


II-3-1 Joonistage sellise lehe struktuur (kolm ahelat on piisav).

Name:**Student Code:**

Kahe monomeeri ekvimolaarsete koguste polümerisatsiooni korral on keskmine ahela pikkus \bar{P}_n , konversiooniaste p , mis vastab funktsionaalrühmade osale, mis on reageerinud, üldine ahelate arv on N_t ja lähtemonomeerida koguarv U_0 .

Oletades, et polümerisatsiooni tasakaalu võib täielikult kirjeldada järgmise võrrandiga:



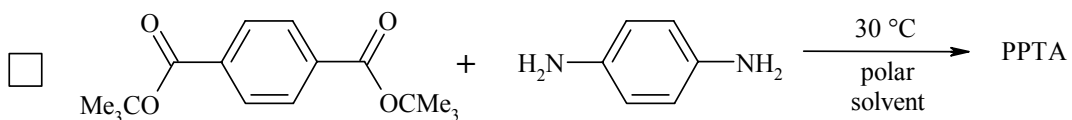
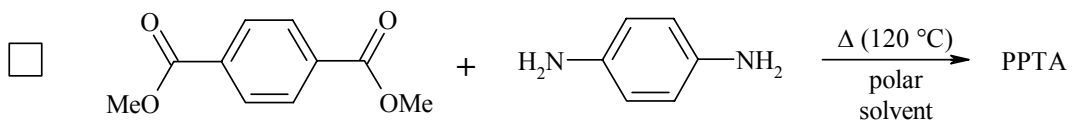
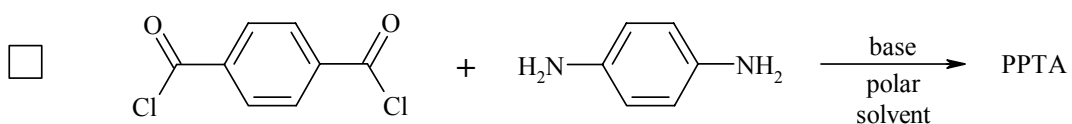
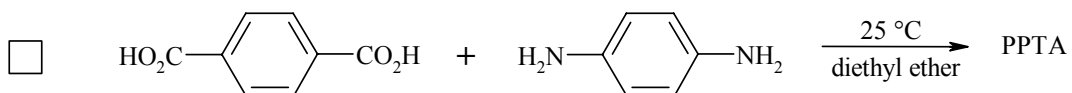
kus C täistab ükskõik milliseid $-\text{COOH}$ rühmi, A tähistab ükskõik milliseid $-\text{NH}_2$ rühmi ning Am tähistab amiidrühmi.

II-3-2 Arvutage vajalik konversiooniaste, mis on vajalik keskmise ahelapikkuse 500 saavutamiseks.

Vastus:

Arvutus:

II-3-3 PPTA sünteesiks on esitatud järgmised võimalused. Milline järgmistest reaktsioonidest töötab? Märkige õige vastus(ed).



Name:

Student Code:

II-3-4 Teist tüüpi aramiidi võib toota 4-aminobensoehappest (4-aminobenseenkarboksüülhapest) kuumutamisel.

(a) Joonistage selle aramiidi struktuur ($n = 4$)



(b) Arvutage keskmine ahelapikkus tasakaluolekus (reaktsioon on teostatud suletud nõus). Tasakaalukonstant on $K = 576$.

Vastus: $\bar{P}_n =$

Arvutus:



Teema III - Keemia ja funktsionaalsed molekulid looduses

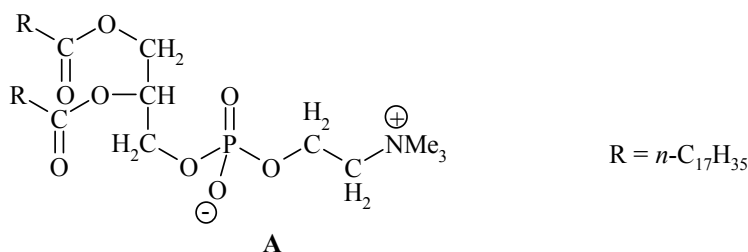
Keemia ülesandeks on avastada mida loodus suudab ja kuidas on bioloogiliselt aktiivsete molekulide struktuur seotud sellega, mida nad teevad.

Probleem III-1 Fosfolipiidid membraanides

Punktid: 6 punkti

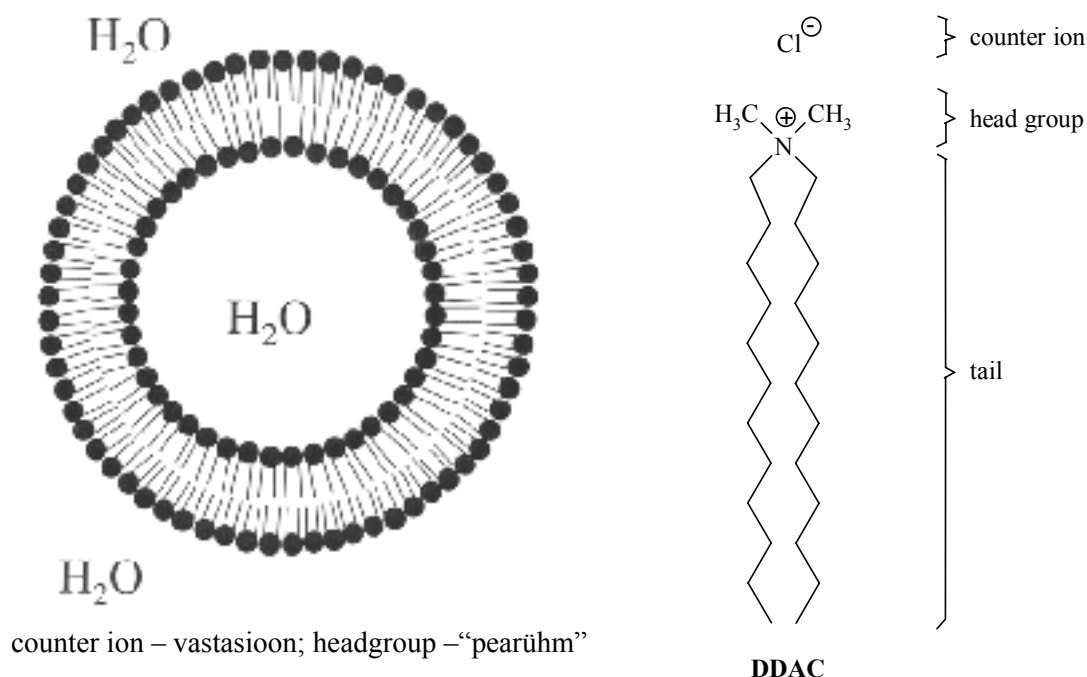
	1	2	3	4	5
Pallid	20	20	20	20	20

Bioloogilised rakumembraanid on keerulised, funktsionaalsed, mittekovalentsed molekulaarsed ansamblid, mis põhiliselt koosnevad lipiididest ja proteiinidest. Nende funktsioon on elu protsessidele elulise tähtsusega. Nad eraldavad rakku väliskekkonnast ja määravad spetsiifilise informatsioonivoo raku sisemuse ja väliskekkonna vahel. Fosfolipiidid on rakumembraani tähtsamateks komponentideks. Üheks näiteks on ühend A.



Dispergeerimisel vees (ülalpool madalaimat kriitilist kontsentratsiooni) moodustab ühend A suletud kaksikkihiga struktuure, mida kutsutakse liposoomideks ning mida kasutatakse mudelühenditena struktuurselt palju keerulisemate rakumembraanide keemiliste aspektide uurimiseks. Liposoomid on globulaarsed agregaadid, milles polaarsed või ioonilised “pearühmad” on kontaktis veega ja mille alküülsabad moodustavad hüdrofoobse kesta. Kaksikkihiline struktuur sisaldab vettsisaldavat sisemust.

“Kahesabalised” sünteetilised pindaktiivsed ained moodustavad samuti liposoomidega sarnaseid suletud kaksikkihilisi ansambleid, kuid neid nimetatakse vesiikuliteks. Näiteks olgu di-*n*-dodetsüüldimetüülammoniumkloriid (**DDAC**).

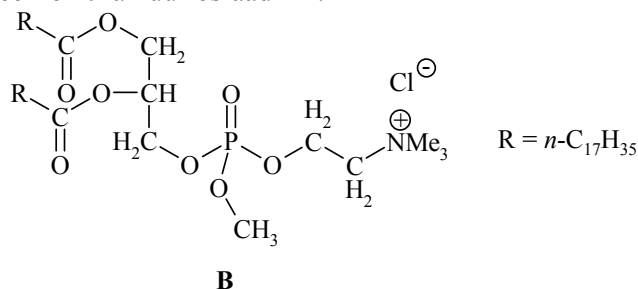


Name:

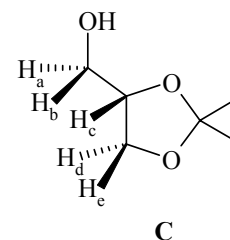
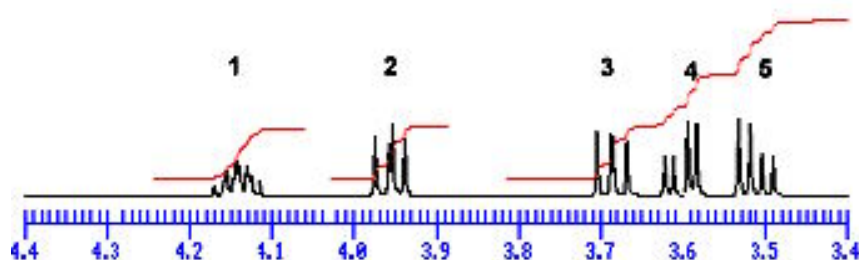
Student Code:

III-1-1 (a) Mitu võimalikku stereoisomeeri on ühendil A?

(b) Mitu võimalikku stereoisomeeri on trialküülfosfaadil B?



Ühendi A sünteesi eellane on atsetoniid C, mida saadakse glütseroolist. Osa ühendi C $^1\text{H-TMR}$ spektrist on toodud allpool.

III-1-2 Millise numbriga signaal $^1\text{H-TMR}$ spektris vastab H_c prootonile?

Liposoomi kaksikkihti võib iseloomustada V (süsivesinikahela ruumala), a_0 (optimaalne fosfolipiidi “pearühma” ristlõikepindala agregaadis) ja l_c (maksimaalne ahela pikkus mida alküülrühm võib omandada) abil. Hea lähendus hargnemata alküülsabade jaoks, mis sisaldavad n süsinikuaatomit annab:

$$V = (27.4 + 26.99 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265 n) \text{ nm}$$

Väga suure n väärtuse korral domineerivad sabadevahelised interaktsioonid võrreldes “pearühmade” tõukumisega.

Name:

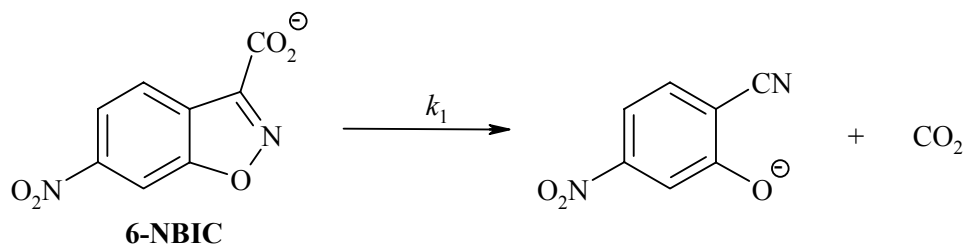
Student Code:

III-1-3 Arvutage minimaalne "pearühma" ristlõikepindala selliste väga suurte n vääruste jaoks.

Vastus:

Arvutused:

DDAC-st moodustunud vesiikulid (ülal on toodud vesiikulite kriitiline kontsentratsioon, c_{vc}) katalüüsivad 6-nitrobensisoksaasool-3-karboksülaadi (**6-NBIC**) monomolekulaarset dekarboksüülimist.

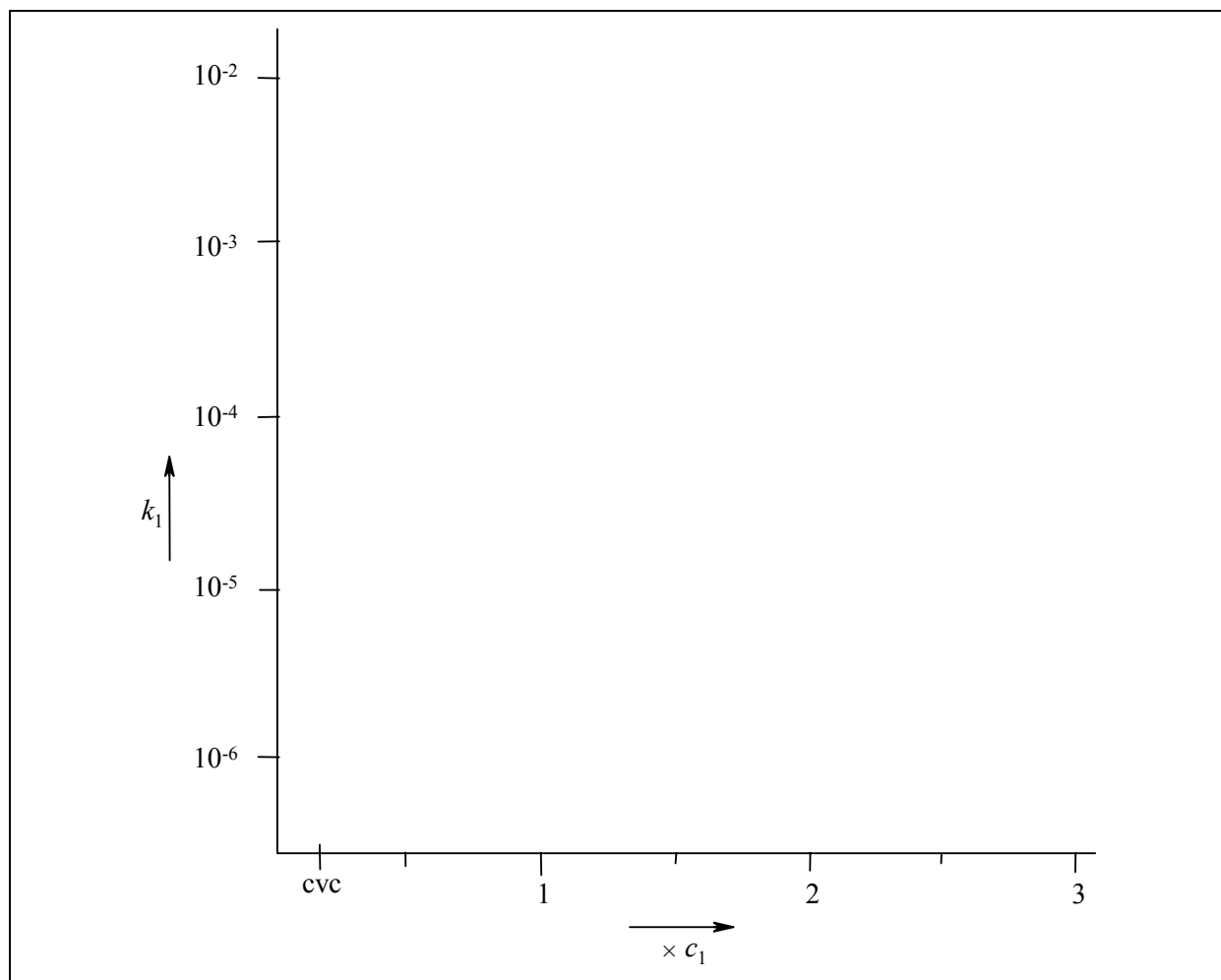


Vees 25 °C juures $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. DDAC kontsentratsioon on c_1 , mille juures **6-NBIC** seotakse täielikult vesiikulitesse, $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Name:

Student Code:

III-1-4 Joonista graafik k_1 vs. $[\text{DDAC}]$ olukorra jaoks kus $[\text{DDAC}] = 0 \rightarrow 3 c_1$.



III-1-5 6-NBIC dekarboksüülimise efektiivse katalüüsime põhjuseks DDAC vesiikulite poolt on:

- Dekarboksüülimine on katalüüsitud Cl^- ionide poolt, mis on seotud vesiikulite pinnale.
 - Vesiikulitega seotud 6-NBIC karboksüülrühmade efektiivse hüdratatsiooni puudumine.
 - CO_2 tugev seondumine vesiikuli sisemuses.
 - Orgaaniliste reaktsiooniproductide tugev seondumine vesiikulitega võrreldes 6-NBIC-ga.
- Märkige õige vastus.

Name:

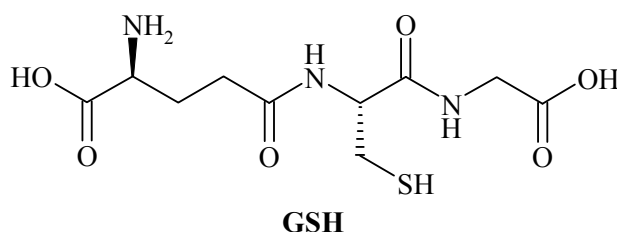
Student Code:

Probleem III-2 Glutatioon, oluline mini-peptiid

Punkte: 6 punkti

	1a	1b	2a	2b	2c	3
Pallid	10	24	18	8	25	15

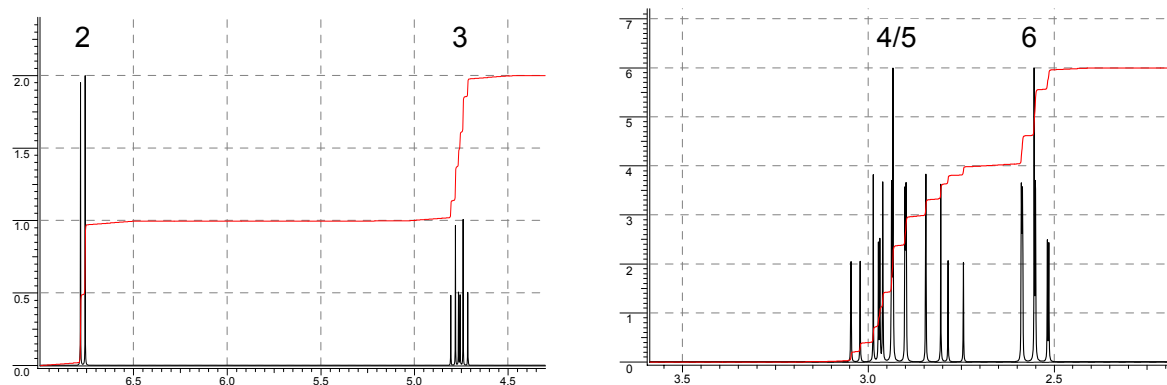
Glutatioon, lühendatult GSH, on väike peptiid, mis esineb peaaegu kõikides loomade kudedes. GSH täidab tähtsaid bioloogilisi funktsioone, selliseid nagu elektrofiilsete kemikaalide detoksifikatsioon ja peroksiidide(orgaaniliste) redutseerimine veres. Elektrofiilne ühend reageerib GSH-ga pöördumatult, eriti maksas, andes primaarse saaduse, mis muudetakse mitmete biotransformatsioonide tagajärjel nn merkaptuurhappeks, mis eraldub organismist uriiniga. Oksüdeerijad reageerivad GSH-ga, mis annab disulfiidi GSSG, mida saab ensümaatilisel reduktaasidega muuta GSH-ks. Enamikes rakkudes on GSH/GSSG suhe ≥ 500 .



III-2-1 (a) Mitu aminohappe jääki esineb GSH?

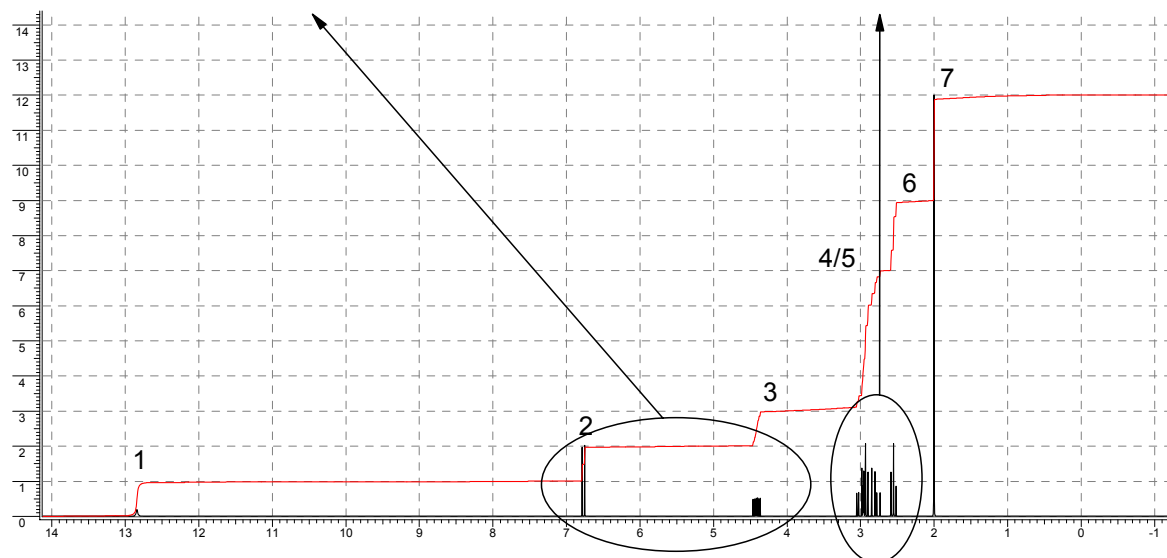
(b) Joonistage vastavate aminohapete struktuurvalemid ja märkige kiraalsed tsentrid tärniga.

Isiku uriinist, kelle organismi oli sattunud akrülonitriili ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) eraldati merkaptuurhape **A**, mille molekulaarvalem on $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Ühendi **A** ^1H -TMR spekter (CD_3) $_2\text{SO}$ -s on toodud joonisel 1. Kui produkti töödeldi eelnevalt D_2O -ga, siis signaalid δ 12.8 ja δ 6.8 juures kadusid ja signaal 3 lihtsustus.



Name:

Student Code:



Joonis 1

III-2-2 (a) TMR-signaali, mis vastavad järgmiste rühmade prootonitele: CH, CH₂, CH₃, OH ja NH. Märkige signaalidele 1-7 vastavate prootonite rühmad õigetesse kastidesse.

Signals	1	2	3	4/5	6	7
Protons	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

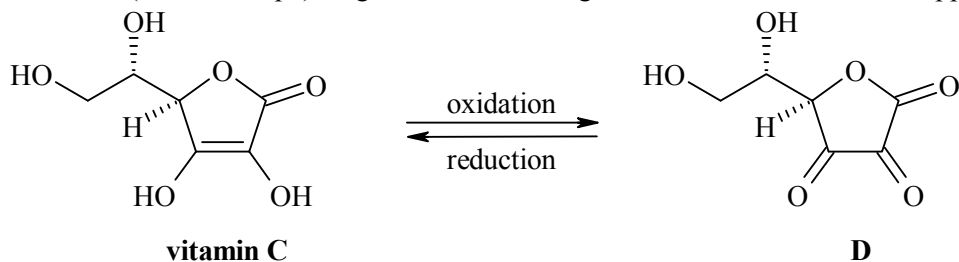
(b) Mitu süsinikku on ühendis **A**, mis ei ole seotud vasinikuga?

(c) Joonistage ühendi **A** struktuur.

Name:

Student Code:

Vitamiin C (askorbiinhape) reageerib oksüdantidega, andes dehüdroaskorbiinhappe **D**



III-2-3 Värskete puuviljade ja juurviljade söömine on tervislik:

- Kuna vitamiin C moodustab kompleksi GSH-ga.
- Kuna vitamiin C reageerib elektrofiilsete ühenditega.
- Kuna vitamiin C eemaldab oksüdandid ja kaitseb ebasoovitava GSH vähenemise eest.
- Mitmetel põhjustel, kuid ühelgi neist pole tegemist GSH-ga.

Name:

Student Code:

Teema IV - Valguse ja energiaga seotud keemia

Keemia mängib peamist rolli meie valguse ja energiavajaduste rahuldamisel. Meie elu on mõeldamatu ilma kunstliku valguse ja energiata.

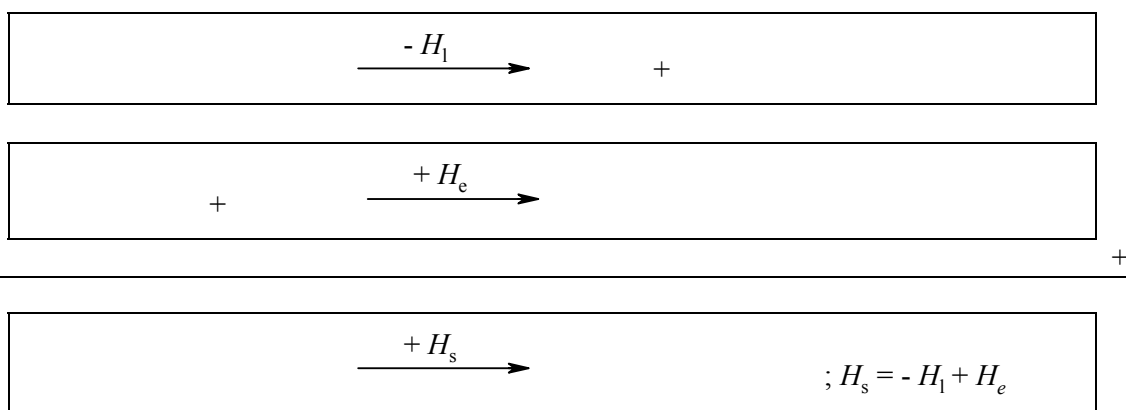
Probleem IV-1 Valgustuslambid

Punktid: 7 punkti

	1	2	3	4	5
Pallid	10	25	25	35	5

1891. aastast valmistatakse Hollandis valgustuslampe. Tänapäevaste lampide paremus võrreldes esialgsete lampidega on tohutu, mis väljendub eriti gaaslahenduslampide kasutuselevõtmises. Lampide eluiga on kasvanud suurusjärke. Värvus on samuti tähtis aspekt. Haruldaste muldmetallide ühendid nagu CeBr_3 on praegu samuti kasutusel, et saavutada lambis värvitemperatuuri 6000 K. Need ühendid on toatemperatuuril ioonilised tahked materjalid, mis kuumutamisel osaliselt sublimeeruvad ja annavad neutraalsete metallhalogeniidide molekulide auru. Saavutamaks kõrget aururõhku peab sublimatsioonitalpia olema võimalikult madal.

IV-1-1 Kirjutage CeBr_3 sublimatsiooni termokeemiline tsükkel (Hessi seadus) mononukleaarsete ioonide aurude kaudu. ($H_1 = H_{\text{lattice}}$; $H_e = H_{\text{electrostatic}}$; $H_s = H_{\text{sublimation}}$; H ei ole absoluutne, H tähendab ΔH)



Tahke aine võreenergiat võib arvutada kasutades Born–Landé valemit:

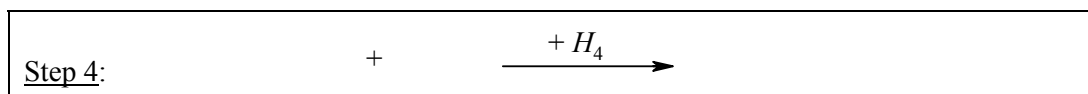
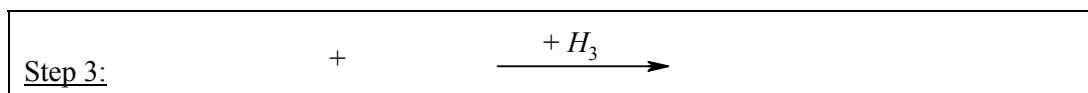
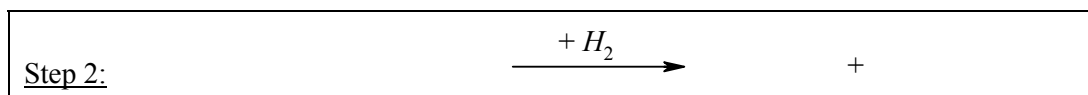
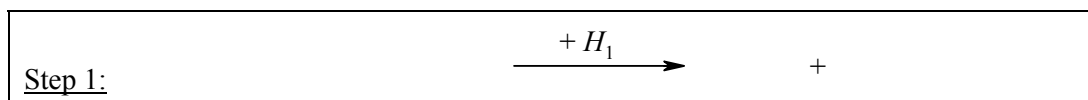
$$H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Faktor $f e^2$ (vajalik võreenergia arvutamiseks kJ mol^{-1} ühikutes) ulatub kuni 139, kui iooni raadius on antud nm. Võre Madelung konstant A on 2.985. Born'i eksponent n on 11. Ioonide Z_+ ja Z_- laengud on täisarvud (Z_- on negatiivne). Gaasilise CeBr_3 energia arvutamiseks (kui see on moodustunud ioonidest) võib kasutada sama Born-Landé valemit ilma A -ta. CeBr_3 struktuur gaasifaasis on planaariangulaarne (planar triangular). Ce^{3+} raadius on 0.115 nm ja Br^- on 0.182 nm.

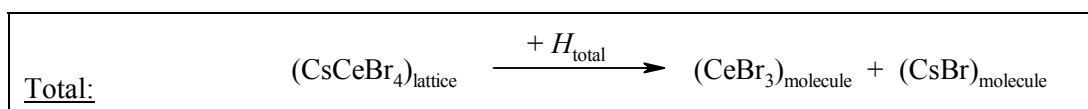
Name:**Student Code:****IV-1-2** Arvutage CeBr_3 sublimatsiooni entalpia (täisarvudena, olge tähelepanelik märkide suhtes!)Vastus:Arvutus:

Paremate lampide saamiseks lisati CeBr_3 -le stöhhiomeetiline kogus CsBr , mis andis toatemperatuuril tahke aine CsCeBr_4 . Kui sublimatsioonitemperatuur väheneb, siis lambi eluiga suureneb samamoodi. CsCeBr_4 võrel on NaCl struktuur, kus Cs^+ on kationideks ja tetraeedrilised CeBr_4^- on kompleksanioonideks. CsCeBr_4 sublimatsioon annab CsBr ja CeBr_3 molekulide aurud.

IV-1-3 Kirjutage termokeemilise tsükli reaktsioonivõrrandid (Hessi seadus) selle protsessi jaoks, kus mõnedes etappides osalevad gaasi faasis CeBr_4^- ioonid, mononuklearsed ioonid ja/või neutraalsed molekulid.



+



Name:

Student Code:

IV-1-4 Arvutage CsCeBr_4 sublimatsiooni entalpia (täisarvudena). Kasutage kõikides protsessi astmetes Born–Landé valemit ja kirjutage samuti energiad eraldi (olge tähelepanelikud märkidega!). Madelungi konstant NaCl jaoks on 1.75. Cs–Ce sideme pikkus kristallis on 0.617 nm. CeBr_4^- anioon on tetraeedriline, kus serva ja tetraeedri nurga ja raskuskeskme vahelise kauguse suhe (body-radius) on $(2\sqrt{6})/3 = 1.633$. Born'i eksponent CsBr jaoks on 11. Cs^+ raadius on 0.181 nm.

Vastus Aste 1: $H_1 =$

Arvutus:

Vastus Aste 2: $H_2 =$

Arvutus:

Vastus Aste 3: $H_3 =$

Arvutus:

Vastus Aste 4: $H_4 =$

Arvutus:

Vastus kogusumma: $H_{\text{total}} =$

Arvutus:

Name:

Student Code:

IV-1-5 Eelmistest vastustest tulenev järeldus: kas CsBr lisamine oli hea idee? Märki korrektne vastus.

- CsBr lisamine on negatiivse tulemusena
- CsBr lisamine ei oma efekti
- CsBr on kasulik
- Nende andmete põhjal ei saa anda selget vastust

Name:

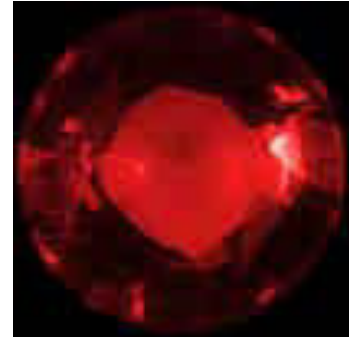
Student Code:

Probleem IV-2 Punane rubiin

Punktid: 5 punkti

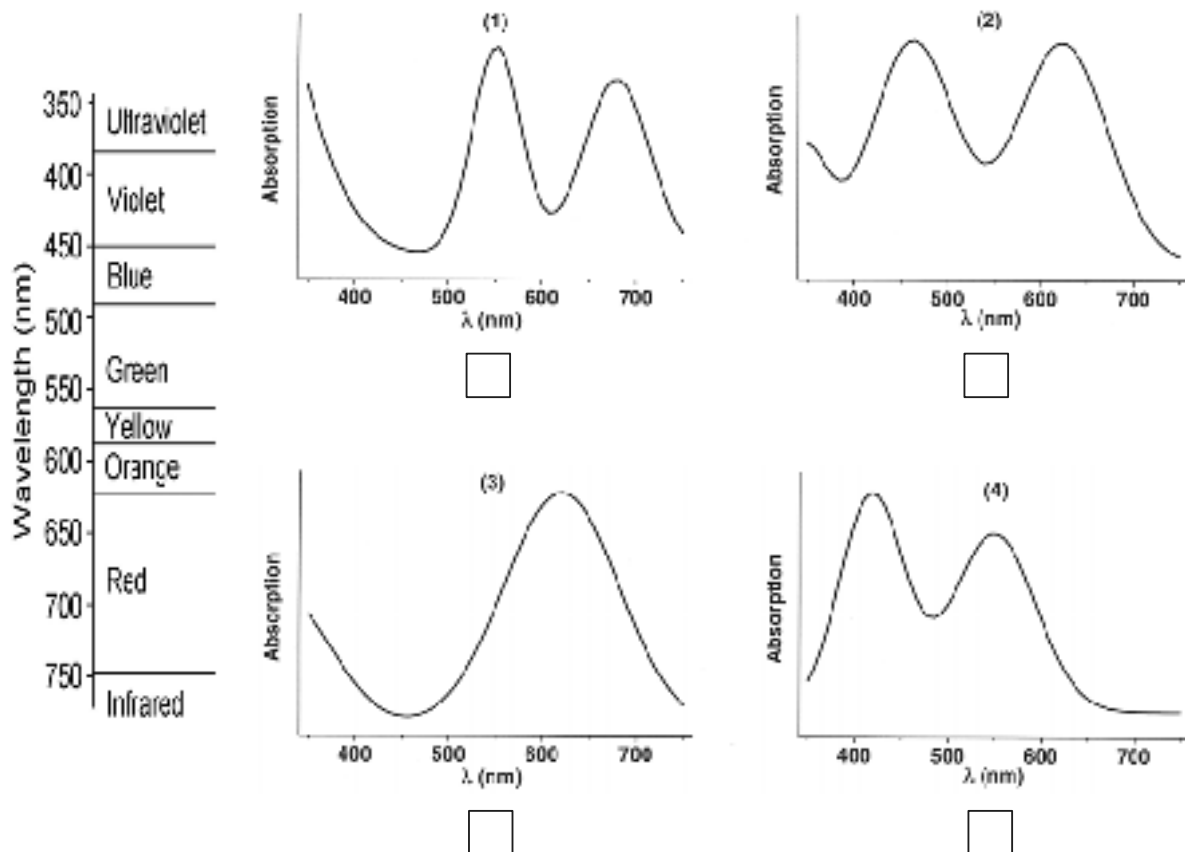
	1	2	3	4	5
Pallid	20	20	20	20	20

Rubiini kristallid on sügavpunase värvusega ja nad on hästi tuntud nende kasutamise tõttu juveelina. Mitte paljud inimesed ei tea, et 1960 aastal Maimani poolt ehitatud esimese laseri südameks oli suur rubiinkristall. Rubiini punane värvus tuleneb valguse neelamisest Cr^{3+} ionide poolt, mis asuvad värvitu alumiiniumoksiidi (Al_2O_3) kristallides. Cr^{3+} ioonil on 3 elektroni 3d kihis ja valguse neeldumine toimub tänu üleminekutele madalamate ja kõrgemate d-orbitaalide vahel.



N.B.: Rubiinkristalli värviline pilt on toodud lisas.

IV-2-1 Määrake, milline neljast neeldumisspektrist kuulub rubiinile.



Joonis 1

Rubiinlaseris kasutatav varras on silinder, mille pikkus on 15.2 cm ja diameeter 1.15 cm. Cr^{3+} ionide hulk on 0.050 massi%. Al_2O_3 tihedus on 4.05 g cm^{-3} . Krooni aatommass on $\text{Cr} = 52\text{u}$. ($1\text{u} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

Name:

Student Code:

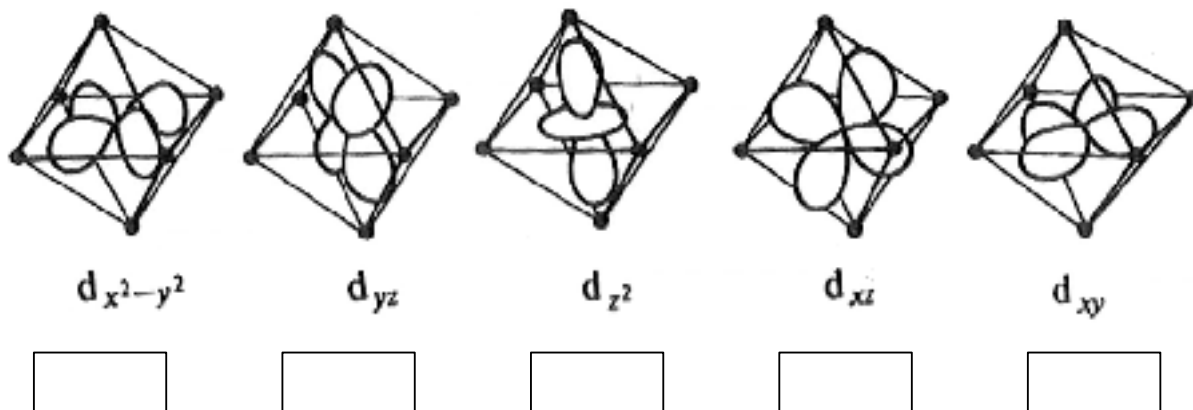
IV-2-2 Arvutage mitu Cr^{3+} iooni on selles laserivardas.

Vastus:

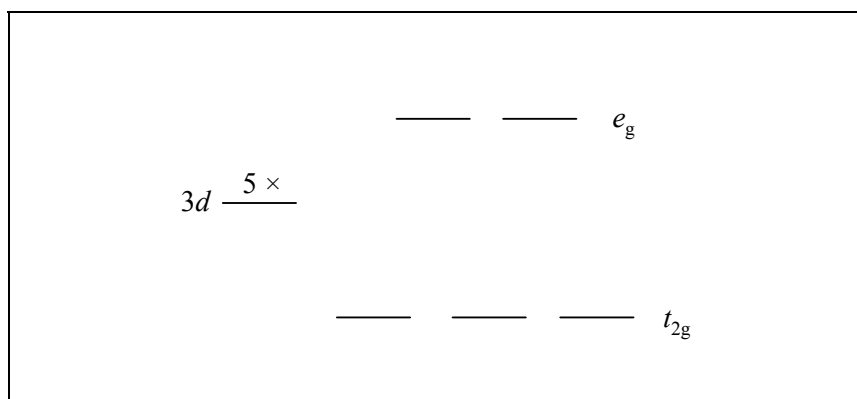
Arvutus:

Cr^{3+} ioonid on rubiinis koordineeritud oktaaedriliselt 6 hapniku ioniga. Viie $3d$ orbitaali kuju on näidatud allpool. Allolevad kastid näitavad viie $3d$ orbitaali lõhenemist kolmest madalama energiaga (t_{2g}) ja kahest kõrgema energiaga orbitaalist (e_g) koosnevaks rühmaks.

IV-2-3 Märkige allolevatesse kastidesse, milline $3d$ orbitaalidest (d_z^2 , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) kuulub t_{2g} rühma ja milline e_g rühma.



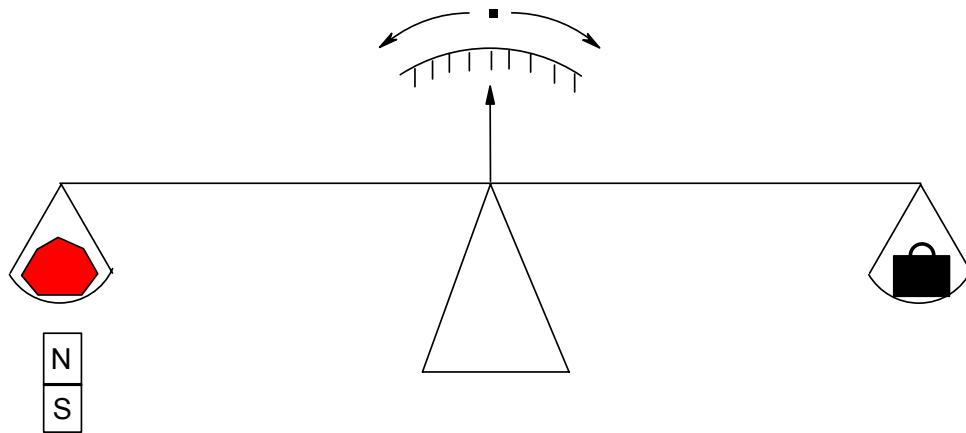
IV-2-4 Märkige noolekestega Cr^{3+} $3d$ orbitaalide elektronide magnetiliste spinmomentide jaotus ja suund üle madalaimas energeetilises olekus oleva Cr^{3+} viie d orbitaali.



Name:

Student Code:

Rubiin paigutatakse mittemagnetilisele kaalule. Kui kaal on tasakaalus (Joonis 2) pannakse magnet vahetult rubiini alla.



Joonis 2

IV-2-5 Otsustage, mis juhtub rubiiniga(märkige õige vastus)

- magnet tõmbab rubiini (rubiin liigub allapoole)
- magnetil pole rubiinile mingit mõju (rubiin ei liigu)
- magnet tõukab rubiini (rubiin liigub üles)
- magnetil on rubiinile ostsilleeriv efekt (rubiin liigub üles ja alla)

Name:

Student Code:

Probleem IV-3 Veokeid käivitavad patareid

Punktid: 5 punkti

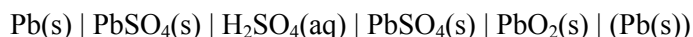
	1	2	3	4
Pallid	25	25	20	30

Patareil töötavad elektriveokid (EV) muutuvad lähema 50 aasta jooksul valdavalt tavapäraseks, kuna kasvab mure saastamise pärast, mida põhjustavad siseõlemismootoritega veokid. Praegune EV-de vähenemine majanduslik edu on tingitud sellest, et patareid peavad omama karakteristikuid ja hinda, mis oleks võrreldav tavaliste veokitega.

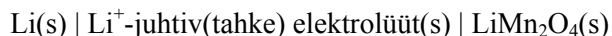
Plii-hape patareid on intensiivselt kasutusel kui veokite ja tõstukite portatiivsed energiaallikad. Plii-hape patareid, mis on efektiivselt taaslaetavad, omavad energiatihedust 45 Wh/kg.

Käesoleval EV patareide evolutsioonil on kõige lubavam pika perspektiiviga lahenduseks taaslaetav kergekaaluline liithium-ion patarei. Sellised patareid uuritakse maailmas laialt. Nad võimaldavad säilitada elektrit, mida saadakse päikesepatareidest. Nende mass on üks kolmanik plii-hape patarei massist. Liithium on kasutusel negatiivse elektroodina. Sellisel patareil on kõrge spetsiifiline mahtuvus ja elektroodipotentsiaal. Harilikult on positiivseks elektroodimaterjalik keskkonnasõbralik spinell-tüüpi LiMn_2O_4 . Spinelli struktuur sisaldab maatriksit, mis koosneb kuubiliselt tihepakitud oksiidioonidest, mis on stabiliseeritud liitiumioonide poolt tetraeedrilistes kohtades ja mangaaniioonide poolt oktaeedrilistes kohtades. LiMn_2O_4 -s on pooltel mangaaniioonidel oksüdatsiooniaste +3 ja pooltel +4.

Plii-hape patarei on esitatud järgmiselt:



Liitiumpatarei on esitatud järgmiselt:



Tühjakslaadimisel moodustub vahesaadusena $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Laadimisel moodustub uuesti Li(s) ja LiMn_2O_4 .

IV-3-1 Kirjutage plii-hape patarei tühjakslaadimisel elektroodidel toimuvad elektrokeemilised reaktsioonid.

Negatiivsel elektroodil toimuv reaktsioon:

Positiivsel elektroodil toimuv reaktsioon:

Name:

Student Code:

IV-3-2 Kirjutage liitiumioonipatarei tühjaksladimisel elektroodidel toimuvad elektrokeemilised reaktsioonid.

Reaktsioon negatiivsel elektroodil:

Reaktsioon positiivsel elektroodil:

IV-3-3 Kirjutage liitiumioonide ja mangaanioonide koordinatsiooniarv spinelli LiMn_2O_4 struktuuris.

Li-ions:

Mn-ions:

Tüüpiline pereauto, mille mass on 1000 kg nõuab vähemalt 5 kWh energiat, et liikuda 50 km, millele vastab bensiinikulu ligikaudu 5.0 L või 3.78 kg. Tavalisel autol on bensiinipaagi mahtuvus 50 L. Paagi kaal 10 kg. Kütusekulu on 10 km L^{-1} .

IV-3-4 Arvutage auto lisakaal kui bensiinipaak on asendatud ekvivalentse patareiga EV-s, mis põhineb (a) plii-hape patareil ja (b) liitiumparateil. Oletage, et kõikidel juhtudel on mootori efektiivsus sama.

(a) Plii-hape patareiga auto lisakaal:

Vastus:

Arvutus:

(b) Liitiumpareiga auto lisakaal:

Vastus:

Arvutus:

Name:

Student Code:

Scientific Committee of the 34th International Chemistry Olympiad

Chairperson:

Prof.dr. B. Zwanenburg

University of Nijmegen

Section Theory:

Prof.dr.ir. H. van Bekkum

Delft University of Technology

Prof.dr. H.P.J. Bloemers

University of Nijmegen

Prof.dr. F.B. van Duijneveldt

University of Utrecht

Prof.dr. J.B.F.N. Engberts

University of Groningen

Dr. G.A. van der Marel

University of Leiden

Prof.dr. E.W. Meijer

Eindhoven University of Technology

Prof.dr. A. Meijerink

University of Utrecht

Prof.dr. A. Oskam

University of Amsterdam

Prof.dr. J. Schoonman

Delft University of Technology

Prof.dr. A.J. Schouten

University of Groningen

Ms. Prof.dr. N.H. Velthorst

Free University, Amsterdam

Prof.ir. J.A. Wesselingh

University of Groningen

Section Practical:

Prof.dr. J.F.J. Engbersen

Twente University of Technology

Dr. E. Joling

University of Amsterdam

Dr. A.J.H. Klunder

University of Nijmegen

Dr. A.J. Minnaard

University of Groningen

Dr. J.A.J.M. Vekemans

Eindhoven University of Technology

Mr.Ing. T. van Weerd

University of Nijmegen

Dr. W.H. de Wolf

Free University, Amsterdam

Consultants:

Drs. P. de Groot

Drs. A.M Witte

Drs. W. Davids

Secretariat:

Dr. R. Ruinaard

J. Brinkhorst

Ms. M.V. Versteeg

University of Nijmegen