



35. rahvusvaheline keemiaolümpiaad

Ateena, Kreeka

Teooriavor

Neljapäev, 10. juuli 2003

Ülesannete tekst koosneb lisaks käesolevale tiitellehele 28 nummerdatud lehest, kahest lisalehest, mis sisaldavad põhikonstante, kasulikke võrrandeid ja üleminekutegureid ning elementide perioodilisuse tabelit. Lisaks on teile antud 5 kollast lehte mustandiks, sulle ja arvuti.

Kirjutage selle lehe ja järgnevate lehtede ülaserava oma nimi ja kood. Vastused peate kirjutama vastavasse vastuse kohta, mis järgneb igale küsimusele. Näidake kogu oluline töö (arvutused, struktuurid jne.) selleks ettenähtud kohal. Varustage tulemused vastavate ühikutega. Ärge kirjutage lehtede pöördle.

Te võite töö käigus lehti pakist välja võtta, kuid lõpuks, enne ümbriku sulgemist peate lehed panema õigesse järjekorda. Teil on ülesannete lahendamiseks aega 5 tundi.

Võistlusülesannetes on 35 küsimust, mis on jaotatud 4 sektsiooni:

Sektsioon	Temaatika	Küsimused	Punktid
A	Üldine keemia	1–24	30,5
B	Füüsikaline keemia	25–30	33,0
C	Orgaaniline keemia	31–33	34,0
D	Anorgaaniline keemia	34–35	27,5
Kokku		35	125,0

Küsimused 1-24 annavad igaüks 1 kuni 3 punkti, nagu näidatud iga küsimuse juures. Ebaõige või puuduva vastuse eest ei võeta valikvastuste korral punkte ära ega anta juurde. Enamiku küsimuste korral märkige \surd oma vastus (ainult üks) või tõmmake tähtedele Y (õige) või N (ebaõige) ring umber, kui ei ole öeldud teisiti.

Küsimused 25–35 annavad igaüks 2 kuni 17,5 punkti, nagu on nende juures märgitud.

Edu lahendamiseks!

SEKTSIOON A: Üldine keemia**KÜSIMUS 1** (1 punkt)

$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ molaarne lahustuvus s (mol/l) kui funktsioon lahustuvuskorrutisest K_{sp} on selle raskestilahustuva tooriumisoola korral avaldatav võrrandiga:

- (a) $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/4}$
- (b) $s = (K_{\text{sp}}/256)^{1/5}$
- (c) $s = 256 K_{\text{sp}}^{1/4}$
- (d) $s = (128 K_{\text{sp}})^{1/4}$
- (e) $s = (256 K_{\text{sp}})^{1/5}$
- (f) $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/5} / 2$

KÜSIMUS 2 (1 punkt)

Millist võrrandit tuleb kasutada $[\text{H}^+]$ täpseks arvutamiseks HCl lahuses suvalise c_{HCl} kontsentratsiooni korral ($K_{\text{w}} = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$)?

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$
- (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$
- (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_{\text{w}}$
- (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$

KÜSIMUS 3 (1punkt)

Glükoosi ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) molaarmass on 180 g/mol ja N_{A} on Avogadro arv. Milline väide on vale?

- (a) 0,5 M glükoosi vesilahus on valmistatud 90 g glükoosi lahustamisel, et saada 1000 ml lahust.
- (b) 1,00 millimooli glükoosi mass on 180 mg.
- (c) 0,0100 mooli kogus glükoosi sisaldab $0.0100 \times 24 \times N_{\text{A}}$ aatomit.
- (d) 90,0 g glükoosi sisaldab $3 \times N_{\text{A}}$ aatomit süsinikku.
- (e) 100 ml 0,10 M lahust sisaldab 18 g glükoosi.

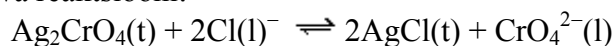
KÜSIMUS 4 (1 punkt)

Kui vedela ühendi B tihedus on ρ (g/cm³), M on ühendi B molaarmass (g/mol) ja N_{A} on Avogadro arv, siis B molekulide arv on 1 liitris:

- (a) $(1000 \times \rho) / (M \times N_{\text{A}})$
- (b) $(1000 \times \rho \times N_{\text{A}}) / M$
- (c) $(N_{\text{A}} \times \rho) / (M \times 1000)$
- (d) $(N_{\text{A}} \times \rho \times M) / 1000$

KÜSIMUS 5 (1 punkt)

Järgneva reaktsiooni:



tasakaalukonstanti võib väljendada järgmise võrrandiga:

(a) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2$

(b) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2$

(c) $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

(d) $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2 / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

(e) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$

KÜSIMUS 6 (1 punkt)

Mitu ml 1,00 M NaOH lahust tuleb lisada 100,0 ml 0,100 M H_3PO_4 lahusele, et saada fosfaatpuhvri lahust pH väärtusega ligikaudu 7,2? (H_3PO_4 pK väärtused on $\text{pK}_1 = 2,1$, $\text{pK}_2 = 7,2$, $\text{pK}_3 = 12,0$)

(a) 5,0 ml

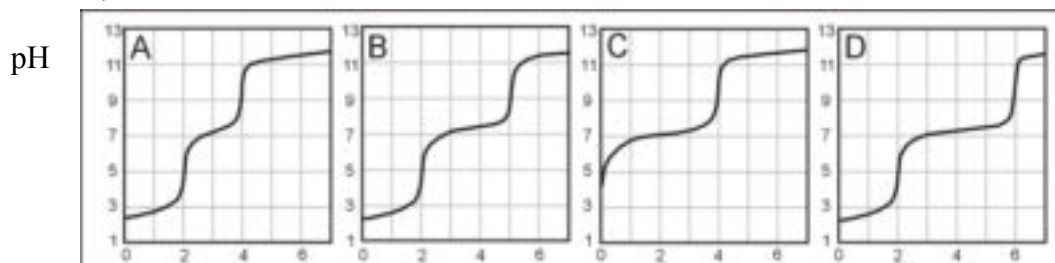
(b) 10,0 ml

(c) 15,0 ml

(d) 20,0 ml

KÜSIMUS 7 (1,5 punkti)

Lahuseid, mis sisaldavad H_3PO_4 ja/või NaH_2PO_4 tiitritakse tugeva leelise standardlahusega. Millistele lahustele vastavad joonisel toodud tiitrimiskõverad (pH sõltuvus lisatud titrandi ruumalast)? (H_3PO_4 pK väärtused on: $\text{pK}_1 = 2,1$, $\text{pK}_2 = 7,2$, $\text{pK}_3 = 12,0$)



Lisatud titrandi ruumala (ml)

(Juhtum a) Proov sisaldab ainult H_3PO_4 .

Kõver A (), Kõver B (), Kõver C (), Kõver D ()

(Juhtum b) Proov sisaldab mõlemaid H_3PO_4 : NaH_2PO_4 moolsuhtega 2:1.

Kõver A (), Kõver B (), Kõver C (), Kõver D ()

(Juhtum c) Proov sisaldab mõlemaid H_3PO_4 : NaH_2PO_4 moolsuhtega 1:1.

Kõver A (), Kõver B (), Kõver C (), Kõver D ()

KÜSIMUS 8 (1 punkt)

Kütuse-oksüdeerija süsteem, mis sisaldab N,N-dimetüülhüdrasiini (CH₃)₂NNH₂ ja N₂O₄ (mõlemad vedelikud), on tavakasutuses kosmoselaeva stardil. Komponendid segatakse stöhhiomeetriliselt nii, et ainsateks produktideks on N₂, CO₂ ja H₂O (kõik on reaktsioonitingimustel gaasid). Mitu mooli gaase moodustub 1 mol (CH₃)₂NNH₂ reageerimisel?

- (a) 8
- (b) 9
- (c) 10
- (d) 11
- (e) 12

KÜSIMUS 9 (1 punkt)

1 mooli vee täielikuks elektrolüüsiks kulub järgmine elektrilaengu hulk (F on Faraday arv):

- (a) F
- (b) (4/3) F
- (c) (3/2) F
- (d) 2 F
- (e) 3 F

KÜSIMUS 10 (2,5 punkti)

Identifitseerige osake X igas järgmises tuumareaktsioonis:

**KÜSIMUS 11** (1 punkt)

10,0 ml 0,50 M HCl ja 10,0 ml 0,50 M NaOH samal temperatuuril olevad lahused segatakse kalorimeetris. Temperatuur tõusis ΔT võrra. Hinnake temperatuuri tõusu, kui kasutati 5,0 ml 0,50 M NaOH 10,0 ml asemel. Termilised kaod on tühised ja mõlema lahuse soojusmahtuvus on sama.

- (a) $(1/2) \times \Delta T$
- (b) $(2/3) \times \Delta T$
- (c) $(3/4) \times \Delta T$
- (d) ΔT

KÜSIMUS 12 (1 punkt)

Looduslik antimon sisaldab kaht järgmist stabiilset isotoopi: ^{121}Sb , ^{123}Sb . Looduslik kloor sisaldab kaht järgmist stabiilset isotoopi: ^{35}Cl , ^{37}Cl . Looduslik vesinik sisaldab kaht järgmist stabiilset isotoopi: ^1H , ^2H . Mitu piiki võiks olla ioonilise fragmendi SbHCl^+ massispektris?

- (a) 4
- (b) 5
- (c) 6
- (d) 7
- (e) 8
- (f) 9

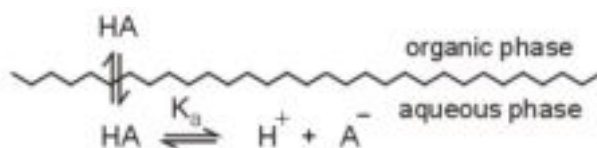
KÜSIMUS 13 (1 punkt)

Monokromaatilise röntgenikiire väiksem difraktsiooni nurk on selles eksperimendis $11,5^\circ$. Võttes arvesse eelnevat otsustage, millise nurga all toimub teist järku difraktsioon puhtalt kristallilt:

- (a) 22,0 kraadi
- (b) 22,5 kraadi
- (c) 23,0 kraadi
- (d) 23,5 kraadi
- (e) 24,0 kraadi
- (f) 24,5 kraadi

KÜSIMUS 14 (1 punkt)

Nõrga orgaanilise happe AH mittedissotsieerunud vormi saab veefaasist välja ekstraheerida veega mitteseguneva orgaanilise lahustiga vastavalt skeemile:



Toetudes sellele ekstraktsioonile otsustage, kas järgmised väited on tõesed (Y) või mittetõesed (N)?

- | | | |
|---|---|---|
| (a) Happe HA jaotuskonstant (K_D) sõltub veefaasi pH-st. | Y | N |
| (b) HA võib efektiivselt ekstraheerida ainult happelisest vesilahusest. | Y | N |
| (c) Happe HA jaotussuhe (D) sõltub veefaasi pH-st. | Y | N |
| (e) Happe HA jaotussuhe (D) sõltub peamiselt tema kontsentratsioonist. | Y | N |

KÜSIMUS 15 (1 punkt)

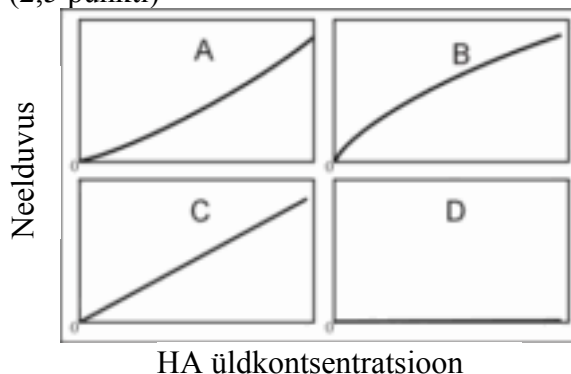
Toetudes Beeri seadusele otsustage, kas järgmised väited on tõesed (Y) või mittetõesed (N).

- (a) Neelduvus on proportsionaalne neelava ühendi kontsentratsiooniga. Y N
 (b) Neelduvus on lineaarselt seotud pealelangeva valguse lainepikkusega. Y N
 (c) Läbilaskvuse logaritm on võrdeline neelava aine kontsentratsiooniga. Y N
 (d) Läbilaskvus on pöördvõrdeline neelduvuse logaritmiga. Y N
 (e) Läbilaskvus on pöördvõrdeline neelava aine kontsentratsiooniga. Y N

KÜSIMUS 16 (1 punkt)

Arvutage järmiste numbriliste väärtustega monokromaatilise kiirguse vastavad lainepikkused nanomeetrites (nm):

- (Juhtum a) 3000 \AA
 (Juhtum b) $5 \times 10^{14} \text{ Hz}$
 (Juhtum c) 2000 cm^{-1}
 (Juhtum d) $2 \times 10^6 \text{ GHz}$

Küsimus 17 (2,5 punkti)

Möödeti nõrga happe HX lahuste neelduvus. Millisele joonisel toodud kõverale vastab all toodud tingimustel oletatavalt saadav iga kõver?

(Juhtum a) Kasutati puhtaid HX vesilahuseid. Neelavad ainult mittedissotsieerunud osakesed.

(Juhtum b) Kasutati puhtaid HX vesilahuseid. Neelavad ainult anioonid X^- .

(Juhtum c) Kõik HX lahused sisaldavad tugevat alust. Neelavad ainult mittedissotsieerunud HX osakesed.

(Juhtum d) Kõik HX lahused sisaldavad tugeva happe liiga. Neelavad ainult mittedissotsieerunud osakesed.

(Juhtum e) Kasutati puhtaid HX vesilahuseid. HX ja X^- mõlemad neelavad. Mõõtmised teostati lainepikkusel, kus X^- ja HX neelduvus on võrdne ja nullist erinev.

KÜSIMUS 18 (1 punkt)

Milline järgnevatest hapetest on kõige tugevam?

- (a) perkloorhape, HClO_4
- (b) kloorhape, HClO_3
- (c) kloorishape, HClO_2
- (d) hüpokloorishape, HClO
- (e) Kõik happed on võrdselt tugevad, kuna nad kõik sisaldavad kloori

KÜSIMUS 19 (1 punkt)

Milline struktuur kirjeldab kõige paremini raua kristallsüsteemi, milles koordinatsiooniarv on 8?

- (a) lihtne kuubiline
- (b) ruumtsentreeritud kuubiline
- (c) kuubiline tihepakend
- (d) heksagonaalne tihepakend
- (e) mitte ükski ülalnimetatutest

KÜSIMUS 20 (1 punkt)

Millistel järgnevatest elementidest on suurim kolmas ionisatsioonenergia?

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) Mg
- (e) Al

KÜSIMUS 21 (1 punkt)

Millisel teise perioodi elemendil on esimesed kuus ionisatsioonenergiat (IE elektronvoltides, eV) sellised, nagu toodud allpool?

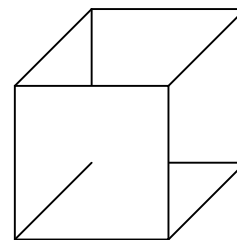
IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄	IE ₅	IE ₆
11	24	48	64	392	490

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) O
- (e) F

KÜSIMUS 22 (3 punkti)

Metalne hõbe eksisteerib tahksentreeritud kuubilisel (fcc) kujul.

(a) Joonistage fcc ühikrakk.



(b) Mitu aatomit on fcc ühikrakus?

(c) Hõbeda määratud tihedus oli $10,5 \text{ g/cm}^3$. Milline on ühikrakus iga serva pikkus?

(d) Milline on hõbeda aatomi raadius kristallis?

KÜSIMUS 23 (1 punkt)

Kas järgmised väited on õiged (Y) või valed (N)?

- | | | |
|--|---|---|
| (a) HF keeb kõrgemal temperatuuril kui HCl. | Y | N |
| (b) HBr keeb madalamal temperatuuril kui HI. | Y | N |
| (c) Puhast HI võib valmistada kontsentreeritud väävelhappe reageerimisel KI-ga. | Y | N |
| (d) Ammoniaagi lahused on puhverlahused, kuna nad sisaldavad konjugeeritud paari $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$. | Y | N |
| (e) Puhas vesi on 80°C juures happeline. | Y | N |
| (f) KI vesilahuse elektrolüüsil grafiitelektroodiga on pH katoodi ligiduses alla 7. | Y | N |

KÜSIMUS 24 (2 punkti)

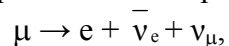
Teatud kontsentratsioonil ja temperatuuril reageerib Zn HNO₃-ga ja selle taandusproduktid on NO₂ ja NO moolsuhtega 1:3. Mitu mooli HNO₃ kulub 1 mooli Zn kohta?

- (a) 2,2
- (b) 2,4
- (c) 2,6
- (d) 2,8
- (e) 3,0
- (f) 3,2

SEKTSIOON B: Füüsikaline keemia**KÜSIMUS 25: Müon (8 punkti)**

Müon (μ) on leptoni perekonna elementaarosake, millel on elektroniga võrreldes sama laeng ja magnetilised omadused, kuid müonil on erinev mass ja ta on ebastabiilne, st ta laguneb pärast tekitamist mikrosekundite jooksul teisteks osakesteks. Siin peate püüdma määrata müoni massi, kasutades kahte erinevat lähenemisviisi.

a) Kõige tüüpilisem müoni spontaanse lagunemise reaktsioon on:



kus $\bar{\nu}_e$ on elektroni antineutriino ja ν_μ on müoni neutriino. Praeguses eksperimendis, kasutades statsionaarset müonit, $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$, vähendab üldist energiat $2,000 \times 10^{-12}$ J, samal ajal kui elektron liigub ära kineetilise energiaga $1,4846 \times 10^{-11}$ J. Määrake müoni mass.

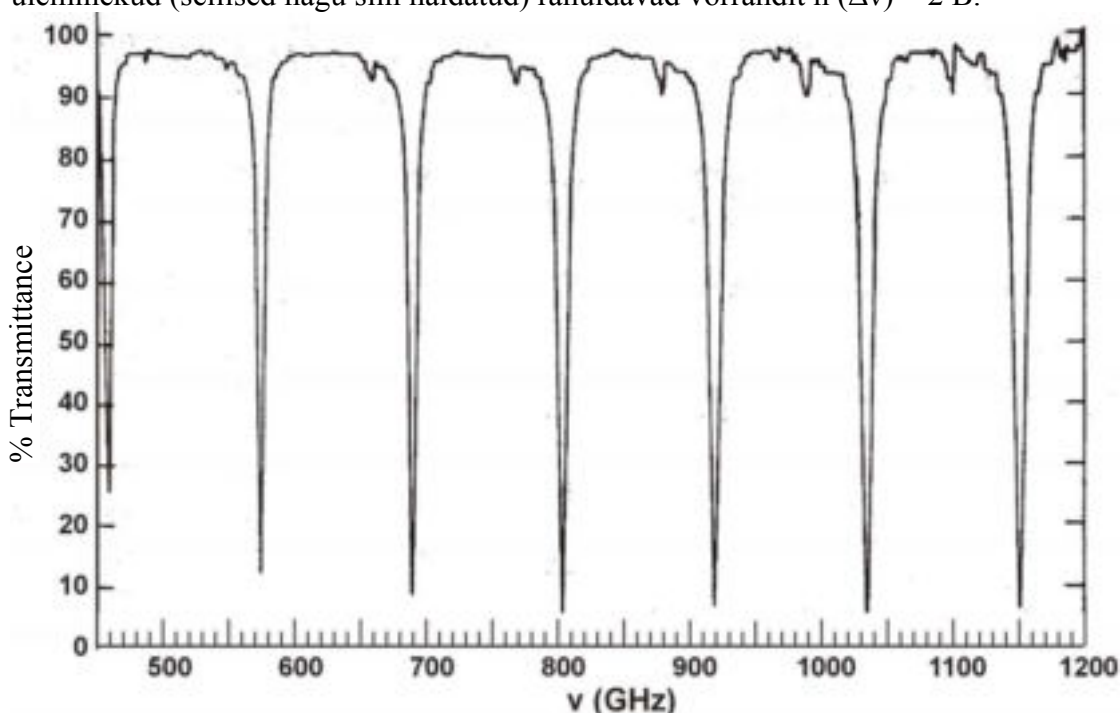
b) Mitmetes aatomite spektroskoopia eksperimentides püütakse elektroni asemel kinni müon. Need eksootilised aatomid moodustuvad mitmetes ergastatud olekutes. ^1H ja sellele liitunud müonist koosneva aatomi üleminekut kolmandalt ergastatud olekult esimesele täheldati lainepikkusel 2,615 nm. Määrake müoni mass.

KÜSIMUS 26: CO spekter (5 punkti)

Kaheaatomilise molekuli rotatsioonilised energiatasemed on hästi kirjeldatavad valemiga $E_J = B J (J + 1)$, kus J on molekuli rotatsioonilise liikumise kvantarv ja B on rotatsioonikonstant. B on seotud taandatud massi μ ja molekuli sideme pikkusega R

$$\text{võrrandi abil } B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}.$$

Üldiselt ilmnevad spektroskoopilised üleminekud footoni energia korral, mis on võrdne molekuli vastavate olekute energiatega erinevusega ($h \cdot \nu = \Delta E$). Vaadeldud rotatsiooniline üleminek toimus külgnevate rotatsiooniliste tasemete vahel, kuna $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2 B (J + 1)$. Järelikult, tegelikud spektris esinevad rotatsioonilised üleminekud (sellised nagu siin näidatud) rahuldavad võrrandit $h (\Delta \nu) = 2 B$.



Määrake lisatud spektri uurimise teel $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ jaoks järgmised suurused ja varustage vastavate ühikutega:

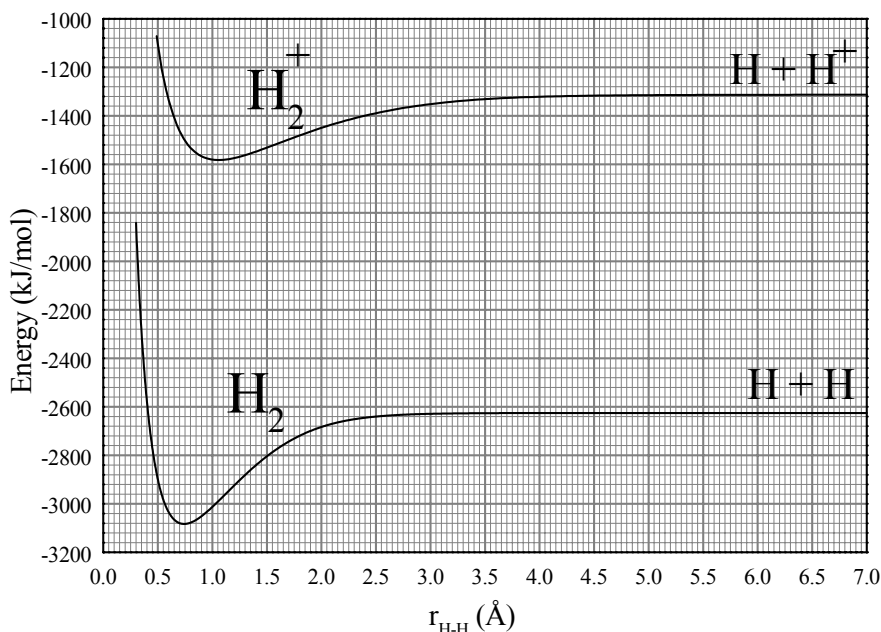
a) $\Delta \nu$

b) B

c) R

KÜSIMUS 27: Vesiniku molekuli (6 punkti)

Järgmisel graafikul on toodud H_2 molekuli ja tema katiooni H_2^+ potentsiaalse energia kõverad.



Kasutades sellel graafikul esitatud informatsiooni, andke numbrilised vastused koos vastavate ühikutega järgmistele küsimustele.

1. Milline on sideme pikkus H_2 ja H_2^+ tasakaaluolekus?

2. Milline on H_2 ja H_2^+ sideme energia?

3. Milline on H_2 molekuli ionisatsioonenergia?

4. Milline on H aatomi ionisatsioonenergia?

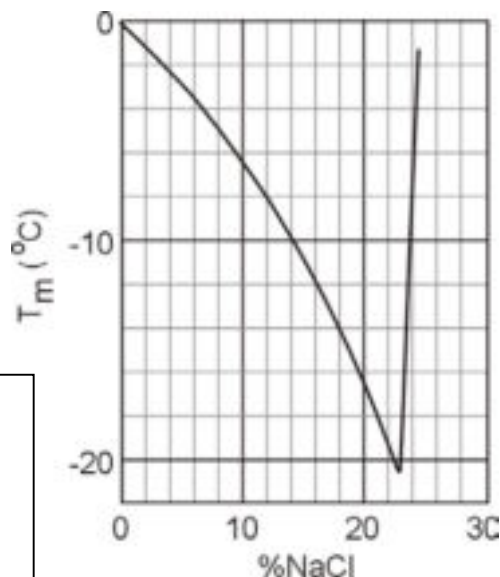
5. Kui kasutada H_2 ioniseerimiseks elektromagnetkiirgust sagedusega $3,9 \times 10^{15}$ Hz, siis milline on eraldatud elektronide kiirus? (Jätke arvestamata molekulaarne vibratsiooniline energia.)

KÜSIMUS 28: Krüoskoopia (4 punkti)

Keemikud vajavad sageli vanne selliste protsessid jaoks, mis toimuvad vee külmumistemperatuurist ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) madalamal, kuid tunduvalt kõrgemal temperatuuril kui CO_2 sublimatsiooni temperatuur ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sellisel juhul kasutatakse vee ja sulamistemperatuuril oleva jää segu NaCl-ga. Sõltuvalt kasutatud kogustest võib saavutada temperatuure kuni $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Meie valmistame jahutusvanni segades $1\text{ kg } 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -list jääd 150 g NaCl-ga termiliselt isoleeritud nõus. Tõmmake tähtedele Y või N ring ümber näitamaks, kas järgmised väited on õiged (Y) või ebaõiged (N).

- Segunemisprotsess on spontaanne
Y N
- Entroopia muutus on segamisprotsessil negatiivne
Y N
- Toodud diagramm näitab NaCl vesilahuse külmumistemperatuuri sõltuvust lahuse koostisest (massiprotsentides). Milline on jahutusvanni külmumistemperatuur graafiku järgi?



- Kas külmumistemperatuur on kõrgem kui NaCl asemel kasutada samasugust massi MgCl_2 ?
Y N

KÜSIMUS 29: Bassein (5 punkti)

Väga suurt ujumisbasseini, mis on täidetud 20°C-lise veega, kuumutatakse 20 minutit küttekehaga, mille võimsus on 500 W. Eeldades, et vesi ei ole basseinis kontaktis millegi muu kui küttekehaga ning kogu soojus antakse veele, vastake järmistele küsimustele.

a) Vee poolt saadud soojushulk

b) Kas küttekeha entroopia muutus on positiivne, negatiivne või null?

(i) $\Delta S_{\text{res}} > 0$

(ii) $\Delta S_{\text{res}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{res}} < 0$

c) Kas vee entroopia muutus on positiivne, negatiivne või null?

(i) $\Delta S_{\text{pool}} > 0$

(ii) $\Delta S_{\text{pool}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{pool}} < 0$

d) Kas süsteemi entroopia muutus on positiivne, negatiivne või null?

(i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$

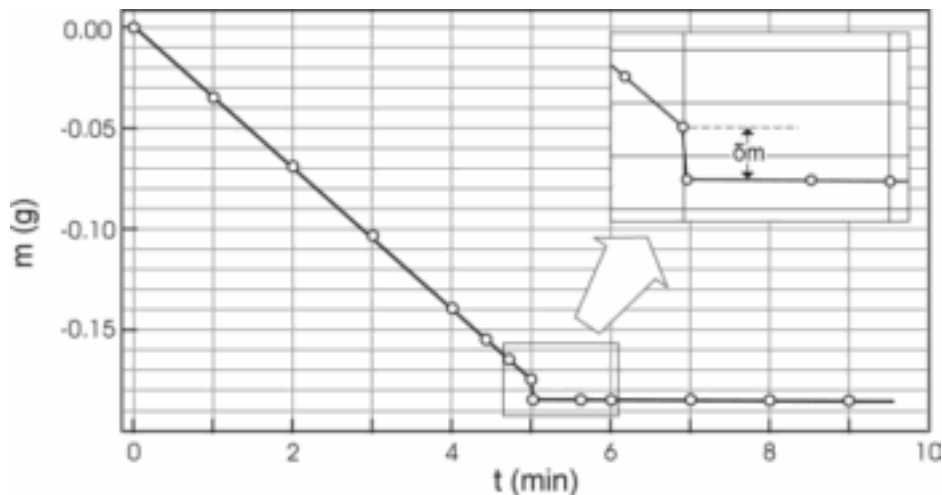
(ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$

e) Kas protsess on pöörduv? Y N

KÜSIMUS 30: Gaasi kiirus (5 punkti)

Siinkirjeldatud eksperiment annab lihtsa võimaluse määrata lenduva vedeliku molekulide keskmist kiirust u gaasifaasis. Madal nõu (Petri tass), mis on poolenisti täidetud etanooliga, on pandud elektroonilisele kaalule oma kaane kõrvale ja kaal nullitakse ajamomendil $t = 0$. Kaalu näidud loetakse nagu diagrammil näidatud.



Ajamomendil $t = 5$ min pannakse kaas tassile peale. Vedelik ei aurustu enam, kuid kinnipüütud molekulid rõhuvad vastu kaant, vähendades sellega kaalunäitu δm võrra. Selle tõttu on kaanele avaldatav jõud kirjeldatav valemiga $f = \delta m g$. Jõud on samuti võrdne aurustuva molekuli kiiruse muutumise momendiga, st. $f = \frac{1}{2} u dm/dt$. Kasutades antud andmeid, määrake etanooli molekulide keskmine kiirus 290 K juures. Võtke arvesse, et $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$.

SEKTSIOON C: Orgaaniline keemia**KÜSIMUS 31: Estri identifitseerimine** (14 punkti)

2,81 g optiliselt aktiivset diestrit **A**, sisaldab ainult C, H ja O, seebistati 30,00 ml 1,00 M NaOH lahusega. Pärast seebistamist oli tarvis ainult 6,00 ml 1,00 M HCl lahust, et tiitrida kasutamata NaOH lahust. Seebistamise saadused olid optiliselt mitteaktiivne dikarboksüülhape **B**, metanool (MeOH) ja optiliselt aktiivne alkohol **C**. Alkohol **C** viidi reaktsiooni I₂/NaOH, mis andis kollase sademe ja C₆H₅COONa.

Dihape **B** viidi reaktsiooni Br₂-ga CCl₄-s, mis andis ühe optiliselt mitteaktiivse saaduse (ühend **D**).

B osonolüüs andis ainult ühe saaduse.

1. Määrake ühendi **A** molekulmass.

M_r =

2. Joonistage **A**, **B** ja **C** struktuurivalemid stereokeemilist informatsiooni esitamata.

A	B	C

3. Joonistage **C** võimalikud stereokeemilised valemid (rasvase ja punktiirsidemega).

Võimalikud C stereokeemilised valemid

4. Joonistage **D** stereokeemiline valem, kasutades Fischeri projektsiooni.

D stereokeemiline valem

5. Joonistage **B** stereokeemiline valem.

B stereokeemiline valem

Diester viidi samuti reaktsiooni Br_2 -ga CCl_4 -s ja viidi nii kahe aine (**E**, **F**) seguks, mis mõlemad on optiliselt aktiivsed.

6. Joonistage kõik võimalikud **E ja F** stereokeemilised valemid, kasutades Fischeri projektsioone. Tähistage kõigi valemite kõik stereogeensed tsentrid kas *R* või *S*.

E võimalik(ud) stereokeemilised valemid	F võimalik(ud) stereokeemilised valemid

Kui kasutada ühendi **A** seebistamiseks Na^{18}OH , kas siis viiakse hapniku isotoop sisse saadustesse **B** ja **C** (kas ühte või mõlemasse)?

7. Tähistage õige vastus.

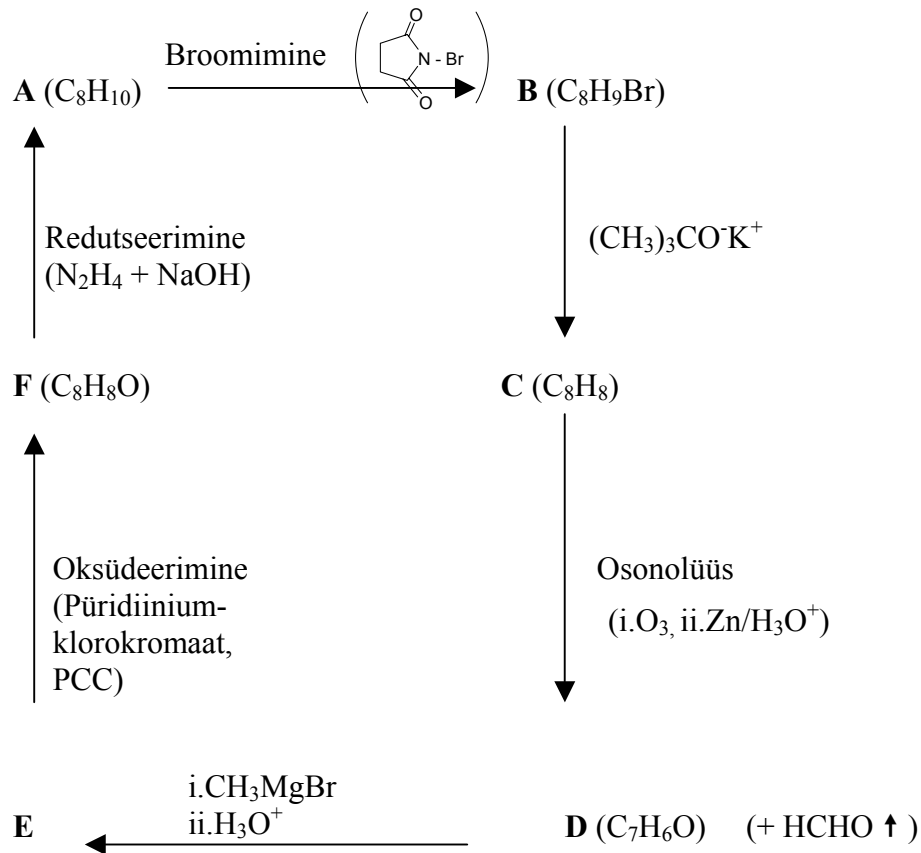
(a) Ainult **B**

(b) Ainult **C**

(c) Mõlemad **B** ja **C**

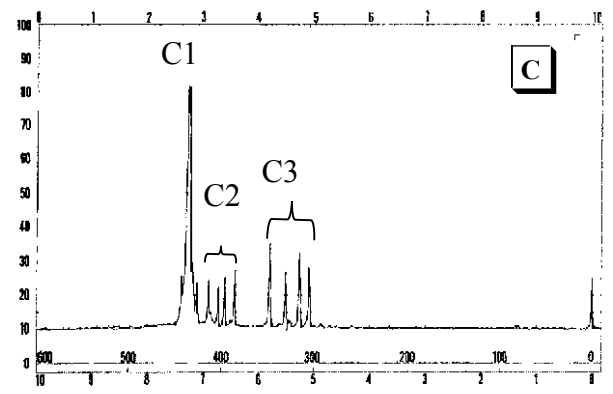
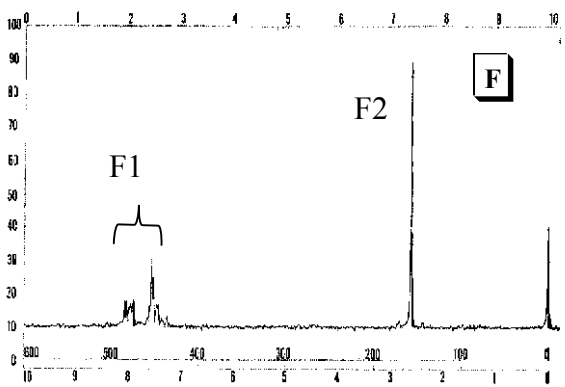
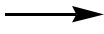
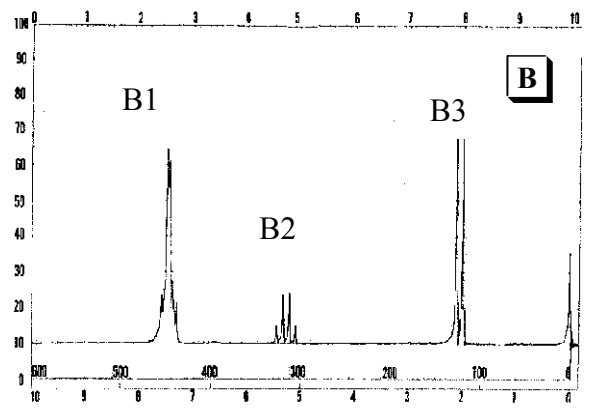
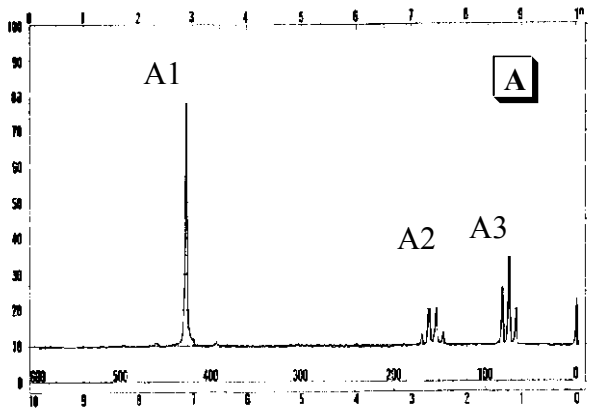
KÜSIMUS 32: NMR pusle (9 punkti)

Orgaaniline ühend **A** (C_8H_{10}) annab järgmise reaktsioonide ahela:

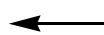
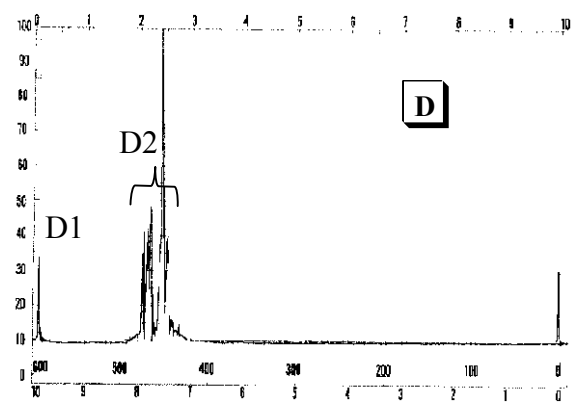
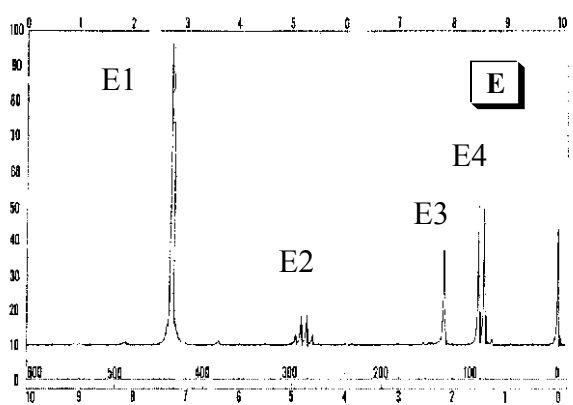


Joonistage esitatud 1H -NMR spektrite põhjal ühendite **A**, **B**, **C**, **D**, **E** ja **F** struktuurid ja sobitage iga ühendi vesinikuaatomite grupid vastava 1H -NMR spektri piigiga nagu toodud näites.

Student Code:



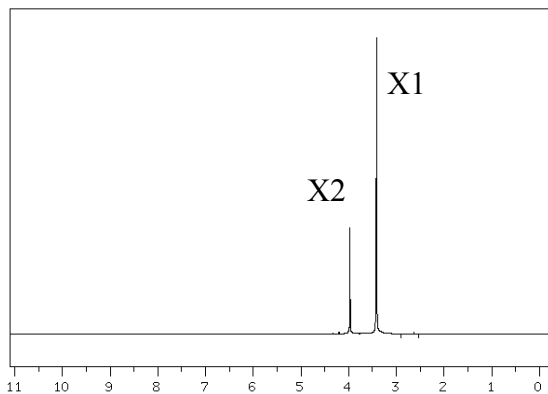
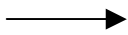
Integration 5 : 1 : 2



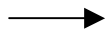
Üldised märkused. NMR spektrid mõõdeti CDCl_3 -s 60 MHz firma Perkin Elmer spektromeetriga. Tavatingimustes (seismine õhu, valguse ja veeauru käes) võivad CDCl_3 lahustes tekkida happelised lisandid, mis võivad katalüüsida mõnede eriliste prootonite kiiret vahetust.

Student Code:

NÄIDE
X1 X2
CH₃OH



A



B

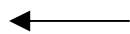


F

C



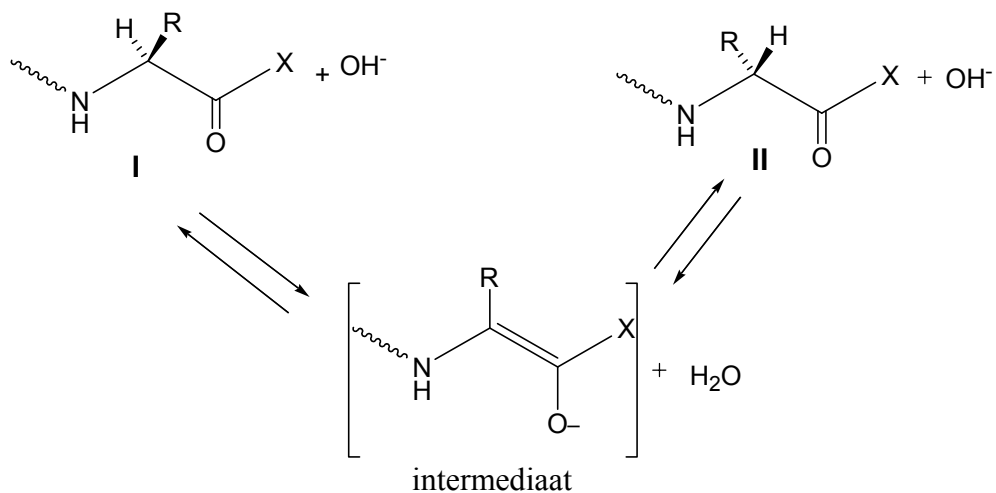
E



D

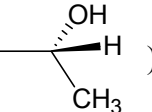
KÜSIMUS 33: Peptiidid (11 punkti)

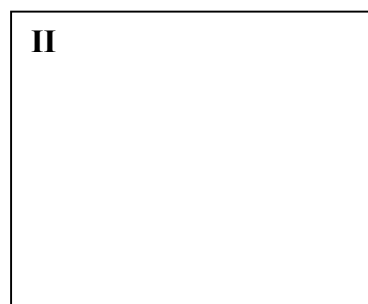
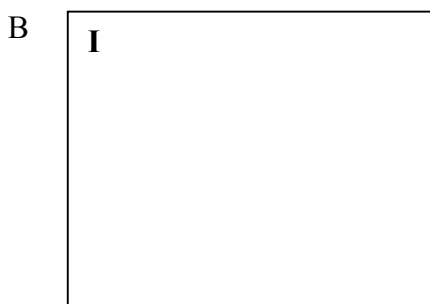
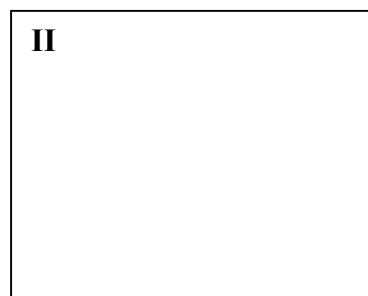
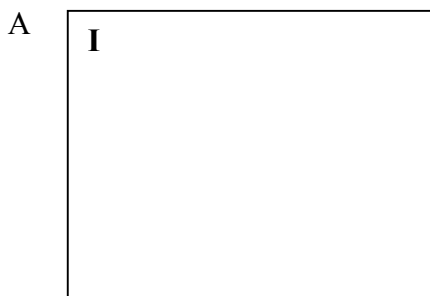
α -aminohapete ja peptiidide ratsemisatsioon võib toimuda α -enolisatsiooni mehhanismi järgi ja nii kuumutamine kui ka tugeva leelise manulus kiirendavad kõvasti seda protsessi:



1. Joonistage I ja II stereokeemilised valemid aminohappeliste osadele (rasvase ja punktiirsidemega) segu jaoks, mis on jõudnud tasakaaluolekusse ülalkirjeldatud α -enolisatsiooni mehhanismi kaudu iga järgneva hüdrosüamiinohappe A ja B jaoks:

A: seriin ($R = -CH_2OH$)

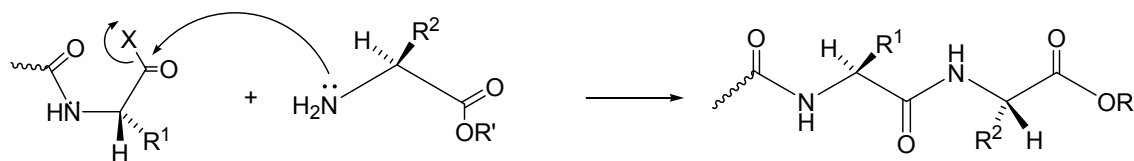
B: (2*S*,3*R*)-treoniin ($R =$ )



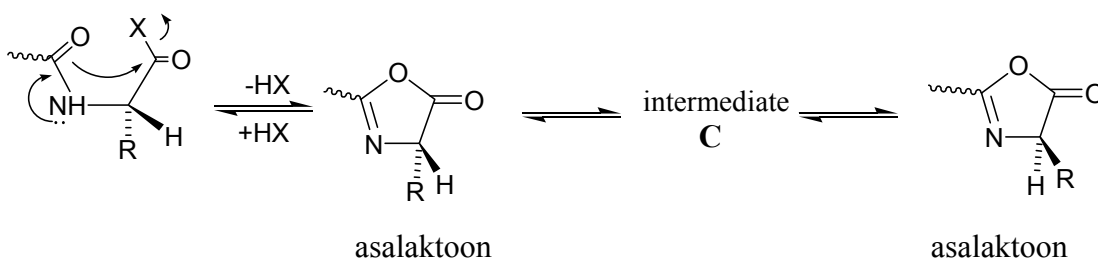
2. Tehke mäрге kasti, mis vastab õigele seosele teie joonistatud struktuuride vahel iga ülaltoodud juhtumi A ja B korral.

	enantiomeerne	diastereomeerne
A _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	enantiomeerne	diastereomeerne
B _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Uue peptiidsideme moodustamiseks on peptiidsünteesis tarvis aktiveerida karbonüülrühma, see tähendab, et peab olema hea lahkuv rühm, mis on esitatud all toodud lihtsustatud skeemil:



Selles sünteesistaadiumis võib toimuda ratsemisatsioon teise mehhanismi järgi. Amiidsse karbonüüli hapnik on aktiveeritud karbonüülrühmast viie aatomi kaugusel ning võib atakeerida aktiveeritud karbonüülrühma, moodustades seejuures viielülilise tsükilise vaheühendi (asalaktooni), mis kiiresti tasakaalustab oma stereogeense tsentri juures oleva vesiniku, nagu on esitatud alltoodud lihtsustatud skeemil:



3. Joonistage vaheühendi C struktuur, mis muundub kaheks asalaktooniks ja seega seletab stereokeemilist konkurentsi stereogeense tsentri juures:

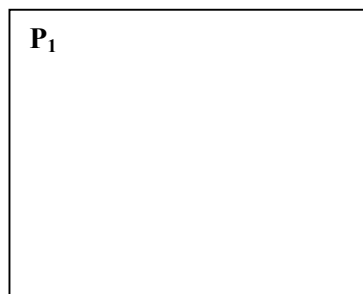
Vaheühend C



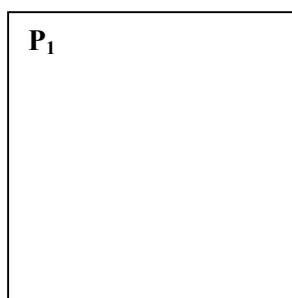
Asalaktoonid on väga reaktsioonivõimelised ühendid, mis võivad edasi reageerida aminohappe aminorühmaga. Selle tõttu võib kondensatsioon toimuda lõpuni, andes kas ratsemiseerunud või epimeriseerunud saaduse.

4. Kui *N*-bensoüülglytsiini, $C_9H_9NO_3$, sojendatakse $40\text{ }^\circ\text{C}$ juures äädikhappe anhüdriidiga, siis viiakse see väga kõrge reaktsioonivõimega ühendiks, $C_9H_7NO_2$. (P_1)

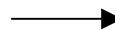
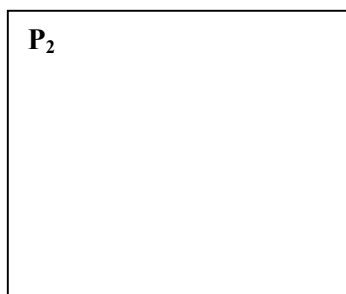
A: Joonistage selle ühendi oletatav struktuur.



B: Joonistage teie poolt oletatud ühendi reaktsiooniprodukt(id) *S*-alaniinetülestriga (P_2) (aminohappealaniini külghel R on metüülrühm), kasutades stereokeemilisi valemehid (rasvased ja punktiirsidemed) mõlema reagendi ja saaduse jaoks.



+



Saadus

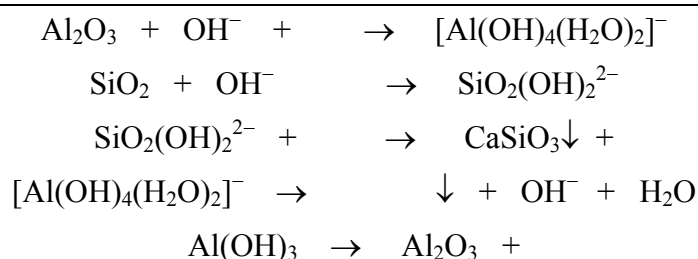


SEKTSIOON D: Anorgaaniline keemia**KÜSIMUS 34: Alumiinium (17,5 punkti)**

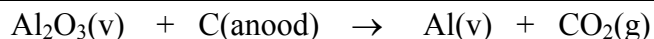
Kreeka suurimaid tehaseid, mis asub muistse Delphi linna lähedal, toodab alumiiniumoksiidi (Al_2O_3) ja metallet alumiiniumi, kasutades boksiiti, mida kaevandatakse Parnassuse mäest. Boksiit on alumiiniumoksiidi ja -hüdroksiidi segu - $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, kus $0 < x < 1$.

Metalse Al tootmine toimub kaheetapilise protsessina:

i) Bayeri protsess: Boksiidi (tööstuses kasutatava tüüpilise boksiidi koostis on Al_2O_3 40-60%, H_2O 12-30%, vaba SiO_2 ja kombineeritud 1-15%, Fe_2O_3 7-30%, TiO_2 3-4%, F, P_2O_5 , V_2O_5 jne. 0,05-0,2%) ekstraktsioon, puhastamine ja dehüdraatimine. See sisaldab lahustamist NaOH vesilahuses, eraldamist lahustumatutest lisanditest, osalist alumiiniumhüdroksiidi sadestamist ja kuumutamist 1200 °C. Lõpetage ja tasakaalustage etapi (i) järgmised keemilised reaktsioonid



ii) Hérault'-Hall'i protsess: Sulatatud krüoliidis (Na_3AlF_6) lahustatud puhta alumiiniumoksiidi elektrolüüs. Elektrolüüdi koostise tüüpilised piirid on Na_3AlF_6 80-85%, CaF_2 5-7%, AlF_3 5-7%, Al_2O_3 2-8% vahelduvalt lisatud. Elektrolüüs teostatakse 940 °C juures konstantsel rõhul 1 atm, süsinikuga kaetud terasnõus (katoode) ja süsinikanoodiga. Tasakaalustage elektrolüüsi põhireaktsioon:

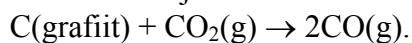


Kuna krüoliit on üsna haruldane mineraal, siis valmistatakse seda vastavalt järgmisele reaktsioonile. Lõpetage ja tasakaalustage see reaktsioon:



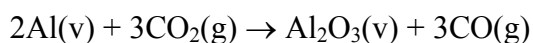
Elektrolüüsiprotsessil toimuvad mitmed paralleelreaktsioonid, mis kasutavad grafiiti (C) ja vähendavad saagist.

iii) Kasutades alltoodud termodünaamilisi andmeid, mida peetakse sõltumatuks temperatuurist, määrake termodünaamilised suurused ΔH , ΔS ja ΔG 940°C juures järgmise reaktsiooni jaoks:



	Al(t)	Al ₂ O ₃ (t)	C (grafiite)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta H_{\text{sulamine}}$ (kJ mol ⁻¹)	11	109				

iv) Määrake järgmise reaktsiooni ΔH ja ΔG suurused samal temperatuuril, kasutades (iii) osa tabeli andmeid



on antud, et $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Esitage oma arvutused.)

v) Puhas alumiinium on hõbevalge tahktsentreeritud kuubilise kristallstruktuuriga metall. Alumiinium on kergesti lahustuv kuumas kontsentreeritud vesinikkloriidhappes, moodustades katiooni $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, samuti ka tugevas leelises toatemperatuuril, moodustades hüdreeritud tetrahüdroksüalumiinaatiooni, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (aq). Mõlemal juhul eraldub H_2 . AlF_3 valmistatakse Al_2O_3 töötlemisel gaasilise HF 700°C juures, samas kui teised trihalogeniidid, AlX_3 , valmistatakse Al otsesel eksotermilisel reaktsioonil vastava dihalogeeniga. Kirjutage ülalkirjeldatud nelja keemilise reaktsiooni võrrandid.

vi) AlCl_3 on kristalne tahke aine, mille kihi võres on Al(III) koordinatsiooni arv 6, kuid sulamistemperatuuril ($192,4^\circ\text{C}$) muutub struktuur molekulaarseks dimeeriks, Al_2Cl_6 , kus koordinatsiooni arv on 4. Kovalentselt seotud molekulaarne dimeer dissotsieerub gaasifaasis ja kõrgel temperatuuril trigonaalseks planaarseks AlCl_3 molekuliks.

Molekulaarses dimeeris, Al_2Cl_6 , mõõdeti gaasifaasis kaks erinevat Al — Cl sideme pikkust (206 ja 221 pm). Joonistage dimeeri stereostruktuur ja kirjutage alla vastavad Al — Cl pikkused.

vii) Milline on Al aatomi(te) hübridisatsioon Al_2Cl_6 ja AlCl_3 ?

KÜSIMUS 35: Kineetika (10 punkti)

Hapekatalüütiline reaktsioon $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ leiti olevat vesinikioonide suhtes esimest järku reaktsioon. Konstantse vesinikioonide kontsentratsiooni korral mõõdeti joodi kontsentratsiooni vähendamiseks 0.010 mol L^{-1} võrra vajalik aeg reagentide erineva kontsentratsiooni korral.

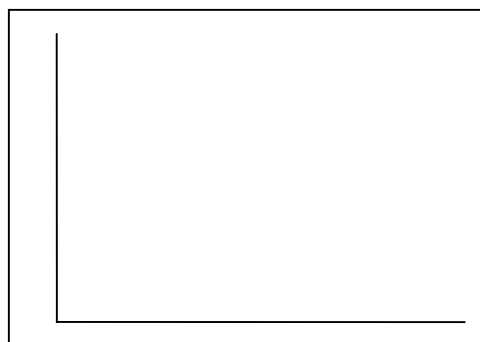
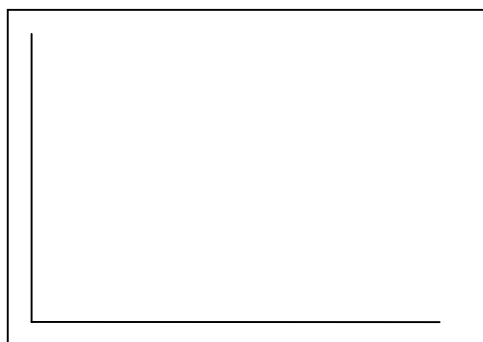
i) Täitke toodud informatsiooni põhjal tabelis tühjad kohad.

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol l^{-1})	$[\text{I}_2]$ (mol l^{-1})	Aeg (min)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...
1.50
...	...	0.36

ii) Tuletage reaktsiooni kiiruse võrrand ja arvutage näiv kiiruskonstant.

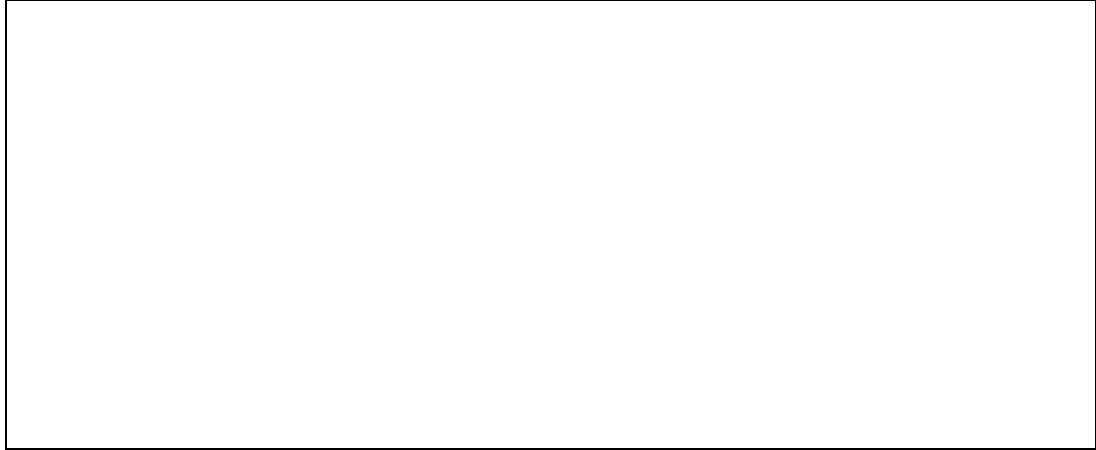
iii) Arvutage aeg, mis kulub 75% CH_3COCH_3 ärareageerimiseks I_2 liia korral.

iv) Näidake graafiliselt kiiruse sõltuvus $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ -st ja $[\text{I}_2]$ -st teiste reagentide fikseeritud lähtekontsentratsioonide korral.



Student Code:

v) Arvutage selle reaktsiooni aktivatsioonienergia, kui kiirus kahekordistub temperatuuri tõstmisel 298 kelvinist 303 kelvinini.



PÕHIKONSTANDID

Suurus	Sümbol	Väärtus	Ühik
Valguskiirus	c	299 792 458	m s ⁻¹
Permeability of vacuum	μ ₀	4π x 10 ⁻⁷ = 12,566 370 614... x 10 ⁻⁷	N A ⁻²
Permittivity of vacuum	ε ₀	1/μ ₀ c ² = 8,854 187 817 x 10 ⁻¹²	C ² m ⁻² N ⁻¹ või F m ⁻¹
Plancki konstant	h	6,626 068 76 x 10 ⁻³⁴	J s
Elektroni laeng	e	1,602 176 462 x 10 ⁻¹⁹	C
Elektroni mass	m _e	9,109 381 88 x 10 ⁻³¹	kg
Prootoni mass	m _p	1,672 621 58 x 10 ⁻²⁷	kg
Avogadro arv	N _A	6,022 141 99 x 10 ²³	mol ⁻¹
Faraday arv	F	96 485,3415	C mol ⁻¹
Boltzmani konstant	k	1,380 650 3 x 10 ⁻²³	J K ⁻¹
Molaarne gaasi konstant	R	8,314 472	J K ⁻¹ mol ⁻¹
Aatommassi ühik	u	1,660 538 73 x 10 ⁻²⁷	kg

Allikas: *Physics Today* **55** BG6 (2002)

Tavaülemineked

Ühik 1 M on tavaliselt kasutusel 1 mol dm⁻³ lühendina.

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

Vajalikud valemid

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E = mc^2$$

$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2n^2 \alpha}, \quad \alpha = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (4\pi\epsilon_0)}{\mu e^2}$$

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

$$\text{Kineetiline energia} = \frac{1}{2} mv^2$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$