

Valikvõistluse ülesanded

8. aprill 2004, Tartu

1. Proov massiga 12,2 grammi lahustati täpselt 100 grammis vees. Pärast mittelahustuvate lisandite eemaldamist oli lahuse ruumala 104 cm³ (**A**). Lahuses **A** olid ainult Na⁺, K⁺ ja Cl⁻ ionid. 5,00 ml lahuse **A** kuivaksaurutamisel oli kuivjäägi mass 0,543 g. 10,0 ml lahusele **A** AgNO₃ lisamisel moodustus 2,53 g sadet (143,32 g/mol).

a) Arvutage proovis sisaldunud mittelahustuvate lisandite protsendiline sisaldus.

b) Arvutage, mitu protsenti **i**) kivisoola (NaCl, 58,44 g/mol) ja **ii**) sülviniiti (NaCl–KCl, 133,0 g/mol) oli proovis.

c) Kirjutage lahuse **A** elektrolüüsi alguses toimuva **i**) summaarse reaktsiooni, **ii**) katoodreaktsiooni ja **iii**) anoodreaktsiooni võrrandid.

d) Arvutage, mitu kuupdetsimeetrit milliseid gaase moodustus, kui kogu lahusest **A** (104 ml) juhiti läbi täpselt 3 tunni vältel 5,00 A voolu.

e) Kirjutage elektrolüüsi lõpus (punkt **d**) toimuva **i**) summarse ning **ii**) katood- ja **iii**) anoodreaktsiooni võrrandid. Saadusainete reaktsioone ärge arvestage.

2. Järgnevas probleemis on kasutatud Raimundus Lulluse (1234-1315) tarkade kivi saamise retsepti.

Võta filosoofide merkuuriust (lihtaine), põleta seda, kuni see muutub lõviks. Jätka põletamist ja tekib punane lõvi. Soojenda punast lõvi liivasaunal hapu viinamarjapiiritusega ja punane lõvi muutub kummivaiguks, mis koosneb filosoofide merkuuriuse kahest ühendist.

Punase dimeerse (III)kloriidi toimetel muutub filosoofide merkuurius kuldseks ja filosoofide merkuurius ise moodustab vastava mittelahustuva (II)kloriidi. Kummivaigu lahusest moodustub tugeva happe toimetel kollane päike.

Kirjutage ainete valemid. Sulgudes on antud molekulmassid. **i**) filosoofide merkuurius, **ii**) lõvi (223), **iii**) punane lõvi – kahel kujul (686), **iv**) hapu viinamarjapiiritus (60), **v**) kummivaigus sisalduv kolme kristallveega sool (379) ja oksiid (239), **vi**) punane dimeerne (III)kloriid (607), **vii**) filosoofide merkuuriuse (II)kloriid, **viii**) tugev hape (128) ja **ix**) kollane päike (461).

Kirjutage reaktsioonivõrrandid: **i**) moodustub lõvi, **ii**) moodustub punane lõvi, **iii**) punane lõvi + hapu viinamarjapiiritus + H₂O (vesi aurutatakse ettevaatlikult), **iv**) filosoofide merkuurius muutub kuldseks, **v**) moodustub kollane päike.

3. NH₃ sünteesiks võetakse lähteaineid N₂ ja H₂ moolide vahekorras 1 : 3. Standardtingimustes on NH₃ tekkeentalpia -45,9 kJ·mol⁻¹ ja ainete N₂, H₂ ning NH₃ entroopiad vastavalt 191,6, 130,7 ja 192,8 J·mol⁻¹·K⁻¹.

a) Arvutada tasakaalukonstant K_p standardtingimustes. Hinnake, kas NH₃ teoreetiline saagis on tagasihoidlik, hea või väga hea.

b) NH₃ saadakse tegelikult 500 °C juures. Arvutada tasakaalukonstant sellel temperatuuril.

On antud ainete soojusmahtuvuste (J·mol⁻¹·K⁻¹) võrrandid

$$\text{N}_2: \quad C_p = 27,3 + 5,2 \cdot 10^{-3}T$$

$$\text{H}_2: \quad C_p = 28,9 - 5,8 \cdot 10^{-4}T + 1,9 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\text{NH}_3: \quad C_p = 24,2 + 4,0 \cdot 10^{-2}T - 8,2 \cdot 10^{-6}T^2$$

Entroopia muut reaktsiooni kulgemisel 500 °C juures

$\Delta S(773) = -222,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Hinnata NH_3 saagist (ligikaudselt).

c) Leida rõhk, mille juures oleks NH_3 saagis 10 mooli% (temperatuuril 500 °C).

4. Kloorelektroodi standardpotentsiaal on 1,360 V ja vesinikelektroodi standardpotentsiaal on 0,000 V.

Kaks Pt(Pt) elektroodi on asetatud sama kontsentratsiooniga HCl lahustesse 25 °C juures, kus need töötavad kloor- ja vesinikelektroodina. Lahused on omavahel ioonses kontaktis ja lahuste kohal on vastavalt kloori ja vesiniku rõhk 1 baar.

a) Kirjutage mõlema elektroodi potentsiaalide avaldis kontsentratsioonil c. Potentsiaalide (E) juurde märkige, millised osakesed seda määravad ja kuidas on neid õige märkida.

b) Arvutage soolhappe kontsentratsioon, kus antud galvaanieleemendi EMJ oleks 1,500 V. $RT/F = 0,0257 \text{ V}$.

5. Ühes uudses epoksüdeerimismeetodis kasutatakse reagenti X, mis on kahe aine kompleks molaarsuhtega 1:1. Selle valmistamiseks juhiti fluor vee-atsetonitriili ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$) lahusesse (vastavalt 6 ml ja 60 ml) -10°C juures. Kuna fluoriga töötamine on teatavasti väga ohtlik, kasutati selle asemel müügilolevat gaasilist segu lämmastikuga, mis sisaldab 10% fluori ruumala järgi. Saadud reagenti X kontsentratsiooni määramiseks võeti 2.00 ml alikvooti, lisati sellele 10 ml 0.5 M KI lahust. Tiitrimiseks kulus 4.00 ml 0.500 M naatriumtiosulfaati.

a) Määrake reagenti X valem, kui on teada, et see sisaldab 24.65% F.

b) Kirjutage ja tasakaalustage reagenti X moodustumise reaktsioonivõrrand.

c) Kirjutage ja tasakaalustage reagenti X ja kaaliumjodiidi reaktsioonivõrrand.

d) Määrake tiitrimistulemustest reagenti X kontsentratsioon.

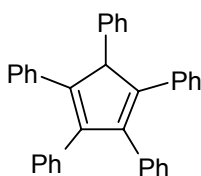
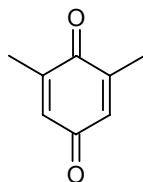
e) Mitu minutit peab fluori-lämmastiku segu juhtima kiirusega 400 ml/min, et saada sellise kontsentratsiooniga reagenti X lahus? Oletame, et vedelike segunedes kontraktsioon ei toimu ning X moodustumisreaktsiooni saagis on 80%.

f) Missugune aatom on reagentis X oksüdeerija ja mis on tema oksüdatsiooniaste?

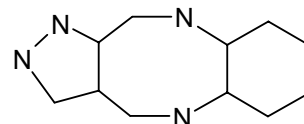
g) Joonistage kõikide stereoisomeeride struktuurid, mis tekivad tsüklooktatetraeni ammelduval epoksüdeerimisel (reagent X on liias).

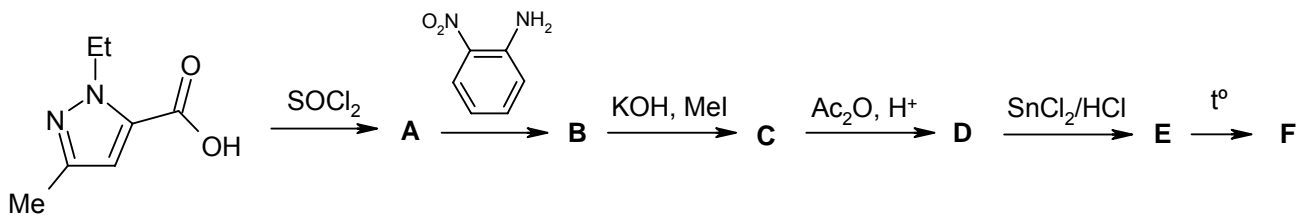
h) Kas mõni nendest isomeeridest on optiliselt aktiivne ja miks? Kui on, siis missugune?

i) Kompleksi X kasutades õnnestus epoksüdeerida isegi alltoodud kahte ühendit, mis tavaliste epoksüdeerimisreagentidega (MCPBA, CH_3COOOH) tulemusi ei andnud. Millised on alltoodud ainete madala reaktsioonivõime põhjused?



6. Paljud ühendid, mis sisaldavad heterotsükklilist bensodiasotsiinituuma (vt. joonis), on võetud kasutusele analgeetikutena, trankvilisaatoritena ning antikongulsanditena. Hiljuti sünteesisid itaalia teadlased rea uusi bensodiasotsiini derivaate, kasutades sünteesiskeeme, mis on järgmisega analoogsed:





a) Määrake ühendite **A**, **B**, **C**, **D**, **E** ja **F** struktuurvalemid.

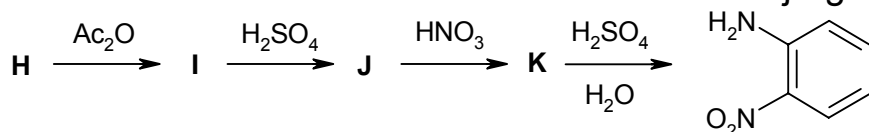
Ühendi **C** reageerimisel vesinikuga Ni-katalüsaatoril saadakse ühend **G**, mille ^1H TMR spektris on järgmised signaalid: 1.31 (triplett, 3H), 1.92 (singlett, 3H), 3.15 (singlett, 3H), 4.25 (kvartett, 2H), 5.35 (lai singlett, 2H), 5.57 (singlett, 1H), 6.39-7.01 (multipllett, 4H).

b) Määrake ühendi **G** struktuurvalem.

c) Identifitseerige selle ^1H TMR spekter.

d) Kirjutage ühendi **C** moodustumise mehhanism. Mis reakstioonitüüp see on?

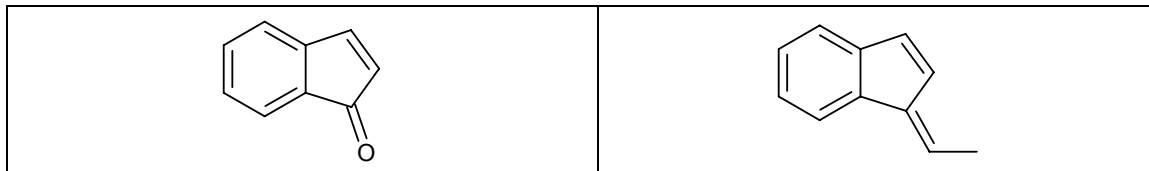
2-Nitroaniliini saamiseks laboris võib kasutada järgmist meetodit:



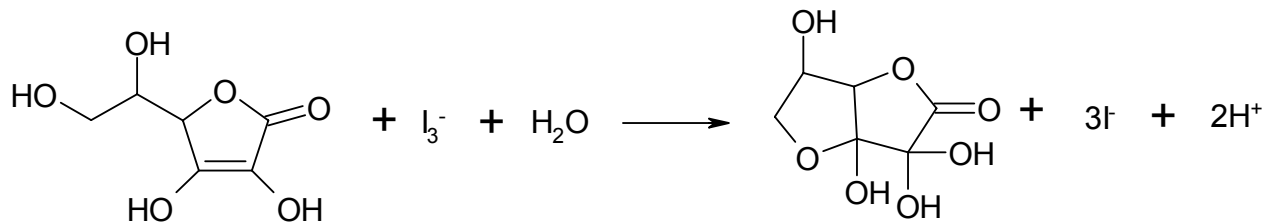
e) Määrake ainete **H**, **I**, **J** ja **K** struktuurvalemid, kui on teada, et aine **K** IP spektris puudub tugev neeldumine $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ juures, mis on ühendile **J** iseloomulik.

7. Leidke sobivad reagentid, et sünteesida vastavatest lähteainetest allpool toodud ained.

Lähteaine	Produkt



8. Askorbiinhape e vitamiin C (edaspidi H₂A) reageerib I₃⁻-ga vastavalt järgmisele võrrandile:



a) Arvutada I₃⁻ lahuse molaarsus, kui 29,41 ml seda lahust reageerib 0,1970 g H₂A-ga.

b) Vitamiini C tabletti (0,4242 g) tiitrimiseks kulus 31,63 ml sama kontsentratsiooniga I₃⁻ lahust (vt punkt **a**). Arvutada H₂A sisaldus tabletis massiprotsentides.

E^{0'} on laialdaselt kasutusel E⁰ asemel nt biokeemias.

Vaadelgem poolreaktsiooni $aA + n\bar{e} \rightarrow bB + mH^+$

Et leida E^{0'}, peame vastava Nernsti võrrandi viima järgmisele kujule:

$$E = E^0 + \text{muud tingimused} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a}{[B]^b}$$

E^{0'} = E⁰ + muud tingimused, kui pH = 7

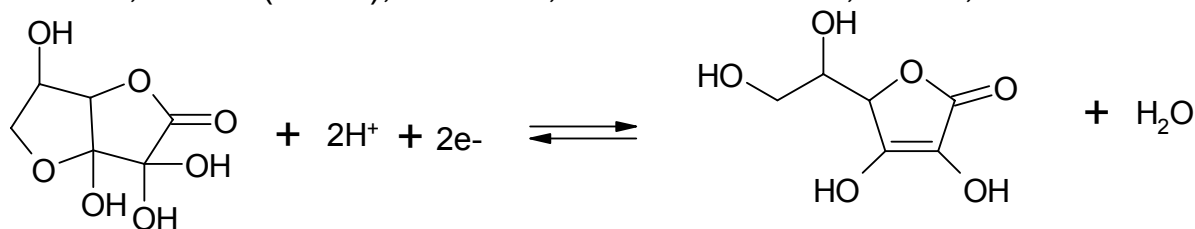
NB! Logaritmilaine avaldis sisaldab ainult formaalseid (analüütilisi) kontsentratsioone, mitte tasakaalulisi!

c) Arvutada, millega on võrdsed “muud tingimused”?

d) Avaldada tasakaaluline kontsentratsioon [H₂A] nõrga kaheprotonilise happe jaoks K₁, K₂, [H⁺] ja c(H₂A) kaudu.

e) Leida E^{0'} järgmise reaktsiooni jaoks.

$$R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), t = 25 \text{ }^\circ\text{C}, F = 96485 \text{ C}/\text{mol}, E^0 = 0,390 \text{ V}$$



$$K_1 = 7.9 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = 1.6 \cdot 10^{-12}$$

f) Näidata happelised protonid ja märkida, kumb neist on happelisem (pK_a on väiksem).