

Konstandid ja valemid

Avogadro arv: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Ideaalgaasi võrrand: $pV = nRT$

Universaalne gaasikonstant: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Gibbsi energia: $G = H - TS$

Faraday arv: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{rakk}}^\circ$

Plancki konstant: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernsti võrrand: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{oks}}}{c_{\text{red}}}$

Valgusekiirus: $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Footoni energia: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Celsiuse skaala nullväärtus: $273,15 \text{ K}$ Lambert-Beeri seadus: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

Tasakaalukonstantide arvutamisel on kõik kontsentratsioonid antud standardkontsentratsiooni suhtes 1 mol/dm^3 . Käsitlege kõikides ülesannetes gaase ideaalsetena.

Perioodilisuse tabel koos suhteliste aatommassidega

1																	18
1 H 1,008																	2 He 4,003
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,96	43 Tc -	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57-71	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm -	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97
89 Ac -	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Valikvõistluse teoreetiline voor, 1. aprill 2016, Tartu

Ülesanne 1

Nõrga happe lahja vesilahuse pudeli silt oli saanud kahjustada. Loetav oli ainult selle kontsentratsioon. Kiire mõõtmine käepärast oleva pH-meetriga näitas, et vesinikioonide kontsentratsioon on võrdne sildil oleva väärtusega.

- a) Kirjutage nelja happe valemid, mis võisid olla lahuses, kui peale kümnekordset lahjendamist muutus lahuse pH ühe ühiku võrra.

--	--	--	--

- b) Kas lahjendatud lahus võis sisaldada väävelhapet?

Väävelhape: $pK_{a2} = 1,99$

Jah Ei

Kui vastus on jah, arvutage lahuse pH ja esitage arvutused.

<p>pH:</p>

- c) Kas lahus võis sisaldada etaanhapet?

Etaanhape: $pK_a = 4,76$

Jah Ei

Kui vastus on jah, arvutage pH ja esitage arvutused.

<p>pH:</p>

d) Kas lahus võis sisaldada EDTA-d (etüleendiamiintetraetaanhapet)? Te võite teha mõistlikke lihtsustusi.

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

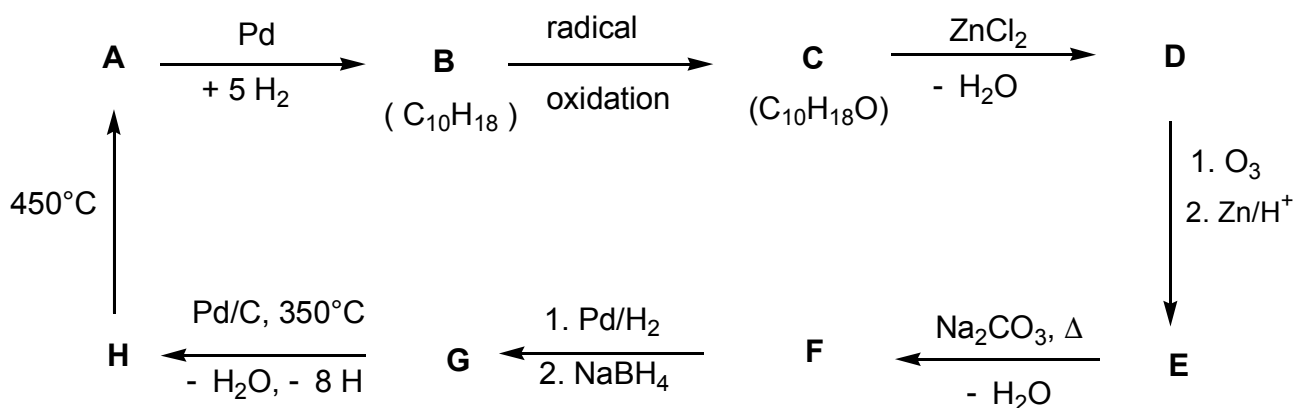
Jah Ei

Kui vastus on jah, arvutage pH ja esitage arvutused.

pH:

Ülesanne 2

Määrake ühendite **A–H** struktuur, kasutades järgnevas reaktsiooniskeemis antud informatsiooni:



Vihjed: **A** ja **H** on aromaatsed süsivesinikud; **C** lahus heksaanis reageerib naatriumiga (eraldub gaas), kuid **C** ei reageeri kroomhappega; ^{13}C TMR spektroskoopia põhjal sisaldavad **D** ja **E** ainult kahte tüüpi CH_2 rühmi; **E** lahuse kuumutamisel naatriumkarbonaadiga moodustub esmalt ebastabiilne vaheprodukt, mis annab dehüdraatimisel **F**-i.

A	B	C	D
----------	----------	----------	----------

H	G	F	E
----------	----------	----------	----------

Ülesanne 3

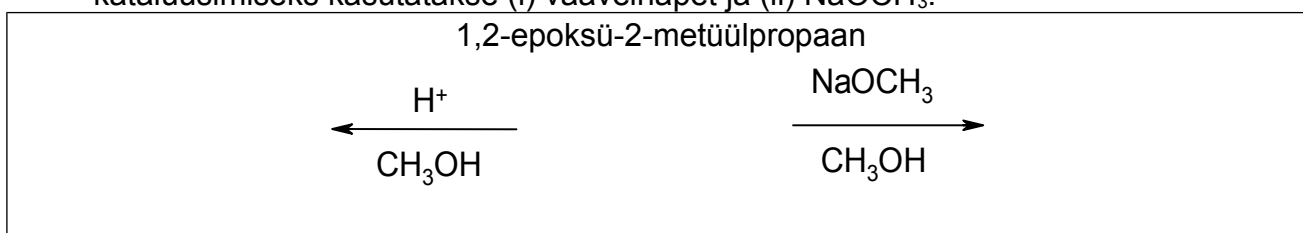
Epoksiidide peamine muundumistee on tsükli avanemine. See võib toimuda mitmel viisil.

Happelise katalüüsi korral toimub reaktsioon üle karbeeniumiooni sarnase osakese. Asendatud epoksiidide korral sõltub tsükli avanemise koht (milline C–O side katkeb) vastava vaheolekus moodustuva karbeeniumiooni stabiilsusest. Mida stabiilsem on vaheolekusolev karbeeniumioon, seda suurem on ka selle tekkimise tõenäosus. Avatud karbeeniumioon (tasapinnalise struktuuriga) moodustub ainult siis, kui see on tertsiarne, bensüülne või allüülne.

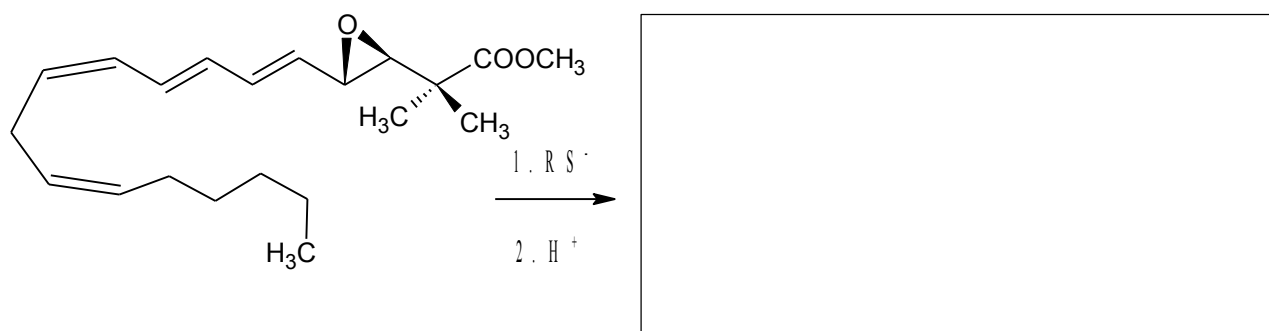
Aluselise katalüüsi korral katkeb eelistatult steeriliselt vähemtakistatud C–O side.

Pidage kogu ülesande lahendamise jooksul silmas stereokeemiat. Stereokeemia kirjeldamiseks kasutage ainult \blacktriangleleft \cdots --- sideme sümboleid ja ei midagi muud.

- a) Joonistage reageeriva aine ja peamise produkti struktuurivalemid, kui 1,2-epoksü-2-metüülpropan reageerib metanooliga madalal temperatuuril ja reaktsiooni katalüüsiks kasutatakse (i) väävelhapet ja (ii) NaOCH₃.



- b) Joonistage peamise reaktsiooniprodukti struktuurivalem, mis tekib järgmise leukotrieni derivaadi epoksiiditsükli avanemisel tiolaadiga (RS⁻).



Alküüloksiraanide muundumiste katalüüsiks võib samuti kasutada mitmesuguseid poorseid **happelisi** alumosilikaate. Lisaks tsükliavanemisele on leitud, et tsükliiline dimerisatsioon on samuti põhiliseks reaktsiooniteeks, mis annab põhiliselt 1,4-dioksaani derivaate (kuuelülilised küllastatud tsüklid, milles on kaks hapniku aatomit 1,4 asendites).

- c) Joonistage kõige tõenäolisem(ad) 1,4-dioksaani derivaadi(tide) struktuurivalem(id), kui lähteaineks on (S)-1,2-epoksüpropan. Joonistage ka lähteaine struktuurivalem.

(S)-2-metüüloksiraan

produkt

- d) Joonistage asendatud 1,4-dioksaani(de) struktuurivalem(id), kui reageerivaks epoksiidiks on (R)-1,2-epoksü-2-metüülbutaan.

Ülesanne 4

Kloori juhtimisel jäätumistemperatuuri lähedal olevasse vette eraldub kerge rohekas sade. Sarnased sademed tekivad ka teiste gaasidega, näiteks metaan ja väärisgaasid. Sellised materjalid pakuvad huvi, sest arvatakse, et looduses on suures koguses nii nimetatud metaanihüdraate (teiste loodusliku gaasi maardlatega võrreldavas mahus).

Sellistel sademetel on lähedane struktuur. Sulamistemperatuurist natuke kõrgemal temperatuuril moodustavad veemolekulid vesiniksidemetega struktuuri. Gaasi molekulid stabiliseerivad seda klatraatset struktuuri, täites vee struktuuris moodustuvaid üsna suuri tühimikke.

Kloori ja metaani klatraatide kristallidel on ühesugune struktuur. Kõigile sellistele struktuuridele on iseloomulik 20 veemolekulist moodustunud dodekaeedrid. Kristalli ühikraku võib käsitleda ruumtsentreeritud kuubina, mis on ülesehitatud peaaegu sfäärilistest dodekaeedritest. Lisaks on dodekaeedrid ühendatud täiendavate veemolekulidega, mis paiknevad ühikraku tahkudel. Ühikraku iga tahu kohta tuleb kaks veemolekuli. Ühikraku serva pikkus on 1,182 nm.

Taolises struktuuris on kahte tüüpi tühimikke. Dodekaeedri sisemuses asuvad tühimikud (**A**) on natuke väiksemad kui teist tüüpi tühimikud (**B**), mida on kuus tükki iga ühikraku kohta.

- a) Mitu A tüüpi tühimikku on ühikrakus?

- b) Mitu veemolekuli on ühikrakus?

- c) Milline oleks veemolekulide arvu ja külalismolekulide arvu suhe, kui kõik tühimikud sisaldavad ühte külalismolekuli?

- d) Alapunktis c) kirjeldatud struktuuriga metaanihüdraat tekib, kui temperatuur on vahemikus 0 kuni 10 °C. Arvutage klatraadi tihedus?

Tihedus:

- e) Kloorihüdraadi tihedus on 1,26 g/cm³. Arvutage veemolekulide arvu ja külalismolekulide arvu suhe kristallis.

Suhe:

Mis tüüpi tühimikud on tõenäoliselt täidetud ideaalses kloorihüdraadis? Märkige üks või mitu kastikest.

Mõned **A** tüüpi Mõned **B** tüüpi Kõik **A** tüüpi Kõik **B** tüüpi

Kovalentsete sidemetega seotud aatomite vahelist kaugust iseloomustab kovalentne raadius. Van der Waalsi raadius annab sellise aatomi mõõtmed, mis ei ole kovalentsete sidemetega seotud (modelleeritakse jäikade sfääradena).

Aatom	Kovalentne raadius (pm)	Van der Waalsi raadius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

- f) Kasutades toodud aatomite kovalentseid ja van der Waalsi raadiusi, hinnake võimalusel, millisesse raadiuste vahemikku mõlemat tüüpi tühimikud jäävad. Põhjendage vastust arvutustega.

$< r(\text{A}) <$

$< r(\text{B})$

Ülesanne 5

Ditionaatioon ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) on suhteliselt inertne anorgaaniline ioon. Seda on võimalik valmistada vääveldioksiidi pideval juhtimisel jääkülma vette, millele on väikeses koguses lisatud mangaandioksiidi. Nendes tingimustes tekivad ditionaat- ja sulfaatioonid.

- a) Kirjutage kahe toimuva keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrandid.

Reaktsiooni lõppedes lisatakse segule $\text{Ba}(\text{OH})_2$, kuni sulfaatioonid on täielikult välja sadestatud. Seejärel lisatakse Na_2CO_3 .

- b) Kirjutage tasakaalustatud võrrand keemilise reaktsiooni kohta, mis toimub peale Na_2CO_3 lisamist.

Naatriumditionaat sadeneb peale mõningase koguse solvendi väljaurutamist. Valmistatud kristallid lahustuvad hästi vees ja ei anna BaCl_2 lahusega sadet. Tahke aine kuumutamisel ja hoidmisel $130\text{ }^\circ\text{C}$ juures täheldatakse 14,88% massi vähenemist. Saadud valge pulber lahustub vees ja ei anna BaCl_2 lahusega sadet. Kui aga saadud aine kristalle hoida mõned tunnid $300\text{ }^\circ\text{C}$ juures, kaasneb sellega 41,34% massikadu. Saadud valge pulber lahustub vees ja annab BaCl_2 lahusega valge sademe.

- c) Andke valmistatud kristallide koostis ja kirjutage kahe kuumutamisel toimuva protsessi tasakaalustatud võrrandid.

Valem:

Reaktsioonivõrrand ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

Reaktsioonivõrrand ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

Ditionaatioon on termodünaamilises mõttes üpris tugev redutseerija, samas ei reageeri ditionaatioon lahuses oksüdeerijatega toatemperatuuril. Samas $75\text{ }^\circ\text{C}$ juures on võimalik

seada oksüdeerida happelises lahuses. Kasutades oksüdeerijana broomi teostati katsete seeria kineetikast.

- d) Kirjutage tasakaalustatud võrrand broomi ja ditionaatiooni vahelise keemilise reaktsiooni kohta.

Katsete seerias määrati reaktsiooni algkiirus (v_0) 75 °C juures.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

- e) Määrake reaktsiooni järk Br_2 , H^+ ja $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ suhtes, leidke eksperimentaalne kiiruse avaldis ning arvutage kiiruskonstandi väärtus koos ühikuga.

Reaktsiooni järk

Br_2 suhtes:

H^+ suhtes:

$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ suhtes:

Eksperimentaalne reaktsiooni kiiruse avaldis:

k :

Sarnastes katsetes kasutati 75 °C juures oksüdeerijana kloori, bromaatiooni, vesinikperoksiidi ja kromaatiooni. Vastavate protsesside kiiruse avaldised on analoogsed broomi korral saaduga. Kiiruskonstantide väärtused on $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2) ja $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ja nende ühikud on ühesugused.

Katsed viidi läbi ka ilma oksüdeerijata happelises naatriumdionaadi lahuses. Jälgides reaktsiooni UV-spektrofotomeetriga, täheldati et 275 nm juures ilmus aeglaselt uus neeldumismaksimum. Ka vesiniksulfaation on selle reaktsiooni registreeritav saadus, kuid see ei neela valgust ülevalpool 200 nm.

- f) Kirjutage uut neeldumismaksimumi põhjustava põhilise osakese valem ja kirjutage oksüdeerija puudumisel toimuva keemilise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Osakese valem:

Reaktsioonivõrrand:

Sooritati katse jälgimaks neeldumismaksimumi kasvu 275 nm juures. Algkontsentratsioonid olid: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$, ja temperatuur oli $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Mõõdeti pseudo 1. järku reaktsiooni kineetiline kõver poolestusajaga 10 tundi ja 45 minutit.

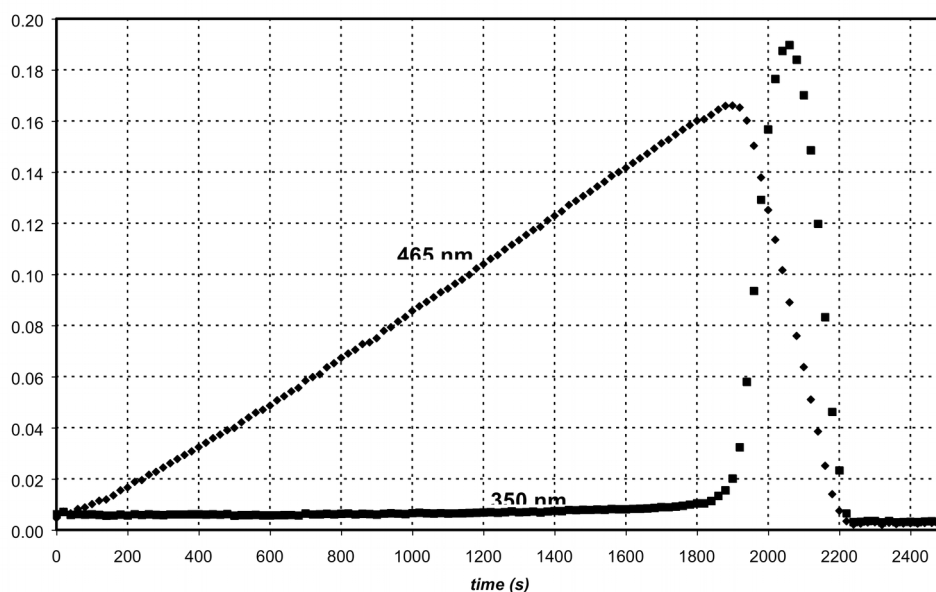
- g) Arvutage reaktsiooni tõeline kiiruskonstant.

k:

Pakkuge välja oksüdeerijate kasutamisel toimuvate reaktsioonide kiirust limiteeriva staadiumi tasakaalustatud reaktsioonivõrrand.

Kiirust limiteeriv staadium:

Perjodaatioonide (vesilahuses H_4IO_6^- kujul) kasutamisel ditionaatioonide oküdeerimiseks $75 \text{ }^\circ\text{C}$ juures saadi ühes katses kahel erineval lainepikkusel kaks kineetilist kõverat. Algkontsentratsioonid olid $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. I_2 neelab ainult 465 nm juures ja selle molaarne neeldumiskoeffitsient on $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. I_3^- neelab ainult 350 nm juures ja selle molaarne neeldumiskoeffitsient on $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Optilise tee pikkus oli $0,874 \text{ cm}$.



- h) Kirjutage tasakaalustatud võrrandid keemiliste reaktsioonide kohta, mille toimumist detekteeritakse neelduvuse kasvamise järgi 465 nm juures ja neelduvuse vähenemise järgi 465 nm juures.

Kasvamine:

Vähenemine:

Arvutage ajahetk, mil neeldumine 465 nm juures mõõdetud kineetilisel kõveral on maksimaalne.

t_{\max} :

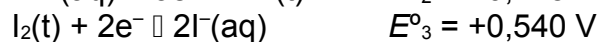
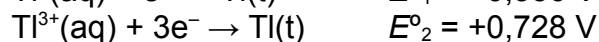
Hinnake 465 nm juures mõõdetud kineetilise kõvera kasvuala tõusu ja kahanemise ala tõusu suhet.

Tõusude suhe:

Ülesanne 6

Tallium esineb kahes oksüdatsiooniastmes: Tl^+ ja Tl^{3+} . Jodiidioonid võivad vesilahustes joodiga kombineerudes moodustada trijodiidione (I_3^-).

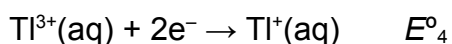
Mõnede oluliste reaktsioonide standardsed redokspotentsiaalid on:



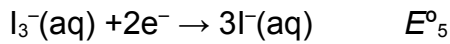
Reaktsiooni $I_2(t) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ tasakaalukonstant on: $K_1 = 0,459$.

Kasutage kogu ülesande lahendamisel $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

- a) Arvutage järgmiste reaktsioonide redokspotentsiaalid:



$E^{\circ}_4 =$



$E^\circ_5 =$

- b) Kirjutage kõigi teoreetiliselt võimalike neutraalsete ühendite summaarsed valemid, mis sisaldavad ühte talliumiooni ning aniooni(de)na vastavat arvu jodiid- ja/või trijodiidiooni(e).

Loetelus on summaarne valem, mis võib kuuluda kahele erinevale ühendile. Milline see on?

Otsustage standardsete redokspotentsiaalide põhjal, milline kahest ülalmainitud isomeerist on standardtingimustes stabiilne? Kirjutage talliumjodiidi teise isomeeri isomerisatsiooni reaktsiooni võrrand.

Stabiilsem:

Isomerisatsiooni reaktsiooni võrrand:

Kompleksimoodustumine võib seda tasakaalu nihutada. Selle reaktsiooni $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$ summaarne kompleksimoodustumise konstant on $\beta_4 = 10^{35,7}$.

- c) Kirjutage stabiilsema talliumjodiidi isomeeri lahuse töötlemisel KI liiaga toimuva reaktsiooni võrrand. Arvutage selle reaktsiooni tasakaalukonstant.

Reaktsioonivõrrand:

$K_2:$

Kui stabiilsema isomeeri lahust töödelda tugeva alusega, siis sadeneb must aine. Kui eemaldada sademest vesi, sisaldab järelejäänud aine 89,5% talliumi (massi järgi).

d) Kirjutage selle ühendi summaarne valem. Esitage oma arvutused. Kirjutage selle tekkereaktsiooni tasakaalustatud võrrand.

Valem:

Reaktsioonivõrrand: