

## Valikvõistluse ülesanded

14. aprill 2017, Tartu

1. 2,5 g  $\text{COCl}_2$  kuumutamisel tekib osalise lagunemise tulemusel  $1,7 \text{ dm}^3$  gaase temperatuuril  $400^\circ\text{C}$  ja rõhul  $101325 \text{ Pa}$  ning  $2,8 \text{ dm}^3$  gaase temperatuuril  $550^\circ\text{C}$  ja rõhul  $101325 \text{ Pa}$ .

a) Leidke mõlemal temperatuuril  $\text{COCl}_2$  dissotsiatsiooniate ja dissotsiatsiooni konstandid  $K_c$  ja  $K_p$ .

b) Arvutage  $\Delta H^\circ$  ja  $\Delta S^\circ$  väärtused, eeldades, et nad ei sõltu temperatuurist.

2. Olgu kaks oktaedrulist kompleksiooni:

- kõrgespinniline  $[\text{FeCl}_2\text{F}_2(\text{ox})]^{3-}$ , kus  $\text{ox}$  tähistab oksalaatiooni  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , mis on kahehambaline ligand;

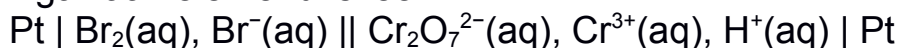
- madalaspinniline  $[\text{CoCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{en}]^-$ , kus  $\text{en}$  tähistab etüleendiamiini  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , mis on kahehambaline ligand.

a) Näidake ruutskeemidega, millised kompleksimoodustaja orbitaalid osalevad kompleksi moodustamisel.

b) Joonistage nende komplekside energiadiagrammid. Märkige lõhestumisparameeter ning paigutage  $d$ -elektronid nivooale. Põhjendage kummal kompleksil on kõrgem lõhestumisparameetri  $\Delta_o$  väärtus.

c) Joonistage i) üks võimalike geomeetriliste isomeeride paar  $[\text{FeCl}_2\text{F}_2(\text{ox})]^{3-}$  jaoks ja ii) üks võimalike stereoisomeeride paar  $[\text{CoCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{en}]^-$  jaoks.

3. Toodud on galvaanielemendi skeem:



Vastavad standardpotentsiaalid on:

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V ja } E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V (25}^\circ\text{C)}$$

a) Arvutage kujutatud raku potentsiaal standardtingimustel.

b) Mida tähistab galvaanielemendi skeemis topeltkriips II?

c) Kirjutage välja elektroodidel toimuvad poolreaktsioonid ja tasakaalustatud summaarse reaktsiooni võrrand.

d) Tähistage skeemil anood ja positiivne elektrod. Näidake elektronide liikumise suund.

e) Arvutage raku toimuva summaarse reaktsiooni tasakaalukonstant. Kas reaktsioon toimub, st kas reaktsioon on isevooluline?

f) Näidake arvutustega, kas raku toimuv reaktsioon on isevooluline, kui kõigi lahustunud ainete aktiivsus on võrdne 0,2.

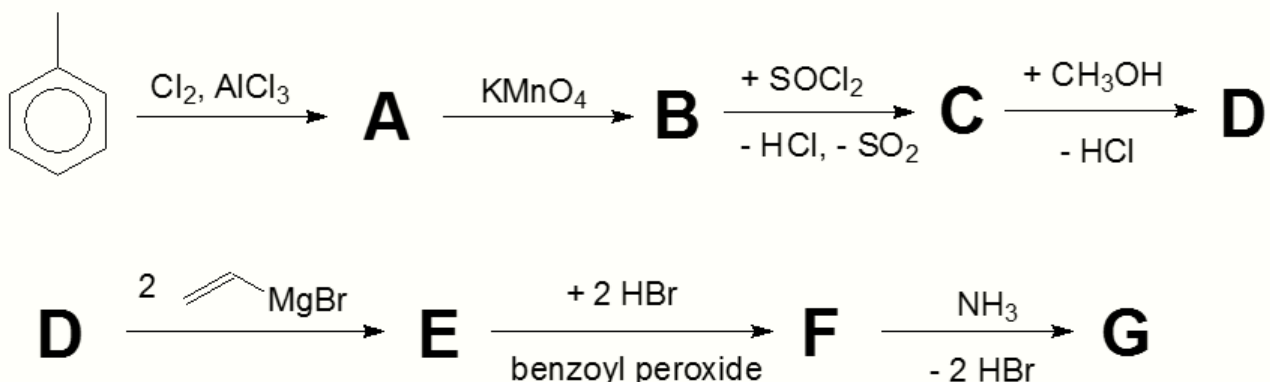
g) Millisest väärtusest suurema pH juures käitub broom lahuses tugevama oksüdeerijana kui  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ioon? Kõigi ülejäänud lahustunud ainete aktiivsus on võrdne 0,2.

4. Tahke faasi sünteesis kasutatakse lähteainena metalli kloriidi  $\text{MCl}_n(\text{t})$ . Olulist rolli mängib tahke ja gaasilise faasi vaheline tasakaal. Kloriid  $\text{MCl}_n$  sublimeerub lagunemata. Sõltuvalt temperatuurist tekivad erinevas vahekorras gaasid  $\text{MCl}_n$  ja  $(\text{MCl}_n)_a$ . Tasakaalude uurimisel pandi vakumeeritud ampulli ( $V = 100 \text{ cm}^3$ )

5,8370 g  $\text{MCl}_n$  ja kuumutati  $277^\circ\text{C}$ . Peale tasakaalu saavutamist oli ampulli siserõhk 0,8062 atm ja  $\text{MCl}_n$  mass 5,2561 g. Oletage, et  $\Delta_f H^\circ$  ja  $\Delta_f S^\circ$  ei sõltu temperatuurist.

	$\text{MCl}_n(\text{t})$	$\text{MCl}_n(\text{g})$	$(\text{MCl}_n)_a(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ/mol}$	-397	-253	-654
$\Delta_f S^\circ / \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	142	344	537

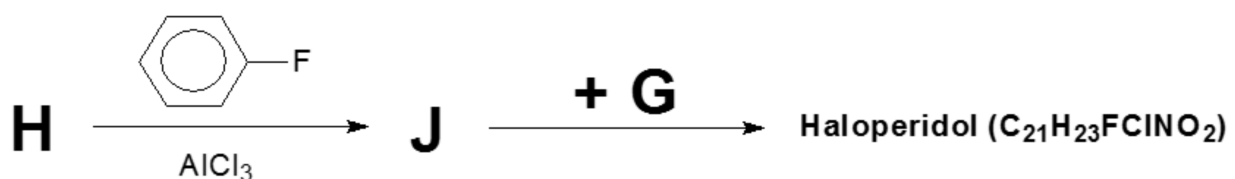
- Määrake koordinaadid, milles rõhu sõltuvus temperatuurist on lineaarne reaktsiooni  $\text{A}(\text{t}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{g})$  jaoks. Tuletage  $\text{MCl}_n$ -st tekkinud gaaside rõhkude sõltuvused temperatuurist.
  - Tuvastage metall **M**.
  - Selgitage  $\text{MCl}_n(\text{t})$  kuumutamisel toimuvate protsesside järjekorda. Arvutage iseeneslike reaktsioonide algustemperatuurid.
  - Joonistage gaasifaasis olevate molekulide struktuurivalemid.
5. Haloperidool on tugev neuroleptikum, mida kasutatakse erinevate psühhootiliste ravimite ravis. Haloperidooli sünteesiks vajatakse fragmente **G** ja **J**, mis annavad sobivalt reageerides soovitud lõpp-produkti. **G** süntees toimub järgmise skeemi kohaselt:



Skeemi lahendamiseks on saadaval järgnev informatsioon:

- $^1\text{H-TMR}$  **A**:  $\delta = 2,35 \text{ ppm, s}(3\text{H}); 6,95 \text{ ppm, d}(2\text{H}); 7,2 \text{ ppm, d}(2\text{H})$ .
- B** brutovalem:  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$
- D** elemendiline analüüs andis järgmise tulemuse:  $M = 170,5 \text{ g/mol}$ ; 56,3% C; 4,11% H; 20,8% Cl, ülejäänud osa kuulub O-le.
- D**  $\rightarrow$  **E**: Grignardi reaktsioon 2 mooli etenüülmagnesiumbromiidiga
- E**  $\rightarrow$  **F**: 2 mooli HBr liitumine anti-Markovnikovi järgi
- F** brutovalem:  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{ClO}$
- F**  $\rightarrow$  **G**: tsükliatsioon  $\text{NH}_3$ -ga saamaks piperidiini derivaati

**J** süntees ja selle reaktsioon **G**-ga toimub vastavalt järgmisele skeemile:



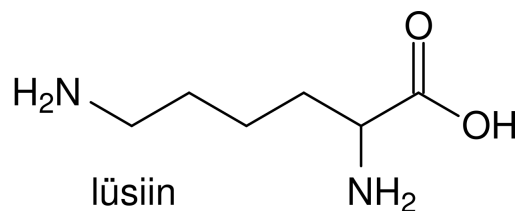
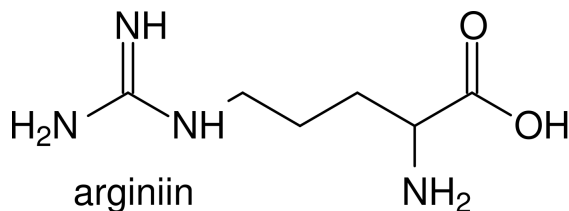
Selle skeemi lahendamiseks on kasutada järgnev lisainformatsioon:

- Ühendil **H** on iseloomulik maksimum IP spektris  $1800\text{ cm}^{-1}$  juures. Massi-spektris esines kolm signaali (suurimad massid) suhtega 9:6:1, üks  $m/e = 140$ , teine  $m/e = 142$  ja kolmas  $m/e = 144$ .  $^1\text{H}$  TMR spektris esinesid järgmised signaalid: 3,55 ppm, t(2H); 3,09 ppm, t(2H); 2,15 ppm, m(2H).
- **H** → **J**: Põhiprodukt on para-asendatud derivaat. **J** reageerib 2,4-dinitrofenüülhüdrasiiniga ja ei ole niiskustundlik.

- Joonistage ühendite **A–J** ja **haloperidooli** struktuurivalemid.
- Milleks kasutatakse reaktsioonis **E** → **F** bensoüülperoksiidi?
- Mis tüüpi reaktsioon on **G** + **J** → **haloperidool**?

6. Arginiini ja lüsiini dissotsiatsioonikonstandid ja struktuurivalemid:

	Karboksüülrühma $pK_{a3}$	$\alpha$ -aminorühma $pK_{a2}$	Kõrvalahela $pK_{a1}$
Arginiin	2,17	9,04	12,43
Lüsiin	2,16	9,06	10,54



- Joonistage neutraalses vesilahuses esineva arginiini struktuurivalem.
- Joonistage struktuurivalemid arginiini peamistele esinemisvormidele vesilahuses. Laengute tasakaalustamiseks kasutage  $\text{Ca}^{2+}$ - või  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioone. Andke saadud ühenditele nimetused.
- Põhjendage resonantspiirstruktuuride abil, miks on arginiini  $pK_{a1}$  ligikaudu 100 korda väiksem kui lüsiini  $pK_{a1}$ .
- Puhverlahuse valmistamiseks on ette antud  $100\text{ cm}^3$   $0,100\text{ M}$  arginiini kõige happelisema vormi lahust. Mitu  $\text{cm}^3$   $0,400\text{ M}$  NaOH lahust tuleb arginiini lahusele lisada, et saadud lahuse pH oleks 9,4?
- $3,86\text{ g}$  kaltsiumarginaati lahustati  $100\text{ cm}^3$  vees. Arvutage tekkinud lahuse pH.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tekkimist ärge arvesse võtke.
- $4,00\text{ g}$  argiini lahustati  $150\text{ cm}^3$  vees. Arvutage tekkinud lahuse pH. Arvutage kõigi arginiini vormide tasakaalulised kontsentratsioonid lahuses.