

XIX Balti

Keemiaolümpiaad



Teoreetiline voor

15.-17. Aprill 2011

Vilnius, Leedu

Juhised

- Kirjutage iga vastustelehe ülemisse serva oma kood.
- Teil on töö jaoks aega 5 tundi. Alustage ainult peale START käskluse andmist.
- Kõik vastused peavad olema kirjutatud vastavatesse kastidesse. Kusagile mujale kirjutatud ei hinnata. Kasutage lehtede tagumist külge kui te vajate mustandipaberit.
- Kirjutage olulised arvutused vastavatesse kastidesse kui nõutud. Kui te esitate keerulise probleemi kohta ainult korrektse lõppvastuse, siis te punkte ei saa.
- Te peate koheselt lõpetama oma töö kui antakse STOP käsklus. 5 minutiline viivitus toob kaasa teie töö tulemuse tühistamise.
- Ärge lahkuge oma kohalt enne kui juhendaja on seda lubanud.
- Selle vooru probleemide lehti on 12 ja vastustelehti 12.
- Te võite küsida ametlikku inglisekeelset versiooni ainult mõnede küsimuste selgitamiseks.

Konstandid ja valemid

Avogadro konstant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideaalse gaasi võrrand:	$pV = nRT$
Gaasi konstant:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbsi energia:	$G = H - TS$
Faraday konstant:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^0$	
Plancki konstant:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernsti võrrand:	$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{\text{ox}}}{P_{\text{red}}}$
Valguse kiirus:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Logaritm	$\ln x = 2.303 \log x$
Arheniuse võrrand	$k = A \exp(-E_A/RT)$	Aktiivsus	$A = \lambda N$
Celsiuse skaala null:	273.15 K	Radioaktiivne lagunemine	$N = N_0 \exp(-\lambda t)$

Perioodilisuse tabel suhteliste aatommaasidega

1											18									
1 H 1.008	2										13					14	15	16	17	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 -										

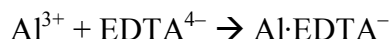
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

PROBLEEM 1.**6 punkti****Alumiinium.**

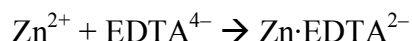
Aluminium on kõige levinum metall maakoores. Mõned alumiiniumi ühendid, nagu maarjas (topeltsulfaat $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) on kasutusel juba antiik Kreeka ajast alates.

- Vee krüoskoopiline constant on $K_f = 1,86 \text{ }^\circ\text{C kg/mol}$. Arvutage külmumispunkt lahusele, mis on saadud 9,48 g $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ lahustamisel 100,0 g vees.
- Alumiiniumi kõige tähtsam maak on bauksiit, mis koosneb Al_2O_3 ja lisanditest. Bauksiiti võib puhastada lahustamise teel kontsentreeritud NaOH lahuses. Kirjutage reaktsioonivõrrand molekulaarsel kujul, mis näitab mis juhtub kui Al_2O_3 reageerib NaOH lahusega.
- Pärast lahustumatute lisandite eemaldamist lisatakse b) punktis saadud lahusele nõrka hapet, mille tulemusena sadeneb $\text{Al}(\text{OH})_3$. Lahustuvuskorrutis K_{SP} on $\text{Al}(\text{OH})_3$ jaoks $1,3 \cdot 10^{-33}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ juures). Arvutage puhta $\text{Al}(\text{OH})_3$ mass, mis võib lahustuda 10,0 l puhtas vees $25 \text{ }^\circ\text{C}$ juures.

EDTA (etüleendiamiintetraädikhape või selle soolad) on tiitrimetrias kõige tähtsamad ja enim kasutatud reagentid. Kahjuks ei ole see reagent sobiv alumiiniumioonide otseseks määramiseks, sest EDTA reageerib alumiiniumioonidega liiga aeglaselt. Selle probleemi saab lahendada tagasitiitrimise meetodi kasutamisega. Algul lastakse EDTA ja alumiiniumühendi lahusel mitme minuti jooksul reageerida kuumas lahuses ja seejärel võib EDTA liia tiitrida kiiresti ja lihtsalt $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Analüüs teostatakse puhverlahuses. Selle meetodi puhul toimuvad reaktsioonid on järgmised:



ja



- 20,00 ml lahust, mis sisaldas Al^{3+} , viidi kolbi 50,00 ml 0,0500 M EDTA lahusesse. Segu keedeti mitu minutit. Saadud segu tiitrimiseks kulus 23,25 ml 0,0500 M Zn^{2+} lahust. Arvutage Al^{3+} kontsentratsioon lähtelauses.

Alumiiniumtrihalogeniidid (nagu AlCl_3) on väga tugevad Lewise happed ja neid kasutatakse laialt katalüsaatoritena. Monede ligandidega L võib alumiiniumtrikloriid anda nelja- AlCl_3L või isegi viiekoordinatiivseid AlCl_3L_2 ühendeid.

- Oletades, et L on monodentaatne ligand, joonistage AlCl_3L_2 kõik võimalikud geomeetrilised isomeerid.
- Gaasifaasis esineb alumiiniumtrikloriid Al_2Cl_6 molekulidena, millel on kaks sildavat Cl aatomit. Tehke joonis, mis kirjeldab Al_2Cl_6 molekuli ruumilist struktuuri.

PROBLEEM 2.**10 punkti****Hoia aineid valguse eest!**

Tudeng leidis laboris pudeli pisut märjavõitu reagentiga **A**, millel oli silt „valgustundlik”. Tudengid ei pööranud sellele sildile tähelepanu ja jätsid pudeli suvevaheajaks lauale. Seega oli pudel iga päev mitu tundi päevas otsese päikesevalguse käes. Pärast suvevaheaega märkasid tudengid, et pudeli sisuga on toimunud muutused. Oli moodustunud kolm ühendit: **B**, **C** ja **D**.

Ühendit **A** kasutatakse ühendi **C** lahustuvuse suurendamiseks vesilahustes. Selle protsessi käigus moodustub anioon **E**, mis on samuti osa ühendist **D**. Kui ühendi **A** kontsentreeritud lahus segada ühendi **B** kontsentreeritud lahusega ja lasta saadud lahusel reageerida kollakas-rohelise gaasiga **F**, siis moodustuvad kaks uut ühendit. Sellest segust ühend **G** reageerib happelises keskkonnas **A**-ga, mis annab ühe produktina **C**. Hapniku sisaldus ühendis **G** on 22.4% (mass järgi). Kui ühend **G** reageerib **F**-ist saadud happega, mis koosneb kahest elemendist, siis saadakse **C** ja **F** ja veel kaks produkti.

1. Kirjutage kõikide ühendite **A** - **G** valemid ja kõide mainitud protsesside võrrandid.
2. Miks on **A** valgustundlik ja miks sellega pimedas säilitamisel midagi ei juhtu? Tähistage õige(d) vastus(ed).
 - a. Valgus aitab ületada aktivatsioonienergia barjääri
 - b. Valgus initsieerib elektrolüütilist dissotsiatsiooni
 - c. Valgus initsieerib radikaalide teket
 - d. Valgus on oksüdeerija
 - e. Valgus on redutseerija
3. Miks suureneb ühendi **C** lahustuvus vees kui sinna lisada ühendit **A**?
4. Joonistage aniooni **E** Lewise struktuur.
5. Arvutage maksimaalne pH väärtus, mille juures reaktsioon **A** ja **G** vahel 25 °C juures veel toimub, kui $[G] = 0,25M$ ja $[A] = 0,10M$. $E^{\circ}(A) = 0,536 V$, $E^{\circ}(G) = 1,195 V$

Tudengid alustasid enne suvepuhkust ühendi **A** kasutamist reaktsiooni kineetika uurimiseks. On teada, et ühend **A** reageerib persulfaatioonidega ($S_2O_8^{2-}$), mille käigus tekib ühend **C** ja sulfaatioonid. Kineetika uurimisel 25 °C juures said nad algkiiruse v_0 sõltuvuse reagenti kontsentratsioonist C_0 . Need tulemused on toodud tabelis.

Tabel 1

$C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$, mmol/l	$C_0(\text{A})$, mmol/L	$v_0 \times 10^8$ mol/(L×s)
0,10	10	1,1
0,20	10	2,2
0,20	5,0	1,1

- Kirjutage persulfaatioonide ja ühendi A vahelise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand (summaarne iooniline võrrand on samuti aktsepteeritav).
- Määrake reaktsiooni osajärgud, kirjutage kineetiline võrrand ja arvutage reaktsiooni kiiruskonstant 25 °C juures.
- Tudengid leidsid kirjandusest, et selle reaktsiooni aktivatsioonienergia on 42 kJ/mol. Arvutage temperatuur (°C), mis on vajalik reaktsioonikiiruse 10 kordseks suurendamiseks, kui reagentide kontsentratsioonid jäävad samaks.
- Arvutage kui palju aega (tundides) kulub reagentide kontsentratsiooni 10 kordseks vähenemiseks 25 °C juures, kui mõlema lähtereagendi kontsentratsioon on võrdne 1,0 mmol/l.

PROBLEEM 3.**7 punkti****Füüsikaline keemia.**

A. Reaktsiooni $\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ algtingimusteks on $n_0(\text{H}_2) = n_0(\text{N}_2)$, $n_0(\text{NH}_3) = 0$. 400 °C juures on reaktsiooni tasakaalukonstant K_p $1,60 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-2}$.

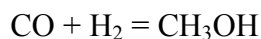
a) Kirjutage reaktsiooni võrrand.

b) Avaldage analüütiliselt K_p ja $x(\text{NH}_3)$ (moolimurd) y koefitsiendi kaudu, mis on tekkinud ammoniagi koguse ja kahekordne esialgse reagentide koguse suhe, $y = n_\infty(\text{NH}_3)/2n_0$ või $n_\infty(\text{NH}_3) = 2yn_0$.

c) Arvutage rõhk (bar), mille puhul tasakaalutingimustel ammoniaagi osarõhk moodustab 11,11% üldrõhust.

B. Gaaside segu CO , H_2 ja CH_3OH juhiti katalüsaatorile 500 K juures.

d) Kas nendel tingimustel metanool tekib reaktsioonis



kui $p_{\text{CO}} = 9p_{\text{H}_2} = 99p_{\text{CH}_3\text{OH}}$, $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.099 \text{ bar}$ ja $\Delta_r G^\circ = 21,21 \text{ kJ/mol}$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

e) Arvutage Q väärtus $\Delta_r G = 0$ korral. Kas see on minimaalne või maksimaalne väärtus, millest üleval- või allpool tasakaal nihkub metanooli tekkimise suunas?

PROBLEEM 4.**13 punkti****Tark robot.**

Filmi “Tähesõjad” kangelane väga tark robot R2-D2 sai 20,0 mg radioaktiivset proovi P, mis koosnes ainult elemendist A. Robot jagas preparaadi massi järgi pooleks. Ta lahutas esimese poole kiiresti gaasi diffusiooni meetodil. Saades kaks võrdse ruumalaga gaasi (vastavatel tingimustel), mille massid olid 4,92 ja 5,08 mg ja mille aktiivsused olid $5,19 \cdot 10^{13}$ ja $2,94 \cdot 10^{13}$ lagunemist sekundis. Need vastasid elemendi A kahele isotoopile. Teise poole kloreerimisel sai R2-D2 kõrgema oksüdatsiooniastmega kloriidi B. Aine B hüdrolüüsil vees saadi kolmeprootoniline hape C ja tugev hape D. Selle lahuse tiitrimiseks suletud hermeetilises nõus kulus $19,95 \text{ cm}^3$ 0,1234 M NaOH lahust.

- Kirjutage elemendi A keemiline sümbol ja ainete B–D valemid.
- Kirjutage nelja ülalmainitud reaktsiooni võrrandid.
- Tooge arvutused teie poolt pakutud lahenduse tõestamiseks.
- Arvutage, mitme päeva möödudes on kogu radioaktiivne preparaat P lagunenu, s.t. jääkaktiivsus on väiksem kui 0,1% esialgsest.

R2-D2 leidis, et proovi P lagunemisel moodustus elemendi E kaks isotoopi. Robot ei suutnud vastu panna kiusatusele järelejäänud 10 mg ainet E kloreerida, saades kollase aine F. Aine F hüdrolüüsil vees saadi kaheprootoniline nõrk hape G, kaheprootoniline hapnikhape H ja hape D, millede tiitrimiseks kulus kokku $2,136 \text{ cm}^3$ 0,4321 M NaOH lahust.

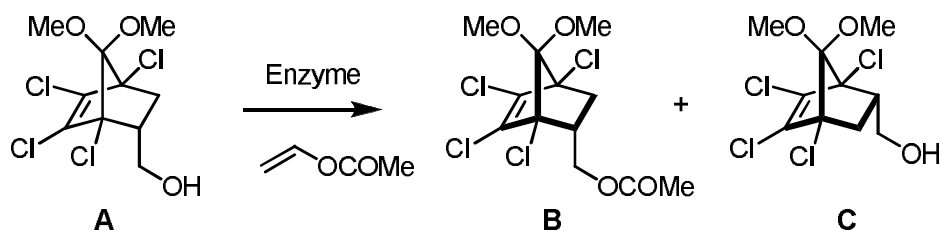
- Kirjutage elemendi E sümbol ja ainete F–H valemid.
- Kirjutage viie ülalmainitud reaktsiooni võrrandid ja aine A isotoopide radioaktiivse lagunemise võrrandid.
- Tooge arvutused teie poolt pakutud lahenduse tõestamiseks.

Vihje: Molaarmasside väärtused võtke täisarvudena.

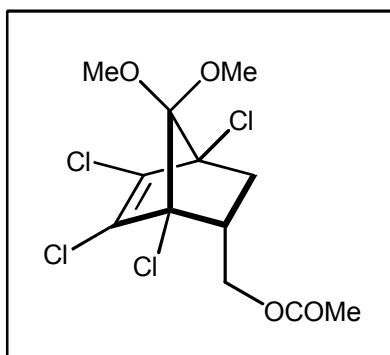
PROBLEEM 5.**11 punkti****Kiraalsed polühüdoksüülitud tsükloheksanoidid.**

Arvatakse, et enantiomeerselt puhtad polühüdoksüülitud tsükloheksanoidid on kasulikud diabeedi, viirusinfektsioonide ja vähi ravis.

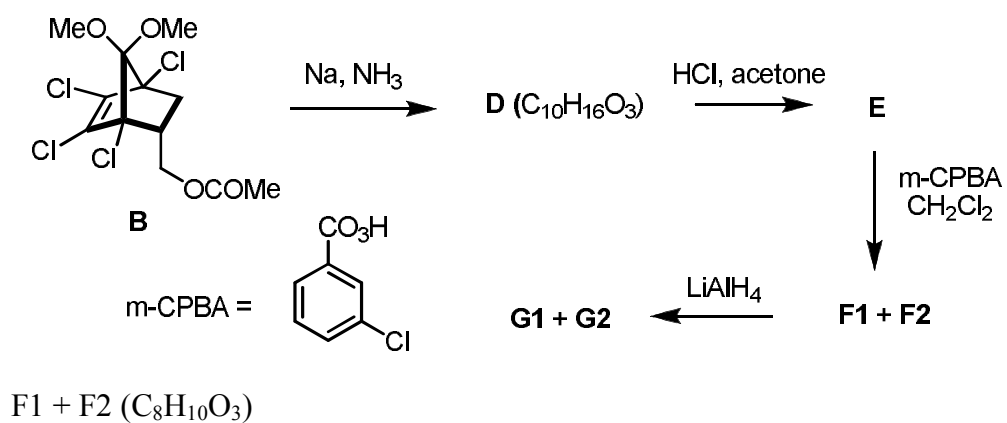
Skeemil on näidatud ühendi **B** enantiomeeride ensüüm-katalüüsitud kineetiline lahutamine:



- Mis tüüpi ensüümid katalüüsivad seda reaktsiooni? (valige ensüümi tüüp)
 - oksidoreduktaas
 - isomeraas
 - lipaas
 - ligaas
- Milline on ühendi **B** maksimaalne saagis?
 - 100%
 - 90 %
 - 75 %
 - 50 %
- Leidke ühendi **B** kiraalsed tsentrid ja näidake nende konfiguratsioon.



Üks ICHO'43 organisatoritest C. Tanyeli (Turkey Ankara Middle East Technical University) kasutas ühendit **B** enantiomeerselt puhaste polühüdoksüülitud ühendite **G1** ja **G1** sünteesi lähteainena:



4. Joonistage ühendite **D-G** täielikud struktuurvalemid.

5. Ühendid **G1** ja **G2** on üksteise suhtes:

- enantiomeerid
- struktuursed isomeerid
- diastereomeerid
- konformeerid.

PROBLEEM 6.

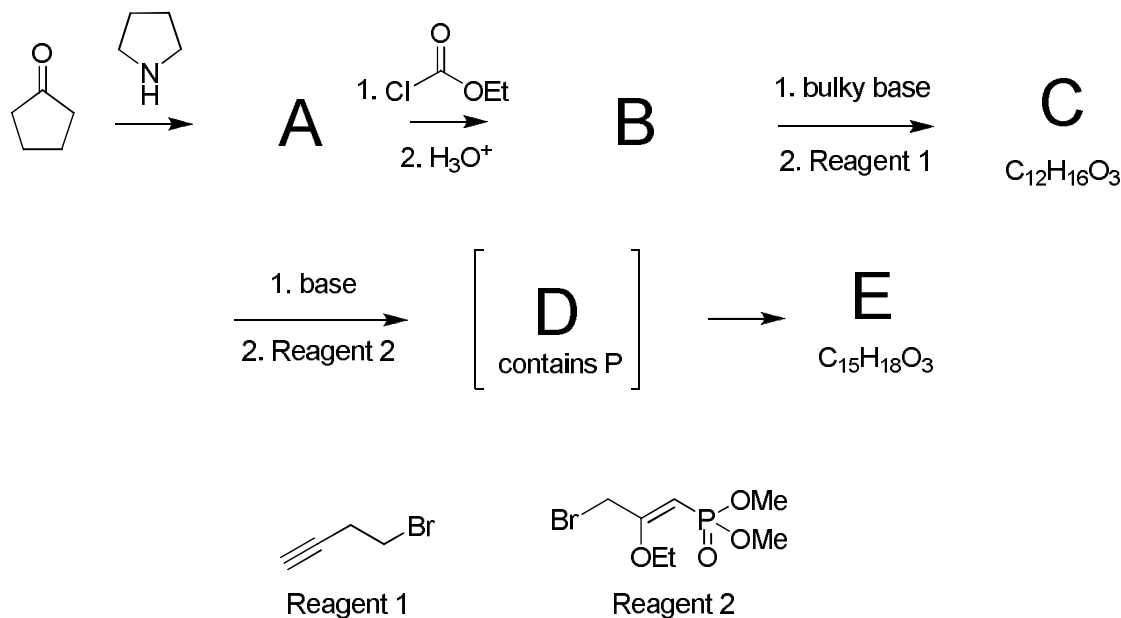
13 punkti

Tasapinnalise süsiniku jahil.

“Tasapinnalise” sp^3 süsinikuaatomi viimine molekuli oleks teoreetilisest seisukohast vaadatuna suurepärase saavutus. Selline geomeetria on seotud väga suurte pingetega ning sellise elemendi sisestamine “stabiilsesse” molekuli on võimas väljakutse.

Eriline klass ühendeid – fenestraanid võiksid olla vastuseks sellisele teaduslikule väljakutsele, kuigi tuleb mainida, et enamsoovitud sümmeetriline planaarse sümmeetriaga C_9 fenestraan ei ole veel sünteesitud.

Allpool toodud problem käsitleb C_{13} sümmeetriaga fenestraani sünteesi, kuigi sidemete nurgad on selles molekulis suurel määral deformeeritud, ei ole planaarne struktuur süsiniku juures siiski saavutatud.

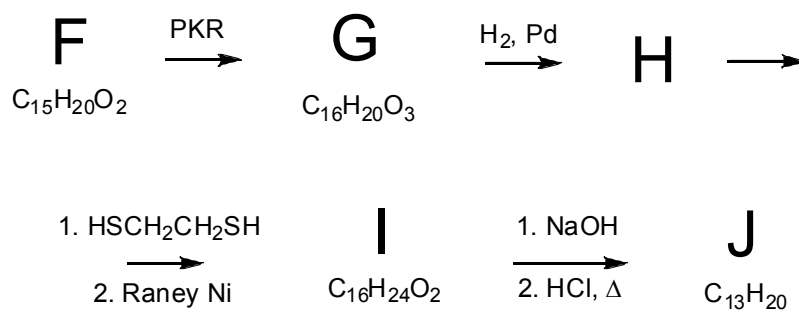


Bulky base = 2 ekvivalenti steeriliselt mahukat alust nagu näiteks liitiumdiisoproüülamiidi

- **D** saamiseks teoreetiliselt vajalik aluse kogus on üks mool mooli kohta.
- **C** deprotoneerimiseks kasutatav alus ei reageeri terminaalse alküüniga.
- **D** moodustub S_N2 reaktsioonil ja sisaldab fosforit, see ühend ei ole happelistes tingimustes töötlemisel stabiilne ning muundub ühendiks **E**.
- **E** on C_8 bitsükliline ühend.

Järgnev süsinikskeleti konstrueerimine vajab *Pauson-Khandi* reaktsiooni (PKR) kasutamist. Üldiselt osaleb PKR-s alküün, alkeen ja süsinikmonoksiid. Koobaltkatalüsaatori juuresolekul tekib PKR tulemusel tsüklopentenooni tsükkel.

Märkus! Et rakendada käesolevas sünteesis PKR-i, eemaldati ühendist **E** karbonüülrühm, mille tulemusena moodustus **F**.



- **G** juba sisaldab **J**-s leitud süsinikskeletti.
- **J** on väga sümmeetriline.

1. Joonistage ühendite **A-J** struktuurvalemid.
2. Oletage **D** → **E** muundumise mehhanism.