

24. Balti keemiaolümpiaad



Teooriavoor

9. aprill 2016
Tartu, Eesti

Nimi:

Kood:

Juhised

- Kirjutage oma nimi ja kood igale lehele.
- Teil on ülesannete lahendamiseks 5 tundi. Alustage alles siis, kui on antud START märguanne.
- Kirjutage vastused ja arvutused selleks ette nähtud kastidesse. Kastidest väljaspool olevaid lahendusi ei hinnata. Mustandipaberina võite kasutada selle vihiku lehtede tagakülgi. Tagaküljel olevat ei hinnata.
- Näidake lahenduskäiku, kus vajalik. Kui te kirjutate ainult lõppvastuse, ei saa te selle eest punkte.
- STOP märguande andmisel peate koheselt lõpetama lahendamise. 3 minuti pikkusel hilinemisel võib teie töö tühistada.
- Ärge lahkuge oma kohalt kuni järelvaatajad annavad selleks loa.
- Selles vihikus on **29** lehekülge.
- Ametlik inglisekeelne versioon on kättesaadav küsimuste tekkimisel.

Nimi:

Kood:

Konstandid ja valemid

Avogaadro
konstant:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ideaalgaasi seadus: $pV = nRT$

Gaasi konstant:

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Gibbs'i energia:

$$G = H - TS$$

Faraday konstant:

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^o$$

Planck'i konstant:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Nernst'i võrrand:

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Valguse kiirus:

$$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Footoni energia:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Celsiuse skaala
nullpunkt:

$$273,15 \text{ K}$$

Lambert-Beer'i
seadus:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

Tasakaalukonstantide arvutustes on kõik kontsentratsioonid toodud standardkontsentratsiooni (1 mol/dm^3) suhtes. Ülesandeid lahendades eeldage, et kõik gaasid on ideaalsed.

Perioodilisustabel aatommassidega

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											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 -

Nimi:

Kood:

1. ülesanne: Plii-happe aku

Plii-happe aku on 21. sajandi algul jätkuvalt autodes enimkasutatav aku. Tal on mõned eeliseid pakkuvad omadused ning teda on võimalik peaaegu täielikult taaskasutada. Aku tühjenemisel konverteeritakse ühe elektroodi plii ja teise elektroodi plii(IV)oksiid pliisulfaadiks. Elektrolüüdina kasutatakse väävelhapet.

- a) Kirjutage plii-happe aku tühjenemise anood-, katood- ja summaarse redoksreaktsiooni võrrandid.

Pliisulfaadi lahustuvuskorrutis on $K_{sp} = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Allpool on toodud plii Latimeri diagramm (happelises keskkonnas):



- b) Kas plii(II)ioonide disproportsioneerumisreaktsioon toimub spontaanselt? Põhjendage vastust arvutustega.

- c) Arvutage täislaetud aku **ühe elektrokeemilise raku** avatud vooluahela potentsiaal E_{cell}^0 .

- d) Arvutage täislaetud aku, mis sisaldab väävelhapet ($\rho = 1,275 \text{ g/cm}^3$), **ühe elektrokeemilise raku** avatud vooluahela potentsiaal E_{cell} 25 °C juures.

Nimi:

Kood:

%wt	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	%wt	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	%wt	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
2	1.0104	34	1.2479	66	1.5602
4	1.0234	36	1.2647	68	1.5829
6	1.0367	38	1.2818	70	1.6059
8	1.0502	40	1.2991	72	1.6292
10	1.0640	42	1.3167	74	1.6526
12	1.0780	44	1.3346	76	1.6761
14	1.0922	46	1.3530	78	1.6994
16	1.1067	48	1.3719	80	1.7221
18	1.1215	50	1.3911	82	1.7437
20	1.1365	52	1.4109	84	1.7639
22	1.1517	54	1.4310	86	1.7818
24	1.1672	56	1.4516	88	1.7968
26	1.1829	58	1.4726	90	1.8091
28	1.1989	60	1.4940	92	1.8188
30	1.2150	62	1.5157	94	1.8260
32	1.2314	64	1.5378	96	1.8305

Täislaetud aku ühe elektrokeemilise raku avatud vooluahela potentsiaal 5 °C juures on $E_{\text{cell}}^0 = 2,033 \text{ V}$.

e) Arvutage plii-happe aku temperatuuri koefitsient (dE_{cell}^0/dt) antud temperatuurivahemikus.

f) Arvutage aku tühjenemisreaktsiooni entalpia.

g) Aku tühjenemisel:

- ☐ aku temperatuur tõuseb;
- ☐ aku temperatuur langeb;
- ☐ aku temperatuur ei muutu;
- ☐ võib ülekuumenemise tõttu akust auruda vett.

Tavalise plii-happe aku väljundpinge on 12 V ja aku koosneb mitmest rakust.

h) Arvutage, mitut rakku on vaja 12 V aku saamiseks.

Nimi:

Kood:

- i) Joonistage vooluahel, kus on kujutatud rakkudevahelised ühendused 12 V plii-happe akus.

- j) Arvutage 12 V plii-happe aku teoreetiline väljundpinge, kasutades avatud vooluahela potentsiaali E_{cell} , mille leidsite punktis d).

Kaubandusliku plii-happe aku kaal on 4,06 kg (mõõtmetega 9,75x9,8x15,1 cm), mahutavus on 12 A·h ja aku sisemine takistus on 100 mΩ.

- k) Arvutage laeng, mille saab täislaetud patareist.

Pärast aku tühjenemist mõõdeti elektrolüüdi tiheduseks 1,195 g/cm³. Täislaetud aku sisaldas 580 cm³ väävelhapet.

- l) Arvutage, mitu tundi kulub aku täislaadimiseks, kasutades keskmiselt 3 A voolu. Täislaadimise efektiivsus on 65% ja eeldage, et veekogus ei muutu.

- m) Aku tühjenemisel sisemine takistus:

- ☐ suureneb;
- ☐ väheneb;
- ☐ väheneb järsult;
- ☐ ei muutu.

- n) Aku avatud vooluahela potentsiaal:

- ☐ ei muutu laadimisel;
- ☐ ei muutu tühjenemisel;
- ☐ suureneb tühjenemisel;

Nimi:

Kood:

- ☐ suureneb laadimisel;
- ☐ väheneb laadimisel.

Laadimise efektiivsus on tunduvalt madalam kui 100%, sest elektroodidele rakendatakse kõrget ülepinget ja laadimise asemel võivad kulgeda ka kõrvalreaktsioonid: vesiniku ja hapniku teke elektrolüüsil.

- o)** Kirjutage anoodil ja katoodil toimuvate kõrvalreaktsioonide võrrandid, mis leiavad aset laadimisel.

Erinevate energiasalvestusseadmete efektiivsust saab võrrelda maksimaalse energiatiheduse $= qE/m$ abil, kus q on seadmes salvestatud laeng, E on tööelektroodide potentsiaalide vahe ja m on seadme mass. *Maxwell ultracapacitor BCAP3000-I* on järgnevad parameetrid: mahtuvus = 3000 F, potentsiaalide vahe = 2,7 V ja seadme mass = 510 g.

- p)** Kummal seadmel on kõrgem maksimaalne energiatihedus (Wh/kg)? Aku tühjenemisel potentsiaal ei muutu, kuid kondensaatori tühjenemisel potentsiaal väheneb peaaegu lineaarselt, st. kasutada tuleks keskmist potentsiaali.

- q)** Plii-happe aku energiatihedus:

- ☐ suureneb temperatuuri tõustes;
- ☐ väheneb temperatuuri tõustes;
- ☐ ei muutu temperatuuri tõustes;
- ☐ suureneb tühjenemisel;
- ☐ suureneb laadimisel.

Nimi:

Kood:

2. ülesanne: Ülijuhtivad leelismetallide fulleriidid

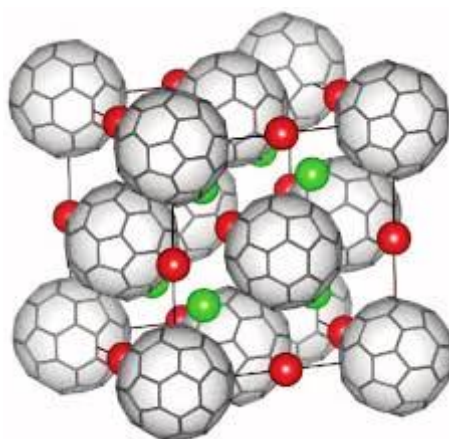
Fullereeni kristallis on molekulid paigutatud tahktsentreeritud kuubilisse võresse. Mõned leelismetallidega dopeeritud fullereenid saavad olla ülijuhtivas olekus. Fullereeni molekulidest moodustunud tahktsentreeritud kuubilise võre tühimikke täidavad leelismetalli aatomid.

- a) Arvutage $1,67 \text{ g cm}^{-3}$ tihedusega fullereeni kristallvõre parameeter (a).

- b) Arvutage fullereeni molekuli raadius eeldades, et kahe kõrvuti paikneva molekulaarse sfääri pindade vaheline kaugus on $d = 1,42 \text{ Å}$, s.t. ühe C–C sideme pikkus.

- c) Arvutage sfääride raadiused (r_{oct} ja r_{thd}), mis mahuvad fullereeni kristalli oktaeedrilistesse ja tetraeedrilistesse tühimikesse. Vihje: tetraeedrilise ümbersfääri raadius on antud valemiga $r_{\text{thd}} = \sqrt{3/8} \cdot t$, kus t on tetraeedri serva pikkus.

Alltoodud joonisel on näidatud A_nC_{60} tahktsentreeritud kuubilise võre kristallstruktuur. $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ja Cs ning n on täisarv.



Nimi:

Kood:

- d) Tõestage, et toodud kristallstruktuuri korral $n = 3$. Pange tähele, et kõik tetraeedrilised ja oktaeedrilised tühimikud on täidetud leelismetalli aatomite poolt.

Alltoodud tabelis on antud Li, Na, K, Rb ja Cs aatom- ja ioonraadiused ($r(\mathbf{A}^0)$ ja $r(\mathbf{A}^+)$), metallide aurustumise entalpiad ($\Delta H_{\text{vap}}(\mathbf{A})$), ionisatsioonienargiad ($\text{IP}(\mathbf{A})$) ning vastavate fulleriidide võre parameetrid.

	$r(\mathbf{A}^0) / \text{\AA}$	$r(\mathbf{A}^+) / \text{\AA}$	$\Delta H_{\text{vap}}(\mathbf{A}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\text{IP}(\mathbf{A}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$a(\mathbf{A}_n\text{C}_{60}) / \text{\AA}$
Li	1.52	0.76	136	520	–
Na	1.86	1.02	108	496	14.191
K	2.27	1.38	90	419	14.240
Rb	2.48	1.52	69	403	14.384
Cs	2.65	1.67	66	376	14.761

- e) Arvutage iga leelismetalli fulleriidi jaoks r_{thd} väärtus. Võrrelge arvutatud väärtuseid $r(\mathbf{A}^0)$ ja $r(\mathbf{A}^+)$ suurusega ning tõestage, et leelismetallide aatomid on laetud.

Nimi:

Kood:

- f) Arvutage Li_3C_{60} ühendi võreenergia, kasutades Kapustinskii võrrandit: $\Delta U_{\text{lattice}} = -107000 \cdot v \cdot |z_+| \cdot |z_-| / (r_+ + r_-)$, kus v on empiirilise valemi summaarne ionide arv, z_+ ja z_- on individuaalsete ionide laengud, r_+ ja r_- on ionide raadiused pm-des ning tulemus on antud kJ mol^{-1} -des. Eeldage, et $r_+ + r_- \approx r_{\text{thd}}(\text{Li}_3\text{C}_{60}) + 4.31 \text{ \AA}$.

Esimene avastatud ülijuhtiv fulleriid oli K_3C_{60} . Aasta hiljem sünteesiti Rb_3C_{60} ning Cs_3C_{60} . Na_3C_{60} valmistamine oli keerulisem ning nõudis rohkem aega. Li_3C_{60} pole siiani eraldatud. On olemas seos tekkeentalpia väärtuste ja A_3C_{60} uuringute järjekorra vahel.

- g) Kirjutage A_3C_{60} valemid vastavate tekkeentalpia absoluutväärtuste vähenemise järjekorras. Te võite hinnata suhtelisi väärtusi, toetudes tabelis olevatele andmetele.

_3C₆₀

_3C₆₀

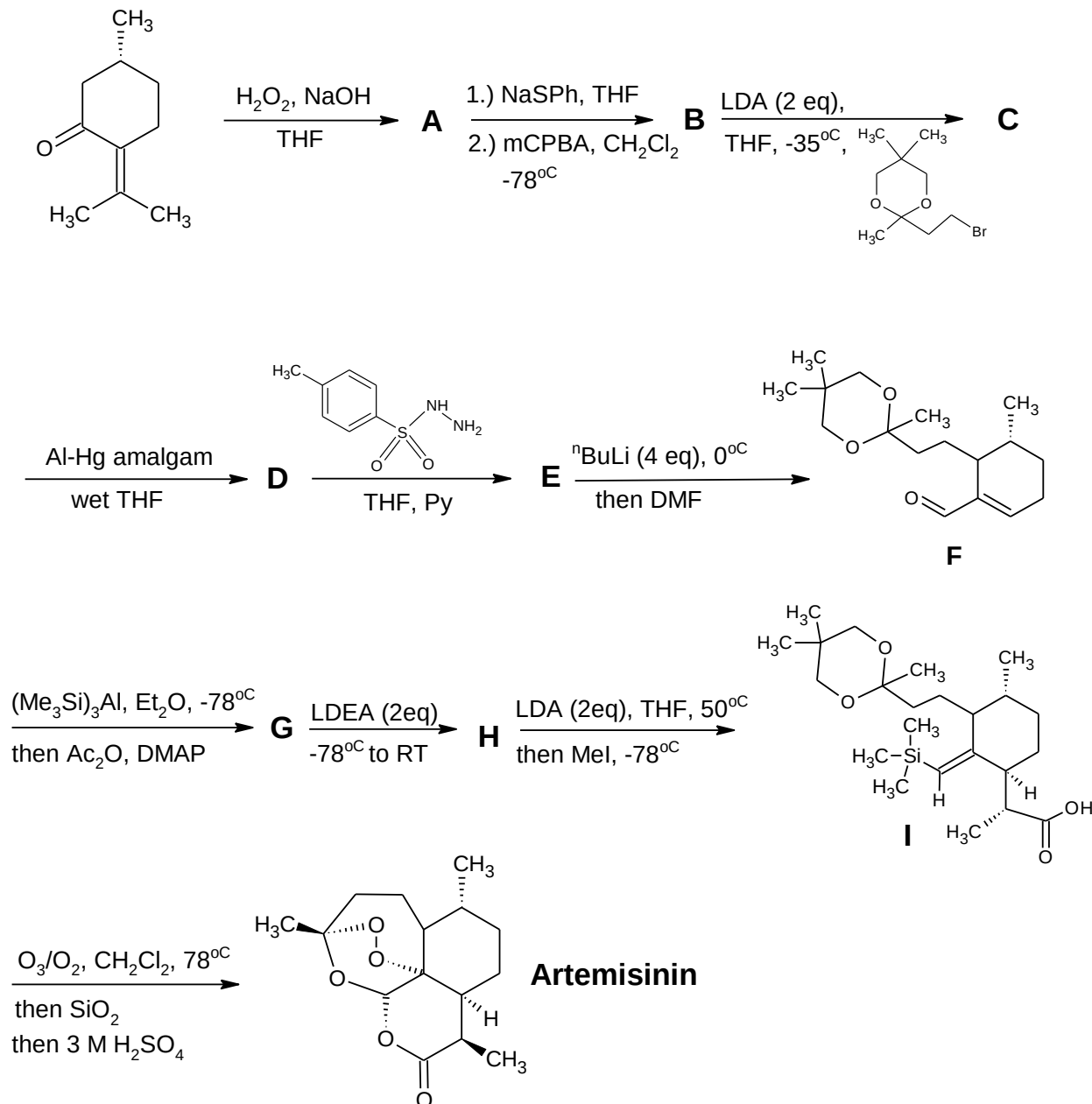
_3C₆₀

_3C₆₀

_3C₆₀

3. ülesanne: Hiina võimas ravim

Artemisiniin on kõige kiiremini toimiv malaariavastane ravim. See avastati 1970ndatel Hiina teadlase Tu Youyou poolt, kes sai 2015.aastal Nobeli Preemia. Ta oli esimene hiinlasest Nobeli Preemia laureaat. Esialgu saadi Artemisiniini *Artemisa Annua* taimest eraldamisel. Kahjuks ei kasvatata seda taime eriti, mistõttu 1992.aastal avaldas Avery et al Artemisiniini sünteetilise saamise raja, mis on toodud all.



Märkused:

- Ühendite empiirilised valemid on:
 - B** – $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$
 - D** – $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$
 - G** – $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}$
- Kõik sammud **B** $\rightarrow$ **I** on stereoselektiivsed (reaktsioonid, millest tekivad **A** ja **B** ei ole stereoselektiivsed), seega peate joonistama kõikide vaheühendite **C** kuni **I** põhilise enantiomeeri!
- LDA ja LDEA on mahukad alused.

Nimi:

Kood:

- Üleminek **G** → **H** toimub läbi Claiseni ümberpaiknemisreaktsiooni.

a) Joonistage ühendite **A-E** struktuurid. Pöörake erilist tähelepanu ühendite **C**, **D** ja **E** stereokeemiale.

A	B	C
D		E

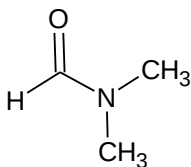
b) Pakkuge välja mehhanism üleminekule **A** → **B**.

--

Nimi:

Kood:

- c) Pakkuge välja mehhanism üleminekule **E** → **F**. Pange tähele, et DMF **ei ole** reaktsioonis solvent ning ratsemisatsiooni ei toimu! Kasutage mehhanismi seisukohast ebaoluliste struktuuriosade tähistamiseks lühendit.



DMF - dimethylformamide

- d) Mis on reaktsiooni **E** → **F** **peamine** liikumapanev jõud?

- ☐ Produkt saab solvendiga vesiniksidemeid moodustada.
- ☐ Kolm hapniku aatomit molekulis on parem kui kaks.
- ☐ Reaktsiooni käigus tekib ja eraldub lämmastik.
- ☐ Produkt on rohkem konjugeeritud kui lähteaine.
- ☐ Ühend **E** on ohtlik, ühend **F** ei ole.

- e) Joonistage ühendite **G** ja **H** struktuurid. Pöörake erilist tähelepanu stereookeemiale. Vajadusel kasutage lühendeid.

G

H

Nimi:

Kood:

- f) Pakkuge välja mehhanism üleminekule **G** → **H**. Kasutage mehhanismi seisukohast ebaoluliste struktuuriosade tähistamiseks lühendit!

- g) Määrake ühendite **G** ja **I** kõigi stereotsentrite konfiguratsioon (R või S).

G	I

Nimi:

Kood:

4. ülesanne: Maailma suurimad mündid

17. sajandi algus oli Rootsi majandusele pöördepunktiks – kaotati kontroll Norra hõbedakaevanduste üle, kuid vallutuste sekka lisandus Baltikum (sh Tartu ja Riia). Faluni kaevanduses olid rikkalikud maagivarud ning Rootsi kuningas otsustas hakata tootma vaskmünte (plaate), mille väärtus oleks lähedane hõbemüntide omale. Esimesed vaskmündid vermiti 1624. aastal – 1 münt kaalus 19,7 kg ja tema ruumala oli 2205 cm³. Vase kristallstruktuur on tahktsentreeritud kuubiline võre (fcc), mille ühikraku serva pikkus on 361,5 pm. Looduses leidub vaske sulfiidmineraalides, näiteks kalkopüriidis (sisaldab massi järgi 35% vaske ja rauda) ja kalkosiinis (sisaldab massi järgi 80% vaske).

a) Arvutage kalkopüriidi ja kalkosiini keemiline valem.

Kalkopüriidi arvutused:	Kalkosiini arvutused:
-------------------------	-----------------------

Tänapäeval saadakse vaske isegi maakidest, kus vasesisaldus on vaid 0,60%.

b) Kirjutage ja tasakaalustage kalkosiinist vase saamise võrrandid, teades, et vaheühendina tekib vask(I)oksiid.

--

c) Arvutage, kui palju maaki tuleb töödelda vaseks, et valmistada üks Rootsi münt.

--

Vask(I)oksiid on punakaspruun aine, mida kasutatakse mõnedes kattumisvastastes värvides. Vask(I)oksiid redutseerub segamisel kalkosiiniga, moodustades vase ja vääveldioksiidi.

Nimi:

Kood:

Aine nimetus ja olek	$\text{Cu}_2\text{O}(t)$	Kalkosiin(t)	$\text{Cu}(t)$	$\text{SO}_2(g)$
Standardne tekke-entalpia, kJ/mol	-168,6	-79,5		-296,8
Standardne molaarne entroopia, J/(mol·K)	93,1	120,9	33,2	248,2
Sulamistemperatuur, °C	1232	1130	1084	
Sulamisentalpia, kJ/mol			13	

- d) Kasutades tabelis olevaid andmeid, arvutage vask(l)oksiidi redutseerimisreaktsiooni Gibbsi energia standardtingimustel (25°C).

- e) Täitke allolev tabel märkides lahtritesse redutseerimisreaktsiooni termodünaamiliste funktsioonide märgid.

Temperatuur	0 °C	500 °C	1000 °C
ΔH märk			
ΔS märk			
ΔG märk			

- f) Kasutades tabelis olevaid termodünaamilisi andmeid, arvutage vask(l)oksiidi redutseerimisreaktsiooni Gibbsi energia 1100 °C juures.

Nimi:

Kood:

Noor keemik Grzegorz otsustas taaskasutada vaskmünte. Selleks valmistab ta elektrolüüsiraku, milles kasutatakse elektrodidena Rootsi vaskmünti ja peaaegu puhast vasktraati. Elektrolüüdina kasutatakse ta vask(II)nitraati.

- g) Kumb elektrod (anood või katood) valmistati Rootsi vaskmündist? Kirjutage vastav poolreaktsioon.

Tõmmake ring ümber õigele vastusele: anood / katood

Poolreaktsioon:

- h) Mitu tundi kulub Rootsi vaskmündi täielikuks elektrolüüsiks, kui kasutada 1,00 A voolu?

- i) Tänapäeval kasutatakse vaske ka internetikaablites. Arvutage, kui pika 0,1 mm läbimõõduga vaskkiu saab valmistada ühest Rootsi vaskmündist.

- j) Mitut vaskmünti on vaja 600 km pikkuse (vahemaa Tallinnast Vilniusesse läbi Riia) vaskkiu valmistamiseks?

Enamus vasest, mida tänapäeval kasutatakse, on taaskasutatud. Teine meetod, mida taastöötlemisel kasutatakse, on vase lahustamine lämmastikhappes. Lämmastikhape reageerib vasega mööda 2 teed, mis on toodud allpool.

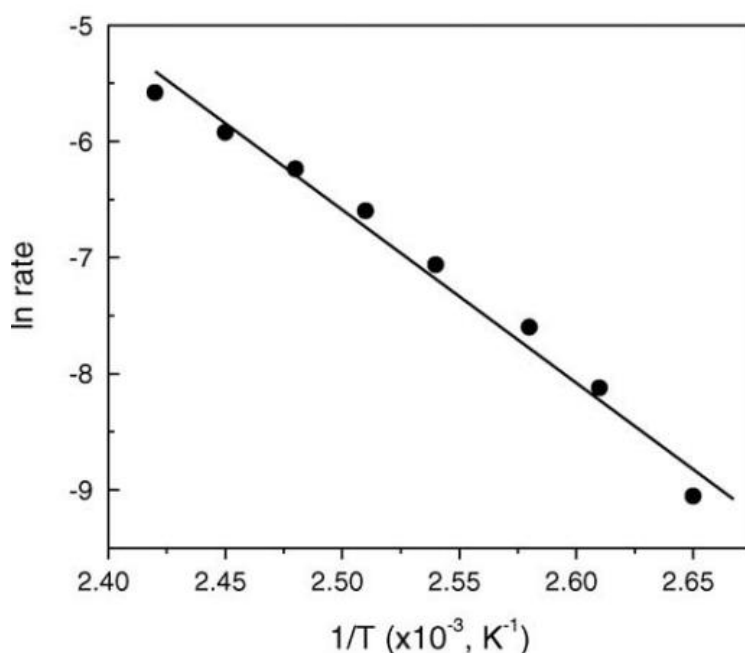
- k) Täiendage ja tasakaalustage mõlemad redoksreaktsioonide võrrandid.



Teadusartiklid väidavad, et süsinikmonooksiidi täielik oksüdeerumine toatemperatuuril on võimalik, kasutades kandjale kinnitamata vask(II)oksiidkatalüsaatorit ja ettevaatlikult kontrollides oksüidi teket. Alloleval graafikul on oksüdeerumisreaktsiooni kiiruse naturaallogaritm sõltuvus temperatuuri (K) pöördväärtusest $1/T$.

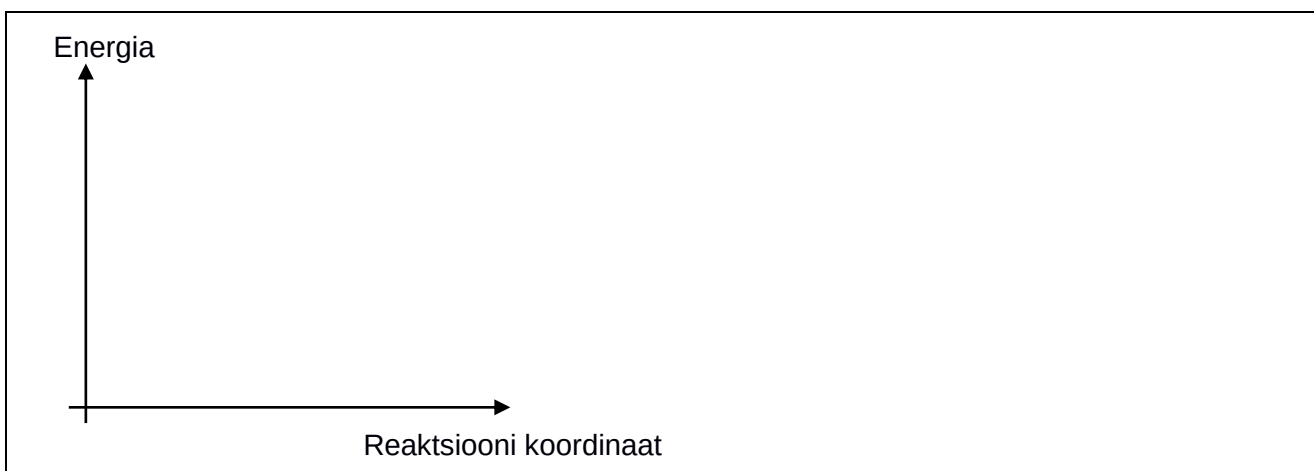
Nimi:

Kood:



- l) Arvutage graafiku põhjal, kui suur on süsinikmonooksiidi oksüdeerumisreaktsiooni aktivatsioonienergia.

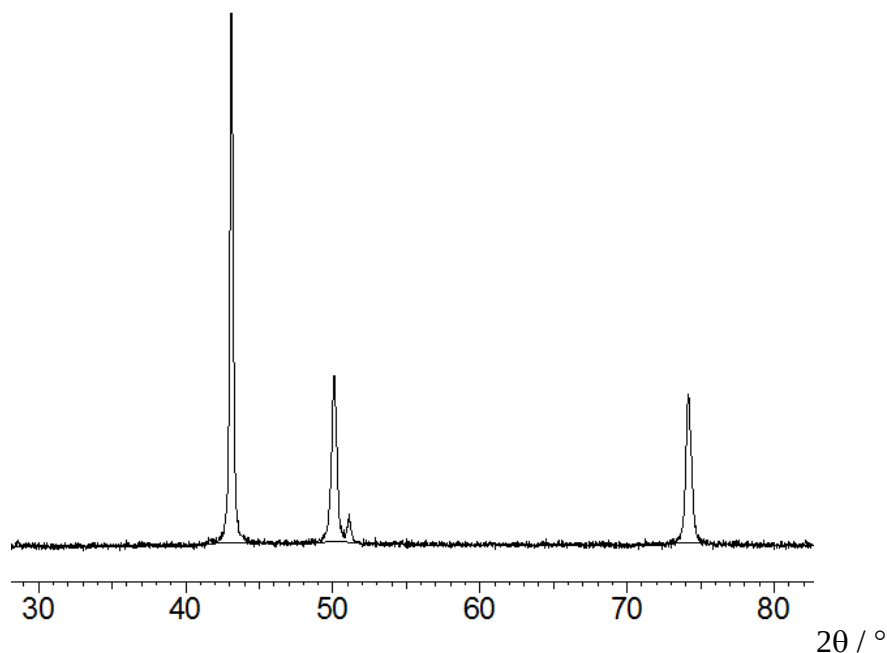
- m) Süsiniku (tahkel kujul grafiidina) täieliku põlemise entalpia on -393 kJ/mol, kuid süsinikmonooksiidi standardne tekkeentalpia on -111 kJ/mol. Visandage süsinikmonooksiidi oksüdeerumisreaktsiooni energiadiagramm ja märkige täpsed energiamuutused kus võimalik.



Vaske kasutatakse siiani müntide valmistamisel. Noor keemik otsustas seda tõestada ja analüüsis 2 EUR münti röntgendifraktsioonil. All on toodud münti analüüsil saadud difraktogramm.

Nimi:

Kood:



2 EUR müdi difraktogramm

Kasutage Bragg'i valemit:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \frac{2\theta}{2}}$$

, kus d – difraktsioonitasandite vaheline kaugus (nm); λ - röntgenkiirte lainepikkus (0,15408 nm); 2θ - difraktsiooninurk

ja $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, kus d – difraktsioonitasandite vaheline kaugus (nm), a – difraktsioonivõre konstant, h , k ja l – Milleri indeksid. Tahktsentreeritud kuubilise võre (fcc) jaoks on lubatud ainult sellised difraktsioonipiigid, kus kõik Miller indeksid on kas paaris- või paaritud arvud.

n) Märkige tabelisse difraktogrammil vasele vastav(ad) piik(piigid) ja kirjutage igale piigile vähemalt ühed vastavad Milleri indeksid.

Difraktsiooninurk / °				
d / _____				
Milleri indeksid (kui need on olemas)				
Signaal vastab vasele (JAH / EI)				

5. ülesanne: „Mu Kallis...”

Hõbeehteid tehakse harva puhtast hõbedast. Tavaliselt kasutatakse erinevaid sulameid. Keemiatudeng Grzegorz otsustas analüüsida oma ema hõbesõrmust ning soovis teada, kui palju vaske sõrmus sisaldab, kuna talle oli teada, et sõrmus sisaldab vase lisandeid. Selleks lahustas Grzegorz 1.00 g sõrmust väikeses koguses kontsentreeritud lämmastik-happes ja lahjendas lahuse 25 ml-ni. Nimetame seda lahuseks **A**. Lahus oli värviline, mistõttu otsustas tudeng vase hulga arvutada kasutades nähtava valguse neeldumise omadusi. Ta mõõtis lahuse neelduvuse kasutades fotomeetrit. Tavaliselt on metallisoolade molaarsed neeldumiskoeffitsiendid alla 1000



$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Kasutage selles ülesandes Bouguer-Beer-Lamberti seadust:

$$\log(I_0/I) = A = \epsilon c l$$

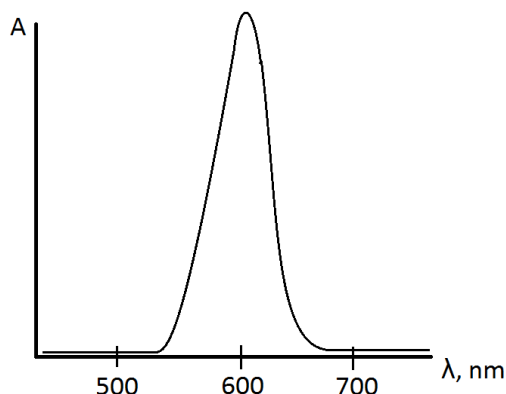
Oma mõõtmistes kasutas Grzegorz fotomeetrit, mille vähim mõõdetav neeldumine on $A=0.001$.

- a) Mis on vähim hüpoteetilise ühendi X lahuse kontsentratsioon, mida on võimalik selle seadmega mõõta? [kasutades $\lambda=600 \text{ nm}$, $\epsilon_{600}=3.25 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $l=1.00 \text{ cm}$]

- b) Valgusfiltreid kasutatakse fotomeetrites tavaliselt monokromaatse valguse saamiseks. Mis värvi on valgusfilter kui see neelab ainult violetset valgust (390 nm)?

- ☐ sinine
☐ roheline
☐ violetne
☐ punane

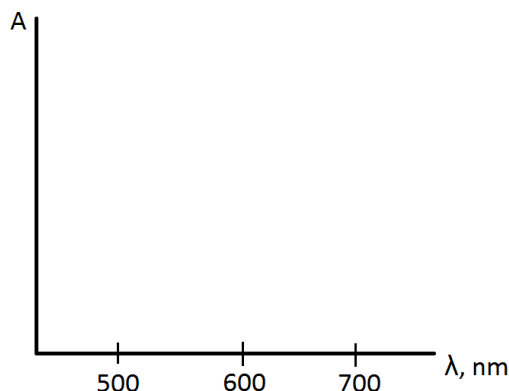
Hüpoteetilise ühendi X neeldumisspekter on toodud alloleval joonisel.



Nimi:

Kood:

- c) Joonistage ühendi **X** analüüsiks kõige paremini sobiva valgusfiltri neeldumisspekter. Kõige paremini sobiv tähendab, et filtrit kasutades kehtib Lambert-Beer'i seadus, on võimalik mõõta vähimat võimalikku ühendi **X** kontsentratsiooni ning saadakse kõige täpsemad võimalikud tulemused.



Et leida vase sisaldus lahuses **A**, kasutas tudeng ka täiendavat meetodit. Alguses mõõtis Grzegorz lahuse **A** neelduvuse 3.00 cm küvetis lainepikkusel $\lambda=700$ nm. Fotomeeter näitas 0.240. Eeldage, et hõbedaioonid ei neela nähtavat valgust.

- d) Arvutage, milline osa (protsent) esialgsest valgusest läbib proovi?

Seejärel kaalus Grzegorz 5.12 g vasksulfaadi pentahüdraati, lahustas selle 20 ml mõõtkolvis ja täitis märgini (nimetame seda lahuseks **B**). Seejärel segas ta 15 ml lahust **A** ja 1 ml lahust **B** ning mõõtis ka selle lahuse neelduvuse 1.00 cm küvetis lainepikkusel $\lambda=700$ nm. Fotomeeter näitas väärtust $A=0.694$.

- e) Arvutage vase massiprotsent sõrmuses.

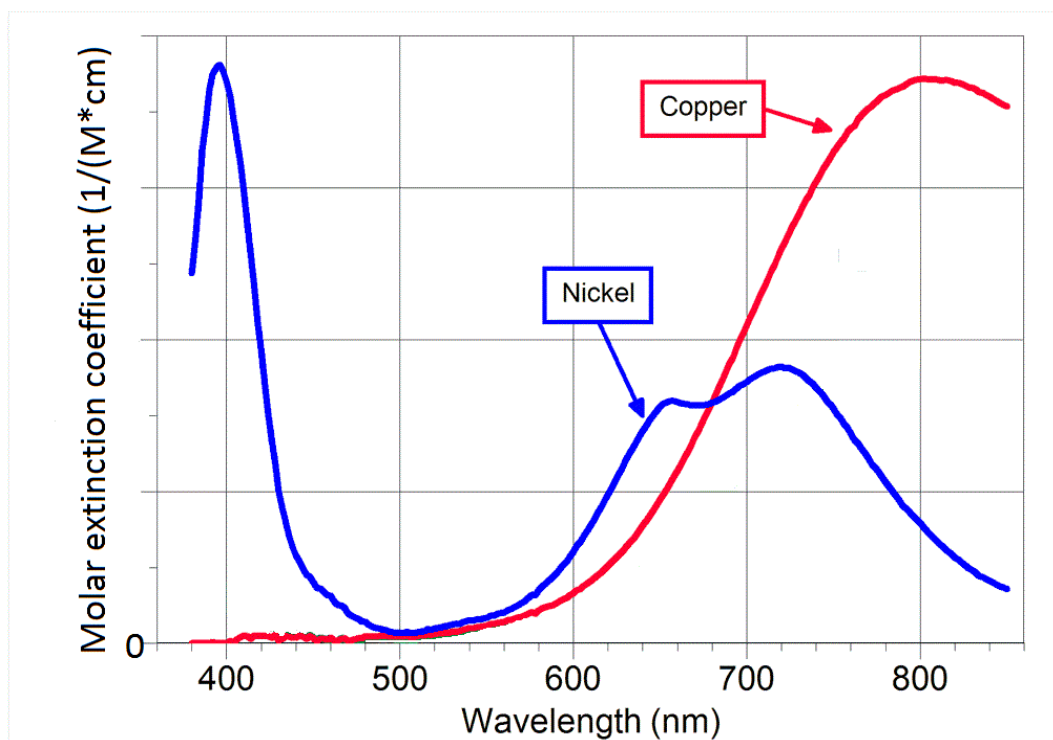
Nimi:

Kood:

Grzegorz oli nii väga huvitatud oma ema ehete analüüsimisest, et ta otsustas määrata ema *monelmetallist* (vase-nikli sulam) kõrvarõngaste kvantitatiivset koostist. Tudeng lahustas osa kõrvarõngast kontsentreeritud lämmastikhappes (nimetame seda lahuseks **C**) ja mõõtis lahuse **C** neelduvuse 1.00 cm küvetis lainepikkustel $\lambda_1=400$ nm ja $\lambda_2=800$ nm. Samuti mõõtis ta varem valmistatud lahuse **D** neelduvuse, milles $[\text{Cu}^{2+}]=0.025$ M ja $[\text{Ni}^{2+}]=0.055$ M. Saadud tulemused on toodud tabelis. Joonis 3 näitab molaarse neeldumiskoeffitsiendi lainepikkusest sõltuvust vase ja nikli jaoks. Nikli jaoks on molaarne neeldumiskoeffitsient 800 nm juures $\epsilon_{800}(\text{Ni}^{2+})=4.41 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Nimi:

Kood:



Tabel. Neelduvuse sõltuvus lahusest ja λ -st

λ , nm Lahus	400	800
C	0.765	0.548
D	0.894	0.638

f) Kasutades toodud andmeid, leidke kõrvarõnga koostis (massiprotsentides).

Nimi:

Kood:

Grzegorz's sõber Piotr rääkis Grzegorz'ile metallikompleksidest. Piotr mainis, et parem on määrata metalli sisaldust kasutades orgaanilisi ühendeid, mis annavad komplekse metalliioonidega. Tingituna hiljuti kehtima hakanud ohutusnõuetest soovis Grzegorzi kool lahti saada kantserogeensest koobalt(II)kloriidist. Seetõttu ootas Grzegorz õiget hetke ja omastas selle soola, kuna tal oli tulnud mõte uurida koobalt(II) kompleksi moodustumise reaktsiooni.

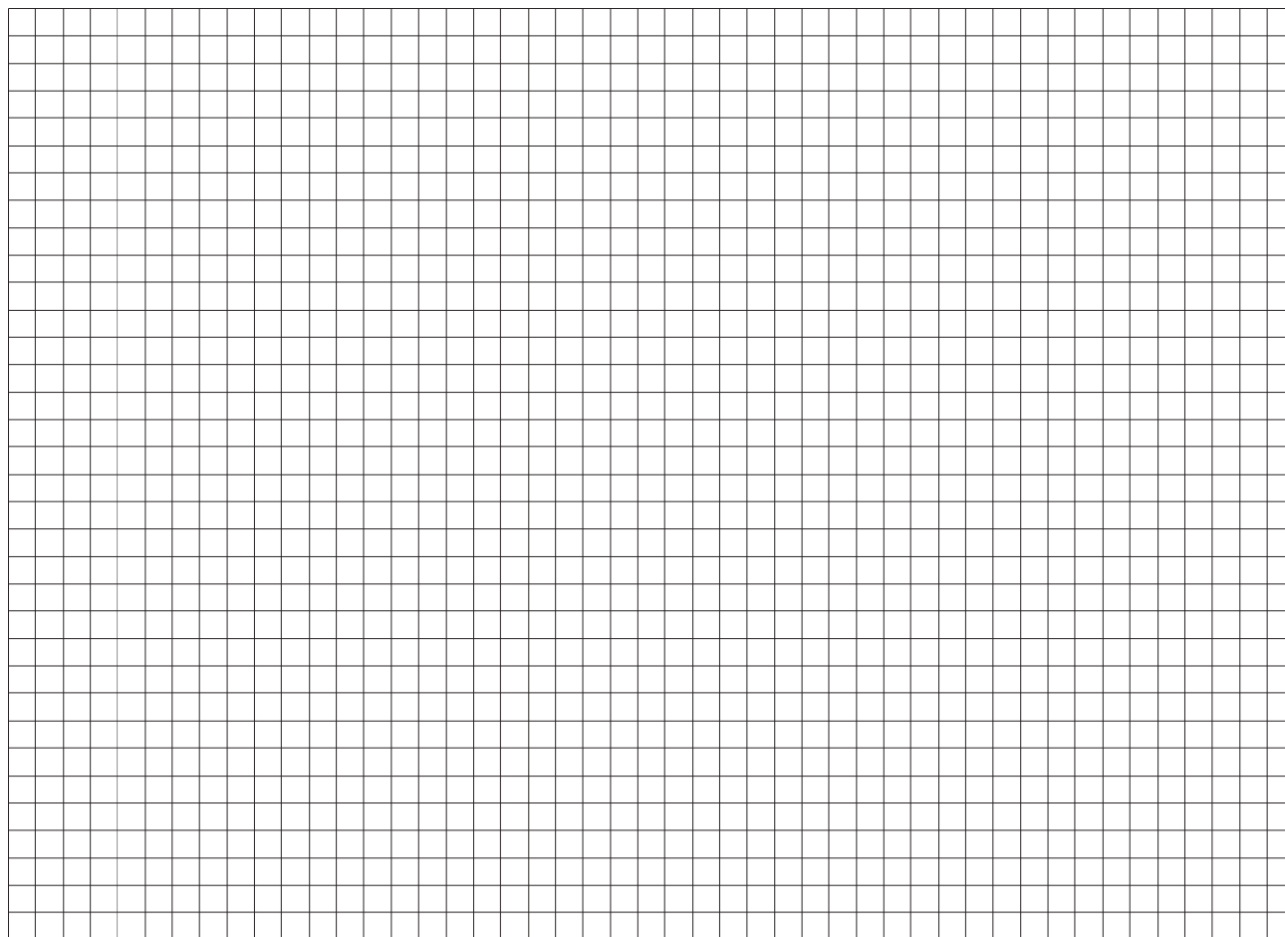
Co(II) ja ligandi R vahelist reaktsiooni uuriti fotomeetriliselt. Mõõtmisteks kasutati rohelist filtrit lainepikkusega 550 nm (kompleksi neeldumismaksimum). Eeldage, et valgust neelab ainult kompleks. Algne katiooni kontsentratsioon lahustes oli $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, ligandi R kontsentratsioon varieerus. Neeldumisandmed (1 cm küvett) saadi järgmised:

Conc. R (mol/L) $\times 10^{-5}$	Absorbance (A)
1.50	0.106
3.25	0.232
4.75	0.339
6.25	0.441
7.75	0.500
9.50	0.523
11.5	0.529
12.5	0.531
16.5	0.529
20.0	0.530

- g) Joonistage graafik: neeldumine vs ligandi **R** kontsentratsioon ning määrake ligandi ja katiooni suhe kompleksis.

Nimi:

Kood:



h) Määrake molaarne neeldumiskoeftisient ϵ_{550} küsimuses **g)** toodud kompleksi jaoks.

i) Milline alltoodud lausetest iseloomustab komplekside kasutamise eeliseid fotomeetrias kõige paremini:

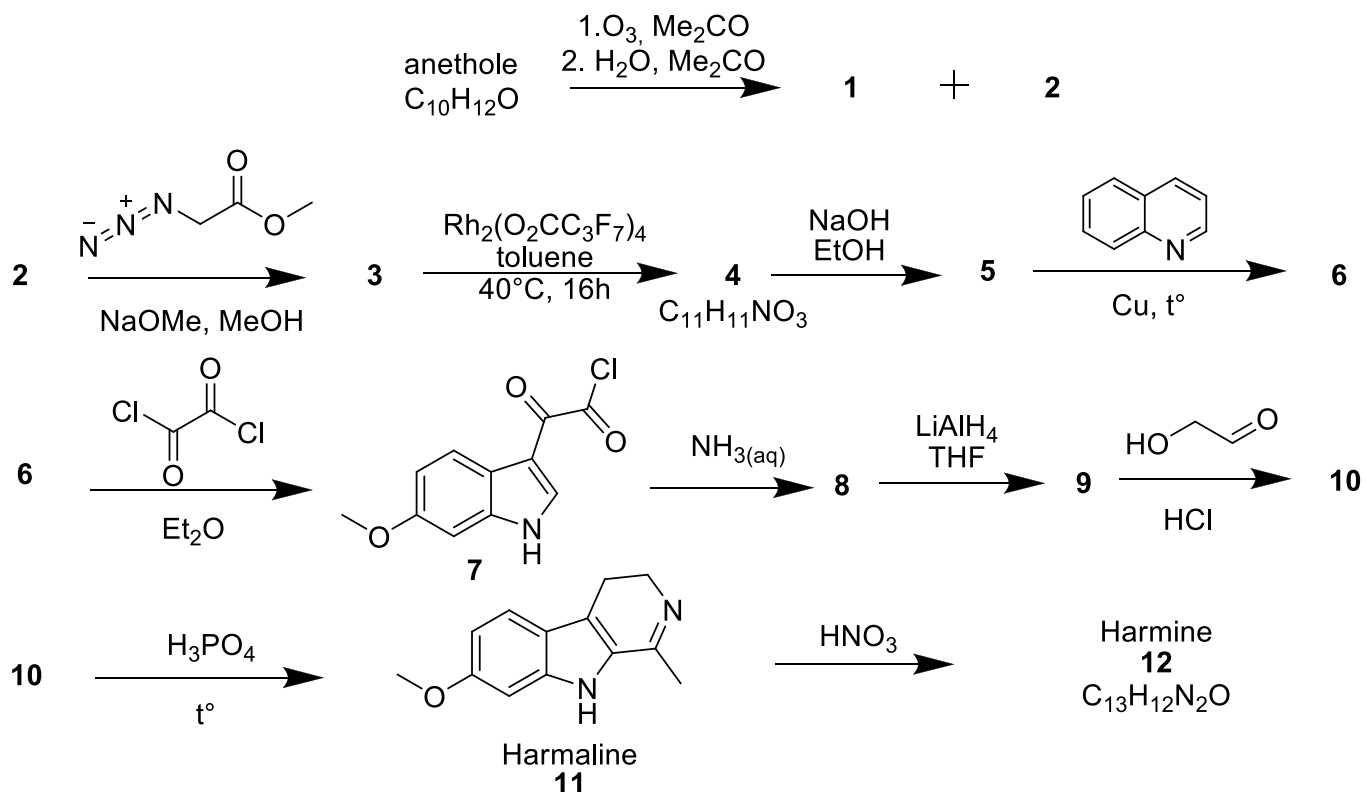
- ☐ analüüdi molekulmassi suurendamine;
- ☐ analüüdi lahustumise parandamine;
- ☐ molaarse neeldumiskoeftitsiendi suurendamine;
- ☐ kõik ülaltoodud.

6. ülesanne: Ayahuasca

Ayahuasca on traditsiooniline tömmis *B. cappi* väätidest. Seda tömmist kasutatakse traditsioonilise suukaudse ravimina Lõuna-Ameerika rituaalides. Seda võib segada lehtedega, mis sisaldavad DMT-d märgatavalt teistsuguse psühhedeelse efekti saamiseks. *N,N*-dimetüültrüptamiin (DMT) on psühhedeelne ühend trüptamiini perekonnas ja see on serotoniini ja melatoniini struktuurne analoog. On huvitav märkida, et suukaudselt manustatud DMT lagundatakse ensüümi monoamiinoksüdaasi poolt deamineerimise läbi ja on seetõttu suukaudselt kiiresti deaktiveeritud, kui seda ei manustata koos monoamiinoksüdaasi inhibiitoriga.



Harmala alkaloidid on monoamiinoksüdaasi inhibeerivad *beta*-karboliinid. Kaks kolmest enim uuritud harmala alkaloidist *B. caapi* väätidest on harmiin and harmaliin. Selles ülesandes peate te täitma sünteesiskeemi harmiini ja harmaliini jaoks.

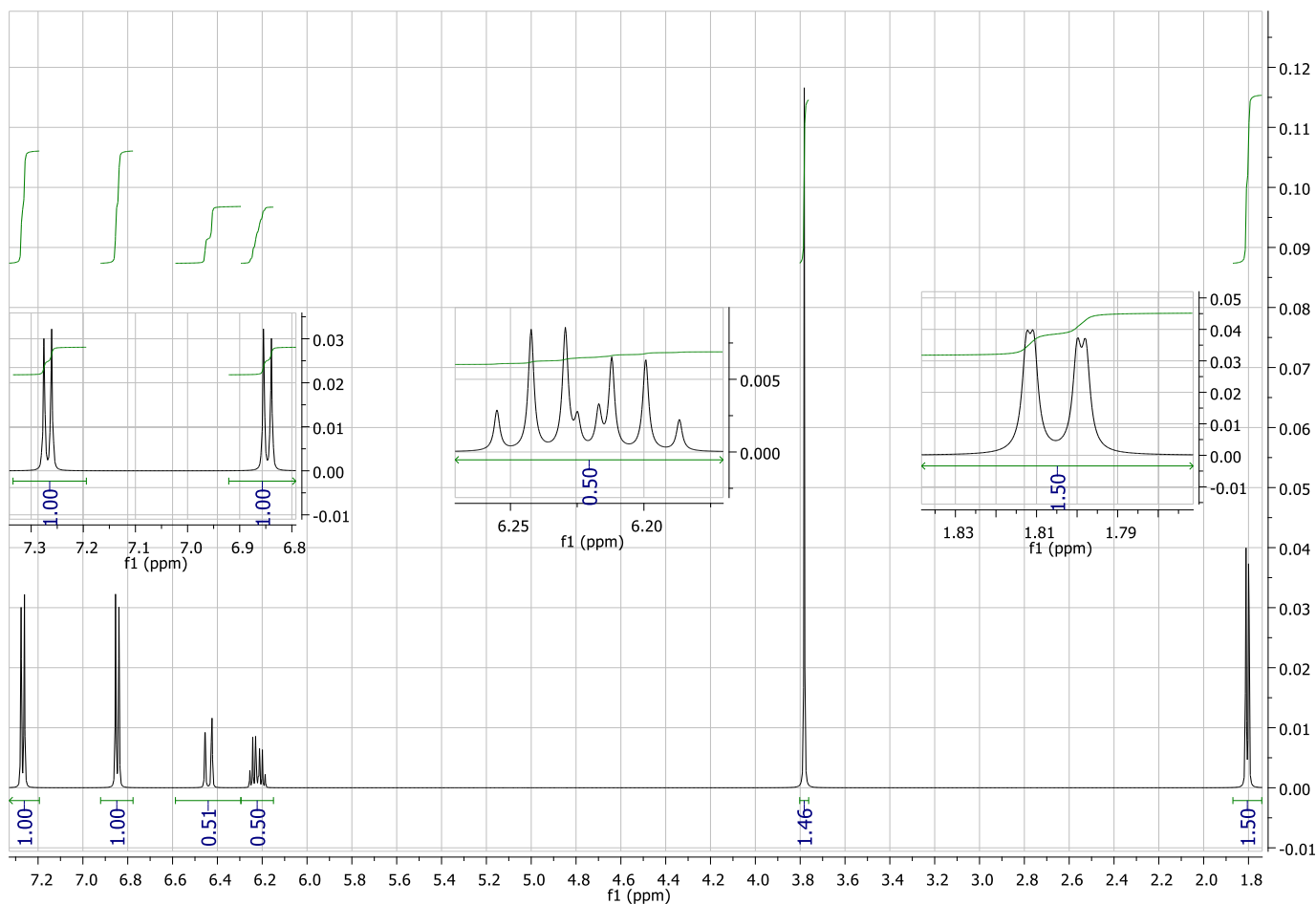


Vihje: anetool omab *cis/trans*-isomeeriat; saadused 1 ja 2 on mõlemad aromaatsed ühendid; $Rh_2(O_2CC_3F_7)_4$ on kasutusel molekulisise reaktsiooni katalüsaatorina; ühendil 5 on lai signaal IR spektris ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$), kuid ühendil 6 ei ole.

- a) Uurige lähtematerjali anetooli ^1H NMR spektrit (mis on toodud all). Joonistage see molekul, määrake millised piigid kuuluvad millisele prootonile ning märkige piikide multiplitsus (s singletile, d dubletile, dd dubleti dubletile, jne).

Nimi:

Kood:



b) Pakkuge välja *p*-anisaldehüüdi (ühend 2) alternatiivne süntees. Kasutage *p*-kresooli (4-metüülfenool) lähtematerjalina.

c) Nimetage puhastusprotsess, mida on võimalik kasutada, et eraldada produktide 1 ja 2 segu.

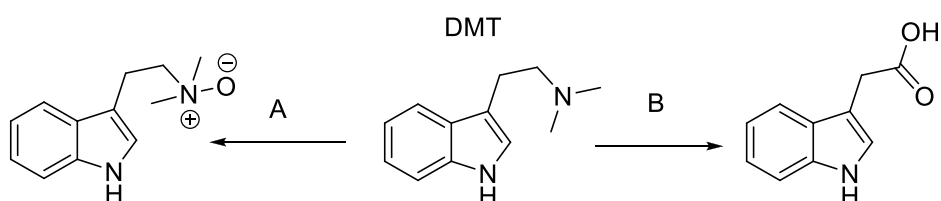
d) Identifitseerige ühendid 1-10 ja 12 ja joonistage nende struktuurid.

Nimi:

Kood:

1	2	3
4	5	6
8	9	10
12	Joonistage siia midagi ilusat:	

DMT võib suus metaboliseeruda vähemalt kahel erineval viisil. Ühte teed viib läbi monoamiini-oksüdaas ja aldehüüdi dehüdrogenaasi ensüümi (MAO-ADH) koosmõju. Teised saadused saadakse läbi teiste modifikatsioonide. Allpool on toodud kaks produkti.



e) MAO-ADH ensüüm on tähistatud tähega:

☐ A;

☐ B;

Nimi:

Kood:

- ☐ mõlemad;
- ☐ kumbki neist ei ole õige.