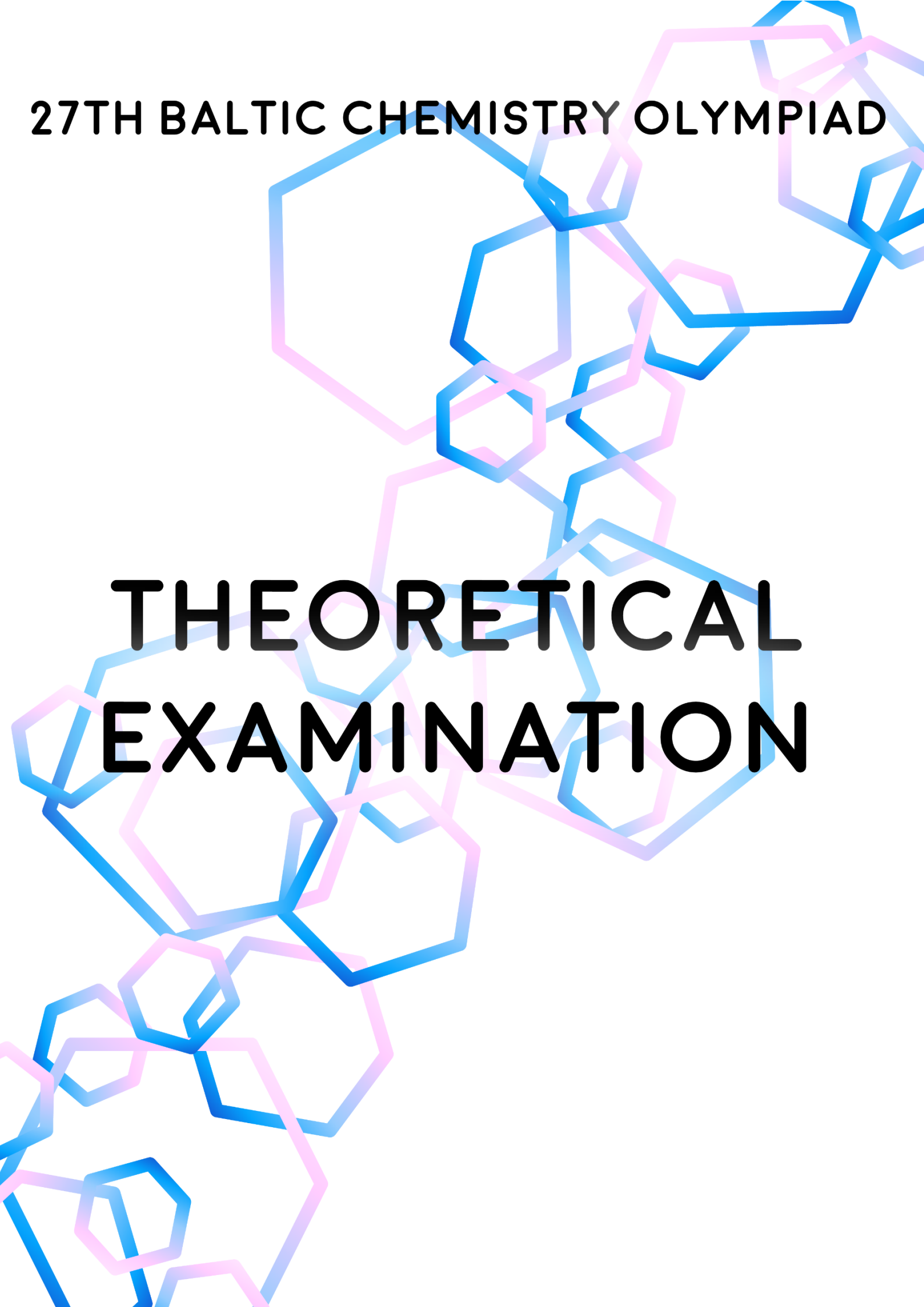




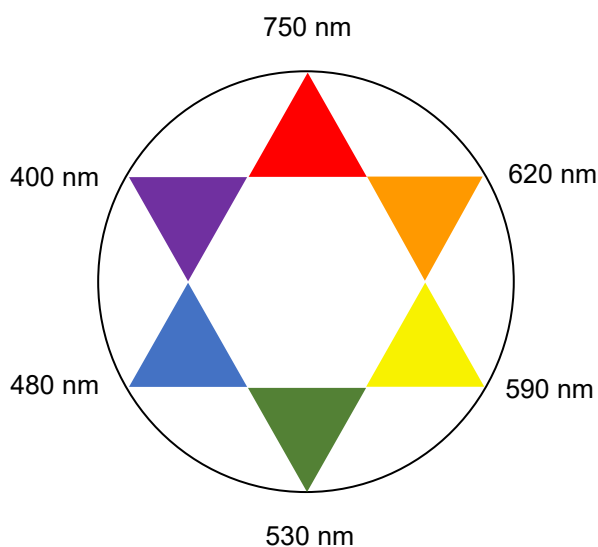
27TH BALTIC CHEMISTRY OLYMPIAD

**THEORETICAL
EXAMINATION**

Üldised juhised

- Käesolev teoreetilise töö vihik sisaldab **30** lehekülge.
- Sa võid tööd alustada alles siis, kui on antud käsk “**START**” .
- Sul on töö tegemiseks **5 tundi**.
- Kõik tulemused ja vastused tuleb selge käekirjaga **kirjutada pastapliiatsiga vastavatesse kastidesse** vihikulehtedel. **Vastuseid, mis on kirjutatud kastidest välja, ei hinnata.**
- Ära kasuta harilikku pliiatsit ega markerit vastuste kirjutamiseks. Ka neid vastuseid ei hinnata.
- Sa võid kasutada kalkulaatorit.
- Sulle antakse 3 paberilehte mustandi kirjutamiseks. Kui vajad rohkem, siis kasuta vihikulehtede tühja poolt.
- Ametlikku **inglisekeelset varianti** praktilise töö vihikust on võimalik näha soovi korral ainult sellega tutvumiseks.
- Kui sul on vaja korraks ruumist lahkuda, et kasutada tualetti või natuke süüa või juua, anna sellest teada juhendavale assistendile. Ta tuleb sinuga kaasa.
- Juhendaja annab teada, kui töö lõpuni on jäänud 30 minutit.
- Kui on antud käsk “**STOP**”, pead töö koheselt lõpetama. Kui sa siis ei lõpeta töötamist või kirjutamist, saad teoreetilise töö eest 0 punkti.
- Pärast käsku “**STOP**” kirjutab juhendaja allkirja sinu vastustelehele. Pärast seda, kui oled vihikule ka ise alla kirjutanud, pane allkirjadega vihik tagasi ümbrikusse ja jäta see oma töökohale.

Nähtava valguse värviratas

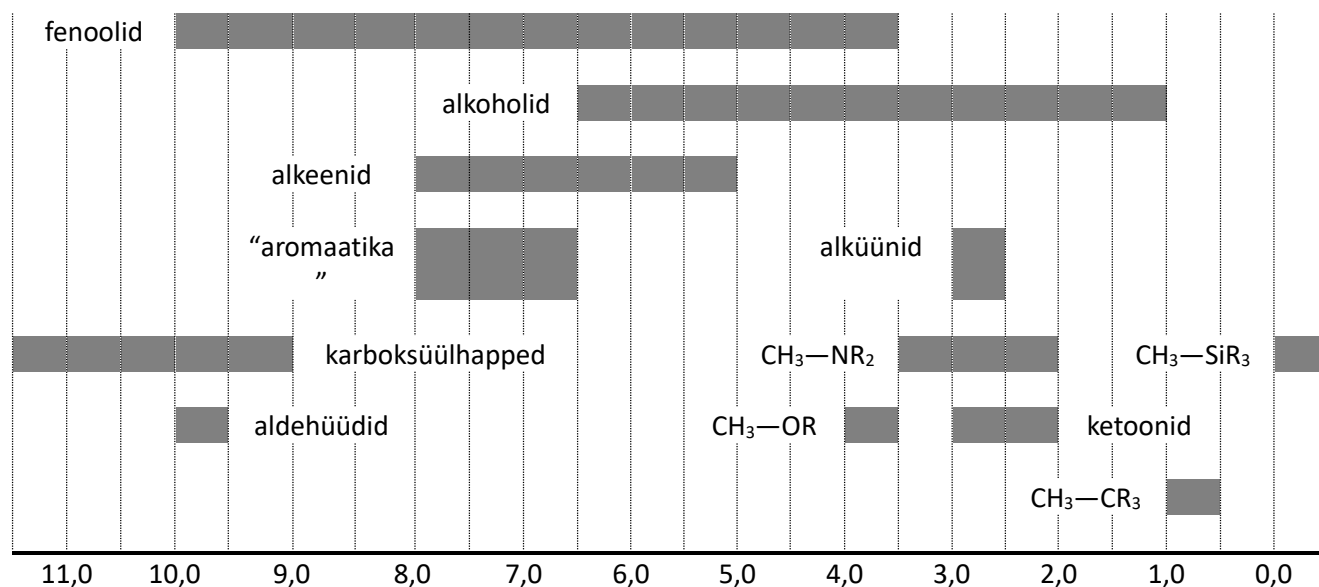


Perioodilisustabel

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 24.31	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	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 -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

¹H NMR keemilised nihked (ppm/TMS)





Füüsikalised konstandid ja valemid

Avogadro arv:	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universaalne gaasikontant:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Valguse kiirus:	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Plancki konstant:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faraday arv:	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Standardrõhk:	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Normaalrõhk (atmosfäärirõhk):	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Celsiuse skaala nullpunkt:	$273,15 \text{ K}$
Elektroni mass:	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Aatommassiühik:	$u = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ongström:	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Elektronvolt:	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Vatt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Ideaalgaasi olekuvõrrand:	$pV = nRT$
Termodünaamika esimene seadus:	$\Delta U = q + W$
Elektriseadme võimsus:	$P = UI$ milles U on pinge ja I elektrivoolu tugevus
Entalpia:	$H = U + pV$
Gibbsi vabaenergia:	$G = H - TS$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
Reaktsioonijagatis Q reaktsiooni $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ jaoks:	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

Entroopiamuut:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

milles q_{rev} on pöörduvas protsessis osalev soojushulk

Soojushulk

$$\Delta q = nc_m \Delta T$$

temperatuurist sõltumatu c_m korral:milles c_m on molaarne soojusmahtuvus

Van't Hoffi võrrand:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Henderson–Hasselbalchi võrrand:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Nernst–Petersoni võrrand:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Footoni energia:

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

 E antuna ühikutes eV ja J:

$$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/C}$$

Lambert–Beer seadus:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

Lainearv:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Molekuli AX taandatud mass μ :

$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$$

Harmoonilise ostsillaatori energia:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Arrheniuse võrrand:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Reaktsiooni kiirusvõrrandid integreeritud kujul:

Nulljärku reaktsioon:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Esimest järku reaktsioon:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Teist järku reaktsioon:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Ülesanne 1. Rauda kompleksid (9%)

Raud on element, mida leidub Maa koostises massi järgi kõige rohkem (34,6%). Maakooses leidub rauda 4,65%. Rauda on kasutatud mitmete tööriistade valmistamiseks. Sõltuvalt vesilahuse pH-st võivad Fe^{3+} -ioonid moodustada erivärvilisi oktaeedrilisi komplekse. Raud(III)ioone sisaldav sool lahustati kontsentreeritud happes ja lahuse pH-d tõsteti aeglaselt NaOH lahuse tilkhaaval lisamisega. NaOH lahuse lisamise ajal muutus lahuse värvus järk-järgult, mida kirjeldab järgnev tabel:

pH	Lahuse värvus	Kompleks
Kasv ↓	Kahvatu violetne	A
	Kollane	B
	Roheline	C

a) Kirjuta komplekside **A**, **B** ja **C** valemid. Kui kompleksidel **A**, **B** või **C** on isomeere, esita nende struktuurid.

A	B	C
Isomeerid		

b) Kirjuta **B** moodustumise reaktsioonivõrrand kompleksist **A** ja **C** moodustumise reaktsioonivõrrand kompleksist **B**.

B
C

c) Kõrge pH väärtuse juures Fe^{3+} -ioone lahuses praktiliselt ei leidu, sest moodustub pruun tahke aine **D**. Kirjuta aine **D** valem.

D

Magnetiliste mõõtmiste käigus leiti, et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ioonil on üks paardumata elektron, ent $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -ioonil rohkem kui üks paardumata elektron.

d) Joonista mõlema kompleksi jaoks d-orbitaalide energiadiagrammid kristallivälja teooria järgi.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
---------------------------------	--

e) Tõmba mõlemal puhul õigele vastusele ring ümber:

i) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ on A) Paramagneetiline B) Diamagneetiline

ii) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ on A) Paramagneetiline B) Diamagneetiline

Fe^{2+} -ioonid segavad sageli teiste ionide määramist. Selle mõju vältimiseks lisatakse lahusele naatriumoksalaati. Fe^{2+} moodustab oksalaatioonidega väga stabiilse oktaeedrilise kompleksi (püsivuskonstant $K = 1,7 \cdot 10^5$). Võrdse ruumalaga Fe^{2+} lahus (Fe^{2+} -ioonide sisaldus $0,20 \text{ g/dm}^3$) ja $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ lahus ($0,20 \text{ mol/dm}^3$) segati kokku.

f) Leia $0,20 \text{ mol/dm}^3$ naatriumoksalaadi lahuse pH (oblikhappe $\text{pK}_{a1} = 1,27$; $\text{pK}_{a2} = 4,27$).

- g) Mitu protsenti Fe^{2+} -ioonidest jääb lahusesse komplekseerumata kujul, kui segada võrdse ruumalaga $0,20 \text{ g/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ ja $0,20 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ lahused? Näita enda arvutusi. (**Vihje:** Kuna $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ kontsentratsioon on suhteliselt kõrge, võid eeldada, et kompleksi moodustumine ei mõjuta seda.)

$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ lahus neelab tugevasti valgust $\lambda = 490 \text{ nm}$ juures. Seda kasutatakse raua kontsentratsiooni spektrofotomeetrilisel määramisel valges veinis. Veini lisatakse H_2O_2 , HNO_3 ja KSCN ning mõõdetakse neelduvust.

- h) Kirjuta SCN^- -iooni Lewise täppvalem. Kui esinevad resonantsstruktuurid, esita ka need.

- i) Millist värvi on $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ lahus? Tõmba õigele vastusele ring ümber.

A) sinakaslilla; B) rohekassinine;
C) värvitu; D) kollakasoranž.

- j) Miks lisatakse veini H_2O_2 ja HNO_3 ? Kirjuta lühendatud ioonvõrrand/ioonvõrrandid sobiliku reaktsiooni/sobilike reaktsioonide jaoks.

Määrati, et 100,0 g ühendit $X_y[Fe(CN)_6]_z$ sisaldab 45,50 g rauda.

k) Leia element **X** ja kirjuta ühendi valem. Näita oma arvutusi.

Ülesanne 2. CaCO_3 looduses ja laboris (10%)

Selle ülesande lahendamiseks kasuta termodünaamilisi andmeid järgnevast tabelist. Eelda, et kõik gaasid ja lahused on ideaalsed ning kõigi reaktsioonide entalpiamuudud on temperatuurist sõltumatud.

Termodünaamilised andmed 298 K ja 1 bar juures.

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ/mol}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ/mol}$	$S^\circ / \text{J/(mol}\cdot\text{K)}$
CaO(t)	−635,1	−604,0	39,75
$\text{Ca}^{2+}(\text{l})$	−542,8	−553,6	−53,1
$\text{Ca(OH)}_2(\text{t})$	−986,1	−898,5	83,4
$\text{CaCO}_3(\text{t, kaltsiit})$	−1206,9	−1128,8	92,9
$\text{CaCO}_3(\text{t, aragoniit})$	−1207,1	−1127,7	88,7
$\text{CO}_2(\text{g})$	−393,5	−394,4	213,7
$\text{H}_2\text{O(v)}$	−285,8	−237,2	69,9
$\text{OH}^-(\text{l})$	−230,0	−157,2	−10,7

Kaltsiumkarbonaat esineb looduses mitme erineva kristallstruktuuri vormis (erinevate polümorfidena). Kolm polümorfi on veevaba kaltsiumkarbonaadi omad. Mineraal ikaiit (ing k *ikaite*) on hüdraatunud kaltsiumkarbonaat, mida leiab Gröönimaal Ikka Fjordi külmades vetes.

- a) Kuumutades kaotab ikaiit ($\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) kergesti umbes 52% selle algsest massist. Tugeval kuumutamisel (1000°C) kaotab see täiendavalt umbes 21% selle algsest massist. Määra x valemis $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Näita oma arvutusi.

b) Kas kaltsiit või aragoniit on 298 K ja 1 bar juures stabiilsem polümorf? Märgi õigesse kastikesse linnuke.

A) Kaltsiit

B) Aragoniit

c) Kaltsiumkarbonaati sisaldavad mineraalid on looduses laialt levinud ja põhjustavad vee muutumist karedaks. Kirjuta keemiline võrrand, mis näitab, mis juhtub kaltsiumkarbonaadiga kareda vee moodustumisel.

d) Arvuta reaktsiooni $\text{CaCO}_3(\text{t, kaltsiit}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{t}) + \text{CO}_2(\text{g})$ tasakaalukonstant 25 °C juures.

- e)** Arvuta reaktsiooni $\text{CaCO}_3(\text{t, kaltsiit}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{t}) + \text{CO}_2(\text{g})$ tasakaalukonstant 1070 K juures.

Laboris konstrueeriti eriline tihedalt suletud reaktor, mis võimaldab kuumutada aineproove. Reaktoris võib sisestada tahkeid proove ilma gaasi lekketa. Reaktori ruumala on $5,0 \text{ dm}^3$. Alguses täideti reaktor argooniga (25°C , $p=1,0 \text{ bar}$)

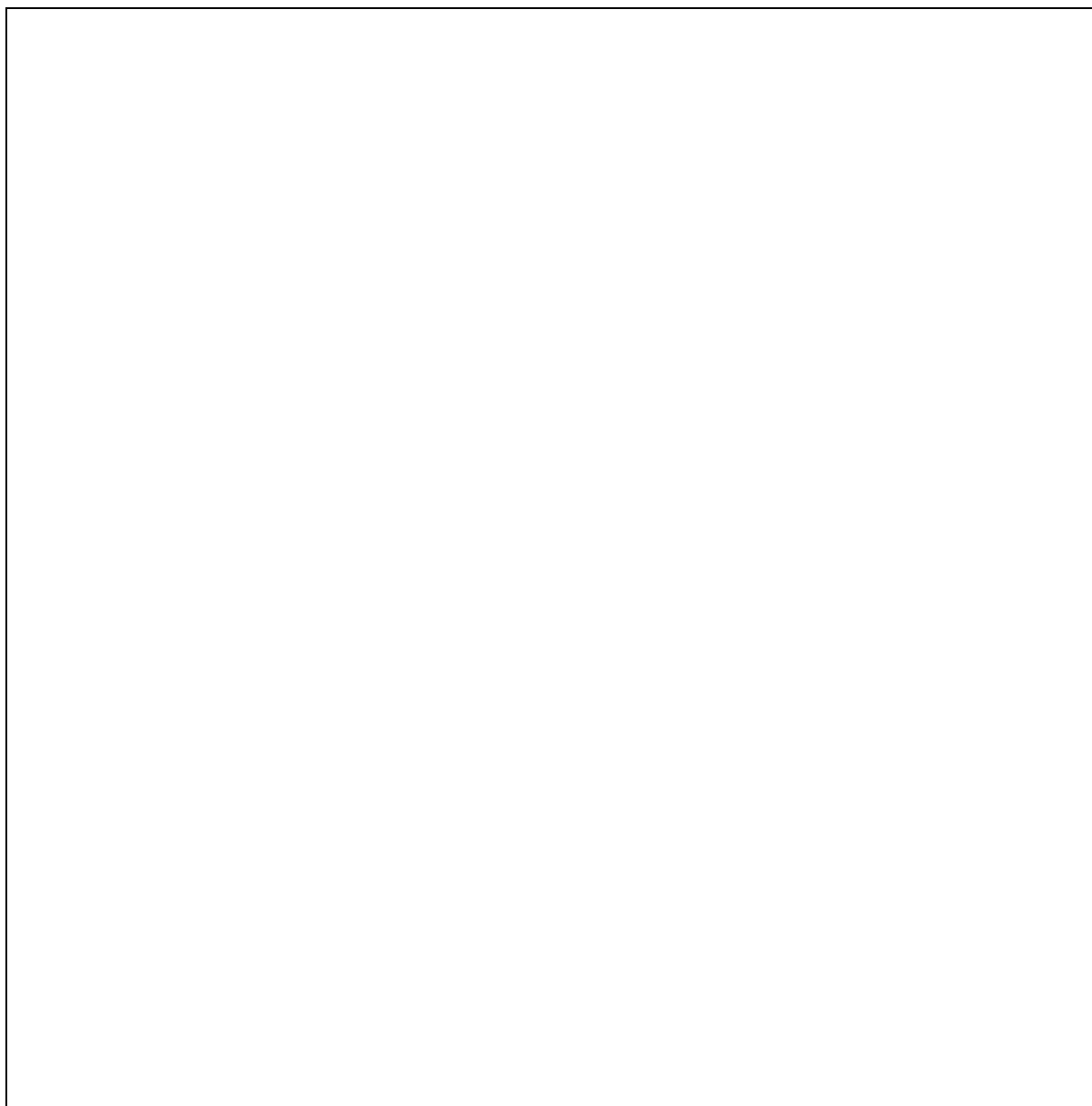
- f)** Arvuta rõhk reaktoris (baarides), kui temperatuur tõsteti väärtuseni 1070 K.

- g)** Seejärel sisestati viis proovi kaltsiiti antud järjekorras reaktoris. Iga proovi mass oli 1,0 g. Temperatuur jäi katse käigus 1070 K juurde. Uus kaltsiidiproov sisestati alles pärast püsiva rõhu püstitumist reaktoris. Arvuta lõplik gaasi kogurõhk reaktoris pärast kõigi kaltsiidiproovide sisestamist. Täida järgnev tabel ja näita oma arvutusi.

	Pärast 1. proovi (1,0 g)	Pärast 2. proovi (1,0 g)	Pärast 3. proovi (1,0 g)	Pärast 4. proovi (1,0 g)	Pärast 5. proovi (1,0 g)
Gaasi kogurõhk reaktoris (bar)					

Arvutused

- i) Katse lõpus jahutati reaktor kiiresti maha temperatuurini 25 °C ja uhuti läbi argooniga, et vabaneda kogu süsinikdioksiidist. Reaktorist saadud tahkete ainete segu viidi vette. Lahuse lõppruumala on 0,60 dm³. Arvuta selle lahuse pH (25 °C juures). Kirjuta välja oma arvutused.



Ülesanne 3. Värviküllas kineetika (10%)

Nii jodiid- ja raud(III)ioonid kui ka jood ja tiosulfaatioonid reageerivad vesilahuses spontaanselt teineteisega.

- a) Uuri antud standardpotentsiaale ja ennusta reaktsioonide saaduseid, kui reageerivad i) Fe^{3+} ja I^- ning ii) I_2 ja $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Kirjuta välja ka oma arvutused. Kirjuta ja tasakaalusta toimuvate reaktsioonide võrrandid $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,04 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = +2,20 \text{ V}$; $E^\circ(\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{IO}_3^-/\frac{1}{2}\text{I}_2) = +1,20 \text{ V}$; $E^\circ(\text{HOI}/\frac{1}{2}\text{I}_2) = +1,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0,08 \text{ V}$.

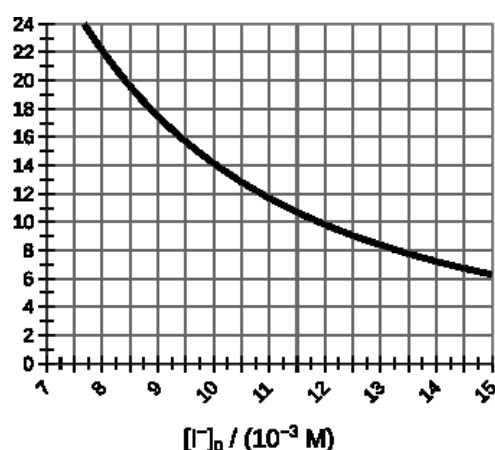
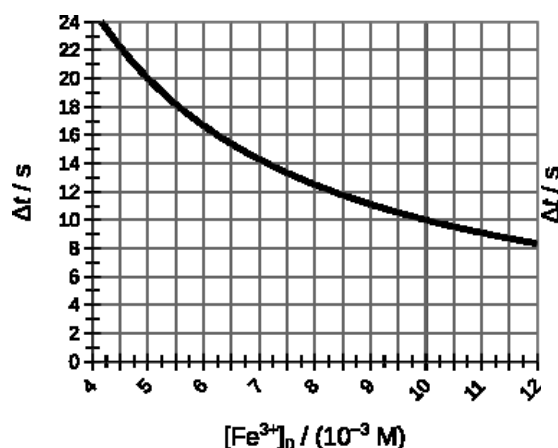
i)

Reaktsioon(id):

ii)

Reaktsioon(id):

Jodiidi oksüdeerumine raud(III)ioonide abil võib toimuda “keemilise kella” tüüpi reaktsioonina, kui juurde on lisatud $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ioonid ja tärkliis. Reaktsioonid algavad raud(III)nitraadi lahuse segamisega lahusega, mis sisaldab tiosulfaati, joodi ja tärkliisi. Lahus muutub koheselt lillaks, sest tekib $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)^+$ kompleks. Värv kaob järk-järgult, kuni lahus muutub värvituks. Järsku muutub lahus tumesiniseks, sest moodustuvad tärkliise-pentajodiidi kompleksid. Jodiidi ja raud(III)iooni vahelise reaktsiooni kineetikat saab uurida reaktsiooni algkiiruste meetodiga, mõõtes aega (Δt), mis on kulunud kahe lahuse segamisest järsu värvuse muutuseni. Kindlates tingimustes on algne reaktsioonikiirus pöörvõrdeline kulunud ajaga $v_0 = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/\Delta t$. Kaks järgnevat graafikut saadi Δt mõõtmisel pärast erinevate lahuste segamist, mille tulemusel $[\text{Fe}^{3+}]_0$ või $[\text{I}^-]_0$ ionide algkontsentratsioonid erinesid, ent lahuste teiste ainete kontsentratsioonid jäid konstantseteks.



b) Näita, kuidas määrata reaktsiooni järk i) Fe^{3+} ja ii) I^- suhtes ning arvuta $[\text{Fe}^{3+}]$ poolestusaeg lahuses nende katsetingimuste juures.

i)

Reaktsiooni järk Fe^{3+} suhtes: _____

Poolestusaeg: _____

ii)

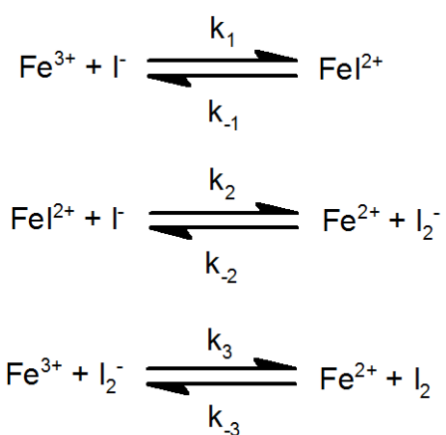
Reaktsiooni järk I^- suhtes: _____

Mõned eksperimendi tulemused on kokku võetud järgnevas tabelis:

#	$[\text{Fe}^{3+}]_0$	$[\text{I}^-]_0$	$v_0 [\text{M s}^{-1}]$
1	0,09900	0,0744	0,008836
2	0,09900	0,0431	0,002978
3	0,04945	0,0960	0,007319
4	0,00118	0,0960	0,000175
5	0,00118	0,0607	0,000070
6	0,00118	0,0431	0,000035

c) Arvuta reaktsiooni kiiruskonstant.

Järgnev reaktsiooniskeem pakuti välja I⁻ toimel aset leidva Fe³⁺ redutseerumisreaktsiooni mehhanismi seletamiseks:



d) Tuleta Fe³⁺ reageerimise kiirusvõrrand ($-d[\text{Fe}^{3+}]/dt$) ja kirjuta välja ka kõik mõistlikud eeldused, mida teed.

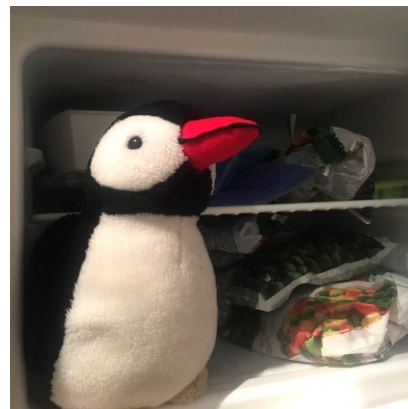
e) Tee järeldus, kas eksperimentaalsed andmed toetavad pakutud mehhanismi. Tõmba õigele vastusele ring ümber.

A) Kinnitavad

B) Ei kinnita

Ülesanne 4. Veidi pingviinkeemiat (10%)

Adeelia pingviinid võivad oma pesitsusalas Antarktikas sattuda intensiivse päikesekiirguse mõju alla. Tugeva kuumastressi tõttu võib hauduv pingviin hakata lõõtsutama, mis mõjutab gaaside sisaldust veres ja seega vere happe-aluse tasakaalu. Järgnevalt uurid, kuidas temperatuur mõjutab vere pH taset hingamisega reguleeritud veres lahustunud CO_2 taseme ning $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2(\text{aq})/\text{CO}_2(\text{g})$ tasakaalu kaudu. On teada järgnevad andmed: $\text{p}K_{\text{a}1}(38,5\text{ }^\circ\text{C}) = 6,07$, $\text{p}K_{\text{a}1}(25\text{ }^\circ\text{C}) = 6,35$, $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CO}_2, \text{ veri}) = 19,95\text{ kJ mol}^{-1}$ (aurustumisentalpia), $K_{\text{H}}(\text{CO}_2, 38,5\text{ }^\circ\text{C}) = 2,2 \cdot 10^{-4}\text{ mol m}^{-3}\text{ Pa}^{-1}$ (lahustuvuskonstant e Henry konstant).



- a)** Kasuta Henderson-Hasselbalchi võrrandit, et arvutada Adeelia pingviini vere pH normaalsel kehatemperatuuril ($38,5\text{ }^\circ\text{C}$), kui $[\text{HCO}_3^-] = 29,4\text{ mM}$ ja $p(\text{CO}_2) = 4,9\text{ kPa}$.

pH =

- b)** Arvuta $\text{p}K_{\text{a}1}(40,7\text{ }^\circ\text{C})$ ja $K_{\text{H}}(\text{CO}_2, 40,7\text{ }^\circ\text{C})$ väärtused antud tingimustes.

$\text{p}K_{\text{a}1}(40,7\text{ }^\circ\text{C}) =$

$K_{\text{H}}(\text{CO}_2, 40,7\text{ }^\circ\text{C}) =$

- c) Hinda Adeelia pingviini vere pH-d kriitilise kehatemperatuuri (40,7 °C) juures, eeldades, et CO₂ rõhk jääb samaks ja HCO₃⁻ kontsentratsioon sõltub pH-st järgmise seose kaudu: $[\text{HCO}_3^-] = (302,4 - 36,4 \cdot \text{pH}) \text{ mM}$.

pH =

- d) Hinda Adeelia pingviini vere pH-d kriitilise kehatemperatuuri (40,7 °C) juures, eeldades, et hüperventilatsiooni tõttu kahaneb $p(\text{CO}_2)$ väärtuseni 1,5 kPa

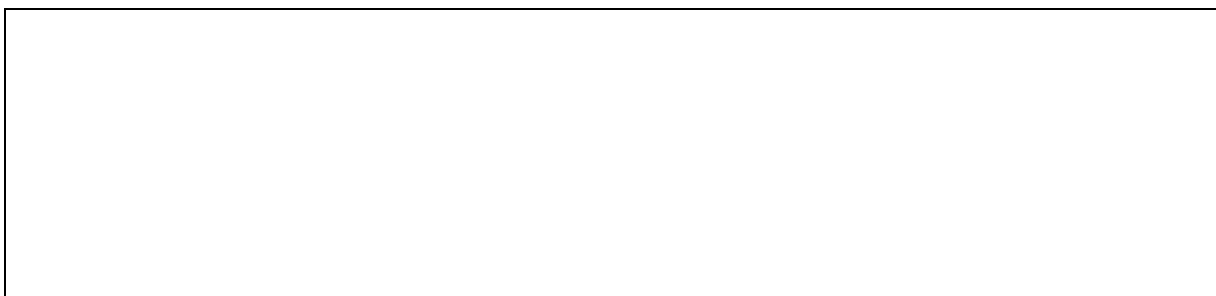
pH =

- e) Kas kirjeldatud ülekuumenemine võib põhjustada mõne järgnevatest seisunditest? **Vihje:** “hüpo” ja “hüper” pärinevad kreekakeelsestest sõnadest, mis tähendavad vastavalt “all” ja “üleval”. Tõmba õigetele vastustele ring ümber:

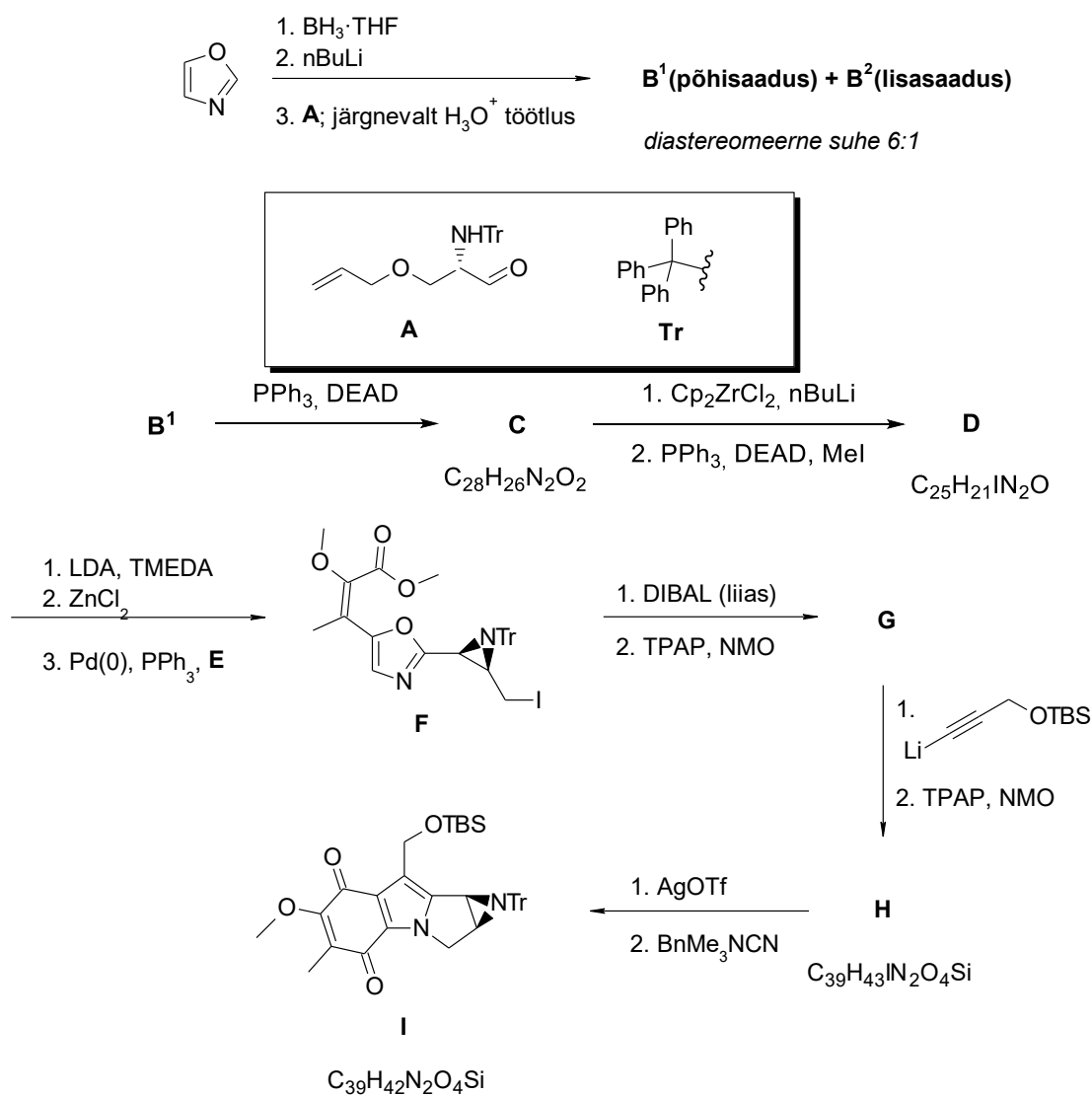
- | | |
|---------------|----------------|
| A) Alkaloos | C) Atsidoos |
| B) Hüpokarbia | D) Hüperkarbia |

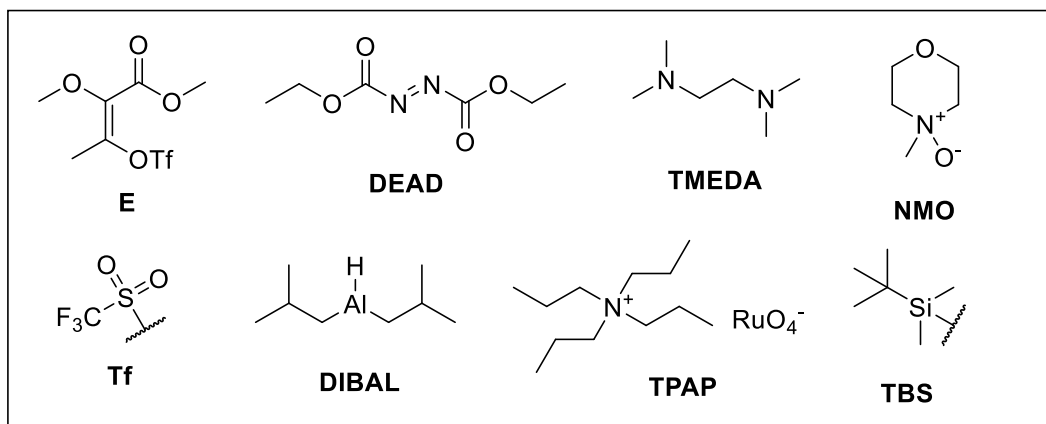
Et saada lahti soovimatust selektiivsusest, lisatakse enne liitiumi sisseviimist 1 ekvivalent BH_3 .

b) Seleta mehhanismi või struktuuride abil, kuidas BH_3 lisamine võiks muuta selektiivsust.



Kirjeldatud meetodi abil üritati sünteesida sünteetilis ühendit *Aziridinomitosene A*, mille üldine struktuur meenutab looduslikke ühendeid mitomütsiine, mis omavad ka kasvajatevastast aktiivsust. Süntees algab liitiumi selektiivse sisseviimisega oksasooli.





Pane tähele: Cp_2ZrCl_2 , BuLi tingimustes eemaldatakse kaitsev allüülrühm.

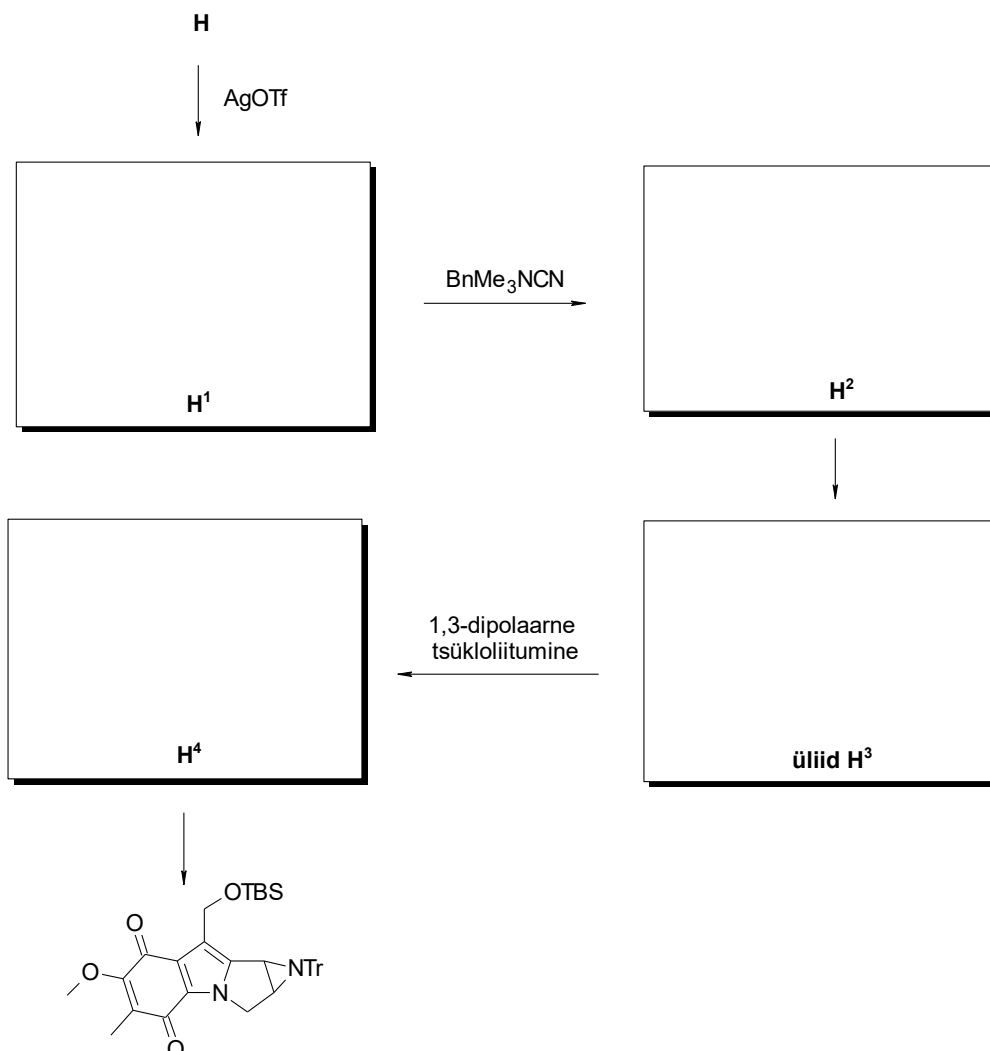
c) Joonista ühendite **B¹**, **B²**, **C**, **D**, **G**, **H** strktuurivalemid koos stereokeemiaga.

B¹	B²
C	D
G	H

d) Kirjuta reaktsiooni $B^1 \rightarrow C$ mehhanism. Võid kasutada lühendeid ja tähistada lühendatult molekuliosad, mis ei võta mehhanismist osa.



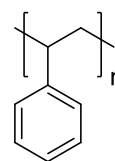
Reaktsioon $H \rightarrow I$ on keerukas mitmeetapiline muundumine. Esmalt lisatakse AgOTf ühendile **H**, mis tekitab ioonilise ühendi **H¹** ja kollase soola. **H¹**-le lisatakse BnMe₃NCN, mis on tsüaniidioonide allikas ja moodustub liitumissaadus **H²**, mis regrupeerub asometiinüliidiks **H³**. Üliid **H³** reageerib intramolekulaarses (molekulisiseses) 1,3-dipolaarses tsüklooliitumises, moodustades **H⁴**, mis järgnevalt reageerib ühendiks **I**.



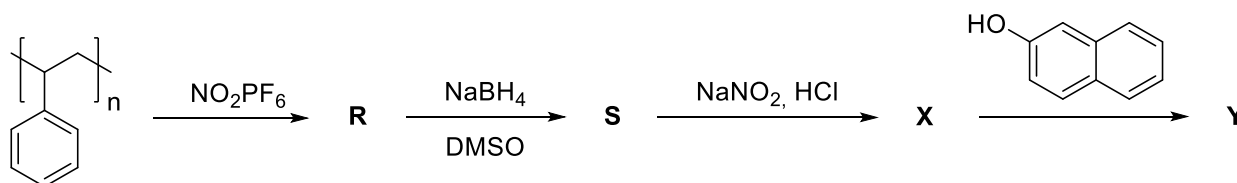
e) Kirjuta kõik struktuurid ülalolevatesse tühjadesse kastidesse.

Ülesanne 6. Deformeerunud polümeerid (10%)

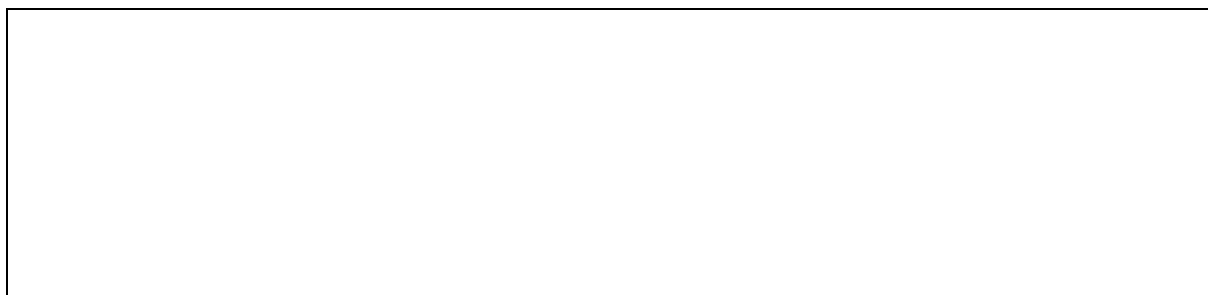
Selleks, et muuta polüstüreeni (paremal) värvi, võib kasutada n-ö polümeeranaloogseid reaktsioone, mis mõjutavad ainult funktsionaalrühmi, ent jätavad alküülahelad muutumatuks. Sellised reaktsioonid võivad olla kasulikud ka nende polümeeride sünteesil, mida on võimatu valmistada monomeeridest.



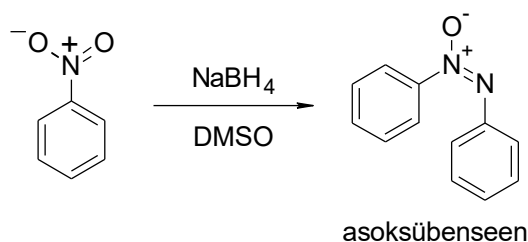
Vaatleme ühte võimalikku viisi, kuidas modifitseerida polümeeri (järgnev skeem):



a) Tuvasta saadus **R**, arvestades, et kõiki benseenitsükleid ei nitreerita.

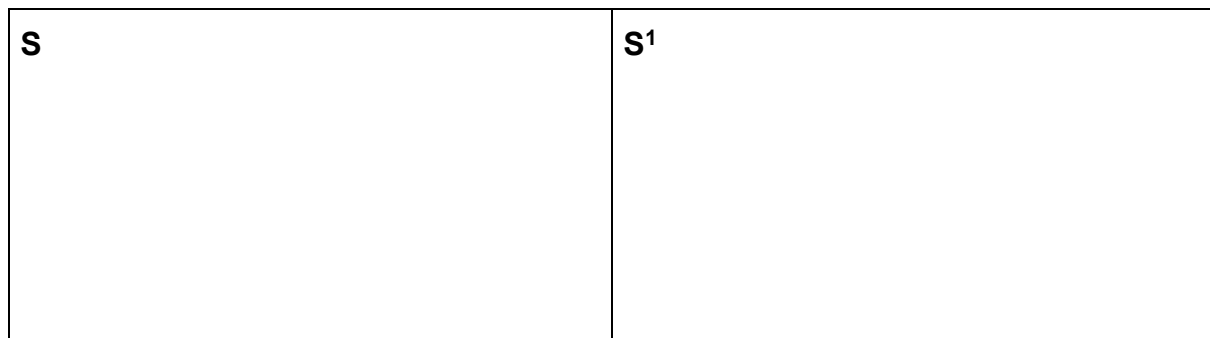


NaBH_4 ei ole aromaatsete nitroühendite redutseerimiseks hea valik, sest reaktsioonil võib tekkida erinevaid kõrvalsaaduseid, näiteks asoksübenseen:



Kõrvalsaadused moodustuvad, sest redutseerumine toimub sammhaaval.

b) Tuvasta saaduse **S** ja nelja teise võimaliku vaheühendi (**S¹**, **S²**, **S³** ja **S⁴**) struktuurid, teades, et **S** on täielikult redutseeritud.



S²	S³
S⁴	Vaba ruum

c) Millised kaks vaheühendit viivad asoksübenseeni moodustumiseni? Tõmba õigetele vastustele ring ümber.

A) **S¹** B) **S²** C) **S³** D) **S⁴**

d) Milline saadus moodustub täiendavalt asoksübenseeni tekkereaktsioonil?

e) Tõmba õigele vastusele ring ümber: asoksüsaadused moodustuvad ...

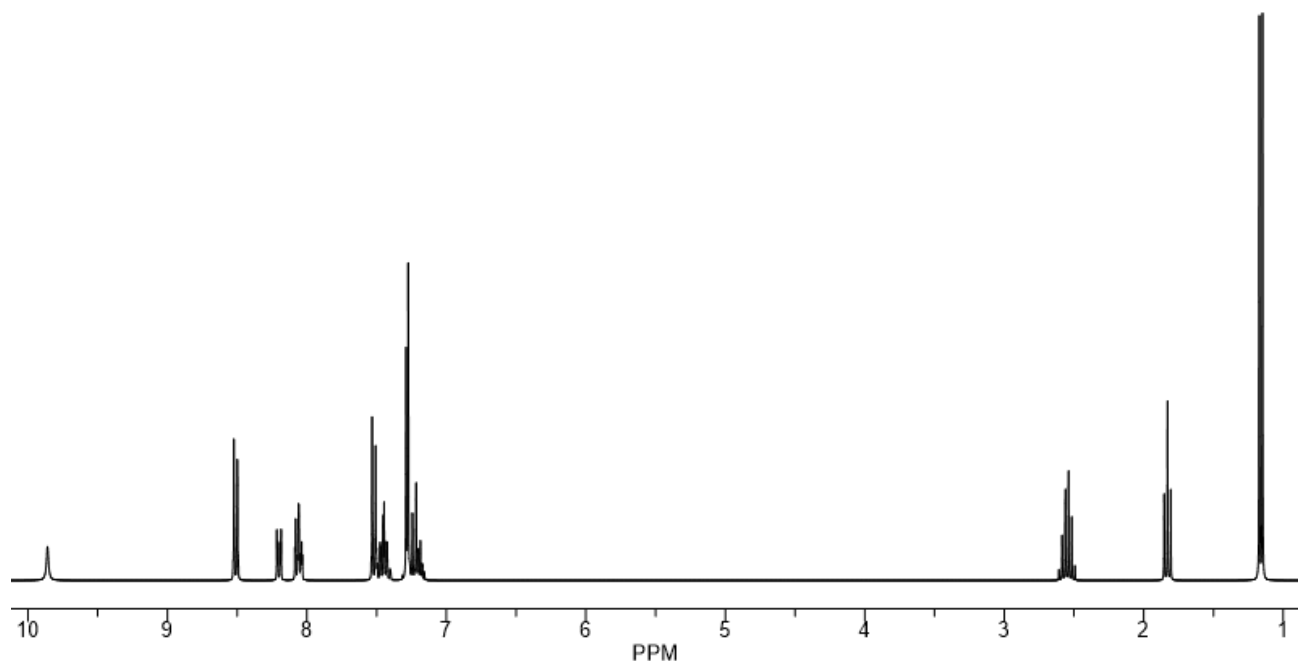
A) kõrgetel polüstüreeni kontsentratsioonidel.

B) madalatel polüstüreeni kontsentratsioonidel.

Mugavama **R**-i redutseerimise käigus (vesinikuga), moodustus polümeer **P**. 1,000 g **P** tiitrimisel kulus 1,920 mL 0,2000 M HCl lahust.

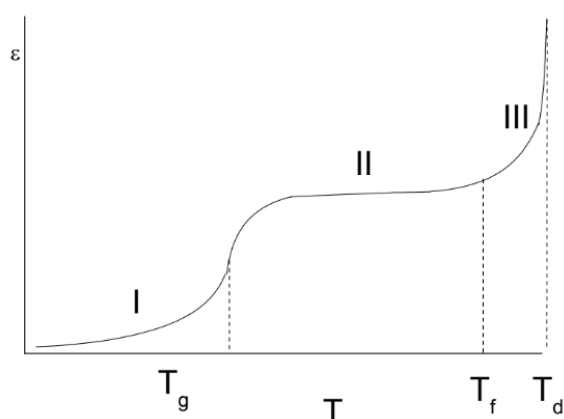
f) Arvuta nitreeritud benseenitsüklite protsent, eeldades, et kõik reaktsioonid kulgevad lõpuni.

g) Esita Y-i ^1H NMR spektri põhjal X ja Y struktuurid:



Y: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9,86 ppm (s), 8,51 (d), 8,20-8,05 (m), 7,52-7,43 (m), 7,27-7,19 (m), 2,58-2,53 (m), 1,89-1,83 (m), 1,16 (d)

X	Y
---	---



määrab makromolekulide segmentide liikumine (II). Temperatuurist T_f läheb polümeer vedelasse olekusse ja temperatuuril T_d laguneb.

- h)** Skitseeri termomehhaanilised kõverad ja tähista samal graafikul faasisiirde temperatuurid.
- i)** Nitreeritud polüstüreeni jaoks, mis on redutseeritud NaBH_4 liiaga madala polümeeri kontsentratsiooni juures (nitreeritud/nitreerimata = **5%**).
- ii)** Nitreeritud polüstüreeni jaoks, mis on redutseeritud NaBH_4 liiaga kõrge polümeeri kontsentratsiooni juures (nitreeritud/nitreerimata = **5%**).
- iii)** Nitreeritud polüstüreeni jaoks, mis on redutseeritud NaBH_4 liiaga kõrge polümeeri kontsentratsiooni juures (nitreeritud/nitreerimata = **15%**).

Vihje: Tuleta meelde oma vastust küsimusele **e**).