



Teoreetiline voor

Hindajatele:

Õpilase nimi:				Õpilase kood:				
Ülesande nr.								
1	2	3	4	5	6			

**22. aprill 2022
Vilnius, Leedu**

1																		18																																																																																																																											
1	1.00794 H 0.28																	4.00260 He 1.40																																																																																																																											
2	3	6.941 Li																4	9.01218 Be																13	5	10.811 B 0.89																14	6	12.011 C 0.77																15	7	14.0067 N 0.70																16	8	15.9994 O 0.66																17	9	18.9984 F 0.64																10	20.1797 Ne 1.50															
3	11	22.9898 Na																12	24.3050 Mg																13	26.9815 Al	14	28.0855 Si 1.17	15	30.9738 P 1.10	16	32.066 S 1.04	17	35.4527 Cl 0.99	18	39.948 Ar 1.80																																																																																															
4	19	39.0983 K	20	40.078 Ca	21	44.9559 Sc	22	47.867 Ti 1.46	23	50.9415 V 1.33	24	51.9961 Cr 1.25	25	54.9381 Mn 1.37	26	55.845 Fe 1.24	27	58.9332 Co 1.25	28	58.6934 Ni 1.24	29	63.546 Cu 1.28	30	65.39 Zn 1.33	31	69.723 Ga 1.35	32	72.61 Ge 1.22	33	74.9216 As 1.20	34	78.96 Se 1.18	35	79.904 Br 1.14	36	83.80 Kr 1.90																																																																																																									
5	37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr	39	88.9059 Y	40	91.224 Zr 1.60	41	92.9064 Nb 1.43	42	95.94 Mo 1.37	43	(97.905) Tc 1.36	44	101.07 Ru 1.34	45	102.906 Rh 1.34	46	106.42 Pd 1.37	47	107.868 Ag 1.44	48	112.41 Cd 1.49	49	114.818 In 1.67	50	118.710 Sn 1.40	51	121.760 Sb 1.45	52	127.60 Te 1.37	53	126.904 I 1.33	54	131.29 Xe 2.10																																																																																																									
6	55	132.905 Cs	56	137.327 Ba	57-71	178.49 La-Lu	72	178.49 Hf 1.59	73	180.948 Ta 1.43	74	183.84 W 1.37	75	186.207 Re 1.37	76	190.23 Os 1.35	77	192.217 Ir 1.36	78	195.08 Pt 1.38	79	196.967 Au 1.44	80	200.59 Hg 1.50	81	204.383 Tl 1.70	82	207.2 Pb 1.76	83	208.980 Bi 1.55	84	(208.98) Po 1.67	85	(210) At	86	(222.02) Rn 2.20																																																																																																									
7	87	(223) Fr	88	(226.03) Ra 2.25	89-103	Ac-Lr	104	(261.11) Rf	105	(262.11) Db	106	(263.12) Sg	107	(262.12) Bh	108	(265) Hs	109	(266) Mt	110	(271) Ds	111	(272) Rg	112	(285) Cn	113	(284) Nh	114	(289) Fl	115	(288) Mc	116	(293) Lv	117	(294) Ts	118	(294) Og																																																																																																									

Aatomnumber →

← Aatommass

← Elemendi sümbol

← Kovalentne raadius, Å

Aatomnumber →
 Aatommass
 Elemendi sümbol
 Kovalentne raadius, Å

57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72
89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244) Pu 1.59	95 (243.06) Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

--	--	--

Konstandid ja valemid

Avogadro arv, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmanni konstant, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Universaalne gaasikonstant, $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Valguse kiirus, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Plancki konstant, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Faraday konstant, $F = 9,64853399 \times 10^4 \text{ C}$

Elektroni mass, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standardrõhk, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosfäärirõhk, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Celsiuse skaala nullpunkt, $273,15 \text{ K}$

1 pikomeeter (pm) = 10^{-12} m ; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$; nanomeeter (nm) = 10^{-9} m

1 eV = $1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 amü = $1,66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Ideaalgaasi olekuvõrrand: $PV = nRT$

Entalpia: $H = U - PV$

Gibbsi vabaenergia: $G = H - TS$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Entroopiamuut: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, kus q_{rev} on soojushulk pöörduva protsessi jaoks

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{ideaalgaasi isotermilisel paisumisel})$$

Nernsti võrrand: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Footoni energia: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Lambert-Beer seadus: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

Integreeritud kiiruse võrrandid

Nullindat järku $[A] = [A]_0 - kt$

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

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

Arrheniuse võrrand $k = Ae^{-E_a / RT}$

Kood

--	--	--

Kood

--	--	--

Üldised juhised

- Kirjuta oma kood igale komplekti lehele.
- Sul on ülesannete lahendamiseks aega 5 tundi. Sa võid tööd **alustada** ainult siis, kui **START** märguanne on antud.
- Sa pead kirjutamise koheselt **lõpetama**, kui antakse **STOPP** märguanne.
- Ametlik ingliskeelne variant on soovi korral saadaval, kuid ainult selgituste tarbeks.

Kood

--	--	--

Problem 1 15%	Question	1	2.1	2.2	3	4	5	6	Total
	Points	6	9	6	11	3	2	8	45
	Score								

Ülesanne 1. Elemendi X keemia

Element **X** on väga oluline tööstuses, kus seda kasutatakse peamiselt pooljuhtide valmistamiseks, kuid ka lisandina pliisulamites. Veel möödunud sajandil kasutati erinevad **X**-ühendeid ka pestitsiididena ning varem isegi värvipigmentides rohelse tooni saamiseks, kuid nendest kasutusaladest on loobutud **X**-i mürgisuse tõttu. Antud element esineb maakoos mitmete mineraalide koostises, kusjuures suurem osa neist on levinud ka Hiinas. Üks sellistest mineraalidest on tennantiit, mille moodustavad kolm elementi: Cu, **X** ja **Y**. Perioodilisustabelis paiknevad elemendid **X** ja **Y** vastavalt rühmades 15 ja 16.

1) Tuvasta elemendid **X** ja **Y** ning **määra** tennantiidi brutovalem. Kristallograafilised andmed tennantiidi ühikraku kohta: võreparameeter $a = 10,186 \text{ \AA}$, valemühikuid ühikraku kohta $Z = 2$, tihedus $\rho = 4,6479 \text{ g cm}^{-3}$. Eelda, et tennantiidi ühikrakk on kuubiline. Elementkoostis massi järgi: $w_{\text{Cu}} = 51,56\%$, $w_{\text{X}} = 20,26\%$, $w_{\text{Y}} = 28,18\%$. (6 punkti)

X –

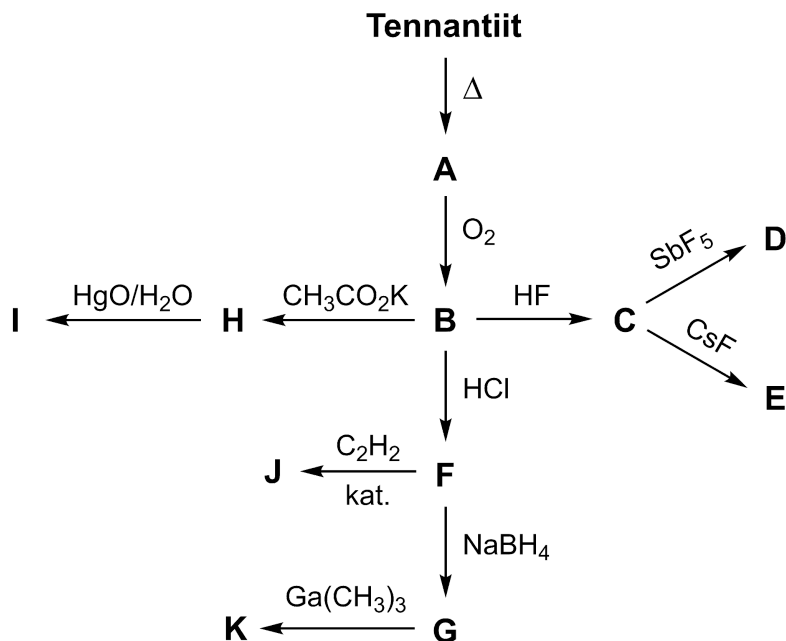
Y –

Tennantiidi brutovalem on .

Kood

--	--	--

Järgnevalt vaatleme **X**-i sisaldavate ühendite tootmist lähtudes sellest mineraalist.



Tennantiidi termilise lagundamise käigus tekib mineraal **A**, millel on kõrgsümmeetriline struktuur ning mis koosneb ainult **X**-st ja **Y**-st. Reaktsiooni käigus tekib kõrvalproduktina Cu_2Y ja eralduvad **Y**-i aurud. Ühendi **A** edasisel oksüdeerimisel saadakse oksiid **B** ($w_X = 75,7\%$), mida kasutatakse lähteainena peaaegu kõikide **X**-i sisaldavate ainete sünteesimiseks. Ühendi **C** reageerimisel SbF_5 -ga suhtes 1:1 moodustub sool **D**, mille katioon sisaldab elementi **X** ning anioon sisaldab Sb. **F**-i *anti*-liitumisel atsetüleenile tekib ühend **J**, mis on ljuisiidi (ingl k *Lewisite*) nime all tuntud organo-**X** ühend, mida on kasutatud keemiarelvana. Reaktsioonis **F**→**G** käitub naatriumborohüdriid hüdriidiooni doonorina. Materjal **K** on pooljuht. Ühendi **H** ($w_C = 21,26\%$, $w_H = 5,35\%$, $w_X = 66,31\%$, $w_O = 7,08\%$) ehk kakodüüloksiidi saamiseks peab kaaliumatsetaat reageerima ühendiga **B**. Selle reaktsiooni käigus eralduv gaas ning kõrvalproduktina tekib kaaliumisool. Ühe ekvivalendi **H** oksüdeerimisel tekib kaks ekvivalenti kakodüülhapet **I**.

2.1) Tuvasta ühendite **A–G** ja **K** brutovalemid (9 punkti).

A	B	C
D	E	F
G	K	<i>Parandused</i>

Kood

--	--	--

2.2) Joonista ühendite **H–J** struktuurivalemid. (6 punkti)

H	I	J

3) Kirjuta kõikide mainitud reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid. (11 punkti)

Reaktsioon	Tasakaalustatud reaktsioonivõrrand
Tennantiit → A	
A → B	
B → C	
C → D	
C → E	
B → F	
F → G	
F → J	
G → K	
B → H	
H → I	

Kood

--	--	--

Sarnaselt raskemetallide mürgistustele saab ühendiga **J** kokku puutunud patsiente ravida kelatsiooniteraapia abil. Kuulus näide kovalentselt seonduvast ravimist, mida kasutatakse spetsiifiliselt ljuisiidimürgistuse korral, on 2,3-dimeerkaptopropaan-1-ool, tuntud ka kui *British anti-Lewisite* (**BAL**).

4) Joonista **BAL** ning selle reageerimisel **J**-ga tekkiva ühendi struktuurivalemid. Tekkiva produkti molaarmass on $M = 258,62 \text{ g mol}^{-1}$. (3 punkti)

BAL	BAL -ist ja ljuisiidist moodustunud ühend
------------	--

5) Kasutades VSEPR teooriat, tuvasta ühendi **D** katiooni ning aniooni kujud. (2 punkti)

Ühendi D aniooni kuju on
Ühendi D katiooni kuju on

Tuumamagnetresonants- ehk TMR-spektroskoopia on kasulik ka mujal kui vaid orgaanilises keemias ning sobib samuti anorgaaniliste osakeste uurimiseks, kuigi see võib vahel osutada natuke keerulisemaks kvadрупoolsete tuumade (tuumade, mille spinn-kvantarv I on suurem kui $\frac{1}{2}$), mõjudest põhjustatud spektri joonekuju laienemise tõttu. Nagu ka prootonite ($I = \frac{1}{2}$) puhul orgaaniliste molekulide ^1H TMR spektrites, saab multiuletsete signaalide joonte arvu ennustada ka teiste TMR-aktiivsete tuumade jaoks valemi $2nI + 1$ abil, kus n on signaali lõhestavate tuumade arv. ^{19}F ($I = 1/2$) ja **X** ($I = 3/2$) moodustavad 100% vastavate elementide tuumadest. Antimonil esineb kaks TMR-aktiivset tuuma: ^{121}Sb ($I = 5/2$) ning ^{123}Sb ($I = 7/2$). ^{121}Sb ja ^{123}Sb mooliprotsendiline sisaldus on vastavalt 57,25% ja 42,75%. Järgmistes küsimustes eelda, et katiooni-aniooni vastastikmõjudest tekkida võivad anisotroopiad keskmistuvad eksperimendi vältel välja ning lõhestumine toimub ainult läbi keemiliste sidemete.

Kood

--	--	--

6) Ennusta signaalide arvu ning multipllettide lõhenemist ühendi **D** lahuse **a)** ^{121}Sb TMR spektris, **b)** **X** TMR spektris ning **c)** ^{19}F TMR spektris. Kasutades Pascali kolmnurka, too oma vastustes välja multipllette moodustavate joonte intensiivsuste suhted. *NB! Vastuses pole nõutud signaalide integraale ega ligikaudseid keemilisi nihkeid.* (8 punkti)

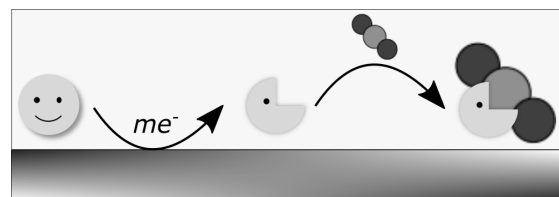
Tuum	Signaalide arv TMR spektris	Signaalide multiplletsus ning joonte intensiivsuste suhe
^{121}Sb		
X		
^{19}F		

--	--	--

Problem 2 16.666 %	Part	I				II				Total
	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	
	Points	1	1	6	1	2	2	4	1	
	Score									

Ülesanne 2. CO₂ elektrokeemilise sidumise termodünaamika

Elektrokeemiline CO₂ haare on paljulubav meetod CO₂ sidumiseks atmosfäärist ja puhtal kujul eraldamiseks. Selles ülesandes vaatleme me sidumisprotsessi elektrokeemilisi (Osa I) ja termodünaamilisi (Osa II) aluseid.



Kuigi osa I on seotud osaga II, võib osa II lahendada sõltumatult osa I tulemustest.

Osa I – EMCS lahuses (9 punkti)

Üks lihtsamaid süsteeme CO₂ sidumiseks on elektrokeemiliselt vahendatud komplekseerumiseraldamine (ingl k *electrochemically mediated complexation separation*, EMCS), mille käigus redoksaktiivne adsorbent aktiveeritakse CO₂ sidumiseks katoodil ning desaktiveeritakse anoodil koos CO₂ vabanemisega. Ühes EMCSi variandis esineb adsorbaat lahustunud kujul lahuses.

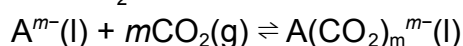
Sidumisprotsessi esimene etapp on elektrokeemiline reaktsioon:



1) Kasutades Nernsti võrrandit, **kirjuta** redutseerumise poolreaktsiooni potentsiaali E avaldis. (1 punkt)

--

Järgnevalt seob redutseeritud A^{m-} CO₂.



2) **Kirjuta** selle reaktsiooni tasakaalukonstandi K avaldis, eeldades, et standardrõhk $P_0 = 1$. (1 punkt)

--

Kood

--	--	--

Olgu adsorbendi üldkontsentratsioon A_0 defineeritud kui:

$$A_0 = [A] + [A^{m-}] + [A(\text{CO}_2)_m^{m-}]$$

ning aktiivne osa $x_{A'}$ kui:

$$x_{A'} = ([A^{m-}] + [A(\text{CO}_2)_m^{m-}]) / A_0$$

Nüüd võime avaldada poolreaktsiooni potentsiaali E aktiivse osa ja CO_2 rõhu kaudu:

$$E = E^0 + RT/mF \cdot f_1(x_{A'}) + RT/mF \cdot f_2(KP_{\text{CO}_2}^m)$$

3) Tuleta avaldised $f_1(x_{A'})$ ja $f_2(KP_{\text{CO}_2}^m)$ jaoks. (6 punkti)

Kui defineerida E_0 pingena CO_2 -vabas süsteemis ($P_{\text{CO}_2} = 0$), saame uurida kõrvalekallet nullpingest (E^{dev} , ingl k *deviation potential*) erinevate P_{CO_2} väärtuste juures:

$$E^{\text{dev}} = E(P_{\text{CO}_2}) - E_0$$

4) Kirjuta avaldis E^{dev} jaoks antud süsteemis. (1 punkt)

(Kui sul ei õnnestunud eelmisele küsimusele vastata, kirjuta avaldis $f_1(x_{A'})$ ja $f_2(KP_{\text{CO}_2}^m)$ abil.)

--	--	--

Osa II – Termodünaamiline analüüs (9 punkti)

Sidumis-vabanemistsükli jaoks kuluva töö arvutamiseks käsitleme klassikalise termodünaamika p - V diagrammiga analoogilist diagrammi. Selles diagrammis vaatame me E^{dev} sõltuvust α -st (laenguolek, ingl k *state of charge*, mis kirjeldab redutseeritud vormi suhtelist osakaalu).

Diagrammi koostamiseks on vaja teada CO_2 kogusisalduse (x_{CO_2} , normeeritud A algkontsentratsiooni suhtes) ning CO_2 osarõhu (P_{CO_2}) vahelist sõltuvust, mis on antud võrrandiga:

$$x_{\text{CO}_2} = \alpha \cdot KP_{\text{CO}_2} / (1 + KP_{\text{CO}_2}) + k'_{\text{h, CO}_2} P_{\text{CO}_2}$$

milles esimene liidetav võtab arvesse A redutseeritud vormiga seondunud CO_2 , kus α on *laenguolek*, mis ECMSi puhul on eelnevalt defineeritud aktiivne osa x_A . Teine liidetav, kus $k'_{\text{h, CO}_2}$ on normeeritud Henry konstant, võtab arvesse lahustunud CO_2 .

Olgu $K = 500$, $P_{\text{CO}_2} = 1$ bar ning $k'_{\text{h, CO}_2} = 0,05 \text{ bar}^{-1}$.

5) Arvuta CO_2 kogusisaldus x_{CO_2} kui $\alpha = 0,25$ ning kui $\alpha = 0,75$. (2 punkti)

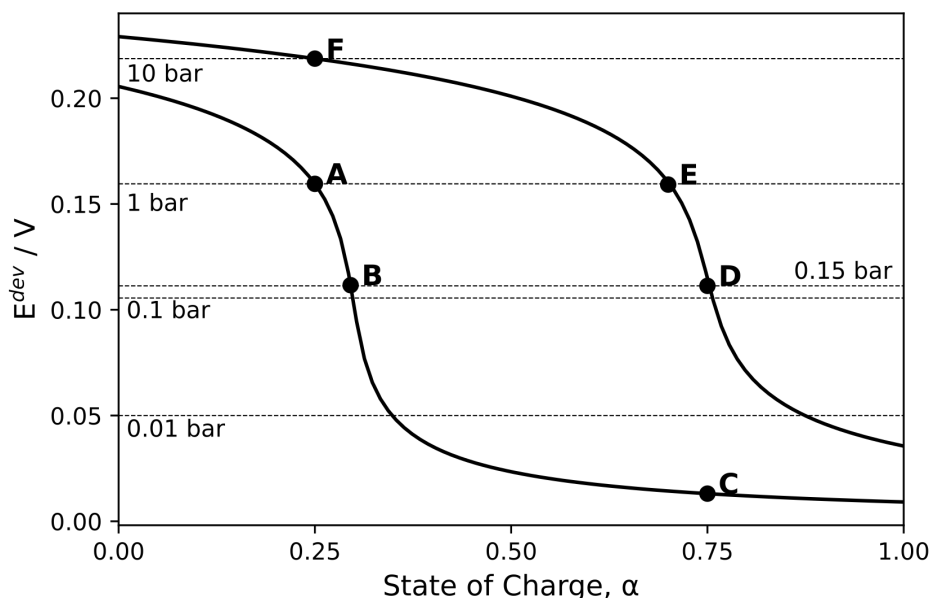
--

--	--	--

CO₂ adsorptsiooni-desorptsioonitsükkel võib kulgeda läbi kolme tüüpi termodünaamilise raja:

- Konstantne laenguolek – CO₂ seotakse või vabastatakse A poolt ilma elektrokeemilise reaktsioonita.
- Konstantne CO₂ üldkontsentratsioon – redoksprotsesside käigus adsorbeeritakse CO₂ lahuses redutseeritud vormile ja adsorbeeritud CO₂ vabaneb lahusesse, kuid CO₂ üldkontsentratsiooni jääb konstantseks.
- Konstantne CO₂ osarõhk – välist rõhku hoitakse konstantsena, seetõttu muutub CO₂ sidumise/vabanemise käigus CO₂ üldkontsentratsioon ja laenguolek, kuid osarõhk on konstantne.

Järgnev graafik kujutab E^{dev} sõltuvust α -st. Pidevad jooned näitavad konstantset CO₂ üldkontsentratsiooni (x_{CO_2} on konstantne) ja katkendlikud jooned konstantset CO₂ osarõhku (P_{CO_2} on konstantne). Tähised **A–F** märgivad kindlaid punkte sidumis-vabanemistsükli käigus, mida kirjeldatakse hiljem. Pane tähele, et Sa oled juba arvutanud x_{CO_2} punktide **A** ja **E** jaoks küsimuses 5 (ja kui ei ole, siis täpsed väärtused pole nii olulised).



6) Arvuta osarõhk P_{CO_2} punktis **C**. (2 punkti)

(Kui sul ei õnnestunud eelmises alapunktis x_{CO_2} väärtust leida, kasuta $x_{\text{CO}_2} = 0,35$)

Kood

--	--	--

Saab kirjeldada kahte sidumis-vabanemistsükli äärmuslikku erijuhtu. Mõlemal juhul on algne laenguolek 0,25, adsorptsiooni ajal on CO₂ osarõhk toitegaasis 0,15 bar ja adsorptsioon jätkub kuni laenguolekuni 0,75. Vabanemisstaadiumis eraldub CO₂ puhtal kujul osarõhuga 1 bar.

Neljaetapiline süsteem:

1. Adsorbent aktiveeritakse ehk laenguolek kasvab, kuid CO₂ üldkontsentratsioon jääb konstantseks.
2. Aktiveeritud adsorbendile juhitakse toitegaasi, kuni jõutakse toitegaasi osarõhuni.
3. Adsorbent desaktiveeritakse laenguoleku kahanemisel. Lõpus on vaba CO₂ lahuses osarõhu 10 bar juures.
4. CO₂ eraldub desorptsioonil rõhu 1 bar juures.

Kaheetapiline süsteem:

1. Adsorbent aktiveeritakse ja samaaegselt seotakse CO₂.
2. Adsorbent desaktiveeritakse ja samaaegselt eraldub CO₂.

7) Vii kokku kirjeldatud sammud punktidega E^{dev} vs. α diagrammil. (4 punkti)

(Esita oma vastus kujul: 1. X kuni Y)

Neljaetapiline süsteem:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Kaheetapiline süsteem:

- 1.
- 2.

Ühe sidumis-vabanemistsükli jaoks vajalik töö on antud joonealuse pindalaga E^{dev} vs. α diagrammil.

8) Tähista linnukesega õige vastus, mis on kooskõlas Sinu vastusega eelmisele alapunktile. (1 punkt)

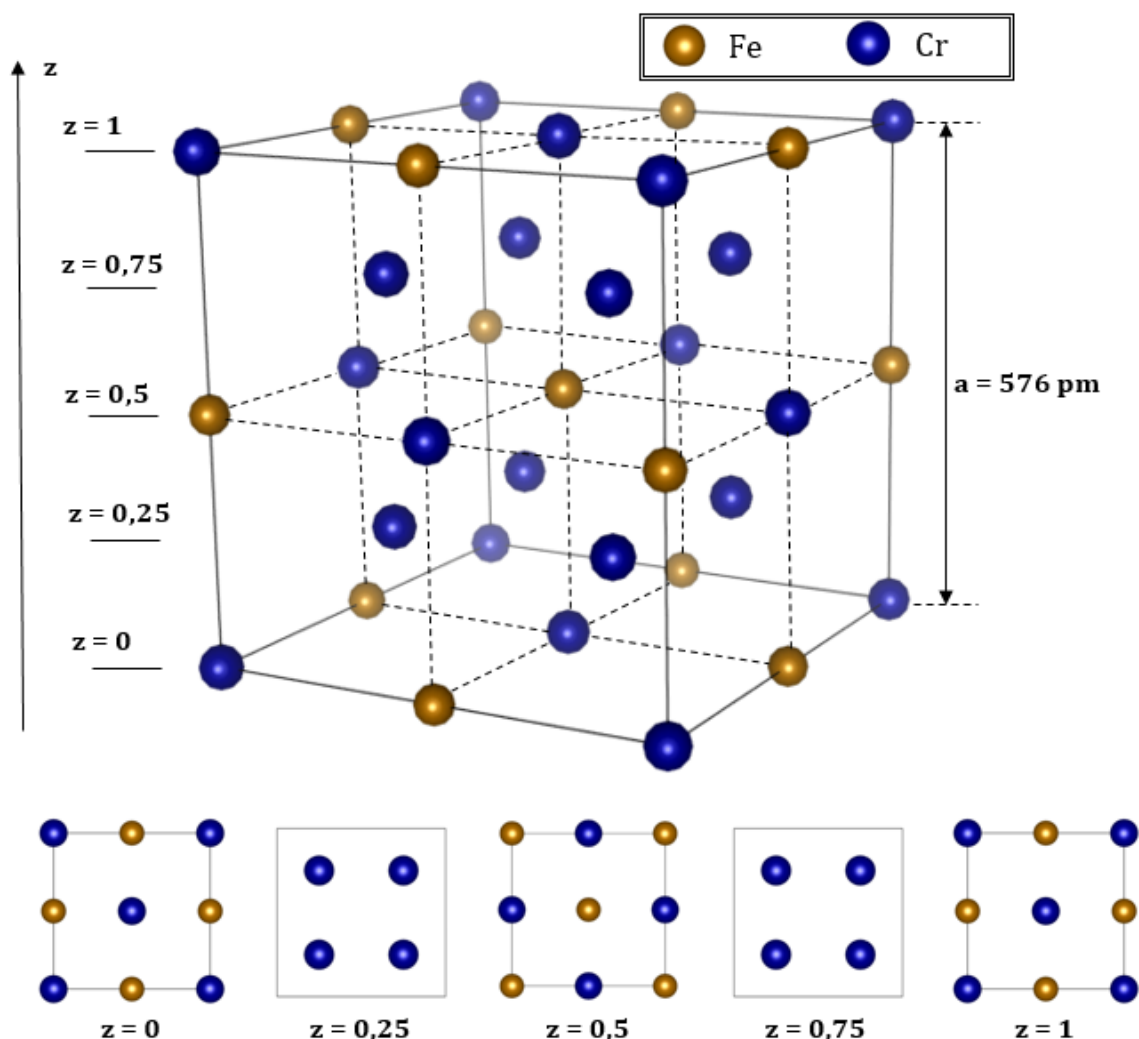
- ☐ Neljaetapiline süsteem vajab vähem tööd.
- ☐ Kaheetapiline süsteem vajab vähem tööd.

--	--	--

Problem 3 20%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
	Points	3	3	2	1	2	1	5	4	6	4	6	37
	Score												

Ülesanne 3. Lahus ≠ vedelik

Oleme harjunud kasutama terminit “lahus” vedelas olekus segu kirjeldamiseks, kuid leidub ka nii-öelda tahkeid lahuseid. Tahketes lahustes moodustavad aatomid või ioonid erinevate stöhhiomeetriliste koostistega, kuid samade kristallivõredega ühendeid. Üks näide sellisest ühendist on ferrokroom, empiirilise valemiga $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$, kus x on mittetäisarv. Nii raud kui ka kroom moodustavad ruumikeskse kuubilise (ingl *k body-centered cubic*, BCC) kristallstruktuuri, seega nendest aatomitest koosneval tahkel lahusel on sama tüüpi kristallivõre, kui teatud osa raua-aatomitest asendatakse krooni aatomitega kristallivõre sõlmpunktides. Ferrokroomi ühikrakk ning viis z -teljega risti asetsevat projektsiooni on kujutatud joonisel 1.



Joonis 1. Ferrokroomi kuubiline ühikrakk ning selle viis projektsiooni piki z -telge.

Kood

--	--	--

1) **Arvuta** indeksi x väärtus empiirilises valemis $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ eeldusel, et joonisel 1 kujutatud ühikrakk kirjeldab kogu materjali kristallstruktuuri. (3 punkti)

2) Joonisel 1 kujutatud ühikraku võreparameeter on 576 pikomeetrit. **Arvuta** ferrokroomi tihedus (g cm^{-3}). (3 punkti)

Kood

--	--	--

3) Ferrokroomi eksperimentaalselt määratud tihedus erineb Sinu teises alapunktis arvutatud väärtusest 5% võrra. Milline/millised järgmistest väidetest selgitaksid antud erinevust? Tõmba õige(te)le vastus(t)ele ring ümber. (2 punkti)

a)	Lisaks sõlmpunktides asetsevatele aatomitele võivad täiendavad Fe või Cr aatomid paigutuda kristallivõre oktaeedrilistesse või tetraeedrilistesse tühimikesse
b)	Vakantside (tühimike) tekkimine kristallivõre sõlmpunktides
c)	Fe ja Cr aatomite juhusliku jaotumise tõttu ei kirjelda üks kuubiline rakk täiuslikult materjali tegelikku koostist
d)	Keemilised vastastikmõjud Fe ja Cr aatomite vahel põhjustavad märkimisväärse muutuse aatomiraadiustes
e)	Tahketes lahustes fluktrueerub võreparameetri väärtus märkimisväärselt

Iooneilisi tahkeid lahuseid on võimalik saada ühe või enama ioonilise ühendi kombineerimisel. Katiooni/aniooni asendamisel kristallstruktuuris erineva laenguga katiooniga/aniooniga tulenevadki selliste materjalide eripärased füüsikalised omadused. Frosteriit on mineraal, mille empiiriline valem on Mg_2SiO_4 . Räni moodustab selles hapniku aatomitega kovalentsed sidemed ning magneesiumi katioonid paiknevad ortorombilise võre oktaeedrilistes tühimikes. Frosteriidi ja lantaan(III)oksiidi vahelises reaktsioonis tekib $\text{La}_x\text{Mg}_y\text{SiO}_4$ tahke lahus ning veel üks kõrvalprodukt, mis ei sisalda lantaani.

4) Kirjuta selle kõrvalprodukti keemiline valem. (1 punkt)

--

5) Avalda indeks y läbi indeksi x. (2 punkti)

--

Kood

--	--	--

6) Mg^{2+} ionide asendumisel La^{3+} ionidega tekib teatud sisaldus vakantse. Vakantsid mõjutavad ioonilise tahke lahuse elektrijuhtivust. Milline loetletud mehhanismidest põhjustab elektrijuhtivuse $\text{La}_x\text{Mg}_y\text{SiO}_4$ tahkes lahuses? **Tõmba ring ümber ühele õigele vastusele.** (1 punkt)

a)	Mg^{2+} hõivab vakantsi, uus vakants tekib Mg^{2+} sõlmpunkti
b)	La^{3+} hõivab vakantsi, uus vakants tekib La^{3+} sõlmpunkti
c)	Si^{4+} hõivab vakantsi, uus vakants tekib Si^{4+} sõlmpunkti
d)	O^{2-} hõivab vakantsi, uus vakants tekib O^{2-} sõlmpunkti
e)	Mg^{2+} või La^{3+} hõivab vakantsi, uus vakants tekib Mg^{2+} või La^{3+} sõlmpunkti
f)	Mg^{2+} , La^{3+} või Si^{4+} hõivab vakantsi, uus vakants tekib Mg^{2+} , La^{3+} või Si^{4+} sõlmpunkti
g)	Mg^{2+} , La^{3+} , Si^{4+} või O^{2-} hõivab vakantsi, uus vakants tekib Mg^{2+} , La^{3+} , Si^{4+} või O^{2-} sõlmpunkti
h)	Vabad elektronid liiguvad vakantside vahel

7) Lantaaniga dopeeritud forsteriidi elektrijuhtivuse mõõtmise abil arvutati vakantside kontsentratsiooniks materjalis $6,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Materjali tihedus on $3,223 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Üks ühikrakk sisaldab ühte räni ning nelja hapniku aatomit. **Arvuta** indeksi x väärtus valemis $\text{La}_x\text{Mg}_y\text{SiO}_4$, eeldades, et kõik vakantsid tekivad $\text{La}^{3+}-\text{Mg}^{2+}$ asenduste tulemusena. (5 punkti)

Kood

--	--	--

Katioonid võivad ioonilistesse ühenditesse interkaleeruda läbi erinevate mehhanismide. Näiteks raud(II)oksiid FeO võib reageerida liitiumoksiidiga Li₂O ning moodustada tahke lahuse üldvalemiga Li_xFe_{1-x}O. Reaktsiooni käigus oksüdeerub osa raud(II)ioonidest raud(III)ioonideks. Üks lihtsaimaid meetodeid sellise tahke lahuse koostise analüüsimiseks on Fe³⁺/Fe²⁺ suhte elektrokeemiline määramine.

Olgu suhe $r = \frac{n(Fe^{3+})}{n(Fe^{2+})}$, kus $n(Fe^{3+})$ ja $n(Fe^{2+})$ on vastavalt Fe³⁺ ja Fe²⁺ hulgad moolides.

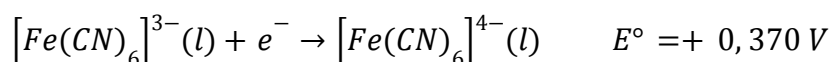
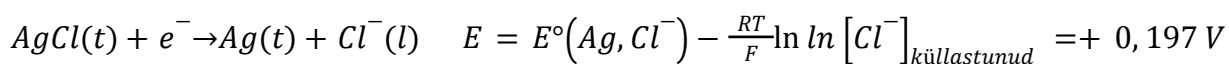
Empiirilise indeksi x ja suhte r pöördväärtused on lineaarses suhtes, kus kordajad a ja b on täisarvud:

$$\frac{1}{x} = a \cdot \frac{1}{r} + b$$

8) Arvuta kordaja a ja vabaliikme b väärtused. (4 punkti)

--

Pärast Li_xFe_{1-x}O lahustamist mitteoksüdeerivas happes lisatakse sellele liias naatriumtsüaniidi, et siduda kõik rauaatomid ning viia need kompleksioonide [Fe(CN)₆]⁴⁻ ja [Fe(CN)₆]³⁻ kujule. Saadud lahusesse asetatakse kaks elektroodi: Pt tööelektrood ning küllastunud KCl lahusega täidetud AgCl|Ag, Cl⁻ võrdluselektrood. Eksperimendi alguses mõõdeti potentsiaalide vaheks 0,092 V ning seejärel täheldati [Fe(CN)₆]⁴⁻ kontsentratsiooni kasvu. Redokspotentsiaalid 298 K ning 1 bar juures on:



Kood

--	--	--

9) **Arvuta** mõõtmistulemuste alusel suhte r ja indeksi x väärtused. (6 punkti)

Orgaanilised tahked lahused on huvipakkuvad nende optiliste omaduste tõttu. Näiteks *p*-bromobensaldehüüdi kristalses olekus derivaadid fosforestseeruvad nõrgalt (kiirgavad valgust). Kuid kui *p*-bromobensaldehüüdi derivaat **A** kristalliseerida koos 1,4-dibromobenseeniga (**B**), saadakse tahke fosforestseeruv lahus. **B** molekulid takistavad **A** molekulide vahelisi vastastikmõjusid ning ei võimalda seega ergastunud **A** molekulidel naasta võnkerelaksatsioonil (ingl *k vibrational relaxation*) tavaolekusse. Sellisel tahkel lahusel on primitiivne ortorombiline struktuur, mille sõlmpunktides võivad paikneda **A** või **B** (joonis 2a). Sellise materjali fosforestsentsi intensiivsust (I) saab hinnata lihtsa kineetilise mudeli abil:

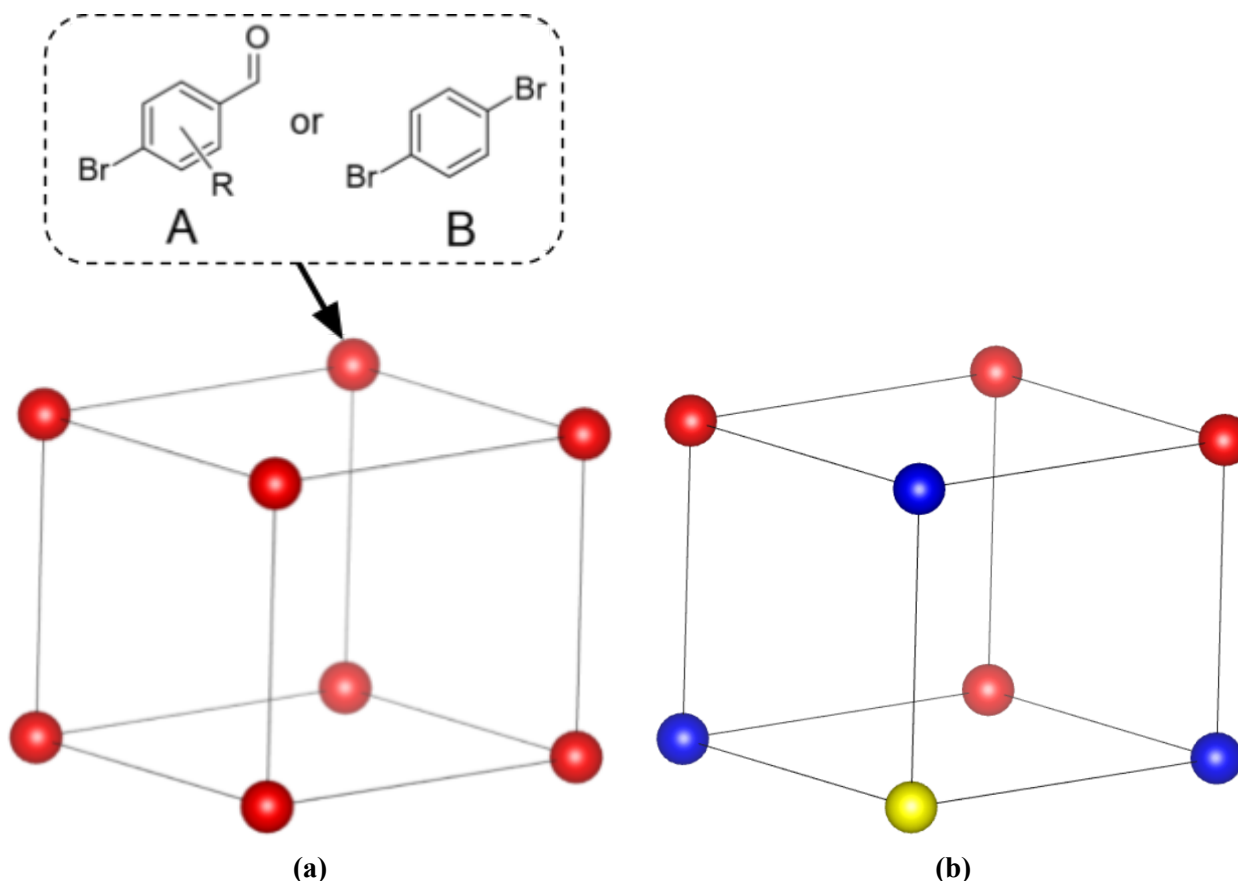
$$I = \frac{CN \cdot k_{ph}}{k_{ph} \cdot r_0^2 + k_{vib} \cdot \sum_i (CN_i^2 \cdot r_i^2)}$$

kus CN on koordinatsiooni arv, mis defineerib keskmise **A** molekulide arvu ümber valitud **A** molekuli, k_{ph} ja k_{vib} tähistavad fosforestsentsi ning võnkerelaksatsiooni kiiruskonstante, r_0 on

Kood

--	--	--

konstant ning CN_i tähistab keskmist **A** molekulide arvu, mis paiknevad kaugusel r_i valitud **A** molekulist. r_0 and r_i tuleb esitada ongströmidest (Å) ning CN , CN_i ja r_i väärtuseid tuleb arvestada ainult esimese koordinatsioonisfääri (lähimate aatomite, vt joonis 2b) piires.



Joonis 2. a) Primitiivne ortorombiline ühikrakk võreparameetritega a , b ja c , mille sõlmpunktid on tähistatud punaste pallidega; **b)** Tähistagu kollane pall valitud molekuli. Sellisel juhul on siniste pallidega tähistatud molekulid valitud molekuli esimeses koordinatsioonisfääris.

Kood

--	--	--

10) Näita, et erinevate võreparameetritega a , b ja c ortorombilistest ühikrakkudest moodustunud võre fosforesentsi intensiivsust saab arvutada valemiga: (4 punkti)

$$I = \frac{9 \cdot CN \cdot k_{ph}}{9 \cdot k_{ph} \cdot r_0^2 + k_{vib} \cdot CN^2 \cdot (a^2 + b^2 + c^2)}$$

11) Tahket lahust **X** saab valmistada **A** ja **B** koos kristalliseerimisel suhtes $n(A):n(B) = 1:1$. Tahket lahust **Y** saab valmistada, kui võtta **A** ja **B** suhtes $n(A):n(B) = 2:1$. **X** fosforesitseerub 1,25 korda intensiivsemalt kui **Y**. **Arvuta** ortorombilise ühikraku diagonaali pikkus, kui $\frac{k_{ph}}{k_{vib}} \approx 10^{-4}$ ja $r_0 \approx 710 \text{ Å}$. (6 punkti)

Kood

--	--	--

Problem 4 15%	Question	1.1	1.2	2	3.1	4.1	4.2	5.1	5.2	Total
	Points	2	3	4	7	7	6	9	6	44
	Score									

Ülesanne 4. Kineetika

Vaatleme järgnevat tundmatu reaktsioonimehhanismi järgi kulgevat reaktsiooni:



1) Eelda, et reaktsioon (0) on teist järku $[B]$ suhtes.

1.1) Vali KÕIK sobivad mehhanismid, mis on kooskõlas punktis 1 toodud eeldusega. (2 punkti)
Võta arvesse, et tähistused "slow" ja "fast" näitavad, et vastav elementaarreaktsioon kulgeb vastavalt kas aeglaselt või kiiresti.

- (a) $A + B \longrightarrow AB$ *slow*
 $AB + B \longrightarrow AB_2$ *fast*
- (b) $B + B \longrightarrow B_2$ *slow*
 $A + B_2 \longrightarrow AB_2$ *fast*
- (c) $A + B \longrightarrow AB$ *fast*
 $AB + B \longrightarrow AB_2$ *slow*
- (d) $A + A \longrightarrow A_2$ *slow*
 $B + B \longrightarrow B_2$ *slow*
 $A_2 + B_2 \longrightarrow AB_2 + A$ *fast*

- ☐ Mehhanism (a)

☐ Mehhanism (b)

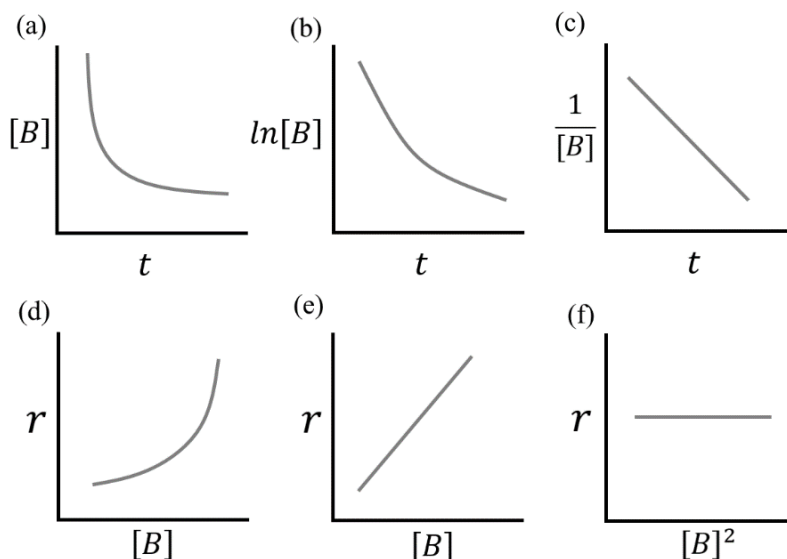
☐ Mehhanism (c)

☐ Mehhanism (d)

Kood

--	--	--

1.2) Vali KÕIK graafikud, mis võivad kirjeldada $[B]$ ning aja t ja reaktsiooni kiiruse r seost ning on kooskõlas punktis 1 toodud eeldusega. Eelda, et $[A]$ on reaktsiooni käigus konstantne. (3 punkti)



☐ Graafik (a)

☐ Graafik (b)

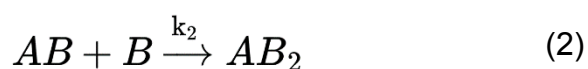
☐ Graafik (c)

☐ Graafik (d)

☐ Graafik (e)

☐ Graafik (f)

Tegelikult kulgeb reaktsioon (0) alloleva mehhanismi järgi:



2) Tuvasta iga loetletud tingimuse puhul kas ülaltoodud mehhanismi korral limiteerib reaktsiooni kiirust etapp (1), (2) või ei kumbki. Eelda, et $[A]$ ja $[B]$ on palju suuremad kui $[AB]$ ja $[AB_2]$. (4 punkti)

2.1) $k_1 \gg k_{-1}$; $k_2 \gg k_1$

2.2) $k_1 \gg k_{-1}$; $k_2 \ll k_1$

2.3) $k_1 \gg k_{-1}$; $k_2 \cong k_1$

2.4) $k_1 \cong k_{-1}$; $k_2 \ll k_1$

Kood

--	--	--

Tingimus 2.1)	Etapp (1) ☐	Etapp (2) ☐	Ei kumbki ☐
Tingimus 2.2)	Etapp (1) ☐	Etapp (2) ☐	Ei kumbki ☐
Tingimus 2.3)	Etapp (1) ☐	Etapp (2) ☐	Ei kumbki ☐
Tingimus 2.4)	Etapp (1) ☐	Etapp (2) ☐	Ei kumbki ☐

Teadmata kogus reagente A ja B lisati reaktsiooninõusse tingimuste juures, mis soodustavad reaktsiooni (0) kulgemist.

3) Ajahetkeks $t = t_1$ on muutunud vaheühendi AB kontsentratsioon konstantseks, st $[AB] = [AB]_{const}$, ning osakese A kontsentratsioon on jõudnud kindla väärtuseni $[A] = [A]_1$.

3.1) Avalda kiiruskonstantide suhe $\frac{k_1}{k_2}$ läbi $[A]_1$ ja $[AB]_{const}$. Eelda, et $k_1, k_2 \gg k_{-1}$. (7 punkti)

$$\frac{k_1}{k_2} =$$

Kood

--	--	--

4) Teistsuguse temperatuuri juures lisati ajahetkel $t = t_2$ reaktsioonisegusse teatud hulk reagenti C . Osake C reageerib vaheühendiga AB vastavalt järgmisele reaktsioonivõrrandile:



Eksperimentaalselt mõõdetava ABC tekkimiskiiruse r saab avaldada kujul $r = k_{obs} \cdot a$, kus k_{obs} on eksperimentaalselt tuvastatud ABC tekkimise kiiruskonstant ning a on teatud osakes(t)e kontsentratsiooni(de) korrutis.

4.1) Eeldusel, et antud tingimuste korral kulgevad elementaarreaktsioonid (1) ja (2) tunduvalt aeglasemalt elementaarreaktsioonist (3), **näita**, et eksperimentaalselt tuvastatav kiiruskonstant k_{obs} on ligikaudselt võrdne kiiruskonstandiga k_1 . (7 punkti)

--

Segu temperatuur tõsteti teatud väärtuseni, mille juures kiiruskonstantide k_2 ja k_3 väärtused muutusid võrdseks

4.2) Kasutades sümboleid $>$, $<$ ja/või $\cong$, **näita** vastavalt reaktsioonide (2) ja (3) Arrheniuse võrrandi eksponentideelsete kordajate A_2 ja A_3 ning aktivatsioonienergiate E_{a2} ja E_{a3} väärtuste suhteid. Eelda, et antud reaktsioonide eksponentideelsete kordajate ning aktivatsioonienergiate väärtused on temperatuurist sõltumatud. (6 punkti)

$A_2 \square A_3$	$E_{a2} \square E_{a3}$
-------------------	-------------------------

Kood

--	--	--

5) Teatud kogus B , C ja AB lisati reaktsioonianumasse tingimuste juures, mis soodustavad ainult elementaarreaktsioonide (2) ja (3) kulgemist. Eelda, et AB algkontsentratsioon $[AB]_0$ on palju suurem B ja C algkontsentratsioonidest, st vastavalt $[B]_0$ -st ja $[C]_0$ -st.

Ajahetkel $t = t_3$ leiti mõõtmise tulemusena, et ühendite AB_2 ja ABC kontsentratsioonid olid võrdsed.

5.1) Avalda B ja C algkontsentratsioonide suhe $\frac{[B]_0}{[C]_0}$ läbi $[AB]_0$, k_2 , k_3 ja t_3 . (9 punkti)

$$\frac{[B]_0}{[C]_0} =$$

Kood

--	--	--

5.2) Arvuta reaktsioonide (2) ja (3) kiiruste suhe $\frac{r_2}{r_3}$ ajahetkel $t = t_3$, kus $[AB]_0 = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $k_2 = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_3 = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ning $t_3 = 2,50 \cdot 10^3 \text{ s}$. (6 punkti)

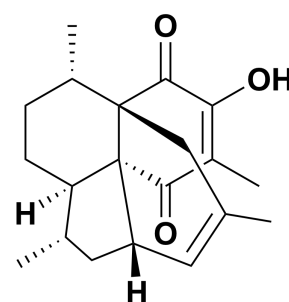
$$\frac{r_2}{r_3} =$$

--	--	--

Problem 5 16.666%	Question	1	2	3	4	5	6	7	Total
	Points	9	2	8	3	2	8	8	40
	Score								

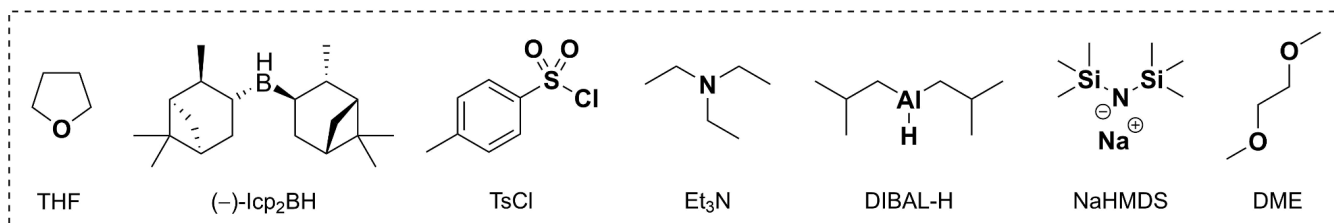
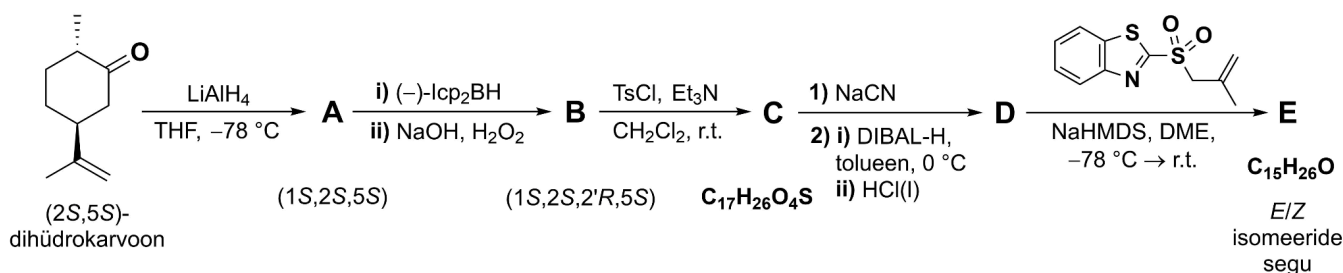
Ülesanne 5. (–)-Kolumbiasiin A totaalsüntees

(–)-Kolumbiasiin A on looduslik ühend, mis eraldati algselt ühest Kolumbia San Andrese saare rannikul leiduvast korallist. Selle ühendi sünteesisid esmakordselt K. C. Nicolaou ja tema kaastöötajad 2001. aastal, hiljem on Kolumbiasiin A ja struktuurilt sarnaste ühendite saamiseks kasutatud mitut erinevat strateegiat. Antud ühendi puhul on eriliseks väljakutseks selle süsinikskeleti ehitamine. Eriti problemaatiline on Kolumbiasiin A struktuuri kesksete karbotsükliite, milles paiknevad kõrvuti kaks kvaternaarse süsinikku, ehitamine. Selles ülesandes uurid lähemalt D. C. Harrowveni ja kaastöötajate sünteetilist lähenemist, mis küll algab lihtsate reaktsioonidega, kuid leiab suurejoonelise lõpu.



(–)-Kolumbiasiin A

Süntees algab enantiopuhtast dihidrokarvoonist. Jada esimeses pooles jõutakse lihtsate keemiliste muundumiste tulemusena konjugeeritud dieeni E E/Z isomeeride seguni. Ühendite A ja B stereochemilised konfiguratsioonid on toodud alloleval joonisel. Reaktsiooni C → D sammude 2i)-ii) tulemusena toimub osaline redutseerimine. On ka teada, et nii ühend C kui ka D sisaldavad sekundaarset hüdroksüülrühma.



Kood

--	--	--

1) Joonista ühendite **A–E** struktuurivalemid, võttes arvesse stereookeemiat. (9 punkti)

A	B
C	D
E	<i>Parandused</i>

2) Vali nimekirjast kõige sobivam lahusti reaktsiooni **C** + NaCN läbiviimiseks. (2 punkti)

- ☐ *n*-heksaan
- ☐ toluen
- ☐ NH₃(v)
- ☐ 1,2-dikloroetaan (DCE)
- ☐ dimetüülsulfoksiid (DMSO)
- ☐ keefir
- ☐ 1:1 MeOH/H₂O koos 5% v/v H₂SO₄-ga.

Kood

--	--	--

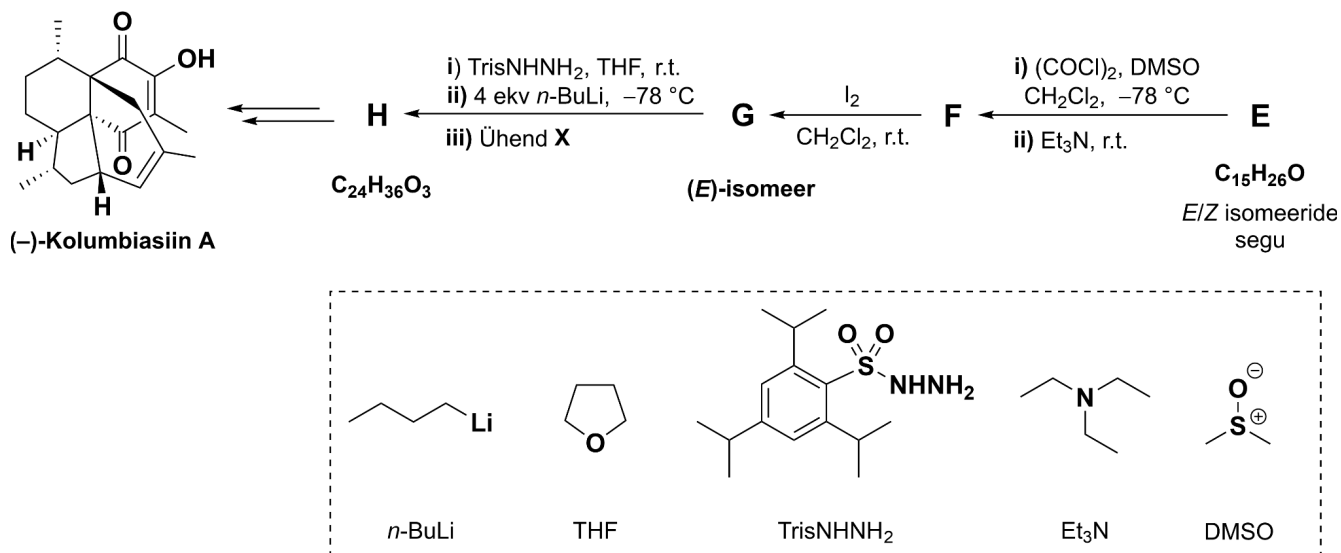
3) Joonista reaktsiooni **D**→**E** mehhanism ning näita selgelt, millised kolm kõrvalprodukti selle käigus tekivad. Mehhanismi seisukohalt ebaolulised struktuuriosad võib märkida lühendiga. *Vihje: reaktsioon kulgeb läbi spirotsüklilise anioonse vaheühendi. Spiroühendid on molekulid, milles on vähemalt kaks tsüklit, millel on vaid üks ühine aatom.* (8 punkti)

4) Selgita lühidalt, viidates vastavatele $^3J_{\text{H-H}}$ sidestuskonstantidele (ingl k *coupling constants*), kuidas saaks ühendi **E** *E/Z* isomeeride suhet ^1H TMR spektroskoopia abil hinnata. (3 punkti)

Kood

--	--	--

Sünteesijada järgmises osas oksüdeeritakse **E** isomeeride segu kõigepealt **F**-ks ning seejärel viiakse katalüütilise koguse I_2 abil stereokeemiliselt puhtaks **G**-ks. Ühendist **G** lähtub huvitav reaktsioonide jada. Esialgu saadakse reaktsioonisegu Shapiro reaktsioonis alkenüüllitium-vaheühend, mis liitub nukleofiilselt ühendiga **X**. Reaktsioonisegu töötlemisel veega saadakse α -hüdroksüketoon **H**. Vihje: *Shapiro reaktsiooni esimeses etapis moodustub kondensatsioonireaktsiooni kaudu hüdrasoon.*



Andmed ühendi **X** kohta:

- Elementkoostis: C – 64,27%; H – 7,19%; O – 28,54%.
- ^1H TMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 2,19 (s, 1H), 1,62 (s, 3H) ppm. *NB! Toodud integraalid on suhtelised mitte absoluutsed.*
- ^{13}C TMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 199,9, 195,9, 192,8, 182,7, 87,5, 28,7, 9,3 ppm.
- IP-spektroskoopia valitud neeldumised: ν_{max} (cm^{-1}) – 1799, 1748, 1584, 1395.

5) **Tuvasta** reaktsiooni **E**→**F** käigus tekkivad neli väikese molekulmassiga kõrvalprodukti. (2 punkti)

Kood

--	--	--

6) Joonista ühendite **F**, **G**, **X** ning **H** struktuurivalemid, võttes vajadusel arvesse stereookeemiat. (8 punkti)

F	G
X	H

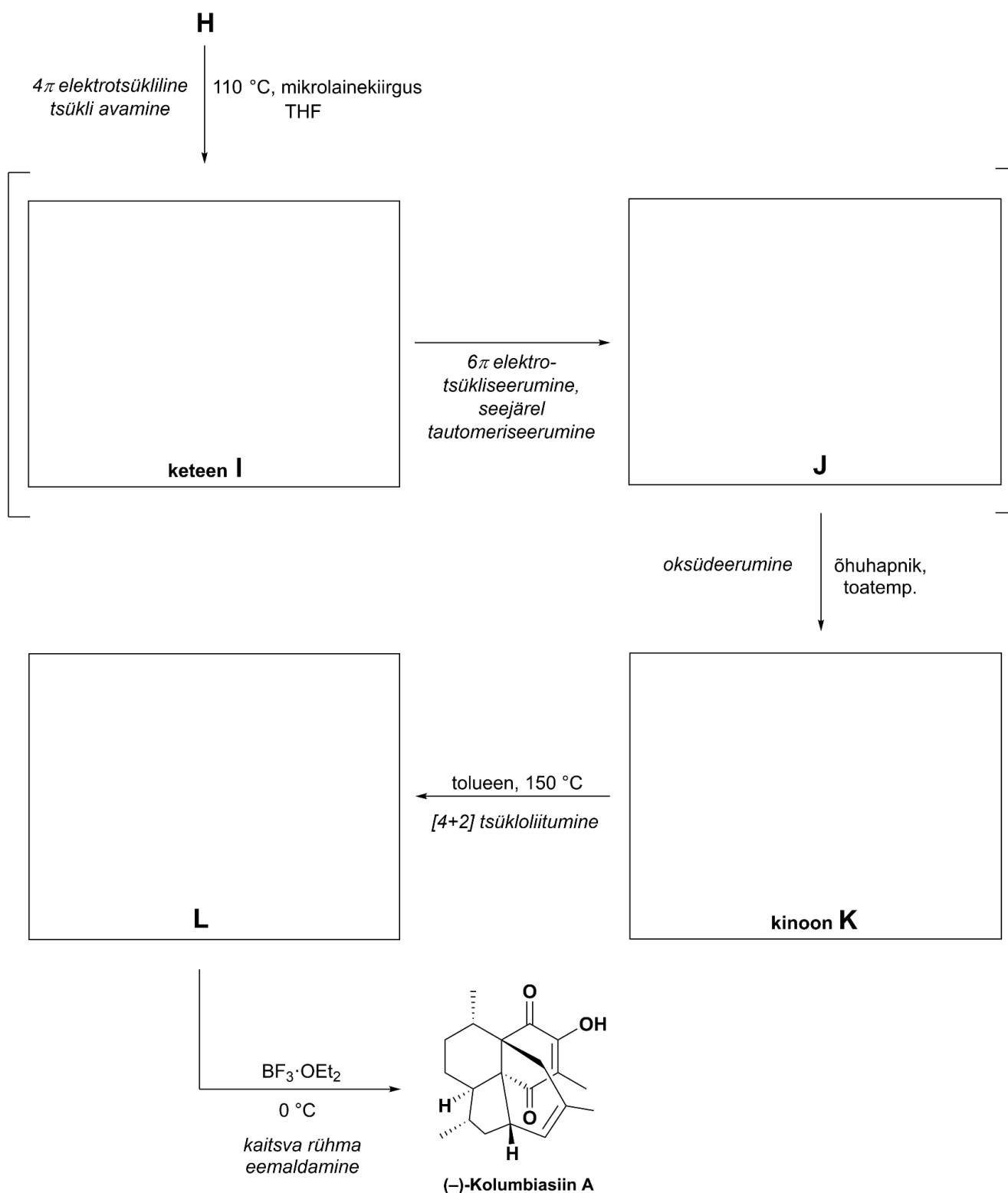
Jätkub järgmisel lehel...

Kood

--	--	--

(-)-Kolumbasiin **A** totaalsüntees dihüdrokarvoonist lõppeb muljetavaldava reaktsioonide jadaga, mis kulgeb ühendist **H** ühendini **K** läbi vaheühendite **I** ja **J**. Viimastes etappides moodustub [4+2] tsükloliitumise tulemusena (-)-Kolumbasiin **A** süsinikskelett ning kaitsva rühma eemaldamisel $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ abil jõutaksegi lõpp-produktini.

7) **Joonista** allolevatesse kastidesse ühendite **I–L** struktuurivalemid, arvestades ka stereokeemiat. (8 punkti)



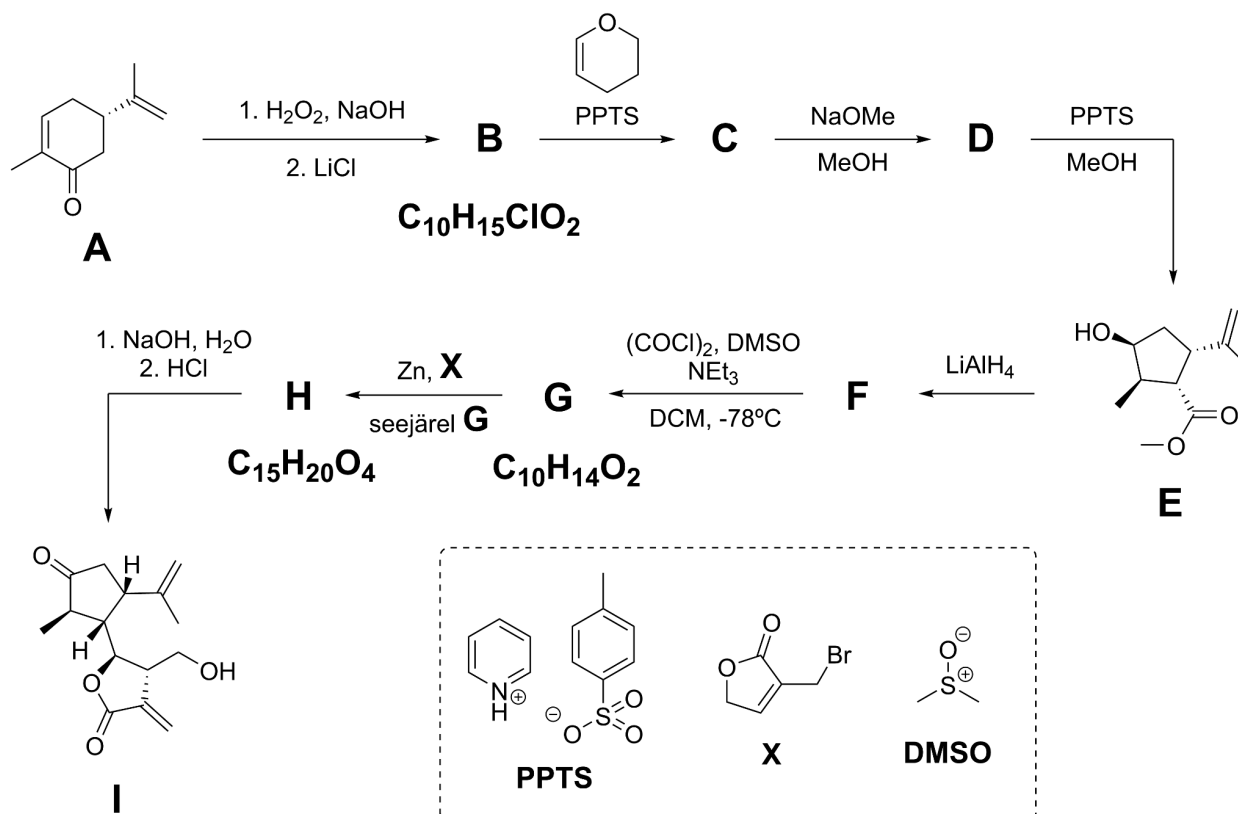
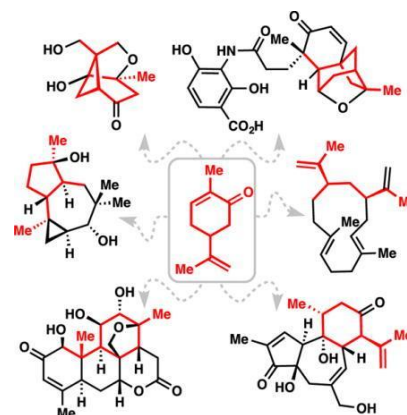
--	--	--

Problem 6 16.666%	Question	1	2	3	4	5	6	Total
	Points	15	6	3	2	10	2	38
	Score							

Ülesanne 6. Kiraalne varamu

Kiraalseks varamuks peetakse enantiopuhtaid (ja seega kiraalseid) odavaid ühendeid, mida saab kasutada lähteainetena sünteesis, kiraalsete ligandide saamiseks jne. Üks populaarsemaid selliseid ühendeid on terpeen karvoon.

Selles ülesandes vaatleme seskviterpeen-laktooni 8-epigosheimiini sünteesi, milles kasutatakse (S)-karvooni (**A**) kiraalse lähteühendina.



Võta arvesse, et

- **PPTS** on nõrgalt happeline katalüsaator
- Reaktsioonis **G** $\rightarrow$ **H** moodustub tsiingi abil organometalliline ühend

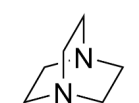
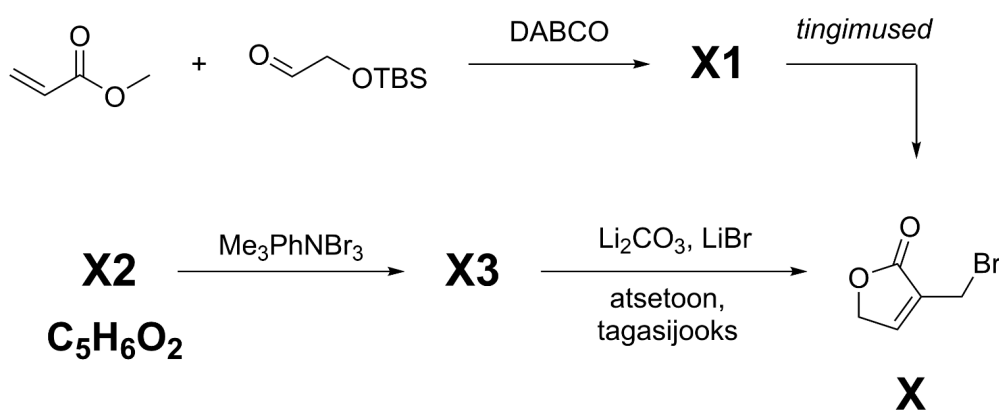
Kood

--	--	--

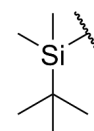
1) **Joonista** ühendite **B–D** ning **F–H** struktuurivalemid. (15 punkti)

B	F
C	G
D	H

Reagenti **X** võib valmistada mitmel viisil. Järgneval skeemil on toodud kaks kõige populaarsemat võimalust.



DABCO



TBS

Ühendi **X2** ^1H TMR spektris esinevad järgnevad signaalid: 6,08 (t, $J = 3$ Hz, 1H), 5,63 (t, $J = 3$ Hz, 1H), 4,30 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 2,97 (m, 2H).

Kood

--	--	--

2) Joonista ühendite **X1**, **X2** ja **X3** struktuurivalemid. (6 punkti)

X1	X2
X3	<i>Siia võid joonistada midagi toredat :)</i>

3) Joonista ühendi **X1** tekkemehhanism. (3 punkti)

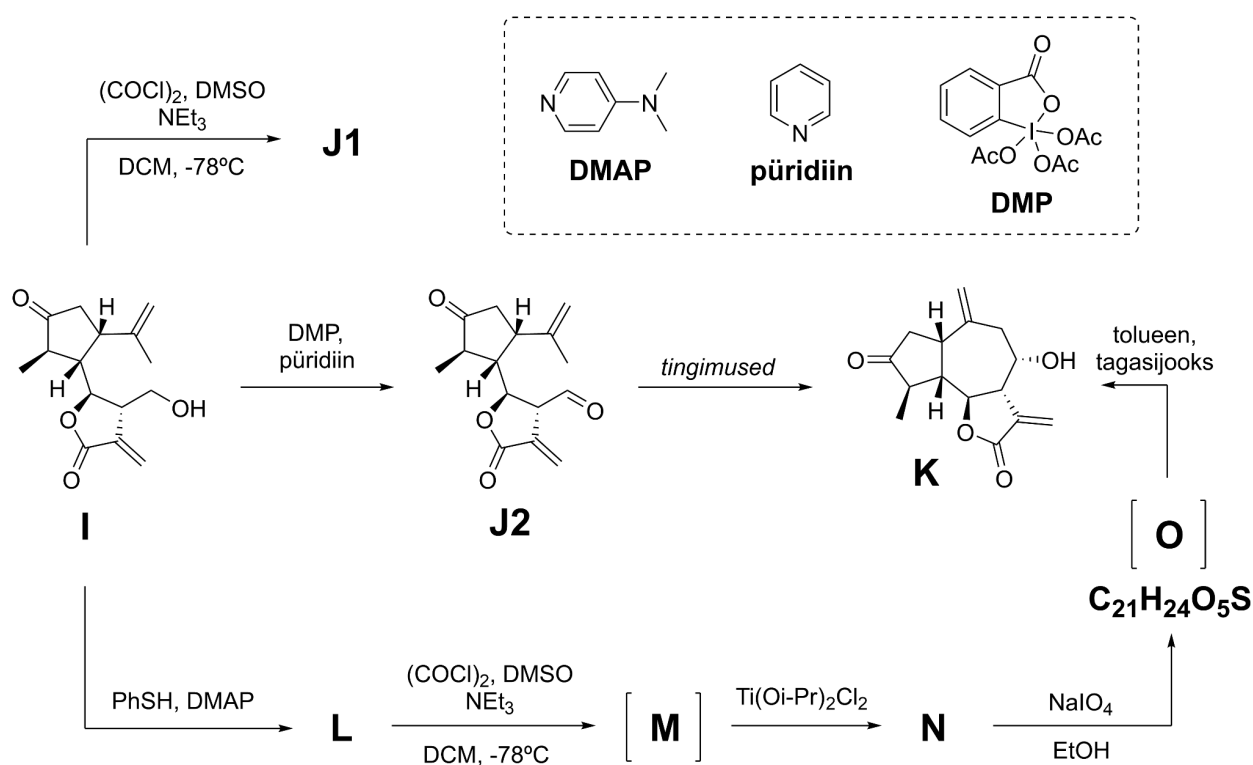
--

Kood

--	--	--

4) **Paku välja** reagent või reagentid **ühe etapiga X1-st** ühendi **X** saamiseks. (2 punkti)

Sünteesi lõppfaasis planeeriti saada 8-epigosheimiinini (**K**) Swerni oksüdeerimisreaktsiooni ning järgneva tsükliseerumise kaudu. Oksüdeerimise ajal moodustus aga soovitud **J2** asemel selle isomeer **J1**. Kuigi sünteesis oli jäänud ainult üksikud sammud, otsustati teistsuguse, läbi ühendi **L** kulgeva sünteesijada kasuks, et tõestada selle lõpp-produkti absoluutset konfiguratsiooni.



Võta arvesse, et Ti(IV) soolad on tugevad oksofiilsed Lewis happed.

Kood

--	--	--

5) Joonista ühendite **J1** ning **L–O** struktuurivalemid. (10 punkti)

J1	N
L	[O]
[M]	<i>Parandused</i>

6) Vali alltoodud loetelust sobivad tingimused **K** saamiseks ühendist **J2**. (2 punkti)

- ☐ *n*-BuLi, dietüülamiin
- ☐ MgSO₄, tolueen, kuumutamine tagasijooksu temperatuuril
- ☐ BF₃·Et₂O
- ☐ NaOH, H₂O₂
- ☐ NaClO₂, NaH₂PO₄, *t*-BuOH/H₂O