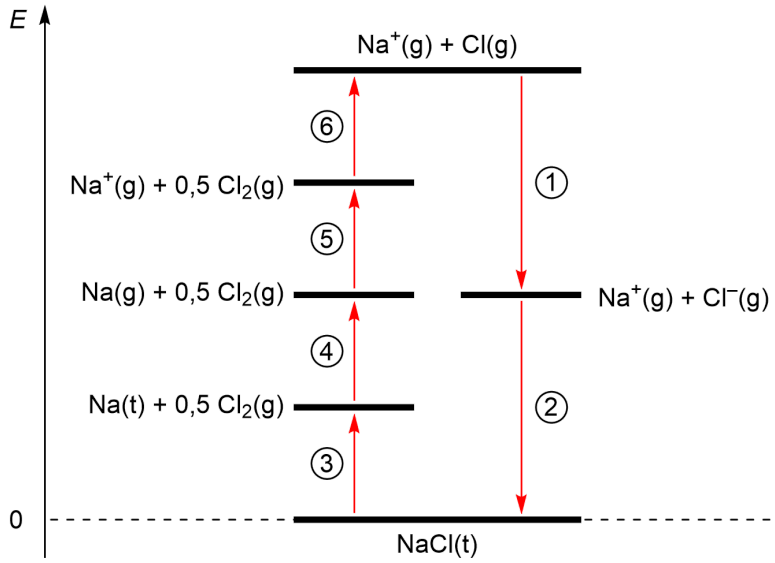
2021/22 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
11.–12. klass

Ülesanne 1. Kristallvõreenergia (10 p)

Kristallvõreenergia vastab energiale, mis vabaneb kristalli moodustumisel gaasilistest ioonidest. Kristallvõreenergiat pole võimalik otseselt mõõta, kuid seda saab arvutada Born–Haberi tsükli abil, mis võimaldab selle avaldada tsüklilise protsesside ahela lülina. Alloleval joonisel on toodud Born-Haberi tsükkel NaCl jaoks.



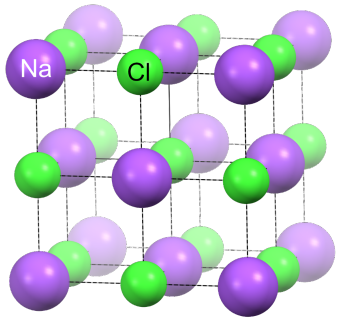
a) Vii vastavusse joonisel näidatud protsessid (**1–6**) ja tabelis antud energia tüübid. *NB! energiate nimetused ei pruugi vastata pärisuunalistele protsessidele Born–Haberi tsüklis.* (3)

Entalpia tüüp	Sümbol	Väärtus (kJ mol^{-1})
Cl elektronafiinsus	E_{ea}(Cl)	−356
Cl_2 dissotsiatsioon	$D_0(Cl_2)$	242
Na sublimatsioon	ΔH_{sub}(Na)	109
Na ionisatsioon	IE(Na)	494
NaCl tekkeentalpia	ΔH_f(NaCl)	−411
NaCl kristallvõreenergia	ΔU(NaCl)	

b) Arvuta NaCl kristallvõreenergia kasutades Born–Haberi tsüklit. (2)

NaCl kristallstruktuuri ühikrakk on kuubiline (illustreeritud alltoodud joonisel). NaCl tihedus on ρ_{NaCl} = 2,17 g cm^{-3}.

c) Arvuta Na^+ ja Cl^- ioonidevaheline kaugus (d_{NaCl}) NaCl kristallis. (2)



Ioonilise kristallvõre korral on kristallvõreenergia suurim komponent elektrostaatiline vastastikmõju (ΔU_{el}) erimärgiliste laengutega ioonide vahel. Seda saab arvutada antud võrrandiga:

$$\Delta U_{el} = A \frac{N_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

kus A on Madelungi konstant, N_A on Avogadro arv ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}), z_+ ja z_- on vastavalt katiooni ja aniooni laengunumbrid, e on elementaarlaeng ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C), ε_0 on vaakumi dielektriline läbitavus ($8{,}854 \cdot 10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}) ja d on ioonidevaheline kaugus.

d) Arvuta kristallvõreenergia elektrostaatilise komponendi väärtus NaCl jaoks. Kasuta arvutuse jaoks A = 1,748 ja **c~~d~~)** alapunktis leitud d_{NaCl} väärtust. Kui sul ei õnnestunud alapunkti **c~~d~~)** lahendada, kasuta d_{NaCl} = 2,80 Å. (1)

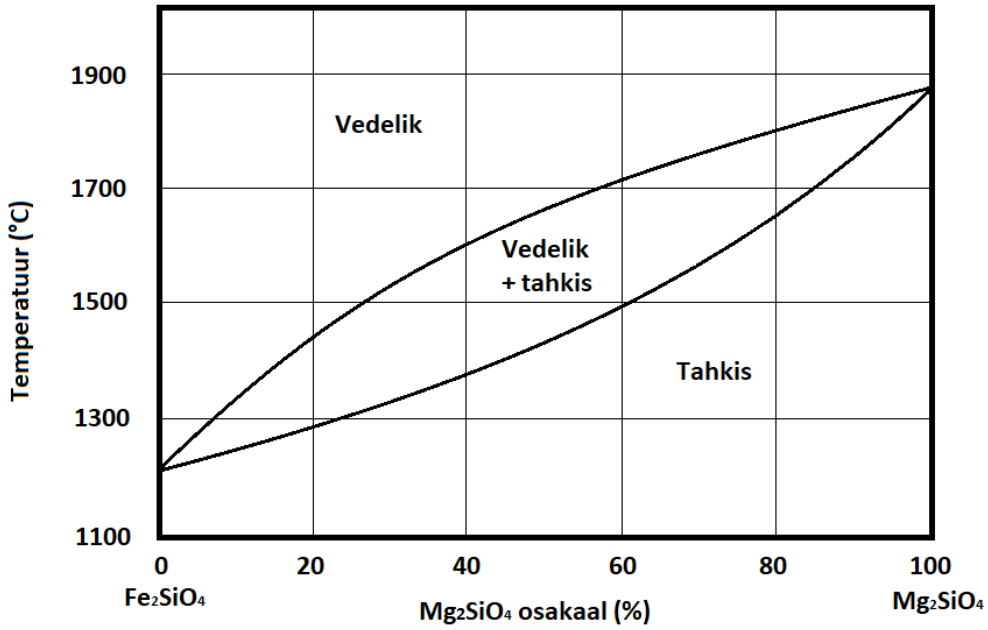
e) Eeldades, et $d_{NaCl} = d_{BaO}$, põhjenda kas NaCl või BaO sulamistemperatuur on kõrgem. (1)

Teiste naatriumhaliidide kristallvõreenergiad on ΔU(NaF) = 923 kJ mol^{-1}, ΔU(NaBr) = 747 kJ mol^{-1} ja ΔU(NaI) = 704 kJ mol^{-1}.

f) Põhjenda lühidalt seaduspärasust naatriumhaliidide kristallvõreenergiate väärtustes. (1)

Ülesanne 2. Oliviinmineraalide faasiüleminekud (10 p)

Maa vahevöö koosneb enamasti silikaatmineraalidest. Kõige suurem osakaal on Mg-Fe silikaatidel, mille peamiseks esindajaks on mineraal oliviin üldvalemiga $(Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$. Mg ja Fe proportsioonid oliviinis varieeruvad magneesiumirikkast (Mg_2SiO_4, forsteriit) rauarikkani (Fe_2SiO_4, fajaliit), moodustades nn isomorfse rea, kus magneesiumi- ning rauakatioonid saavad üksteist oliviini kristallstruktuuris igas vahekorras asendada. Mg ja Fe vahekord mõjutab oluliselt oliviini füüsikalisi ja keemilisi omadusi, sealhulgas sulamistemperatuuri. Joonisel 1 on kujutatud oliviini sulamist kirjeldav faasidiagramm.



Joonis 1. Oliviini koostise-temperatuuri faasidiagramm.

Isomorfsete mineraalide faasiüleminekud on mitmeastmelised protsessid, kus vedela ja tahke fraktsiooni koostised võivad faasiülemineku kestel erineda.

a) Hinda faasidiagrammi abil temperatuuri, mille juures algab **i)** 35% forsteriidisisaldusega oliviini sulamine, **ii)** 65% forsteriidisisaldusega vedela oliviini tahenemine. (1)

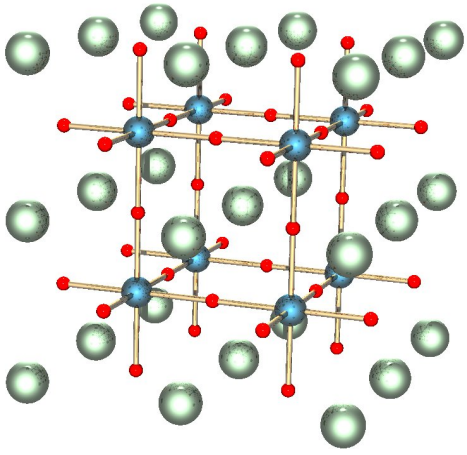
Tahket 35% forsteriiti kuumutatakse kinnises süsteemis (st ükski osa oliviinist ei välju süsteemist), kuni see hakkab sulama, ning kuumutamist jätkatakse, kuni kogu oliviin on vedelas olekus.

b) **i)** Hinda, missugusel temperatuuril on vedela ning tahke oliviini vahekord 1:1. (1)
ii) Hinda alapunktis **b) i)** leitud temperatuuril oliviini tahke faasi koostist. (1)

Temperatuur ja rõhk maa sisemuses kasvavad sügavuse suurenedes, mistõttu on erinevatel sügavustel stabiilsed erinevad Mg-Fe silikaadid. Sellest tulenevalt esineb oliviin vahevöös mitme eri vormina, millel on sama keemiline koostis, kuid erinev kristallstruktuur.

c) Leia arvutuste abil vahevöös kõige levinuma oliviini valem, kui Mg massiprotsent selles on 29,76%. (2)

Ülikõrgetel rõhkudel ei ole oliviin üldvalemiga M_2SiO_4 enam stabiilne ning muundub perovskiidiks (Mg-Fe silikaat) ning oksiidiks. Joonisel 2 on toodud perovskiidi ühikraku struktuur. Suured pallid tähistavad metallikatioone (Fe, Mg), väikesed sinised pallid Si aatomeid ning punased, kõige väiksemad pallid O aatomeid.



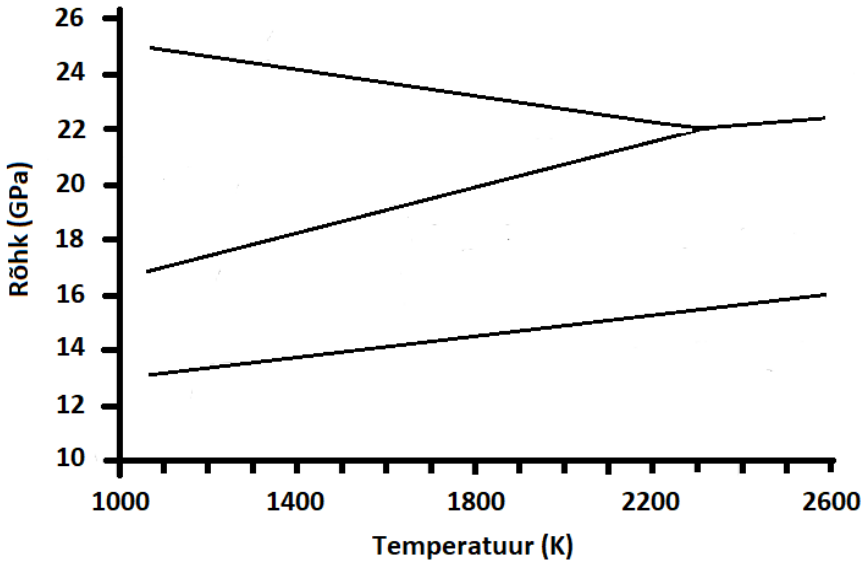
Joonis 2. Perovskiidi ühikrakk (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perovskite.jpg).

d) **i)** Arvuta perovskiidi ühikraku alusel perovskiidi taandatud valem. (1,5)
ii) Kirjuta tasakaalustatud reaktsioonivõrrand ülemineku M_2SiO_4 → perovskiit + oksiid jaoks, kasutades kõikide metallikatioonide jaoks üldist tähist M. (0,5~~1~~)

Joonisel 3 on toodud oliviinmineraalide faasidiagramm vahevöös esinevate temperatuuride ja rõhkude vahemikus. Allolevas tabelis on esitatud $(Mg, Fe)_2SiO_4$ erinevate faaside tihedused.

Oliviini faas	Tihedus (g cm^{-3})
α-oliviin	3,25
β-oliviin	3,84
γ-oliviin	3,90

e) Kasutades ülaltoodud informatsiooni, kanna allolevale faasidiagrammile vastavasse välja sobiva oliviini faasi (α-oliviin, β-oliviin, γ-oliviin, perovskiit+oksiid) nimetus. (1)



Joonis 3. Oliviini temperatuuri-rõhu faasidiagramm.

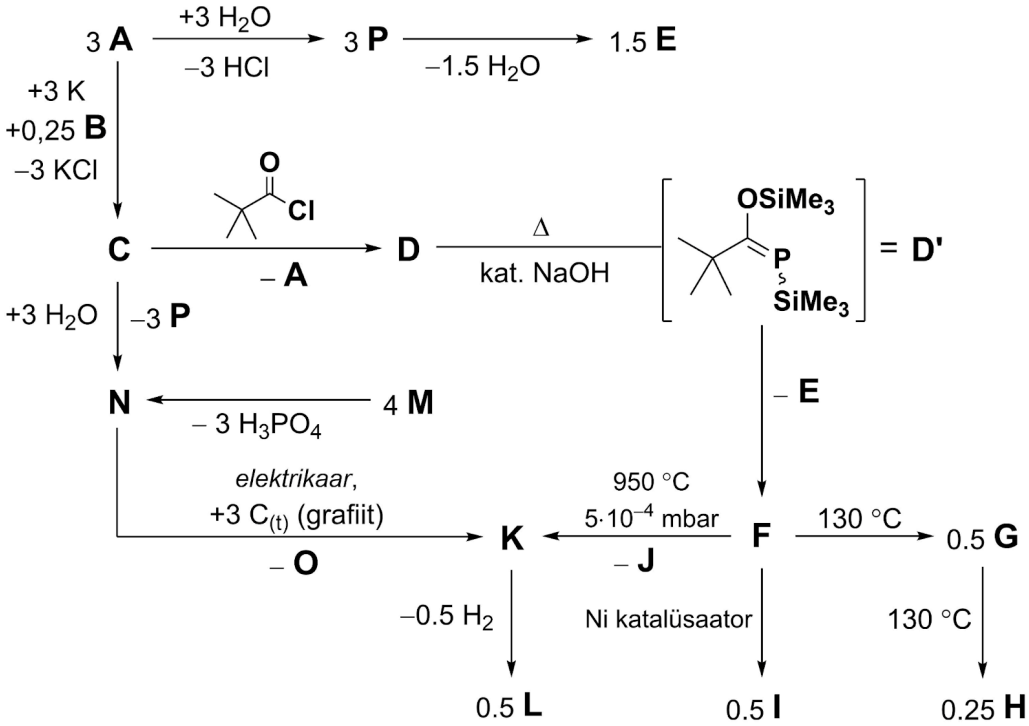
Maavärinates tekkivate seismiliste lainete kiirus sõltub mineraalide struktuurist, mida laine läbib. Seismoloogiliste mõõtmiste abil on tuvastatud, et vahevöös on kaks kiiruskontrasti ehk sügavust, kus lainete kiirus globaalselt muutub. Need paiknevad z_1 = 410 km ja z_2 = 660 km sügavusel.

f) **i)** Teades, et 1 GPa rõhu kasvule vastab keskmiselt 29 km, hinda, missugused faasiüleminekud vastavad kummalgi sügavusel nähtud kiiruskontrastidele. (1)

ii) Arvuta vahevöö temperatuurigradient (temperatuuri muutus sügavuse suurenedes) ning kanna see faasidiagrammile. (1)

Ülesanne 3. Huvitavad fosfori ühendid (10 p)

Fosfori keemia on äärmiselt mitmekesine. Lisaks olulisele rollile biokeemias on fosfor ka mitmete anorgaaniliste ja orgaaniliste ühendite tootmise lähtematerjaliks. Järgneval skeemil on toodud võimalused mõningate huvitavate fosforil põhinevate ühendite sünteesiks. Kõik skeemil kujutatud reaktsioonid on tasakaalustatud ning muid kõrvalprodukte ei teki.



Lihtainet **B** tuntakse ka valge fosfori nime all. **D** tekib nukleofiilse asendusreaktsiooni tulemusena. **E** brutovalem on $C_6H_{18}Si_2O$. **F** on nitriilide 3. perioodi analoog. Ühendil **G** on kolm sümmeetriatasandit. Ühendid **H** ja **I** sisaldavad ainult üksiksidemeid, kusjuures **H** ei sisalda fosfor-fosfor sidemeid. Ühendi **I** molekul on kujult sarnane lihtaine **B** molekuliga. Alkeenis **J** pole sekundaarseid süsinikke. Gaas **O**, oma aineklassi lihtsaim esindaja, tekib **K** saamise reaktsioonis kõrvalproduktina **N** reageerimisel süsinikelektroodidega kõrge pinge juures. **M** on kaheprootonihape.

a) Tuvasta ühendid **A–P**. (8)

b) Milliseid reaktsioone kirjeldavad järgnevad mõisted? Disproportsioneerumine, Vaakumpürolüüs, Dehüdraatumine, [1,3]-silüülnihe. (2)

Ülesanne 4. Katalüütiline hüdrogeenimine (10 p)

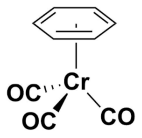
Sir Geoffrey Wilkinson (1921–1996) oli inglise keemik, kes on enim tuntud oma töö poolest siirdemetallidel põhinevate organometalliliste ühendite valdkonnas, mille eest teenis ta ka 1973. aastal Nobeli keemiaauhinna. Tähtis osa tema teadustööst oli ka nn Wilkinsoni katalüsaatori (vt joonist) avastamine, mille reaktiivsuse mõistmine aitas panna aluse kaasaegsele homogeensele katalüüsile. Seda kompleksühendit on võimalik sünteesida näiteks 5. perioodi metalli **M** kristallhüdraadi $\mathbf{M}Cl_3 \cdot 3H_2O$ redutseerimisel liias trifenüülfosfiiniga (PPh_3, kus Ph = C_6H_5).

Wilkinsoni katalüsaator

Kompleksühendite valentselektrone saab loendada järgmiste reeglite alusel:

1. metalliaatom panustab kompleksühendi valentskihti kõigi valentsaatomorbitaalide elektronidega, mis on võrdne metalli rühma numbriga
2. ligandid, mis moodustavad metalliaatomiga kovalentse sideme (nt H, halogeenid jne), panustavad valentskihti ühe elektroniga
3. ligandid, mis seonduvad metalliaatomiga läbi vaba elektronpaari (nt CO, NH_3 jne) panustavad valentskihti kahe elektroniga
4. küllastumata süsinikuühendid (nt alkeenid) seonduvad metalliaatomiga läbi kordse(te) sideme(te)ga seotud aatomite p-orbitaalidest moodustunud molekulaarorbitaalidega ning panustavad valentskihti *x* elektroniga, kus *x* on metalliaatomiga koordineerunud süsinike arv. Selliseid ligande tähistatakse kreeka tähega η ja ülaindeksiga *x*.

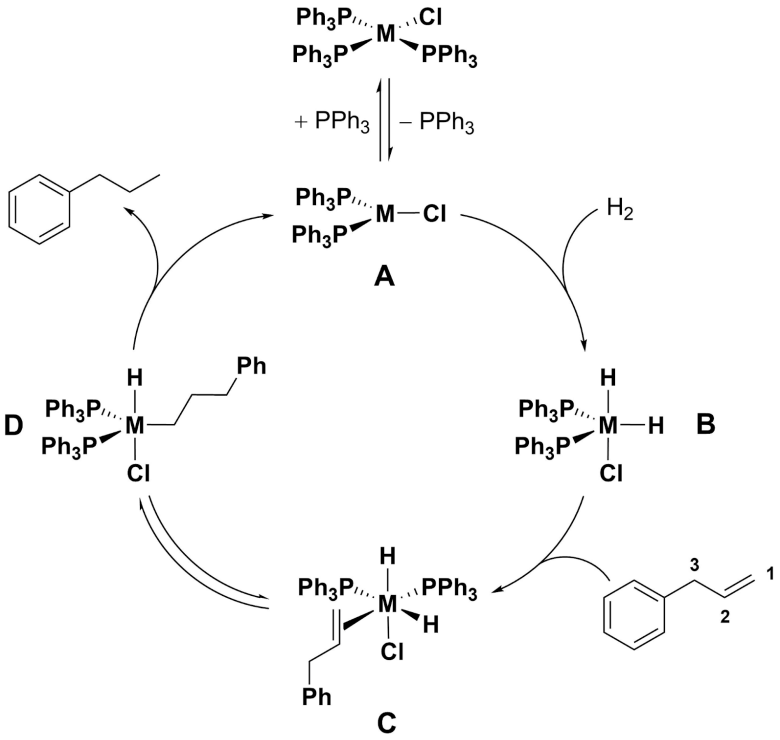
Alloleval joonisel on toodud näited valentselektronide loendamise kohta.



6 e^- (Cr)	10 e^- (Ni)
3·2 e^- = 6 e^- (3x CO)	2·1 e^- = 2 e^- (2x Br)
6 e^- (η^6-C_6H_6)	2·2 e^- = 4 e^- (2x N)
Summa = **18 e^-**	Summa = **16 e^-**

a) **i)** Tuvasta arvutuste abil metall **M** kui on teada, et Wilkinsoni katalüsaatori valentskihis on 16 elektroni ning **ii)** kirjuta Wilkinsoni katalüsaatori saamise tasakaalustatud reaktsioonivõrrand. (2)

Alloleval skeemil on kujutatud hüdrogeenimisreaktsiooni katalüütiline tsükkel 3-fenüülpropeeni näitel. Katalüütiline reaktsioon kulgeb läbi vaheühendite **A**-**D**.



b) Arvuta, mitu valentselektroni on vaheühenditel **A**-**D**. (2)

Vaheühend **A** võib lahuses vabade koordinatsioonikohtade olemasolu tõttu pöörduvalt moodustada dimeerse ühendi, mille geomeetria **M** tsentrite suhtes on tasapinnaline nelinurkne.

c) **i)** Joonista vaheühendi **A** dimeeri struktuurivalem ning **ii)** arvuta selle valentselektronide arv ühe **M** aatomi kohta. (1,5)

Katalüsaatorite efektiivsust iseloomustab suhtearv *TON* (ingl *turnover number*), mis kirjeldab mitu molekuli saadust tekib ühe katalüsaatori molekuli kohta. Keemiatudeng Andreas soovis hinnata *TON* väärtust ülaltoodud skeemil kujutatud reaktsiooni jaoks ning viis läbi eksperimendi. Kõigepealt valmistas ta ümarkolvis lahuse 0,480 g 3-fenüülpropeenist 10 mL metanoolis. Seejärel ühendas ta anuma gaasiballooniga ning asendas õhu vesinikuga nii, et rõhk kolvis püsis kogu reaktsiooni vältel p = 1,00 atm juures. Viimaks lisas ta 1,600 mL Wilkinsoni katalüsaatori 0,010 M lahust ning jättis reaktsiooni temperatuuril T = 20,0 °C käima, kuni vesiniku tarbimine lakkas. Kokku kulus reaktsioonis ΔV = 0,043 dm^3 vesinikku. Ideaalgaasi olekuvõrrand: $pV = nRT$, kus R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}.

d) Arvuta, kasutades ideaalgaasi olekuvõrrandit, antud reaktsiooni jaoks **i)** saagis protsentides ning **ii)** katalüsaatori *TON* väärtus. (2)

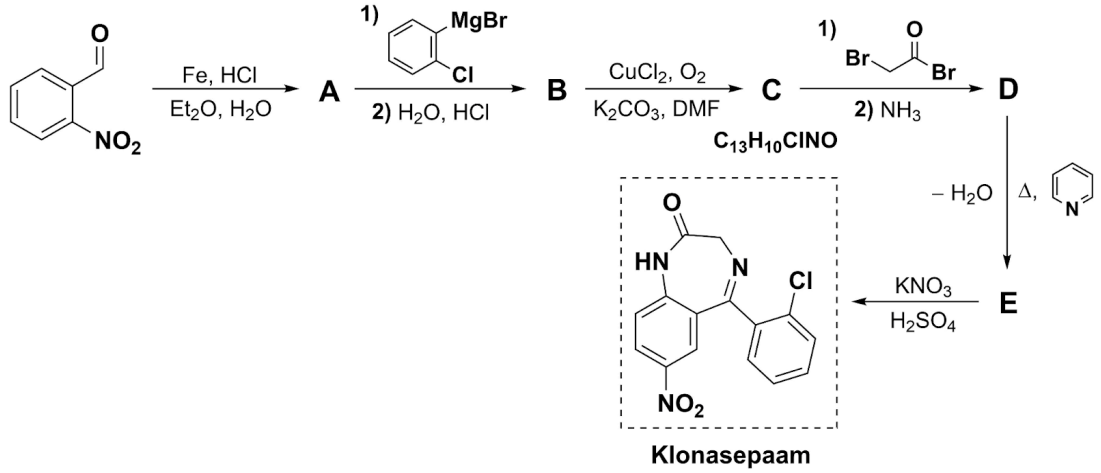
e) Põhjenda lühidalt, miks redutseerub antud süsteemis ainult konjugeerumata kaksikside. (1)

Kuigi sammul **C** ⇌ **D** võib teoreetiliselt **M**–C side tekkida nii alkeeni primaarse kui ka sekundaarse süsiniku juures, on steerilise takistuse tõttu eelistatud metallitsentriga seondumine läbi terminaalse süsiniku (joonisel tähistatud numbriga 1).

f) Arvestades sammu **C** ⇌ **D** pöörduvust, tuvasta, millised küllastumata kõrvalproduktid võivad hüdrogeenimisreaktsioonis tekkida. (1,5)

Ülesanne 5. Rahustav süntees (10 p)

Bensodiasepiinid on psühhoaktiivsed ravimid, mida kasutatakse ärevus- ja unehäirete leevendamiseks. Nende hulka kuulub ka klonasepaam, mis oli 2019. aasta seisuga 46. enim väljakirjutatud retseptiravim Ameerika Ühendriikides. Klonasepaami saab sünteesida 2-nitrobensaldehüüdist järgnevate sammude kaudu.



a) Millised järgmistest funktsionaalrühmadest esinevad klonasepaamis? Vali kõik sobivad rühmad: *aminorühm, ketorühm, aldehüüd, enamiin, iminorühm, oksiim, nitrorühm, alkohol, karboksüülrühm, tsüanorühm, ester, asidorühm, epoksürühm*, *halorühm*. (2)

b) Joonista ühendite **A**-**E** struktuurivalemid. (5)

c) Miks tuleb ühendi **D** süntees ühendist **C** läbi viia kahes etapis joonisel näidatud järjekorras? (1)

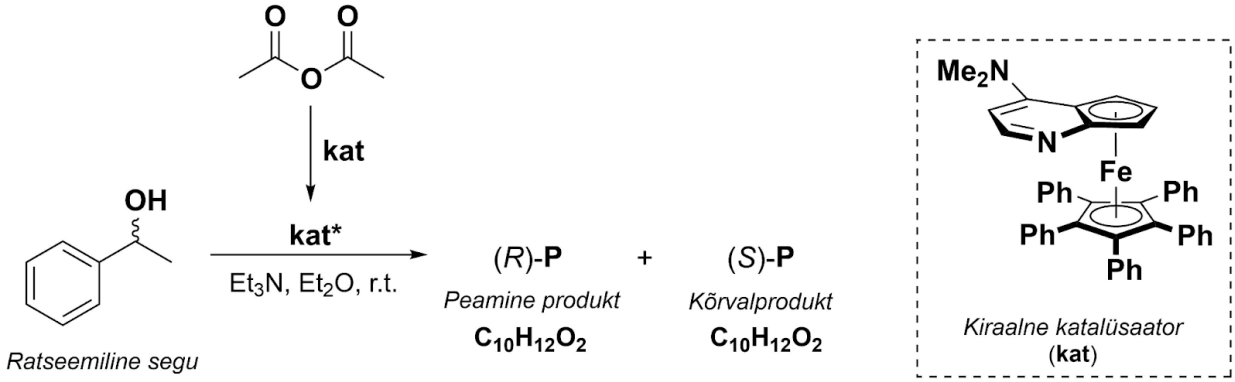
Klassikalisema HNO_3 ja kontsentreeritud H_2SO_4 segu asemel kasutati **E** nitreerimiseks pehmemaid tingimusi KNO_3 ja H_2SO_4 kujul.

d) Põhjenda lühidalt antud reagentide valikut. (1)

e) Millist tüüpi orgaanilised reaktsioonid on **i) D → E** ja **ii) E → klonasepaam**? (1)

Ülesanne 6. Enantiomeeride kineetiline lahutamine (10 p)

Kineetiline lahutamine on meetod enantiomeeride üksteisest eraldamiseks keemiliste omaduste põhjal. Antud meetodit saab kasutada, kui lähteaine üks enantiomeeridest reageerib kiraalse reagendi või katalüsaatoriga tunduvalt kiiremini kui teine stereoisomeer. Praktikas võib olla raske saavutada ideaalset lahutust, kus reageeriks vaid üks enantiomeer, ning seetõttu tekib vähesel määral ka produkti mittesoovitud isomeeri. Järgnevalt uurime meetodit ratseemiliste alkoholide atsüülimiseks 1-fenüületanooli näitel, mille puhul reageerib lähteaine *R*-isomeer kiraalsest katalüsaatorist (**kat**) ja etaanhappe anhüdriidist moodustunud katalüsaatori aktiivse vormiga (**kat***) kiiremini kui *S*-isomeer.



Kasutatud lühendid:
Et = C_2H_5, Me = CH_3, Ph = C_6H_5

a) **i)** Joonista katalüsaatori (**kat**) enantiomeeri struktuurivalem. (1)
ii) vali, millist tüüpi kiraalsus antud molekulis esineb: tsentraalne, aksiaalne, planaarne, spiraalne. (0,5)

b) Joonista katalüsaatori aktiivse vormi (**kat***) ning produkti mõlema stereoisomeeri, (*R*)-**P** ja (*S*)-**P**, struktuurivalemid. (2,5)

Olgu 1-fenüületanooli aeglasemalt reageeriv enantiomeer **A** ning kiiremini reageeriv enantiomeer **K**. Kiraalse katalüsaatori selektiivsust kirjeldab parameeter $s = \frac{k_K}{k_A}$, kus k_K ja k_A tähistavad vastavate isomeeride esimest järku kiiruskonstante. Selektiivsust on võimalik hinnata, kui on teada reaktsiooni konversioon (*X*) ajahetkeks *t* ning lähteaine enantiomeerne puhtus (*ee*) samal hetkel, mis on defineeritud vastavalt kui:

$$X = 1 - \frac{[A]_t + [K]_t}{[A]_0 + [K]_0} \qquad ee = \frac{[A]_t - [K]_t}{[A]_t + [K]_t}$$

kus $[A]_t$ ja $[K]_t$ tähistavad vastavalt **A** ja **K** kontsentratsioone ajahetkel *t* ning $[A]_0$ ja $[K]_0$ kontsentratsioone ajahetkel *t* = 0. Esimest järku integreeritud kiiruse võrrand suvalise ühendi **Z** jaoks: $[Z]_t = [Z]_0 \cdot e^{-k_Z t}$.

c) Tuleta võrrand *s* arvutamiseks läbi *X* ja *ee* ning arvuta selle väärtus, kui ratseemilise 1-fenüületanooli atsüülimisreaktsioonis oli *X* = 0,58 juures lähteaine *ee* = 0,888. (5)

d) Miks ei saa 1-fenüületanooli ratsemaati enantiomeerideks lahutada näiteks ekstraheerimise, destilleerimise või ümberkristallimise abil? (1)