

BCHO [16]

Time for Chemistry!

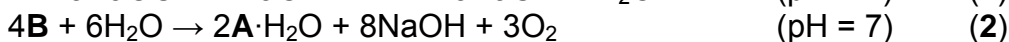
16th Baltic States Chemistry Olympiad

Teooriavor
Probleemid

Eestikeelne versioon

Salapärane aine

1. Aine **A** on oksiid ja aine **D** on sool (sulfaat). Kasutades tasakaalustatud reaktsioonivõrrandeid ja allpool toodud andmeid identifitseerige ühendid **A-D**. Põhjendage vastust arvutustega.



Ühendit **B** sisaldav lahus on intensiivselt purpurpunane.

0,10 g ühendi **C** lahustamisel 100 cm³ destilleeritud vees saadakse lahus pH-ga 12,2 (**B** dissotsieerub täielikult)

i) Identifitseerige ühendid **A-D**.

Looduses on raud(II)oksiid mineraalina vürtsiit. Kuna raua hulk on alati väiksem, siis on tegu mittestöhhiomeetrilise ühendiga, mille valem on Fe_{1-x}O (0,04 < x < 0,11). Fe²⁺ vakantsidest tingitud vastaslaengu puudujäägi kompenseerimiseks on võres ka mõned Fe³⁺ ioonid.

ii) Mitu Fe³⁺ iooni on vaja, selleks et kompenseerida ühte Fe²⁺ vakantsi?

iii) Kirjutage suhte n(Fe³⁺)/n(Fe²⁺) sõltuvus x-ist?

Vürtsiidis moodustavad raua aatomid tahktsentreeritud kuubilise võre. Hapniku aatomid asuvad oktaeedrilistes tühimikes raua aatomite vahel.

iv) Arvutage vürtsiidi Fe_{0,925}O (tihedus – 6,02 g/cm³) võrekonstant ja kahe lähima raua aatomi vaheline kaugus (Å).

v) Arvutage vürtsiidis kahe lähima hapniku aatomi vaheline kaugus.

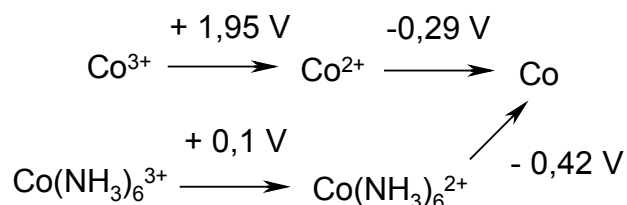
vi) Avaldage tiheduse sõltuvus x-ist s.t. ρ(x). Võre parameetrid ei muutu antud x väärtuste vahemikus.

Koobalt – kameeleon

2. Koobalt on olnud üks tuntumaid metalle. Juba ammustest aegadest on kasutatud koobalti sooli klaasi värvimisel ja emailide tootmisel. Vana-Egiptuse skulptuuridest, Pärsia ehetest ja Pompei linna varemete ehitusmaterjalidest on leitud mitmeid koobalti ühendeid.

Enam kui saja aasta jooksul on teadlased olnud huvitatud koobalti komplekssooladest, milles metalli oksüdatsiooniaste on tavapärase +2 asemel olnud +3.

i) Kasutades koobalti Lattimeri diagrammi tõestage matemaatiliselt, kas on võimalik koobalt(II) soolade disporportioneerumine happelises



keskkonnas. Põhjendage, miks on koobalti kompleksioonide püsivam oksüdatsiooniaste +3, samas kui koobalti ioonidel on tüüpiliseks oksüdatsiooniastmeks +2.

19. sajandi lõpus muutus koobalti ammiinkomplekside uurimine väga populaarseks. Näiteks ühend üldvalemiga $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-x}\text{Cl}_x]\text{Cl}_{3-x}$, kus x on täisarv.

ii) Kirjutage kõik antud üldvalemile vastavad isomeerid, eeldades et koobalti koordinatsiooni arv on kuus ja oksüdatsiooniaste on +3.

iii) Elektrokeemiliste mõõtmistega on võimalik hinnata kompleksioonide stabiilsust. Kasutades antud andmeid arvutage koobalt(II) ja koobalt(III) ammiinkomplekside püsivuskonstandid.

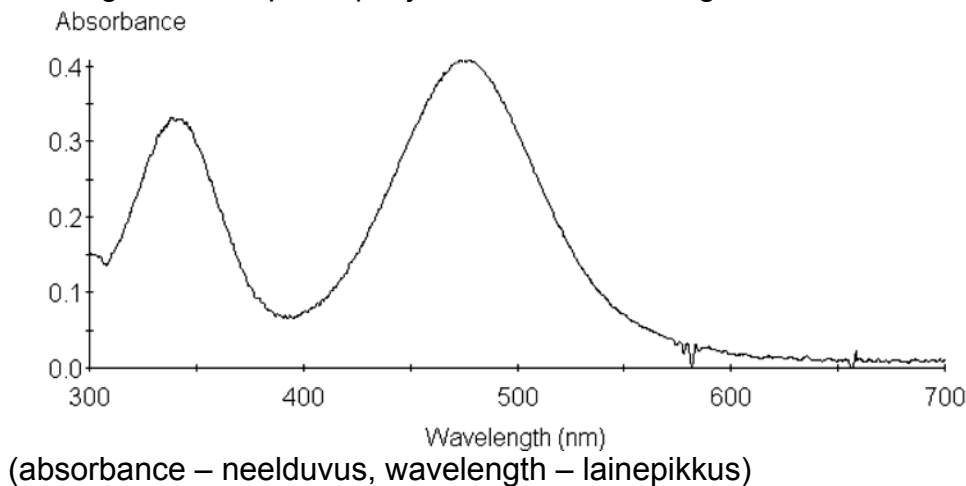
20. sajandi alguses uuriti laialdaselt koobalti komplekse orgaaniliste molekulidega. Näiteks on hästi tuntud koobalti etüleendiamiin (*en*) kompleks.

iv) Kirjutage selle molekuli üldvalem, tooge kõikvõimalike isomeeride struktuurivalemid ja põhjendage, milliste füüsikaliste parameetrite poolest need isomeerid erinevad. Mis tüüpi ligandide hulka etüleendiamiin kuulub? Arvestades *en* kuuluvust, millise omaduse poolest *en* erineb ammoniaagist ja kloriidanioonist?

On hästi teada, et d-orbitaalid lõhenevad ligandiväljas mitmeks alanivooks.

v) Tooge koobalti d-orbitaalide lõhenemise diagramm kompleksis $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Andke igale energianivoole, millest on moodustunud uus orbitaal, d-orbitaali indeks. Põhjendage.

vi) Arvutage toodud spektri põhjal d-orbitaalide energiatega erinevus.



Negatiivne aktivatsioonienergia!?

3. Borensteini uuringud näitasid, et reaktsiooni $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[k']{k} 2\text{NO}_2(\text{g})$ näiv

aktivatsioonienergia on negatiivne.

	$[\text{NO}]$ (mol/dm^3)	$[\text{O}_2]$ (mol/dm^3)	$r = d[\text{NO}]/dt$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,010	0,010	$2,5\cdot 10^{-5}$
2	0,020	0,010	$1,0\cdot 10^{-4}$
3	0,010	0,020	$5,0\cdot 10^{-5}$

i) Leidke tabeli andmete põhjal reaktsiooni järk iga komponendi järgi.

ii) Arvutage reaktsiooni kiiruskonstant k .

Pöördsuunalise reaktsiooni kiiruskonstant (k') temperatuuridel 327 ja 372 °C on vastavalt 83,9 ja 407 $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

iii) Arvutage pöördreaktsiooni aktivatsioonienergia (E'_a).

iv) Arvutage tabeli andmete põhjal reaktsiooni soojusefekt.

	NO	NO ₂
ΔH_f (kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	90,29	33,10

v) Joonistage skemaatiliselt reaktsiooni energeetiline diagramm (koordinaatides energia ja reaktsioonitee), märkige diagrammile E_a , E'_a , ΔH_r .

Eksperimentaalsete andmete põhjal pakuti välja reaktsioonimehhanism:



vi) Tuletage reaktsiooni kineetiline võrrand.

vii) Kas toodud mehhanism on kooskõlas kineetiliste ja termodünaamiliste andmetega? Põhjendage, miks on näiv aktivatsioonienergia negatiivne. Kuidas sõltub kiiruskonstant temperatuurist?

Möödunud sajandi elegantne ühend

4. Selles ülesandes sünteesitav molekul on polütsükline aromaadne süsivesinik. See aine sünteesiti esmakordselt 1964 aastal prof. Erich Clari poolt Glasgow ülikoolis. Seda tüüpi ühendite süntees oli tollal seotud aromaatsuse teoreetiliste probleemide uurimisega. Kaasajal, mil toimub tormiline nanotehnoloogia areng on need ühendid leidnud kasutamist uudsetes materjalides, mida kasutatakse vedelkristallidena ja sünteetiliste „metallidena“.

Esitage alltoodud skeemis olevate ainete **A-G** struktuurid. Osutage erist tähelepanu märkustele.

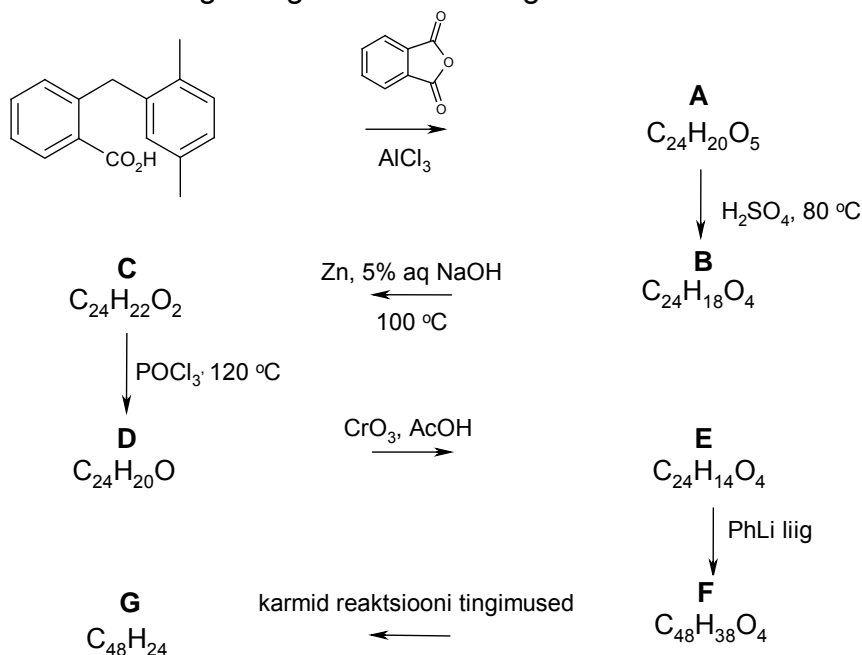
Dikarboksüülhape **A** on atsüülimisreaktsiooni kõikvõimalike isomeeride seas põhiproduktiks.

Ühendis **B** on moodustunud ainult üks uus tsükkel.

Ühend **D** on pentatsükkel.

Ühendi **E** ¹H TMR spektris on kolm rühma signaale suhteliste integraalidega 1 : 1 : 3.

Viimane keemiline muundumine ei ole triviaalne ja on madala keemilise saagisega, kuid annab väga elegantse struktuuriga ühendi **G**.



Liitumpatareid

5. Videokaamerad, fotoaparaadid, kellad jne vajavad vooluallikat – patareid. Ideaalne patarei on töökindel, kerge, stabiilne ja keskkonnasõbralik. Patarei koosneb anoodist, katoodist ja elektrolüüdist.

Anoodina kasutatakse metalli. Tabelis on toodud mõned patareide anoodidena enamkasutatavad metallid.

- i) Kirjutage nende metallide poolreaktsioonid.
 ii) Arvutage metallide elektrokeemilised mahtuvused, mis on defineeritud, kui 1 g metalli toodetud maksimaalne laenguhulk (ühik A h/g).
 iii) Milline metall sobib kõige paremini patarei anoodiks? Tooge kaks põhjust.

Metall	ρ (g/cm ³)	E^0 (V)
Li	0,53	-3,04
Ca	1,54	-2,87
Al	2,70	-1,66
Cd	8,64	-0,40

Vee redutseerumisreaktsiooni standardne redokspotentsiaal on -0,83 V.

- iv) Kirjutage vee redutseerumisreaktsiooni võrrand.
 v) Millised toodud metallidest reageerivad toatemperatuuril veega? Kirjutage välja reaktsioonivõrrandid ja põhjendage vastust.
 vi) Arvutage liitiumi ja vee vahelise reaktsiooni tasakaalukonstant. Põhjendage, kas see protsess on iseveoluline.

Metalli oksüdeerumisel tekkivad ioonid lahustuvad **elektrolüüdis**. Tekkiv lahus peab olema hea elektrijuht. Solvendi juhtivuse parandamiseks lahustatakse solvendis liitiumheksafluorofosfaati(V).

- vii) Milline solvetidest (a) vesi, (b) etanool, (c) dimetüülsulfoksiid, (d) heksaan - sobib kõige paremini liitumpatareisse? Põhjendage.
 viii) Kasutades VSEPR mudelit joonistage dimetüülsulfoksiidi ja liitiumheksafluorofosfaadi(V) ruumilised struktuurivalemid. Millised on väävlü ja fosfori aatomi hübridatsioon ja osalaeng (+ δ , - δ)?

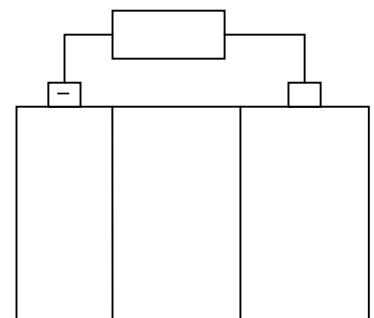
Katoodi materjalina kasutatakse sulfide, oksiide ja halogeniide.

- ix) Kirjutage liitumpatareis toimuva summaarse reaktsiooni võrrand, kui katoodiks on (a) Bi₂O₃, (b) FeS₂, (c) CuCl₂ ja metall vabaneb lihtainena. Millise liitumpatarei (a-c) korral on reaktsiooni maksimaalne kasulik töö suurim? Standardsed tekke Gibbsi energiad on toodud tabelis.

Aine	$\Delta_0 G^f$ (kJ/mol)
Bi ₂ O ₃	-493,47
FeS ₂	-160,07
LiCl	-384,02
Li ₂ O	-562,11
Li ₂ S	-439,08
CuCl ₂	-384,02

Liitumpatarei katoodina kasutati FeS₂ ning elektrolüüdiks oli dimetüülsulfoksiidis lahustatud liitiumheksafluorofosfaat(V).

- x) Kujutage vastava liitumpatarei skeem. Kirjutage välja katoodil toimuva poolreaktsiooni võrrand ja arvutage selle standardpotentsiaal.
 xi) Kirjutage liitumpatarei skemaatilisele joonisele: Li, FeS₂, liitiumheksafluorofosfaat(V), „+“, dimetüülsulfoksiid, anood (A), katood (K), elektrolüüt ja mootor. Tähistage välises ahelas elektronide liikumise suund.
 xii) Millise reagenti hulk peaks liitumpatareis olema suurem? Miks?



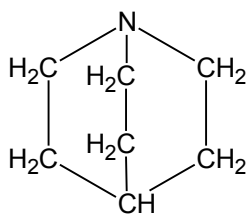
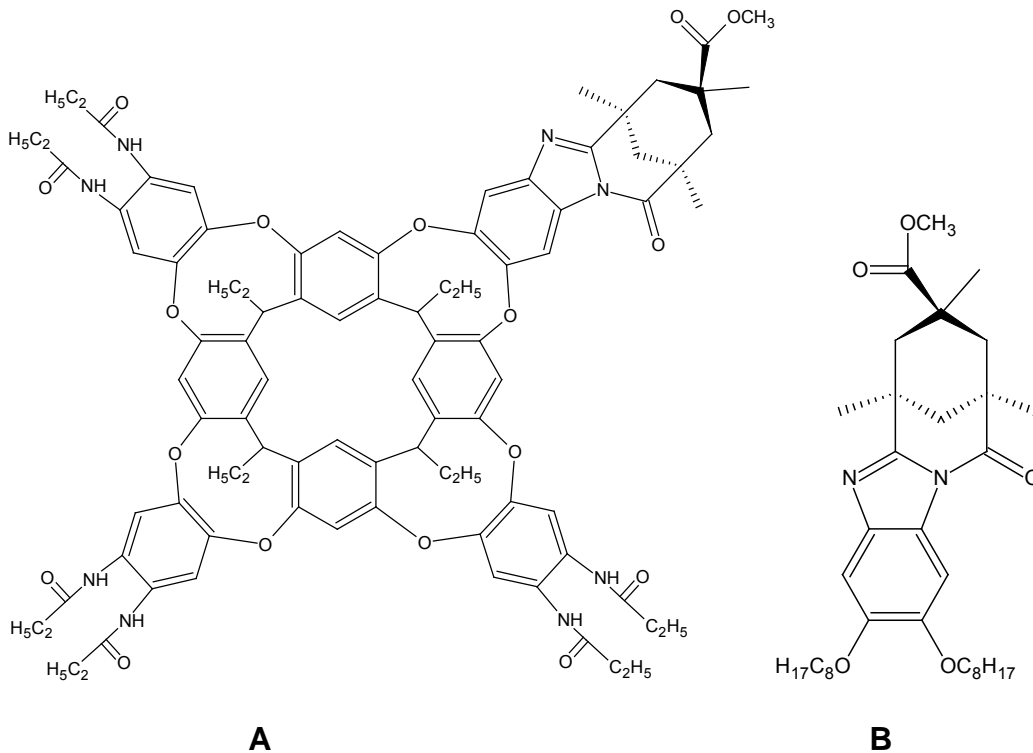
Supramolekulaarne korv

6. On hästi teada, et karboksüülhapete metüülestrid reageerivad tertsiaarsete amiinidega:



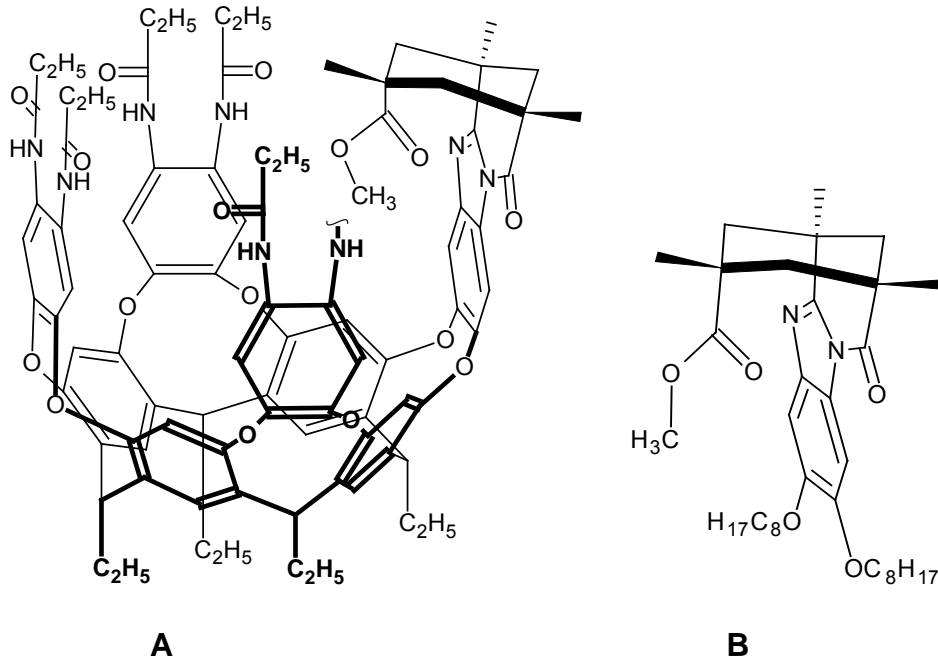
- i) Kirjutage reaktsiooni produktid ja mehhanism.
 ii) Reaktsioon on üldiselt aeglane ja kestes tunde ja isegi päevi. Miks toimub reaktsioon (1) polaarsetes lahustites, nagu dimetüülformamiid kiiremini kui mittepolaarsetes, nagu heptaan?

Ühendid **A** ja **B** on estrid, mis reageerivad kinukliidiiniga **C** samal viisil nagu näidatud reaktsioonis (1). Vaatamata sellele, et esterrühma naabruses olevad aatomid on ühendites **A** ja **B** täpselt samad, lõpeb kinukliidiini reaktsioon estriga **A** mesitüleenis (1,3,5-trimetüülbenseen) minutitega, samas kui kinukliidiini reaktsioon ühendiga **B** samades tingimustes on nii aegane, et see praktiliselt ei toimuigi.



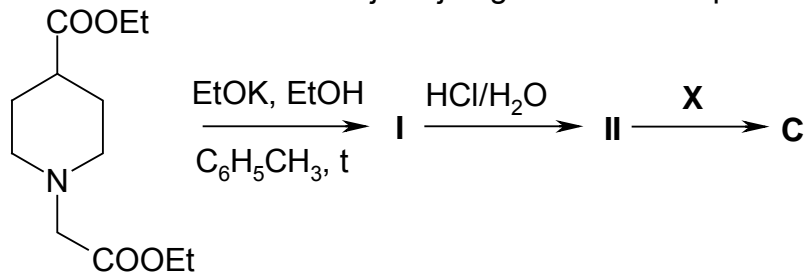
C

Ühendite **A** ja **B** kolmedimensionaalsed struktuurid on järgmised:



(pange tähele, et üks propaanhape jääk pole seal toodud, et mitte takistada vaadet esterrühmale)

- iii) Selgitage, miks ester **A** ei ole mesitüleenis planaarse struktuuriga, vaid on süvikukujuline.
- iv) Lõpetage kinuklidiini süntees ja identifitseerige vaheproduktid **I** ja **II**, kirjutage ühendi **I** tekkemehhanism ja kirjutage viimases etapis kasutatud reagenti **X** valem:



Joonistage kinuklidiini **C** kolmemõõtmeline kuju ja andke sellele IUPAC-i reeglitekohane nimi. Identifitseerige struktuurides **II** ja **C** kiraalsed aatomid.

- v) Joonistage süviku kujul oleva estri **A** ja kinuklidiini vahelise reaktsiooni üleminekukompleksi (siirdeoleku) kolmemõõtmeline struktuur ja kirjutage reaktsiooni produkt. (Joonistage skemaatiliselt, ärge kulutage aega täpsete proportsioonide saavutamisele ja iga sideme ning aatomi joonistamisele. Näidake ainult molekulide üldine kuju ja nende paiknemine ning estri metüülrühma ja karboksüülrühma aatomite asukoht kinuklidiini lämmastiku aatomite suhtes).
- vi) On arvatud, et estri **A** süviku ruumala on 160 \AA^3 . Arvestage, et süvik on sfääri kujuline (sfääri ruumala võrdub $\frac{4}{3} \pi r^3$), kõikide sidemete pikkused on $1,2 \text{ \AA}$ ja vesiniku aatomi raadius on $1,2 \text{ \AA}$. Hinnake kinuklidiini molekuli ligikaudne suurus ja arvutage mitu kinuklidiini molekuli võib mahtuda selle „korvi“ süvikusse.
- vii) Arvutage kinuklidiini kontsentratsioon süvikus (mol/l).
- viii) Kui kinuklidiin on segatud estriga **A** kloroformis (triklorometaan), siis on reaktsioon sama aeglane kui kinuklidiini ja estri **B** vahelgi. Selgitage seda tulemust.