

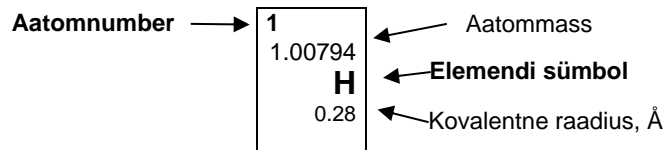


***Teoretiline voor***

Õpilase kood:						
1	2	3	4	5	6	

**30. aprill 2017  
Vilnius, Leedu**

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



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

## Konstandid ja valemid

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

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

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

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

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

Faraday arv,  $F = 9,64853399 \cdot 10^4 \text{ C}$

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

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

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

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

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

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

1 amu =  $1,66053904 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

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  $q_{\text{rev}}$  on pöörduva protsessi soojus

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (ideaalgaasi isotermilise paisumise jaoks)}$$

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

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

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

Integreeritud kiiruse võrrandid

Null 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:  $k = Ae^{-E_a/RT}$

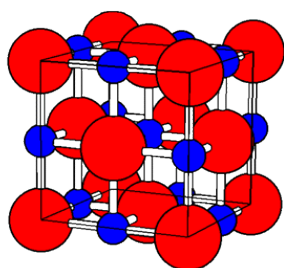
## Üldised juhised

- Kirjuta oma nimi ja kood vastustelehtede igale leheküljele.
- Ülesannete lahendamiseks on 5 tundi. Ära **alusta** enne, kui antakse **START** märguanne.
- Kui on antud käsk **STOPP**, pead Sa lõpetama töö.
- Kui mõni koht on töös ebaselge, võid küsida näha töö ingliskeelset ametlikku versiooni sellega tutvumiseks.

--	--	--

### Ülesanne 1. Kristall

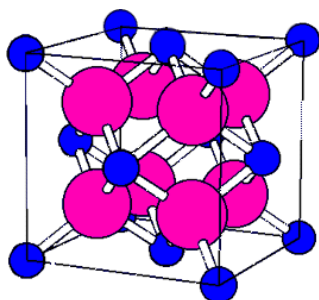
8 punkti



**AB**

3,34 g/cm<sup>3</sup>

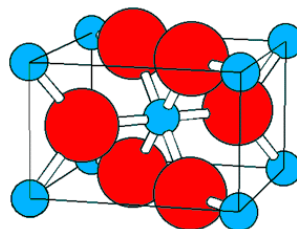
a = 4,81 Å



**AC<sub>2</sub>**

3,18 g/cm<sup>3</sup>

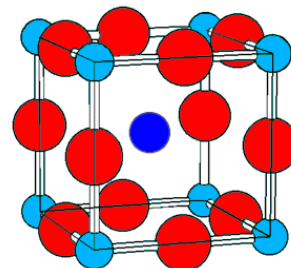
a = 5,46 Å



**DB<sub>2</sub>**

4,25 g/cm<sup>3</sup>

a = b = 4,59 Å  
c = 2,96 Å



**ADB<sub>3</sub>**

3,98 g/cm<sup>3</sup>

a = 3,84 Å

Ülal on toodud 4 kristalli ühikrakud, nende tihedused ja võre parameetrid. Eraldi lehele on ka värviliselt printitud ühikrakud.

a) Määra ionide arvud ühikrakkudes.

	<b>AB</b>	<b>AC<sub>2</sub></b>	<b>DB<sub>2</sub></b>	<b>ADB<sub>3</sub></b>
n(A)	4	4	–	1
n(B)	4	–	4	3
n(C)	–	8	–	–
n(D)	–	–	2	1

b) Määra A ja D koordinatsiooni arv (CN) igas kristallis.

	<b>AB</b>	<b>AC<sub>2</sub></b>	<b>DB<sub>2</sub></b>	<b>ADB<sub>3</sub></b>
CN(A)	6	8	–	12
CN(D)	–	–	6	6

c) Arvuta ühendite molaarmassid.

<b>AB</b>	$M(\text{AB}) = \frac{1}{4} \cdot 3,34 \text{ g/cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (4,81 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 56,0 \text{ g/mol}$
<b>AC<sub>2</sub></b>	$M(\text{AC}_2) = \frac{1}{4} \cdot 3,18 \text{ g/cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (5,46 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 78,0 \text{ g/mol}$
<b>DB<sub>2</sub></b>	$M(\text{DB}_2) = \frac{1}{2} \cdot 4,24 \text{ g/cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (4,59 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 \cdot 2,96 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ $M(\text{DB}_2) = 79,9 \text{ g/mol}$
<b>ADB<sub>3</sub></b>	$M(\text{ADB}_3) = 3,98 \text{ g/cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (3,84 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 136 \text{ g/mol}$

d) Määra elemendid A–D.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Ca	O	F	Ti

--	--	--

## Ülesanne 2. Lahustuvus

10 punkti

Alltoodud tabelis on metallioonide raadiused ja standardsed reduktsioonipotentsiaalid ( $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$ ).

	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	$\text{Hg}^+$
$r_+ / \text{Å}$	0,55	0,61	0,73	0,77	0,74	1,14	1,19	1,15	1,19
$E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) / \text{V}$	-0,04	-0,45	+0,34	+0,52	-0,76	+0,85	-0,13	+0,80	+0,80

Metalljodiidi lahustumisentalpiat ( $\text{MeI}_{n(s)} \rightarrow \text{Me}^{n+}(\text{aq}) + n\text{I}^-(\text{aq})$ ) saab umbkaudu hinnata, kasutades Latimeri ja Kapustinskii võrrandeid:

$$\Delta H_{\text{solv}} = A \cdot \frac{|z_+|^2}{r_+ + r_0} + n\Delta H_{\text{hyd}}(\text{I}^-) - B \cdot \frac{v \cdot |z_+| \cdot |z_-|}{r_+ + r_-}$$

kus  $A = -610 \text{ kJ Å/mol}$ ,  $B = -1080 \text{ kJ Å/mol}$ ,  $r_0 = 0,50 \text{ Å}$ ,  $v$  on ionide arv empiirilises valemis,  $z_+$  ja  $z_-$  on vastavalt katiooni ja aniooni laengud (elementaarlaengutes) ning  $r_+$  ja  $r_-$  on vastavalt katiooni ja aniooni raadiused (Å),  $\Delta H_{\text{hyd}}(\text{I}^-) = -308 \text{ kJ/mol}$ . Jodiidi raadius on  $2,06 \text{ Å}$ .

Metalljodiidi lahustumisentroopiat saab hinnata, kasutades Sackur–Tedore ja Powell–Latimeri võrrandeid:

$$\Delta S_{\text{solv}} = C + n\Delta S_{\text{hyd}}(\text{I}^-) - D \cdot \frac{|z_+|}{(r_+ + r_{\text{dip}})^2} - E \cdot \ln M_+$$

kus  $C = 88 \text{ J/(mol K)}$ ,  $D = 644 \text{ J Å}^2\text{/(mol K)}$ ,  $r_{\text{dip}} = 1,30 \text{ Å}$ ,  $E = 12,5 \text{ J/(mol K)}$ ,  $M$  on katiooni molaarmass,  $\Delta S_{\text{hyd}}(\text{I}^-) = -58,1 \text{ J/(mol K)}$ .

a) Näita arvutustega, et  $\text{CuI}$   $\Delta G_{\text{solv}} > 0$ , samal ajal kui  $\text{CuI}_2$   $\Delta G_{\text{solv}} < 0$ .

<b>CuI</b>	$\Delta H_{\text{solv}}(\text{Cu}^+) = -610 \cdot \frac{1^2}{0,77 + 0,50} + 1080 \cdot \frac{2 \cdot 1 \cdot 1}{0,77 + 2,06} - 308 = -25 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S_{\text{solv}}(\text{Cu}^+) = 88 - 644 \cdot \frac{1}{(0,77 + 1,30)^2} - 12,5 \cdot \ln 63,5 - 58,1 = -172 \text{ J/(mol K)}$ $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Cu}^+) = -25 \text{ kJ/mol} + 298 \text{ K} \cdot 0,172 \text{ kJ/(mol K)} = 26 \text{ kJ/mol} > 0$
<b>CuI<sub>2</sub></b>	$\Delta H_{\text{solv}}(\text{CuI}_2) = -610 \cdot \frac{2^2}{0,73 + 0,50} + 1080 \cdot \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{0,73 + 2,06} - 308 \cdot 2 = -277 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S_{\text{solv}}(\text{CuI}_2) = 88 - 644 \cdot \frac{2}{(0,73 + 1,30)^2} - 12,5 \cdot \ln 63,5 - 58,1 \cdot 2 = -393 \text{ J/(mol K)}$ $\Delta G_{\text{solv}}(\text{CuI}_2) = -277 \text{ kJ/mol} + 298 \text{ K} \cdot 0,393 \text{ kJ/(mol K)} = -160 \text{ kJ/mol} < 0$

b) Märgi ristiga, millised järgnevatest jodiididest on vees lahustumatud.

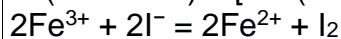
$\text{FeI}_2$	$\text{CuI}$	$\text{ZnI}_2$	$\text{HgI}_2$	$\text{PbI}_2$	$\text{AgI}$	$\text{HgI}$
			x	x	x	x

--	--	--

$\text{Cu}^{2+}$  ja  $\text{Fe}^{3+}$  oksüdeerivad vesilahuses  $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ .  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$

c) Arvuta  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  standardne reduktsioonipotentsiaal. Näita, et  $\text{I}^-$  oksüdeerumine  $\text{I}_2$ -ks  $\text{Fe}^{3+}$  juuresolekul on standardtingimustel spontaanne.

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = [3E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0) - 2E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0)]/(3 - 2) = \mathbf{0,78 \text{ V}}$$

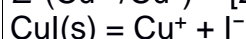


$$\Delta E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,245 \text{ V}$$

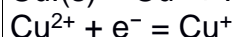
$$\Delta G = -nF \cdot \Delta E < 0, \text{ seega reaktsioon on } \mathbf{\text{spontaanne}}.$$

d) Arvuta  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  standardne reduktsioonipotentsiaal. Näita, et  $\text{I}^-$  oksüdeerumine  $\text{I}_2$ -ks  $\text{Cu}^{2+}$  juuresolekul on spontaanne.  $K_{\text{sp}}(\text{CuI}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$

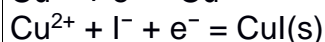
$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = [2E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0)]/(2 - 1) = \mathbf{0,16 \text{ V}}$$



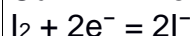
$$\Delta G_1 = -RT \cdot \ln K_{\text{sp}}$$



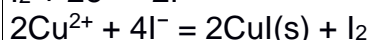
$$\Delta G_2 = -FE^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$$



$$\Delta G_3 = \Delta G_2 - \Delta G_1$$



$$\Delta G_4 = -2FE^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$$



$$\Delta G_5 = 2\Delta G_3 - \Delta G_4 = 2(\Delta G_2 - \Delta G_1) - \Delta G_4$$

$$\Delta G_5 = -2FE^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 2RT \cdot \ln K_{\text{sp}} + 2FE^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = \mathbf{-64 \text{ kJ/mol}}$$

$\Delta G_5 = < 0$ , seega reaktsioon on **spontaanne**. Reaktsiooni oluliseimaks etapiks on  $\text{Cu}^+$  sadenemine  $\text{CuI}$  vormis, mistõttu praktiliselt kogu  $\text{Cu}^+$  eemaldatakse lahusest. Seetõttu nihkub reaktsiooni tasakaal paremale.

Viies katseklaasis **A–E** on järgnevate ühendite 0,1 M vesilahused:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KI}$ . Ainete omavahelisel reageerimisel saadud tulemused on kirjas alltoodud tabelis.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>A</b>	–				
<b>B</b>	oranžikasapunane S	–			
<b>C</b>	kollane S, pruun L	–	–		
<b>D</b>	pruun L	–	–	–	
<b>E</b>	kollakas S	–	–	valge S	–

e) Määra katseklaasides **A–E** olevad ained. Kirjuta tabelis toodud reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid (S = sade, L = lahus).

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
KI	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CuSO}_4$	$\text{FeCl}_3$	$\text{AgNO}_3$
oranžikasapunase S teke	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{HgI}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$			
kollase S ja pruuni L teke	$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$			
pruuni L teke	$2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{I}_2$			
kollaka S teke	$\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$			
valge S teke	$\text{FeCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 = 3\text{AgCl}\downarrow + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$			

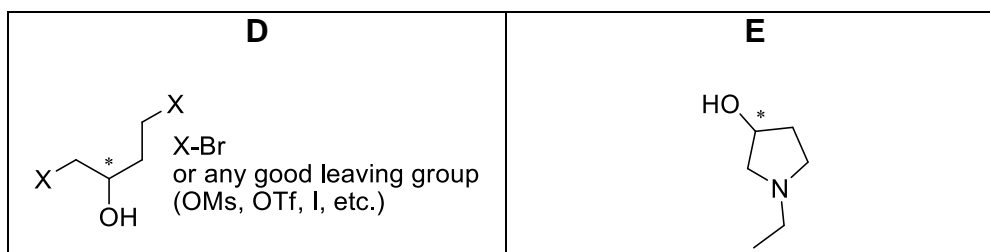
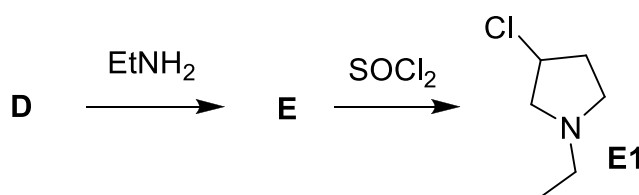
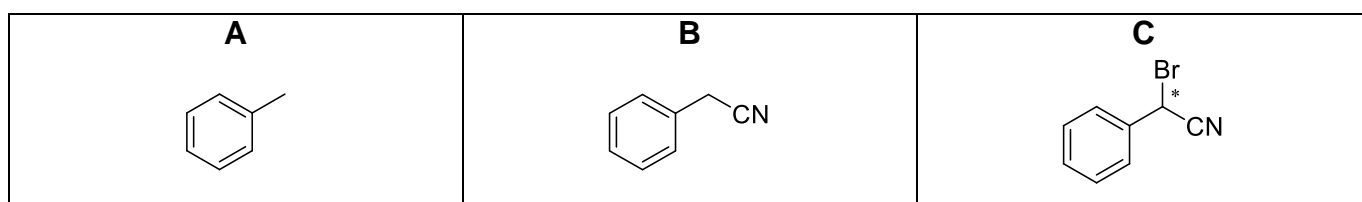
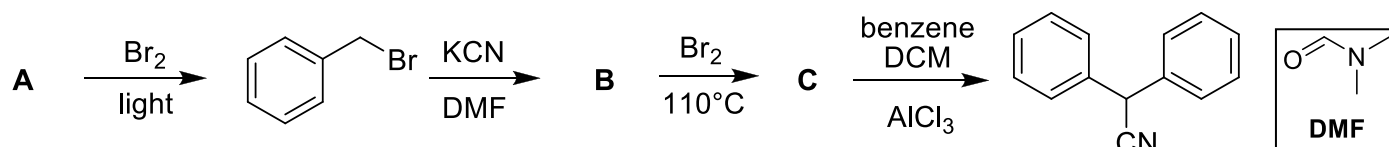
--	--	--

### Ülesanne 3. Analeptikumid

9 punkti

Depressandid inhibeerivad aju hingamiskeskuse tegevust, mis võib üledoosi korral viia surmava hingamisseisakuni. Taolistes kriisiolukordades on abiks süstitavad analeptikumid (hingamist stimuleerivad ravimid) nagu Doxapram. Järgnevalt on toodud Doxapramis kasutatavate põhiainete sünteesiskeemid.

1) Lõpeta sünteesiskeem, joonistades etteantud kastidesse ühendite **A–E** struktuurivalemid.



2) Miks on esimeses reaktsioonis vaja valgust?

- Reaktsioon toimub kiiremini.
- Valgus tekitab radikaale.
- Valgus ei mõjuta reaktsiooni.
- Põhjused a) ja b)
- Kõik eelnevad

3) Kas enantiomeerselt puhta ühendi **D** kasutamisel on **E1** ratseemiline segu?

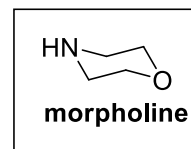
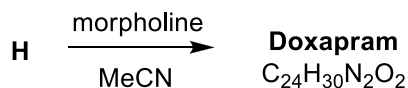
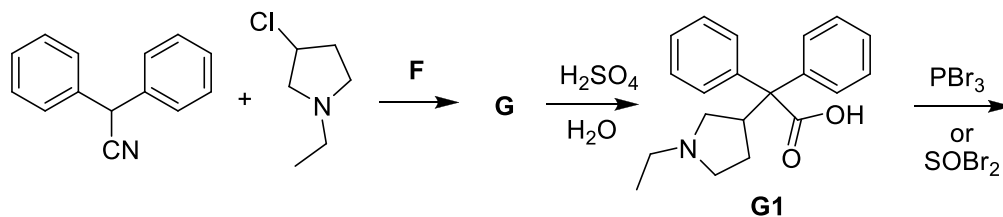
- Jah
- Ei
- Ühendil **E1** ei ole stereotsentreid.

4) Lõpeta Doxaprami sünteesiskeem, joonistades etteantud kastidesse ühendite **G** ja **H** ning **Doxaprami** struktuurivalemid.

Nimi \_\_\_\_\_

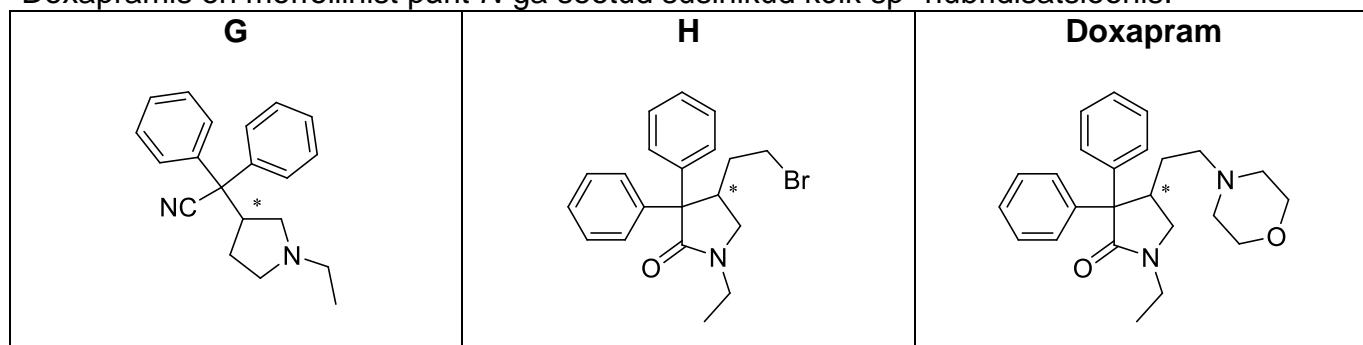
Kood

--	--	--



\*Ühend **H** ei ole happeline ega aluseline.

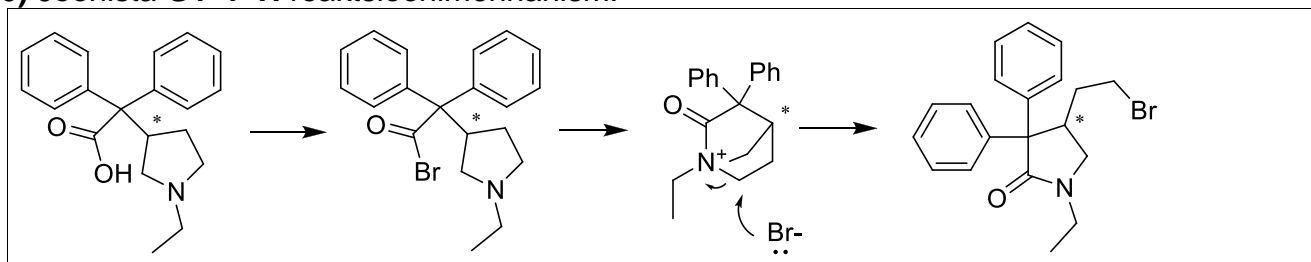
\*Doxapramis on morfoliinist pärit *N*-ga seotud süsinikud kõik  $sp^3$  hübridisatsioonis.



5) Milline järgnevatest tingimustest on kõige sobilikum **F** jaoks?

- a) HCl/MeOH
- b) KOtBu/THF**
- c) mesilasvaha ja toorbensiin
- d)  $BF_3 \cdot Et_2O$

6) Joonista **G1** → **H** reaktsioonimehhanism.



7) Millised kõrvalühendid saadaks, kui reaktsioonil **G1** → **H** kasutataks  $SOBr_2$ -te?

$SO_2$  ja HBr

8) Kas Lewisite teooria järgi on Doxapram **happeline**, **aluseline** või **amfoteerne**? (Tõmba õigele vastusele joon alla.)

9) Mis tüüpi reaktsioon on **G2** → **Doxapram**?

- a)  $Sn2$**
- b)  $Sn1$
- c)  $E1Cb$
- d)  $SnAr$

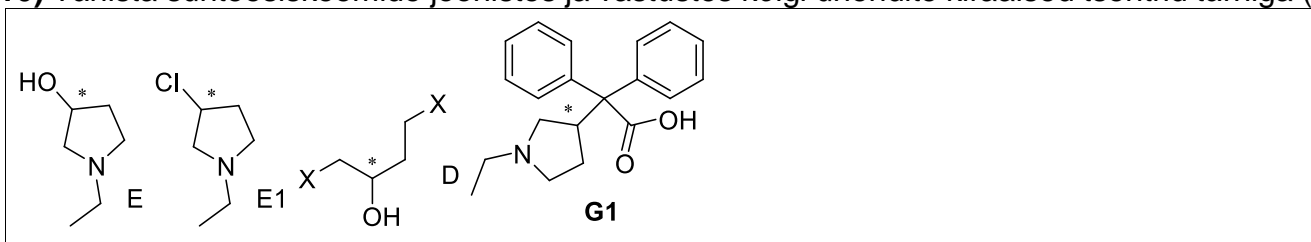


Nimi \_\_\_\_\_

Kood

--	--	--

10) Tähista sünteesiskeemide joonistes ja vastustes kõigi ühendite kiraalsed tsentrid tärniga (\*).



--	--	--

## Ülesanne 4. Niklinikerdis

11 punkti

Tudeng Dominykas (sõprade poolt auväärse hüüdnimega Cheminykas) leidis oma sahtli põhjast pudeli sildiga  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kus oli sees roheline kristalliline aine. Meenutades kurvameelselt lõputult saabuvat kevadet ja võlutuna aine rohelisusest, otsutas Cheminykas ühendiga läbi viia paar eksperimenti.

Ta lahustas selle vees ja lisas kontsentreeritud ammoniaagi lahust, mille lõhn oli nii vänge, et ka suurim unimüts ärganuks igavesest talveunest. Reaktsiooni käigus tekkis värviline metall-ammiinikompleks:



Moodustunud värvilised kristallid filtreeriti, lahustati 5 ml vees, valati küveti ja asetati spektrofotomeetrisse. Pärast UV-Vis spektri mõõtmist nägi Cheminykas, et tugevaim neelduvus oli lainepikkusel 394 nm. Tema huvi ainet lähemalt uurida aina kasvas ning järgmisena analüüsis ta proovi fotomeetriliselt.

Ta lahustas 0,2017 g saadud värvilisi kristalle 10,0 ml vees ja valas lahuse fotomeetrisse küveti, mille optiline teepikkus oli 5,00 cm. Aparaat näitas, et lahust läbis ainult 0,7% valgusest. Teades, et masin pole skaala selles osas just kõige täpsem, viis ta lahuse küvetist ümber mõõtekolbi ja lahjendas 25,0 ml-ni. Seejärel viis ta 10,0 ml saadud lahust samasse fotomeetrisse küveti. Seekord sai ta tulemuseks, et lahust läbis 13,5% valgusest.

4.1. Arvuta selle aine molaarne neeldumistegur.

$$M([\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2) = 232,77 \text{ g/mol}$$

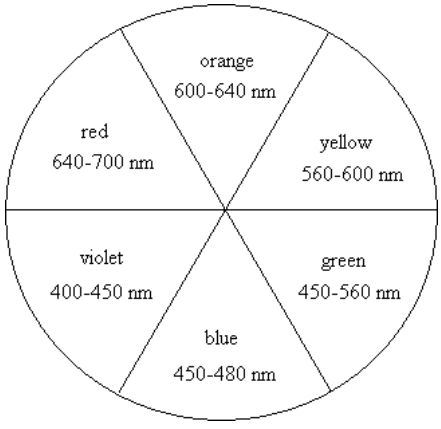
$$n = m/M = 0,2017/232,77 = 0,00086652 \text{ mol}$$

$$A = -\lg(T/100) = -\lg(0,135) = 0,8697$$

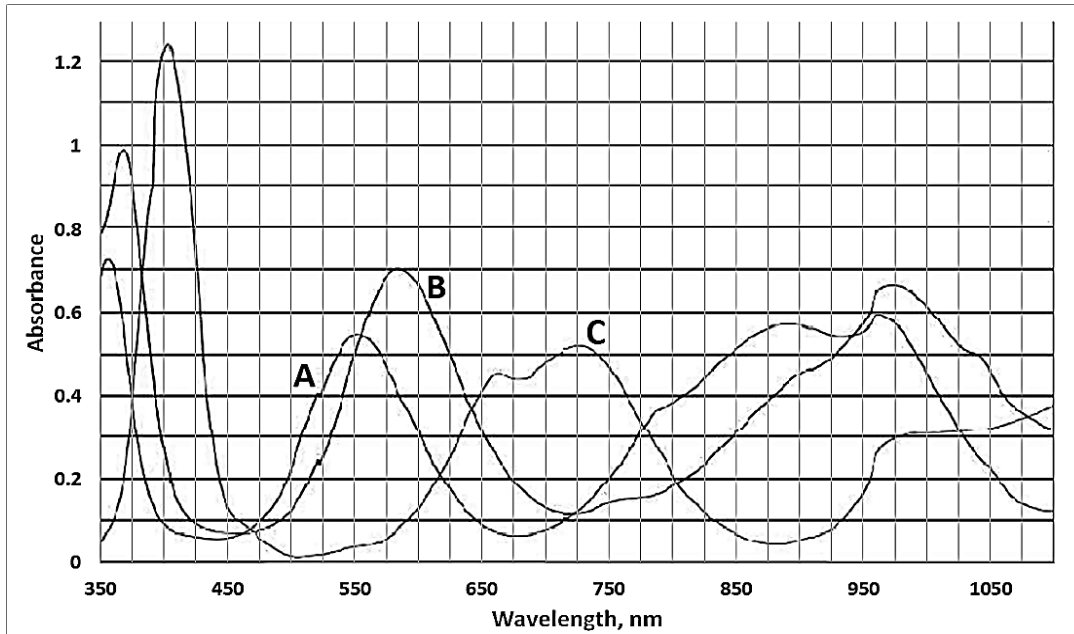
$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{A \cdot V}{l \cdot n} = \frac{0,8697 \cdot 25 \text{ ml}}{5 \text{ cm} \cdot 0,00086652 \text{ mol}} = 5,01 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Värviratas on lihtsustatud kuid efektiivne visuaalne abivahend ennustamiseks neeldumisjooni ilma, et peaks kasutama spektrofotomeetrit.

4.2. Lähtudes Joonisest 1, määra ja märgi tabelisse ühendite A, B ja C värvused.

	Värvus	Ühend A	Ühend B	Ühend C
	Punane	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Oranž	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Kollane	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Roheline	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>
	Sinine	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
	Violetne, lilla	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

--	--	--



Joonis 1. Oktaeedrilise Ni(II) kompleksühendite neeldumisspektrid: A -  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  (en – etüleendiamiin), B -  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , C -  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Oktaeedrilise geomeetriaga kompleksühendite UV-Vis spektris on kolm neeldumisjoont. Alanevas üleminekuenergia järjekorras:  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ ,  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  ja  $\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ .

4.3. Arvuta erinevus  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  (ühendi **A**) ja  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (ühendi **B**)  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  üleminekuenergiate vahel elektronvoltides (eV).

$$\lambda_{\max}(\text{A}) = 550 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max}(\text{B}) = 580 \text{ nm}$$

$$E_A = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{5,50 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 3,612 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_B = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{5,80 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 3,425 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E = E_A - E_B = 3,612 \cdot 10^{-19} \text{ J} - 3,425 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,868 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

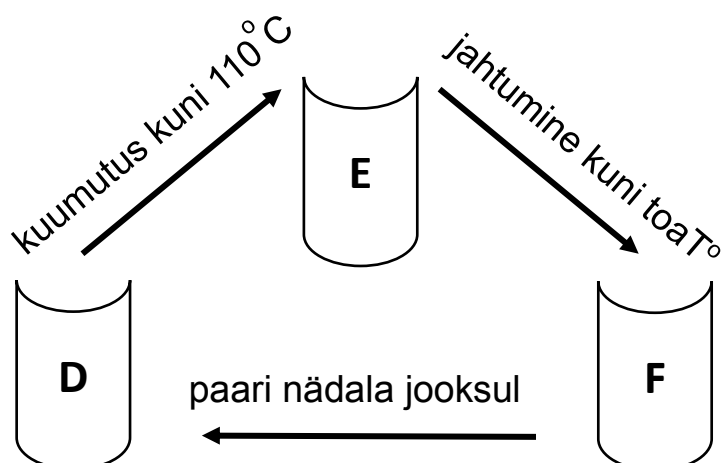
$$\Delta E = 1,868 \cdot 10^{-20} \text{ J} \div 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ eV} \cdot \text{J}^{-1} = \mathbf{0,117 \text{ eV}}$$

Hiljem kuumutas Cheminykas  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  soola, et eraldada vesi, ja seejärel töötles seda kuiva dimetüülammooniumkloriidiga, et saada uus ühend -  $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$  - bis(dimetüülammoonium)tetrakloronikelaat(II), mille koordinatsiooniarv on 6.

Sünteesi lõppedes võttis ta osa saadusest iseloomustamiseks, kuid unustas hooletult ülejäänu pliidiile. Kui temperatuur tõusis  $110^\circ\text{C}$ -ni, muutus aine värvus punasest (ühend **D**) sügavsiniseks (ühend **E**). Tudeng märkas seda ja lülitas pliidi kähku välja. Aine jahtumisel toatemperatuurile muutus sügavsinine värvus kollaseks (ühend **F**). Veelgi enam, pärast kahte nädalat toatemperatuuril seismist taastus aine algne punane värvus.

Siiralt huvitatud toimunud nähtustest hakkas Cheminykas otsima selle kohta infot raamatutest ja leidis, et materjale, millel on võime vastavalt temperatuurile pöörduvalt värvi muuta, kutsutakse termokroomseteks ja nähtust ennast termokromismiks. Ta püstitas paar hüpoteesi, mis võiksid seletada  $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$  termokroomset käitumist.

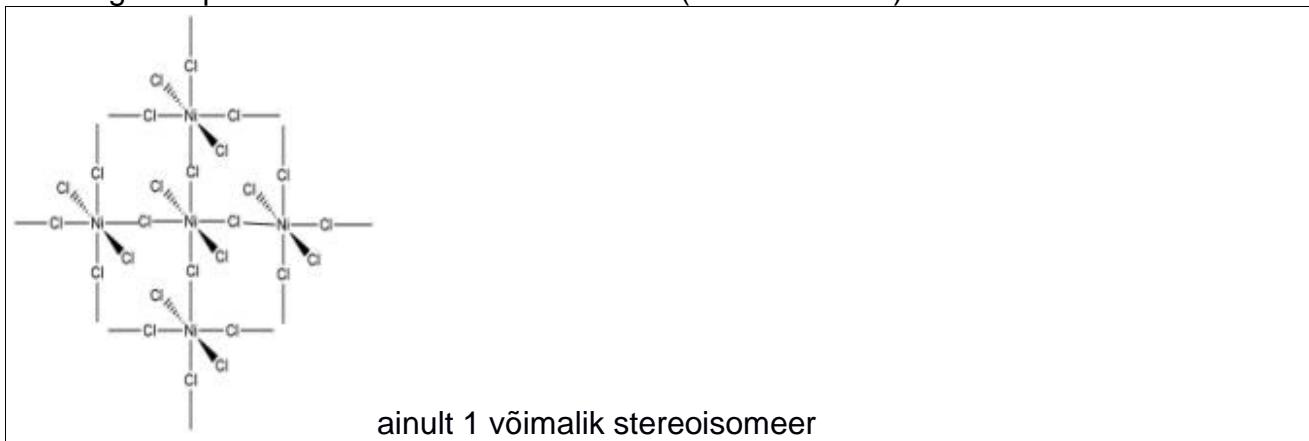
--	--	--



4.4. Milline järgmistest väidetest iseloomustab  $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$  kuumutamisel tekkivat värvimuutust kõige paremini?

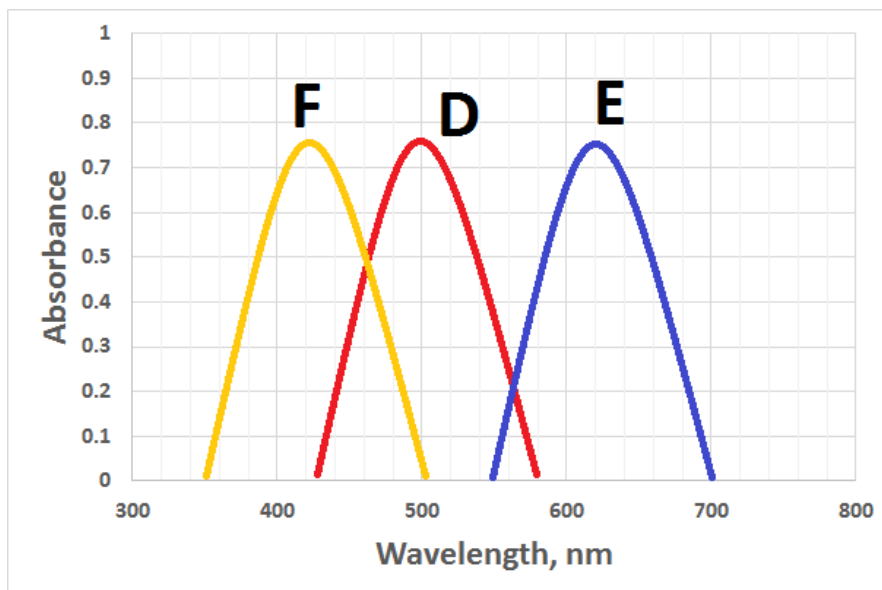
- Temperatuuri tõustes saab aine piisavalt energiat, et ületada aktivatsioonienergia, mis on vajalik kristallvõre ümberpaigutumiseks ja termodünaamiliselt stabiilsema  $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$  stereoisomeeri tekkeks.
- Orgaanilised ligandid lagunevad, misjärel kompleksühendi keemiline koostis muutub.
- Temperatuuri tõustes vesiniksidemed nõrgenevad ja katkematu kahedimensionaalne struktuur lõhutakse. Ühendi oktaeedriline struktuur muutub tetraeedriliseks.
- Tõusnud temperatuur ergastab  $\text{Ni}^{2+}$  *d*-orbitaalide elektrone, mis võimaldab elektroonseid üleminekuid pooljuhi keelutsoonis (*electronic transitions within the semiconductor bandgap*).

4.5. Joonista ühendi  $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$  kõik koordinatsioonilised stereoisomeerid. Kui leidub, siis märgista optiliselt aktiivsed stereoisomeerid (enantiomeerid).



4.6. Kujuta skemaatilisel termokroomse nikli kompleksühendi neeldumisspektrit enne kuumutamist (ühend **D**), termokroomse ülemineku temperatuuril (ühend **E**) ja pärast jahtumist toatemperatuurini (ühend **F**). Iga ühendi kohta on vaja joonistada vaid üks neeldumisjoon järgnevale graafikule.

--	--	--



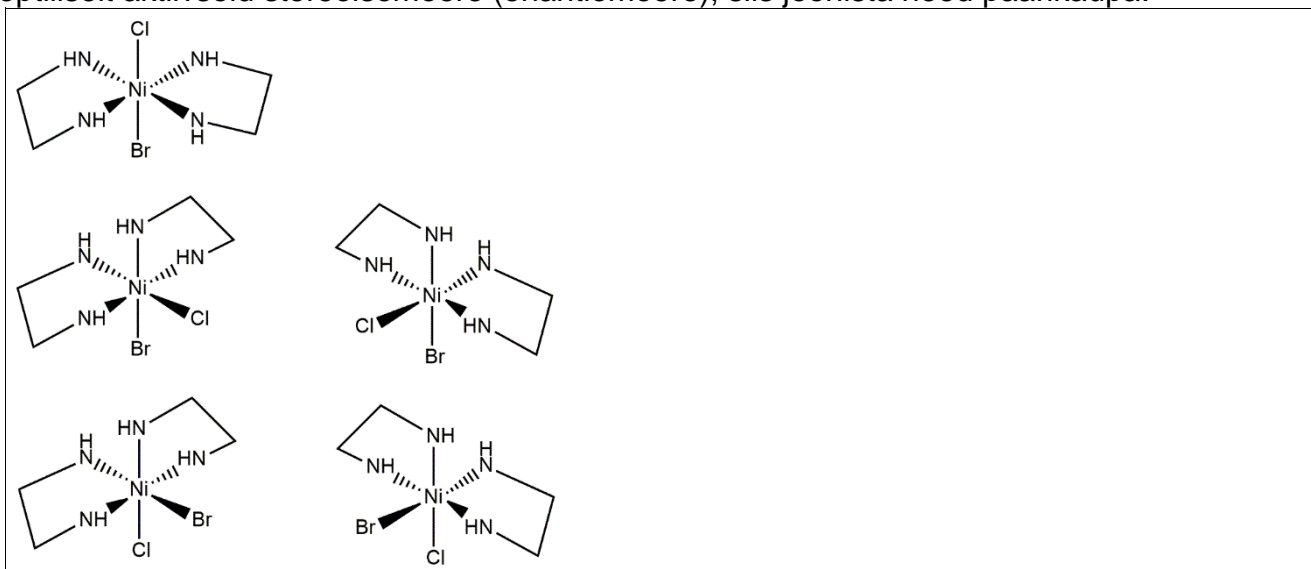
4.7. Millise järeltuse võime teha ülalolevast neeldumisspektrist?

Võrreldes ühendit  $((\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2[\text{NiCl}_4]$  termokroomse ülemineku temperatuuril ja pärast toatemperatuurini jahtumist, on *d-d* elektroonseks üleminekuks vajaminev energia:

- a) madalam pärast toatemperatuurini jahtumist
- b) madalam ülemineku temperatuuril
- c) samasugune kahel temperatuuril

Lõpetuseks töötles Cheminykas niklikompleksi broomi ja etüleendiamiiniga ( $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , *en*), mis on kompleksühendite keemias tuntud kahehambaline ligand. Ta sai ühendi  $[\text{NiBrCl}(\text{en})_2]$ , mille koordinatsiooniarv on 6.

4.8. Joonista ühendi  $[\text{NiBrCl}(\text{en})_2]$  kõik võimalikud koordinatsioonilised stereoisomeerid. Kui on optiliselt aktiivseid stereoisomeere (enantiomeere), siis joonista need paarikaupa.



--	--	--

## Ülesanne 5. Nafta torujuhtmete puhastamine

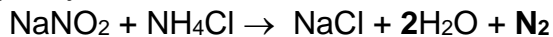
11 punkti

Allikas: Ngugen D.A., Iwaniw M.A., Fogler H.S. [Kinetics and mechanism of reaction between ammonium and nitrite ions: experimental and theoretical studies](#). *Chemical Engineering Science*, 58, 2003, 4351-4362

Kuna puurkaeve tehakse üha sügavamates vetes, sageneb ookeanipõhja ülimaldate temperatuuride tõttu parafiini, asfalteeni ja hüdraatide kuhjumine. Vaha eemaldamine kaevudest ja torustikest toob kaasa lisakulusid nagu näiteks süvaveesukeldujate ja erivarustuse kasutamine, et torustikest välja lõigata ja likvideerida parafiiniummistusi.

Üks lihtsam lahendus on parafiini sulatamine. Selle teostamiseks on välja pakutud ammooniumkloriidi ja naatriumnitriti vaheline reaktsioon.

1. Lõpeta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand (reaktsioon 1).



Arvuta reaktsiooni standardne entalpiamuut, kui tekkeentalpiad on:  $\Delta H_f(\text{NaNO}_2) = -359,4$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{NH}_4\text{Cl}) = -314,43$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{NaCl}) = -411,12$  kJ/mol;  $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -285,8$  kJ/mol.

$$\Delta H_{rx} = \Delta H_f(\text{NaCl}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f(\text{N}_2) - \Delta H_f(\text{NaNO}_2) - \Delta H_f(\text{NH}_4\text{Cl}) =$$

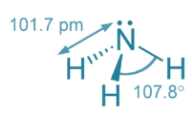
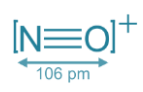
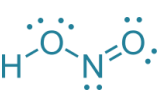
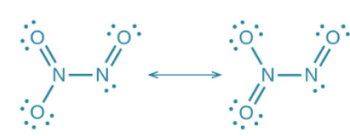
$$= -285,8 - 411,12 + 0 + 359,4 + 314,43 = \mathbf{-23,09 \text{ kJ}}$$

2. Teame, et reaktsiooni 1 tasakaalukonstant on  $K \approx 10^{60}$ . Mida saame öelda reaktsiooni 1 kohta, tuginedes sellele infole ja eelnevatele arvutustele? Vali milline järgnevaist on kõige õigem.

- Reaktsioon on endotermiline ja pöörduv.
- Reaktsioon on eksotermiline ja pöördumatu.
- Reaktsioon on endotermiline ja pöördumatu.
- Reaktsioon on eksotermiline ja pöörduv.

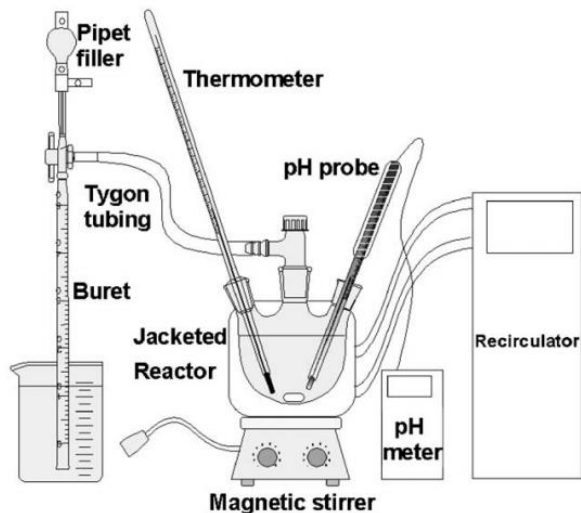
Reaktsiooni 1 kasutamiseks naftatööstuses on vaja teada reaktsioonikiirust ja mehhanismi. Teadusgrupp I arvas, et reaktsioon on teist järku ja kiirust limiteeriv etapp on nitrosüüliooni ( $\text{NO}^+$ ) reaktsioon molekulaarse ammoniaagiga. Teadusgrupp II oli aga veendunud, et reaktsioon on kolmandat järku ja kiirust limiteeriv etapp on  $\text{N}_2\text{O}_3$  (saadud  $\text{HNO}_2$ -st) reaktsioon  $\text{NH}_3$ -ga.

3. Joonista eelmainitud ühendite ja osakeste Lewise struktuurid ning kus vaja ka resonantsipiirstruktuur.

<p><math>\text{NH}_3</math></p> 	<p><math>\text{NO}^+</math></p> 
<p><math>\text{HNO}_2</math></p> 	<p><math>\text{N}_2\text{O}_3</math></p> 

--	--	--

Teadusgrupp III kordas ja kohandas eelmise kahe grupi eksperimente. Nad segasid erinevate temperatuuride ja pH väärtuste juures kokku 150 ml naatriumnitriti lahust ja 150 ml ammooniumkloriidi lahust. pH taset korrigeeriti lisades reaktsioonisegule HCl või NaOH lahust. Enne eksperimenti puhastati reaktsioonianum gaasilise lämmastikuga, et minimeerida kõrvalreaktsioonide toimumist. Reaktsiooni 1 kineetika uurimise vahendeid on kujutatud joonisel 1.



Joonis 1.

4. Millised on võimalikud kõrvalreaktsioonid, kui katset viidi läbi pH vahemikus 3-7? Vali üks või mitu vastust.
- $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
  - $2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  ( $pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$ )
  - $\text{NaNO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3$

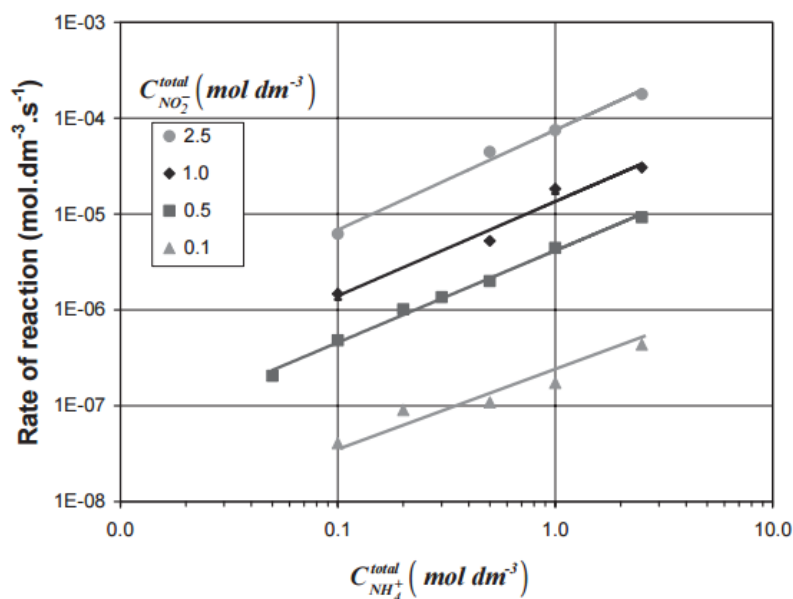
Kui kõrvalreaktsioonid on elimineeritud, saab reaktsiooni 1 kiiruse tuletada reaktsioonil tekkiva gaasi ruumalast.

5. Tuleta reaktsiooni 1 kiiruse võrrand gaasi ruumala kaudu, kasutades üldlevinud muutujate tähiseid.

$$\text{reaktsioonikiirus} = \frac{1}{V_{\text{solution}}} \frac{dn(\text{N}_2)}{dt} = \frac{p(\text{N}_2)}{R \cdot T(\text{N}_2) \cdot V_{\text{solution}}} \frac{dV(\text{N}_2)}{dt}$$

Erinevate nitrit- ja ammooniumioonide kontsentratsioonide juures arvutati reaktsioonikiirused ja kanti graafikule, mis on toodud joonisel 2 ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ). Määra reaktsiooni järk mõlema reagendi suhtes, lähtudes allolevast joonisest.

--	--	--



Joonis 2.

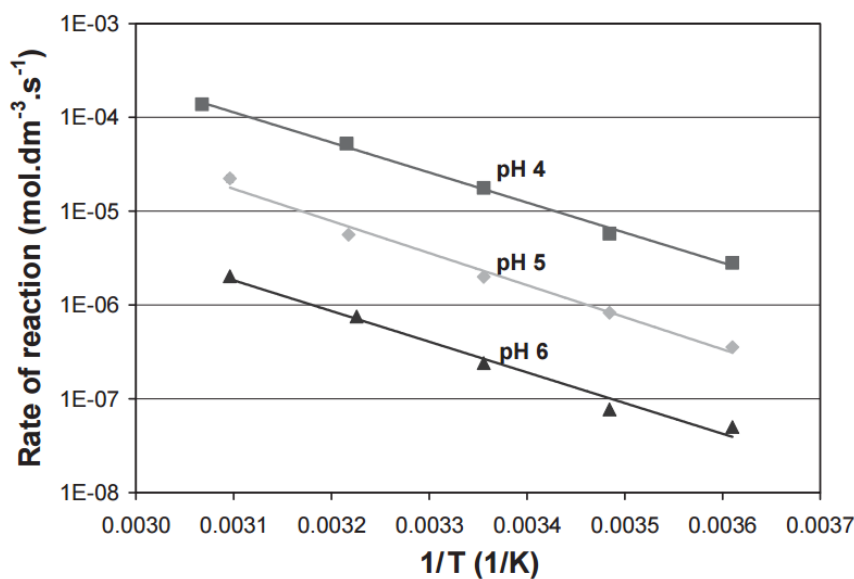
6. Reaktsiooni järk ammooniumioonide (ammooniumkloriid) suhtes: **1**
7. Reaktsiooni järk nitritioonide (HNO<sub>2</sub>) suhtes: **2**
8. Määra reaktsiooni kiiruskonstandi väärtus ja ühik (T = 25 °C, pH = 5).

Reaktsiooni kiiruskonstandi väärtus on võrdne reaktsioonikiirusega hetkel, kui reagentide kontsentratsioonid on 1 mol·dm<sup>-3</sup>.

väärtus: **2...3·10<sup>-5</sup>**

ühik:  $\frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$

Ammooniumkloriidi (c<sub>0</sub> = 0,5 mol·dm<sup>-3</sup>) ja naatriumnitriti (c<sub>0</sub> = 0,5 mol·dm<sup>-3</sup>) vahelise reaktsiooni temperatuurisõltuvust uuriti temperatuurivahemikus 4–50°C pH 4, 5 ja 6 juures. Reaktsiooni-kiirus järgis ootuspäraselt Arrheniuse võrrandit. Saadud tulemused on joonisel 3.



Joonis 3.



--	--	--

**9. Tuleta olemasolevatest andmetest aktivatsioonenergia.**

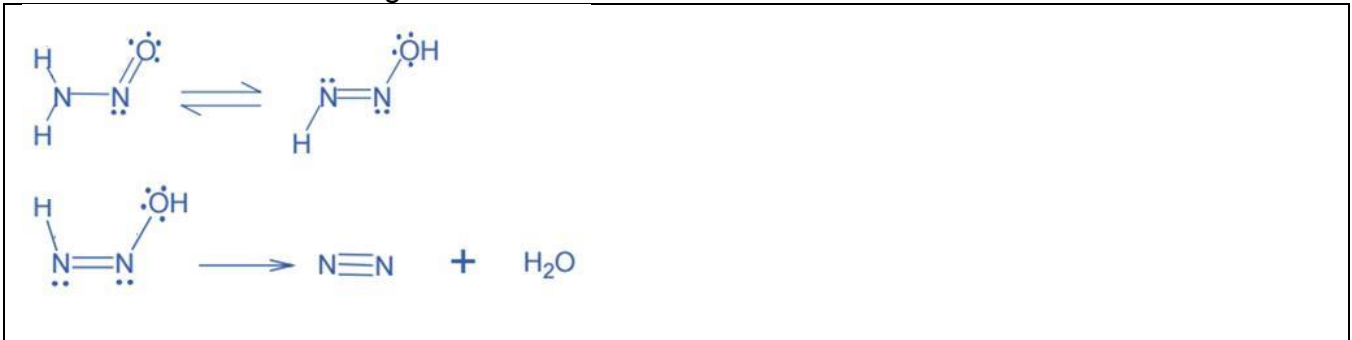
Kuna kõikide katsete tulemused andsid sarnase tõusuga Arrheniuse graafikud, võime neist valida ühe.

$$|\tan(\alpha)| = (\ln(1 \cdot 10^{-6}) - \ln(1 \cdot 10^{-7})) / (0,00348 - 0,00318) = \sim 7600$$

$$E = |\tan(\alpha)| \cdot R = \mathbf{64 \text{ kJ/mol}}$$

Teadusgrupp III jätkas oma uuringuid, et määrata reaktsioonimehhanism. Esmalt eeldasid nad, et on vaheühend, millest saavad kiiresti tekkida kaks lõpp-produkti ( $N_2$  ja  $H_2O$ ). Seejärel pakkusid nad välja erinevaid reaktsioone vaheühendi saamiseks kahest algset kasutatud reagentist ( $NH_3$  ja  $HNO_2$ ) või nende derivaatidest. Arvati, et kõige tõenäolisem vaheühend on nitrosamiin ( $H_2N-N=O$ ), millest saadakse kaks lõpp-produkti.

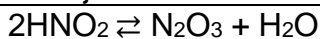
**10. Joonista nitrosamiini lagunemise mehhanism.**



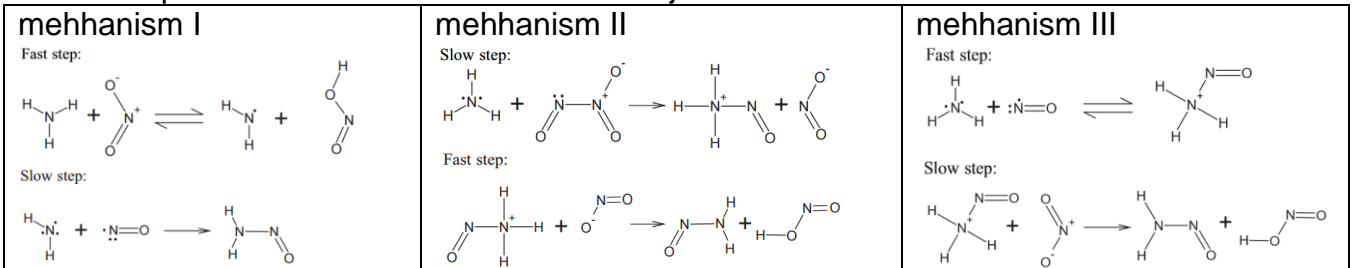
Algsetest ühenditest nitrosamiini saamiseks on mitu võimalust. Tekkereaktsiooni võimalikkuse uurimiseks võib võrrelda tema sisemist Arrheniuse aktivatsioonientalpiat ( $E^*$ ) kineetika eksperimendis määratud Arrheniuse aktivatsioonientalpiaga ( $E$ ).

Sisemist Arrheniuse aktivatsioonientalpiat kirjeldab võrrand  $E^* = \Delta H^* + RT$ , kus  $\Delta H^*$  on aeglaseima etapi entalpiamuut. Kui sa ei arvanud punktis 9. aktivatsioonientalpiat, kasuta väärtust  $E = 60 \text{ kJ/mol}$ .

**11. On tõestatud, et  $HNO_{2(aq)}$  on tasakaalus  $N_2O_3$ ,  $NO$  ja  $NO_2$ -ga. Kirjuta tasakaaluolekut kirjeldavate reaktsioonide tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid.**



Teadlased pakkusid nitrosamiini tootmiseks välja 3 mehhanismi:



**12. Kirjuta kõigi kolme mehhanismi kohta kiiruse võrrandi avaldis (kasutades  $HNO_2$  ja  $NH_3$  kontsentratsioone), tuletuskäik ja kommentaar mehhanismi vastavuse osas reaktsioonile.**

**Mehhanism I:**

kiirus =  $k \cdot [NH_2] \cdot [NO]$  (aeglane etapp)

kiire etapi tasakaalukonstant:  $K_{fast} = [NH_2] \cdot [HNO_2] / [NH_3] \cdot [NO_2]$

$K_1 = [N_2O_3] / [HNO_2]^2$

--	--	--

$$K_2 = [\text{NO}] \cdot [\text{NO}_2] / [\text{N}_2\text{O}_3]$$

$$[\text{NO}] = K_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_3] / [\text{NO}_2]$$

$$[\text{NH}_2] = K_{\text{fast}} \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{NO}_2] / [\text{HNO}_2]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_3] = K_1 \cdot [\text{HNO}_2]^2$$

Asendamisel saame:

$$[\text{NO}] = K_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_3] / [\text{NO}_2] = K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{HNO}_2]^2 / [\text{NO}_2]$$

$$\text{kiirus} = k(K_{\text{fast}} \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{NO}_2] / [\text{HNO}_2]) (K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{HNO}_2]^2 / [\text{NO}_2])$$

$$\text{kiirus} = k' \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{NH}_3] \rightarrow \text{ei lähe kokku eksperimentidega}$$

**Mehhanism II:**

$$\text{kiirus} = k \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{N}_2\text{O}_3]$$

asendamine:  $\text{kiirus} = k' \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{HNO}_2]^2 \rightarrow$  läheb kokku eksperimentidega

**Mehhanism III:**

$$\text{kiirus} = k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NH}_3\text{NO}]$$

$$\text{kiire etapi tasakaalukonstant: } K_{\text{fast}} = [\text{NH}_3\text{NO}] / [\text{NH}_3] \cdot [\text{NO}]$$

$$[\text{NH}_3\text{NO}] = K_{\text{fast}} \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{NO}]$$

$$[\text{NO}_2] = K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{HNO}_2]^2 / [\text{NO}]$$

$$\text{asendamine: kiirus} = k \cdot (K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{HNO}_2]^2 / [\text{NO}]) \cdot K_{\text{fast}} \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{NO}]$$

$$\text{kiirus} = k' \cdot [\text{HNO}_2]^2 \cdot [\text{NH}_3] \rightarrow \text{läheb kokku eksperimentidega}$$

13. Võrdle sisemisi Arrheniuse aktivatsioonienergiaid standardtingimustel ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) ja otsusta selle põhjal, milline neist mehhanismidest võiks olla õige? Sidemeentalpiad:

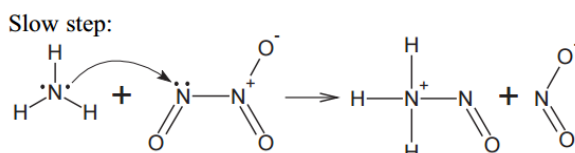
N–H	H–H	N–N	N–O	N=N
391 kJ/mol	432 kJ/mol	163 kJ/mol	201 kJ/mol	418 kJ/mol
N=O	O=O	O–H	N≡N	
607 kJ/mol	495 kJ/mol	467 kJ/mol	941 kJ/mol	

$$E^* = \Delta H^* + RT \text{ (kuna } \Delta n = 0, \text{ siis pole } \Delta n \cdot R \cdot T \text{ vaja)}$$

$\Delta H$  = lõhustatud sidemete energiatega summa – moodustunud sidemete entalpiatega summa

Mitmeetapilise reaktsiooni aeglaseima etapi aktivatsioonienergia on kogu reaktsiooni aktivatsioonienergia.

Mehhanism II:



Leiame arvutuslikult sidemeentalpiatest tekkeentalpiad:

$$\Delta H_f(\text{NH}_3) = -54,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{N}_2\text{O}_3) = 105,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{NN}=\text{O}) = -106,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{NO}_2) = 24,5 \text{ kJ/mol}$$

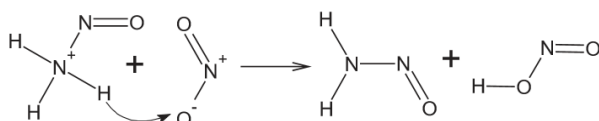
$$\Delta H = 24,5 - 106,5 - (105,5 - 54,5) = -133 \text{ kJ}$$

$$E^* = -133 \cdot 10^3 + 8,314 \cdot 298 \approx -130 \text{ kJ} \rightarrow \text{ebareaalne number}$$

--	--	--

**Mehhanism III:**

Slow step:



$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{NN}=\text{O}) = 68,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{HONO}) = -93,5 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H = 68,5 - 93,5 + 24 - 106,5 = 57 \text{ kJ}$$

$E^* = -57 \cdot 10^3 + 8,314 \cdot 298 \approx 59,5 \text{ kJ}$ , mis on lähedane arvutuslikult leitud aktivatsioonienergia väärtusele 64 kJ/mol

**Kõige sobivam on mehhanism III:**

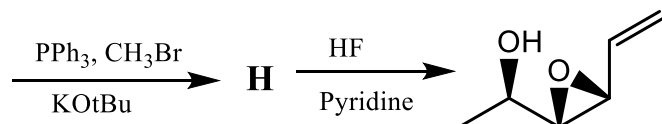
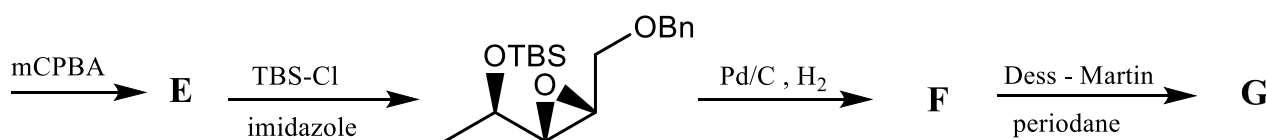
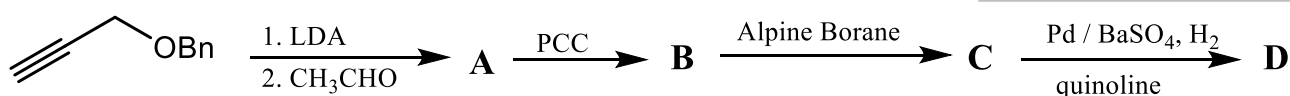
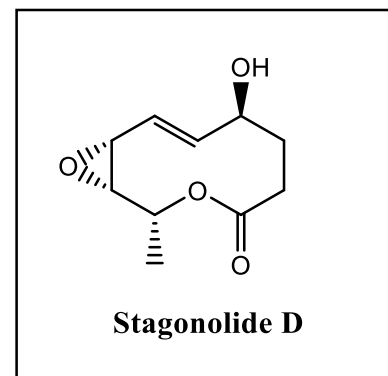
*Kommentaar: ülesande allikana mainitud artiklis ei ole mehhanism III mainitud kui kõige sobilikum, kuid on samasugune nagu amiinide diasotisatsiooni mehhanism.*

--	--	--

## Ülesanne 6. Stagnoliid

11 punkti

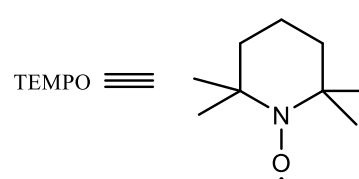
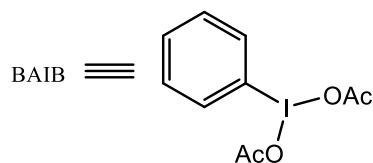
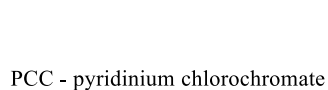
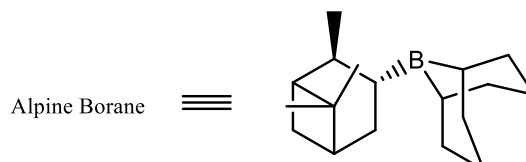
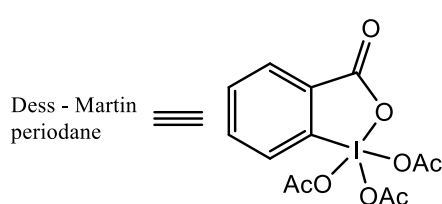
Viimasel kümnendil on tõusnud huvi 10-liikmelise tsükliga makroliidide vastu. Üks selline makroliid on Stagnoliid D, mis eraldati 2007 seenest *Stagnospora Cirsii*. Stagnoliid D tekitab taimelehtedel nekrootilisi lesioone ja tal on herbitsiidne toime. Stagnoliid D sünteesimiseks peame esmalt valmistama ühendi **X**, mille süntees on toodud alljärgnevalt.



### Fragment X

Saadud ühendit **X** kasutatakse edasi Stagnoliid D sünteesis. Peamiseks sammuks on tsüklitekke metatees.

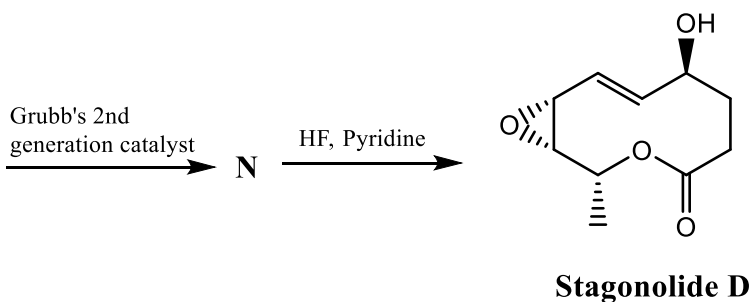
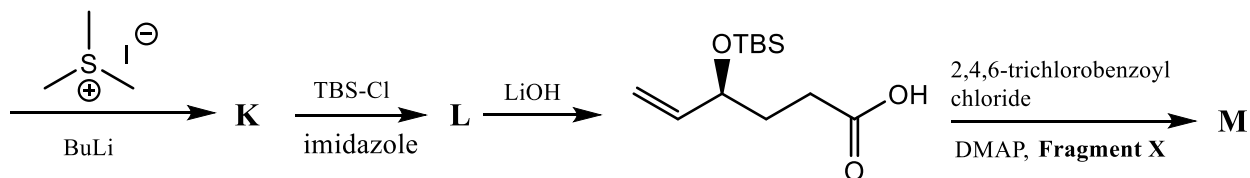
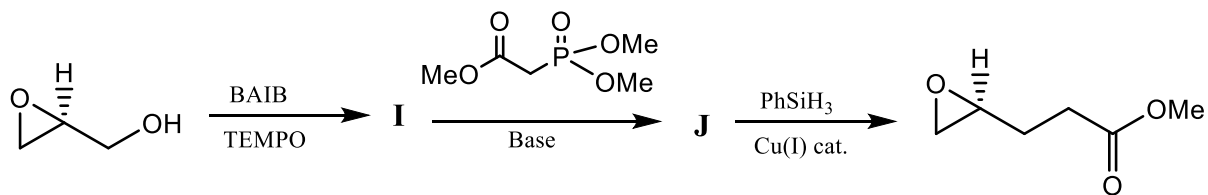
#### Reagents and abbreviations



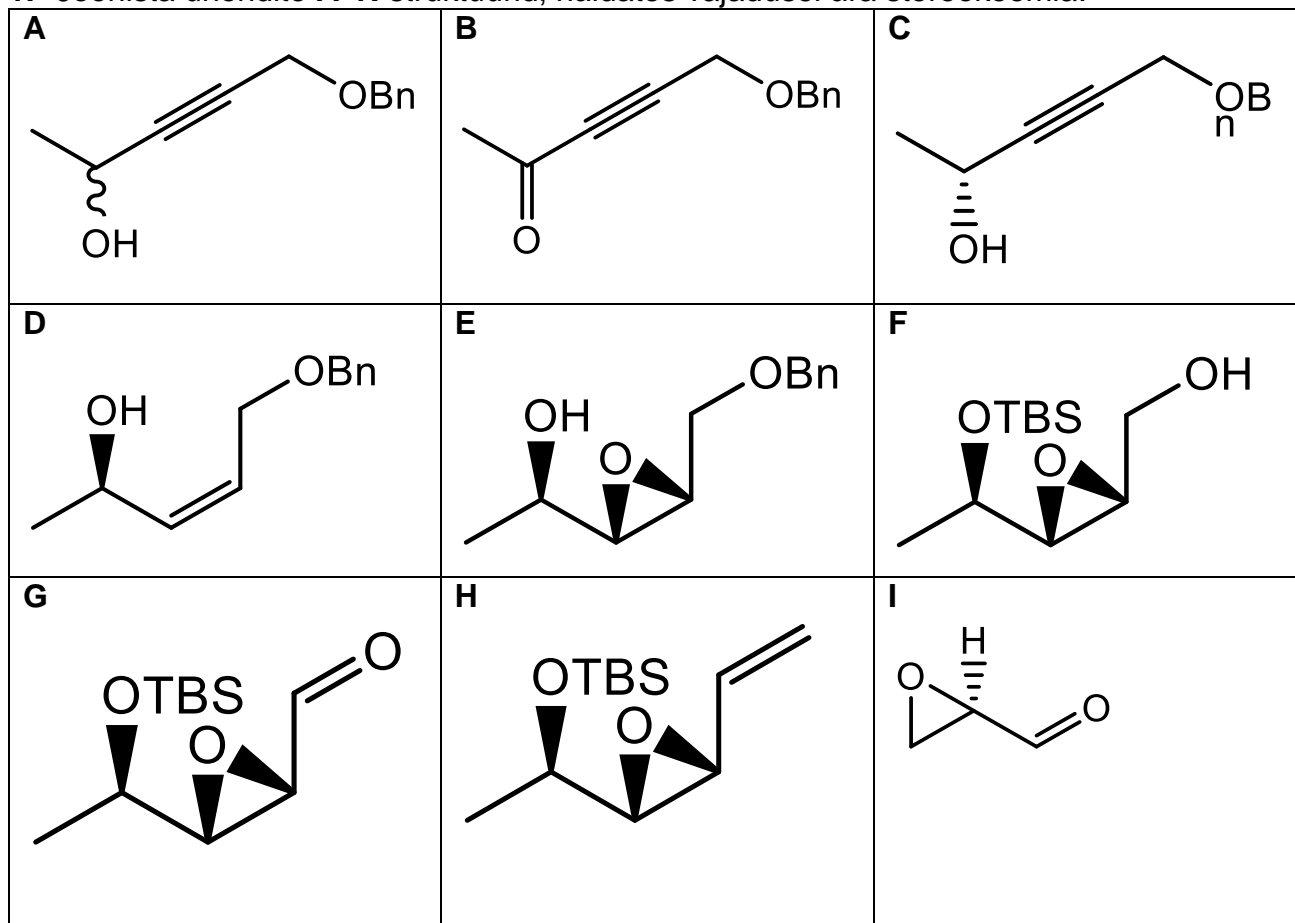
Nimi \_\_\_\_\_

Kood

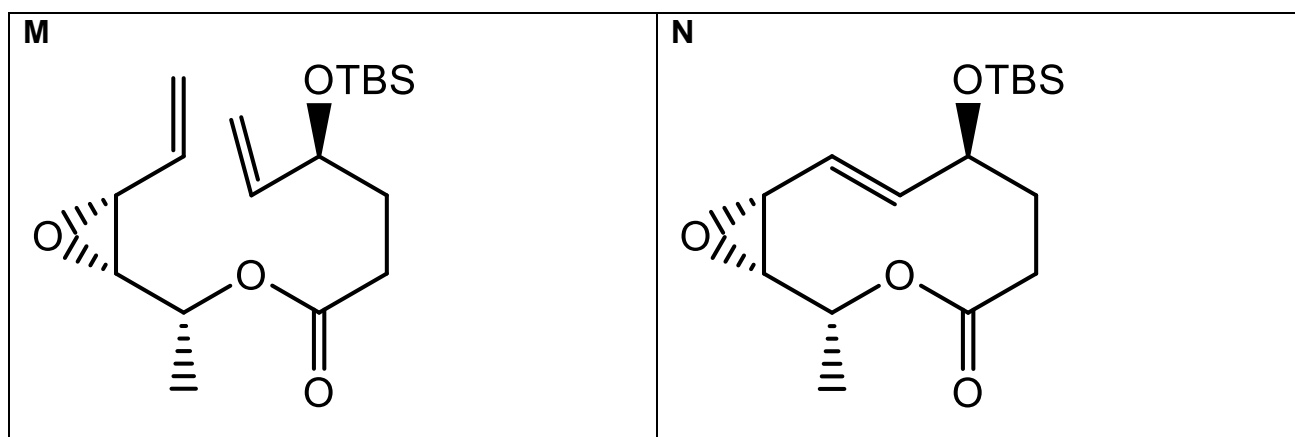
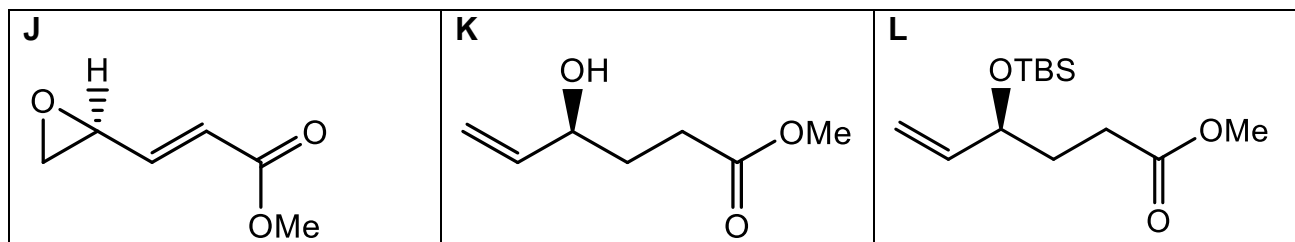
--	--	--



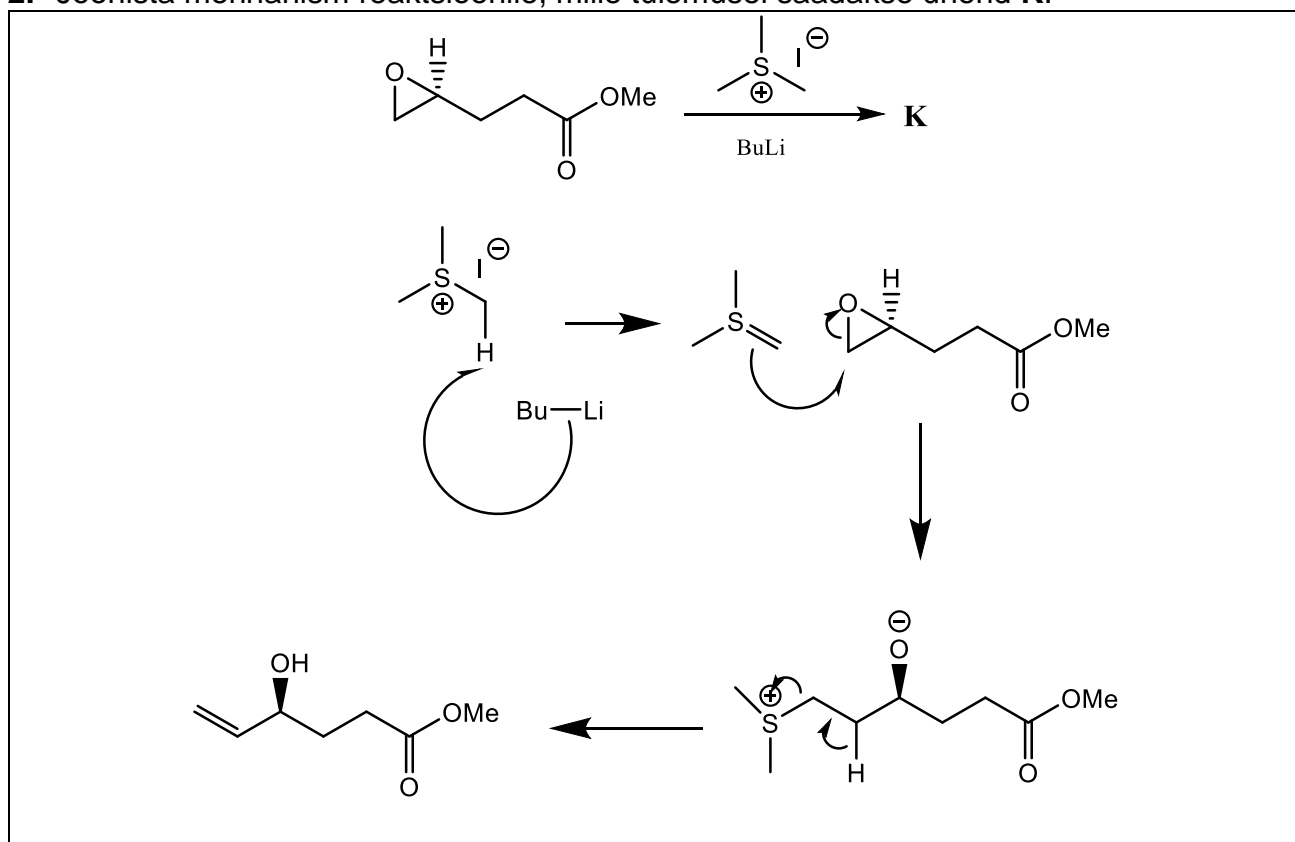
1. Joonista ühendite **A–N** struktuurid, näidates vajadusel ära stereokeemia.



--	--	--



2. Joonista mehhanism reaktsioonile, mille tulemusel saadakse ühend **K**.



--	--	--

3. Joonista reaktionimehhanism **F** → **G** jaoks.

