

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 9. november 2013

1. a) Kui vee molekulide vahel puuduksid vastasmõjud, alluks see ideaalgaasi võrrandile. Arvutada hüpoteetilise ideaalgaasi rõhk, mille ruumalaühikus on sama palju molekule kui vees 298 K juures.

b) Ideaalgaasi rõhk on 10^{-6} Torr. Mitu gaasi osakest on kuupsentimeetris ja mis on osakeste keskmine vahekaugus (298 K)?

c) Mustkunstnik soovis publikut rabada võlutud jääkuubikuga, mis vette visates vajuku põhja, kasutades võrdluseks „tavalist“ jääkuubikut. „Võlutud“ jääkuubik peaks olema väliselt ja maitset eristamatu tavalisest jääst. Millist nõu annaksid mustkunstnikule keemikud? (7)

2. Arvutuskeemia on tänapäeval võimeline kirjeldama gaasifaasis toimuvaid reaktsioone juba väga hea täpsusega. DFT B3LYP 6-311+G** tasemel arvutati piperidiini ($C_5H_{11}N$) absoluutseks Gibbsi vabaenergiaks -251,848965 Hartreed (arvutuskeemias ja aatomifüüsikas kasutatav energiaühik) ja piperidiiniumiooni Gibbsi vabaenergiaks -252,210315 Hartreed. Protoni absoluutseks Gibbsi vabaenergiaks loetakse -6,275 kcal/mol. Piperidiini gaasifaasilist aluselisust kirjeldava reaktsiooni eksperimentaalne uurimine andis tulemuseks 220,0 kcal/mol.

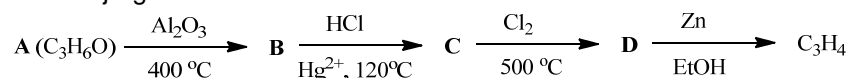
a) Kirjutage reaktsioonivõrrand, mis kirjeldab piperidiini gaasifaasilist aluselisust.

b) Kui palju erineb arvutatud väärtus eksperimentaalsest arvestades, et 1 Hartree on 627,509469 kcal/mol?

c) Milline on piperidiini eksperimentaalne gaasifaasiline aluselisus väljendatuna pK_a -na standardtingimustel? Kas piperidiin on tugevam alus gaasifaasis või vees ($pK_a = 11,22$) ning millest seda järeldada? 1 cal = 4,184 J

d) Gaasifaasilise aluselisuse ja happelisuse iseloomustamiseks kasutatakse ka ühikut kJ/mol. Kumb ühik on korrektsem, kas kcal/mol või kJ/mol, miks? (10)

3. Kumuleenid on orgaanilised ühendid, mis sisaldavad kahte või rohkemat järjestikkust kaksiksidet. Kõige lihtsamat kumuleeni – alleeni – on võimalik sünteesida järgmise skeemi abil:



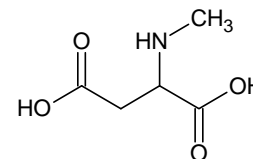
A – tuntud lahusti; B – võib reageerida leelistega; D – sisaldab kahte kloori aatomit erinevatel aatomitel

a) Joonistage ühendid A – D.

b) Milliseid stereoisomeere võib moodustada i) penta-2,3-dieen,

ii) heksa-2,3,4-trieen? Joonistage nende struktuurvalemid ja määrake isomeeriatüüp. (10)

4. N-metüül-D-aspartaat ehk NMDA on tuntud neurotransmitter. Arvatakse, et NMDA osaleb ajus pikaajalises õppimises ehk pikaajalise mälu tekkes, kontrollides kaltsiumikanalite avanemist ja sulgumist. Joonisel on toodud ühe NMDA molekuli elektriliselt neutraalne vorm.



a) Kirjuta ja tasakaalusta NMDA täieliku oksüdatsiooni võrrand. Eelda, et pärast reaktsiooni lõppemist on kogu lämmastik lihtaine kujul ja kogu vesi gaasilises olekus.

b) Leia 4 mooli NMDA täielikul oksüdeerimisel eralduva energia hulk. Sidemete energiad on toodud tabelis.

side	sideme energia, kJ/mol
C–N	305
C–C	347
C–O	360
H–N	389
H–C	414
H–O	464
O=O	498
C=O	736
N≡N	946

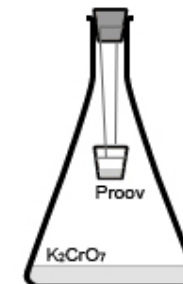
c) Leia NMDA põlemisentalpia.

d) Aine A tekkeentalpia näitab sellise reaktsiooni energeetilist efekti, kus aines A esinevatele aatomitele vastavatest lihtainetest tekib üks mool ainet A. Leia NMDA tekkeentalpia, kui on teada järgmised tekkeentalpiad: $\Delta_f^\circ H[CO_2, \text{gaas}] = -393,5$ kJ/mol, $\Delta_f^\circ H[H_2O, \text{vedel}] = -285,8$ kJ/mol, $\Delta_f^\circ H[H_2O, \text{gaas}] = -241,8$ kJ/mol.

e) Kas looduses tihtiesinevate molekulide (näiteks glükoosi) tekkeentalpiad on pigem kõrged või madalad? Põhjenda. (11)

5. Keemiatudeng leidis kapist käärima läinud õunamahla ning tahtis selles määrata etanooli sisaldust. Selleks otsustas ta läbi viia redokstitrimise. Esimeses etapis oksüdeeritakse etanool kaaliumdikromaadiga happelises keskkonnas äädikhappeks (reaktsioon 1). Kuna õunamahl sisaldab ka teisi oksüdeeruvaid ühendeid peale etanooli, otsustas tudeng

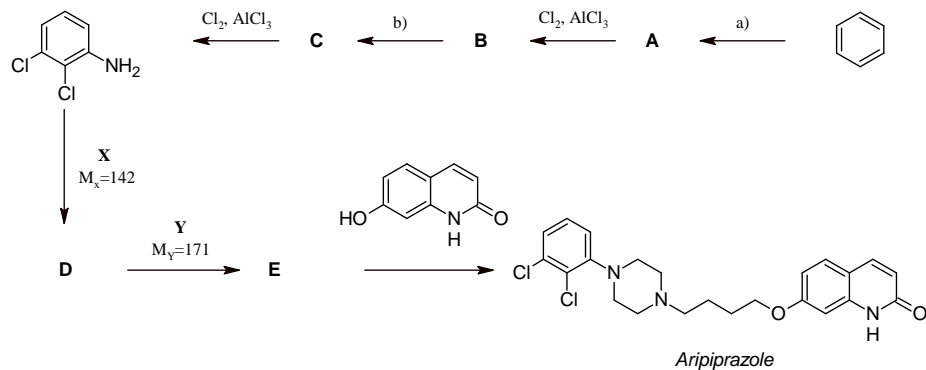
riputada õunamahla lahuse dikromaadi lahuse kohale, eeldades, et ööpäeva jooksul aurustub etanool lahusest ja reageerib dikromaadiga (vt joonis). Tudeng valmistas 0,01 M kaaliumdikromaadi lahuse 5,0 M väävelhappes, mida pipeteeris katsekolbi 10 ml. Õunamahlast tegi tudeng 1:20 lahjenduse, mida pipeteeris dikromaadi kohale klaasnõusse 1 ml. Seejärel sulges ta katseseadme ning jättis selle ööpäevaks seisma. Reageerimata jäänud dikromaadi hulga määras tudeng jodomeetriliselt: olles eemaldanud õunamahla lahuse, pesi tudeng kolvi seinu 100 ml deioniseeritud veega ning lisas saadud dikromaadi lahusele 1 ml 1,2 M KI lahust. Selle tulemusena tekkis lahusesse joodi (reaktsioon 2). Kasutades indikaatorina tärklis, tiitris tudeng tekkinud joodi 0,03 M naatriumtiosulfaadi lahusega (reaktsioon 3). Titranti kulus 11,80 ml.



a) Kirjutage reaktsioonide 1-3 tasakaalustatud ioonvõrrandid.

- b) Arvutage etanooli molaarne kontsentratsioon käärinud õunamahlas.
 c) Arvutage etanooli mahuprotsendiline sisaldus käärinud õunamahlas.
 Etanooli molaarmass on 46 g/mol ja tihedus 0,789 g/ml. **(8)**

6. *Aripiprazole* on toimeaine ühe eelmisel aastal enim müüdnud ravimis, mida kasutatakse skisofreenia, bipolaarse häire ja raskekujulise depressiooni ravis. *Aripiprazole*'i üks võimalik sünteesirada on esitatud alljärgneval skeemil. Teada on, et ühend **X** sisaldab lämmastikku ning kahte ühesugust kõrvalrühma.



- a) Nimetage *Aripiprazole*'i molekuli funktsionaalrühmad.
 b) Joonistage ainete **A-E** ning **X, Y** graafilised struktuurivalemid ja nimetage ühendid **A, B, C, X, Y**.
 c) Pakkuge välja tingimused ühendite **A** ja **C** sünteesireaktsioonide **a)** ja **b)** läbiviimiseks.
 d) **C** reaktsioonil klooriga moodustub veel kaks produkti ning joonisel kujutatud ühend on tegelikkuses kõrvalsaadus. Millised ühendid tekivad? **(14)**

ОТКРЫТЫЕ СОРЕВНОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Старшая группа (11 и 12 класс)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Пярну, Кохтла-Ярве

9 ноября 2013

- a)** Если бы между молекулами воды отсутствовали взаимодействия, то их поведение подчинялось бы уравнению идеального газа. Рассчитать давление гипотетического идеального газа, в котором в единице объема столько же молекул, сколько в воде при 298 К.

b) Давление идеального газа 10^{-6} Торр. Сколько частиц газа содержится в 1 кубическом сантиметре такого газа и каково среднее расстояние между молекулами (298 К)?

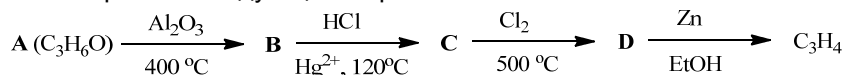
c) Черный маг хотел удивить публику заколдованным кубиком льда, который, в отличие от обычного льда, тонет в воде. Заколдованный кубик внешне и по вкусу не должен отличаться от обычного льда. Как бы вы посоветовали магу сделать такой кубик? (7)
- Современная вычислительная химия способна очень точно описывать реакции в газовой фазе. На уровне DFT B3LYP 6-311+G** рассчитанная абсолютная энергия Гиббса для пиперидина ($C_5H_{11}N$) -251,848965 Хартри, а иона пиперидиния -252,210315 Хартри (Хартри - единица измерения энергии, используемая в вычислительной химии и атомной физике). Абсолютная энергия Гиббса для протона -6,275 ккал/моль. Результатом экспериментального исследования реакции основности пиперидина в газовой фазе было 220,0 ккал/моль..

a) Напишите уравнение реакции, описывающее основность пиперидина в газовой фазе.

b) На сколько отличается расчетное значение от экспериментального, если 1 Хартри равен 627,509469 ккал/моль?

c) Каково экспериментальное значение основности пиперидина в газовой фазе, выраженное в единицах pK_a при стандартных условиях? Где пиперидин является более сильным основанием: в газовой или водной фазе? Поясните свой ответ. pK_a пиперидина в воде 11,22 и 1 ккал = 4,184 Дж.

d) Для выражения основности и кислотности в газовой фазе можно также использовать единицу измерения кДж/моль. Использования какой единицы измерения, ккал/моль или кДж/моль, более корректно и почему? (10)
- Кумулены – это органические соединения, в которых 2 или более двойных связей расположены подряд. Простейший кумулен – аллен – можно синтезировать следующим образом:



A – известный растворитель; **B** – реагирует с щелочами; **D** – содержит 2 хлора у разных углеродов.

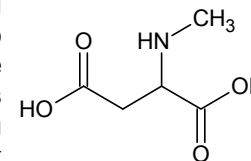
a) Приведите структуры веществ **A** – **D**.

b) Какие стереоизомеры может образовывать **i)** пента-2,3-диен,

ii) гекса-2,3,4-триен? Приведите структуры изомеров и тип изомерии.

(10)

- N**-метил-D-аспартат (НМДА) является известным нейромедиатором. Считается, что НМДА в мозгу участвует в процессе долговременного обучения (т.е. в формировании долговременной памяти). При этом НМДА отвечает за регуляцию кальциевых каналов. На схеме приведена электронейтральная форма НМДА.



a) Напишите и уравняйте уравнение полного окисления НМДА. В результате реакции весь азот остается в виде простого вещества и вода в виде газа.

b) Рассчитайте количество энергии, выделяющееся при полном окислении 4 молей НМДА. Энергии связей приведены в таблице.

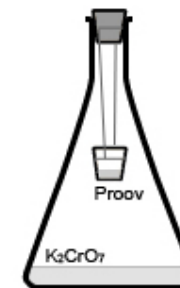
c) Рассчитайте энтальпию сгорания НМДА.

d) Энтальпия образования вещества **A** – это энергетический эффект реакции, в которой из простых веществ образуется 1 моль вещества **A**. Рассчитайте энтальпию образования вещества **A**, если известны следующие энтальпии: $\Delta_f^\circ H[CO_2, \text{газ}] = -393,5$ кДж/моль, $\Delta_f^\circ H[H_2O, \text{жидк.}] = -285,8$ кДж/моль, $\Delta_f^\circ H[H_2O, \text{газ}] = -241,8$ кДж/моль.

e) Являются ли энтальпии образования веществ, часто встречаемых в природе (например глюкозы), высокими или низкими? Поясните ваш выбор. (11)

side	sideme energia, kJ/mol
C-N	305
C-C	347
C-O	360
H-N	389
H-C	414
H-O	464
O=O	498
C=O	736
N=N	946

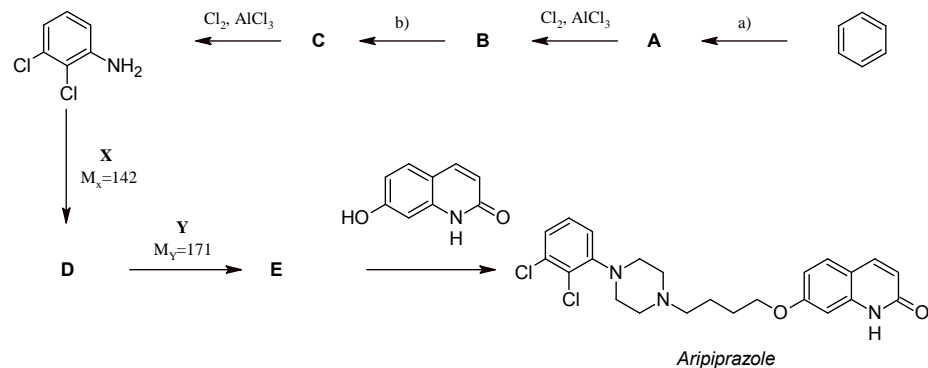
- Студент-химик нашел в шкафу забродивший яблочный сок и решил определить содержание в нём этанола. Для этого он решил провести редокс-титрование. На первом этапе этанол окисляют дихроматом калия в кислой среде в уксусную кислоту (реакция 1). Поскольку в яблочном соке содержатся и другие легко окисляемые вещества, студент решил подвесить раствор яблочного сока в закрытом сосуде над раствором дихромата (см. рисунок), предполагая, что за сутки этанол испарится из раствора и прореагирует с раствором дихромата. Студент приготовил 0,01 М раствор дихромата в 5,0 М растворе серной кислоты и отпипетировал 10 мл этого раствора в колбу. Яблочный сок был разбавлен в пропорции 1:20 и 1 мл раствора был отпипетирован и стеклянную ёмкость над раствором дихромата. Колба осталось стоять



закрытой на сутки. Количество непрореагировавшего дихромата студент определил с помощью йодометрии: он удалил ёмкость с яблочным соком, ополоснул стенки колбы 100 мл деионизированной воды. К полученному раствору добавил 1 мл 1,2 М раствора KI. В результате реакции (реакция 2) в растворе образовался йод. Его количество было определено титрованием 0,03 М раствором тиосульфата натрия (реакция 3). В качестве индикатора был использован крахмал и для титрования понадобилось 11,80 мл титранта.

- Напишите и уравняйте ионные уравнения реакций 1-3.
- Рассчитайте молярную концентрацию этанола в забродившем яблочном соке.
- Рассчитайте объемный процент этанола в яблочном соке. Молярная масса этанола 46 г/моль и плотность 0,789 г/мл. **(8)**

6. *Арипипразол* – это действующее вещество одного из лидеров рынка медикаментов прошлого года, лекарства, которое используется для лечения шизофрении, биполярного расстройства и тяжелой депрессии. Один из методов синтеза *Арипипразола* приведен на схеме. Известно, что вещество **X** содержит азот, и еще две одинаковых функциональных группы.



- Назовите функциональные группы молекулы *Арипипразола*.
- Приведите графические структурные формулы веществ **A-E**, **X**, **Y** и дайте названия веществам **A**, **B**, **C**, **X**, **Y**.
- Предложите условия реакций **a)** и **b)** для синтеза веществ **A** и **C** соответственно.
- При реакции вещества **C** с хлором образуются еще 2 продукта, а вещество, приведенное на схеме на самом деле является побочным продуктом. Какие вещества образуются в реакции? **(14)**