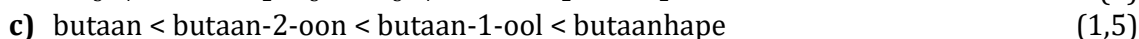
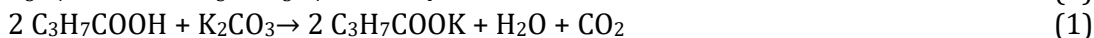
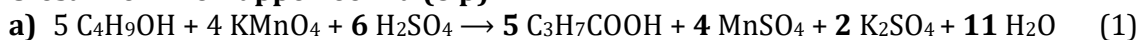


2019/20 õ.a keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesannete lahendused
11.–12. klass

Ülesanne 1. Võihappe keemia (8 p)



d)

| | Butaanhape | Butaan | Butaan-2-oon | Butaan-1-ool |
|----------|------------|--------|--------------|--------------|
| Lahustuv | ✓ | | ✓ | ✓ |

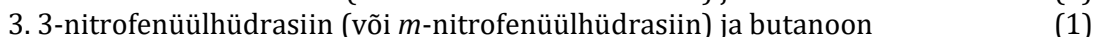
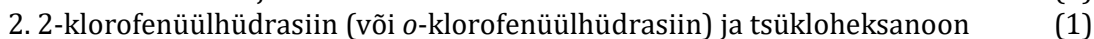
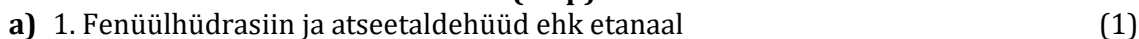
(1,5)

e)

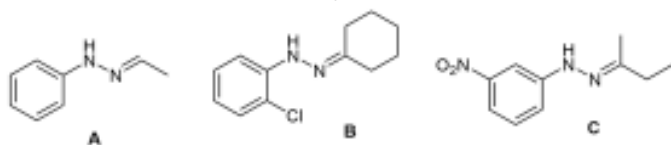
| | Tasakaal | | | Pärisuunalise reaktsiooni kiirus | | |
|------|------------------------|---------------------------|----------|----------------------------------|---------|----------|
| | Nihkub saaduste suunas | Nihkub lähteainete suunas | Ei nihku | Kasvab | Kahaneb | Ei muutu |
| i) | | ✓ | | ✓ | | |
| ii) | | | ✓ | ✓ | | |
| iii) | | ✓ | | | ✓ | |
| iv) | ✓ | | | ✓ | | |

(2)

Ülesanne 2. Fischeri indooli süntees (12 p)

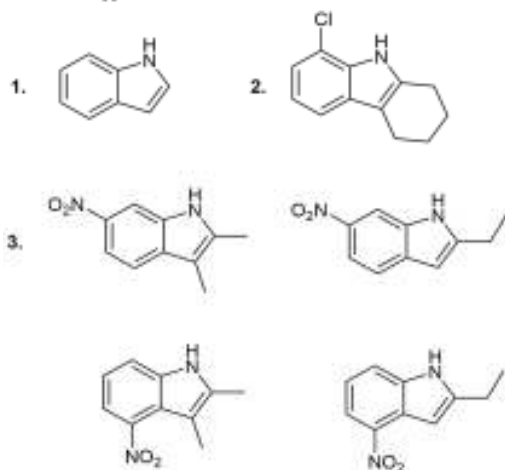


b)



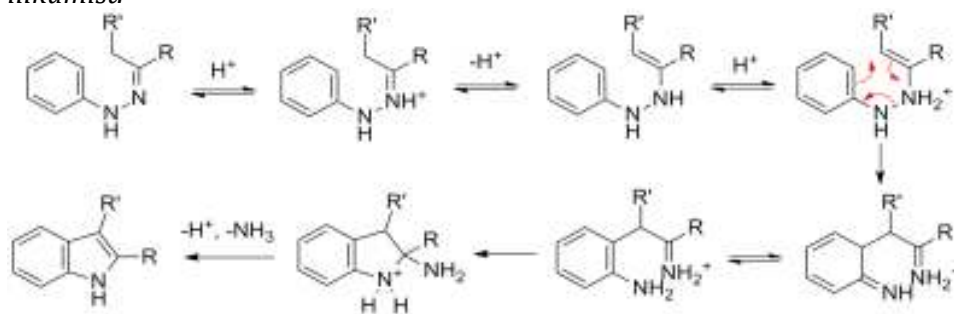
(3)

c)



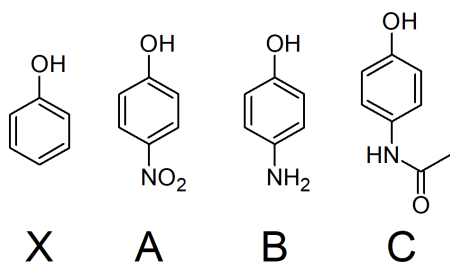
(6)

Teadmiseks toome reaktsioonimehhanismi, milles nooled tähistavad elektronpaaride liikumist.



Ülesanne 3. Aromaatsed ühendid (10 p)

a)



X – fenool või hüdroksübenseen

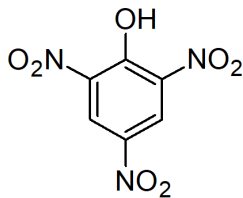
A – 1-hüdroksü-4-nitrobenseen, 4-nitrofenool või *para*-nitrofenool

B – 1-hüdroksü-4-aminobenseen, 4-aminofenool või *para*-aminofenool

C – *N*-(4-hüdroksüfenüül)-etaanamiid

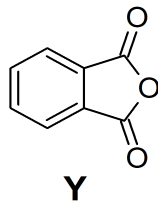
(4)

b)



(1)

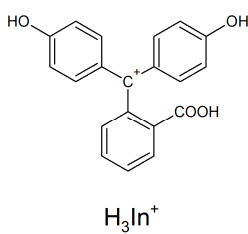
c)



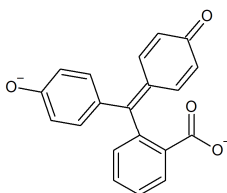
Y

(1)

d)



H₃In⁺



In²⁻

(2)

Ülesanne 4. Urea ja pH (10 p)

a) $c(\text{NO}_3^-) = \text{NO}_3^- \cdot M(\text{NO}_3^-) / M(\text{N}) = 10 \text{ mg/dm}^3 \cdot (62 \text{ g/mol}) / (14 \text{ g/mol}) = 44 \text{ mg/dm}^3$ (0,5)

$44 \text{ mg/dm}^3 < 50 \text{ mg/dm}^3$, seega piirmäär **pole ületatud**. (0,5)

b) Kui väetise tihedus on ρ , ruumala V , ühes väetise molekulis on x lämmastiku aatomi, M on väetise molaarmass, siis põllule saab kanda $m = \rho V \frac{xM(\text{N})}{M}$ g väetist. Seega

$m(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 1,32 \text{ g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}^3 \cdot 2 \cdot (14 \text{ g/mol}) / (60 \text{ g/mol}) = \mathbf{0,616 \text{ g}}$ (1)

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1,73 \text{ g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}^3 \cdot 2 \cdot (14 \text{ g/mol}) / (80 \text{ g/mol}) = \mathbf{0,606 \text{ g}}$ (1)

$m(\text{NH}_3) = 682 \text{ kg/m}^3 \cdot 1 \text{ cm}^3 \cdot (14 \text{ g/mol}) / (17 \text{ g/mol}) = \mathbf{0,562 \text{ g}}$ (1)

Ühes kuupsentimeetris on kõige rohkem lämmastikku ureas.

c) i) $\text{pH} = -\log(5,6 \cdot 10^{-10} \cdot (1 - 0,048) / 0,048) = 7,95$ (1)

ii) **NB! Küsimuse tekstis on parandus: "täpselt 12,5% lämmastikuühenditest".**

Olgu, kui $t = 0$,

$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+] = 2x$ ja

$[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = x \approx [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$.

Kui oksüdeerus täpselt 12,5% lämmastikuühenditest,

$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+] = 1,75x \approx [\text{NH}_4^+]$ kuna $\text{pH} < 7$ ja $[\text{NH}_4^+] \gg [\text{NH}_3]$,

$[\text{NO}_3^-] = 0,25x$ ning laengubilansist $[\text{NH}_4^+] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{NO}_3^-] \approx 0$,

ehk $1,75x - [\text{CO}_3^{2-}] - x - 0,25x = 0$, kust $[\text{CO}_3^{2-}] \approx 0,50x$ ja $[\text{HCO}_3^-] \approx 0,50x$. (1,5)

$\text{pH} = -\log(4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,50 / 0,50) = 6,34 \approx \mathbf{6,3}$ (0,5)

iii) **NB! Küsimuse tekstis on parandus: "täpselt 24% lämmastikuühenditest".**

Kui oksüdeerus täpselt 24% lämmastikuühenditest,

$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+] = 1,52x \approx [\text{NH}_4^+]$ kuna $\text{pH} < 6,3$ ja $[\text{NH}_4^+] \gg [\text{NH}_3]$,

$[\text{NO}_3^-] = 0,48x$ ning laengubilansist $[\text{NH}_4^+] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{NO}_3^-] \approx 0$,

ehk $1,52x - [\text{CO}_3^{2-}] - x - 0,48x = 0$, kust $[\text{CO}_3^{2-}] \approx 0,04x$ ja $[\text{HCO}_3^-] \approx 0,96x$. (1,5)

$\text{pH} = -\log(4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,96 / 0,04) = 4,97 \approx \mathbf{5,0}$ (0,5)

d) $V(\text{HNO}_3) = [10^3 \text{ dm}^3 \cdot 1,32 \text{ g/cm}^3 \cdot 2 \cdot (62 \text{ g/mol}) / (60,1 \text{ g/mol})] / (0,050 \text{ g/dm}^3) = \mathbf{5,4 \cdot 10^3 \text{ m}^3}$ (1)

Ülesanne 5. Metallide aktiivsusrea seaduspärasus (10 p)

a) Standardpotentsiaali väärtus vasakult paremale kasvab, seega oksüdeerimisvõime kasvab. (0,5)

b) Sellest trendist hälbivad Mn ja Zn (mõlema standardpotentsiaal on madalam eelneva elemendi omast). (1)

c) Kõige tugevam oksüdeerija on Cu^{2+} ja kõige nõrgem Ca^{2+} . (1)

d) $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \leftarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$ (0,5)

e) Ca^{2+} on ainus ioon antud nimekirjas, mille elektronkonfiguratsioon on sama mis argoonil – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. See on stabiliseeriv efekt, mistõttu Ca^{2+} on väga nõrk oksüdeerija (oksüdeerimine muudaks elektronkonfiguratsiooni). Ca^{2+} on suurem kui teised nimekirjas olevad ioonid, mistõttu vesilahuse stabiliseeriv toime on ebatõenäoline selgitamiseks väljatoodud erinevust. (1)

f) Kõik ülesandes toodud metallid loovutavad 2-elektronilisel oksüdeerumisel elektronid esmalt 4s alakihist. Seega muutub nende elektronkonfiguratsioon järgnevalt:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^x 4s^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^x$ (kõik, v.a Cr ja Cu)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^x 4s^1 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{x-1}$ (Cr ja Cu),

kus x on antud elemendi d -elektronide arv (Ca korral 0).

Mn^{2+} on trendiväliselt nõrgem oksüdeerija (madalam standardpotentsiaal), sest Mn^{2+} -iooni d -alakiht on pooltäidetud (d^5 konfiguratsioon; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$) ning

Zn²⁺ on nõrgem oksüdeerija, sest d-alakiht on täiesti täidetud (d^{10} konfiguratsioon; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$). Need elektronkonfiguratsioonid on stabiilsed, mistõttu vastavad ioonid on nõrgad oksüdeerijad. (2)

g) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (1)

h) Cu²⁺ raadius on suurem/väiksem kui Cu⁺ raadius ja Cu²⁺ laeng on suurem/väiksem kui Cu⁺ laeng. Seega peaks Cu²⁺ olema stabiilsem kui Cu⁺, sest vesilahus stabiliseerib Cu²⁺iooni paremini. (1)

Cu⁺ elektronkonfiguratsioon on d^{10} (täiesti täidetud d -alakiht, sest on loovutatud üks elektron $4s$ alakihist) ja Cu²⁺ elektronkonfiguratsioon on d^9 . Seega, Cu²⁺ elektronkonfiguratsioon on stabiilsem/ebastabiilsem kui Cu⁺ elektronkonfiguratsioon. (1)

Kuna Cu⁺ on tugevam oksüdeerija kui Cu²⁺ (kõrgem standardpotentsiaal), siis võib järeldada, et Cu⁺ on vähem stabiilsem. Järelikult, Cu²⁺ ja Cu⁺ suhtelise stabiilsuse puhul on elektronkonfiguratsioon olulisem/ebaolulisem kui vastastikmõju vesilahusega. (1)

Ülesanne 6. (20 p)

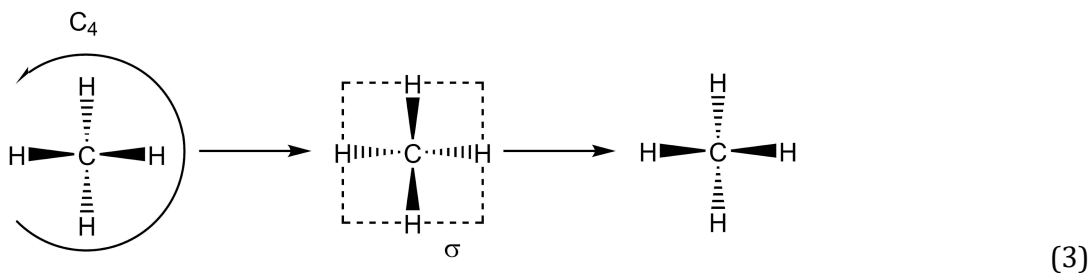
Osa I - Molekulide sümmeetria

a) i) 5 – SCl₂ (1)

ii) 2 – BF₃ (1)

iii) 4 – HCN (1)

b)



Osa II - Nitrofenooli keemia

a) **Joon 1** – *p*-aminofenool (*p*-AF)

Joon 2 – *p*-nitrofenool (*p*-NF)

Joon 3 – *p*-nitrofenolaat (*p*-NFL)

Küsimusele vastamiseks piisab ligikaudsete kiirgusspektri UV ning nähtavale osale vastavate lainepikkuste teadmisest. Reaktsiooni lõppedes on kogu *p*-NFL redutseeritud *p*-AFks. Kuna reaktsiooni käigus lahuse värvus kaob, võib eeldada, et nähtavat valgust neelavast ühendist tekib ühend, mis neelab kiirgust vaid UV regioonis. Järelikult vastab *p*-AFle **joon 1**. NaBH₄ lisamisel muutub *p*-NF lahus erkkollaseks. Järelikult peab olema samal lainepikkusel *p*-NFL neeldumine *p*-NF neeldumisest tunduvalt suurem. **Joone 2** neeldumismaksimum paikneb UV regioonis, kuid vastav ühend neelab ka 400 nm juures kiirgust. Võrreldes **joone 3** neeldumismaksimumiga samal lainepikkusel on antud maksimum aga väiksem. Järelikult **joonele 2** vastab *p*-NF ning **joonele 3** *p*-NFL. (2)

b) Olgu esialgne *p*-NFL kontsentratsioon c . Järelikult on peale 80% *p*-NFL redutseerimist lahuses *p*-NFL kontsentratsioon $0,2c$ ning *p*-AF kontsentratsioon $0,8c$. Neelduvus on kontsentratsiooniga seotud lineaarselt, järelikult on ka neelduvus vähenenud 80% võrra. Seega $A_{\max}(p\text{-NFL}) \approx 0.37$. Jagades Beer-Lamberti võrrandid *p*-NFL ja *p*-AF jaoks, saab avaldada $A_{\max}(p\text{-AF})$ kaudu:

$$\frac{A_{\max}(p-AF)}{A_{\max}(p-NFL)} = \frac{0,8c\varepsilon_{\max}(p-AF)l}{0,2c\varepsilon_{\max}(p-NFL)l} = 4 \frac{\varepsilon_{\max}(p-AF)}{\varepsilon_{\max}(p-NFL)}$$

järelikult $A_{\max}(p-AF) = 4 \cdot \left(\frac{1798}{18700}\right) \cdot 0,37 \approx 0,14$. (4)

- c) Adsorptsioonitsentrite koguarv on konstantne. Järelikult $[S_0] = [S] + [SNF] + [SB]$, kus $[SNF]$ ja $[SB]$ tähistavad vastavalt tsentritele kinnitunud NF ja BH_4^- tasakaalulisi kontsentratsioone. (0,5)

Teksti põhjal saab välja kirjutada adsorptsiooni tasakaalukonstandid NF ja BH_4^- jaoks, millest saab omakorda avaldada $[SNF]$ ja $[SB]$:

$$K_{NF} = \frac{[SNF]}{[S][NF]} \therefore [SNF] = K_{NF}[S][NF]$$

$$K_B = \frac{[SB]}{[S][BH_4^-]} \therefore [SB] = K_B[S][BH_4^-] \quad (0,5)$$

Teksti põhjal saab välja kirjutada täitumisastmete avaldised NF ja BH_4^- jaoks:

$$\theta_{NF} = \frac{[SNF]}{[S_0]} \text{ ning } \theta_B = \frac{[SB]}{[S_0]}$$

Järgnevalt saab avaldada täitumisastmed läbi teadaolevate väärtuste:

$$\theta_{NF} = \frac{[SNF]}{[S_0]} = \frac{[SNF]}{[S] + [SNF] + [SB]} = \frac{K_{NF}[S][NF]}{[S] + K_{NF}[S][NF] + K_B[S][BH_4^-]} = \frac{K_{NF}[NF]}{1 + K_{NF}[NF] + K_B[BH_4^-]} \quad (0,5)$$

ning analoogselt BH_4^- jaoks:

$$\theta_B = \frac{K_B[BH_4^-]}{1 + K_{NF}[NF] + K_B[BH_4^-]} \quad (0,5)$$

- d) Ülesande teksti järgi: $\frac{d[NF]}{dt} = -kS\theta_{NF}\theta_B = -k_{app}[NF]$. Järelikult $k_{app} = \frac{kS\theta_{NF}\theta_B}{[NF]}$ (0,5)

Asendades alapunktis e) tuletatud täitumisastmete avaldised ning taandades $[S]$ ning $[NF]$, saame redutseerimise näiva kiiruskonstandi avaldise:

$$k_{app} = \frac{kS\theta_{NF}\theta_B}{[NF]} = \frac{kSK_{NF}K_B[NF][BH_4^-]}{(1 + K_{NF}[NF] + K_B[BH_4^-])^2[NF]} = \frac{kSK_{NF}K_B[BH_4^-]}{(1 + K_{NF}[NF] + K_B[BH_4^-])^2} \quad (0,5)$$

- e) Redutseerimise kiirust saab samade tingimuste korral tõsta k_{app} väärtuse tõstmisega. Kõige lihtsam viis k_{app} tõstmiseks on sünteesida katalüsaator, millel on suurem kogupindala S . Sama hulga katalüsaatori korral on suurem S väärtus väiksematel ja poorematel nanoosakestel.

Katalüsaatori pinna keemilise modifitseerimise (nt dopeerimise) tulemusena võivad samaaegselt muutuda K_{NF} , K_B ning k väärtused. Samas on dopeerimise mõju k_{app} väärtusele raske ennustada, sest k_{app} ei sõltu adsorptsiooni tasakaalukonstantidest lineaarselt. Sellise tähelduse korral võib dopeerimise ning läbi selle K_{NF} , K_B ja k muutmise siiski õigeks lugeda. (2)

- f) o -NF puhul saavad moodustuda molekulisised vesiniksidemed, sest $-OH$ ja $-NO_2$ rühmad paiknevad üksteise lähedal naabersüsinikel. (1)

- g) Reaktsioonide kiiruste suhe on võrdne kiiruskonstantide suhtega. (0,5)

Kirjutades välja ning jagades Arrheniuse võrrandid p -NF ning o -NF jaoks, saame:

$$\frac{k(p-NF)}{k(o-NF)} = \frac{\text{const} \cdot e^{-\frac{E_a(p-NF)}{RT}}}{\text{const} \cdot e^{-\frac{E_a(o-NF)}{RT}}} = e^{\frac{E_a(o-NF) - E_a(p-NF)}{RT}} = 1,5 \quad (0,5)$$

Järgnevalt saab avaldada T :

$$T = \frac{E_a(o-NF) - E_a(p-NF)}{\ln(1,5) \cdot R} = \frac{10^3 \cdot (100,59 - 99,44) \text{ J/mol}}{\ln(1,5) \cdot 8,314 \text{ (J/K} \cdot \text{mol)}} = 353 \text{ K} \quad (1)$$