

## Valikvõistluse ülesannete lahendused

7.-8. aprill 2000, Tartu

1. a)  $\Delta H^\circ = -1117,1 + 4 \cdot 241,8 = -149,9 \text{ kJ}$   
 $\Delta S^\circ = 4 \cdot 130,5 + 146,2 - 4 \cdot 188,7 - 3 \cdot 27,2 = -168,0 \text{ J/K}$   
 $\Delta G^\circ_{500} = -149,9 + 500 \cdot 168 \cdot 10^{-3} = -65,9 \text{ kJ}$   
$$\ln K_{500} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{65900}{8,31 \cdot 500} = 15,86$$
  
 $K_{500} = 7,7 \cdot 10^6$
- b)  $T^\circ$  tõstmisel väheneb  $\Delta G^\circ$  negatiivne väärtus ja väheneb järelkult ka  $K$  väärtus.
- c)  $\Delta G^\circ_{900} = -149,9 + 900 \cdot 0,168 = +1,3 \text{ kJ}$   
$$\ln K_{900} = -\frac{1300}{900 \cdot 8,314} = -0,174$$
  
 $K_{900} = 0,67$   
$$K = \frac{n^4(\text{H}_2)}{n^4(\text{H}_2\text{O})} = 0,67 \quad \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} = 0,90$$
  
Moolsuhe on ligikaudu 1:1.
- d) Veeaur laguneb suuremal määral, kui reaktsiooni läbi viia gaasijoas (tekkinud  $\text{H}_2$  eemaldatakse pidevalt).

2. a) (–)  $\text{Sn} \mid \text{Sn}(\text{NO}_3)_2(\text{l}) \parallel \text{AgNO}_3(\text{l}) \mid \text{Ag} (+)$

b) Anoodil:  $\text{Sn}(\text{s}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{l}) + 2\text{e}^-$

Katoodil:  $2\text{Ag}^+(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s})$

Summaarne reaktsioon:  $\text{Sn}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{l}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{l}) + 2\text{Ag}(\text{s})$

c)

$$E = 0,799 + 0,059 \log 0,250 - (-0,136 + \frac{0,059}{2} \log 0,150) =$$

$$= 0,935 + 0,059 \log \frac{0,250}{\sqrt{0,150}} = 0,935 - 0,011 = 0,924 \text{ V}$$

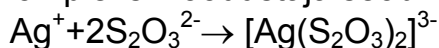
d)  $Q = 2,68 \cdot 60 \cdot 60 = 9648$  kulonit, millele vastab 0,10 mol ühelaengulisi ja 0,05 mol kahelaengulisi ioone. Tööperioodi lõpuks on ionide kontsentratsioon

$[\text{Sn}^{2+}] = 0,150 + 0,050 = 0,200 \text{ mol/l}$  ja

$[\text{Ag}^+] = 0,250 + 0,100 = 0,150 \text{ mol/l}$ .

$$E = 0,935 + 0,059 \log \frac{0,150}{\sqrt{0,200}} = 0,935 - 0,028 = 0,907 \text{ V}$$

e) Kompleksimoodustaja seob  $\text{Ag}^+$ -ioone

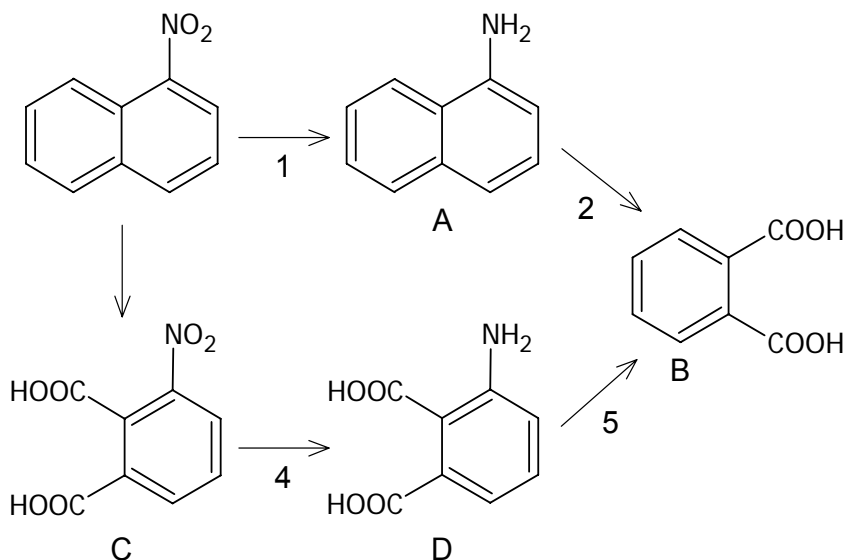


$\text{Ag}^+$ -ioonide kontsentratsiooni vähenemise tõttu väheneb emj väärtus.

3. Infrapunased ja NMR spektrid viitavad  $-\text{COOH}$  olemasolule, sama võib järeldada ühendi **B** brutovalemist.

Samuti toimub ilmselt etapis 5 lämmastikku sisaldava rühma eemaldamine. Selleks saab olla ainult  $-\text{NH}_2$  rühm, mis omakorda saab tekkida ainult  $-\text{NO}_2$  redutseerimisel.

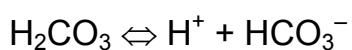
Etappides 1 ja 4 kasutatakse  $\text{Zn}/\text{H}^+$  või teisi redutseerijaid, etappides 2 ja 3  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  või teisi oksüdeerijaid. Oksüdeerimisel laguneb kõigepealt  $-\text{NH}_2$  rühma sisaldav aromaadne tuum, raskemini asendajateta tuum ja väga raskelt  $-\text{NO}_2$  rühma sisaldav tuum. Seega saab ühend **B** tekkida otseselt ainult 1-aminonaftaleeni oksüdeerimisel. Ühend **C** saab tekkida ainult 1-nitronaftaleeni oksüdeerimisel.



4. 1) lahja leelis või hape; mõõdukas t°  
 2) NaNO<sub>2</sub>/DMSO või DMFA/ või AgNO<sub>2</sub>/eeter  
 3) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONa  
 4) KCN või NaCN  
 5) NaC≡C-H  
 6) CH<sub>3</sub>COONa  
 7) NaHS  
 8) konts. leelis; kõrge t°  
 9) NaNO<sub>2</sub>/EtOH või vesi  
 10) NH<sub>3</sub> liias



$$K_L = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

b)

$$c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_1} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K_1K_2} =$$

$$= [\text{CO}_3^{2-}] \frac{K_1K_2 + K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}{K_1K_2} \approx [\text{CO}_3^{2-}] \frac{K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}{K_1K_2}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_1K_2}{K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

$$\text{pH} = 7,5; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 4,0; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{c) } [\text{Sr}^{2+}] = \frac{K_L}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$\text{pH} = 7,5$$

$$\text{pH} = 4$$

$$[\text{Sr}^{2+}]_T = 9,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Sr}^{2+}]_T = 0,6 \text{ M}$$

$$\% = 100$$

$$\% = 0$$

[Sr<sup>2+</sup>]<sub>T</sub> on strontsiumioonide tasakaaluline kontsentratsioon antud pH ja c<sub>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> juures.

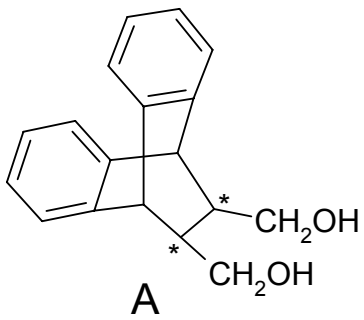
d)  $[\text{Sr}^{2+}]_{\text{MAX}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$   $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-6}$

$$[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] - \frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_1K_2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 0$$

$$[\text{H}^+] = 4,6 \cdot 10^{-7}$$

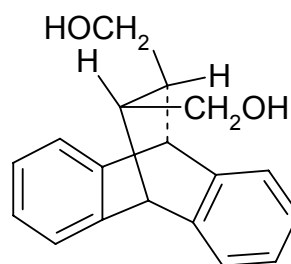
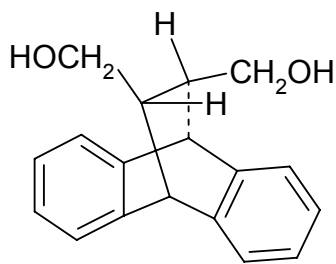
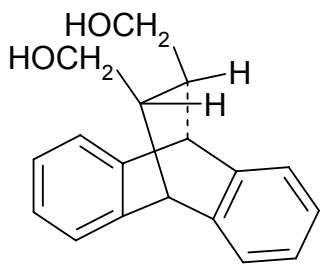
$$\text{pH} = 6,3$$

6. a)

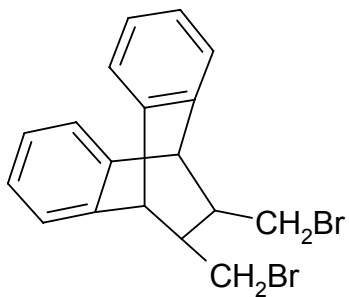


b) 3 isomeeri.

c)

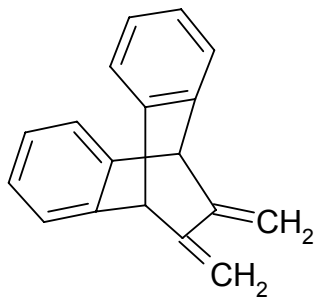


B



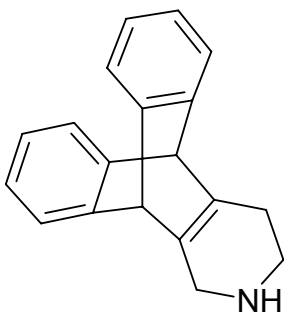
Toimub OH-rühma asendamine halogeeniga

C



Elimineerimine

D



Diensüntees, Diels-Alderi reaktsioon

7. Aine <b>C</b> - etüüljodiid ehk jodoetaan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$
D - bensüülkloriid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$
E - bensüülbromiid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$
F - bensüülalkohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$

1.	<b>Jevgenia Koževnikova</b>	Narva Pähklimäe Gümnaasium	12. kl.
2.	<b>Aleksei Bredihhin</b>	K.-Järve Ühisgümnaasium	12. kl.
3.	<b>Heikki Kolk</b>	Kuressaare Gümnaasium	12. kl.
4.	<b>Tavo Romann</b>	Hugo Treffneri Gümnaasium	11. kl.
5.	<b>Indrek Koppel</b>	Miina Härma Gümnaasium	11. kl.
6.	<b>Mikk Eelmets</b>	Nõo Reaalgümnaasium	11. kl.
7.	<b>Madis Pärn</b>	Kuressaare Gümnaasium	11. kl.
8.	<b>Kirill Vassilkov</b>	Narva Pähklimäe Gümnaasium	11. kl.
9.	<b>Pavel Starkov</b>	Tallinna Lasnamäe Gümna.	10. kl.
10.	<b>Marje Lust</b>	Hugo Treffneri Gümnaasium	10. kl.
11.	<b>Kristjan Randma</b>	Tallinna Inglise Kolledž	10.kl.
12.	<b>Anton Uustalu</b>	Narva Pähklimäe Gümnaasium	10.kl.