

2022/2023. õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11.-12. klass

Lahendus 1. Autor: Siim Kaukver

a) Küllastunud tritsükliliste süsivesinike brutovalem on C_xH_{2x-4} . (1)

b) $C_xH_{2x-4} + \frac{3x-2}{2}O_2 \rightarrow xCO_2 + (x-2)H_2O$ (1)

c) *Kommentaari: ülesandes tehtud eeldused on märkimisväärsed lihtsustused. Tegelikult muutub ka temperatuur anumal ning osa tekkinud veeaurust kondenseerub.*

Reaktsiooni lõpuks on gaasiliste ühendite koguhulk anumal muutunud

$\Delta n = \frac{m}{M} (x + x - 2 - \frac{3x-2}{2}) = \frac{m}{M} \cdot \frac{x-2}{2}$ mooli võrra, kus M tähistab adamantaani molaarmassi ning m põlenud adamantaani massi. Järelikult: (1)

$$\Delta pV = \Delta nRT$$

$$\Delta n = \frac{\Delta pV}{RT}$$

$$\frac{m}{M} \cdot \frac{x-2}{2} = \frac{\Delta pV}{RT}$$

$$\frac{x-2}{M} = \frac{2\Delta pV}{mRT}$$

Adamantaani molaarmass avaldub kui $M = xM(C) + (2x-4)M(H)$. Asendades M tuletatud võrrandisse, saame: (0,5)

$$\frac{x-2}{xM(C) + (2x-4)M(H)} = \frac{2\Delta pV}{mRT}$$

$$x = \frac{2 - \frac{8\Delta pV}{mRT}M(H)}{1 - \frac{2\Delta pV}{mRT}M(C) - \frac{4\Delta pV}{mRT}M(H)} \quad (0,5)$$

Nüüd saab asendada $\Delta p = 17468$ Pa, $V = 2 \cdot 10^{-3}$ m³, $m = 0,480$ g, $R = 8,314$ J K⁻¹ mol⁻¹, $T = 298,15$ K, $M(H) = 1,008$ g mol⁻¹ ja $M(C) = 12,01$ g mol⁻¹ ning arvutada x väärtuse:

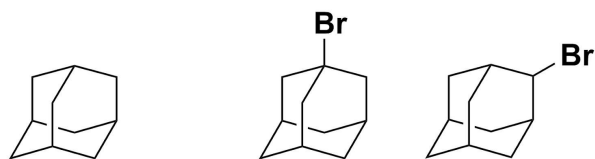
$$x = \frac{2 - 0,2348 \cdot 1,008}{1 - 0,0587 \cdot 12,01 - 0,1174 \cdot 1,008} \approx 10 \quad (0,5)$$

Järelikult adamantaani brutovalem on $C_{10}H_{16}$. (0,5)

Hindamine: alternatiivselt saab lahenduseni jõuda proovides ülaltoodud avaldises erinevaid x väärtuseid kuni on tuvastatud õige väärtus. Ühikute teisendamise eest eraldi punkte ei anta.

c) Tekib **HBr (vesinikbromiidhape)** (1)

d) Kuna monobroomimisel võib tekkida ainult kaks optiliselt mitteaktiivset produkti, võib järeldada, et tegemist on kõrge sümmeetriaga süsivesinikuga.



adamantaan

adamantaani monobroomimise võimalikud produktid

Hindamine: adamantaani struktuuri eest 1 p, mõlema monobroomitud produkti eest 0,5 p. Struktuuride peast teadmist ei eeldata, kuid õigete struktuuride joonistamise eest antakse punkte ka siis kui arvutuslik lahenduskäik on puudulik. (2)

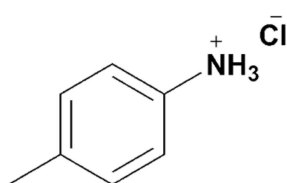
8 p

Lahendus 2. Autor: Nikita Žoglo

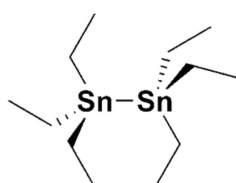
Allikad: Hergi Karik, Kalle Truus. Elementide keemia.

Duaa G., Zahraa R., Emad Y., A Review of Organotin Compounds: Chemistry and Applications. *Arc. Org. Inorg. Chem. Sci.*, 2018. 3(3).

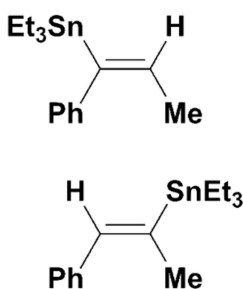
- a)
- | | |
|--|-------|
| A – SnO ₂ | (0,5) |
| B – SnCl ₂ | (0,5) |
| C – SnCl ₄ | (0,5) |
| E – FeCl ₂ | (0,5) |
| F – MgClBr | (0,5) |
| G – SnEt ₄ | (0,5) |
| H – SnEt ₃ Cl | (0,5) |
| I – SnEt ₃ H | (0,5) |
| L – SnEt ₂ Cl ₂ | (0,5) |
| M – SnEt ₂ H ₂ | (0,5) |



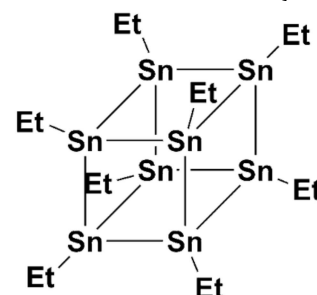
D



J



K



N

Hindamine: iga õige struktuurivalemi eest 0,5 p. K puhul piisab ka ühe isomeeri joonistamisest. Kui on joonistatud üks õige struktuur ning üks vale struktuur, siis 0 p.

(2)

- b)
- Karbotermiline redutseerimine: **A** → Sn
- Ligandide ümberjaotumine: **G** → **H** või **G** → **L**
- Hüdrostannüülimine: **I** → **K**
- Fotolüüs: **M** → **N** + **J**

Hindamine: iga õige reaktsiooni näide eest 0,5 p. Ümberjaotumise puhul piisab, kui on ära toodud vähemalt üks õige reaktsioon.

(2)

Lahendus 3. Autor: Karl-Ander Kasuk

Allikad:

- S. Tasnim et al., J. Energy Storage, Volume 25, 2019, 100844.
- LibreTexts Chemistry. [P2: Standard Reduction Potentials by Value.](#)

a)
$$E_{\text{rakk}} = E_{\text{rakk}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$
$$E_{\text{rakk}}^0 = E_{\text{rakk}} + \frac{RT}{zF} \ln Q$$
$$E_{\text{rakk}}^0 = 1,351 \text{ V} + \frac{R \cdot (25+273,15)}{1 \cdot F} \ln(2,367 \cdot 10^{-2})$$
$$E_{\text{rakk}}^0 = 1,351 \text{ V} - 0,096 \text{ V} = 1,255 \text{ V} \quad (0,5)$$

Kuna pole täpsustatud kumb reaktsioon toimub anoodil ja kumb katoodil, on kaks

võimalust: $E_{\text{rakk}}^0 = E_{\text{I}}^0 - E_{\text{II}}^0$ või $E_{\text{rakk}}^0 = E_{\text{II}}^0 - E_{\text{I}}^0$

$$E_{\text{II}}^0 = 1,00 \text{ V} + 1,255 \text{ V} = 2,255 \text{ V}$$

Sellisele E_{II}^0 väärtusele ei vasta ükski tabelis toodud redokspaar.

Järelikult $E_{\text{II}}^0 = E_{\text{I}}^0 - E_{\text{rakk}}^0 = 1,00 \text{ V} - 1,255 \text{ V} = -0,225 \text{ V} \quad (0,5)$

Seega element **X** on **vanaadium**. (0,5)

- b) i) Anood: $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^- \quad (0,5)$
Katood: $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad (0,5)$
ii) $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$

- c) i) On teada, et vanaadium esineb soolas **A** katiooni VO^{2+} koostises. Lisaks on teada, et soola **A** toodetakse vanaadium(V)oksiidi redutseerimisel vääveldioksiidiga. Järelikult võib eeldada, et soola **A** anioon on SO_4^{2-} . (0,5)

Olgu kristallhüdraadis x ekvivalenti vett. Hapniku massiprotsent avaldub seega kujul:

$$w_{\text{O}} = \frac{(5+x)M(\text{O})}{M(\text{V})+M(\text{S})+(5+x)M(\text{O})+2xM(\text{H})} \quad (0,5)$$

Nüüd saab avaldada x ning arvutada selle väärtuse. Alternatiivselt võib proovida x jaoks erinevaid väärtuseid ning arvutada w_{O} kuni lahend on leitud.

$$x = \frac{w_{\text{O}}[M(\text{V})+M(\text{S})+5M(\text{O})]-5M(\text{O})}{M(\text{O})-w_{\text{O}}M(\text{O})-2w_{\text{O}}M(\text{H})} = \frac{0,6322 \cdot (50,94+32,07+5 \cdot 16,00)-5 \cdot 16,00}{16,00-0,6322 \cdot 16,00-2 \cdot 0,6322 \cdot 1,008} = 5 \quad (0,5)$$

Seega ühend **A** on **VOSO₄·5H₂O** (0,5)

ii) **vanadüülsulfaat pentahüdraat** ehk **vanaadium(IV)oksiidsulfaat pentahüdraat** (0,5)

- d) $\text{V}_2\text{O}_5 + 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \quad (1)$

e) Osakeste algkontsentratsioonid:

$$[\text{VO}^{2+}]_i = [\text{V}^{3+}]_i = 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ja } [\text{V}^{2+}]_i = [\text{VO}_2^+]_i = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Olgu lõppkontsentratsioonid defineeritud kui:

$$[\text{VO}^{2+}]_f = [\text{V}^{3+}]_f = a \text{ mol dm}^{-3} \text{ ja } [\text{V}^{2+}]_f = [\text{VO}_2^+]_f = b \text{ mol dm}^{-3} \quad (0,5)$$

Massi jäävuse seaduse alusel saab kirjutada: $a + b = 1,5 \text{ mol dm}^{-3} \quad (0,5)$

Nüüd saab kirjutada Nernsti võrrandid läbivooluelemendi algse ning lõppseisu jaoks. Nende lahutamisel saame võrrandi teadaoleva potentsiaalimuudu (ΔE) jaoks:

$$\Delta E = -\frac{RT}{zF} \left[\ln \left(\frac{[\text{VO}^{2+}]_i [\text{V}^{3+}]_i}{[\text{VO}_2^+]_i [\text{V}^{2+}]_i} \right) - \ln \left(\frac{[\text{VO}^{2+}]_f [\text{V}^{3+}]_f}{[\text{VO}_2^+]_f [\text{V}^{2+}]_f} \right) \right] = \frac{RT}{zF} \left[\ln \left(\frac{[\text{VO}_2^+]_i [\text{V}^{2+}]_i [\text{VO}^{2+}]_f [\text{V}^{3+}]_f}{[\text{VO}_2^+]_f [\text{V}^{2+}]_f [\text{VO}^{2+}]_i [\text{V}^{3+}]_i} \right) \right] \quad (1)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta E_{zF}}{RT}\right) = \left[\left(\frac{[VO_2^+]_i [V^{2+}]_i [VO^{2+}]_f [V^{3+}]_f}{[VO_2^+]_f [V^{2+}]_f [VO^{2+}]_i [V^{3+}]_i} \right) \right] \quad (0,5)$$

$$\exp\left(\frac{0,0288 V \times 1 \times 96485 C mol^{-1}}{8,314 J K^{-1} mol^{-1} \times 298,15 K}\right) = \left(\frac{1 \times 1 \times a \times a}{b \times b \times 0,5 \times 0,5}\right)$$

$$\exp(1,121) = 3,068 = \left(\frac{a^2}{0,25 b^2}\right) \quad (0,5)$$

$$a^2 = 0,76698 b^2 \quad b^2 = 0,76698 (1,5 - a)^2 \Rightarrow -0,2330 a^2 - 2,301 a + 1,726 = 0$$

Ruutvõrrandi lahendamine annab kaks võimalikku lahendit, a_- ning a_+ :

$$a_+ = -7,406 \text{ mol dm}^{-3} \text{ (pole reaalne)}$$

$$a_+ = [VO^{2+}]_f = [V^{3+}]_f = 0,700 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ning seega} \quad (0,5)$$

$$b = [V^{2+}]_f = [VO_2^+]_f = 0,800 \text{ mol dm}^{-3} \quad (0,5)$$

11 p

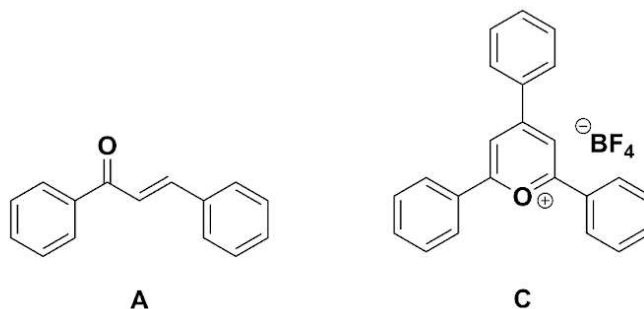
Lahendus 4. Autor: Eno Paenurk

Allikas: Y. Li, H. Wang, X. Li. *Chem. Sci.*, 2020. 11(45): 12249-12268.

- a) Püridiin ja oksasool on aromaatsed, kuna neil on 6 π elektroni ($4n + 2$, kus $n = 1$). Borool ja tiasepiin on antiaromaatsed, kuna neil on vastavalt 4 ja 8 π elektroni ning seega ei vasta need $4n + 2$ reeglile. Tiopüraan on mittearomaatne, kuna see sisaldab sp^3 hübridisatsioonis süsinikku ja pole seega üle kogu tsükli konjugeeritud.

Hindamine: Hückeli reeglite defineerimist pole lahenduskäigus nõutud. Iga õigesti määratud ühendi eest 0,5 p. Iga korrektse selgituse eest 0,5 p. (5)

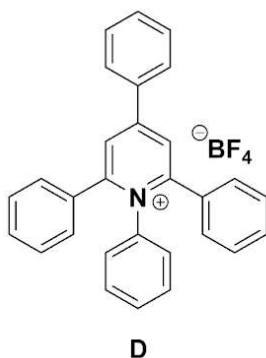
b)



Hindamine: mõlema õige struktuuri eest 1 p. Vaid soola C katiooni joonistamise eest 0,5 p. (2)

- c) Aldoolkondensatsioon (1)

d)



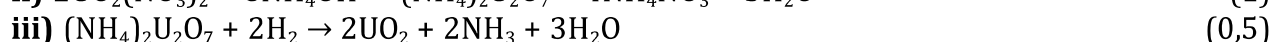
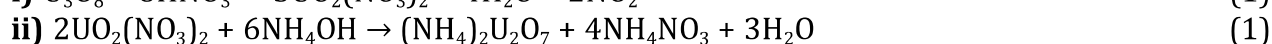
Hindamine: õige struktuuri eest 1 p. Vaid katiooni joonistamise eest 0,5 p. (1)

9 p

Lahendus 5. Autor: Paul Kerner

Allikad:

- Wikipedia. [Nuclear fuel cycle](#). Accessed February 2023.
- Wikipedia. [Uranium hexafluoride](#). Accessed February 2023.
- US Nuclear Regulatory Commission. [Uranium Enrichment](#). Accessed February 2023.
- Nuclear Power. [Uranium 235 Fission](#). Accessed February 2023.
- World Nuclear Association. [Cooling Power Plants](#). Accessed February 2023.
- Delacroix, D.; Guerre, J. P.; Leblanc, P.; Hickman, C. (2002). *Radionuclide and Radiation Protection Data Handbook 2002* (2nd ed.). Nuclear Technology Publishing.
- ICRP (2007). ["The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection"](#). *Annals of the ICRP*. ICRP Publication 103. **37** (2–4)



b) Kogu uraani mass ning ka eraldi isotoopide massid peavad rikastamise protsessis konstantseks jääma:

$$m = m_{rik} + m_{vae} \text{ ja } m_{235} = m_{235 rik} + m_{235 vae} \quad (0,5)$$

Antud isotoopilised koostised on molaarsed, ehk:

$$m = m_{rik} + m_{vae}$$

$$0,0071 \frac{m}{M(UF_6)} = 0,030 \frac{m_{rik}}{M(UF_{6 rik})} + 0,0030 \frac{m_{vae}}{M(UF_{6 vae})} \quad (0,5)$$

Kahe tüvenumbri täpsusega arvutades võib väikese ^{235}U sisalduse tõttu teha lihtsustuse, et

$$M(UF_6) \approx M(UF_{6 rik}) \approx M(UF_{6 vae}) \approx 350 \text{ g mol}^{-1}. \quad (0,5)$$

$$m = 1,0 \text{ kg} + m_{vae} \therefore m_{vae} = m - 1,0 \text{ kg}$$

$$0,0071m = 0,030 \cdot 1,0 \text{ kg} + 0,0030m_{vae}$$

$$0,0071m = 0,030 \text{ kg} + 0,0030m - 0,0030 \text{ kg}$$

$$m = 0,027 \text{ kg} / 0,0041 = \mathbf{6,6 \text{ kg}} \quad (0,5)$$

Hindamine: lihtsustuse asemel täpsete UF_6 molaarmasside arvutamise ja kasutamise eest lisapunkte ei anta, kuid lahendust muidugi aktsepteeritakse.

c) Tähistagu $p(\mathbf{A})$ ja $p(\mathbf{B})$ vastavalt \mathbf{A} ja \mathbf{B} prootonite arvu, $n(\mathbf{A})$ ja $n(\mathbf{B})$ vastavalt neutronite arvu ning $M(\mathbf{A})$ ja $M(\mathbf{B})$ vastavalt massiarve.

Prootonite arvude leidmine:

$$92 = p(\mathbf{A}) + p(\mathbf{B}) = 2,56p(\mathbf{B})$$

$$p(\mathbf{B}) = \frac{92}{2,56} = 36 \text{ ning } p(\mathbf{A}) = 92 - 36 = 56$$

Seega \mathbf{A} on Ba (baarium) ning \mathbf{B} on Kr (krüpton). (0,5)

Massi jäävuse seadusest:

$$236 = p(\mathbf{A}) + p(\mathbf{B}) + n(\mathbf{B}) + n(\mathbf{B}) + 3 = 95 + n(\mathbf{B}) + n(\mathbf{B})$$

$$141 = n(\mathbf{B}) + n(\mathbf{B}) = 2,43n(\mathbf{B})$$

$$n(\mathbf{B}) = \frac{141}{2,43} = 58 \text{ ning seega } n(\mathbf{A}) = 141 - 58 = 83$$

$$M(\mathbf{A}) = 56 + 83 = 139 \text{ ning } M(\mathbf{B}) = 36 + 58 = 94 \quad (0,5)$$

Järelikult otsitavad isotoobid on:

$$\mathbf{A} \text{ on } {}_{56}^{139}\text{Ba} \quad (0,5)$$

$$\mathbf{B} \text{ on } {}_{36}^{94}\text{Kr} \quad (0,5)$$

d) Reaktorilt võetud soojusenergiaga kuumutatakse vesi esialgu 100 °C-ni ning seejärel

aurustatakse.

Arvutame, kui palju energiat võtab reaktorilt 1 kg vett.

Vee soojenemine 20,0 °C juurest 100 °C-ni:

$$4,186 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \cdot (100 \text{ °C} - 20,0 \text{ °C}) = 335 \text{ kJ kg}^{-1} \quad (0,5)$$

Aurustamine:

$$\frac{43,9 \text{ kJ mol}^{-1}}{18,02 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 1000 \text{ g kg}^{-1} = 2436 \text{ kJ kg}^{-1} \quad (0,5)$$

Kokku võtab 1 kg vett seega reaktorilt 2771 kJ energiat.

Reaktori võimsus on 580 MW, ehk vajalik vee läbivool on:

$$\frac{5,8 \cdot 10^8 \text{ J s}^{-1}}{2,771 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}} \approx \mathbf{209 \text{ kg s}^{-1}} \quad (0,5)$$

e) Eriaktiivsus on seotud lagunemise kiirusega ajahetkel t läbi võrrandi:

$$\alpha = \frac{r}{m} = \frac{\lambda N(t)}{\frac{M}{N_A} \cdot N(t)} = \frac{\lambda N_A}{M} \quad (1)$$

Siit leiame lagunemiskonstandi:

$$\lambda = \frac{\alpha M}{N_A}$$

$$\text{Nüüd saab leida poolestusaja } \tau_{1/2}. \text{ Kui } t = \tau_{1/2}, \text{ on } N(t) = \frac{N_0}{2} \quad (0,5)$$

$$0,5N_0 = N_0 e^{-\lambda \tau_{1/2}}$$

$$\tau_{1/2} = -\ln(0,5)/\lambda = \ln(2)/\lambda = \frac{\ln(2)N_A}{\alpha M}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{5,21 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 90,0 \text{ g mol}^{-1}} = 8,90 \cdot 10^9 \text{ s} = \mathbf{28,2 \text{ a}} \quad (0,5)$$

Hindamine: poolestusaja valemi kirjutamine ilma tuletuseta on samuti aktsepteeritud.

f) Kasutame ^{90}Sr eriaktiivsust, et leida kütusevardalt eraldaunud kiirguse võimsuse. Kuna ^{90}Y lagunemine on sisuliselt hetkeline, tuleb arvesse võtta nii ^{90}Sr kui ka ^{90}Y lagunemist.

$$P = (E_1 + E_2) \cdot \alpha \cdot m_{\text{Sr}} \quad (0,5)$$

Energia eraldub isotroopiliselt, ehk igas suunas sama intensiivsusega. Leiame, kui palju sellest võimsusest neelab inimese pindala A kaugusel d :

$$P_{\text{neel}} = P \frac{A}{4\pi d^2} = \frac{(E_1 + E_2)\alpha m_{\text{Sr}} A}{4\pi d^2} \quad (0,5)$$

Aastapikkuse perioodi τ jooksul neeldunud doos 1 kg kehamassi kohta on seega:

$$D_{\beta} = \frac{P_{\text{neel}} \tau}{m_i} = \frac{(E_1 + E_2)\alpha m_{\text{Sr}} A \tau}{4\pi d^2 m_i} \quad (0,5)$$

$$\text{Mõlemal juhul on tegu beta-kiirgusega, seega kaalutegur } W_{\beta} = 1, \text{ ehk } D_{\beta} = H. \quad (0,5)$$

Kui $H = 1 \text{ mSv} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ J kg}^{-1}$, d on väljendatav:

$$d = \sqrt{\frac{(E_1 + E_2)\alpha m_{\text{Sr}} A \tau}{4\pi H m_i}}$$

$$d = \sqrt{\frac{2,82 \cdot 10^6 \text{ eV} \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J eV}^{-1} \cdot 5,21 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 25 \text{ g} \cdot 0,68 \text{ m}^2 \cdot 31536000 \text{ s}}{4\pi \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ J kg}^{-1} \cdot 65 \text{ kg}}} = \mathbf{39 \text{ km}} \quad (0,5)$$

13 p

Lahendus 6. Autor: Siim Kaukver

Allikad: R. Manchal et al., *RSC Adv.*, 2022, 12, 25520.

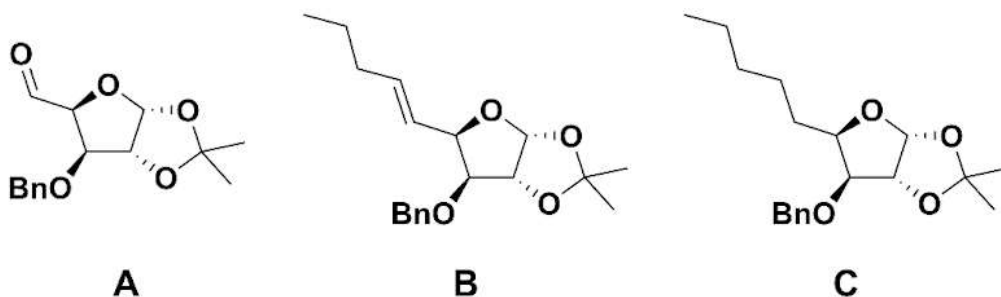
a) Tingimused **I** - NaH, BnBr

(0,5)

Tingimused **II** - CH₃COOH, H₂O

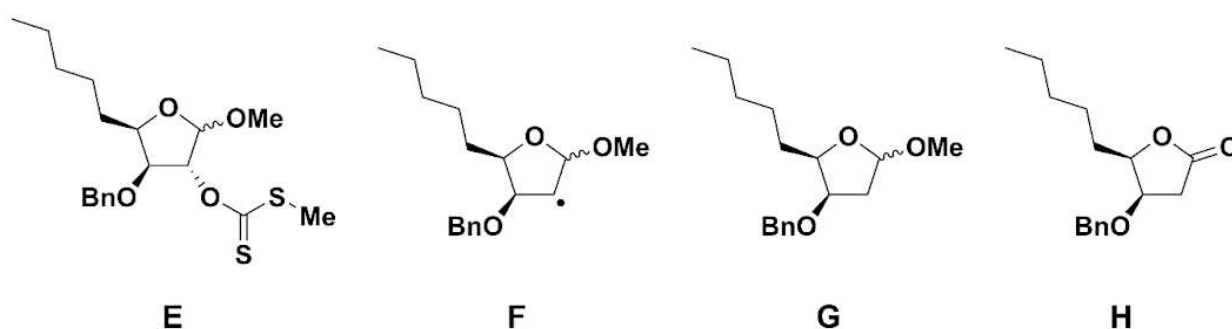
(0,5)

b)



Hindamine: iga õige ühendi eest 1 p. Ühendi **B** eest 0,5 p kui on joonistatud ainult trans-isomeer. (3)

c)



Hindamine: **E**, **F** ja **H** eest 1 p, **G** eest 0,5 p.

(3,5)

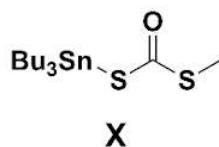
d)

i) S-Sn sideme tekkimine ühendis **X**.

(0,5)

ii)

(1)



e) i) Joodi oksüdatsiooniaste ühendis BAIB on +3.

(0,5)

ii) Oksüdeerimiseks piisab kui kasutada **BAIB** stöhhiomeetriselises ja **TEMPO** katalüütilises koguses.

(0,5)

10 p