

2024/25. öa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11.–12. klass

1. Kui lahe atmosfäär...

(10 p)

Päevasel ajal on atmosfääris olulisimaks oksüdeerijaks radikaal **A**, mis puhastab õhust looduslikke ja inimtekkelisi saasteaineid. **A** tekib kahes etapis: 1. etapis laguneb molekul **B**, mis on stratosfääris oluline UV-kiirguse neelaja, päikesekiirguse mõjul oma allotroobiks **C** ja radikaaliks **D**. 2. etapis reageerib **D** koheselt veeauruga, mille ainsaks saaduseks on **A**. Radikaal **A** moodustub atmosfääris samuti **E** reageerimisel radikaaliga **F** ($w_0 = 53,3\%$) moolisuhtes 1 : 1, milles tekib kõrvalsaadusena ka ühend **G** ($w_0 = 69,6\%$). Öisel ajal on atmosfääris tähtsaim oksüdeerija radikaal **H**, mis tekib **G** ja **B** omavahelisel reageerimisel, mille kõrvalsaaduseks on **C**.

a) Tuvasta osakeste **A–H** valemid.

(4)

Radikaal **A** reageerib atmosfääri sattunud ühendiga **I** (2,6,6-trimetüülokt-2-een) moolisuhtes 1 : 1, mille saadustena tekivad vesi ja **J**. Radikaali **A** ning **I** vahel võib toimuda ka liitumisreaktsioon, milles moodustub **K**.

b) Joonista ühendi **J** stabiilseima vormi struktuurivalem.

(1)

c) Joonista termodünaamiliselt eelistatud **K** struktuurivalem.

(1)

Molekul **C** on stabiilseim oma tripletses olekus, kus see sisaldab paardumata elektrone.

d) Joonista molekuli **C** tripletset olekut kujutav Lewis'i struktuur.

(1)

Stratosfäärse **B** kontsentratsiooni ohustavad freoonid ehk klorofluorosüsinikud, mille lagunemisel päikesekiirguse toimele tekib reaktiivne radikaal **L**, mis käitub katalüsaatorina **B** kahesammulises lagunemises (**reaktsioonid 1–2**).

e) Selgita radikaalide stabiilsustrendi põhjal, miks atmosfääri sattuvad fluorosüvesüsinikud ei mõjuta oluliselt **B** kontsentratsiooni stratosfääris?

(1)

f) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–2** võrrandid, kui mõlemas reaktsioonis tekib molekul **C**.

(2)

2. Keemiline vulkaan

(10 p)

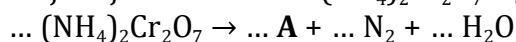
Oranži värvusega tahke $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kuumutamisel avatud leegis toimub iseeneslik lagunemine, mis meenutab vulkaanipurset. Lagunemisreaktsioonis tekib tumeroheline tahke kroomi oksiid **A** ($w_0 = 31,58\%$) ning eralduvad erinevad gaasid.

a) Tuvasta arvutustega kroomi oksüidi **A** valem.

(1)

b) Kirjuta ja tasakaalusta $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lagunemisreaktsiooni võrrand.

(1)



On teada, et $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ laguneb kuumutamisel tegelikult mitmeetapiliselt. Järkjärgulisel temperatuuri tõstmisel tekivad vaheühenditena esmalt **B** ning seejärel **C**, mis on mõlemad kristalsed ained. 18,61 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kuumutamisel temperatuurini 235 °C tekib 14,83 g ainet **B**. Kuumutamisel eralduvad gaasid juhitakse läbi kaaliumhüdroksiidi kolonni, mille mass suureneb 2,66 g võrra. Kolonnist edasi liikuvate gaaside juhtimisel läbi väävelhappe lahuse väheneb gaasisegu ruumala poole võrra.

c) Tuvasta arvutustega aine **B** valem.

(3)

d) Kirjuta ja tasakaalusta $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lagunemisreaktsiooni võrrand aineks **B**.

(1)

Aine **B** kuumutamisel temperatuurini 260 °C moodustub 12,40 g ebastabiilset ainet **C**. Reaktsioonis eralduvad gaasid suurendavad taas kaaliumhüdroksiidi kolonni massi ning ülejäänud gaaside ruumala väheneb poole võrra pärast neeldumist väävelhappe lahuses.

e) Tuvasta arvutustega aine **C** valem.

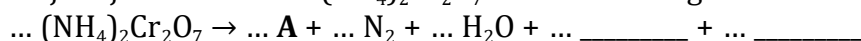
(1)

f) Kirjuta ja tasakaalusta aine **B** lagunemisreaktsiooni võrrand aineks **C**.

(1)

g) Kirjuta ja tasakaalusta $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ summaarne lagunemisreaktsiooni võrrand.

(2)



3. pHenomenaalne neeldumine

(10 p)

Lambert-Beeri seadus kirjeldab aine lahuse neelduvust:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

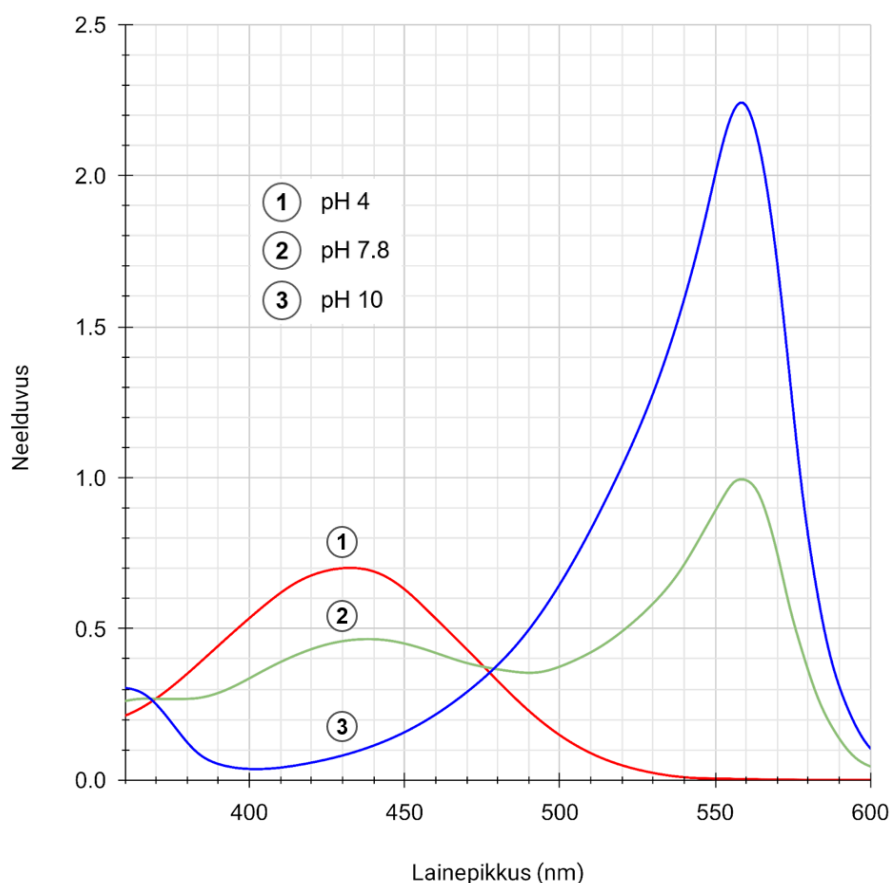
A_λ on lahuse neelduvus lainepikkusel λ (nm), ε_λ aine neelduvustegur ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) lainepikkusel λ , c aine kontsentratsioon (M) lahuses ja l optilise tee pikkus (cm) ehk valguse poolt läbitava lahuse kihi paksus.

Kui lahuses on mitu antud lainepikkusel neelavat komponenti (nt **E**, **F** ja **G**), kirjeldab lahuse summaarset neelduvust lainepikkusel λ individuaalsete komponentide neelduvuste summa:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda(\mathbf{E}) \cdot c(\mathbf{E}) \cdot l + \varepsilon_\lambda(\mathbf{F}) \cdot c(\mathbf{F}) \cdot l + \varepsilon_\lambda(\mathbf{G}) \cdot c(\mathbf{G}) \cdot l$$

Alltoodud graafik näitab aine XH vesilahuste UV-Vis neeldumisspektreid kolme erineva pH väärtuse juures. Aine analüütiline kontsentratsioon $c(\text{XH})$ ja optilise tee pikkus l on kolme spektri puhul samad. XH on hape, mis dissotsieerub vesilahuses järgmiselt: $\text{XH} \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{H}^+$.

- pH = 10 juures on XH täielikult deprotoneeritud ehk $c(\text{XH}) = [\text{X}^-]$.
- pH = 4 juures on XH täielikult protoneeritud ehk $c(\text{XH}) = [\text{XH}]$.
- pH = 7,8 juures (Tartu kraanivee pH) on aine osaliselt deprotoneeritud ehk lahuses on segu neutraalsetest molekulidest ja anioonidest: $c(\text{XH}) = [\text{X}^-] + [\text{XH}]$.



- a) Kirjuta neutraalse vormi XH ja aniooni X^- neeldumismaksimumidele vastavad lainepikkused $\lambda_{\text{max}1}$ ning $\lambda_{\text{max}2}$. (2)
- Isosbestiliseks punktiks nimetatakse lainepikkust, mille juures proovi neelduvus ei muutu teatud keemilise reaktsiooni või füüsikalise muundumise käigus.
- b) Määra i) isosbestiliste punktide arv graafikul ning ii) vastavad lainepikkused. (2)
- c) Arvuta:
- $\varepsilon_{\lambda_{\text{max}1}}(\text{XH})$ ja $\varepsilon_{\lambda_{\text{max}2}}(\text{X}^-)$, kui optilise tee pikkus $l = 1,0$ cm ja $c(\text{XH}) = 0,2025$ M. (2)
 - $[\text{X}^-]$ ja $[\text{XH}]$ lahuses pH = 7,8 juures. (2)
- d) i) Avalda valem happe pK_a arvutamiseks läbi pH, $[\text{X}^-]$ ja $[\text{XH}]$. (1)
- ii) Arvuta aine XH pK_a väärtus vees. Esita tulemus kahe tüvenumbri täpsusega. (1)

4. Keemiline kalibreerimine

(10 p)

Analüütilises keemias nimetatakse primaarseks standardiks keemiliselt stabiilset tahket ainet, mis ei reageeri õhus sisalduva hapniku, CO₂ ega veeauruga. Primaarsete standardite abil kontrollitakse erinevate reagentide puhtust.

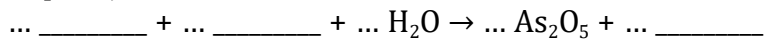
Joodilahuse kontsentratsiooni saab määrata arseen(III)oksiidi abil. Kuna arseen(III)oksiidi reageerimisel joodiga tekivad vesinikjodiidid segab reaktsiooni kulgu, eemaldatakse see lahusest Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ puhverlahuse abil.

a) Arvuta Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ puhversüsteemi pH, kui NaH₂PO₄ kontsentratsioon on lahuses 2 korda suurem kui Na₂HPO₄ kontsentratsioon. (1)

Praktikas kasutatakse puhverlahuse asemel tavaliselt süsihappegaasiga küllastunud NaHCO₃ 0,12 M lahust, mille pH ≈ 7. NaHCO₃ lahust lisatakse 500 cm³ mõõtekolbi valmistatud As₂O₃ (m = 0,77 g) lahusele ning täidetakse ruumala märgini veega. 30 cm³ joodilahuse proovi tiitrimiseks kulus 15,03 cm³ As₂O₃ lahust.

b) Kirjuta, millist värvi on joodilahus **i)** pärast tärglase lahuse lisamist ja **ii)** tiitrimise lõpus stöhhiomeetriapunktis. (1)

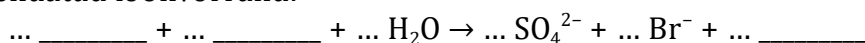
c) **i)** Lõpeta ja tasakaalusta lahuses toimuva reaktsiooni võrrand: (1)



ii) Arvuta joodi molaarne kontsentratsioon (mol·dm⁻³) lahuses. (1)

Tahke Na₂S₂O₃·5H₂O ei sobi primaarseks standardiks, kuna alati ei saa kindel olla, et tegu on pentahüdraadiga. Täpse kontsentratsiooni määramiseks lisati 55 cm³ naatriumtiosulfaadi lahusele tilkhaaval broomi kuniks õrn pruunikaskollane värvus püsima jäi. Lisades järgnevalt liias BaBr₂ lahust, tekkis valge sade, mis filtreeriti ning lahustati 20 cm³ 0,05 M EDTA ja kontsentreeritud ammoniaagi lahuses. Viimaks lisati saadud lahusele erikroommusta (indikaator), mille punase värvimuutuseeni jõudmiseks kulus tiitrimisel 29,18 cm³ 0,0150 M MgCl₂ lahust. EDTA reageerib metallikatioonidega moolisuhtes 1 : 1.

d) **i)** Lõpeta ja tasakaalusta tiosulfaadi lahusele broomi lisamisel toimuva reaktsiooni lühendatud ioonvõrrand: (1)



ii) Arvuta naatriumtiosulfaadi molaarne kontsentratsioon (mol·dm⁻³) lahuses. (1)

Vee hapnikusisaldust saab määrata Winkleri meetodi abil. Esmalt lisatakse veeproovile Mn²⁺ ioone sisaldavat lahust, mis oksüdeeritakse aluselises keskkonnas hapniku toimel Mn³⁺-ks. Seejärel lahustatakse ning sellele lisatakse jodiidioone, mille tulemusel redutseeruvad Mn³⁺ ioonid tagasi Mn²⁺-ks ning lahusesse tekib jood.

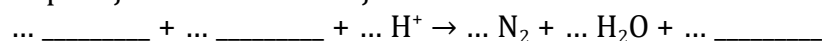
750 cm³ veeproovile lisati 0,43 g MnCl₂ ja 0,57 g KI ning keskkond muudeti aluseliseks. Seejärel pipeteeriti reaktsioonisegusse 85%-list fosforhapet. Viimaks võeti valmistatud lahusest 120 cm³ proov, mida tiitriti eelnevalt valmistatud tiosulfaadi lahusega. Tiitrimise lõpp-punkti jõudmiseks kulus 26,71 cm³ tiosulfaadi lahust.

e) Arvuta hapnikusisaldus veeproovis (mg·dm⁻³), kasutades alapunktis **d)** leitud väärtust. Kui sul ei õnnestunud alapunktis **d)** Na₂S₂O₃ kontsentratsiooni väärtust leida, eelda, et c(Na₂S₂O₃) = 0,02025 M. (2)

f) Joonista jodomeetrilisel tiitrimisel tiosulfaatiooni oksüdeerimisel tekkiva iooni Lewis'i struktuurivalem. (1)

Hapnikusisalduse määramist segavad nitritioonid, mille eemaldamiseks lisatakse hapestatud jodiidilahusele naatriumasiidi (NaN₃).

g) Lõpeta ja tasakaalusta kirjeldatud reaktsiooni lühendatud ioonvõrrand: (1)

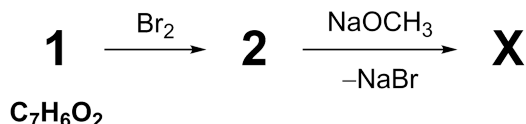


Mõnede osakeste osakaal (%) H ₃ PO ₄ lahuses			
pH	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	PO ₄ ³⁻
5,9	0,02	95,22	0,00
6,8	0,00	71,55	0,00
7,0	0,00	61,35	0,00
7,2	0,00	50,04	0,00
7,4	0,00	38,72	0,00
8,5	0,00	4,78	0,01

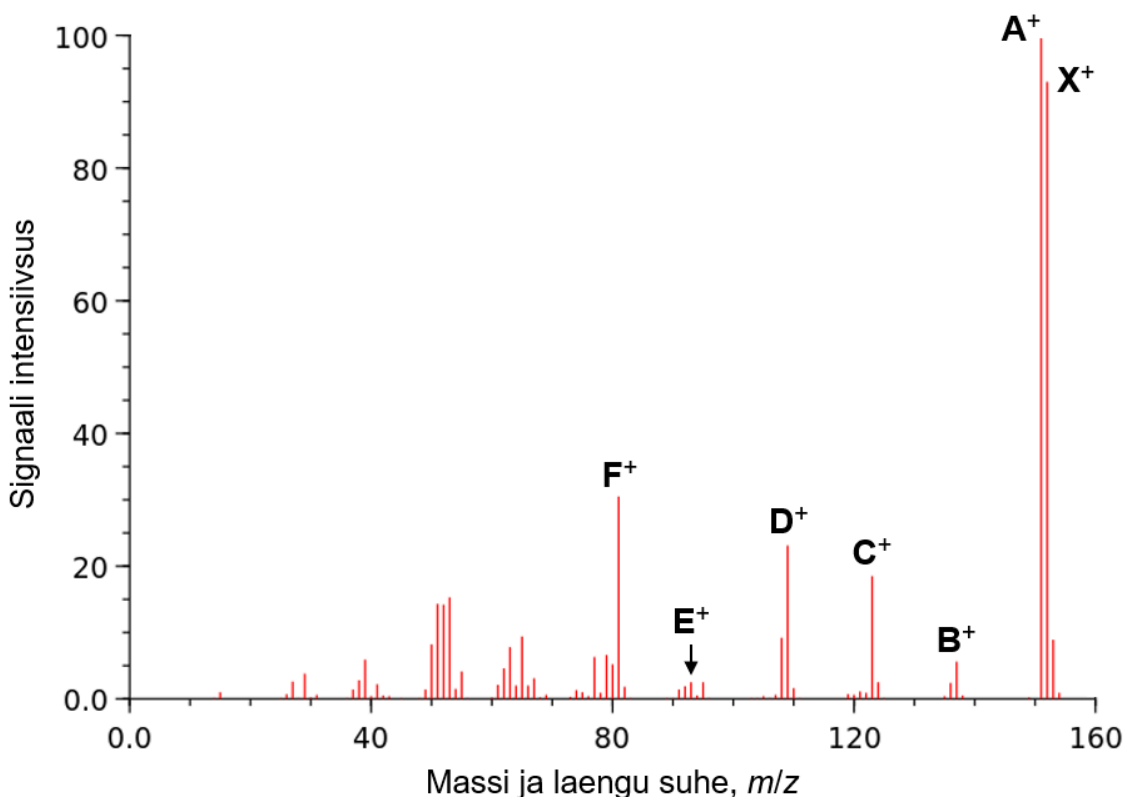
5. Mis aine see on?

(10 p)

Ühend X ($M = 152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) on tuntud aroomiaine, mida kasutatakse paljudes maiustustes. On teada, et aine 1 on *para*-asendatud aroomaatne ühend, mis reageerib 2,4-dinitrofenüülhüdraasiiniga (2,4-DNPH).



Aine X molekuli elektronlöökionisatsiooni meetodil saadud massispektris on kõige olulisemad signaalid m/z väärtustega 152 (X^+), 151 (A^+), 137 (B^+), 123 (C^+), 109 (D^+), 93 (E^+) ja 81 (F^+).



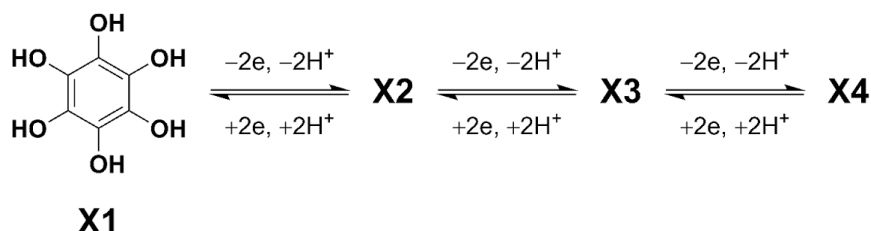
- a) Tuvasta ühendi X molekulivalem. (0,5)
- b) Joonista ühendite 1, 2 ja X struktuurivalemid. (3)
- c) Kuidas nimetatakse aine X massispektrisiooni, mille m/z väärtus on 152? (0,5)
- Tsvitterioon
- Molekulaarioon
- Karbanioon
- Fragmentioon
- d) Millise koondnimetusega tähistatakse aine X massispektrisiooni, mille m/z väärtused on 151, 137, 123, 109, 93 ja 81? (0,5)
- Tsvitterioonid
- Molekulaarioonid
- Karbanioonid
- Fragmentioonid
- e) Massispektris on näha kaiooni m/z väärtusega 153. Selgita lühidalt, millest võiks tuleneda iooni ühe ühiku võrra kõrgem m/z väärtus. (0,5)
- f) Joonista m/z väärtustele 151, 137, 123, 109 ja 93 vastavate ioonide võimalikud struktuurivalemid. (5)

6. Isomeerid ja raamistikud

(18 p)

1. osa

Viimastel aastatel on benseenheksool (**X1**) leidnud kasutust metallorgaaniliste raamistike ehk MOF-ide tootmises (MOF ingl *metal-organic framework*), mille sünteesiga tutvume ülesande teises osas. Benseenheksool võib esineda erinevate oksüdeeritud vormidena **X1–X4**. On teada, et **X2** peegeltasandite arv on võrreldes ühendiga **X3** ühe võrra suurem ning oksüdeerumise lõppsaadusena tekib binaarne ühend **X4**.



a) Joonista ühendite **X2–X4** struktuurivalemid. (1,5)

Binaarne ühend **X4** on äärmiselt ebastabiilne, mistõttu muundatakse see edasiseks kasutamiseks oktahüdraadiks, mis on standardtingimustes stabiilne.

b) Joonista *kuus* erinevat binaarse ühendi **X4** isomeeri: (3)

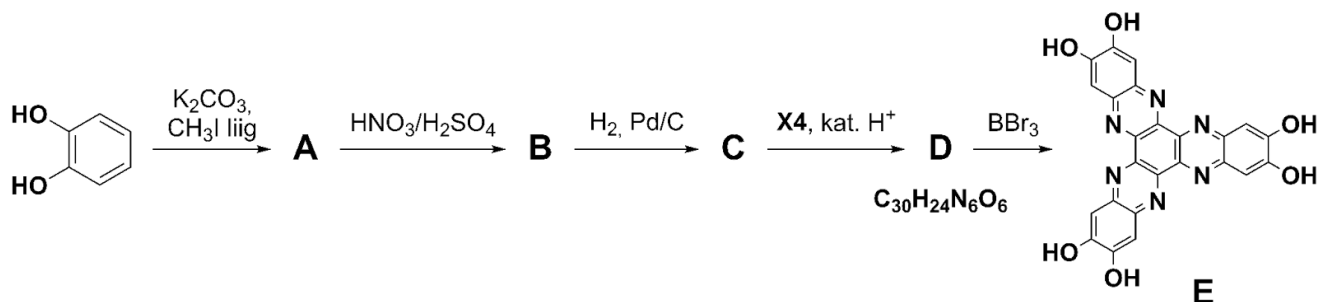
- kaks* isomeeri, mis sisaldavad *kuuelülilisi* tsükliid;
- kaks* isomeeri, mis sisaldavad *viielülilisi* tsükliid;
- kaks* isomeeri, mis sisaldavad *kolmelülilisi* tsükliid.

Ühendite **X1–X4** täielikul hüdrokeenimisel saadakse sümmeetriline alkohol **X5**, millel esineb mitmeid erinevaid stereoisomeere.

c) Joonista ühendi **X5** kõikvõimalikud stereoisomeerid ning ringita joonistatud struktuuride seast kiraalsed stereoisomeerid. (5,5)

2. osa

Järgmisel sünteesiskeemil on kujutatud ühendi **E** laboratoorset sünteesi, mida võib vaadelda **X1** derivaadina.

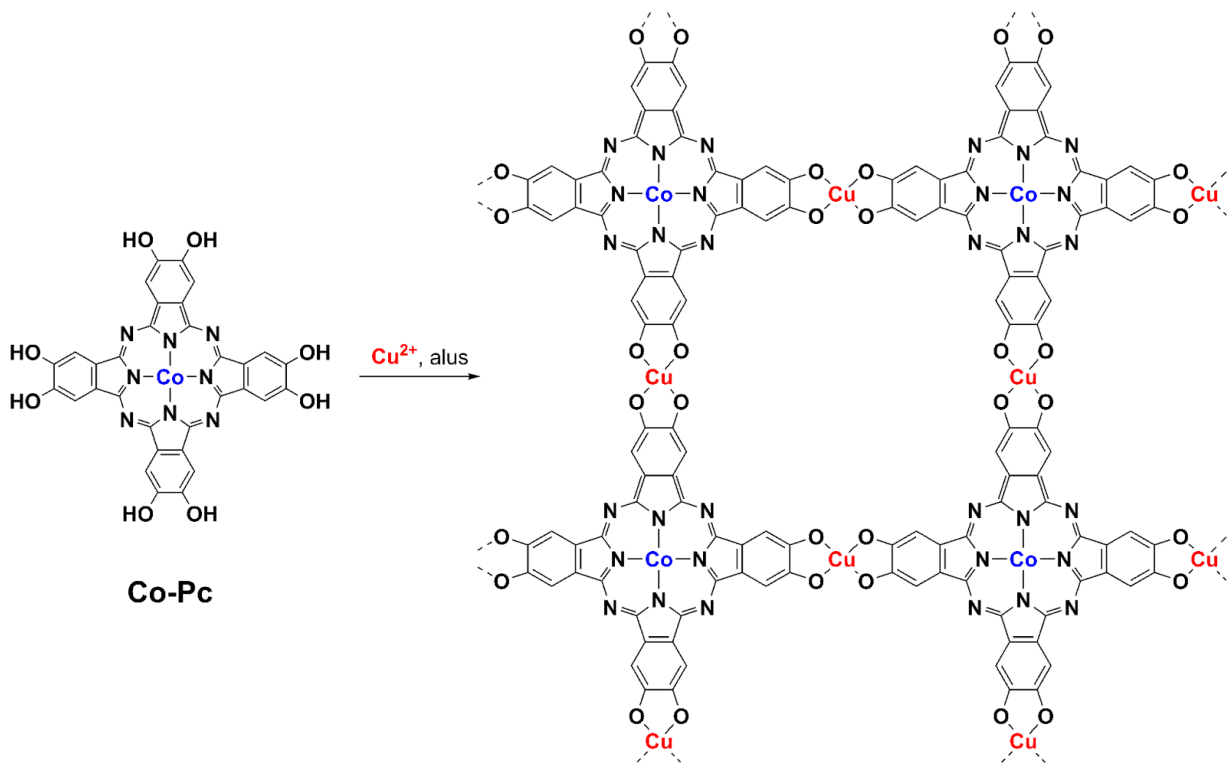


Vihjed:

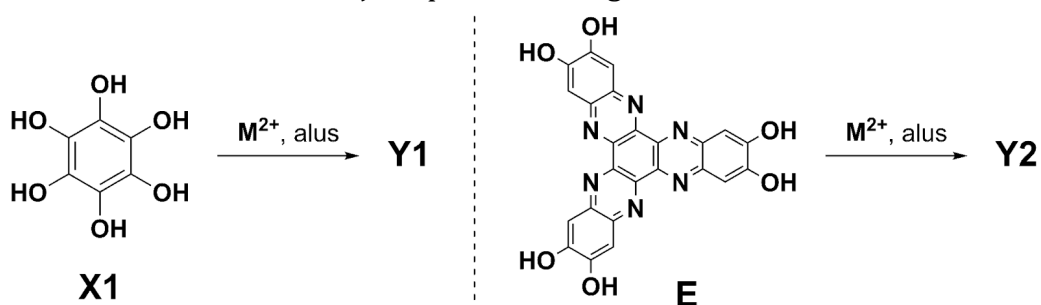
- Ühend **A** on kahekordse $\text{S}_\text{N}2$ nukleofiilse asendusreaktsiooni produkt.
- Üleminekul **A** → **B** toimub dinitreerimine.
- Üleminekul **C** → **D** tekib kaasproduktina ainult H_2O .

d) Joonista ühendite **A–D** struktuurivalemid. (4)

Järgnevalt on kujutatud ühel ftalotsüaniini (Pc) ühikul põhineva metallorgaanilise raamistiku sünteesietapp. Tasapinnalise konfiguratsiooniga Cu^{2+} ioonid on seotud nelja ftalotsüaniini hapniku aatomiga. Ftalotsüaniini molekulid moodustavad Cu^{2+} ionidega seondumisel jäiga karkassi, milles esinevad ruudukujulised õõnsused, mida nimetatakse “poorideks”. Skeemil on toodud MOF-i perioodiline (s.t korduv) ühik ühe ruudukujulise õõnsusega. Tulenevalt MOF-i perioodilisusest ja poori struktuurist, on MOF-i molekulivalemiks $\text{Cu}_2(\text{Co-Pc})$.



Ühendeid **X1** ja **E** kasutatakse tasapinnaliste struktuuridega metallorgaaniliste raamistike sünteesimiseks, mida rakendatakse elektrokeemias elektroodide või elektrokatalüsaatoritena. Ühendid moodustavad teatud kahevalentse metallikatiooniga M^{2+} (nt Cu^{2+} või Pt^{2+}) reageerimisel sarnaseid konjugeeritud tasapinnalisi perioodilisi struktuure (vastavalt **Y1** ja **Y2**), kus iga metallikatioon on seotud nelja hapniku aatomiga.



- e) Vali loetelust, millise kujuga on **Y1** ja **Y2** MOF-idele vastavad poorid. (1)
- kolmnurgakujulised
 - ruudukujulised
 - heksagonaalsed
- f) Joonista **Y1** ja **Y2** MOF-idele vastavad pooride struktuurid. (2)
- g) Arvestades **Y1** ja **Y2** MOF-ide perioodilisust, vali loetelust neile vastav molekulivalem. "L" tähendab ligandi ehk **X1** või **E** molekuli. (1)
- M_3L
 - M_2L
 - M_3L_2
 - M_2L_3