

2024/25. õa keemiaolümpiaadi lõppvoor

11.–12. klass

Lahendused

1. Kui lahe atmosfäär... Autor: Lisette-Liis Loorits

(10 p)

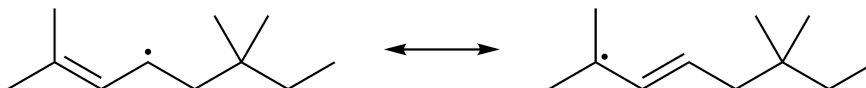
Allikas:

- K. Riedel; K, Lasse. (2008). Detergent of the atmosphere. *Water and Atmosphere*, 16(1), 22–23. <https://niwa.co.nz/sites/default/files/import/attachments/detergent.pdf>

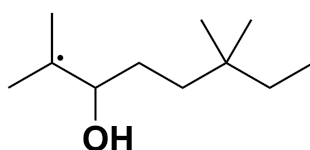
a) Hindamine: 0,5 p iga korrektse osakese eest, kokku 4p. (8×0,5)

A = HO<sup>•</sup>, B = O<sub>3</sub>, C = O<sub>2</sub>, D = O<sup>•</sup>, E = HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, F = NO, G = NO<sub>2</sub>, H = NO<sub>3</sub><sup>•</sup>

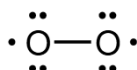
b) Hindamine: 1 p korrektselt joonistatud radikaali struktuurivalemi eest. (1)



c) Hindamine: 1 p korrektselt joonistatud radikaali struktuurivalemi eest. (1)



d) Hindamine: 1 p korrektselt joonistatud radikaali Lewis'i struktuurivalemi eest. (1)



e) Fluororadikaal on klororadikaalist ebastabiilsem, mistõttu fluorosüsivesinikud ei fotodissotseeru ega moodusta atmosfääris vabu radikaale. (1)

f) i) Cl<sup>•</sup> + O<sub>3</sub> → ClO<sup>•</sup> + O<sub>2</sub> (1)

ii) 2ClO<sup>•</sup> → 2Cl<sup>•</sup> + O<sub>2</sub> või ClO<sup>•</sup> + O<sub>3</sub> → Cl<sup>•</sup> + 2O<sub>2</sub> (1)

2. Keemiline vulkaan. Autor: Vladislav Ivaništšev

(10 p)

Allikad:

- B. Mahieu; D.J. Apers; P.C. Capron. (1971). Thermal decomposition of ammonium dichromate. 33(9), 2857–2866. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80047-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80047-7)
- Z. Ying, et al. (2023). A study on the preparation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> based on thermal decomposition including the thermal decomposition temperature effect, mechanism and kinetics. *Materials Science and Engineering: B*, 298, 116824. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116824>

a) A = Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1)

b) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> → Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + N<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O (1)

c) Gaasiliste produktidena võivad tekkida ainult NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O.

Kolonnis olev KOH on hügrokoopne aine, mis seob veeauru:

$n(\text{H}_2\text{O}) = 2,66/18,02 = 0,145 \text{ mol}$  (1)

Hape absorbeerib ainult pool ülejäänud gaasisegust, seega on tegu 1 : 1 NH<sub>3</sub> ja N<sub>2</sub> seguga.

$n(\text{NH}_3) = n(\text{N}_2) = (18,61 - 14,83 - 2,66)/(28 + 17,03) = 0,0249 \text{ mol}$  (1)

Gaaside moolisuhe on  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{N}_2) : n(\text{NH}_3) = 6 : 1 : 1$ , mis tähendab, et B sisaldab NH<sub>3</sub>.

$M(\mathbf{B}) = 14,83/18,61 \cdot 252,07 = 200,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

B = Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·NH<sub>3</sub> ehk tegu on CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub> ja NH<sub>3</sub> koosneva ühendiga. (1)

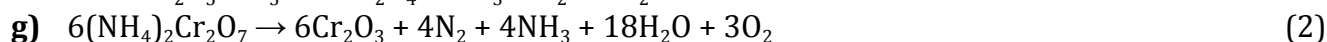
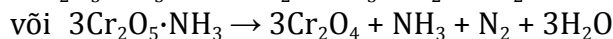
d)  $3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 3\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (1)

e) Gaasisegu sisaldab NH<sub>3</sub> ja N<sub>2</sub> moolisuhtes 1 : 1. Oletades, et B : C suhe on 1 : 1, järeldub:

$M(\mathbf{C}) = 12,40/18,61 \cdot 252,07 = 167,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , mille põhjal C = Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Järelikult, B : C moolisuhe on 1 : 2 ja  $M(\mathbf{C}) = \frac{1}{2} \cdot 12,40/18,61 \cdot 252,07 = 83,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

C = CrO<sub>2</sub> – ebastabiilne oksiid. (1)



### 3. pHenomenaalne neeldumine. Autor: Sofja Tšepelevitš (10 p)

Allikas:

- <https://cran.r-project.org/web/packages/colorSpec/vignettes/phenolred.html>

a) Neutraalse vormi XH neeldumismaksimum on  $\lambda_{\text{max}1} = 432 \text{ nm}$ . (1)

Hindamine: Õigeks lugeda väärtused vahemikus 427...437 nm.

Aniooni X<sup>-</sup> neeldumismaksimum on  $\lambda_{\text{max}2} = 558 \text{ nm}$ . (1)

Hindamine: Õigeks lugeda väärtused vahemikus 555...560 nm.

b) i) Graafikul on **2 isosbestilist punkti**. (1)

ii) Nendele vastavad lainepikkused on  $\lambda_1 \sim 370 \text{ nm}$  (õigeks lugeda 365...370 nm) ja  $\lambda_2 \sim 477 \text{ nm}$  (õigeks lugeda 475...480 nm). (2×0,5)

c) i)  $A_\lambda(\text{pH} = \text{M}) = A_\lambda(\text{M}) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l$

pH = 4 juures on aine täielikult protoneeritud ehk [XH] = c(XH), mis tähendab, et kogu neelduvus tuleneb neutraalsest vormist. Järelikult:

$$A_{432}(4) = \epsilon_{432}(\text{XH}) \cdot c(\text{XH}) \cdot l = 0,70$$

$$\epsilon_{432}(\text{XH}) = A_{432}(4) / (c(\text{XH}) \cdot l) = 0,70 / (0,2025 \text{ M} \cdot 1,00 \text{ cm}) = 3,456 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \approx 3,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (1)$$

Analoogiliselt on pH = 10 juures aine täielikult deprotoneeritud ehk [X<sup>-</sup>] = c(XH). Seega:

$$A_{558}(10) = \epsilon_{558}(\text{X}^-) \cdot c(\text{X}^-) \cdot l = 2,24 \Rightarrow \epsilon_{558}(\text{X}^-) = A_{558}(10) / (c(\text{X}^-) \cdot l)$$

$$\epsilon_{558}(\text{X}^-) = 2,24 / (0,2025 \text{ M} \cdot 1,00 \text{ cm}) = 11,06 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \approx 11 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (1)$$

ii) Jooniselt on näha, et lainepikkusel  $\lambda_{\text{max}2} = 558 \text{ nm}$  aine neutraalne vorm ei neela üldse, mis tähendab, et pH = 7,8 juures tuleneb lahuse neelduvus ainult anioonist:

$$A_{558}(7,8) = \epsilon_{558}(\text{X}^-) \cdot [\text{X}^-] \cdot l = 1,00 \Rightarrow [\text{X}^-] = A_{558}(7,8) / (\epsilon_{558}(\text{X}^-) \cdot l)$$

$$[\text{X}^-] = 1,00 / (11,06 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm}) = 0,0904 \text{ M} \quad (1)$$

$$\text{Massibilansist tuleneb, et } [\text{XH}] = c(\text{XH}) - [\text{X}^-] = 0,2025 \text{ M} - 0,0904 \text{ M} = 0,1121 \text{ M} \quad (1)$$

\* On võimalik lahendada kasutades suvalist lainepikkust  $\lambda$ , mis ei ole isosbestiline punkt:

$$\alpha = [\text{X}^-] / ([\text{X}^-] + [\text{XH}]) = (A_\lambda(7,8) - A_\lambda(4)) / (A_\lambda(10) - A_\lambda(4))$$

d) i) Hindamine: matemaatiliselt korrektse valemi variandi eest 1 p.

Alustades happe dissotsiatsiooni tasakaalukonstandist  $K_a = [\text{X}^-][\text{H}^+] / [\text{XH}]$  saame järgmise võrrandi:

$$-\log(K_a) = -\log([\text{X}^-][\text{H}^+] / [\text{XH}]) = -\log[\text{H}^+] - \log([\text{X}^-] / [\text{XH}])$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log([\text{X}^-] / [\text{XH}]) \quad (1)$$

ii) Vee pH on 7,8, mille jaoks [X<sup>-</sup>] ja [XH] on meil juba arvutatud.

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log([\text{X}^-] / [\text{XH}]) = 7,8 - \log(0,0904 / 0,1121) = 7,9 \quad (1)$$

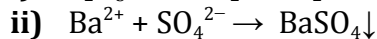
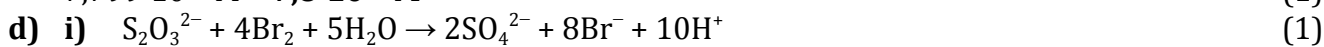
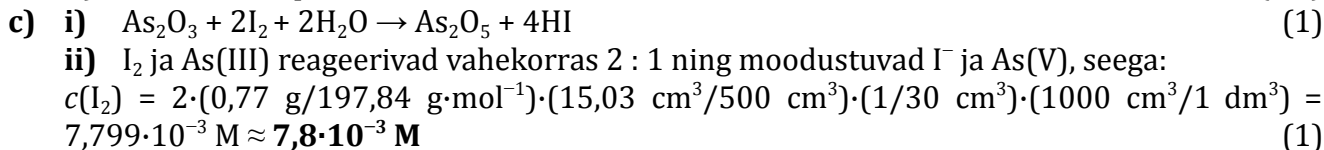
### 4. Keemiline kalibreerimine. Autor: Karl Johann Külv (10 p)

Allikad:

- Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis 5th ed., <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/dissolved-oxygen/>
- <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/archives/83b.pdf>

a) Kui [HA] = [A<sup>-</sup>], siis pH = pK<sub>a</sub> - log(1) = pK<sub>a</sub>. Tabelist on näha, et pH = 7,2 juures on H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> osakaal 50,04% ehk umbes 50%. Kuna samal ajal on H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ja PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> osakaal 0%, peab ülejäänud 50% moodustama HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Kuna [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = [HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], siis pK<sub>a</sub> = pH = 7,2. Teades, et NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> kontsentratsioon on 2 korda rohkem kui Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> puhul ehk [NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] = 2[Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>], järeldub Henderson-Hasselbalchi võrrandist pH = 7,2 - log(2) = 6,9. (1)

- b) i) Pärast tärkliselahuse lisamist lahus on **must/sinine**. (0,5)  
 ii) Tiitrimine lõpetatakse, kui lahus muutub **värvituks**. (0,5)

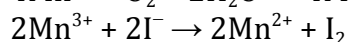
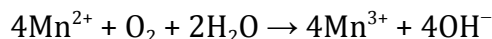


Reaktsioonivõrrandist järeldub, et 1 mol  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow 2$  mol  $\text{Ba}^{2+}$ . EDTA reageerib esmalt  $\text{Ba}^{2+}$ -ga, kuid kuna EDTA on liias, saab liia ja  $\text{Ba}^{2+}$  hulka määrata  $\text{Mg}^{2+}$  abil.

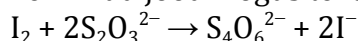
$$n(\text{Ba}^{2+}) = 20 \text{ cm}^3 \cdot (1 \text{ dm}^3/1000 \text{ cm}^3) \cdot 0,05 \text{ M} - 29,18 \text{ cm}^3 \cdot (1 \text{ dm}^3/1000 \text{ cm}^3) \cdot 0,015 \text{ M} = 5,623 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (5,623 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/55 \text{ cm}^3) \cdot (1000 \text{ cm}^3/1 \text{ dm}^3)/2 = 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$
 (1)

e) Aluselises keskkonnas:



Tekkinud joodi kogus tehakse kindlaks tiosulfaadi abil:



Järeldub, et 1 mol  $\text{O}_2 \Leftrightarrow 4$  mol  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . (1)

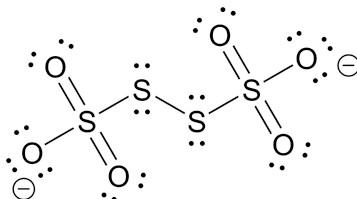
Kasutades  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  alapunktist d):

$$c(\text{O}_2) = 26,71 \text{ cm}^3 \cdot 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 1/4 \cdot (1/120 \text{ cm}^3) \cdot 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (1000 \text{ mg}/1 \text{ g}) = 9,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$$
 (1)

Kasutades  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,02025 \text{ M}$ :

$$c(\text{O}_2) = 26,71 \text{ cm}^3 \cdot 0,02025 \text{ M} \cdot 1/4 \cdot (1/120 \text{ cm}^3) \cdot 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (1000 \text{ mg}/1 \text{ g}) = 36 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$$

f) Hindamine: keemiliselt korrektne Lewis'i struktuurivalemi eest 1 p. (1)



g)  $\text{N}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$  (1)

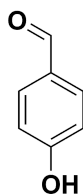
5. Mis aine see on? Autor: Ivo Leito (10 p)

Allikad:

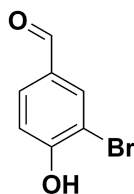
- D.F. Taber; S. Patel; T.M. Hambleton and E.E. Winkel. (2007). Vanillin Synthesis from 4-Hydroxybenzaldehyde. *Journal of Chemical Education*, 84(7), 1158. <https://doi.org/10.1021/ed084p1158>
- <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C121335&Mask=200#Mass-Spec>

a)  $\text{X} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  (0,5)

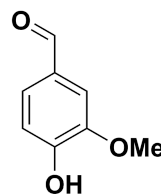
b) Hindamine: iga korrektset joonistatud struktuurivalem annab 1 p, kokku 3 p. (3×1)



1



2

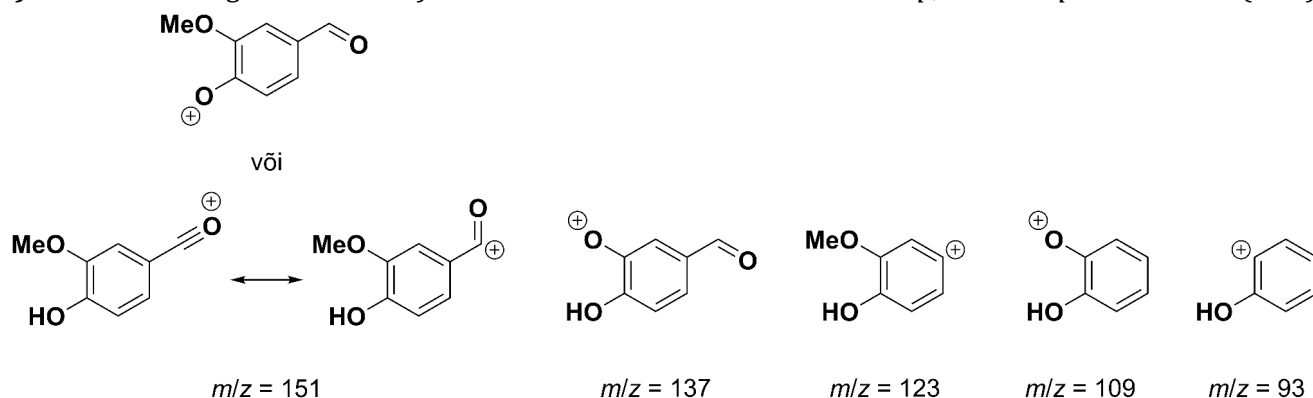


X

c) Molekulaarioon (0,5)

d) Fragmentioon (0,5)

- e) Signaal  $m/z$  väärtusega 153 on eeskätt põhjustatud molekulaarioonist, milles üks süsinikuaatom on süsinik-13 ehk  $^{13}\text{C}$ . (0,5)
- f) Hindamine: iga korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 1 p, kokku 5 p. (5×1)

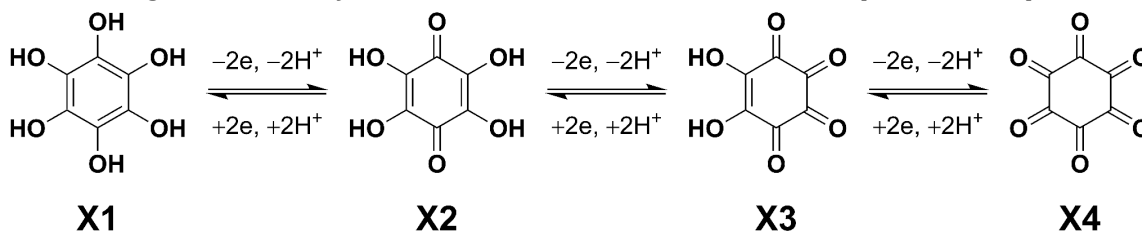


## 6. Isomeerid ja raamistikud. Autor: Nikita Žoglo (18 p)

Allikad:

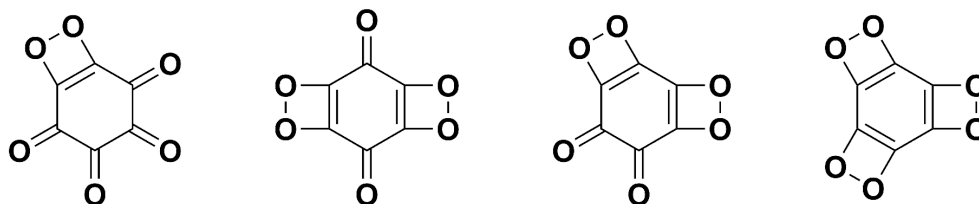
- L. Wang; R. Papoular; N. Horwitz; J. Xie; A. Sarkar; D. Campisi, et al. (2022). Linker Redox Mediated Control of Morphology and Properties in Semiconducting Iron-Semiquinoid Coordination Polymers. *ChemRxiv*. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-1v37x-v2>
- C.W. Ong; S.-C. Liao; T.H. Chang; H.-F. Hsu. (2004). In Situ Synthesis of Hexakis(alkoxy)diquinoxalino[2,3-*a*:2',3'-*c*]phenazines: Mesogenic Phase Transition of the Electron-Deficient Discotic Compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 69(9), 3181-3185. <https://doi.org/10.1021/jo035840l>
- Y. Liu; S. Li; L. Dai; J. Li; J. Lv; Z. Zhu; A. Yin; P. Li; B. Wang. (2021). The Synthesis of Hexaazatrinaphthylene-Based 2D Conjugated Copper Metal-Organic Framework for Highly Selective and Stable Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Methane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 16409. <https://doi.org/10.1002/anie.202105966>
- J. Park; A.C. Hinckley; Z. Huang; D. Feng; A.A. Yakovenko; M. Lee; S. Chen; X. Zou; Z. Bao. (2018). Synthetic Routes for a 2D Semiconductive Copper Hexahydroxybenzene Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 140 (44), 14533-14537. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06666>

- a) Hindamine: iga korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 0,5 p, kokku 1,5 p. (3×0,5)

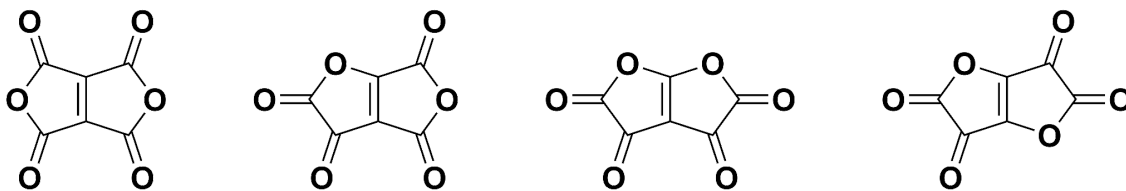


- b) Hindamine: iga korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 0,5 p, kokku maksimaalselt 3 p.

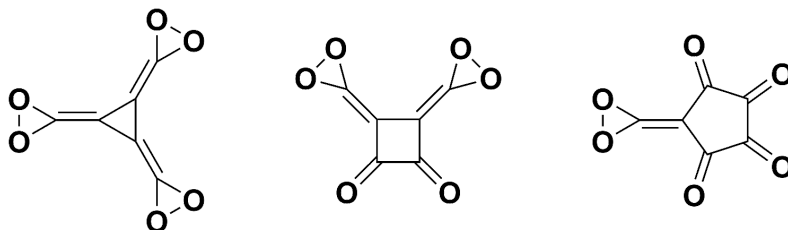
- i) Sobivad **kaks** järgmistest või sarnastest variantidest: (2×0,5)



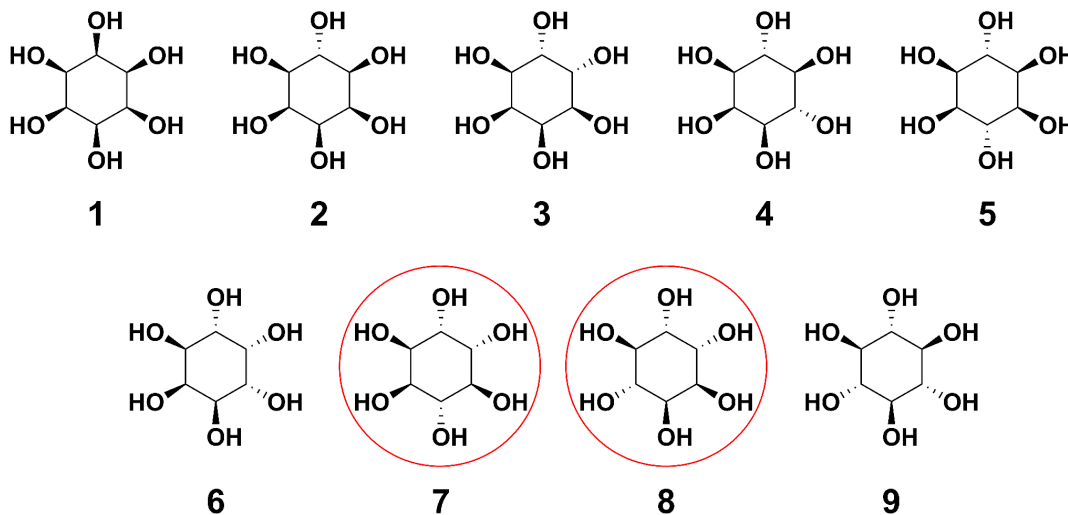
ii) Sobivad **kaks** järgmistest või sarnastest variantidest: (2×0,5)



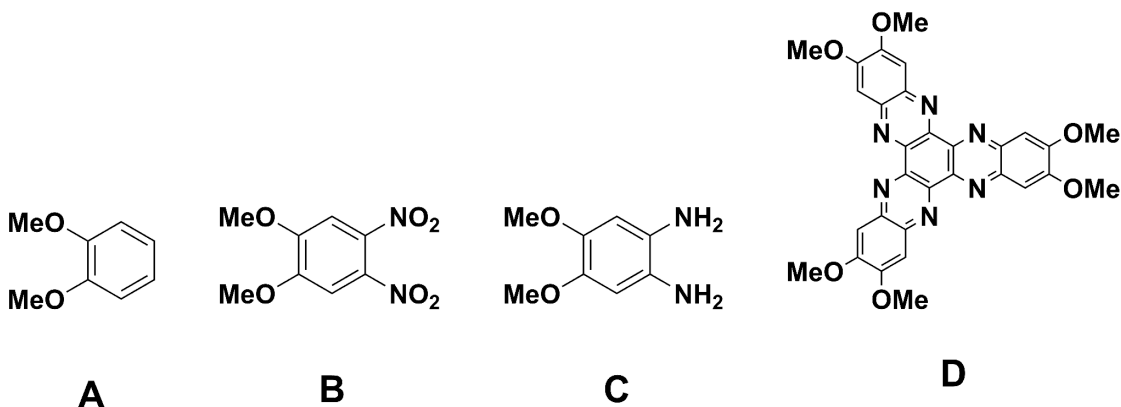
iii) Sobivad **kaks** järgmistest või sarnastest variantidest: (2×0,5)



c) Hindamine: iga korrektsest joonistatud stereoisomeer annab 0,5 p, iga korrektsest märgitud kiiralne stereoisomeer (7 ja 8) annab 0,5 p, kokku 5,5 p. (11×0,5)

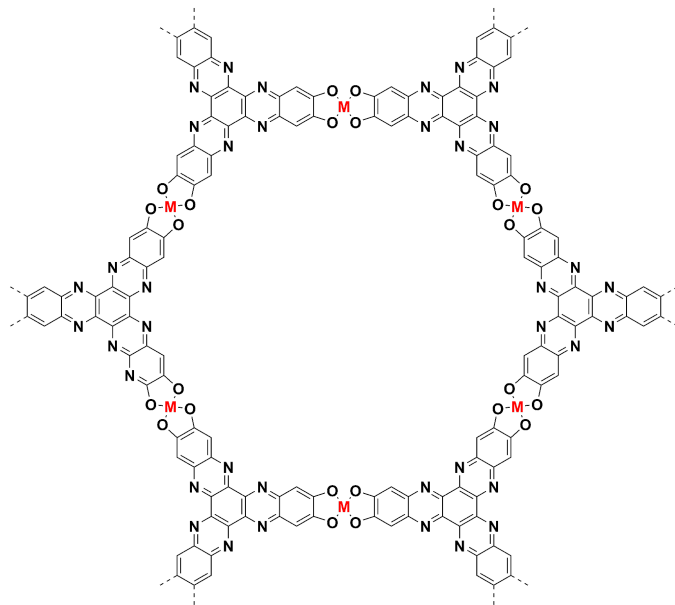
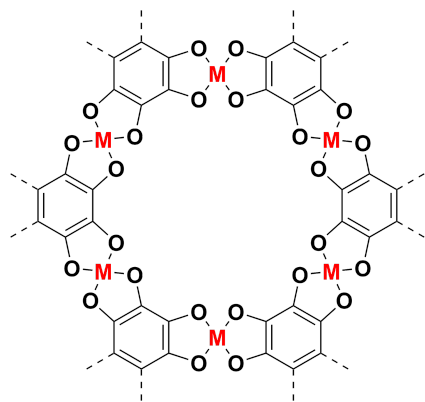


d) Hindamine: iga korrektsest joonistatud struktuurivalem annab 1 p, kokku 4 p. (4×1)



e) Heksagonaalsed (1)

f) Hindamine: iga korrektsest joonistatud poori struktuur annab 1 p, kokku 2 p. (2×1)



- g) Igas pooris on 6 metalliaatomit ning iga aatom on võrdselt jagatud kahe poori vahel ehk  $6/2 = 3$  metalliaatomit ühe poori kohta. Sarnaselt on igas pooris 6 ligandi L molekuli, mis on võrdselt jagatud kolme poori vahel ehk  $6/3 = 2$  ligandi ühe poori kohta. Niisiis vastab MOF-ide molekulivalemile  $\mathbf{M}_3\mathbf{L}_2$ . (1)