

2020/2021 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
11.–12. klass

Ülesanne 1. Väetised (10 p)

Soola **A** kasutatakse nii põllumajanduses, lõhkeainetööstuses kui ka keemilistes külmapakkides. **A** tekib ainsa saadusena aluse **B** reageerimisel happega **C**. Alust **B** toodetakse gaasiliste lihtainete **D** ja **E** reaktsioonis katalüsaatori juuresolekul kõrgel rõhul ja temperatuuril. Happe **C** saamiseks pannakse aga **B** reageerima esmalt gaasilise lihtainega **F**. Selle tulemusena tekivad oksiidid **G** ja **H**. Oksiid **G** reageerib seejärel uuesti **F**-ga, moodustades oksiidid **I**, mis reageerides oksiidiga **H** annab happe **C** ja oksiidid **G**.

- a) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrandid: (4)
- i) $I + H \rightarrow C + G$ (happe saamine)
- ii) $D + E + F \rightarrow A$ (summaarne reaktsioonivõrrand)

Teine võimalus soola **A** tootmiseks on kirjeldatav järgneva reaktsioonivõrrandiga: $J + H + B + K \rightarrow A + L$. Ühend **L** on sool, mis on lubjakivi, kriidi ja marmori üks peamisi koostisosi. Gaasiline oksiid **K**, mille sisaldus õhus ruumala järgi on umbes 0,04%, leiab laialdaselt kasutust toiduainetööstuses. Soolas **J** on sama kation, mis soolas **L**, ning sama anioon, mis soolas **C**.

- b) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand: $J + H + B + K \rightarrow A + L$. (2)

Väetise toiteelemendisaldust väljendatakse NPK valemiga, mis kirjeldab elementide N, P ja K massiprotsendilisi sisaldusi selles. NPK valemi kohaselt antakse lämmastikusisaldus elemendi massiprotsendina, kuid fosfori- ja kaaliumisisaldus vastavalt oksiidide P_2O_5 ja K_2O massiprotsentidena, tehes eelduse, et kogu P ja K esinevad väetises just nende oksiididena.

Aednik Jukul on kolm väetist (**X**, **Y**, **Z**). Väetise **X** puhul on tegemist soolaga, mille anioon koosneb ainult ühest elemendist. Väetis **Y** on vesiniksool, milles lämmastik esineb ainult katioonis ja väetis **Z** sisaldab ühte karbonüülrühma. Nende väetiste NPK valemid on vastavalt 0-0-63 (**X**), 12-61-0 (**Y**) ja 46-0-0 (**Z**).

- c) Määra arvutustega väetiste **X**, **Y** ja **Z** valemid. (4)

Ülesanne 2. Gaaside lahustumine vees (10 p)

Gaasid on jaotatud Maa atmosfääri ja hüdroosfääri vahel. Esimeses lähenduses sõltub gaaside lahustuvus vees (c) veekogu sügavusest järgmisel viisil:

$$c_0 = c_{\text{atm}} K_H RT \quad \text{ja} \quad RT \cdot \log \frac{c_d}{c_0} = dgM(1 - \nu\rho),$$

kus c_d on lahustuvus sügavusel d , c_0 on lahustuvus veekogu pinnakihis ($d \approx 0$), c_{atm} on gaasi kontsentratsioon atmosfääris ($c_{\text{atm}} = \frac{xp}{RT}$), x on gaasi sisaldus atmosfääris (mahu järgi), p on atmosfääri rõhk ($1,00 \cdot 10^5$ Pa), R on universaalne gaasikonstant ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T on temperatuur, K_H on Henry konstant, M on gaasi molaarmass, g on raskuskiirendus ($9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$), ν on gaasi eriruumala, ρ on soolase vee tihedus. x , K_H ja ν väärtused on toodud tabelis. $1 \text{ J} = \text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

| | N_2 | O_2 | CO_2 | Xe |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| x [%] | 78,08 | 20,95 | 0,04 | $8,7 \cdot 10^{-6}$ |
| K_H [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$] | $6,4 \cdot 10^{-6}$ | $1,3 \cdot 10^{-5}$ | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | $4,3 \cdot 10^{-5}$ |
| ν [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] | 1,29 | 0,97 | 0,75 | 0,36 |

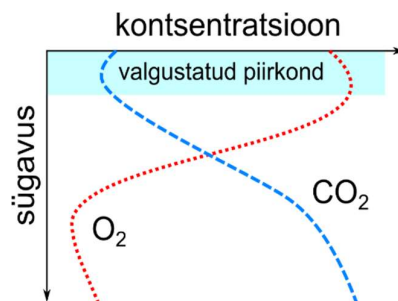
- a) Kuidas muutub N_2 ja CO_2 lahustuvus, kui suurenevad tabelis toodud parameetrite väärtused? Täida tabel, kirjutades vastavasse lahtrisse *suureneb/väheneb/ei muutu*. (4)

| | temperatuur (T) | gaasi osarõhk (xp) | veekihi sügavus (d) | pH |
|-----------|---------------------|------------------------|-------------------------|----|
| $c(N_2)$ | | | | |
| $c(CO_2)$ | | | | |

- b) Arvuta, millisel sügavusel on Xe lahustuvus vees teoreetiliselt võrdne selle kontsentratsiooniga atmosfääris. Eelda, et vee temperatuur, soolsus ja pH ei sõltu veekogu sügavusest ning $T = 277 \text{ K}$ ja $\rho = 1,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. (3)

- c) Arvuta, millisel sügavusel on N_2 ja O_2 lahustuvused teoreetiliselt võrdsed. Eelda, et vee temperatuur, soolsus ja pH ei sõltu veekogu sügavusest ning $T = 277 \text{ K}$ ja $\rho = 1,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. (2)

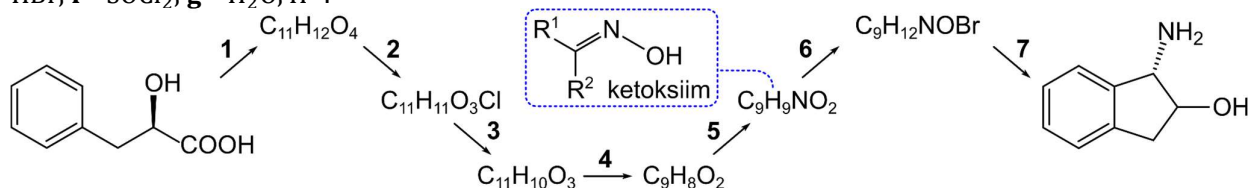
- d) Selgita, miks esineb O_2 lahustuvust veekogu erinevatel sügavustel kirjeldaval graafikul miinimumpunkt. (1)



Ülesanne 3. Stereokeemiline süntees (10 p)

Alloleval joonisel toodud sünteesiskeemi lõpp-produktist on võimalik sünteesida indinaviiri, mida kasutatakse inimese immuunpuudulikkuse viirusest (HIV) põhjustatud omandatud immuunpuudulikkuse sündroomi (AIDS) ravimiseks. Sünteesiskeemil esitatud vaheühendite kohta on teada, et $C_{11}H_{10}O_3$ on bitsükkel nagu lõpp-produkt, $C_9H_9NO_2$ on ketoksiim (vt joonist) ja $C_9BrH_{12}NO$ on sool. Lisaks on teada, et 6. reaktsioonis liitub vesinik kordsele sidemele ligipääsetavalt (steeriliselt takistamata) küljelt ning 7. reaktsioonis eraldub CO_2 . Reaktsioonide läbiviimiseks kasutati järgmisi reagente ja tingimusi:

a – $AlCl_3, CH_2Cl_2$; **b** – $NaHCO_3, H_2O$ **c** – $(CH_3CO)_2O$, püridiin, $0\text{ }^\circ C$; **d** – NH_2OH , püridiin; **e** – $H_2, Pd, MeOH, HBr$; **f** – $SOCl_2$; **g** – H_2O, H^+ .



- Joonista kõikide skeemil toodud vaheühendite struktuurivalemid (ilma stereokeemiata). (6)
 - Vii omavahel kokku reaktsioonid 1–7 nende läbiviimiseks vajalike reagentide ja tingimustega a–g. (3,5)
 - Joonista lõpp-produkti ruumiline struktuurivalem koos asjakohase stereokeemiaga. (0,5)

Ülesanne 4. Booraks-boorhappe puhver (10 p)

Püsiva aluselise keskkonna saamiseks kasutatakse tihti booraks-boorhappe puhvrit. Erinevalt paljudest teistest mineraalhapetest, mis käituvad vesilahuses Arrheniuse hapetena, käitub boorhape (H_3BO_3) Lewisi happena. Boorhappe reageerimisel veega moodustub tetrahüdrosidoboraatioon, mis muundub edasi tetraboraatiooniks ($B_4O_7^{2-}$).

- Kirjuta **i**) tetrahüdrosidoboraat- ja **ii**) tetraboraatioonide tekkereaktsioonide tasakaalustatud ioonvõrrandid. (2)
- Joonista tetraboraatiooni struktuurivalem. *Vihje: Iga booriaatom on moodustanud kolm üksiksidet hapnikuaatomitega.* (1)

Kindla pH-ga booraks-boorhappe puhverlahust on võimalik valmistada lisades booraksi ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) vesilahusele tilkhaaval boorhappe vesilahust ja jälgides samaaegselt lahuse pH muutust. Keemik Boriss soovis valmistada puhverlahuse pH-ga 8,50. Selleks lisas ta $100,00\text{ cm}^3$ $0,1000\text{ M}$ $Na_2B_4O_7$ vesilahusele büretist $0,4000\text{ M}$ H_3BO_3 vesilahust kuni pH jõudis soovitud väärtuseni.

- Arvuta, mitu grammi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ on vaja $100,00\text{ cm}^3$ $0,1000\text{ M}$ $Na_2B_4O_7$ vesilahuse valmistamiseks. (1)
- Arvuta, mitu cm^3 $0,4000\text{ M}$ boorhappe vesilahust pidi Boriss $100,00\text{ cm}^3$ $0,1000\text{ M}$ $Na_2B_4O_7$ vesilahuse lisama, et valmistada puhverlahus pH-ga 8,50. Eelda, et kogu boorhappe esineb tetraboorhappena. $K_{a1}(H_2B_4O_7/HB_4O_7^-) = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2}(HB_4O_7^-/B_4O_7^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-9}$ ning Henderson–Hasselbalchi võrrand $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$. (4)

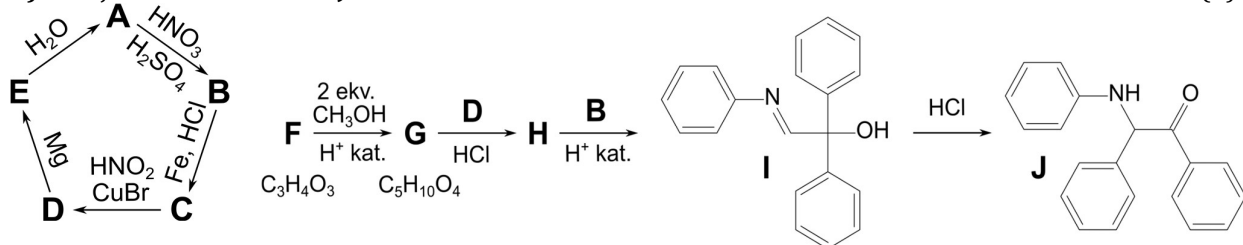
Maailma Terviseorganisatsiooni (WHO) andmetel on joogivee maksimaalne lubatud boorisaldus $2500\text{ }\mu g \cdot dm^{-3}$.

- Arvuta, mitu korda tuleks Borissil valmistatud puhverlahust lahjendada, et saada lahus, kus boori kontsentratsioon on $2500\text{ }\mu g \cdot dm^{-3}$. *Kui sul ei õnnestunud alapunktis d) leida lisatud boorhappe vesilahuse ruumala, siis eelda, et Boriss unustas büreti kinni keerata, mistõttu sattus puhverlahusesse kogu büretis sisaldunud ($100,00\text{ cm}^3$) lahus.* (2)

Ülesanne 5. Kaks sünteesiskeemi (10 p)

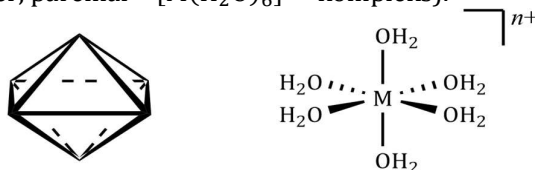
a) Joonista skeemil toodud ühendite A–H struktuurivalemid. (8)

b) Kirjuta reaktsiooni I → J mehhanism. (2)

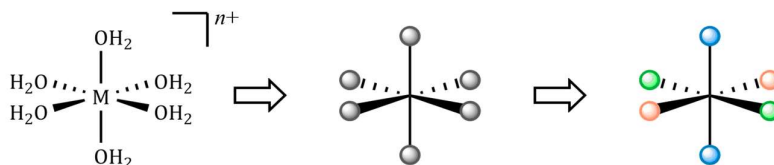


Ülesanne 6. Metallide aktiivsus (10 p)

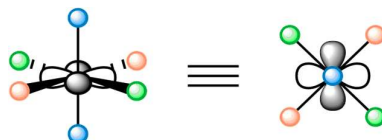
Üleminekumetallid esinevad vesilahuses $[M(H_2O)_6]^{n+}$ -ioonidena, kus M tähistab metalli ja n iooni laengut. Nendes kompleksides paiknevad vee molekulid oktaeedriliselt ümber metalli, nagu on näidatud alloleval joonisel (vasakul – oktaeeder, paremal – $[M(H_2O)_6]^{n+}$ kompleks).



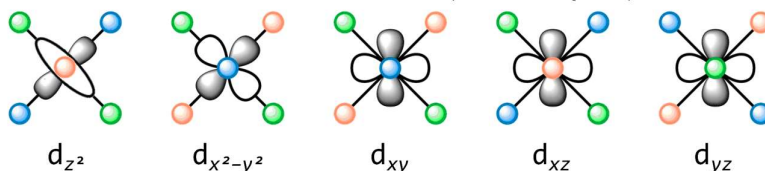
Kompleksühendi geomeetria ning metalli d-elektronide arvu järgi on võimalik selgitada mitmeid kompleksühendite omadusi. Selleks tuleb analüüsida muutusi metalli elektronstruktuuris kompleksühendi moodustumisel, mis üleminekumetallide korral tähendab nende d-alanivoo analüüsimist. Lihtsustame esmalt kompleksi joonist asendades H_2O tähised keradega, kus iga oktaeedri vastastipus asuvad kerad on sama värvi.



See lihtsustus võimaldab paremini vaadelda metalli d-orbitaale, projekteerides need ühele oktaeedri kolmest tasapinnast, näiteks:



Alloleval joonisel on näidatud kõik viis d-orbitaali oktaeedrilise kompleksi suhtes. Orbitaalide nimetused on antud eeldusel, et sinised kerad asuvad z-, rohelised x- ja oranžid y-teljel.



Isoleeritud metalliooni on kõik viis d-orbitaali sama energiaga, aga oktaeedrilises akvakompleksis on kahe d-orbitaali energiad ülejäänud kolmest kõrgemad (st d-orbitaalide energia on lõhestunud). See on tingitud vee elektronide ja metalliooni d-elektronide omavahelise tõukumisest.

a) Nimeta, millised metalliooni d-orbitaalid asuvad akvakompleksis kõrgemal energiatasemel? Põhjenda oma vastust. (1)

Hoolimata sellest, et oktaeedrilises kompleksis on metalli d-orbitaali energianivood lõhestunud, täituvad kõik d-orbitaalid akvakomplekside puhul esmalt ühe elektroniga ning alles seejärel moodustuvad elektronipaarid. Seda seetõttu, et elektronide paardumiseks kuluv energia on kõrgem kui elektroni kõrgemale d-orbitaalile paigutamiseks kuluv energia.

b) Joonista elektronidega täidetud kroomi d-orbitaalide energiadigrammid kompleksides i) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ja ii) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. (2)

Üldise seaduspärasuse kohaselt muutuvad madalamad oksüdatsiooniastmed üleminekumetallide reas vasakult paremale liikudes üha stabiilsemaks. Siiski esineb spetsiifiliste elektronstruktuuride tõttu ka erandeid. Vaatleme metallide M^{3+}/M^{2+} standardpotentsiaale ($E(M), V$).

| Element | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $E(M), V$ | > +2 | -2,30 | -0,37 | -0,25 | -0,41 | +1,54 | +0,77 | +1,92 | > +2 | > +2 | > +2 |

Eelmises tabelis toodud metallide **A, B, C, D** ja **E** kohta on teada järgmine:

- $E(\mathbf{A})$ ja $E(\mathbf{B})$ väärtused on negatiivsed, kuid $E(\mathbf{C})$, $E(\mathbf{D})$ ja $E(\mathbf{E})$ väärtused on positiivsed;
- $E(\mathbf{B}) < E(\mathbf{A})$, sest \mathbf{A}^{2+} -ioonil on stabiilne d^3 alakiht (s.t. 3 elektroni d -alakihis) ning \mathbf{B}^{2+} -iooni oksüdeerumise tulemuseks on d^3 alakiht;
- $E(\mathbf{C}) > E(\mathbf{D})$, sest \mathbf{C}^{2+} -ioonil on stabiilne d^5 alakiht;
- $E(\mathbf{E}) > 0$, sest \mathbf{E}^{2+} oksüdeerimiseks tuleks eemaldada elektron sisemisest elektronkihist.

c) Tuvasta metallid **A, B, C, D** ja **E**. (5)

M^{3+}/M^{2+} standardpotentsiaalide järgi on Ca^{3+} -, Ni^{3+} -, Cu^{3+} - ja Zn^{3+} -ioonid väga tugevad oksüdeerijad, mistõttu pole need vesilahustes stabiilsed. Ka Co^{3+} ja Mn^{3+} -ioonid on tugevad oksüdeerijad, kuid erinevalt eeltoodutest, on nende vesilahuseid võimalik valmistada vastava soola lahustamisel. Aja jooksul toimuvad aga siiski ka nende vesilahustega järgnevad reaktsioonid:

- i)** $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$;
ii) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}^+$.
d) Tasakaalusta ionreaktsioonide **i)** ja **ii)** võrrandid. (2)