

2021/22 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused
11.–12. klass

Lahendus 1. (10 p)

- a) 1) Cl elektronafiinsus; 2) NaCl kristallvõreenergia; 3) NaCl tekkeentalpia; 4) Na sublimatsioon; 5) Na ionisatsioon; 6) Cl₂ dissotsiatsioon.

Hindamine: iga õige vastuse eest 0,5 p. (3)

- b) Protsess (2) energia saab avaldada Born-Haberi tsükli alusel:

$$E(2) = -E(3) + E(4) + E(5) + 0,5 E(6) + E(1) \\ = 411 + 109 + 494 + 121 - 356 = \mathbf{779 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Hindamine: õige energia avaldise eest 1 p, korrektse arvutuse eest 1 p. (2)

- c) Leiame ühe ühikraku massi. Iga ühikrakk sisaldab nelja NaCl ühikut. Ühe NaCl molaarmass on:

$$M(\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$$

Ühe ühikraku molaarmass on seega:

$$M(\text{ühikrakk}) = 4 \cdot 58,5 = 234 \text{ g/mol}$$

ja ühe ühikraku mass:

$$m(\text{ühikrakk}) = M(\text{ühikrakk}) / N_A$$

Avaldame tiheduse ja kuubi ruumala kaudu ühikraku külje pikkuse:

$$a = (m(\text{ühikrakk})/\rho)^{1/3} = (234 / (6,022 \cdot 10^{23} \cdot 2,17))^{1/3} = 5,64 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 5,64 \text{ Å}$$

Ühikraku külje pikkus on kahekordne ionidevaheline kaugus, seega ionidevaheline kaugus on:

$$d = a/2 = 5,64/2 = \mathbf{2,82 \text{ Å}}$$

Hindamine: korrektse ühikraku massi arvutamise eest 1 p, korrektne ionidevahelise kauguseni jõudmise eest 1 p. (2)

- d) Kasutades antud väärtusi ning $z_+ = z_- = 1$ ja $d = 2,82 \text{ Å}$ saame vastuseks **861 kJ/mol**. Kasutades $d = 2,80 \text{ Å}$ saame **867 kJ/mol**.

Hindamine: korrektse kristallvõreenergia eest 1 p. (1)

- e) Ba ja O ionide laengunumbrid on 2, mistõttu $z_+ z_-$ korrutis U_{el} lugejas on 4 (NaCl korral on see 1). Seega on BaO kristallvõreenergia kõrgem kui NaCl kristallvõreenergia, mistõttu võime eeldada, et BaO sulamistemperatuur on kõrgem, sest kristallvõre lõhkumiseks on vaja rohkem energiat. NB! Tegelik $d_{\text{BaO}} = 2,807 \text{ Å}$, seega ionidevahelises kauguses tehtud lihtsustus on sobilik. (1)

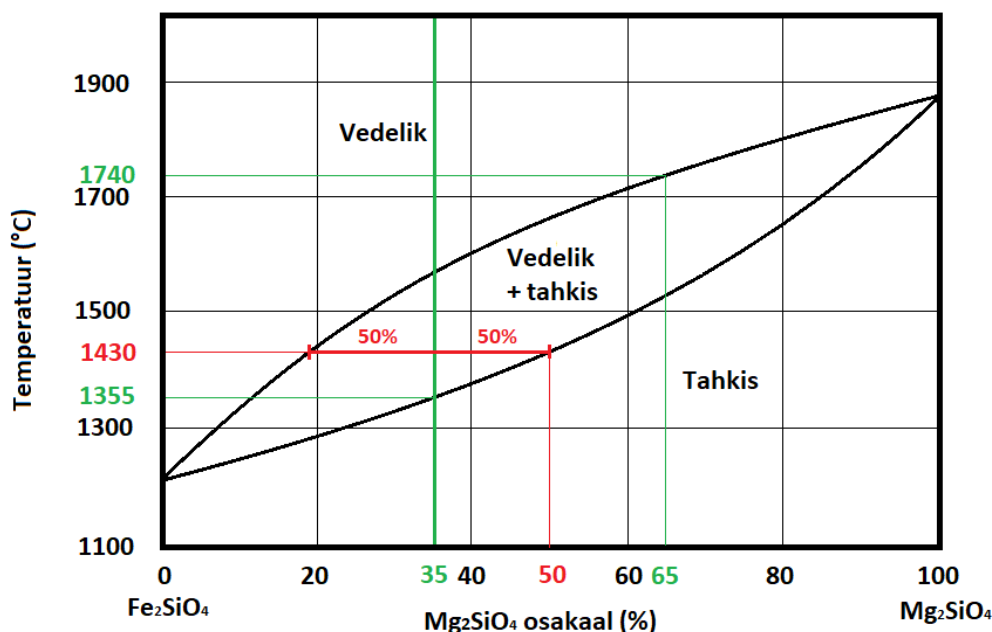
- f) Naatriumhaliidide kristallvõreenergiad vähenevad Na ja haliidi ionidevahelise kauguse suurenemisel, sest U_{el} võrrandis on ionidevaheline kaugus nimetajas. (1)

Lahendus 2. (10 p)

- a) i) 35% forsteriit hakkab sulama temperatuuril $1355(\pm 15) ^\circ\text{C}$. (0,5)
ii) 65% vedel forsteriit hakkab takenema temperatuuril $1740(\pm 15) ^\circ\text{C}$. (0,5)

- b) i) Vt joonist. Temperatuuril, mil vedela ja tahke fraktsiooni suhe on 1:1, peab 35% forsteriiti kujutav joon olema vedela ja tahke faasi piiridest võrdsel kaugusel. Vedela ja tahke fraktsiooni suhe on 1:1 temperatuuril $1430 (\pm 15) ^\circ\text{C}$. Arvutuslikult vastuseni jõudmine on keerulisem ning seda õpilastelt ei oodata. (1)

ii) Tahke fraktsiooni koostis temperatuuril $1430 ^\circ\text{C}$ on $50(\pm 5)\%$ forsteriit, st üldvalemis $x = 0,5$. (1)



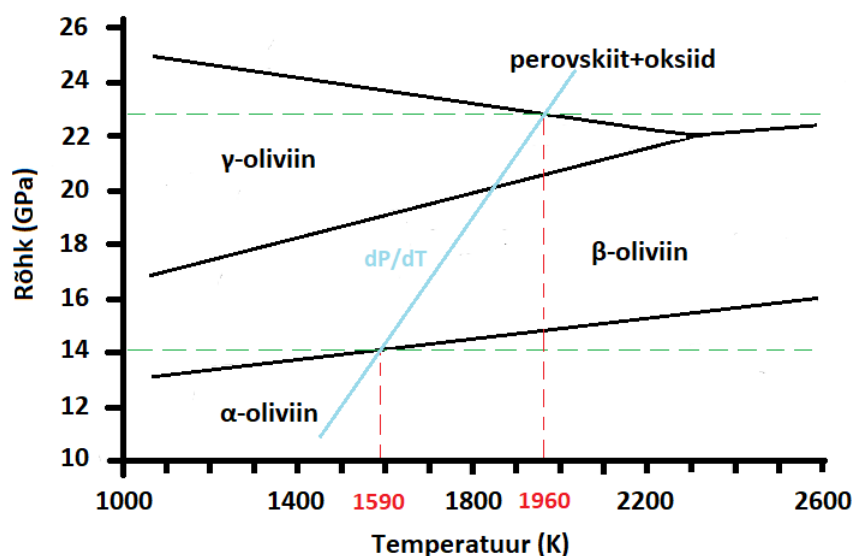
- c) Kui lahenduskäik õige aga vastus vale, 1p. (2)

$$\frac{2xM_{Mg}}{2xM_{Mg} + 2(1-x)M_{Fe} + M_{Si} + 4M_O} * 100\% = 29.76\% \Rightarrow x = 0.9$$

- d) i) $MSiO_3$ (1)

- ii) $M_2SiO_4 \rightarrow MSiO_3 + MO$ (1)

- e) (1)



- f) i) $z_1 = 410$ km vastab 14.1 GPa, $z_2 = 660$ km vastab 22.8 GPa. Vastavad faasiüleminekud on seega α -olivine $\rightarrow$ β -olivine (410 km) ning γ -olivine $\rightarrow$ perovskiit + oksiid (660 km). (1)

- ii)

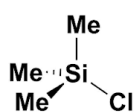
$$\frac{dT}{dz} = \frac{1960K - 1590K}{660km - 410km} = 1.48 \approx 1.5 K km^{-1}$$

(1)

Lahendus 3. (10 p)

Allikas: *Chem. Rev.* 1990, **90**, 191-213.

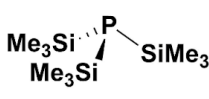
a)



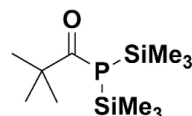
A



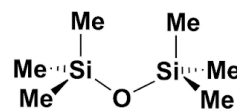
B



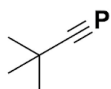
C



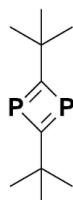
D



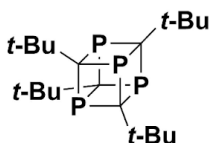
E



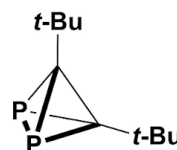
F



G



H



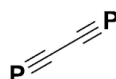
I



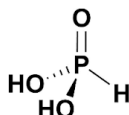
J



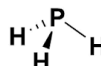
K



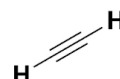
L



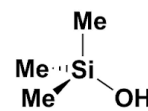
M



N



O



P

Hindamine: iga õige ühendi eest 0,5 p. Õigeks loetakse ka molekulivalemid, milles kajastub selgelt aatomite järjestus struktuuris. Brutovalemite eest 0 p. (8)

b) Disproportsioneerumine: $4 \text{ M} \rightarrow \text{N} + 3 \text{ H}_3\text{PO}_4$

Vaakumpürolüüs: $\text{F} \rightarrow \text{K} + \text{J}$

Dehüdraatumine: $3 \text{ P} \rightarrow 1,5 \text{ E} + 1,5 \text{ H}_2\text{O}$

[1,3]-silüülnihe: $\text{D} \rightarrow \text{D}'$, kuid õigeks võib lugeda ka $\text{D} \rightarrow \text{F}$.

Hindamine: iga õige reaktsiooni eest 0,5 p. (2)

Lahendus 4. (10 p)

a) i)

Summa = 16 e^-

$3 \cdot 2 \text{ e}^- = 6 \text{ e}^-$ (3x PPh_3)

1 e^- (Cl)

Metalliaatomilt pärineb seega $16 - 6 - 1 = 9$ valentselektroni. Tekstis on öeldud, et tegemist on 5. perioodi siirdemetalliga, mistõttu $\text{M} = \text{Rh}$. (1)

ii) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{PPh}_3 \rightarrow \text{Rh}[\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3] + \text{Ph}_3\text{PO} + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

b) Valentselektronide arvud vaheühendites A-D saab leida tekstis toodud reeglite alusel:

A - 14 VE

B - 16 VE

C - 18 VE

D - 16 VE

Hindamine: 0,5 p iga õige valentselektronide arvu leidmise eest. Arvutuskäiku puudumise eest punkte maha ei võeta. (2)

c) i)



E (1)

ii)

$$2 \cdot 9 e^- = 18 e^- (2 \times \text{Rh})$$

$$4 \cdot 2 e^- = 8 e^- (4 \times \text{PPh}_3)$$

$$2 \cdot 1 e^- = 2 e^- (2 \times \text{Cl})$$

$$2 \cdot 2 e^- = 4 e^- (\text{sildligandidena käituvate Cl vabad elektronpaarid})$$

$$\text{Summa} = 32 e^-$$

$$\text{Valentselektronide arv ühe Rh kohta: } 32:2 = 16 e^-$$

(0,5)

d) i) $p\Delta V = \Delta n(H_2)RT$

$$\Delta n(H_2) = \frac{p\Delta V}{RT} = 1,79 \text{ mmol}$$

$$n(\text{l hteaine}) = \frac{m}{M} = \frac{0,480 \text{ g}}{118,17 \text{ g mol}^{-1}} = 4,06 \text{ mmol}$$

J relikult reaktsiooni saagis oli:

$$\frac{\Delta n(H_2)}{n(\text{l hteaine})} = \frac{1,79 \text{ mmol}}{4,06 \text{ mmol}} = 0,44 = 44\% \quad (1)$$

ii)

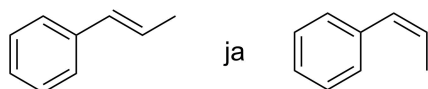
$$n(\text{kat.}) = c \cdot V = 1,600 \text{ mL} \cdot 0,010 \text{ M} = 0,016 \text{ mmol}$$

$$n(\text{produkt}) = n(\text{l hteaine}) \cdot 0,44 = 4,06 \text{ mmol} \cdot 0,44 = 1,79 \text{ mmol}$$

$$TON = \frac{n(\text{produkt})}{n(\text{kat.})} = \frac{1,79 \text{ mmol}}{0,016 \text{ mmol}} = 112 \quad (1)$$

e) Konjugeerumata kaksikside redutseerub eelistatult üle aromaats  süsteemi, sest isegi osalise redutseerimise korral kaotaks aromaats  süsteem suure osa konjugatsioonist tulenevast stabilisatsioonienergiast. Sellest tingituna on aromaats  tuuma redutseerimine termodünaamiliselt ebasoodne võrreldes alkeeni redutseerimisega. (1)

f)



Hindamine: 1 p ühe õige kõrvalprodukti eest, 1,5 p mõlema isomeeri tuvastamise eest. (1,5)

Lahendus 5. (10 p)

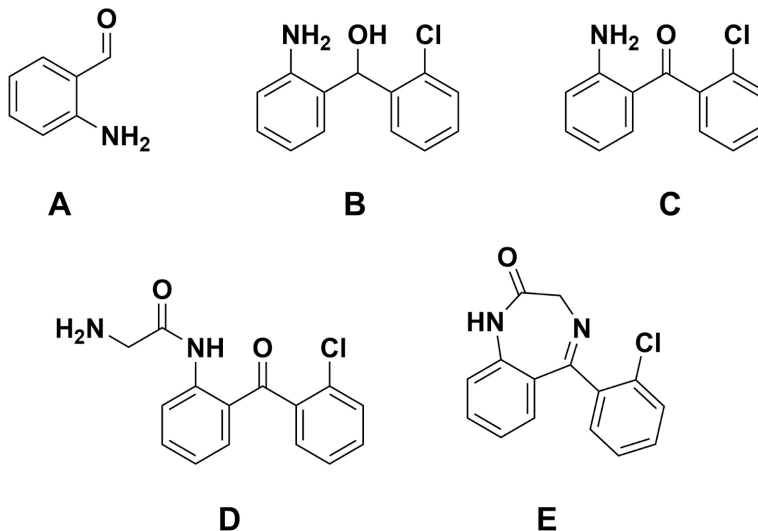
Allikad:

- <https://clincalc.com/DrugStats/Top300Drugs.aspx>
- RSC Adv., 2020, **10**, 44247-44311.
- <https://gpatindia.com/clonazepam-synthesis-sar-mcqstructurechemical-properties-and-therapeutic-uses/>

a) Klonasepaamis on **nitrörühm**, **iminorühm**, **amiid** ning **halorühm**. (2)

Hindamine: iga õige vastuse eest 0,5 p. Iga vale vastuse eest -0,5 p.

b) (5)



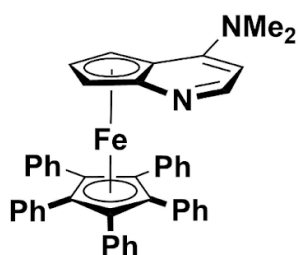
Hindamine: iga õige struktuuri eest 1 p.

- c) Ühendile C tuleb bromoatsetüül bromiid (BrCH_2COBr) ja ammoniaak (NH_3) lisada kahes etapis, et **vältida ammoniaagi reageerimist bromoatsetüül bromiidiga**, milles tekiks sõltuvalt lisatud ammoniaagi hulgast kas $\text{BrCH}_2\text{CONH}_2$ või $\text{BrCH}_2\text{CONH}_2$ ja $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONH}_2$ segu. (1)
- d) Ühendi E nitreerimine pehmetes tingimustes aitab vähendada soovimatute kõrvalproduktide teket ning tagada nitreerumist soovitud süsiniku juures. (1)
- e) i) kondensatsioonireaktsioon (0,5)
ii) elektrofiilne asendusreaktsioon aromaatses tuumas (0,5)

Lahendus 6. (10 p)

Allikad: J. Org. Chem. 1998, **63**, 2794-2795,

a) i)



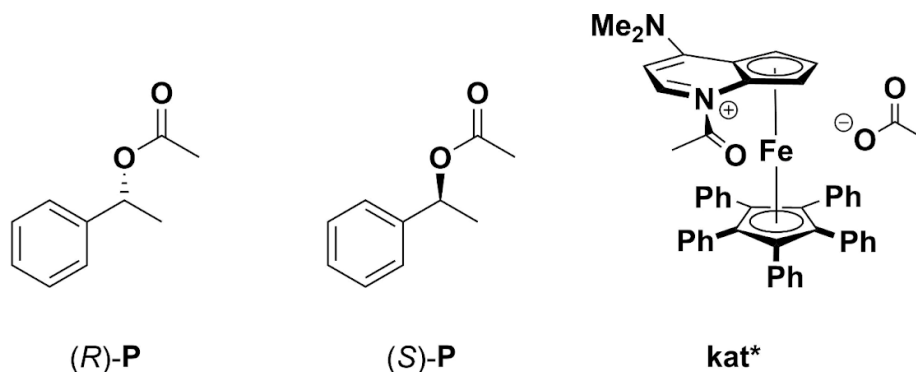
kat enantiomeer

(1)

ii) planaarne ehk tasapinnaline kiraalsus

(0,5)

b)



Hindamine: õige produkti **P** eest 0,5 p. Õige stereokeemia eest kokku 1 p. Aktiivse katalüsaatori struktuuri eest 1 p. Valede **P** stereoisomeeride joonistamise korral mõlema isomeeri eest kokku 0,5 p. Kui mõlemad **P** isomeerid on joonistatud sama stereokeemiaga, siis kokku 0 p. Aktiivse katalüsaatori aniooni mittekujutamise korral **kat*** eest 0,5 p. Kui vastasioon on olemas aga muu katalüsaator valesti, siis ka 0,5 p. (2,5)

c) Kuna mõlemad reaktsioonid on esimest järku, saab kirjutada:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k_A t} \text{ ehk } \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -k_A t$$

$$[K]_t = [K]_0 \cdot e^{-k_K t} \text{ ehk } \ln\left(\frac{[K]_t}{[K]_0}\right) = -k_K t \quad (\text{kokku } 0,5)$$

Avaldiste jagamisel saame:

$$s = \frac{k_K}{k_A} = \frac{\ln\left(\frac{[K]_t}{[K]_0}\right)}{\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right)} \quad (1)$$

$$\text{Ratsemaadi korral } [A]_0 = [K]_0, \text{ seega } 1 - X = \frac{[A]_t + [K]_t}{2[A]_0} \quad (0,5)$$

Enantiomeerse liia definitsioonist saab avaldada:

$$[A]_t \cdot ee + [K]_t \cdot ee = [A]_t - [K]_t$$

$$[K]_t = [A]_t \cdot \frac{1-ee}{1+ee} \quad (0,5)$$

Nüüd saab teha asenduse $1-X$ avaldises:

$$1 - X = \frac{[A]_t + [K]_t}{2[A]_0} = \frac{[A]_t \left(1 + \frac{1-ee}{1+ee}\right)}{2[A]_0} = \frac{[A]_t \left(\frac{2}{1+ee}\right)}{2[A]_0} = \frac{[A]_t}{[A]_0} \cdot \frac{1}{1+ee}$$

$$\text{Järelikult: } \frac{[A]_t}{[A]_0} = (1 - X)(1 + ee) \quad (0,5)$$

$$\text{Analoogselt saab näidata, et } \frac{[K]_t}{[K]_0} = (1 - X)(1 - ee) \quad (1,5)$$

Nüüd saab avaldada s läbi teadaolevate parameetrite:

$$s = \frac{k_K}{k_A} = \frac{\ln[(1-X)(1-ee)]}{\ln[(1-X)(1+ee)]} = \frac{\ln[(1-0,58)(1-0,888)]}{\ln[(1-0,58)(1+0,888)]} = \mathbf{13,3} \quad (0,5)$$

d) Enantiomeeridel on identsed füüsikalised omadused (v.a optiline aktiivsus) ning sellest tulenevalt ei saa neid lahutada lahustuvuse või keemistemperatuuri alusel.

Kui on loetletud füüsikalisi omadusi (lahustuvus ja keemistemperatuur), siis 1 p. Kui ainult üks neist, siis 0,5 p. (1)