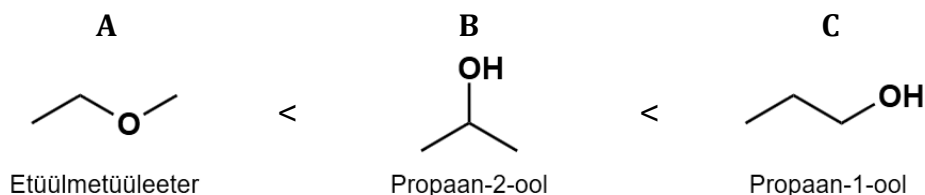


2025/26. öa keemiaolümpiaadi piirkonnavor
11.–12. klass
Lahendused

1. Test. Autor: Lisette-Liis Loorits

(10 p)
(2,5)

a)



b) Etüülmetüüleeter (A)

(0,5)

c) 7

(1)

d) i) Glütserool (propaan-1,2,3-triool) on **alkohol**, mille triestrid moodustavad olulise osa **lipiididest**.

(2×0,5)

ii) Butaan-2-ooli oksüdeerimisel tekib **ketoon**.

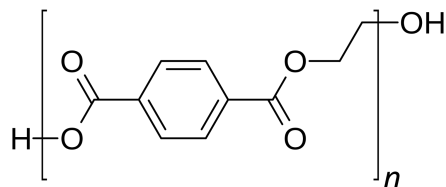
(0,5)

Propanaali **redutseerimisel** tekib **alkohol**.

(0,5)

e)

(1)



f) Iga tereftaalhappe ja etaan-1,2-diooli paari peale tekib kaks vee molekuli. Arvestades polümeeri reageerimata lõpurühmadega, saab kokku **2n – 1 mooli** vett.

(1)

g) i) Etanooli keemistemperatuur on kõrgem, sest etanooli polaarne hüdroksüülrühm osaleb vesiniksidemete moodustamisel.

(1)

ii) Etaantiooli happelisus on suurem, sest S–H side on nõrgem kui O–H side/väavli aatom on hapniku aatomist suurem/etaantiooli konjugeeritud alus on stabiilsem, sest suuremal väavli aatomil on laeng delokaliseeritud.

(1)

2. Lämmastiku jälil. Autor: Andreas Päkk

(10 p)

Allikas:

- Senning, A. *Chemical Reviews*, **1965**, 65(4), 385–412. DOI: [10.1021/cr60236a001](https://doi.org/10.1021/cr60236a001)

a) i) Happele **C** (HNO_2) vastab happeline oksiid N_2O_3 (N o.a = III).

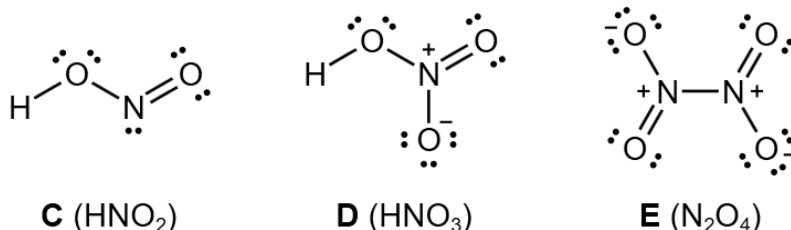
(0,5)

ii) Happele **D** (HNO_3) vastab happeline oksiid N_2O_5 (N o.a = V).

(0,5)

b) Hindamine: **C** eest 0,5 p. **D** eest 1 p. **E** eest 1 p.

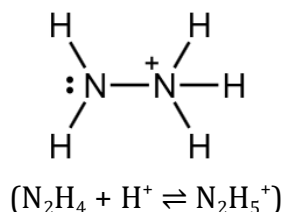
(2,5)



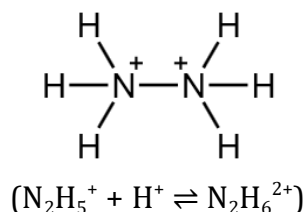
c)

(2×0,5)

Monoprotoneeritud hüdrasiin:



Diprotoneeritud hüdrasiin:



- d) 1. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (1)
 2. $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ (1)
 3. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)
 4. $2\text{CF}_3\text{COOH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CF}_3\text{COOAg} + \text{H}_2\text{O}$ (1)
 5. $2\text{CF}_3\text{I} + 2\text{NO} (h\nu) \rightarrow 2\text{CF}_3\text{NO} + \text{I}_2$ (1)

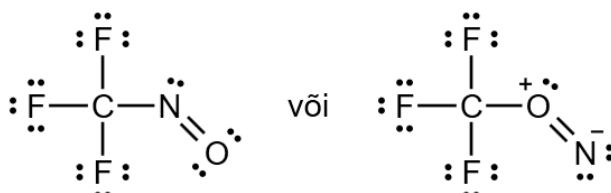
Fluoritud etaanhape **X** võib olla kas mono- (CH_2FCOOH), di- (CHF_2COOH) või triasendatud (CF_3COOH). Teadaolevast w_{fluor} väärtusest järeldub, et tegu on triasendatud karboksüülhappega:

$$nM_{\text{fluor}} = M_{\text{hape}}w_{\text{fluor}} \Rightarrow n = (114,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,4999)/19,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 3$$

Soola **Y** (CF_3COOAg) reageerimisel joodiga moolsuhtes 1 : 1 tekib tundmatu haloalkaan **Z**. Leiame, et $M(\text{Z}) = 6,755 \cdot M_{\text{õhk}} = 195,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Kui reaktsioonis eraldub happe dekarboksüleerimisel CO_2 ning tekib hõbedasool AgI , vastab leitud molaarmassile trifluorjodometaan (CF_3I).

Viimaks avaldame ühendi **W** molaarmassi $M(\text{W}) = nM_{\text{lämmastik}}/w_{\text{lämmastik}}$. Kui $n = 1$, siis $M(\text{W}) = 99,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Arvutusest $M(\text{W}) - M(\text{CF}_3) = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ järeldub, et CF_3I molekulis asendub joodi aatom NO fragmendiga, mille tulemusel moodustub CF_3NO (trifluoronitrosometaan).

- e) Sobivad järgmised molekulstruktuurid (keemiliselt on siiski eelistatud ainult esimene struktuuriisomeer, milles on aatomitel nullilähedaseim formaalne laeng): (0,5)



3. Kalorimeetrid. Autor: Karl Johann Külv

(10 p)

Ülesandes ei eeldata piirväärtuste ja summamärkide (Σ) kasutamist.

- a) Hindamine: alapunktides **i**) ja **ii**) ei ole tuletuskäik oluline ja seda ei eeldata. Kui on antud õige vastus ilma tuletuskäiguta, loetakse vastus õigeks.

Soojusmahtuvuse üldine definitsioon: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T}$ ehk kui palju soojust (q) tuleb anda

kehale, et selle temperatuur tõuseks ΔT võrra. Kuna soojusmahtuvus sõltub temperatuurist, siis mida väiksem on temperatuurivahemik (ΔT), siis seda täpsemini saab anda hetkelise soojusmahtuvuse. Kui aga võtta temperatuurierinevuseks suurem vahemik, siis on tulemuseks keskmine soojusmahtuvus (analoogia hetkkiiruse ja keskmise kiirusega). Praktikas võib aga vaadelda soojusmahtuvust mõõdukas temperatuurivahemikus konstantsena.

Selleks, et saada eelnevast avaldisest mingi suurusega normeeritud soojusmahtuvus, tuleb jagada avaldis läbi selle suurusega, millega normeeritakse. Järelikult selleks, et saada molaarset soojusmahtuvust, tuleb jagada läbi moolide arvuga.

i) Molaarse soojusmahtuvuse saamiseks konstantsel rõhul, tuleb vaadata soojusülekannet konstantsel rõhul. On teada, et $q_p = \Delta H$ (entalpia definitsioon $H = U + pV$. Vaatame aga entalpia muutust gaasi soojendamisel (rõhk on konstantne ning $w = -p\Delta V$): $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = w + q + p\Delta V = -p\Delta V + q + p\Delta V = q$ (kus on arvestatud, et termodünaamika I seadus $\Delta U = w + q$) ehk $\Delta H = q_p$). Järelikult $C_p = \frac{q_p}{n\Delta T} = \frac{\Delta H}{n\Delta T}$.

Vastus: $C_p = \frac{\Delta H}{n\Delta T}$ (0,5)

ii) Eelmisest alapunktist on teada, et $C_p = \frac{\Delta H}{n\Delta T}$. Leiame sarnase avaldise C_v jaoks, selleks vaatleme soojusülekannet konstantsel ruumalal. On teada, et $q_v = \Delta U$ ning $w = -p\Delta V \approx -p\Delta V$, kuna ruumala on konstantne, siis $\Delta V = 0 \Rightarrow w = 0$ ja $\Delta U = q_v$) ehk konstantsel ruumalal ülekantav soojus on võrdne siseenergia muuduga. Seega molaarne soojusmahtuvus konstantsel ruumalal: $C_v = \frac{q_v}{n\Delta T} = \frac{\Delta U}{n\Delta T}$. C_p ja C_v omavahelise seose saamiseks leiame näiteks nende vahe: $C_p - C_v = \frac{\Delta H}{n\Delta T} - \frac{\Delta U}{n\Delta T} = \frac{\Delta H - \Delta U}{n\Delta T}$. Entalpia definitsioonist ($H = U + pV$) saame avaldada entalpia muudu: $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$. Rakendame ideaalse gaasi olekuvõrrandit ning arvestame, et gaasi hulk (n) ei muutu, järelikult: $\Delta(pV) = \Delta(nRT) = nR\Delta T$ ja $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$. Seega: $C_p - C_v = \frac{\Delta H - \Delta U}{n\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T - \Delta U}{n\Delta T} = R$.

Vastus: $C_p - C_v = R$ (või $C_v + R = C_p$ või $C_p - R = C_v$) (0,5)

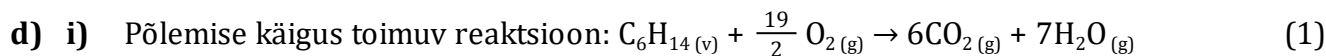
b) $pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT}$

$$n = 4,5 \text{ MPa} \cdot \frac{10^6 \text{ Pa}}{1 \text{ MPa}} \cdot 1,5 \text{ l} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{K}}{8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3} \cdot \frac{1}{(273 + 20) \text{ K}} = 2,77 \text{ mol} \quad (1)$$

c) $C_v = \frac{q_v}{n\Delta T} = \frac{m \cdot L}{n\Delta T}$, kus L on aurustumissoojus. (0,5)

$$C_v = 0,25 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{1}{2,77 \text{ mol}} \cdot \frac{1}{(30 - 20)^\circ \text{C}} \cdot \frac{1^\circ \text{C}}{1 \text{ K}} \approx 0,0204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1)$$

$$C_v = 20,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



ii) $\Delta n_{\text{gaas}} = n_{\text{saadused (g)}} - n_{\text{lähteained (g)}} = 6 + 7 - \frac{19}{2} = 13 - 9,5 = 3,5 \text{ mol}$ (0,5)

e) i)

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta(nRT)$$

Kuna saadud avaldises konstant R ei muutu, ning entalpia (ja siseenergia) muut on mõõdetud nii, et temperatuur enne ja pärast reaktsiooni on samad, on ka temperatuur konstantne. Ainus suurus, mis muutub, on gaasi moolide arv, seega: $\Delta U = \Delta H - RT\Delta n_{\text{gaas}}$. Eelmisest punktist d): $\Delta n_{\text{gaas}} = 3,5 \text{ mol}$.

$$\Delta U = -4163 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K} \cdot 3,5 \text{ mol} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot \frac{1}{\text{mol}} = -4171,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

ii)

$$\text{Süüdatava heksaani hulk: } n = 1 \text{ ml} \cdot 0,6594 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{86,02 \text{ g}} = 7,666 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$\text{Eralduv soojus: } 7,666 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot |-4171,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}| = 31,98 \text{ kJ} \quad (0,5)$$

*Kui kasutada väärtust $-4163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, eraldub **31,91 kJ** soojust.*

Eelnevas avaldises kasutati absoluutväärtust, kuna sõnaliselt on juba öeldud, et selline kogus energiat eraldub.

iii)

Kogu soojus, mis heksaani põlemisel tekib, kantakse üle reaktorile ja veele. Valemina kirjutades: $q_{\text{põlemine}} = -(q_{\text{vesi}} + q_{\text{reaktor}}) \Rightarrow n\Delta U_c = -(mc\Delta T + C_{\text{reaktor}}\Delta T)$.

Viimasest on võimalik avaldada reaktori soojusmahtuvus: $C_{\text{reaktor}} = \frac{-n\Delta U_c}{\Delta T} - mc$.

Siseenergia muutu kasutatakse entalpia asemel sellepärast, et põlemine kalorimeetris toimub konstantsel ruumalal, mitte konstantsel rõhul.

$$C_{\text{reaktor}} = \frac{-7,666 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot (-4171,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{(33 - 20)^\circ\text{C}} - 100 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ ml}} \cdot 4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} = 2,042 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \quad (1)$$

Kui kasutada väärtust $-4163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on reaktori soojusmahtuvus $2,036 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

- f) Siseenergia muutus soojusmahtuvuse järgi konstantsel ruumalal on antud järgmiselt: $\Delta U = nC_V\Delta T$, kus C_V on molaarne isokooriline soojusmahtuvus ehk molaarne soojusmahtuvus konstantsel ruumalal.

$$\Delta U_{\text{segu}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \Delta U_i = \sum_{k=1}^i \Delta U_k = \sum_{k=1}^i n_k C_{V,k} \Delta T \quad (0,5)$$

Kuna segus on kõikide komponentide temperatuurimuutus sama, võib temperatuuri muutuse summa märgi alt välja tuua. Summa märgi alla jäävad vaid liikmed, mis sõltuvad (summeerimis)indeksist k ehk need suurused on iga segu komponendi jaoks erinevad.

$$\Delta U_{\text{segu}} = \Delta T \sum_{k=1}^i n_k C_{V,k} = \Delta T (n_1 C_{V,1} + n_2 C_{V,2} + \dots + n_i C_{V,i})$$

Korrutame ja jagame eelneva seose läbi segu moolide arvuga ehk segus olevate komponentide moolide arvu summaga. Teisisõnu, korrutame ja jagame n_{segu} -ga. Paneme

$$\text{tähele, et kui segus on } i \text{ komponenti, siis } n_{\text{segu}} = \sum_{k=1}^i n_k = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (0,5)$$

$$\Delta U_{\text{segu}} = \Delta T \left(\sum_{k=1}^i n_k \right) \frac{\sum_{k=1}^i n_k C_{V,k}}{\sum_{k=1}^i n_k} = \Delta T (n_1 + n_2 + \dots + n_i) \frac{n_1 C_{V,1} + n_2 C_{V,2} + \dots + n_i C_{V,i}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$\frac{n_1}{n_{\text{segu}}} = X_1$, $\frac{n_2}{n_{\text{segu}}} = X_2$ jne ehk kui jagada mingi kindla komponendi moolide arv segus olevate komponentide summaarse moolide arvuga, saab tulemuseks selle kindla komponendi moolimurru. Moolimurd näitab, kui suure osa segust moodustab see komponent ehk sisuliselt on tegemist kaalukoefitsiendiga.

$$\begin{aligned} \Delta T \left(\sum_{k=1}^i n_k \right) \frac{n_1 C_{V,1} + n_2 C_{V,2} + \dots + n_i C_{V,i}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} &= \Delta T n_{\text{segu}} (X_1 C_{V,1} + X_2 C_{V,2} + \dots + X_i C_{V,i}) = \\ &= n_{\text{segu}} \Delta T \sum_{k=1}^i X_k C_{V,k} \end{aligned} \quad (0,5)$$

$$\text{Võrreldes viimast avaldist ülesandes antuga, on näha, et } C_{V, \text{keskmine}} = \sum_{k=1}^i X_k C_{V,k}. \quad (0,5)$$

Eelmisest avaldisest on näha, et segu soojusmahtuvus on kõikide komponentide soojusmahtuvuste summa, kus iga aine soojusmahtuvus on korrutatud läbi selle aine osakaaluga segus.

$$\Delta U_{\text{segu}} = n_{\text{segu}} \Delta T \sum_{k=1}^i X_k C_{V,k} = n_{\text{segu}} C_{V, \text{keskmine}} \Delta T$$

4. Terpeenide keemia. Autor: Andreas Päkk

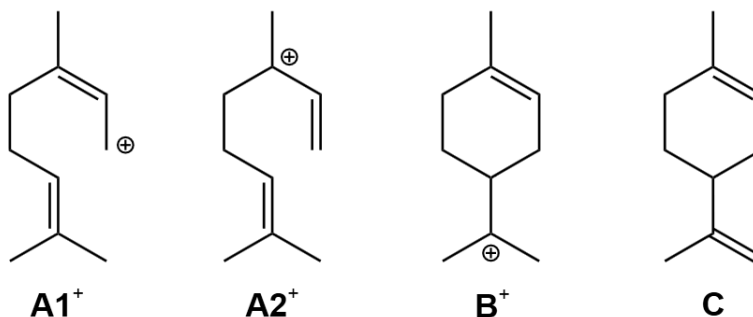
(11 p)

Allikad:

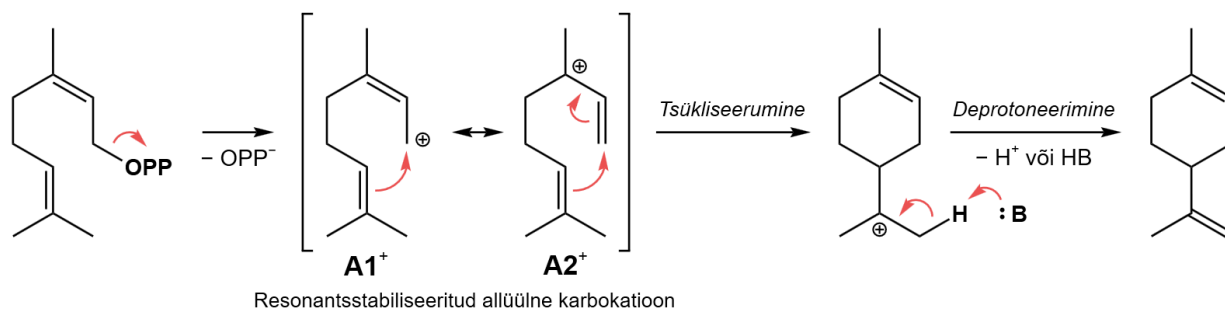
- Tantillo, Dean J. (2011). Biosynthesis via carbocations: Theoretical studies on terpene formation. *Nat. Prod. Rep.*, 28(6), 1035–1053. DOI: [10.1039/C1NP00006C](https://doi.org/10.1039/C1NP00006C)
- Wedler, H. B., Pemberton, R. P., & Tantillo, D. J. (2015). Carbocations and the Complex Flavor and Bouquet of Wine: Mechanistic Aspects of Terpene Biosynthesis in Wine Grapes. *Molecules*, 20(6), 10781–10792. DOI: [10.3390/molecules200610781](https://doi.org/10.3390/molecules200610781)

a)

(3)

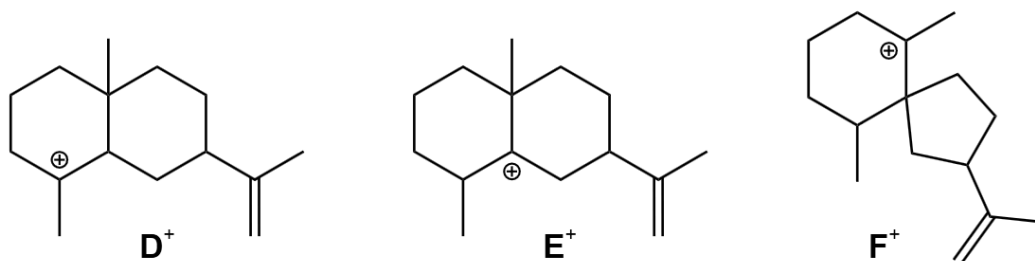


Reaktsioonimehhanism:

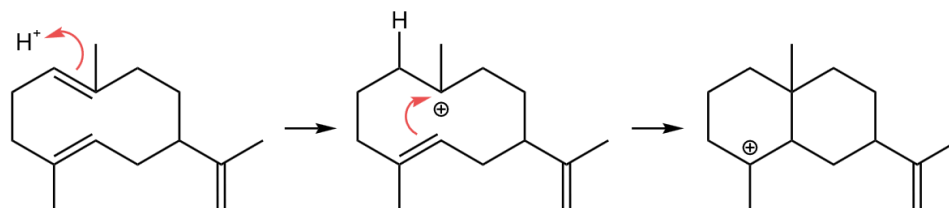


b)

(3×0,5)

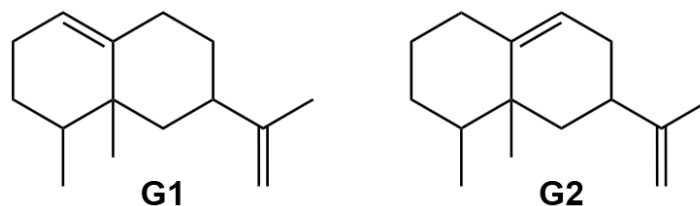


1. etapi (germakreen A → D⁺) reaktsioonimehhanism:



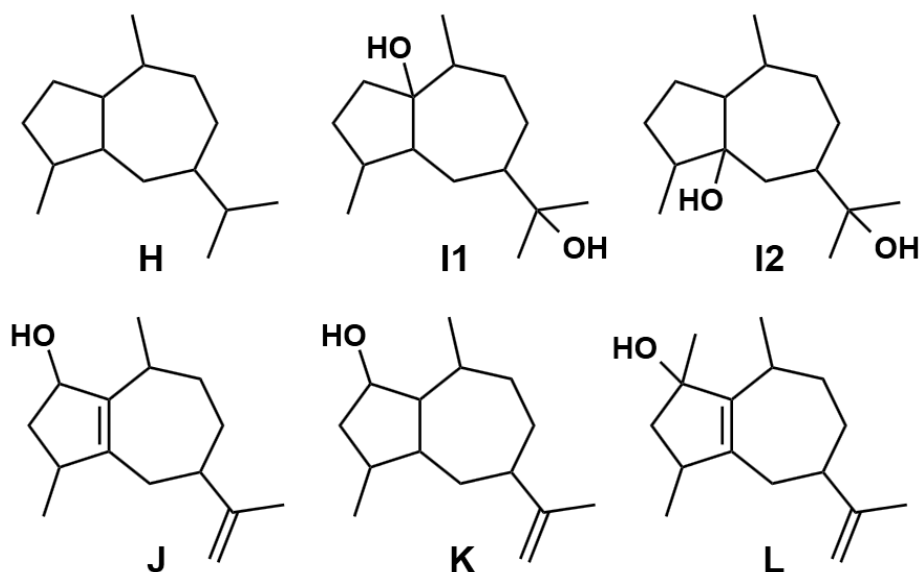
c)

(2×0,5)



d)

(4)

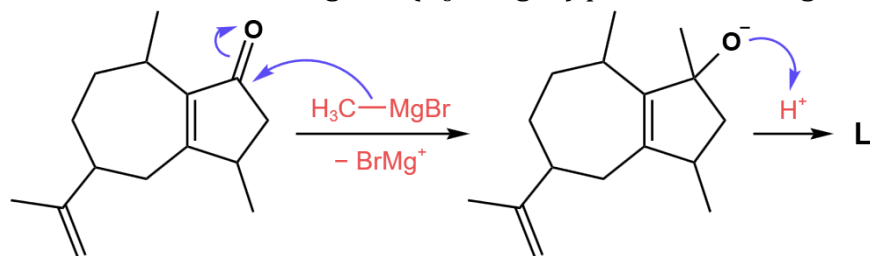


Selgitus: Rotundooni redutseerimisel hüdroiidiga saab tekkida kaks alkoholi. Alkohol **J** tekib hüdroiidiooni 1,2-liitumisel karbonüülrühmale. Alkohol **K** tekib kahes etapis: esmalt hüdrogeenitakse hüdroiidiooni 1,4-liitumisel karbonüülrühmaga konjugeeritud C=C kaksiksida, misjärel toimub 1,2-liitumisel karbonüülrühma redutseerimine alkoholiks (vastab antud molekulivalemile).

Rotundooni metüülrühma sisseviimisel on eelistatud 1,2-liitumine karbonüülrühmale, kuna 1,4-liitumise korral oleks nukleofiili atakeerimine ruumiliselt mahukate (steeriliste) kõrvalrühmade poolt takistatud.

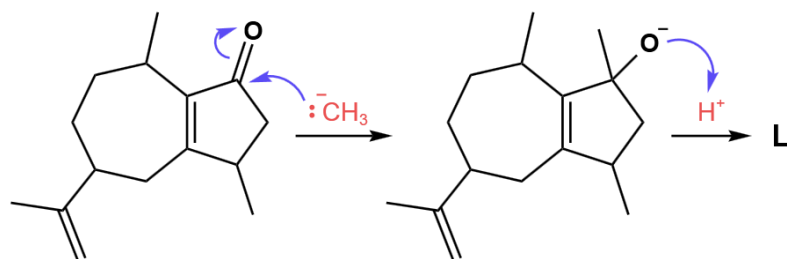
- e) Hindamine: 0,5 p korrektse vaheühendi struktuuri eest. 0,5 p korrektselt esitatud 1. etapi eest (nukleofiili liitumise kujutamine). 0,5 p korrektselt esitatud 2. etapi eest (protoneerimise kujutamine). (3×0,5)

Mehhanism A: Nukleofiiliks on reagenti ($\text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$) polaarne $\text{C}^{\delta-}-\text{Mg}^{\delta+}$ σ -side



Korrektseks loetakse ka **mehhanism A** juht, kus 1. etapis lahkuv $^+\text{MgBr}$ moodustab nukleofiilse alkoksiidiooniga alkoholaadi $\text{R}-\text{OMgBr}$.

Mehhanism B: Nukleofiiliks on reagenti ($\text{H}_3\text{C}:^- + \text{MgBr}$) metüülanioon $\text{H}_3\text{C}:^-$



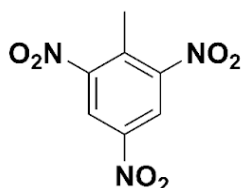
5. KABOOM!!! Autor: Nikita Žoglo

(9 p)

Allikas:

- Szala, M. and Sabatini, J.J. (2018), 2,4,6-Trinitrotoluene – A Useful Starting Compound in the Synthesis of Modern Energetic Compounds. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 644: 262–269. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700414>

- a) i) Metüülrühm ($-\text{CH}_3$) on *orto*- ja *para*-suunaja. Polünitreerimisel kattuvad $-\text{CH}_3$ *orto*- ja *para*-positsioonid $-\text{NO}_2$ rühmade suhtes asetsevate *meta*-positsioonidega: (0,5)

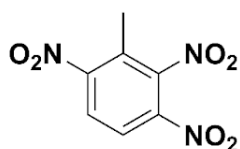


A

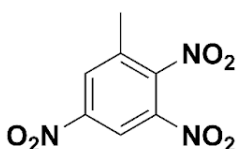
- ii) Nomenklatuurne nimetus: **2-metüül-1,3,5-trinitrobenseen** (0,5)

Triviaalne nimetus: **TNT** või **trotüül** või **trinitrotolueen** (0,5)

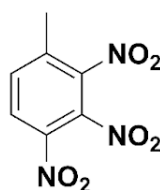
- b) (5×0,5)



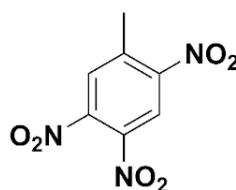
A1



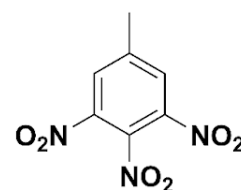
A2



A3

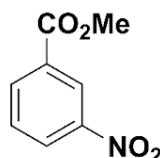


A4

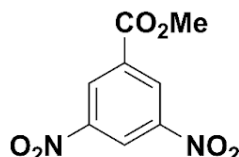


A5

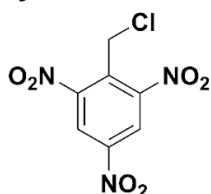
- c) i) $-\text{CO}_2\text{Me}$ rühm on *meta*-suunaja: (0,5)



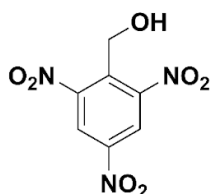
- ii) Nii $-\text{CO}_2\text{Me}$ kui ka $-\text{NO}_2$ rühmad on *meta*-suunajad. Teise nitrorühma asukoht on määratud ühise *meta*-positsiooniga: (0,5)



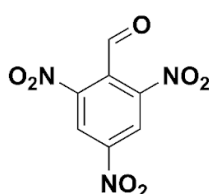
- d) (4×1)



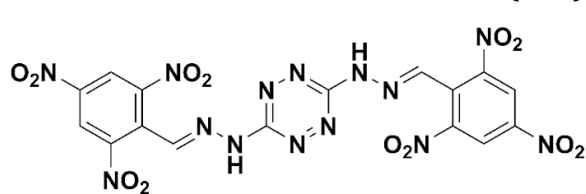
B



C



D



E

6. Komplekssed kompleksid. Autor: Andreas Pääk

(20 p)

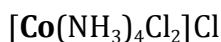
Allikad:

- Eric A. Standley, Stacey J. Smith, Peter Müller, and Timothy F. Jamison. *Organometallics*. **2014**, 33(8), 2012–2018. DOI: [10.1021/om500156q](https://doi.org/10.1021/om500156q)
- Gao, Y., Toubaei, A., Kong, X. and Wu, G. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21(48), 17172–17177. DOI: [10.1002/chem.201503353](https://doi.org/10.1002/chem.201503353)
- Chivers, Tristram and Laitinen, Risto S. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46(17), 5182–5192. DOI: [10.1039/C6CS00925E](https://doi.org/10.1039/C6CS00925E)

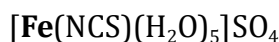
a) Hindamine: Iga korrektse vastuse eest 0,5 p, kokku 2 p. (4×0,5)



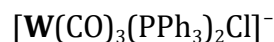
II (+2)



III (+3)

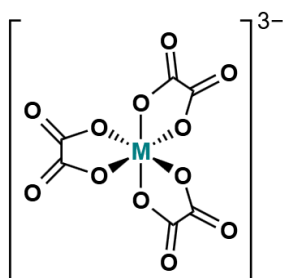


III (+3)

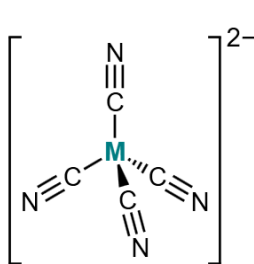


0

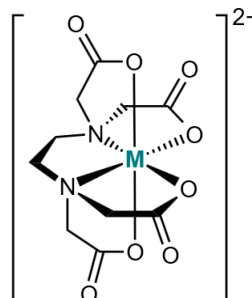
b) Hindamine: Iga korrektse vastuse eest 0,25 p, kokku 1 p. (4×0,25)



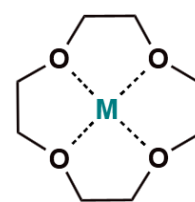
2



1



6



4

c) $n(\text{Cl}) = n(\text{AgCl}) = m/M = 0,5087 \text{ g}/143,35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,549 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_{\text{kompleks}} = 0,5000 \text{ g}/M_{\text{kompleks}}$$

Tundmatu kloriidioonide hulk x kompleksühendis avaldub moolsuhtest $n(\text{Cl})/n_{\text{kompleks}}$: (1)

$$x = n(\text{Cl})/n_{\text{kompleks}} = 3,549 \cdot 10^{-3} / (0,5000/M_{\text{kompleks}}) = 7,098 \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{kompleks}}$$

x	M_{kompleks}
1	$\approx 140,88$
2	$\approx 281,77$

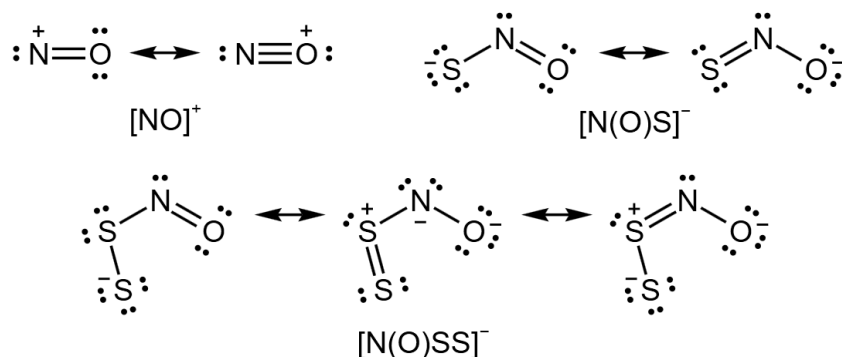
$$n(\text{P}) = (M_{\text{kompleks}} \cdot w_{\text{fosfor}})/M_{\text{fosfor}} = (281,77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,2196)/30,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 2 \quad (0,5)$$

Kompleksühend **Y** sisaldab kahte fosfori aatomit, seega kuulub ühendi koostisesse kaks PMe_3 ligandi.

$$M(\text{X}) = M_{\text{kompleks}} - 2M(\text{Cl}) - 2M(\text{PMe}_3) \approx 58,7 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}), \text{ mis vastab niklile.}$$

Kompleksühendi **Y** valem on $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ või $[\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2]$. (0,5)

d) Hindamine: Iga korrektse struktuurivalemi eest 0,5 p, kokku 1,5 p. (3×0,5)



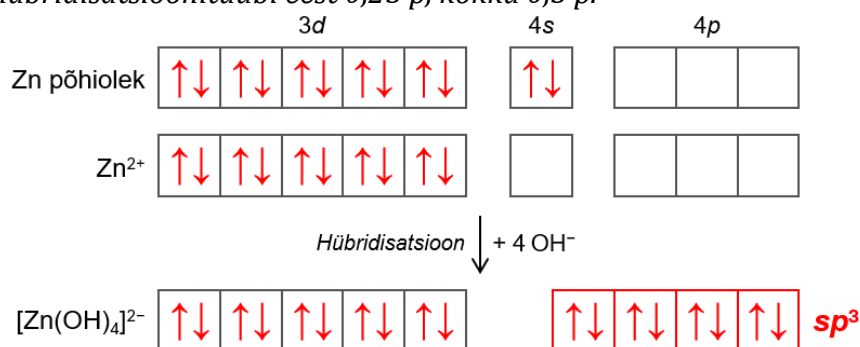
- e) 1. $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-} + \text{S}^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}(\text{O})\text{S})]^{4-}$ (0,5)
 2. $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)
 3. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (0,5)
 f) Hindamine: Korrekselt teostatud arvutuskäigu eest 0,5 p.

	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	H^+
c_{algne}	0,02	0	0
c_{muutus}	$-x$	$+x$	$+x$
$c_{\text{lõpp}}$	$0,02 - x$	x	x

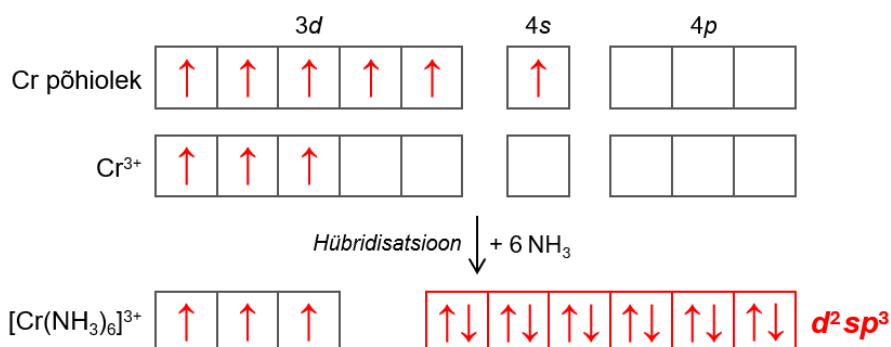
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{0,02 - x} \approx \frac{x^2}{0,02} = 3,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(x) = -\log\left(\sqrt{0,02 \cdot 3,5 \cdot 10^{-3}}\right) \approx 2,08 \text{ (ainult positiivse lahendi korral)} \quad (0,5)$$

- g) Hindamine: Iga korrekselt täidetud ruutskeemi eest 0,25 p, kokku 1,5 p. Iga korrekselt määratud hübridisatsioonitüübi eest 0,25 p, kokku 0,5 p. (8×0,25)



Selgitus: Zn aatomi ioniseerimisel Zn²⁺ iooniks vabaneb 4s-orbitaal, mille kombineerimisel kolme 4p-orbitaaliga moodustub neli sp³-hübriidorbitaali. Tsinkaadis on Zn²⁺ iooniga seotud neli hüdroksoligandi, mille 4 · 2 = 8 e⁻ valentselektroni okupeerivad kõik sp³-orbitaalid.

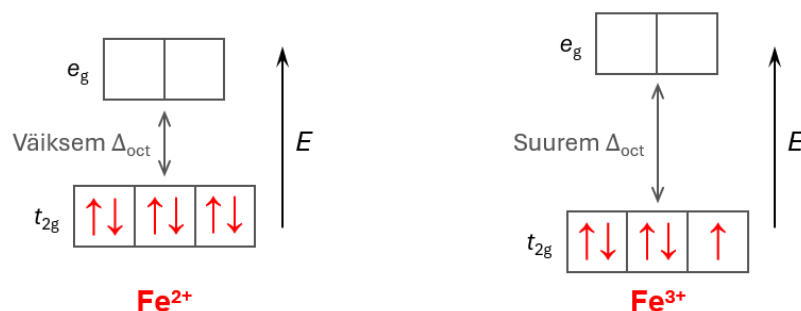


Selgitus: Cr aatomi ioniseerimisel Cr³⁺ iooniks vabaneb 4s-orbitaal ja kaks 3d-orbitaali, mille kombineerimisel kolme vaba 4p-orbitaaliga moodustub kuus d²sp³-hübriidorbitaali. Ammiinkompleksis on Cr³⁺ iooniga seotud kuus ammoniaagi molekuli, mille 6 · 2 = 12 e⁻ valentselektroni okupeerivad kõik d²sp³-orbitaalid.

h) $\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda}$, seega $\Delta_{\text{oct}} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$, mis arvutatuna ühe mooli kohta avaldub kui $\Delta_{\text{oct}} = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda}$.

$$\Delta_{\text{oct}} = (6,626 \cdot 10^{-37} \text{ kJ} \cdot \text{s} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / 4,40 \cdot 10^{-7} \text{ m} \approx 272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

- i) Hindamine: Korrekselt määratud iooni eest 0,25 p, kokku 0,5 p. Korrekselt täidetud orbitaaldiagrammi eest 0,25 p, kokku 0,5 p. (4×0,25)



Selgitus: Mõlemal juhul on tegemist madalaspinnilise kompleksiga, sest tsüanooligandid moodustavad tugeva välja. Fe^{2+} d^6 -kompleksi elektronkonfiguratsioon on t_{2g}^6 ja Fe^{3+} d^5 -kompleksi puhul t_{2g}^5 .

j) Hindamine: Iga korrektse vastuse eest 0,25 p, kokku 2 p. (8×0,25)

	$[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Os^{2+} on d^6)	$[\text{MnCl}_4]^{2-}$ (Mn^{2+} on d^5)	$[\text{CoF}_6]^{3-}$ (Co^{3+} on d^6)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Co^{3+} on d^6)
Kõrgespinniline		×	×	
Madalaspinniline	×			×
Paramagnetiline		×	×	
Diamagnetiline	×			×

k) i) $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ on tetraeedriline $3d^5$ -kompleks elektronkonfiguratsiooniga $e^2 t_2^3$, kus $n_e = 2$ ja $n_t = 3$.

$$\text{CFSE} = -0,6\Delta_{\text{tet}}n_e + 0,4\Delta_{\text{tet}}n_t = (-0,6 \cdot 2 + 0,4 \cdot 3)\Delta_{\text{tet}} = \mathbf{0\Delta_{\text{tet}}}$$
 (0,5)

ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ on oktaeedriline $3d^6$ -kompleks elektronkonfiguratsiooniga t_{2g}^6 , kus $n_t = 6$ ja $n_e = 0$.

$$\text{CFSE} = -0,4\Delta_{\text{oct}}n_t + 0,6\Delta_{\text{oct}}n_e = (-0,4 \cdot 6 + 0,6 \cdot 0)\Delta_{\text{oct}} + 3P = \mathbf{-2,4\Delta_{\text{oct}} + 3P}$$
 (0,5)

l) M^{2+} ioon on tetraeedrilises väljas kõrgespinniline, seega $e^4 t_2^2$.

$$\text{CFSE} = (-0,6 \cdot 4 + 0,4 \cdot 2)\Delta_{\text{tet}} = -1,6 \cdot \frac{4}{9}\Delta_{\text{oct}} = \mathbf{-0,71\Delta_{\text{oct}}}$$
 (1)

m) Hindamine: Iga korrektselt täidetud rea eest 0,5 p, kokku 3 p. (6×0,5)

Milline/millised molekuloorbitaal(id) on...	$1a_{1g}$	$1t_{1u}$	$1e_g$	$1t_{2g}$	$2e_g$	$2a_{1g}$	$2t_{1u}$
i) ... valentselektronidega täitunud?	×	×	×	×	×		
ii) ... siduv(ad)?	×	×	×				
iii) ... lõdvendav(ad)?						×	×
iv) ... ainult d -orbitaali päritolu?				×			
v) ... HOMO?					×		
vi) ... LUMO?						×	

Selgitus: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ MO-diagrammi esimest viit molekuloorbitaali hõivavad 19 elektroni (Co^{3+} katioonilt pärinevad 7 ning kuue vee molekuli 12 valentselektroni). Siduvad molekuloorbitaalid, mis moodustavad kuus M–L sidet, on energaetiliselt madalaimad.