

## Ülesanne 1 (Leedu)

### Vedel jää (5 punkti)

Kõik ülesande lahendamiseks vajalikud konstandid on võimalik leida õpikutest või internetist.

Informatsiooniallikatele tuleb lisada viited.

Järgnevad eksperimendid on läbiviidud standardtingimustel.

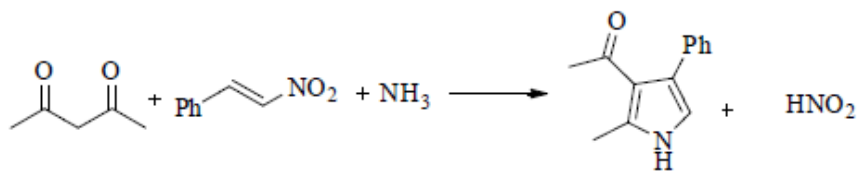
A on 0,4 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahus.

- 1) 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lahuse saamiseks lisati 400 mL A lahusele vesinikkloriidhapet(HCl). Arvutage vajamineva vesinikkloriidhappe kontsentratsioon ja ruumala.
- 2) Arvutage 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lahuse pH 25 kraadi( $^{\circ}\text{C}$ ) juures.
- 3) Kuidas sõltuvad  $K_b$  ja  $K_w$  temperatuurist? (ülesande lahendamisel võib kasutada termodünaamika tabeleid)
- 4) Kas 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lahus võib olla neutraalne(pH = 7)? Kui võib, siis millisel temperatuuril?
- 5) Mis on minimaalne ja maksimaalne pH väärtus, mida 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lahus võib omada?

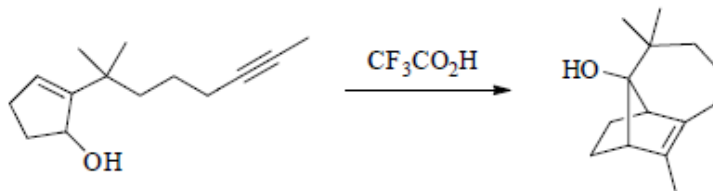
## Probleem 2 (Leedu)

### Kas te olete nälgased orgaanilise keemia järele? (9 punkti)

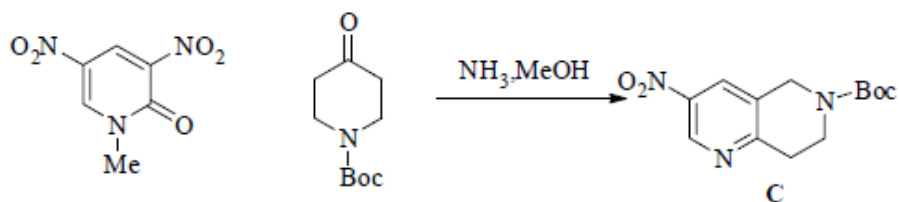
- 1) Millised on antud muutuste(reaktsioonide) mehhanismid? Boc toimib kui kaitsev rühm.



A

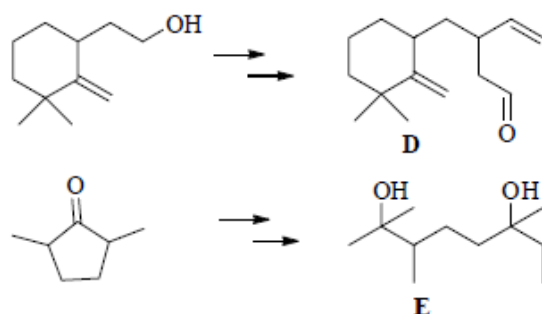


B



C

- 2) Pakkuge välja mõistlikke (praktikas kasutatavaid) sünteesiskeeme (reagente ja vaheühendeid) ühendite **D** ja **E** saamiseks. Te võite reagentide valmistamiseks kasutada teisi lihtsamaid süsinikku sisaldavaid ühendeid. *NB! Mehhanismide lisamine ei ole oluline.*



## Ülesanne 3 (Eesti)

### Uue aine keemia (5 punkti)

Ühendit **X** saadi esmakordselt XX sajandi keskel, ning see saavutus tõestas uue ühendiklassi olemasolu. Antud ühendi saamisel kasutati gaasi **Y**, mis (huvitavalt) õppeti keemiliselt sünteesida alles XX sajandi lõppus. Järgnevalt on toodud ühendi **X** sünteesi skeem alustades gaasi **Y** sünteesist ja kasutakses üldlevinud keemilisi reagente.

- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{mineraalhape A} \rightarrow \text{komplekssool C (22,2\% Mn)} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
  - Poolmetall **D** + gaasiline lihtaine **E**  $\rightarrow$  vedelik **F** (40,7% **D**)
  - F** + **A**  $\rightarrow$  vedelik **G** (56,2% **D**) + mineraalhape **H**
  - C** + **G**  $\rightarrow$  kompleks **I** (44,3% **D**) + sool **J** (49% Mn) + gaasiline lihtaine **Y**
  - Y** + **K**  $\rightarrow$  **M** (**K** on väärismetall)
  - M** + **L** (moolivahekord 1:1)  $\rightarrow$  **X**
- Kirjutage ühendite **A–M**, **X** ja **Y** valemid.
  - Kirjutage ülesandes mäinitud reaktsioonide võrrandid.

## Probleem 4 (leedu)

### Keemiline võnkumine (8 punkti)

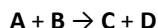
Keemiline kineetika on üks huvitavamaid keemia osasi mis tegeleb ka termodünaamikaga. Antud ülesande lahendamisel on teil vabalt lubatud konsulteerida erinevate infoallikatega (raamatud, internet ja muud allikad) kuid nendele tuleb viidata.

#### Esimene osa

Alustuseks käsitleme mõnda eksperimentaalset tehnikat, kuna just eksperimendid on tõelise keemiku põhitöö. Vaatamata sellele, et korrektsed ja täpselt üles seatud eksperimendid on lahutamatu osa

tänapäeva teadlase elus võib siiski eksperimendi käigus tehnika alt vedada ning meil ei ole midagi muud teha kui protseduuri muuta.

Oletame et meil on tegemist reaktsiooniga:



Ekspriiment on ülesseatud niimoodi, et reaktsiooni järku lähteainete **A** ja **B** järgi oleks võimalik tuvastada. Kontsentratsiooni muutust aja teljel mõõdeti spektrofotomeetriga. Seadme rikke tõttu aga saadi tulemusena ainult kontsentratsiooni kaks viimast tüvenumbrit. Järgnevalt on toodud tabel saadud andmetest.

**Tabel 1:** andmed kahest mõõtmisteseeriast. (esimene), (teine), (kolmas) näitavad mitu korda antud numbrikombinatsioone nähti peale nende üleskirjutamist. Kui \*.99 (teine) on üleskirjutatud, siis see tähendab, mõõtmine tehti alles siis kui \*.99 ilmus ekraanil teist korda.

| No. | Time (the 1 <sup>st</sup> trial) | Absorbtion | Time (the 2 <sup>nd</sup> trial) | Absorbtion |
|-----|----------------------------------|------------|----------------------------------|------------|
| 0   | 0 s                              | 0.76       | 0 s                              | 0.76       |
| 1   | 16 s                             | 0.90 (1st) | 12 s                             | 0.39 (2nd) |
| 2   | 39 s                             | 0.52 (2nd) | 24 s                             | 0.09 (2nd) |
| 3   | 69 s                             | 0.95 (2nd) | 41 s                             | 0.44 (2nd) |
| 4   | 110 s                            | 0.98 (2nd) | 59 s                             | 0.61 (2nd) |
| 5   | 160 s                            | 0.73 (3rd) | 87 s                             | 0.89 (3rd) |
| 6   | 222 s                            | 0.29 (3rd) | 112 s                            | 0.29 (2nd) |
| 7   | 280 s                            | 0.46 (2nd) | 140 s                            | 0.12 (3rd) |
| 8   | 357 s                            | 0.58 (3rd) | 179 s                            | 0.64 (3rd) |
| 9   | 458 s                            | 0.94 (3rd) | 230 s                            | 0.89 (3rd) |
| 10  | 572 s                            | 0.43 (3rd) | 297 s                            | 0.01 (3rd) |

Vaatamata spektrofotomeetri rikkele olid mõned olulised parameetrid siiski teada:

1. Lähteaine B kontsentratsioon jäi reaktsiooni käigus ligikaudu konstantseks.
2. Esimese mõõtmiste seeria puhul oli see 1 M, teise seeria puhul aga magnitudilt kahekordne.
3. Raku laius oli 1 cm ja molaarne läbitavus koefitsent( $\epsilon$ )  $4530 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
4. Lähteaine A algkontsentratsioon ei ole teada kuid seda hoiti konstantsena eksperimendi käigus.

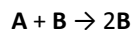
#### Küsimused:

- 1) Milliseid eeldusi võib teha antud andmeid vaadeldes. Kirjutage vastused inglise keeles.
- 2) Tehke kindlaks reaktsiooni järgud mõlema lähteaine suhtes.
- 3) Tehke kindlaks üldine reaktsiooni järk.
- 4) Tehke kindlaks lähteaine A algne kontsentratsioon,  $A_0$ .
- 5) Tehke kindkaks reaktsiooni tõeline kineetiline konstant.

Kõikidel ülalolevatel juhtudel näidake ära vajalikud arvutused ja matemaatiliste valemite tuletamis viisid.

## Teine osa

Selles osas tegeleme rohkem autokatalüütiliste reaktsioonidega. Järgnevalt on reaktsioon mida hakkame uurima:



Antud reaktsioonis muutuvad lähteainete **A** ja **B** kontsentratsioonid ajas vastavalt:

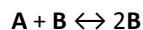
$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} e^{([A]_0 + [B]_0)kt}}$$
$$[B] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + \frac{[A]_0}{[B]_0} e^{-([A]_0 + [B]_0)kt}}$$

### Küsimused:

- 1) Joonestage lähteainete A ja B kontsentratsioonide sõltuvust ajas kirjeldavad graafikud samal koordinaatteljestikul.
- 2) Märkige ära asümptootid ja y-telje lõikepunktid.
- 3) Mis juhtub graafikuga kui summat  $[A_0] + [B_0]$  suurendada/vähendada? Vastus kirjutada inglise keeles.
- 4) Mis juhtub kui muutujat  $[B_0]$  suurendada või vähendada? Vastus kirjutada inglise keeles.

### Kolmas osa

Perioodilised keemilised reaktsioonid on samuti huvitavaks näiteks autokatalüütilistest reaktsioonidest. Kuna matemaatiline tagapõhi antud reaktsioonide graafikute joonistamiseks on liialt keeruline siis vaatleme antud reaktsiooni teise nurga alt. Vaatleme järgnevat reaktsiooni:



### Küsimused:

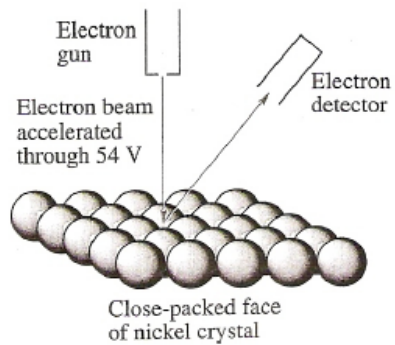
- 1) Joonistage graafik "Lähteainete energia sõltuvus reaktsiooni ajast" mitte-autokatalüütilise reaktsiooni kohta. Kuidas mõjutab katalüütiliste osakeste muutuv kontsentratsioon graafiku kõverust? Palun vastake inglise keeles.
- 2) Põhinedes Le Chatelier' printsiibile ja teadmiste esimesest küsimusest, vastake miks on perioodilised reaktsioonid võimalikud. Palun selgitada inglise keeles.

## Ülesanne 5 (Leedu)

### De Broglie pärand (3 punkti)

1927. aastal demonstreerisid Davisson ja Germer, et elektrone on võimalik nikli kristalli pinnalt difraktsioneerida. Antud tulemust suudeti seletada vaid elektronidele laineomaduste andmisel. Kasutades de Broglie lainepikkuste suhet õnnestus neil arvutada interatomaarne kaugus nikli aatomite vahel mis osutus samalaadseks eelnevate eksperimantaalsete tulemustega mis saadi röntgen-difraktsioon analüüsil.

Davisson ja Germer kasutasid oma töös elektronkiirt mida kiirendati läbi potentsiaalivahe 54,0 volti ning elektronid lähenesid pinnale risti võrreldes pinna normaaliga, nagu ka pildil näidatud. Katseks võetud nikli proovi kuumutati kõrge temperatuurini enne katse algust, mis põhjustas suuremate kristallide ja ühtlase aatomite paigutuse tekke proovi pinnal nagu ka pildil näidatud. Erinevalt röntgenkiirgusest ei läbi elektronid metalli kristalli väga sügavuti ning enamik hajutumisest toimub metallikristalli pindmiselt kihilt. Elektronide hajumine toimub kõige tugevamini 50 kraadi all pinna normaalist ning antud tulemus on selgitatav elektronlainete konstruktiivse interferentsi abil naabruses olevate nikli aatomite suhtes.



Arvutage eksperimendi lähteandmete järgi elektronide lainepikkus, nikli aatomite interatomaarne kaugus üksteisest ja nikli metalliline raadius. *Abiks: Alustage impulsi momendi arvutamisest.*