

2013/2014 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvoorü ülesannete lahendused
9. klass

1. a) **A** – Fe₃O₄ või FeO·Fe₂O₃; **B** – Al₂O₃; **C** – CO; **D** – CO₂; **E** – H₂O; **F** – SO₃; **G** – SO₂; **H** – SiO₂; **X** – Fe; **Y** – Al; **Z** – H₂SO₄.

b) [1] $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$
 [2] $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$
 [3] $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
 [4] $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaHCO}_3$
 [5] $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
 [6] $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

2.

a) **A** brutovalem on C₁₄H₁₇O₆N; **C** brutovalem on C₆H₁₂O₆; **D** brutovalem on C₈H₇ON; **X** brutovalem on C₁₆H₁₀O₂N₂; **Q** brutovalem on C₁₆H₁₂O₂N₂.

Aine **B** identifitseerimiseks vaatame võrrandit **A** + **B** = **C** + **D**: võrrandi paremal pool on kokku aatomeid C₆H₁₂O₆ + C₈H₇ON = C₁₄H₁₉O₇N, vasakul pool on teada aine **A** ehk C₁₄H₁₇O₆N. Seega peab aine **B** sisaldama ülejäänud aatomeid ning on H₂O, vesi.

Aine **E** identifitseerimiseks vaatame võrrandit 2**D** + **E** = **X** + 2**B**: võrrandi paremal pool on kokku aatomeid C₁₆H₁₀O₂N₂ + 2H₂O = C₁₆H₁₄O₄N₂, vasakul pool on teada kaks aine **D** molekuli ehk 2C₈H₇ON = C₁₆H₁₄O₂N₂. Seega peab aine **E** sisaldama ülejäänud aatomeid ning on O₂, hapnik.

b) Kuna ühend **B** on vesi, siis on tegemist järgmise protsessiga: H₂O + CO₂ + kiirgus = C₆H₁₂O₆ + O₂ (tasakaalustatud kujul 6 H₂O + 6 CO₂ + kiirgus = C₆H₁₂O₆ + 6 O₂). See protsess on fotosüntees ning aine **C** on süsivesik (sahhariid).

c) Leiame, mitu taime kasvab sellisel alal: $N(\text{taimed}) = 7000 \text{ km}^2 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{km}^2} \cdot 1 \frac{\text{taim}}{\text{m}^2} = 7 \cdot 10^9 \text{ taime}$

Leiame, kui suur lehtede mass kasvab sellisel alal: $m(\text{lehed}) = 7 \cdot 10^9 \text{ taime} \cdot 100 \frac{\text{lehte}}{\text{taim}} \cdot 5 \frac{\text{g}}{\text{leht}} = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ g}$

Leiame, kui suur mass indikaani sisaldub nendes lehtedes: $m(\text{indikaan}) = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ g} \cdot 0,5\% = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ g}$

Indikaani molekulmass on: $M(\text{indikaan}) = 14 \cdot 12 + 17 \cdot 1 + 6 \cdot 16 + 14 = 295 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

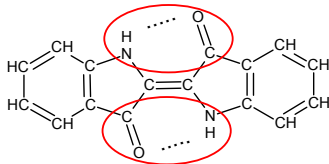
Indigo molekulmass on: $M(\text{indigo}) = 16 \cdot 12 + 10 \cdot 1 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 14 = 262 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Kahest molekulist indikaanist saadakse üks molekuli indigot, seega teoreetiliselt kättesaadav indigo mass on: $m(\text{indigo, teor}) = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ g} \cdot \frac{\text{mol}}{295 \text{ g}} \cdot \frac{1}{2} \cdot 262 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7,8 \cdot 10^9 \text{ g}$

Praktiliselt saadakse kätte $m(\text{indigo, prakt}) = 7,8 \cdot 10^9 \text{ g} \cdot 40\% = 3,1 \cdot 10^9 \text{ g}$
 Teksaste arv, mida saab sellise indigo hulgaga värvida, on: $N(\text{teksad}) =$

$3,1 \cdot 10^9 g \cdot \frac{1 \text{ teksad}}{8 g} = 4 \cdot 10^8$ ehk 400 miljonit. Seega kõigile India elanikele sellest ei jätkuks.

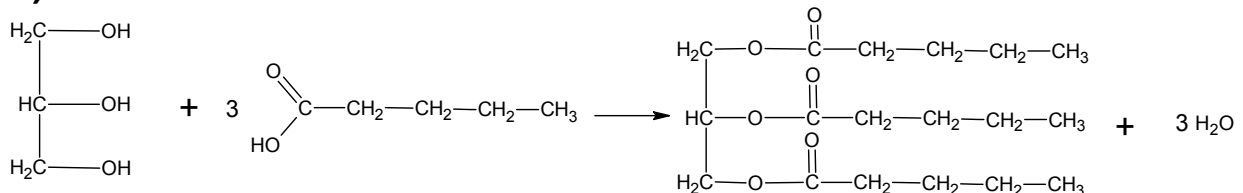
- d) Indigo ei lahustu värvitud kanga seest välja ka riiete korduval pesemisel.
 e) Leukoindigo moodustamisel käitub indigo oksüdeerijana. Õhu käes oksüdeerub leukoindigo hapniku toimel tagasi indigoks, millel on intensiivne sinine värvus.
 f) Vesiniksides tekib sekundaarse amiini vesiniku ja selle läheduses asuva karbonüülrühma hapniku vahel:



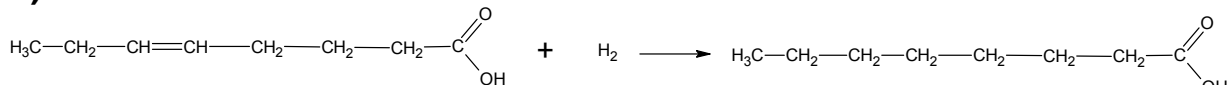
- g) Tüüria purpur (toimeaineks on 6,6'-dibromoindigo).

3. a) Pentaanhape.

b)



c)



- d) Mittepolaarsetes, sest pikk süsinikahel on hüdrofoobne ehk vett hülgav.

4.

- i) Kaugus vaseaatomist järgmise vaseatomini avaldub

$$l = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{3,610 \text{ \AA} \cdot \sqrt{2}}{2} \approx 2,553 \text{ \AA}$$

- ii) Vase ühikraku ruumala on $V = a^3 = (3,610 \text{ \AA})^3 \approx 47,05 \text{ \AA}^3$

- iii) Ühikraku moodustavad 4 vaseaatomit. (Tahkudel olevaid aatomeid on 6 ning iga üks osaleb ühikrakus $\frac{1}{2}$ osaga, tippudes olevaid aatomeid on kokku 8 ja igaüks panustab vaseaatomite koguarvu $\frac{1}{8}$ osa. Seega on vaseaatomeid ühikrakus $n_{\text{vaseaatomid}} = 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$.)

- iv) Vase tihedus on $\rho = \frac{m}{V} = \frac{n_{\text{vaseaatomid}} \cdot A(\text{Cu})}{V} = \frac{4 \cdot 63,5 \text{ amu} \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg/amu}}{47,046 \text{ \AA}^3 \cdot (10^{-10})^3 \text{ m}^3/\text{\AA}^3} \approx 8970 \text{ kg/m}^3$

5. a) i) teemant: kõige kõvem, suurim tihedus.

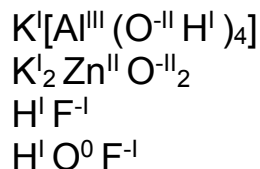
ii) fullereen: omab molekulvõret.

iii) grafiit: parim elektri juht.

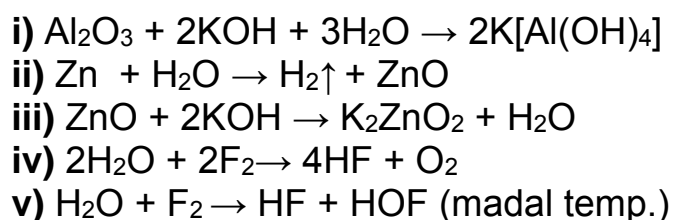
- b) Teemandis on iga süsiniku aatom seotud kovalentselt nelja süsiniku aatomiga, fullereenis ja grafiidis kolme süsiniku aatomiga.
- c) Kõige pikemad on kahe süsiniku vahelised sidemed teemandis, sest seal esinevad süsinike vahel ainult üksiksidemed. Fullereenis ja grafiidis esinevad delokaliseeritud kaksiksidemed nii, et igat sidet võib vaadelda justkui $4/3$ kordset sidet. Et kordse sideme lõhkumiseks kulub alati rohkem energiat, kui üksiksideme lõhkumiseks, ning et lühemad sidemed on reeglina tugevamad, kuna aatomid on üksteisele lähemal, siis on teemandis esinevad üksiksidemed ka pikemad, kui kovalentsed sidemed grafiidis või fullereenis.
- d) Etaani kui gaasi tihedus on vähim: $1,3562 \text{ mg/cm}^3$. Teisendame teiste ainete tihedused kõik samadesse ühikutesse. Pentaani tihedus on 626 kg/m^3 , heksaanil 658 kg/m^3 , heptaanil 684 kg/m^3 .
- e) Vaatame, kuidas sõltub tihedus süsinike arvust. Pentaanis on viis süsinikku ning tihedus on 626 kg/m^3 . Heksaanis on kuus süsinikku ning tihedus kasvab võrreldes pentaaniga 32 kg/m^3 võrra. Heptaanis on seitse süsinikku ning tihedus kasvab võrreldes heksaaniga 26 kg/m^3 võrra. Nende andmete põhjal võiks välja pakkuda mudeli, kus tihedus kasvab ühe süsiniku lisamisel keskmiselt 6 kg/m^3 võrra vähem, kui eelmisel lisamisel. Seega võiks antud lihtsustatud mudeli raames pakkuda, et oktaan on $(26-6) \text{ kg/m}^3$ võrra heptaanist tihedam, seega oktaani tihedus võiks olla $(684+20) \text{ kg/m}^3 = 704 \text{ kg/m}^3$. Kuigi mudel on äärmiselt lihtsustatud, annab ennustus küllalt lähedase tulemuse oktaani tihedusele 703 kg/m^3 .

6. a) **A** – H_2O
B – KOH
C – $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – kaaliumtetrahüdroksoaluminaat
D – H_2
E – ZnO
F – HF
G – O_2
H – HOF
I – K_2ZnO_2 – kaaliumtsinkaat

b)



c)



2013/2014 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused. 10. klass

1.

a) **A** – raud (Fe); **B** – süsinik (C); **C** – kroom (Cr); **D** – vask (Cu); **E** – tina (Sn); **F** – tsink (Zn); **G** – plii (Pb); **X** – molekulaarne hapnik (O₂)

(8x0,5)

b) Peamised oksüdatsiooniastmed; Fe₂O₃(+3), aluseline; Cr₂O₃(+3), amfoteerne; CuO(+2), aluseline; SnO₂(+4) amfoteerne; ZnO(+2) amfoteerne; PbO(+2) amfoteerne;

(6x0,75)

2.

a) i) NaOH + CH₃CH₂COOH = CH₃CH₂COONa + H₂O

NaOH + (CH₃)₂CHCH(NH₂)COOH = (CH₃)₂CHCH(NH₂)COONa + H₂O

NaOH + [CH₃CH₂CH₂NH₃]⁺NO₃⁻ = NaNO₃ + CH₃CH₂CH₂NH₂ + H₂O

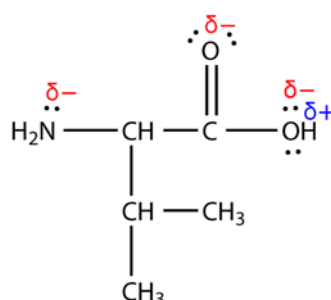
ii) HNO₃ + CH₃CH₂CH₂NH₂ = [CH₃CH₂CH₂NH₃]⁺NO₃⁻

HNO₃ + (CH₃)₂CHCH(NH₂)COOH = [(CH₃)₂CHCH(NH₃)COOH]⁺NO₃⁻

(5x0,5)

b) Valiini molekulide vahel moodustuvad vesiniksidemed või ioonilised sidemed (läbi tsvitteriooni tekkimise). Mõlemad vastused loetakse õigeks.

(1)



(2)

c) i) vedelik, elektrijuht, värvitu

ii) tahkis, mittejuht, värvitu

(6x0,5)

References: Protic Ionic Liquids: Properties and Applications (<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr068040u>)

3.

a) Benseen jaotub kuueks võrdkülgseks kolmnurgaks, kus kõrguse ja aluse vaheline suhe on $\tan 60^\circ = h/0,5L \leftrightarrow L = 2 \cdot h / \tan 60^\circ = 2 \cdot 0,121 / \sqrt{3} = 0,14 \text{ nm}$

(2)

b) Madalaimale energiatasemele vastab $n=1$.

$$E_1 = \frac{n^2 \cdot h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} = \frac{1^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^2 (\text{J} \cdot \text{s})^2}{8 \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (0,14 \cdot 10^{-9})^2 \text{ m}^2} = 3,074 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

(2)

$$\text{c) } \Delta E = E_5 - E_2 = \frac{(5^2 - 2^2) \cdot h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2} = 21 \cdot E_1 = 21 \cdot 3,074 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cdot 6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV/J} = 400 \text{ eV} \quad (2)$$

$$\text{d) } \Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \leftrightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} \quad (1)$$

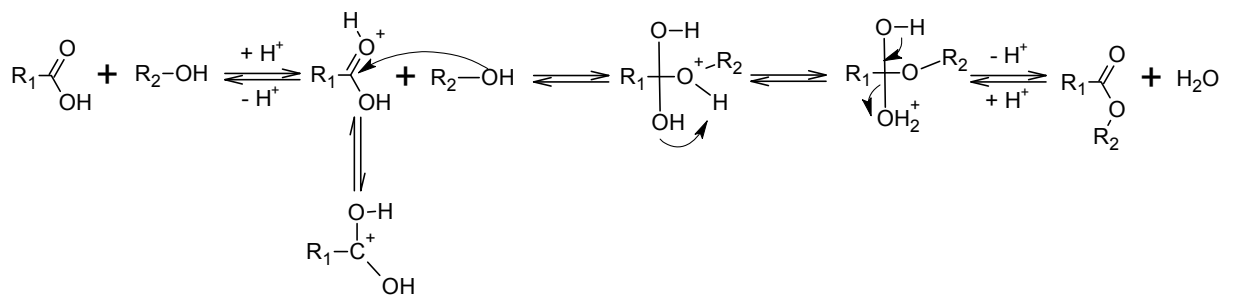
$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot s \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot s^{-1}}{21 \cdot 3,074 \cdot 10^{-18} \text{ J}} = 3,077 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3,077 \text{ nm} \quad (1)$$

e) Lainele iseloomulikud omadused on näiteks lainepikkus, sagedus, difraktsioon, peegeldumine ja osakesele iseloomulikud omadused on mass, laeng.

(2x1)

4.

a)

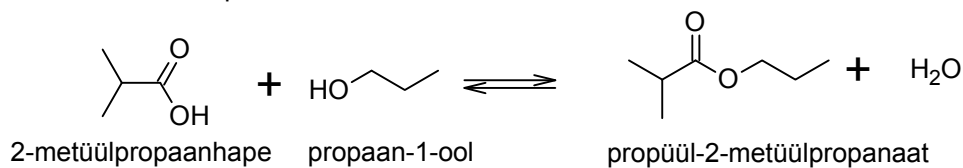
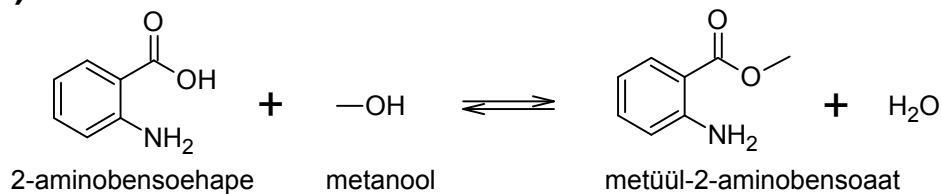


(3)

b) Estri tekke suunas saab tasakaalu nihutada kasutades ühte lähteainet tugevas liias või eemaldades tekkiva vee reaktsioonikeskkonnast.

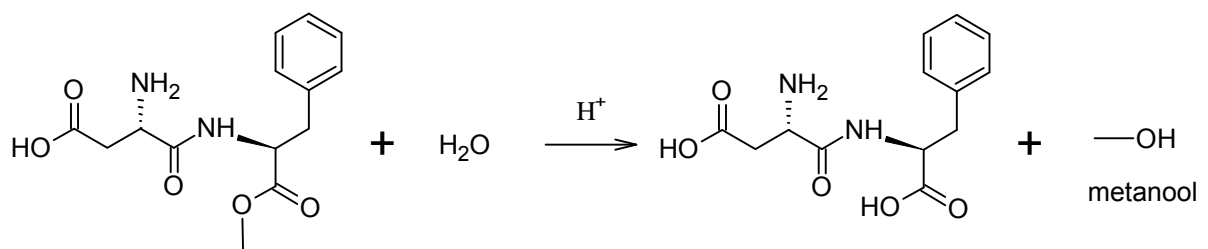
(2x0,5)

c)



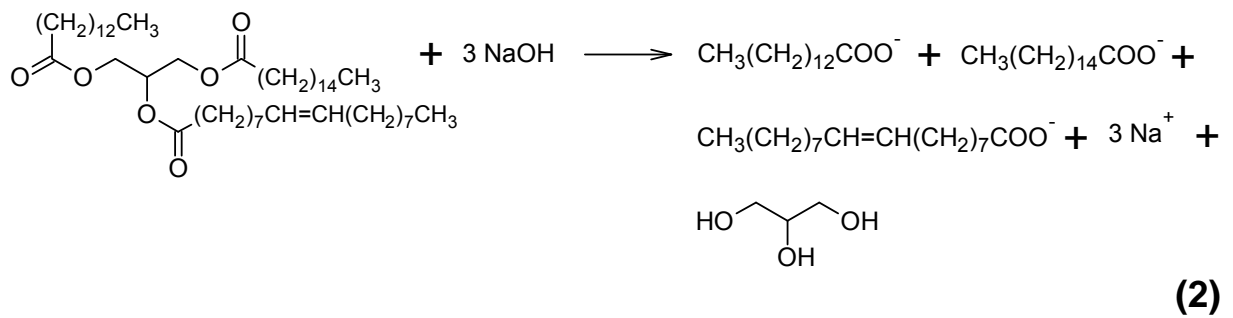
(2x1+4x0,5)

d)



(1)

e)



5.

a) Tuleb leida mõlema reaktsiooni konstant A:

$$A_1 = \frac{k_1}{e^{\frac{-E_a}{RT}}} = \frac{4,52 \cdot 10^{-11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{e^{\frac{-113000 \text{ J/mol}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K}}}} = 6,32 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(1)

$$A_2 = \frac{k_2}{e^{\frac{-E_a}{RT}}} = \frac{6,02 \cdot 10^{-13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{e^{\frac{-109000 \text{ J/mol}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K}}}} = 1,63 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(1)

Kasutades A väärtust, saab leida kiiruskonstandid 40 °C juures:

$$k_1(40 \text{ °C}) = A_1 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} = 6,32 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\frac{-113000 \text{ J/mol}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 313 \text{ K}}} = 8,75 \cdot 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(1)

$$k_2(40 \text{ °C}) = A_2 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} = 1,63 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\frac{-109000 \text{ J/mol}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 313 \text{ K}}} = 1,05 \cdot 10^{-11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(1)

b) Reaktsioon 1 puhul: $k_1(40^\circ) : k_1(20^\circ) = 19,4$ korda
 Reaktsioon 2 puhul: $k_2(40^\circ) : k_2(20^\circ) = 17,4$ korda

(2x1)

Reaktsiooni kiirus suureneb temperatuuri tõustes rohkem sellel reaktsioonil, mille aktivatsioonienergia on kõrgem.

(1)

c) Katalüüsitud reaktsiooni kiiruskonstant on:

$$k_{\text{kat}} = k_1(20^\circ) \cdot 1000 = 4,52 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(1)

seega reaktsiooni aktivatsioonienergia:

$$E_a = (\ln A_1 - \ln k_{\text{kat}}) \cdot RT = (\ln 6,32 \cdot 10^9 - \ln 4,52 \cdot 10^{-8}) \cdot 8,314 \text{ J/mol K} \cdot 293 \text{ K} = 96170 \text{ J/mol} = 96,17 \text{ kJ/mol}$$

(2)

6.

a) i) Tõukejõud; ii) summaarset jõudu ei mõju; iii) tõmbejõud

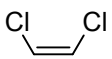
(3x0,5)

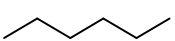
b) Molekulide elektronpilved hakkavad olulisel määral kattuma.

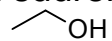
(0,5)

c) madal sulamistemperatuur, pehmus

(2x0,5)

d) i)  Trans-isomeeri vastasasendites paiknevad dipoolmomendid kompenseeruvad ja summaarne dipoolmoment molekulil puudub. Cis-isomeeril on dipoolmoment ja seega on ka tugevamad molekulidevahelised tõmbejõud.

ii)  Sirged ahelad mahuvad üksteisele lähemale ja nii tekib ka suurem molekulidevaheline tõmbejõud.

iii)  Etanool saab anda vesiniksidemeid ja seetõttu on tugevamad tõmbejõud.

iv) Cl₂ Klooril on suurem aatomi raadius ja kõrgem polariseeritavus. Seetõttu on ka tugevamad molekulidevahelised tõmbejõud.

(4x0,5+4x1)

e) i) Li⁺ Liitiumi kation on väiksem, seega on laengutihedus suurem. Mida suurem laeng, seda tugevam interaktsioon veega.

ii) Sr²⁺ Strontsiumi kationil on suurem laeng ja raadius on enam-vähem sama suur kui rubiidiumil. Mida suurem laeng, seda tugevam interaktsioon veega.

(2x0,5+2x1)

2013/14 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooruhendused
11.klass

1. a) Lõhkeaine **X** valemi leidmine: $0,338/12 : 0,0141/1 : 0,197/14 : 0,4507/16$
 $= 0,0282 : 0,0141 : 0,0141 : 0,0282 = C_2HNO_2$ (1)

Kuna aga sellist ühendit ei eksisteeri, siis sellise küllastamatuse korral on iga aatomit vähemalt 3 korda rohkem ning ühendi **X** brutovalem on $C_6H_3N_3O_6$. (0,5)

Tegemist on trinitrobenseeniga (TNB): selle 3 isomeeri on 1,3,5-TNB; 1,2,3-TNB ja 1,2,4-TNB. (3x0,5)

b) Nitrorühm inaktiveerib tugevalt aromaatsset benseeni tuuma ja iga järgneva rühma sisestamine on palju aeglasem ja nõuab aina karmimaid tingimusi. (1,5)

c) Ühend **B** on 2,4,6-trinitrobenseehape. Tänu 3 elektronaktseptoorse nitrorühma toimele aine **B** dekarboksüleerub kergesti termilisel töötlemisel ja muutub 1,3,5-trinitrobenseeniks. (1)

Trinitrotolueeni metüülrühma oksüdeerumisel on näiteks võimalik kasutada $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$; CrO_3 ; $KClO_3$; HNO_3 jne. (2x0,5)

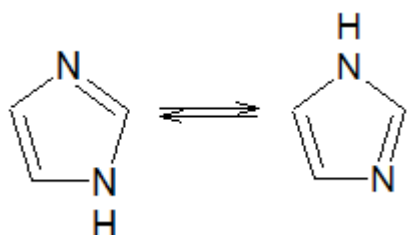
d) TNB plahvatus: $C_6H_3N_3O_6 = 4,5 CO + 1,5 H_2O_{(g)} + 1,5 N_2 + 1,5 C$ (2)

$n(TNB/kg) = 1000 \text{ g} / 213 \text{ (g/mol)} = 4,695 \text{ mol}$ (0,5)

$\Delta H_f(\mathbf{X}) = -135 \text{ kJ/kg} / 4,695 \text{ (mol/kg)} = -28,75 \text{ kJ/mol}$ (0,5)

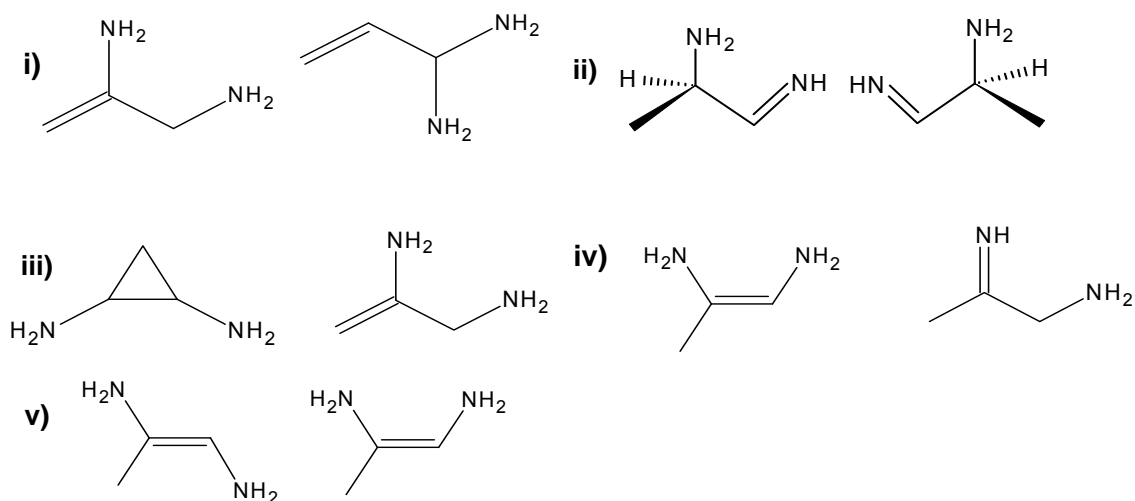
$\Delta H_{\text{plahvatus}} = (1,5 \cdot (-241,82 \text{ kJ/mol}) + (4,5 \cdot (-110,525 \text{ kJ/mol})) - (-28,75 \text{ kJ/mol}) = -831,37 \text{ kJ/mol}$ (1)

e) Mida negatiivsem on ühendi tekkeentalpia (suurem on tekkereaktsiooni soojusefekt), seda rohkem soodustatud on selle tekkimine keemilises protsessis. TNB tekkeentalpia on palju positiivsem kui TNBA tekkeentalpia, millest saab järeldada, et TNB otsese sünteesi protsess ei ole eriti soodustatud (nitreerimise reaktsiooni soojusefekt on üsna väike), mis leiab tõestamist ka eksperimentaalselt. (1,5)

2. a)  Imidasool esineb tautomeersel kujul. (0,75x2 struktuuride eest; 0,5 isomeeria nimetuse eest)

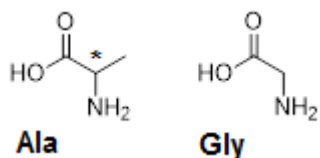
b) i) regioisomeerid (1); ii) tautomeerid (2); iii) enantiomeerid (2)

iv) funktsionaalrühma isomeerid (2); v) E/Z isomeerid (2)

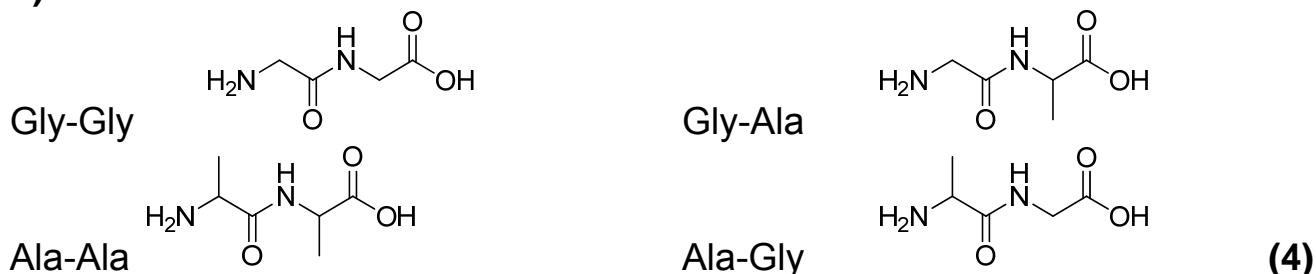


Penalt -0,5p kui rohkem kui 1 struktuur ei ole graafiliselt joonistatud.
 Penalt -1p kui mitte ükski struktuur pole graafiliselt joonistatud.

3. a) (2x1 struktuuride eest, 1 kiraalse tsentri eest)



b)



c) Iga aminohappe lisamiseks on vaja läbi viia 2 sünteesietappi ning sünteesi lõpus eemaldatakse peptiid polümeerilt, seega 11 aminohappest koosneva peptiidi süntees on 23-etapiline. (1)

$$0,5 = x^{23} \Rightarrow x = \sqrt[23]{0,5} = 97\% \quad (1)$$

4. a) ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He}^+ + e^- + \tilde{\nu}$ (2)

b) Reaktsioon on 1. järku, sest osaleb ainult 1 reagent ning tegu on lihtreaktsiooniga. (1)

$$\text{c) } \frac{N_0}{2^n} = N_t \rightarrow 2^n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{0,11} = 9 \quad (1)$$

$2^3 = 8$, mis tähendaks, et kui lagunenu on vähemalt 89% tritiumist, on kulunud $t \cdot n$ aastat, kus $n=4$, kui n peab olema täisarv. Seega kuluks 89% tritiumi lagunemiseks $t = 4 \cdot 12,36$ aastat = 49,44 aastat. (1)

$$d) k = \frac{\ln 2}{\tau} = 0,056 \text{ a}^{-1} \quad (2)$$

$$5. a) \text{ Lahus 1: } c(\text{HCl}) = \frac{0,10\text{M} \cdot 10,0\text{ml}}{100\text{ml} + 10,0\text{ml}} = 0,0091 \text{ M} \quad (0,5)$$

Kuna HCl on tugev hape, siis: $c(\text{HCl}) = [\text{H}^+]$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0,0091) = 2,04 \quad (1)$$

Lahus 2: Vastava kontsentratsiooniga puhverlahus on võimeline mõeldukal lahjendamisel püsivat pH väärtust hoidma, mistõttu on korrektne eeldada, et ka saadud lahuse pH on **4,76** (tegelikult pH väärtus tõuseb ligikaudu 0,002 ühiku võrra). (1)

$$\text{Lahus 3: } c(\text{NH}_3) = \frac{0,1 \text{ M} \cdot 10,0\text{ml}}{100\text{ml} + 10,0\text{ml}} = 0,0091 \text{ M} \quad (0,5)$$

Reaktsioonivõrrand: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a = 14 - 9,25 = 4,75 \quad (0,25)$$

Vastavalt reaktsioonivõrrandile $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ ja $[\text{NH}_3] = c(\text{NH}_3) - [\text{OH}^-]$

$$\text{Järelikult } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{NH}_3) - [\text{OH}^-]} = 10^{-4,75} \quad (0,5)$$

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b \cdot [\text{OH}^-] - K_b \cdot c(\text{NH}_3) = 0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot c(\text{NH}_3)}}{2} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (1)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log[\text{OH}^-]) = 14 - 3,41 = 10,59 \quad (0,5)$$

b) Happe lisamisel atsetaatpuhvriks suureneb lahuses äädikhappe molekulide ja väheneb atsetaatioonide kontsentratsioon. Valem, mis seob $\text{p}K_a$, pH ning happe (äädikhappe) ja vastava aniooni (atsetaat) suhet on puhverlahuse

$$\text{valem: } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (0,5)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] - x}{[\text{CH}_3\text{COOH}] + x}, \text{ kus } x \text{ on lisatud HCl kontsentratsioon.} \quad (0,5)$$

Tasakaalulised kontsentratsioonid võime asendada moolide arvuga lahuses:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - n_{\text{HCl}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{HCl}}}$$

$$\text{Kuna algselt } \text{pH} = \text{p}K_a, \text{ siis } n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,001 \text{ mol} \quad (0,25)$$

$$n(\text{HCl}) = 0,0091 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ L} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$\text{Seega pH pärast happe lisamist: } \text{pH} = 4,76 + \log \frac{0,001 \text{ mol} - 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,001 \text{ mol} + 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}} = 4,68 \quad (1)$$

Selgub, et happe lisamisel oli lahuse pH muutus suhteliselt väike (0,08 ühikut), mistõttu ka indikaatori värvus ei muutunud. (0,5)

c) Antud juhul soovitakse teha puhverlahust, mille $\text{pH} = \text{p}K_a$. Avaldades selle lahuse jaoks puhverlahuse valemi, on näha, et sellisel juhul $n(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_4^+)$:

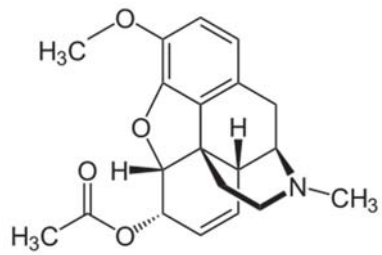
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_4^+}}$$

$$n(\text{HCl})_{\text{lisada}} = \frac{n_{\text{NH}_3}(\text{algne})}{2} = \frac{0,001 \text{ mol}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (1)$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,10 \text{ M}} = 0,005 \text{ l} = \mathbf{5 \text{ ml}}$$

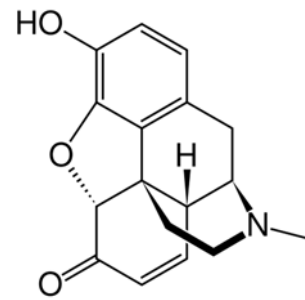
(0,5)

6. a) A



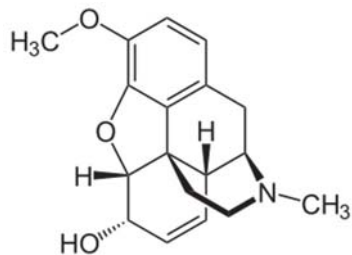
(2)

E



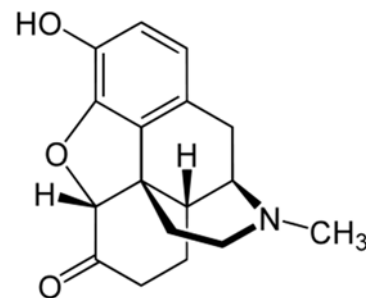
(1)

B



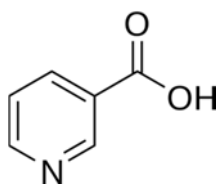
(1)

F



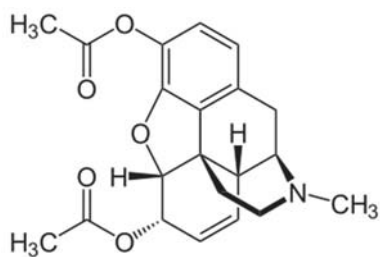
(2)

C



(1)

D



(2)

b) nikotiinhape, niatsiin, vitamiin B3

(1)

c) opioidid

(1)

2013/2014 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

12. klass

Ülesannete lahendused

1. a) A- Vask; B – Tsink; C - Messing ehk valgevask
- b) Anoodil – oksüdeerumine: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$, katoodil – redutseerumine:
 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
- c) Tsinksulfaadi kontsentratsioon 0,01 M; vasksulfaafi kontsentratsioon:
 $M(CuSO_4) = 159,6 \text{ g/mol}$
 $c = m / (M \cdot V) = 320 / (159,6 \cdot 1) = 2,01 \text{ (M)}$
 Kasutades Nernsti võrrandit ilma aktiivsusi arvestamata (kuigi peaks)
 $E_{red} = E^{\circ}_{red} - [RT / (z \cdot F)] \cdot \ln ([Red] / [Ox])$
 $E(\text{katood}) = 0,34 - [8,31 \cdot (25 + 273) / (2 \cdot 96\,500)] \cdot \ln (1 / 2,01) = 0,349 \text{ V}$
 $E(\text{anood}) = -0,76 - [8,31 \cdot (25 + 273) / (2 \cdot 96\,500)] \cdot \ln (1 / 0,01) = -0,819 \text{ V}$
 $E(\text{rakk}) = E(\text{katood}) - E(\text{anood}) = 0,349 \text{ V} - (-0,819 \text{ V}) = 1,17 \text{ V}$ **d)** Kui kihid seguneks, siis reageeriks vasksulfaat otse metalse tsingiga ja voluringi ei tekiks.

2.

- a) $2 H_3PO_4 + 3 Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 6 H_2O$
- b) $M(H_3PO_4) = 98,00 \text{ g/mol}$
 $c(H_3PO_4, \text{ koolajoogis}) = (0,054 \text{ g} / 98,00 \text{ g/mol}) / 0,330 \text{ dm}^3 = 1,6698 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \approx 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
- c) Teeme esialgu eelduse, et suurem osa vesinikuioone tuleb esimese astme dissotsiatsioonist $H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$. Kujutame ette olukorda, kus esialgu oli lahus mittetasakaaluline ja seal oli H_3PO_4 kontsentratsioon $c = 1,6698 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Siis dissotsieerus x mooli fosforhapet ning tekkis x mooli $H_2PO_4^-$ ja x mooli H^+ osakesi, kusjuures alles jäi $c-x$ mooli H_3PO_4 osakest.
 Dissots. konstandi definitsioonist saame: $K_{a1} = x^2 / (c-x)$, kust saame ruutvõrrandi $x^2 + K_{a1} \cdot x - K_{a1} \cdot c = 0$. Selle lahendamisel saame, et $[H^+] = x = 1,3996 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, kust $pH = -\log([H^+]) = 2,85399 = \sim 2,854$.
 Nüüd tuleb kontrollida esialgu tehtud eeldust, et teise ja kolmanda astme dissotsiatsioon on tühised. Kuna $[H^+] \cong K_{a1}$, on lahuses peamiselt H_3PO_4 ja $H_2PO_4^-$ osakesed. Alternatiivina võib eelduse kontrollimiseks arvutada K_{a2} definitsioonist $[HPO_4^{2-}]$ väärtuse.
- d) Kuna mao pH on lähedane pK_{a1} -le siis on enamuse fosforhapest H_3PO_4 ja $H_2PO_4^-$ vormis. Kuna $pH > pK_{a1}$ siis on $H_2PO_4^-$ ülekaalus.

$$\% (H_2PO_4^-) = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]} = \frac{\frac{K_1}{[H^+]}}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3}} = 88\%$$

e) $n(H_3PO_4) = 1,6698 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \cdot 10,0 \text{ dm}^3 = 0,016698 \text{ mol}$

Iga mooli fosforhappe täielikuks reageerimiseks on vaja 3/2 mooli kaltsiumhüdrosiidi.

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 3/2 \cdot n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,025047 \text{ mol}$$

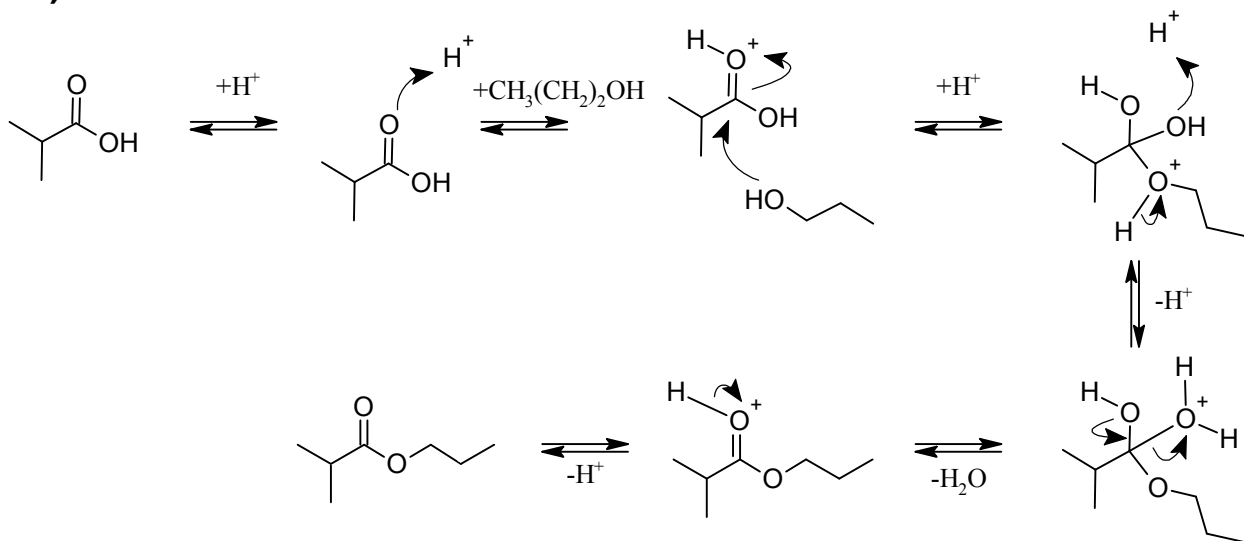
$$M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,09 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,025047 \text{ mol} \cdot 74,09 \text{ g/mol} = 1,8557 = \sim 1,86\text{g}$$

3. a) **A** – propüül-2-metüülpropanaat (propüülisobutanaat)

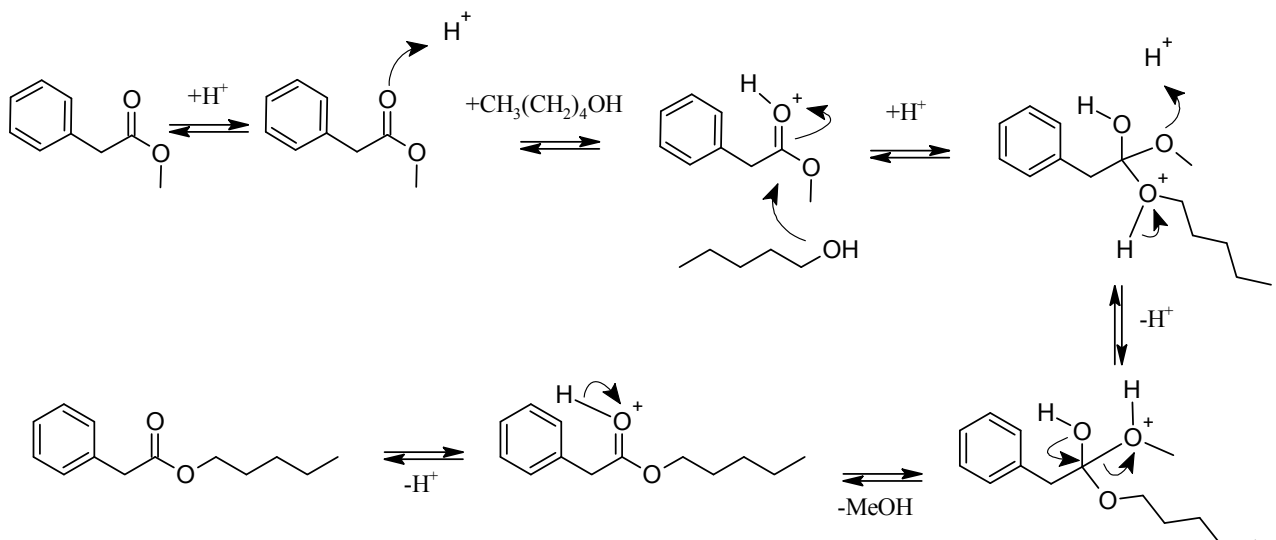
B – metüül-2-fenüületanaat

b) Mehhanism:

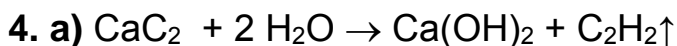


c) Et tasakaalulisest reaktsioonist suuremat saagist saada, tuleks lähteaineid rohkem võtta ja saaduseid kogu aeg reaktsioonikeskkonnast eemaldada. Ehk siis reaktsioonil kasutada veevaba propanooli lahust ning reaktsioonist vett kogu aeg eemaldada (destilleerida).

d) Mehhanism



e) Tekkivat metanooli on kõrgel temperatuuril kerge reaktsioonisegust eemaldada, et saada häid saagiseid.



b) Leiame soojusefekti 1 mol CaC_2 reageerimise kohta vastavalt Hessi seadusele:

Reaktsioon (1) produktide seas on otsitava reaktsiooni lähteaine (CaC_2) sama stöhhiomeetrilise kordajaga nagu otsitavas reaktsioonis, seega tuleb arvutusse ΔH_1 vastandmäärgilisena.

Reaktsioon (2) produktiks on otsitava reaktsiooni produkt (C_2H_2) sama stöhhiomeetrilise kordajaga, seega on arvutuses ΔH_2 samamäärgilisena.

Reaktsioon (5) produktiks on otsitava reaktsiooni produkt (Ca(OH)_2) sama stöhhiomeetrilise kordajaga, seega on arvutuses ΔH_5 samamäärgilisena.

Valitud reaktsioonide kombineerimisel jääb puudu lähteainete pool üks H_2O ; lähteainete pool on üle CO ja H_2 ning saaduste pool C . Reaktsiooni saab terviklikuks kui lisaks kombineerida pool vastupidist reaktsiooni (3) ja pool reaktsiooni (4). Seega lisandub arvutusse $-0,5 \cdot \Delta H_3$ ja $0,5 \cdot \Delta H_4$.

Reaktsioon (6) on üleliigne. Hessi seaduse kohaselt:

$$\Delta H_r = -\Delta H_1 + \Delta H_2 - 0,5 \cdot \Delta H_3 + 0,5 \cdot \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_r = -465 + 227 - 0,5 \cdot (-572) + 0,5 \cdot (-221) + (-65) = -127,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Reageerinud } \text{CaC}_2 \text{ moolide arv: } n = \frac{m}{M} = \frac{15}{64} = 0,234 \text{ mol}$$

$$\text{Toimunud reaktsiooni soojusefekt: } \Delta H = 0,234 \cdot (-127,5) = -29,9 \text{ kJ}$$

c) Reaktsioon on eksotermiline (sest $\Delta H < 0$).

5. a) **A** CO süsinikmonooksiid e vingugaas

B Fe(CO)_5 pentakarbonüülraud

C Fe_2O_3 raud(III)oksiid

D H_2 vesinik

E C süsinik

F FeS_2 püriit või raudpüriit

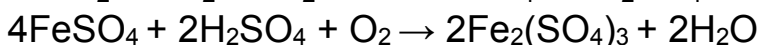
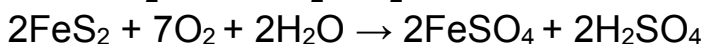
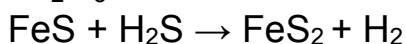
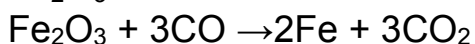
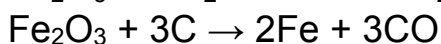
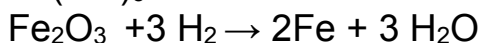
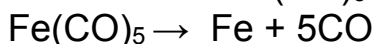
G FeS raud(II)sulfiid

H H_2S vesiniksulfiid

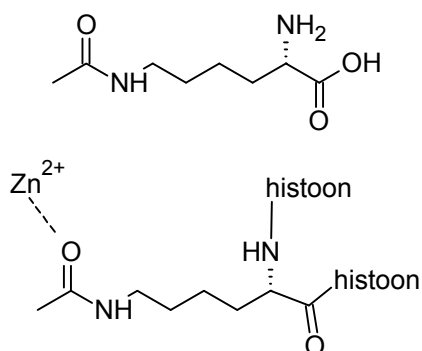
I FeSO_4 raud(II)sulfaat

J $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ raud(III)sulfaat

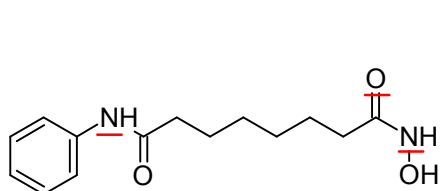
b) $\text{Fe} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe(CO)}_5$



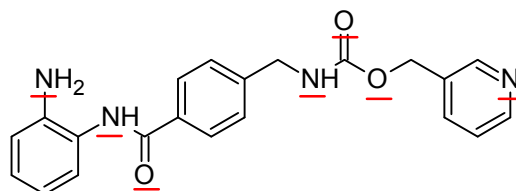
6. a) Looduses esinev lüsiin on S-isomeer. Zn^{2+} ioonil on vabad orbitaalid, mis saavad seostuda elektronegatiivsete aatomite vabade elektronpaaridega. Kuna valgu koostises on amino- ja happe rühm seostunud teiste aminohapetega, on HDACi ensüümile kättesaadav vaid kõrvalahelasse kuuluv amiidrühma hapnik.



b) Põhimõtteliselt võivad tsingiga seostuda kõik vaba elektronpaariga aatomid.

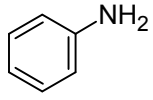
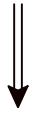
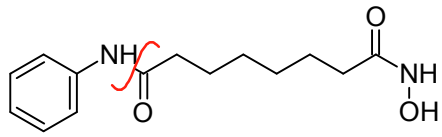


Vorinostat

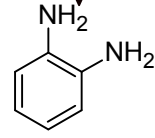
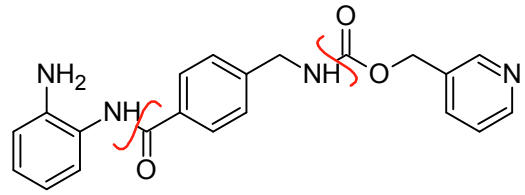
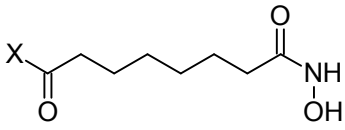


Etinostat

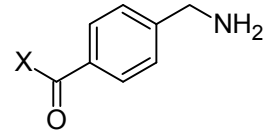
c) Kus X on mingisugune lahkuv rühm:



+



+



+

