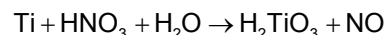
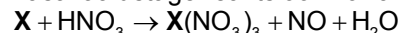


2010/2011 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

12. klass

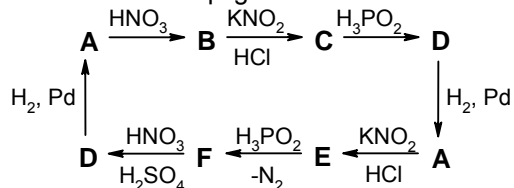
1. Titaan moodustab metalliga **X** intermetallilise ühendi, mille koostist võib kirjeldada empiirilise valemiga Ti_xX_y , kus x ja y on täisarvud. 4,01 grammi antud ühendi lahustamisel kontsentreeritud lämmastikhappes eraldub rõhul 1 atm ja 20°C juures 1,94 dm³ lämmastikoksiidi (NO). Titaanist tekib antud reaktsiooni tulemusena hape H_2TiO_3 ning tundmatust metallist tekib sool, milles elemendi **X** oksüdatsiooniaste on +III. Kusjuures (juhulikul) intermetalliidi 4,01 grammis on metalli **X** hulk millimoolides (mmol) võrdne tema molaarmassiga (g/mol).

a) Tasakaalustage reaktsioonivõrrandid: (4)



b) Leidke arvutustega intermetallilise ühendi empiiriline valem. (5) 9p

2. Massi-spektromeetria abil määratakse ained nende molekulidest tekitatud ionide m/z väärtuste abil, kus m on iooni mass (a.m.ü.) ning z on iooni laeng (absoluutväärtus elementaarlaengu ühikutes). Iooni saamiseks kasutakse mitmeid meetodeid. Nendest elektropihustus-ionisatsiooni (ESI) tulemusliku rakendamise eest omistati John B. Fennile 2002. aastal Nobeli preemia. Ioonilise aine või selle ioonilise vormi puhul esinevad ESI-MS spektris ioonidele vastavad m/z piigid.



Ainetest, mis on toodud skeemil, on teada, et aine **C** ESI-MS spektris on piigid väärtustega $m/z = 35, 37$ ja 150, aga **E** spektris on kolm piiki väärtustega $m/z = 35, 37$ ja 105. Lisaks on teada, et ained **C** ja **E** sisaldavad ($-N_2^+$) rühma ning **F** on lihtne monotsüklikiline aromaadne ühend.

- a) Kirjutage ainete **A, B, C, D, E, F** struktuurivalemid. (6)
- b) Milline ainetest **A-E** on kõige tugevam nukleofiil? (1)
- c) Kirjutage CH_3Br ja ainetest **A-E** kõige tugevama nukleofiili reaktsioonisaaduste struktuurivalemid. (3)
- d) Mis m/z väärtustega piigid esinevad **c)** reaktsioonisaaduste ESI-MS spektrites? Spektri saamiseks kasutakse neutraalset lahust. (2) 12 p

3. Paljud elusorganismides toimuvad keemilised reaktsioonid kujutavad endast tegelikult reaktsioonipaare, kus energeetiliselt soodsam reaktsioon on seotud ja võimaldab toimuda energeetiliselt ebasoodsamal. Üheks näiteks sellisest reaktsioonipaarist on glükoosi energiaks muutmise esimene etapp – glükoosi fosforüleerimine. Paari esimeseks osareaktsiooniks on fosforüülrühma ülekanne ATP-ilt (ATP – AdenosiinTriFosfaat) veele (**I**). Teine osareaktsioon on fosforüülrühma ülekanne veega tekkinud ühendilt glükoosile – fosfoesterdus (**II**). Reaktsioonide vabaenergia muudud on vastavalt $\Delta G_I^\circ = -30,5$ kJ/mol ja $\Delta G_{II}^\circ = 14,0$ kJ/mol. Leiame, kui palju on nihutatud ebasoodsa reaktsiooni tasakaal inimorganismis.

a) Kirjutage summaarse reaktsiooni skeem. (1)

b) Arvutage selle Gibbsi vabaenergia muut. (1)

c) Arvutage reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtus 25 °C juures. (3)

d) Arvutage fosforüleeritud ja fosforüleerimata glükoosi kontsentratsioonide suhe lihasrakus (37 °C), kui samas rakus ATP/ADP suhe on 12:1. (4)

Vihje: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, kus T on absoluutne temperatuur, R on gaasi universaalkonstant ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ja K on reaktsiooni tasakaalukonstant. (4) 9 p

4. Raua korrosioon on suur majanduslik probleem. Esimeses lähenduses võib korrosiooni kui elektrokeemilist protsessi kirjeldada summaarse võrrandiga: $4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3$. Poolreaktsiooni $Fe - 3e^- = Fe^{3+}$ vabaenergia (ΔG° , $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$) on $-11,6$ kJ/mol, hapniku hüdroksiidiooniks redutseerimise poolreaktsiooni ΔG° on $-154,4$ kJ/mol.

a) Arvutage elektrokeemilise elemendi standardne EMJ, kui toimuvad poolreaktsioonid on ruumiliselt eraldatud. (2)

b) Arvutage korrosiooni ΔG tingimusel: 283 K, kui $[Fe^{3+}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $pOH = 7$, $p(O_2) = 0,2$ bar (aasta keskmised tingimused). (2)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}, \text{ kus } F \text{ on } 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}, n - \text{elektronide arv.}$$

Aasta jooksul toodetakse maailmas 1350 miljonit tonni rauda, millest 20% hävib korrosiooni tõttu. Majanduslikkahju on umbes 900 miljardit eurot. Teoreetiliselt võib $Fe(OH)_3$ redutseerida tagasi söega.

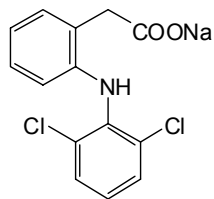
c) Kirjutage redutseerimise reaktsiooni võrrand. (1)

d) Tõestage arvutustega, et $Fe(OH)_3$ redutseerimine söega on termodünaamiliselt võimalik. CO_2 ja H_2O tekke Gibbsi energiad ΔG° on vastavalt $-394,4$ ning $-237,2$ kJ/mol. (2)

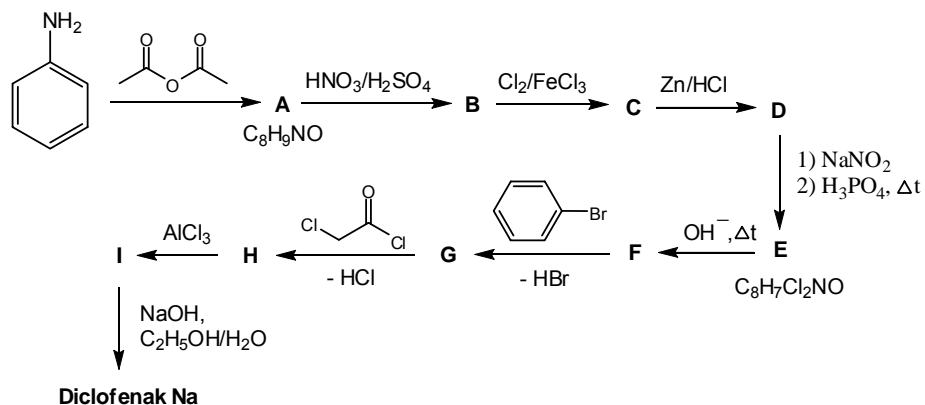
e) Arvutage, kui palju maksab ühe aasta jooksul tekkiva raud(III)hüdroksiidi tagasi redutseerimiseks vajaliku söe mass, kui 1 kg kivisütt maksab 0,10 €. (4)

f) Selgitage, miks söega rooste redutseerumise meetod pole kasutusel, kuid raua saamiseks rauamaagist kasutakse just kivisütt? (1) 12 p

5. Naatriumdiklofenak on üks tähtsamatest mittesteroidsetest analgeetikumidest. Ta kuulub paljude põletikuvastaste preparaate koostisesse. Allpool oleval pildil on toodud diklofenaki sünteesiskeem aniliinist, mis koosneb 10 etapist. Lisaks on sünteesi kohta teada järgmist:



- **B** on mononitreerimise produkt;
- **F** on tasapinnaline sümmeetriline molekul;
- reaktsioonis **B** → **C** toimub kahe vesiniku aatomi asendamine;
- reaktsioon **H** → **I** on sisemolekulaarne, AlCl_3 on katalüsaator;
- reaktsioonis **E** → **F** ja **I** → naatriumdiklofenak toimuvad sama mehhanismi järgi.



a) Kirjutage ühendite **A–I** struktuurivalemid.

9 p

6. Iisraeli teadlastel õnnestus tõsta kartulipatarei võimsust 10 korda, vahendab mainekas teadusajakiri „Nature“. Selleks keedeti kartuleid enne 1 mm paksuste tsink- ja vaskplaatide (mõõtudega 9 cm×5 cm) vahele asetamist. Nüüd suudavad viis kartulipatarei elementi põlema panna valgusdiodi. Vesinik- ja tsinkelektroodi standardpotentsiaalid on vastavalt 0 V ja $-0,76$ V; tsingi tihedus on $7,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

- a) Kirjutage galvaanielemendis toimuv anoodireaktsiooni ja katoodireaktsiooni võrrand. (2)
- b) Arvutage kartulipatarei teoreetiline energiamahutus ($W\cdot h$) kui reaktsioon kulgeb kuni on lahustunud $5 \mu\text{m}$ paksune tsingikiht. (4)
- c) Arvutage, kui kaua saaks valgusdiod põleda (2 V, 5 mA). (3)

Vihje: $1 \text{ W} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ V}$, $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$

9 p