

2013/14 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru lahendused
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)**

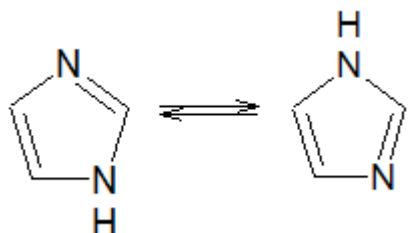
d) TNB plahvatus: $C_6H_3N_3O_6 = 4,5 CO + 1,5 H_2O_{(g)} + 1,5 N_2 + 1,5 C$ **(2)**

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

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

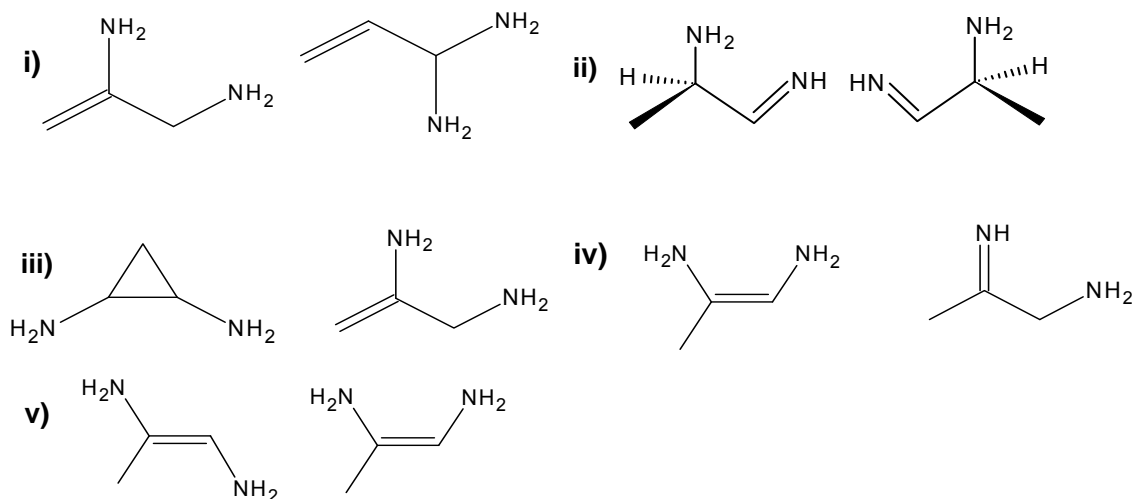
$\Delta H_{\text{plahvatus}} = (1,5 \cdot (-241,82 \text{ kJ/mol}) + (4,5 \cdot (-110,525 \text{ kJ/mol})) - (-28,75 \text{ kJ/mol}) =$
 $= -831,37 \text{ kJ/mol}$ **(1)**

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)**

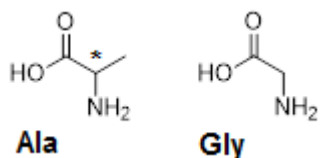
b) i) regioisomeerid **(1)**; **ii)** tautomeerid **(2)**; **iii)** enantiomeerid **(2)**

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 $n(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_4^+)$:

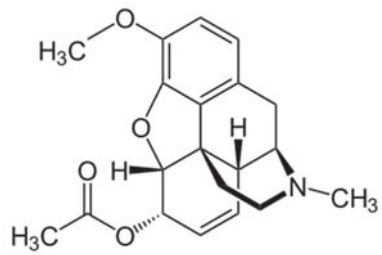
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_4^+}}$$

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

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

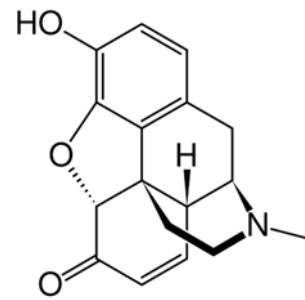
(0,5)

6. a) A



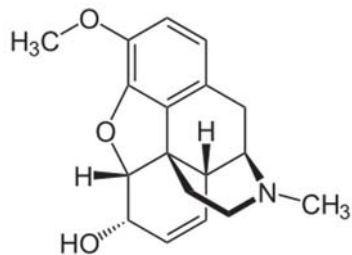
(2)

E



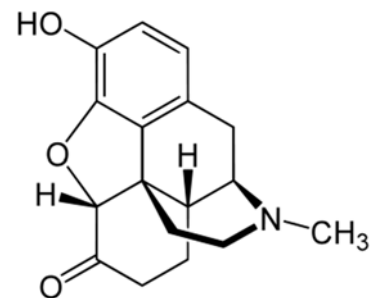
(1)

B



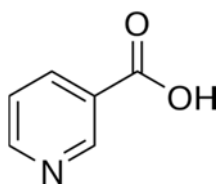
(1)

F



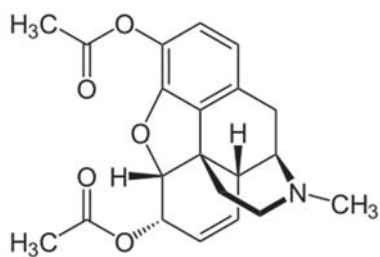
(2)

C



(1)

D



(2)

b) nikotiinhape, niatsiin, vitamiin B3

(1)

c) opioidid

(1)