

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) $M(H_3PO_4) = 98,00 \text{ g/mol}$
 $c(H_3PO_4, \text{ koolajoogis}) = (0,054 \text{ g} / 98,00 \text{ g/mol}) / 0,330 \text{ dm}^3 = 1,6698 \cdot 10^{-3} \approx 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
- 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 kaltsiumhüdroksiidi.

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

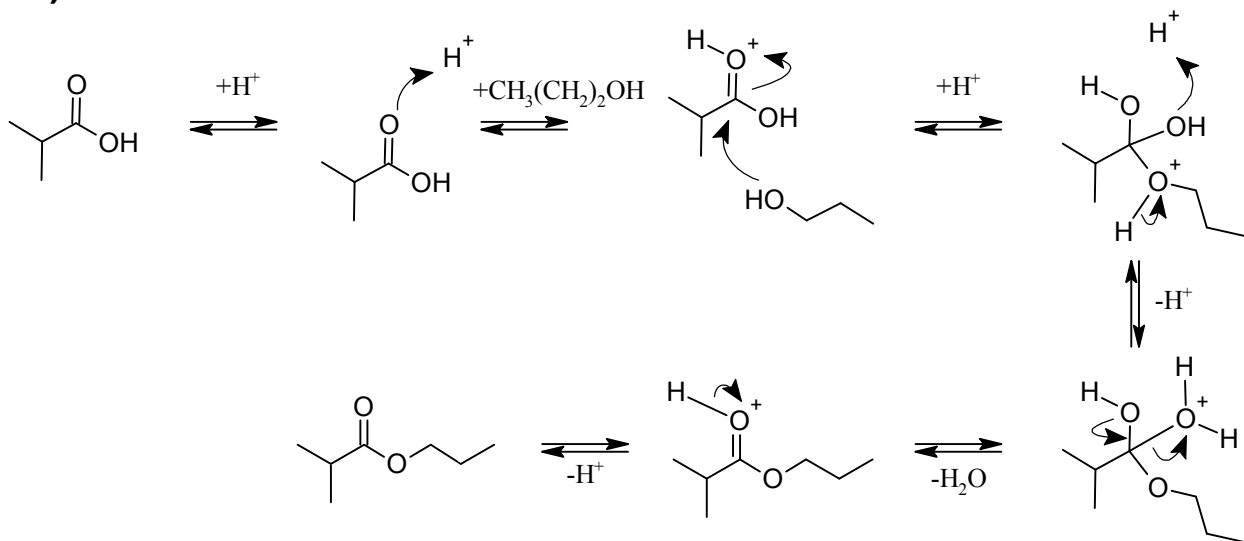
$$M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,09 \text{ g/mol}$$

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

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

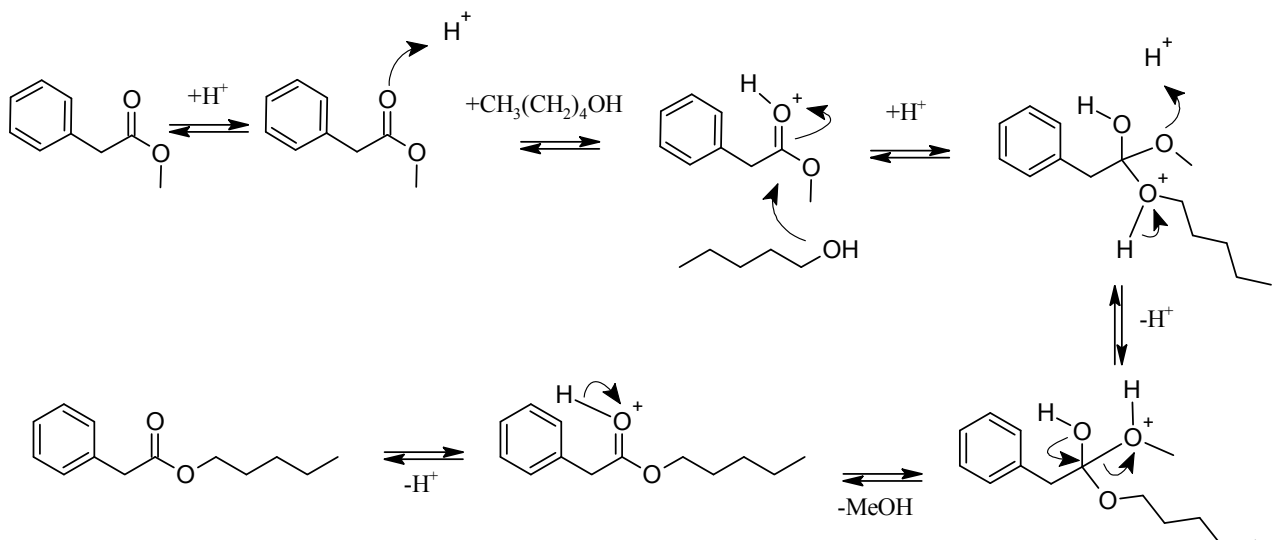
B – metüül-2-fenüületanaat

b) Mehhanism:

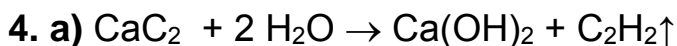


c) Et tasakaalulisest reaktsioonist suuremat saagist saada, tuleks lähteaineid rohkem võtta ja saaduseid kogu aeg reaktsioonikeskkonnast eemaldada. Ehk siis reaktsioonil kasutada veevaba propanooli lahust ning reaktsioonist vett kogu aeg eemaldada (destilleerida).

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:

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

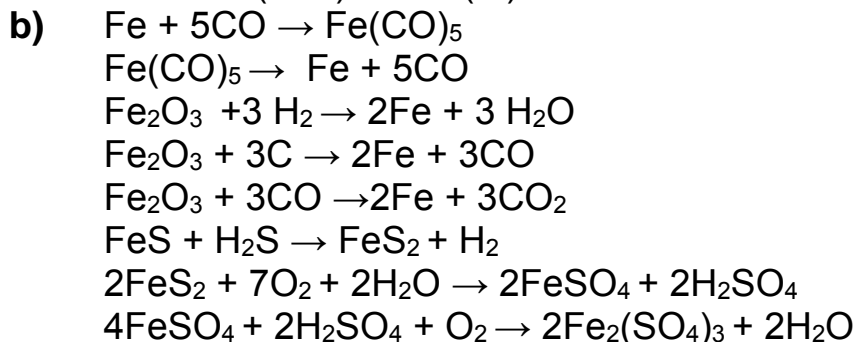
$$\Delta H_r = -465 + 227 - 0,5 \cdot (-572) + 0,5 \cdot (-221) + (-65) = -127,5 \text{ kJ/mol}$$

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

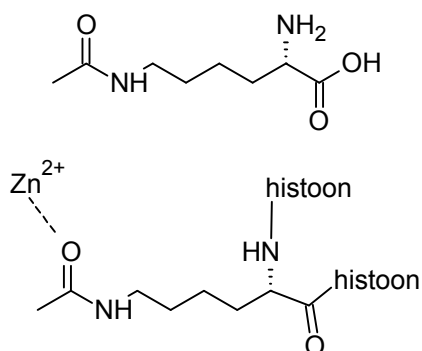
$$\text{Toimunud reaktsiooni soojusefekt: } \Delta H = 0,234 \cdot (-127,5) = -29,9 \text{ kJ}$$

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

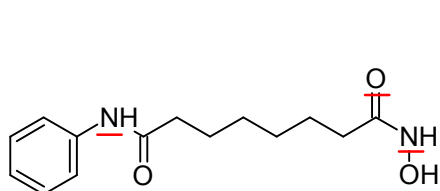
5. a) **A** CO süsinikmonooksiid e vingugaas
B Fe(CO)_5 pentakarbonüülraud
C Fe_2O_3 raud(III)oksiid
D H_2 vesinik
E C süsinik
F FeS_2 püriit või raudpüriit
G FeS raud(II)sulfiid
H H_2S vesiniksulfiid
I FeSO_4 raud(II)sulfaat
J $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ raud(III)sulfaat



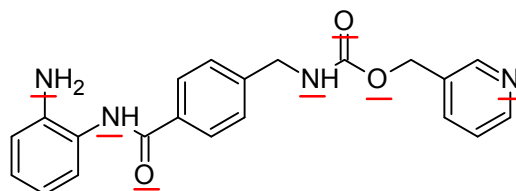
6. a) Looduses esinev lüsiin on S-isomeer. Zn^{2+} ioonil on vabad orbitaalid, mis saavad seostuda elektronegatiivsete aatomite vabade elektronpaaridega. Kuna valgu koostises on amino- ja happe rühm seostunud teiste aminohapetega, on HDACi ensüümile kättesaadav vaid kõrvalahelasse kuuluv amiidrühma hapnik.



b) Põhimõtteliselt võivad tsingiga seostuda kõik vaba elektronpaariga aatomid.

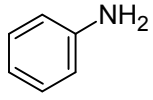
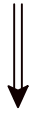
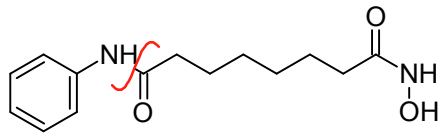


Vorinostat

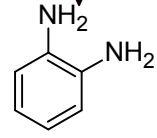
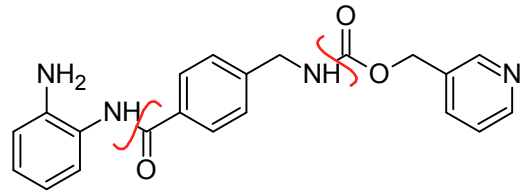
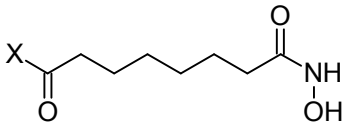


Etinostat

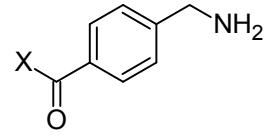
c) Kus X on mingisugune lahkuv rühm:



+



+



+

