

2015/16 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused
11.-12. klass

$$1. a) k_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} = 710000 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{52000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 600 \text{ K}}} = 21,09 \text{ s}^{-1} \quad (0,5)$$

c_i = aine i kontsentratsioon reaktoris (ja reaktorist väljuvas voos)
 $c_A = c_{A0} \cdot (1 - X_A) = 1500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot (1 - 0,85) = 225 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (0,5)$

Massi jäävuse seadus aine A kohta: $F \cdot c_{A0} - F \cdot c_A - V \cdot k_1 \cdot c_A = 0 \quad (1)$

$$V = \frac{F \cdot (c_{A0} - c_A)}{k_1 \cdot c_A} = \frac{2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (1500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} - 225 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})}{21,09 \text{ s}^{-1} \cdot 225 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} \approx 0,64 \text{ m}^3 \quad (1)$$

$$b) k_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} = 530000 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{76000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 600 \text{ K}}} = 1,28 \text{ s}^{-1} \quad (0,5)$$

Massi jäävuse seadus aine B kohta: $V \cdot k_1 \cdot c_A - F \cdot c_B - V \cdot k_2 \cdot c_B = 0 \quad (1)$

$$c_B = \frac{V \cdot k_1 \cdot c_A}{V \cdot k_2 + F} = \frac{0,6448 \text{ m}^3 \cdot 21,09 \text{ s}^{-1} \cdot 225 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{0,6448 \text{ m}^3 \cdot 1,28 \text{ s}^{-1} + 2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} \approx 949 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (1)$$

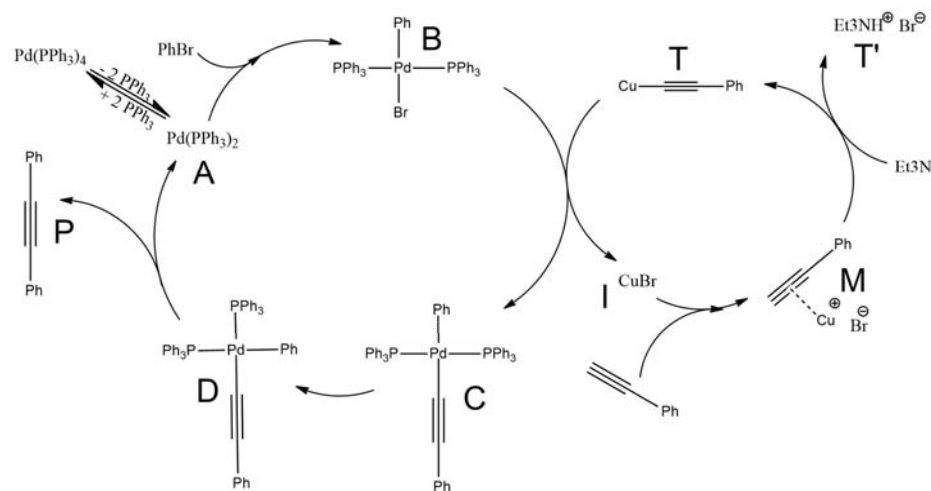
$$\%B = \frac{c_B}{c_{A0} \cdot X_A} = \frac{949 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{1500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,85} \cdot 100\% \approx 74\% \quad (0,5)$$

c) Energia jäävuse seadus reaktoris: $\Delta H_1(A \rightarrow B) + \Delta H_2(B \rightarrow C) + \dot{Q}_{\text{jahutus}} = 0 \quad (1)$

$$F \cdot c_{A0} \cdot X_A \cdot \Delta H_1 + V \cdot k_2 \cdot c_B \cdot \Delta H_2 + U \cdot (T - T_j) = 0 \quad (1)$$

$$T_j = \frac{F \cdot c_{A0} \cdot X_A \cdot \Delta H_1 + V \cdot k_2 \cdot c_B \cdot \Delta H_2}{U} + T = \frac{2,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,85 \cdot (-82) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,64 \text{ m}^3 \cdot 1,28 \text{ s}^{-1} \cdot 949 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{500 \text{ kW} \cdot \text{K}^{-1}} = 292,4 \text{ K} \approx 290 \text{ K} \quad (0,5)$$

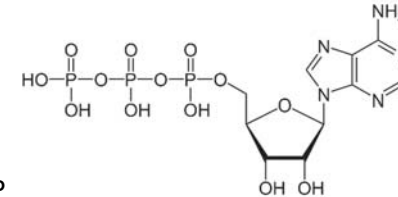
2. a) Iga õige ühendi eest 1p. (9)



b) Nõrk alus Et_3N deprotoneerib alküüni, eemaldades vesiniku. Vaseiooni seostumine alküüni π -elektronpilvuga muudab terminaalse vesiniku piisavalt happeliseks, et see oleks deprotoneeritav nõrga aluse (Et_3N) poolt. (1)

c) Pallaadium on kompleksides koordinaatsiooni arvuga 4, mistõttu on dissotsiatsioon vajalik täiendavate ligandide sidumiseks. (1)

d) Reaktsioon jodiidiga oleks kiirem ja kloriidiga aeglasem, sest $\Delta H_f(\text{C-I}) < \Delta H_f(\text{C-Br}) < \Delta H_f(\text{C-Cl})$. (1)



3. a) ATP (0,5)

$$M(\text{ATP}) = 5 \cdot M(\text{N}) + 3 \cdot M(\text{P}) + 13 \cdot M(\text{O}) + 10 \cdot M(\text{C}) + 16 \cdot M(\text{H}) \approx 507 \text{ g/mol} \quad (0,5)$$

$$M(\text{ADP}) = 5 \cdot M(\text{N}) + 2 \cdot M(\text{P}) + 10 \cdot M(\text{O}) + 10 \cdot M(\text{C}) + 15 \cdot M(\text{H}) \approx 427 \text{ g/mol} \quad (0,5)$$

b) $\text{ATP}^4 + \text{H}_2\text{O} = \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ (1)

c) i) $\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$ (1)

$$\text{ii) } \Delta_r G_1 = [2 \cdot \Delta_f G(\text{NH}_{3,\text{g}}) + \Delta_f G(\text{H}_{2,\text{g}})] - [8 \cdot \Delta_f G(\text{H}^+_{\text{aq}}) - \Delta_f G(\text{N}_{2,\text{g}})] = (-3,98 \cdot 2 + 0) \cdot \text{kcal/mol} - (-9,52 \cdot 8 - 0) \cdot \text{kcal/mol} = 68,2 \text{ kcal/mol} = 285 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$\Delta_r G_1 > 0$, mistõttu reaktsioon ei ole spontaanne. (0,5)

d) Spontaanse protsessi jaoks: $\Delta_r G_{\text{total}} = 0$ (0,5)

$$\Delta_r G_1 = N(\text{ATP}) \cdot \Delta_r G(\text{ATP} = \text{ADP} + \text{P}_i) \quad (0,5)$$

$$N(\text{ATP}) = \frac{\Delta_r G_1}{|\Delta_r G(\text{ATP} = \text{ADP} + \text{P}_i)|} = \frac{68,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}}{51,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 0,239 \frac{\text{kcal}}{\text{kJ}}} \approx 6 \text{ molekuli} \quad (0,5)$$

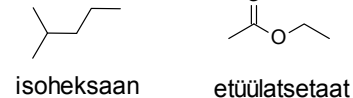
$$e) \frac{m(\text{ATP})}{M(\text{ATP})} = \frac{N(\text{ATP}) \cdot m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} \quad (0,5)$$

$$N(\text{ATP}) = \frac{M(\text{N}_2) \cdot m(\text{ATP})}{m(\text{N}_2) \cdot M(\text{ATP})} = \frac{28,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 289,6 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot 507,18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 16 \text{ molekuli} \quad (0,5)$$

f) i) $\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- + 16\text{ATP} + 16\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2 + 16\text{ADP} + 16\text{P}_i + 16\text{H}^+$ (1)

$$\text{ii) } \Delta_r G_2 = 2 \cdot \Delta_f G(\text{NH}_{3,\text{g}}) + \Delta_f G(\text{H}_{2,\text{g}}) - 8 \cdot \Delta_f G(\text{H}^+_{\text{aq}}) - \Delta_f G(\text{N}_{2,\text{g}}) + 16 \cdot \Delta_r G(\text{ATP} = \text{ADP} + \text{P}_i) = (-3,98 \cdot 2 + 0 - (-9,52 \cdot 8) - 0) \text{ kcal/mol} + 16 \cdot (-51,8 \text{ kJ/mol}) \cdot 0,239 \text{ kcal/kJ} \approx -130 \text{ kcal/mol} = -544 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

4. a) (2)



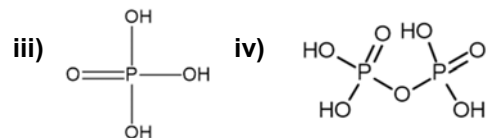
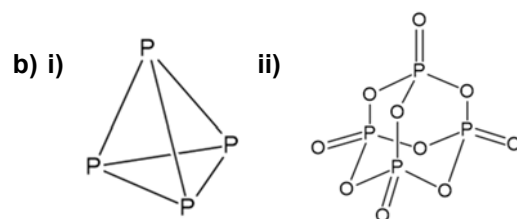
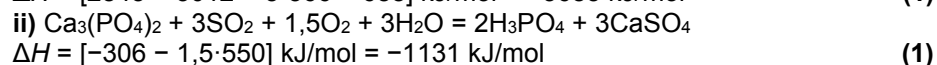
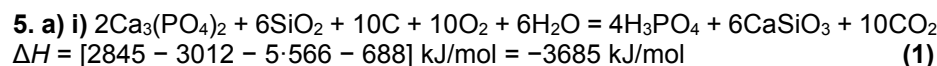
b) $V_{\text{isohexaan}} = 30 \text{ ml} \cdot \frac{10}{11} = 27,3 \text{ ml}$ $V_{\text{etüülatsetaat}} = 30 \text{ ml} \cdot \frac{1}{11} = 2,7 \text{ ml}$ (1)

c) Ülemine kiht on dietüüleeter ja alumine kiht on vesi. Meie ained on pigem mittepolaarsed ja lahustuvad oluliselt paremini dietüüleetris. Seetõttu tuleks analüüsiks võtta proov ülemisest (eetri) kihist. (2)

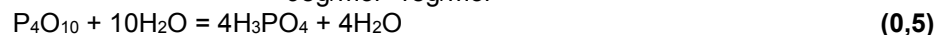
d) Lähteaine on eeter ja produkt on aldehüüd. (1)

e) TLC plaadi pind on -Si-OH rühmade tõttu polaarne, valmistatud eluent aga mittepolaarne (isohexaani on palju rohkem kui etüülatsetaati), mistõttu liiguvad paremini edasi mittepolaarsemad ühendid. Produkt (aldehüüd) on polaarsem kui lähteühend (eeter), seega eluendi mõjul liigub kaugemale lähteaine. (2)

f) Reaktsioon tuleks lõpetada siis, kui lähteainet tähistav laik enam plaadil nähtav ei ole. (1)



c) $n(\text{H}_3\text{PO}_4):n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{84\text{g}}{98\text{g/mol}} : \frac{16\text{g}}{18\text{g/mol}} = 1:1$ (1)



$n(\text{P}_4\text{O}_{10}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:10$ (0,5)

d) Kui sadeneb $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\%(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4) + 6 \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{98\text{g/mol}}{98\text{g/mol} + 6 \cdot 18\text{g/mol}} \cdot 100\% = 48\%$ (1)

Kui sadeneb $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
 $\%(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4) + 1,5 \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{98\text{g/mol}}{98\text{g/mol} + 1,5 \cdot 18\text{g/mol}} \cdot 100\% = 78\%$ (1)

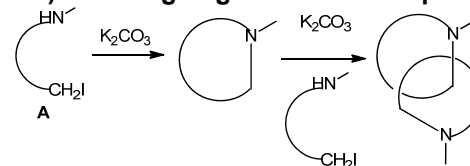
e) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ sadenemine, mis toimub kõrgemal temperatuuril on ebasoodsam, sest kiirendab reaktori korrosiooni. (1)

f) i) sadenevad SiO_2 , AlPO_4 , FePO_4 , lahusesse jäävad $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ja CaCl_2

ii) sadeneb $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ või CaHPO_4 , eraldub CO_2

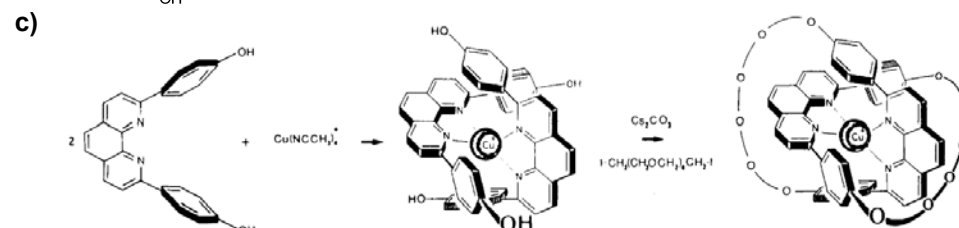
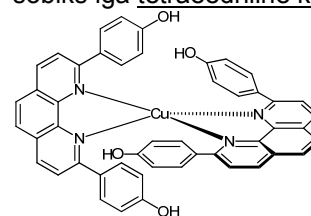
iii) sadenenud fosfaadist saadakse H_3PO_4 ja sadeneb CaSO_4 ; CaCl_2 lahusest saadakse HCl ja sadeneb CaSO_4 (3)

6. a) Kummagi õige ühendi eest 1p. (3)



b) Parem lähteaine on **C**, millel on võrreldes **B**-ga vähem konformatsioone ja seega molekuli täpne orientatsioon on lihtsam. Lisaks on **C** vähem painduv ja moodustab stabiilsemaid kompleksühendeid, mida kasutada šabloonina. Lämmastikku sisaldavad heterotsüklid on üldiselt paremad ligandid. (1)

Originaalpublikatsioonis kasutati šabloonina Cu^{1+} kompleksi, aga teoreetiliselt sobiks iga tetraeedriline kompleks. (1)



1p õige vaheühendi eest, 2p õige lõppühendi eest, 1p skeemi korrektse vormistuse eest. (4)

Skeemi allikas *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3043.