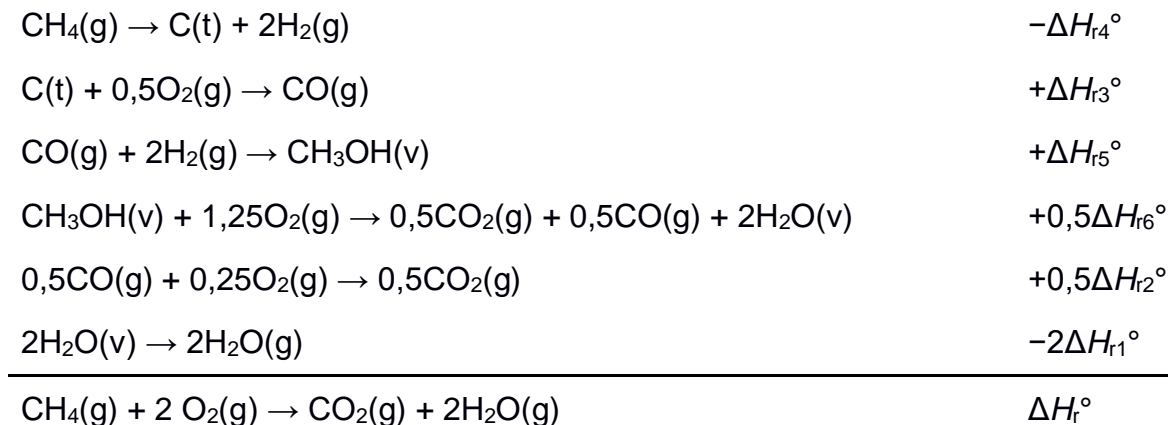


**2018/2019. õa keemiaolümpiaadi lõppvooru lahendused**  
**11.–12. klass**

**1. Hessi seadus (8 p)**

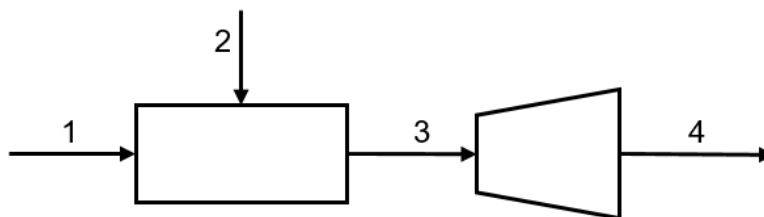


**b)** Kombineerides ja summeerides reaktsioonid, saame leida metaani põlemise reaktsiooni entalpia:



$$\Delta H_r^\circ = -\Delta H_{r4}^\circ + \Delta H_{r3}^\circ + \Delta H_{r5}^\circ + 0,5\Delta H_{r6}^\circ + 0,5\Delta H_{r2}^\circ - 2\Delta H_{r1}^\circ = \mathbf{-802,61 \text{ kJ/mol CH}_4}$$
 (2)

**c)** Protsessi skeem:



Sissetulevate voogude 1 ja 2 koguentalpiad:  $H_1 = v_1 h_1 = 12796 \text{ kW}$  (0,5)

$H_2 = v_2 h_2 = 154779 \text{ kW}$  (0,5)

Põlemisel eralduv energia (põleb kogu sissetulev metaan):  $\Delta H_r = -v_1 \Delta H_r^\circ = 748033 \text{ kW}$  (0,5)

Põletist väljuva voo koguentalpia energia jäävuse seaduse järgi:  
 $H_3 = H_1 + H_2 + \Delta H_r = 915608 \text{ kW}$  (0,5)

Punktis **a)** leitud reaktsioonivõrrandi järgi gaasi molekulide moolide koguarv reaktsiooni käigus ei muutu (3 mol  $\rightarrow$  3 mol), seega  $v_4 = v_3 = v_1 + v_2$ .

Saame leida turbiinist väljuva voo koguentalpia:  $H_4 = v_4 h_4 = (v_1 + v_2) h_4 = 336916 \text{ kW}$  (0,5)

Järelikult turbiiniga toodetava elektrienergia hulk on  
 $P = (H_3 - H_4) \eta = 190710 \text{ kW} \approx \mathbf{185 \text{ MW}}$  (0,5)

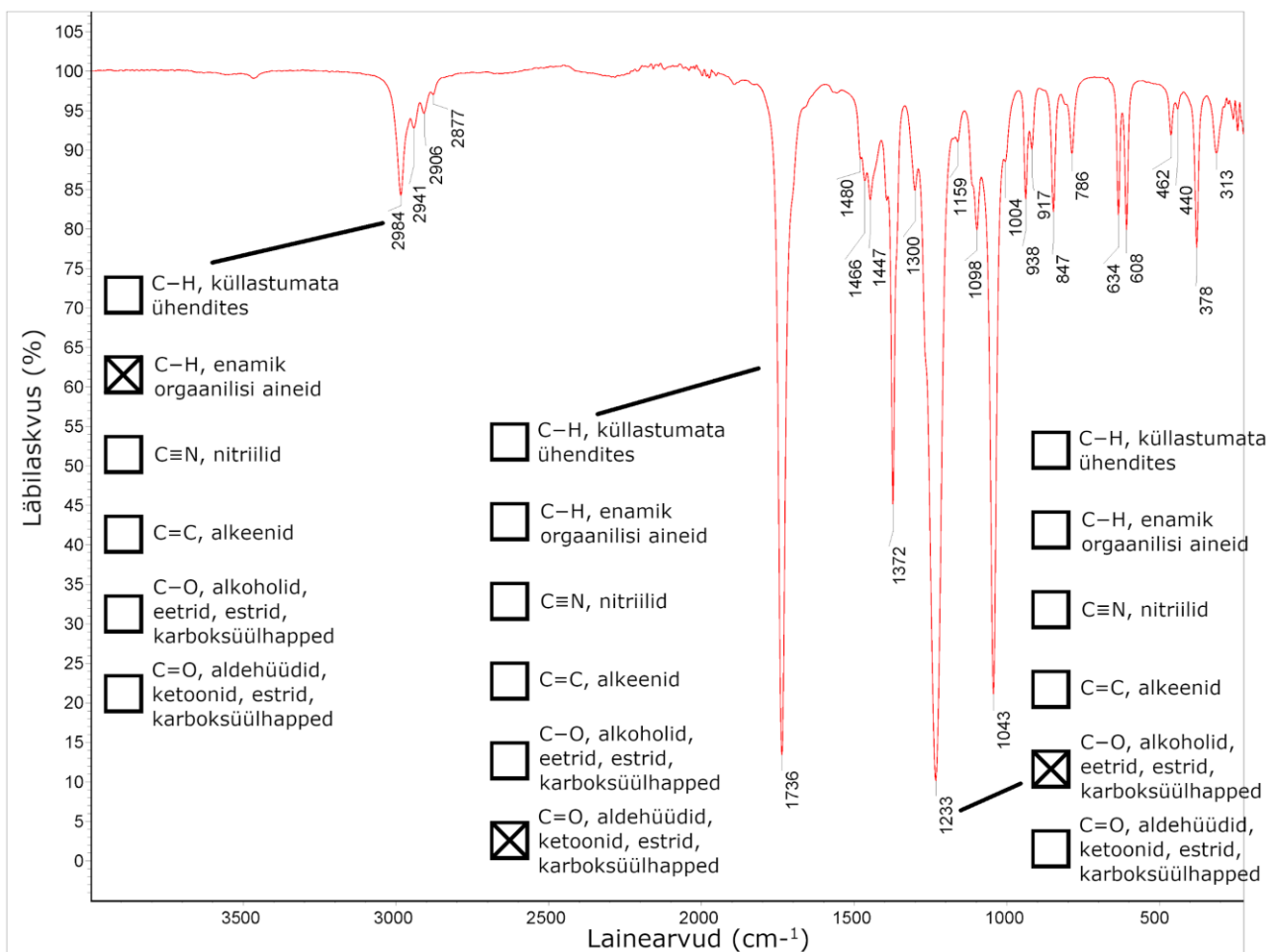
**d)** Võimalikud vastusevariandid:

- i. Lisada madalal rõhul töötav turbiin.
- ii. Lisada soojusvaheti, millega soojendatakse sissetulevaid tooraineid.
- iii. Kasutada vee kütmiseks, millega saaks elektrijaama hooneid kütta. (2×1)

**8 p**

## 2. Spektroskoopilised meetodid (9 p)

a)



1 p iga õigesti tähistatud kasti eest.

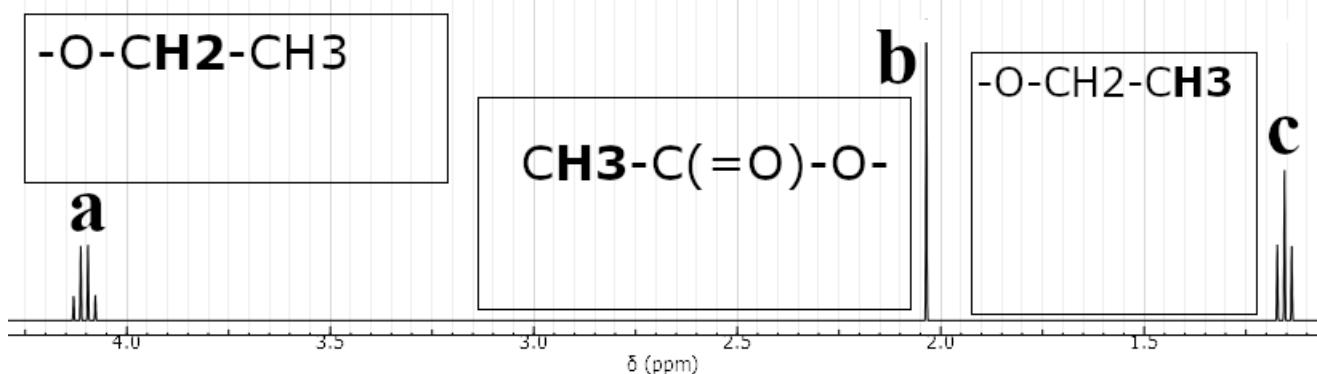
(3x1)

b) Ei saa olla propan-2-ool, metüületüleeter, propanool, propüülnitriil.

0,5 p iga õige ühendi eest.

(4x0,5)

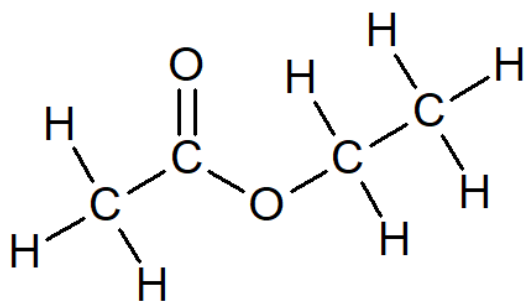
c)



Iga õige fragment 0,5 p ja 0,5 p kui fragmendis on õigelt tähistatud signaali andvad vesinikud.

(3)

d)

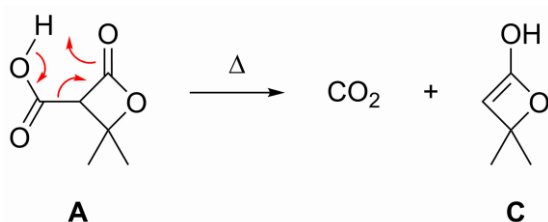


Etülatsetaadi struktuurvalem

(1)  
9 p

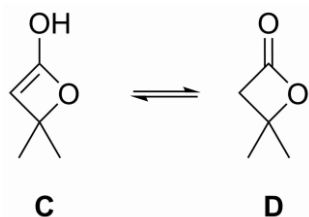
### 3. Meldrumi hape (9 p)

a)



(1)

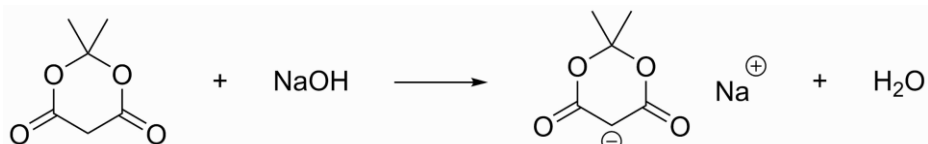
b)



(1)  
(1)

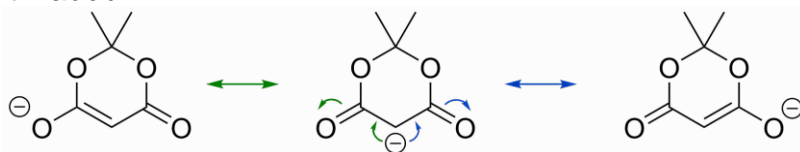
Tautomeer **D** on stabiilsem.

c)



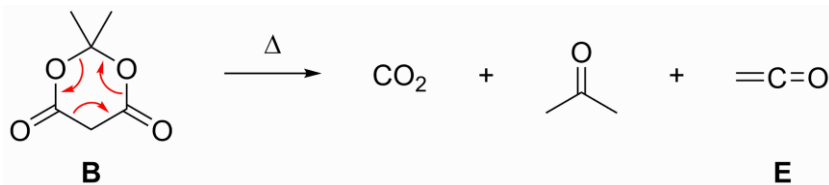
(1)

Meldrumi hape konjugeeritud alus (anioon) on stabiliseeritud kahe karbonüülrühma poolt. Karbonüülrühmade stabiliseeriv efekt on näidatud resonantsstruktuuride kaudu. Meldrumi hape tugevust võib selgitada ka kahe karbonüülrühma induktiivse efekti kaudu.



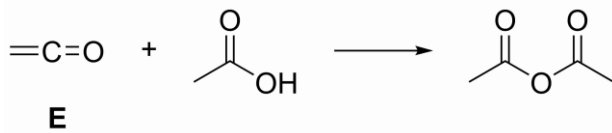
(1)

d)



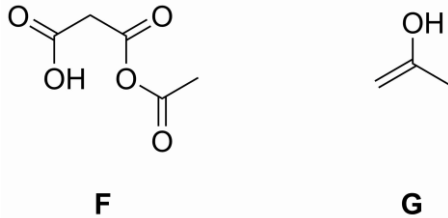
(1)

e)



(1)

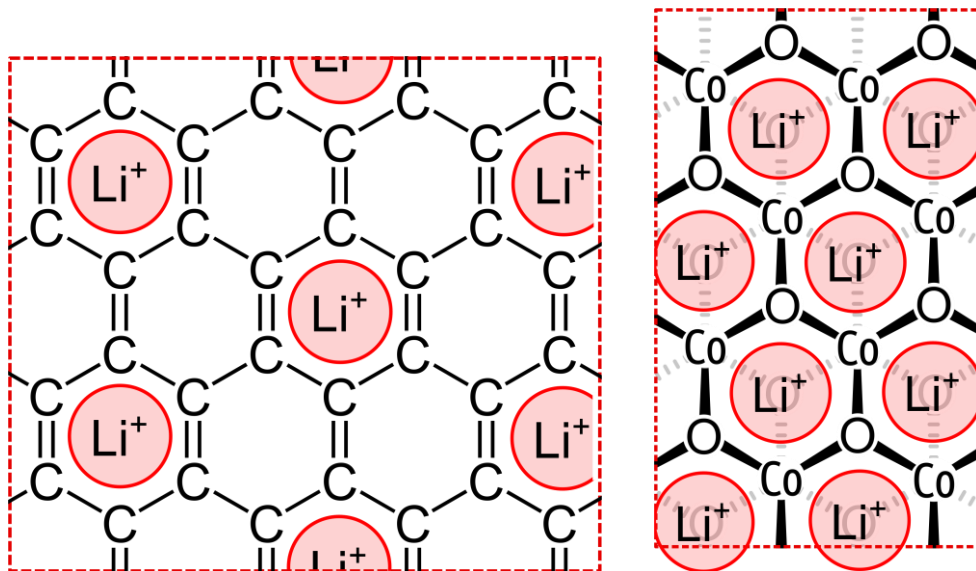
f)



(2×1)  
9 p

#### 4. Keemilised vooluallikad (8 p)

a)



LiC<sub>6</sub> rakus on 32 C aatomit ning  $32/6 = 5\frac{1}{3}$  liitiumi iooni. Kolm nendest on joonistatud raku sees, kaks on lõigatud piiriga pooleks ning kaks on lõigatud piiriga  $\frac{2}{3}$ -ks. (1)

LiCoO<sub>2</sub> rakus on 8 Co aatomit ning 8 Li<sup>+</sup> iooni. (1)

b) Leitakse reaktsiooni molaarne Gibbsi energia.

$$\Delta_r G = -nFE = -1 \cdot -96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3,85 \text{ V} = 371467 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,5)$$

Leitakse lähteainete kogumass, mis on vajalik mooli stöhhiomeetrilise reaktsiooni toimumiseks

$$M(\text{LiC}_6) = 79,00 \text{ g/mol}, \quad M(\text{CoO}_2) = 90,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad M(\text{C}_6\text{Li} + \text{CoO}_2) = 169,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Leime energiatihedus.

$$u = \Delta_r G / M(\text{C}_6\text{Li} + \text{CoO}_2) = 371467 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 169,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2190 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \quad (1)$$

$$u = \mathbf{608 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}} \quad (0,5)$$

c) Kasutades eelmises punktis saadud tulemust saab avaldada

$$t = u \cdot m / (U \cdot I) = 608 \text{ Wh/kg} \cdot 1,00 \text{ kg} / (3,85 \text{ V} \cdot 0,80 \text{ A}) = \mathbf{200 \text{ h}} \quad (1)$$

d)  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

i) Energiatiheduse arvutamisel massi järgi pole vaja teada vesiniku rõhku.

$$u_m = \Delta_r H / M(\text{H}_2) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 120 \text{ kJ/g} = \mathbf{33,3 \text{ kWh/kg}} \quad (1)$$

ii) Energiatiheduse arvutamiseks ruumala järgi on vaja teada vaid vesiniku tihedust antud rõhul ja temperatuuril. Ideaalgaasi olekuvõrrandist võib lihtsalt avaldada tiheduse

$$\rho = p \cdot M / (R \cdot T) = 7,00 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot 2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}) = 61690 \text{ g/m}^3$$

$$u_V = u \cdot \rho = 33,6 \text{ kWh/kg} \cdot 61690 \text{ g/m}^3 = 2,05 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(1)

(1)

**8 p**

### 5. Tsement (12 p)

a)  $M(\text{CaO}) = 56,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
 $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{SiO}_2) = 60,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(3\text{CS}) = 228,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(2\text{CS}) = 172,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
 $M(3\text{CA}) = 228,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(2\text{CS}) = 172,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

Oletame, et alguses võeti 1000 g lubjakivi ja savi segu, nii et

$$m_{\text{lubjakivi}} = 1000 \text{ g} \cdot \frac{3}{4} = 750 \text{ g} \text{ ja } m_{\text{savi}} = 1000 \text{ g} \cdot \frac{1}{4} = 250 \text{ g}.$$

$$\text{Seega } m_{\text{CaCO}_3} = 750 \cdot 0,93 = 697,5 \text{ g}.$$

Kuumutamisel see laguneb CaO-ks:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ , nii et

$$m_{\text{CaO}} = \frac{697,5 \text{ g}}{100,09 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{56,08 \text{ g}}{\text{mol}} = 390,81 \text{ g}, \quad (0,5)$$

$$m_{\text{SiO}_2} = 250 \cdot 0,55 = 137,5 \text{ g}, \quad (0,5)$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 250 \cdot 0,134 = 33,5 \text{ g} \quad (0,5)$$

ja

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 250 \cdot 0,06 = 15 \text{ g}. \quad (0,5)$$

Klinkerfaasidest ainult aluminaatferriitne faas (4CAF) sisaldab  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nii et

$$n_{4\text{CAF}} = \frac{15 \text{ g}}{159,7 \text{ g/mol}} = 0,0939 \text{ mol}$$

ja

$$m_{4\text{CAF}} = 0,0939 \text{ mol} \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{485,98 \text{ g}}{\text{mol}} = 45,6 \text{ g}. \quad (0,5)$$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  on aluminaatferriitse (4CAF) ja aluminaatse (3CA) faasi koostises, seega

$$n_{3\text{CA}} = n_{\text{Al}_2\text{O}_3} - n_{4\text{CAF}} = \frac{33,5 \text{ g}}{101,96 \text{ g}} - 0,0939 \text{ mol} = 0,235 \text{ mol}$$

ja

$$m_{3\text{CA}} = 0,235 \text{ mol} \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{270,20 \text{ g}}{\text{mol}} = 63,4 \text{ g} \quad (0,5)$$

CaO sisaldus aliit (2CS) ja beliit (3CS) faasides on

$$n_{\text{CaO}'} = n_{\text{CaO}} - 4n_{4\text{CAF}} - 3n_{3\text{CA}} = \frac{390,81 \text{ g}}{56,08 \text{ g/mol}} - 4 \cdot 0,0939 \text{ mol} - 3 \cdot 0,235 \text{ mol} = 5,888 \text{ mol}$$

$\text{SiO}_2$  sisaldus 2CS- ja 3CS-faasides on  $n_{\text{SiO}_2} = \frac{137,5 \text{ g}}{60,09 \text{ g/mol}} = 2,288 \text{ mol}$

Kasutades oksiidide stöhhiomeetrilisi koefitsiente 2CS- ja 3CS-faasides saadakse järgmine võrrandisüsteemi:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{2\text{CS}} + n_{3\text{CS}} = 2,288 \text{ mol SiO}_2 \text{ jaoks} \\ 2n_{2\text{CS}} + 3n_{3\text{CS}} = 5,888 \text{ mol CaO jaoks} \end{array} \right.$$

Võrrandisüsteemi lahendiks saame  $n_{2\text{CS}} = 0,976 \text{ mol}$  ja  $n_{3\text{CS}} = 1,312 \text{ mol}$ . (0,5)

Seega  $m_{2\text{CS}} = 168,1 \text{ g}$  ja  $m_{3\text{CS}} = 299,6 \text{ g}$ . (0,5)

Faaside protsendiline sisaldus on  $w_{2\text{CS}} = 29\%$ ,  $w_{3\text{CS}} = 52\%$ ,  $w_{3\text{CA}} = 11\%$ ,  $w_{4\text{CAF}} = 8\%$ . (1)

b)  $w_0 = 100\% - 72,36\% = 27,64\%$

$m$	$M(\text{X}_n\text{O}_m) \text{ [g/mol]}$	$n$	$M(\text{X}) \text{ [g/mol]}$	<b>X</b>
1	57,89	1	41,89	–
1	57,89	2	20,94	–
2	115,77	1	83,77	–

3	173,66	1	125,66	–
3	173,66	2	62,83	Kr (ei ole metall)
4	231,55	1	167,55	–
4	231,55	3	55,85	Fe
5	289,44	2	104,72	–
7	405,21	2	146,60	–

**X** = Fe (0,5)

**A** = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – raud(II,III)oksiid, must (0,5)

**B** = FeO(OH) – raudhüdroksiidoksiid / raud(III)hüdroksiid (0,5)

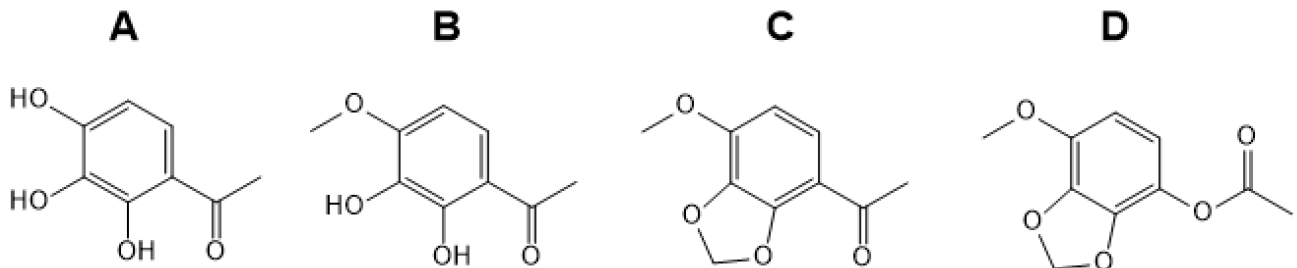
**C** = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – raud(III)oksiid, punane (0,5)

- c) 1.  $4\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 9\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1)  
 2.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{FeOOH}$  (1)  
 3.  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$  (1)  
 4.  $4\text{FeSO}_4 + 8\text{NaOH} + \text{O}_2 = 4\text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,5)  
 5.  $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,5)  
 6.  $2\text{FeOOH} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1)

**12 p**

## 6. Bulbofülool-B süntees (14 p)

a) Iga õige struktuuri eest 1 p.

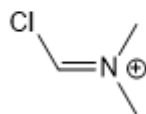


(4)

b) Triisopropüülsilüüleeter on n.ö **kaitsev rühm**, mis lisatakse ajutiselt struktuurile, et **hoida ära edasistes sammudes potentsiaalseid kõrvalreaktsioone**. Kui pole enam ohtu, et sünteesis võiks kaitstava rühmaga soovimatu reaktsioon toimuda, eemaldatakse sobiva reagenti abil kaitsev rühm ning taastatakse esialgne funktsionaalrühm. Antud juhul taastatakse hüdroksüülrühm peale ühendi **J** saamist ning konverteeritakse seejärel eetriks. (1)

c) Õigeks loetakse ka sobiv resonantsstruktuur. Õige struktuuri eest 1p.

**E**



(1)

d) Iga õige reagent annab 1 p.

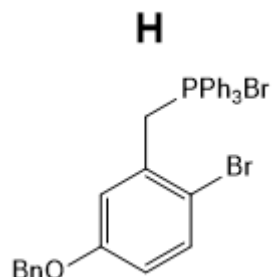
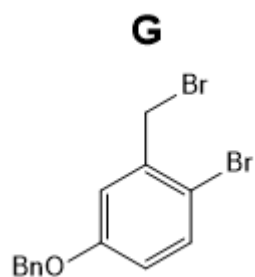
**I** – Br<sub>2</sub> (1)

**II** – FeBr<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, või muu sobiv Lewis hape. (1)

III – Bn(Cl/Br/I) või mõni muu aluselises keskkonnas hea lahkuva rühmaga reagent. (1)

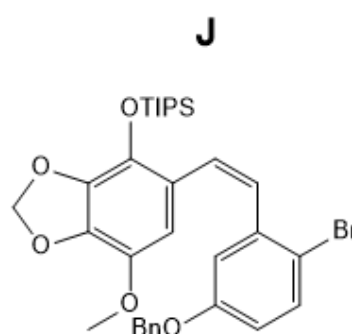
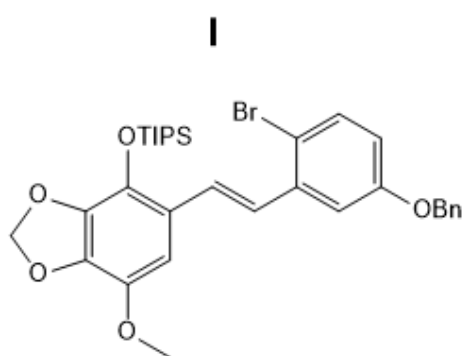
IV – NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> või muu sobiv hüdroiidiooni doonor. (1)

e) Mõlema õige struktuuri eest 1 p.



(2×1)

f) Mõlema õige struktuuri eest 1 p. Vastuste puhul ei loe isomeeride järjekord.



(2×1)  
14 p