**2008/2009 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused**
**12. klass**

**1. a)** $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = HCN + 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5CHO$

**b)** H**A** − HCN, sinihape

**c)** $K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$ $(HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-)$

Soola hüdrolüüs: $CN^- + H_2O = HCN + OH^-$

$[HCN] = [OH^-]$ $[CN^-] = c(NaCN) - [OH^-]$

$[H^+] = K_w/[OH^-]$ $(H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-)$

$$K_a = \frac{K_W(c(NaCN) - [OH^-])}{[OH^-]^2}$$

$K_a[OH^-]^2 + K_w[OH^-] - K_W c(NaCN) = 0$ $\left(c(NaCN) = \frac{0{,}21\,mol}{0{,}25\,dm^3} = 0{,}84\,M\right)$

**[HCN] =** $[OH^-]$ **= 3,7·10$^{-3}$ M**

(Võib ka lihtsustada: $c(NaCN) >> [OH^-]$, $[CN^-] \approx c(NaCN)$

$$[HCN] = [OH^-] = \sqrt{\frac{K_W}{K_a} \cdot c(NaCN)} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-9{,}22}} \cdot 0{,}84} = 3{,}7 \cdot 10^{-3}\,M)$$

**d)** $n$(amügdaliin) = $n$(HCN, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ hüdrol.) = $n$(HCN, NaCN hüdrol.)

$$\boldsymbol{N}(\textbf{kirsikivid}) = 3{,}7 \cdot 10^{-3}\,M \cdot 0{,}25\,dm^3 \cdot \frac{457\,g}{1\,mol} \cdot \frac{1}{0{,}008} \cdot \frac{1}{2\,g} = \textbf{27}$$

(Amügdaliini hüdrolüüsil tekkinud sinihape on praktiliselt kõik dissotsieerumata HCN kujul)

**2. a) 4 mol $D_2O$**, **32 mol DHO** ja **64 mol $H_2O$**

H ja D aatomid on vedelikus vahetuvad ja kombineeruvad seetõttu statistiliselt (eeldame, et vee ioonkorrutis ei muutu $K_w = const$).

(80 mol) $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

(20 mol) $D_2O \rightleftarrows D^+ + OD^-$

Vesiniku ja deuteeriumi leidumise tõenäosused on vastavalt:

$$P(H) = \frac{80}{80+20} = 0{,}8 \qquad P(D) = \frac{20}{100} = 0{,}2$$

Leiame kombinatsioonide $D_2O$, DOH, HOD ja $H_2O$ esinemise tõenäosused kerge ja raske vee segus:

$P(D_2O) = 0{,}2 \cdot 0{,}2 = 0{,}04$

$P(DOH) = P(HOD) = 0{,}8 \cdot 0{,}2 = 0{,}16$

$P(H_2O) = 0{,}8 \cdot 0{,}8 = 0{,}64$

Arvutame segu lõppkoostise:

$\boldsymbol{n}(\textbf{D}_2\textbf{O}) = 100\,mol \cdot 0{,}04 =$ **4 mol**

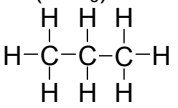
$\boldsymbol{n}$**(DHO) =** $100\,mol \cdot (0{,}16 + 0{,}16) =$ **32 mol**

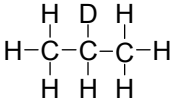
$\boldsymbol{n}(\textbf{H}_2\textbf{O}) = 100\,mol \cdot 0{,}64 =$ **64 mol**

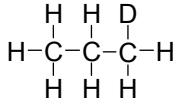
**b)** $CH_2TCH_2CH_2CH_3$ (**A**) ja $CH_3CHTCH_2CH_3$ (**B**).

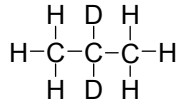
$N(\mathbf{A})/N(\mathbf{B}) >$ **6 / 4**

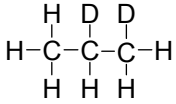
Suhe on 6/4 suurem, sest **A** derivaat on lisaks veel steeriliselt eelistatum, kuna metüülrühmad ($-CH_3$) on triitiumile kergemini kätte saadavad.

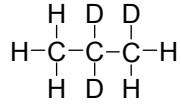
**c)** **A** − $CH_3CH_2CH_3$, 

**B** − $CH_3CDHCH_3$, 

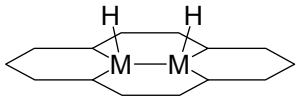
**C** − $CH_3CH_2CDH_2$, 

**D** − $CH_3CD_2CH_3$, 

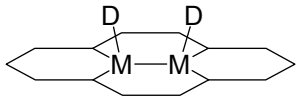
**E** − $CH_3CDHCDH_2$, 

**F** − $CH_3CD_2CDH_2$, 

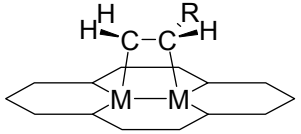
$H_2 + 2M \rightleftarrows 2MH$ (**I**)



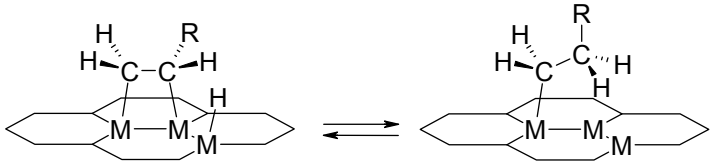

või



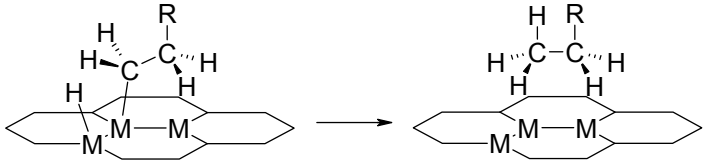

$CH_3CH_2R + 4M \xrightarrow{1} CMH_2CMHR + 2MH$ (**II**)




$MH + CMH_2CMHR \underset{3}{\overset{2}{\rightleftarrows}} 2M + CMH_2CH_2R$ (**III**)




$MH + CMH_2CH_2R \xrightarrow{4} 2M + CH_3CH_2R$ (**IV**)



Kui esimeses reaktsioonis osaleb $^1H_2$, siis reaktsioonides (**II**-**IV**) tekib ainult ühend **A**.
Ühendid **B**-**F** tekivad, siis kui **I** reaktsioonis osalevad nii $^1H_2$ kui ka $D_2$.
**B** tekkimisel vahetatakse H välja D vastu 2. etapis.
**C** tekkimisel vahetatakse H välja D vastu 4. etapis.
**D** tekkimisel vahetatakse H välja D vastu 2. etapis (kordub 2 korda).
**E** tekkimisel vahetatakse H välja D vastu 2. ja 4. etapis.
**F** tekkimisel vahetatakse H välja D vastu 2. (kordub 2 korda) ja 4. etapis.

**3. a)** **A** – $\overset{IV}{Cl}O_2$ **B** – $H\overset{V}{Cl}O_3$ **C** – $H\overset{VII}{Cl}O_4$

**b)** , nurk 110°; , nurgad (OClO): 113° ja 106° (keskm. 109,5°)

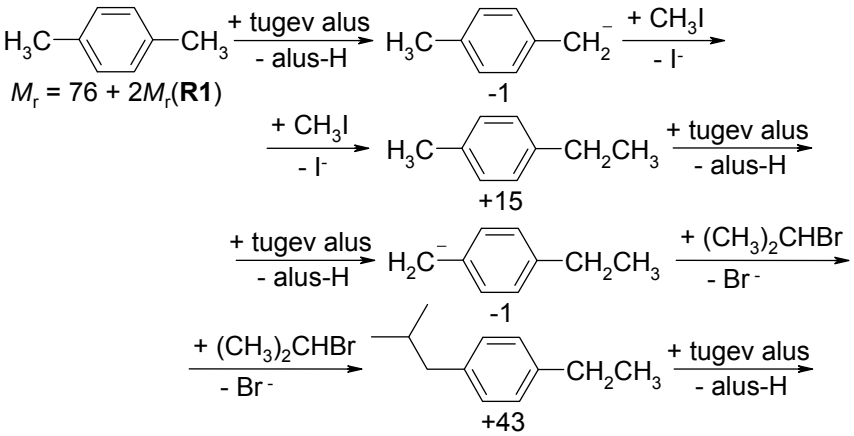
**c)** $2KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HClO_3$
(**1**) $3HClO_3 = 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$
(**2**) $2NaClO_3 + SO_2 = 2ClO_2 + Na_2SO_4$
(**3**) $2NaClO_3 + (COOH)_2 + H_2SO_4 = 2ClO_2 + Na_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$
(**4**) $2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2 + 2NaCl$

**4. a)** **R1** – metüülrühm [$–CH_3$]

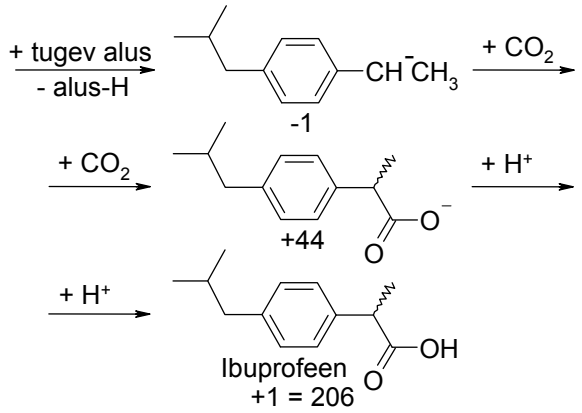
$$M_r(\mathbf{R1}) = (206 - 76 + 1 - 15 + 1 - 43 + 1 - 44 - 1)/2 = 15$$

**R2** – etüülrühm [$–CH_2CH_3$]
**R3** – 2-metüülpropüülrühm [$–CH_2CH(CH_3)_2$]
**R4** – 1-karboksüetüülrühm [$–CH(CH_3)COOH$]

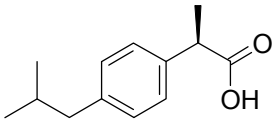
Et molekulis oleks kiraalne tsenter, peab $CO_2$ liitumine toimuma etüülrühma esimesse asendisse




$M_r = 76 + 2M_r(\mathbf{R1})$




**b)** (2*R*)-2-[4-(2-metüülpropüül)fenüül]propaanhape



**c)** $(0,8)^3 = 0,5$. Summaarne saagis on **50%**.

**d)** Kuna karboksüülhape on märksa tugevam hape, deprotoneerub esimesena karboksüülrühm ja moodustub liitiumatsetaat.
$CH_3COOH + C_4H_9Li = CH_3COOLi + C_4H_{10}\uparrow$

**5. a)** $Fe + H_2O = FeO + H_2$

**b)** $V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{8,314\,\text{J/(mol·K)} \cdot (273,15+15)\text{K}}{10^5\,\text{Pa}} = 24 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 24\,\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$

$$\boldsymbol{V}(\mathbf{H_2}) = 2\,\text{kg} \cdot \frac{1000\,\text{g}}{1\,\text{kg}} \cdot \frac{1\,\text{mol}}{55,85\,\text{g}} \cdot \frac{24,0\,\text{dm}^3}{1\,\text{mol}} = 858\,\text{dm}^3 \approx \mathbf{0,86\,m^3}$$

**c)** $\Delta H^0 = [-217 + 0 - (0 - 204)]\,\text{kJ/mol} = -13\,\text{kJ/mol}$

$$\Delta S^0 = [141 + 174 - (78 + 243)]\,\text{J/(mol K)} = -6\,\text{J/(mol K)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = \frac{-13000\,\text{J}}{1\,\text{mol}} - (1000 + 273)\text{K} \cdot \frac{-6\,\text{J}}{1\,\text{mol·K}} = -5362\,\frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\boldsymbol{K} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{5362}{8,314 \cdot 1273}\right) = \mathbf{1,66}$$

**d) i)** Rõhk praktiliselt **ei mõjuta** tasakaalu, sest gaasimolekulide arv mõlemal pool võrrandit on võrdne.
**ii)** Kõrgemal temperatuuril reaktsiooni tasakaalukonstant väheneb ($\Delta H^0 < 0$). Tasakaal on **nihutatud** rohkem **reagentide tekke suunas**.

**e)** Õhu keskmine molaarmass on 29 g/mol.

$$V(\mathrm{H_2}) = \frac{24{,}0\ \mathrm{dm^3/mol}}{(29-2)\ \mathrm{g/mol}} \cdot 200\ \mathrm{kg} \cdot \frac{1000\ \mathrm{g}}{1\,\mathrm{kg}} \cdot \frac{\mathrm{m^3}}{1000\ \mathrm{dm^3}} = 178\ \mathrm{m^3}$$

$$\boldsymbol{N}(\textbf{püssitorud}) = \frac{178\ \mathrm{m^3}}{0{,}859\ \mathrm{m^3}} = 207 \approx \mathbf{210}$$

**f)** $V_\mathrm{m} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{8{,}314\ \mathrm{J/(mol \cdot K)} \cdot (273{,}15+2)\mathrm{K}}{0{,}78 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa}} = 29{,}3\ \frac{\mathrm{dm^3}}{\mathrm{mol}}$

$$\boldsymbol{V}(\mathbf{H_2}) = \frac{29{,}3\ \mathrm{dm^3/mol}}{(29-2)\ \mathrm{g/mol}} \cdot 200\ \mathrm{kg} \cdot \frac{1000\ \mathrm{g}}{1\,\mathrm{kg}} \cdot \frac{\mathrm{m^3}}{1000\ \mathrm{dm^3}} = \mathbf{217\ m^3}$$

**6. a)** **A** – $H_2PO_4^-$, divesinikfosfaatioon
**B** – $Ca_3(PO_4)_2$, kaltsiumfosfaat
**C** – $Cl^-$, kloriidioon
**D** – $CoCl_2$, koobalt(II)kloriid $\qquad \%(\mathrm{Co}) = \frac{58{,}93}{129{,}84} \cdot 100 = 45{,}39$
**E** – $Co_3(PO_4)_2$, koobalt(III)fosfaat
**Y** – Co, koobalt

**b)** $ATP^{4-} + H_2O \xrightarrow{\text{ATP-aas}} ADP^{3-} + H_2PO_4^-$

$2PO_4^{3-} + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6Cl^-$

$(K_\mathrm{L} = 2 \cdot 10^{-29} \quad L = 7 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{M})$

$Ca_3(PO_4)_2 + 3CoCl_2 = Co_3(PO_4)_2\downarrow + 3CaCl_2$

$(K_\mathrm{L} = 2 \cdot 10^{-35} \quad L = 5 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{M})$

$3(NH_4)_2S + Co_3(PO_4)_2 = 3CoS\downarrow + 2(NH_4)_3PO_4$

$(K_\mathrm{L}(\alpha\ \mathrm{CoS}) = 4 \cdot 10^{-21} \quad L = 6 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{M})$

**c)** Lihaskiudude tumedaksvärvumine näitab suure hulga ATP-aasi olemasolu neis kiududes, seega on need kiud võimelised kiiresti lagundama ATP-d ja saama lühikese aja jooksul palju energiat. Tumedaks värvuvad on nn 2. tüüpi ehk sprinterikiud. Kuna opossumil neid eriti palju ei olnud, sobiks ilmselt pikamaajooks talle paremini ning sprinteriks saamise unistus on veidi ebareaalne.