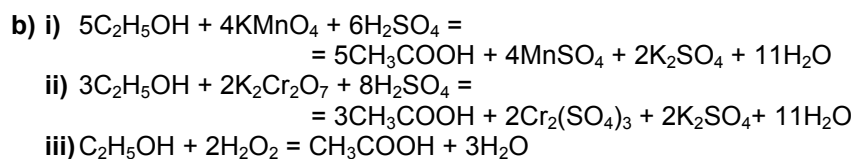
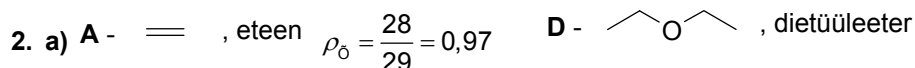


2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused

11. klass

1. a) D) tärkliis
 b) B) kloriid
 c) D) C_nH_{2n+2}
 d) C) Cl
 e) C) nii päri- kui ka vastassuunalise reaktsiooni kiirust
 f) C) ammooniumnitraat
 g) B) Na
 h) C) neutraalne
 i) B) $H_2S_2O_3$



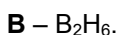
3. a) i) Kuna ühend B molekulmassi ja aatomite arvu jagatis on väga väike (27,67 : 8 = 3,46), peab üks selle koostiselementidest olema vesinik, teine element olgu E:

$$M_r(\mathbf{B}) = N(\text{H}) \cdot A_r(\text{H}) + N(\mathbf{E}) \cdot A_r(\mathbf{E}) = 27,67$$

Oletades, et dimeerile vastavas monomeeris pole üks aatomitest vesinik s.t monomeeri valem on $\mathbf{E}H_3$, saadakse järgmine võrrand:

$$6 \cdot 1,008 + 2 \cdot A_r(\mathbf{E}) = 27,67$$

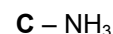
Siit tuleneb, et $A_r(\mathbf{E}) = 10,81$, mis vastab boori aatommassile. Seega:



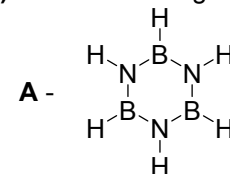
- ii) Kuna C on tuntud gaas, mis sisaldab rohkem elemendi Y kui Z aatomeid (hoolimata sellest on Y protsendiline sisaldus madal), võib arvata, et Y on vesinik. Sellise eelduse korral saadakse võrrand:

$$\%(\text{H}) = \frac{N(\text{H}) \cdot A_r(\text{H})}{N(\text{H}) \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\mathbf{Z})} = 0,178 \quad A_r(\mathbf{Z}) = 4,65N(\text{H})$$

Proovimise teel saame, et kui $N(\text{H}) = 3$, siis $A_r(\mathbf{Z}) = 14,0$. Seega



- b) Ainus antud tingimustele vastav struktuur on:

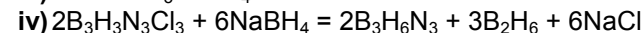
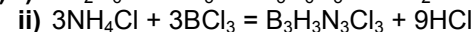
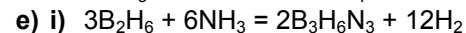
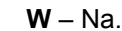
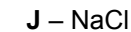
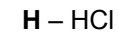
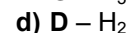
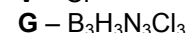


(seda struktuuri võib kujutada ka aromaatsena)

- c) Ülesande tekstist järeldub, et ühend G koostises olevad neli elementi saavad olla ainult X (B), Y (H), Z (N) ja V. Ülesande tingimuste põhjal on ainsad aatomid ühendis G, mis erinevad ühendi A aatomitest, mõned elemendi V aatomid, mis on asendanud vesiniku aatomid ühendis A. Seega saab kirjutada võrrandi:

$$\Delta M_r = NA_r(\mathbf{V}) - NA_r(\text{H}) = 103,34 \quad A_r(\mathbf{V}) = \frac{103,34}{N} + 1,008$$

Kui asendatud aatomite arv $N = 3$, siis $A_r(\mathbf{V}) = 35,45$. Seega



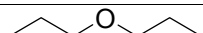

4. b) $C-Cl < C-O < C=O < N-H$

$$N-H \quad \mu = \frac{14 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ g/mol}}{14 \text{ g/mol} + 1 \text{ g/mol}} = 0,93 \text{ g/mol}$$

$$C-O, C=O \quad \mu = 6,9 \text{ g/mol}$$

$$C-Cl \quad \mu = 9 \text{ g/mol}$$

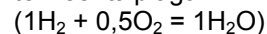
- a) ja c)

Nr.	Aineklass	Valem	Nimetus	Side	ν, cm^{-1}
V	eeter		dipropüüleeter	C-O	1119
VII	primaarne alkohol		propanool	C-O O-H	1063 3650

I	sekundaarne amiin		dipropüülamiin	N-H	3292
III	karboksüülhape		propaanhape	C-O C=O O-H	- 1716 3568
VI	ketoon		propanoon	C=O	1715
VIII	ester		propüülpropanaat	C-O C=O	1188 1739
IV	primaarne amiid		propaanamiid	C=O N-H	1662 3366
II	karboksüülhappe kloriid		propanoüülkloriid	C-Cl C=O	917 1792

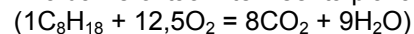
Määramise käik. **i)** Leida üles need ühendid, millel tabelis on ainult üks iseloomulik võnkumine: amiin, eeter ja ketoon. Tuvastada ühendid vastavalt reale: $C-O < C=O < N-H$. **ii)** Kuna N-H sidemel iseloomulik lainearv on $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, siis O-H sidemele vastav lainearv on suurem. Selle põhjal saab tuvastada O-H sidemeid sisaldavad ühendid: propaanhappe ja alkoholi. **iii)** Tuvastada amiid ($C=O \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ja N-H $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$). **iv)** Tuvastada karboksüülhappe kloriid ($C=O \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ja C-Cl on väikseim lainearv). **v)** Järgi jääb ester.

5. a) Olgu vesiniku põlemisel eralduv energia $X \text{ kJ/dm}^3$. See on võrdne vee tekkeentalpiaga:



$$\Delta_c H(\text{H}_2) = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = \frac{X \text{ kJ}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,07 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{2,016 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0288 X \text{ kJ/mol}$$

Avaldame oktaani tekkeentalpia läbi X-i:



$$\Delta_c H(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{6,06}{1,80} \cdot \frac{X \text{ kJ}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,703 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{114,2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,5469 X \text{ kJ/mol}$$

Oktaani tekkeentalpia avaldisest saame leida X-i:

$$\Delta_c H(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8\Delta_f H(\text{CO}_2) + 9\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta_f H(\text{C}_8\text{H}_{18}) + 12,5\Delta_f H(\text{O}_2)]$$

$$8 \cdot \frac{-393,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} + 9 \cdot \frac{0,0288 X \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} - \frac{-250 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} - 12,5 \cdot 0 = \frac{0,5469 X \text{ kJ}}{1 \text{ mol}}$$

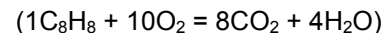
$$0,2877 X = -290,2 \quad X = -10084$$

Vesiniku põlemisel eraldub **-10 MJ/dm³**.

$$\text{b) } \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = 0,0288 \cdot (-10084 \text{ kJ/mol}) = -290,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_c H(\text{kubaan}) = \frac{6,06}{1} \cdot \frac{-10084 \text{ kJ}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,29 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{104,15 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -4933 \text{ kJ/mol} = \mathbf{-4900 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta_c H(\text{stüreen}) = \frac{6,06}{1,58} \cdot \frac{-10084 \text{ kJ}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,909 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{104,15 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -4431 \text{ kJ/mol} = \mathbf{-4400 \text{ kJ/mol}}$$

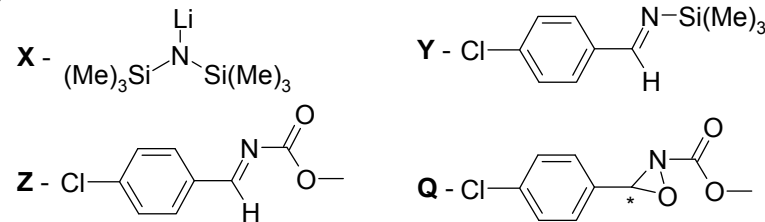


$$\Delta_f H(\text{kubaan}) = [8 \cdot (-393,9) + 4 \cdot (-290,4) - (-4933)] \text{ kJ/mol} = 620 \text{ kJ/mol} = \mathbf{600 \text{ kJ/mol}}$$

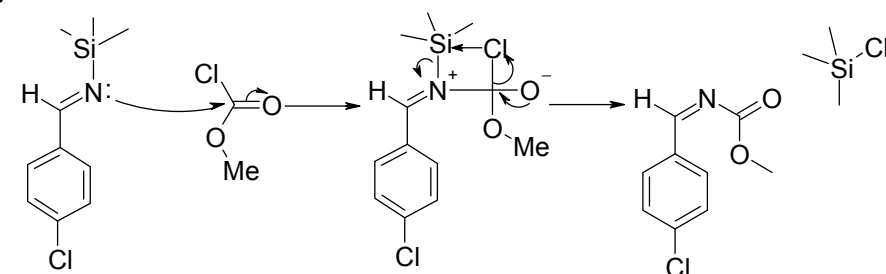
$$\Delta_f H(\text{stüreen}) = [8 \cdot (-393,9) + 4 \cdot (-290,4) - (-4431)] \text{ kJ/mol} = 118 \text{ kJ/mol} = \mathbf{100 \text{ kJ/mol}}$$

c) Aromaatne stüreen on tunduvalt madalama energiaga kui kubaan, kus C-C side on 90 kraadise nurga all. Seetõttu ongi kubaani tekkeentalpia positiivne ja palju suurem kui stüreeni korral.

6. a)



b)



Y \rightarrow Z korral on võimalik S_N2 mehhanism. Tavaliselt toimub nukleofiilne atsüülasendus S_N2 mehhanismi järgi, sest happekloriidi heterolüütiline dissotsiatsioon on vähetõenäoline ja see pole ka reaktsiooni toimumiseks steerilistel kaalutlustel vajalik.

c) Ei, sest reaktsioon ei toimu kiraalse tsentri kaudu.