

2025/26. õa keemiaolümpiaadi lõppvoor

11.–12. klass

Lahendused

1. Maakidest klastriteni. Autor: Andreas Päck

(10 p)

Allikas:

- Martins, J. I. (2014). Leaching Systems of Wolframite and Scheelite: A Thermodynamic Approach. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 35(1), 23–43. <https://doi.org/10.1080/08827508.2012.757095>

a) Hindamine: 0 p juhul, kui metallid pole arvutuste abil tuvastatud.

Kirjutame esmalt välja \mathbf{M}_1 ja \mathbf{M}_2 volframaatide moolide arvu avaldised:

$$n_1(\mathbf{M}_1\text{WO}_4) = \frac{0,300 \text{ g}}{M(\mathbf{M}_1) + 247,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}, n_2(\mathbf{M}_2\text{WO}_4) = \frac{1,000 - 0,300 \text{ g}}{M(\mathbf{M}_2) + 247,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Järgnevalt tuletame volframi moolide arvu ning \mathbf{M}_1 ja \mathbf{M}_2 massi avaldised:

$$m(\text{W}) = M(\text{W}) \cdot (n_1 + n_2) \Rightarrow n(\text{W}) = n_1 + n_2$$

$$m(\text{W}) = 0,300 \cdot \frac{183,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{M(\mathbf{M}_1) + 247,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} + 0,700 \cdot \frac{183,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{M(\mathbf{M}_2) + 247,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,6058 \text{ g}$$

$$n(\text{W}) = 0,300 \cdot \frac{1}{M(\mathbf{M}_1) + 247,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} + 0,700 \cdot \frac{1}{M(\mathbf{M}_2) + 247,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,003296 \text{ mol}$$

$$m(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) = 0,300 \cdot \frac{M(\mathbf{M}_1)}{M(\mathbf{M}_1) + 247,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} + 0,700 \cdot \frac{M(\mathbf{M}_2)}{M(\mathbf{M}_2) + 247,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,1832 \text{ g}$$

Määrame metallide \mathbf{M}_1 ja \mathbf{M}_2 molaarmasside keskmise väärtuse:

$$M_{\text{kesmine}} = 0,1832 \text{ g} / 0,003296 \text{ mol} = 55,58 \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 0,300 \cdot M(\mathbf{M}_1) + 0,700 \cdot M(\mathbf{M}_2)$$

Avaldame näiteks $M(\mathbf{M}_2)$ ja asendame selle eelnevalt leitud $n(\text{W})$ avaldisse:

$$n(\text{W}) = \frac{0,300}{M(\mathbf{M}_1) + 247,8} + \frac{0,700}{\frac{55,58 - 0,300 \cdot M(\mathbf{M}_1)}{0,700} + 247,8} = \frac{0,300}{M(\mathbf{M}_1) + 247,8} + \frac{0,490}{229,04 - 0,300 \cdot M(\mathbf{M}_1)} = 0,003296$$

$$\mathbf{M}_1 = \mathbf{Mn} \quad (1)$$

$$\mathbf{M}_2 = \mathbf{Fe} \quad (1)$$

b) i) Hindamine: 0,5 p korrektse aine valemi eest, mis on leitud arvutuste abil, kokku 1 p.

$$M(\mathbf{X}) = 10,27 \cdot 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 297,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Volframi reageerimisel fluoriga võivad tekkida WF_4 või WF_6 , millest vastab leitud molaarmassi väärtusele volfram(VI)fluoriid ehk $\mathbf{X} = \text{WF}_6$. (0,5)

Hüdrolüüsireaktsioonide käigus ei muutu metalliaatomite oksüdatsiooniaste, mistõttu peab oksiidis \mathbf{Y} volframi o.a olema VI.

$$M(\mathbf{Y}) = xM_{\text{volfram}} + yM_{\text{hapnik}} = (yM_{\text{hapnik}})/w_{\text{hapnik}} = 183,8x + 16,00y = 77,26y$$

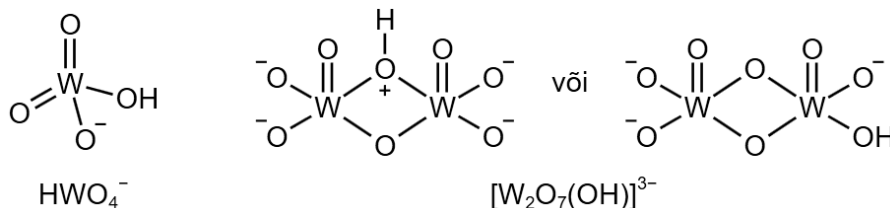
$$\text{Kui } x = 1 \text{ ja } y = 3, \text{ siis } M(\mathbf{Y}) \approx 231,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{ seega } \mathbf{Y} = \text{WO}_3. \quad (0,5)$$

ii) Hindamine: 0,5 p korrektse valemituletuse eest, 0,5 p korrektse arvutuse eest, kokku 1 p.

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} \Rightarrow \frac{m}{M} = \frac{pV}{RT} \Rightarrow \frac{\rho V}{M} = \frac{pV}{RT} \Rightarrow \rho = \frac{\rho M}{RT}$$

$$\rho = (10^5 \text{ Pa} \cdot 297,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) / 8,314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} = \mathbf{0,012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}} \quad (1)$$

c) Hindamine: 0,5 p iga korrektset joonistatud tasapinnalise struktuuri eest, kokku 1 p. (1)



- d) **A** = $[\text{H}_4\text{W}_4\text{O}_{16}]^{4-}$ (0,5)
B = $[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{22}]^{6-}$ (0,5)
C = $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ (0,5)
D = $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (0,5)
- e) Hindamine: 0 p reaktsioonivõrrandi eest mistahes vea korral.
i) $6\text{WO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ \rightarrow [\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-} + 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5)
ii) $10[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}] + 26\text{H}^+ \rightarrow 6[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-} + 28\text{H}_2\text{O}$ (0,5)
või
 $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-} + 4\text{WO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightarrow [\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$
- f) Hindamine: 0,5 p korrektse valemi esituse eest, kokku 1 p.
i) $N(\text{W}): x + y = 6 \Rightarrow x = 6 - y$
 $N(\text{O}): 4x + 3y + z = 22$
 $N(\text{H}): 2z = 2 \Rightarrow z = 1$
 $4x + 3y + 1 = 4(6 - y) + 3y + 1 = 22 \Rightarrow y = 3, x = 3$
Vastus: $3\text{WO}_4^{2-} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,5)
ii) $N(\text{W}): x + y = 10 \Rightarrow x = 10 - y$
 $N(\text{O}): 4x + 3y = 32$
 $4(10 - y) + 3y = 32 \Rightarrow y = 8, x = 2$
Vastus: $2\text{WO}_4^{2-} \cdot 8\text{WO}_3$ (0,5)
- g) i) Redutseerumine (0,5)
ii) 3° ehk tertsiarne C–H (0,5)

2. Konformeeride mõistatus. Autor: Sofja Tšepelevitš

(10 p)

Allikas:

- Pung, A., & Leito, I. (2017). Predicting relative stability of conformers in solution with COSMO-RS. *Journal of Physical Chemistry A*, 121(36), 6823–6829. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05197>
- Grineva, O. V. (2025). Direct Determination of Ratios of All Conformations and Their Lifetimes for Small Flexible Molecules from Molecular Dynamics Simulations: 1,3-Propanediol in an Aqueous Environment. *Molecules*, 30(6), 1285. <https://doi.org/10.3390/molecules30061285>

a) Hindamine: 0,25 p iga korrektse vastuse eest, kokku 2 p.

(8×0,25)

Lahusti	Eelistatud konformeer
Atsetoon	B
Dimetüülsulfoksiid	B
Dodekaan	A
Isopropüülatsetaat	B
Lakibensiin	A
Metanool	B
Tolueen	A
Trietüülamiin	B

Selgitus: Vormis **A** esineb intramolekulaarne vesinikside (HB), seega vorm **A** ei saa olla HB doonoriks, vaid ainult nõrgaks aktseptoriks. Vorm **B** on hea HB doonor. THF-s on ülekaalus vorm **B**, mis tähendab, et juba üks mitte kõige tugevam HB aktseptor lahendi molekulis muudab vormi **B** stabiilsemaks. Bensüülalkoholis on nii HB aktseptor kui doonor ja seal on **B**

samuti tugevas ülekaalus. Seega, **A** võib olla eelistatud ainult keskkonnas, kus ei saa tekkida soluut-solvendi vahelisi vesiniksidemeid.

b) $\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln([B]/[A])$

$[A] + [B] = 1 \Rightarrow [B] = 1 - [A]$

$\Delta G = -RT \ln(1 - [A]/[A]) \Rightarrow \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = (1 - [A])/[A]$ (0,5)

$\exp\left(\frac{0,66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{\left(\frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{4184 \text{ J} \cdot \text{kcal}^{-1}}\right) \cdot 293,15 \text{ K}}\right) = \exp(1,13) \approx 3,1$ (1)

$(1 - [A])/[A] = 3,1 \Rightarrow [A] + 3,1[A] = 1$

$[A] = \frac{1}{4,1} = 0,244$ ehk **24,4%** \approx **24%** (0,25)

$[B] = 1 - 0,244 = 0,756$ ehk **75,6%** \approx **76%** (0,25)

c) Et **B** oleks ülekaalus, peab ülemineku **A** \rightarrow **B** Gibbsi energia muut (ΔG) olema < 0 .

Gaasifaasis: $\Delta G_{\text{gaas}} = G_{\text{gaas}}(\text{B}) - G_{\text{gaas}}(\text{A}) = -RT \ln([B]/[A])$

$\Delta G_{\text{gaas}} = -8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 301,15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{1 - 0,93}{0,93}\right) \cdot (1 \text{ kcal}/4184 \text{ J}) \approx 1,55 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1)

Lahuses: $\Delta G_{\text{lahus}} = [G_{\text{gaas}}(\text{B}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{B})] - [G_{\text{gaas}}(\text{A}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{A})] = \Delta G_{\text{solv}}(\text{B}) - \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}) + \Delta G_{\text{gaas}}$ (1)

Et ΔG_{lahus} oleks < 0 , peab kehtima $\Delta G_{\text{solv}}(\text{B}) - \Delta G_{\text{solv}}(\text{A}) < \Delta G_{\text{gaas}}$.

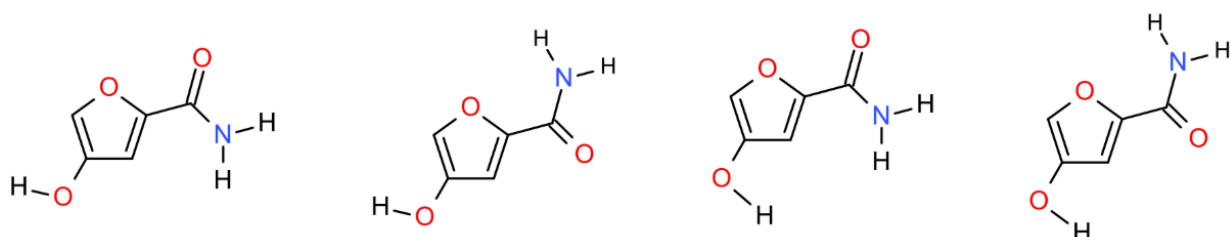
Seega, $\Delta G_{\text{solv}}(\text{B})$ peab olema rohkem kui $1,55 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ võrra negatiivsem kui $\Delta G_{\text{solv}}(\text{A})$.

d) Hindamine: 0,25 p iga korrektse vastuse eest, kokku 2 p. -0,25 punkti iga vale vastuse eest, miinimum punktijaotus 0 p. (8 \times 0,25)

Omadus	Ained
Molekuli ruumiline kuju muutub lahuse pH langemisel 7 \rightarrow 3	albumiin
Molekuli ruumiline kuju muutub lahuse pH tõusmisel 7 \rightarrow 10	albumiin, fenoolftaleiin
Aine mitme konformeeeri suhtelised stabiilsused praktiliselt ei sõltu keskkonna pH-st	dietüüleeter, tsükloheksaan, tetrabutüülammoonium
Ainel on ainult üks konformeer	benseen, diklorometaan

Selgitus: Albumiin on valk ja sisaldab karboksüül- ($pK_a \sim 5$), amino- ($pK_a \sim 9$) ja muid funktsionaalrühmi, mille vesiniksideme doornoorne/aktseptoorne võime muutub nende (de)protoneerumisel. Albumiini kuju on seega tundlik nii happelise kui aluselise keskkonna suhtes. Fenoolftaleiini ($pK_a \sim 9,5$) deprotoneerumisel katkeb üks C-O side ja struktuuri ruumiline kuju muutub. Dietüüleetril, tsükloheksaanil ja tetrabutüülammooniumil on mitu konformeeeri, kuid pole pH vahemikus 3–10 (de)protoneeruvaid rühmi, seega pH neid otseselt ei mõjuta.

e) Vastus: 4



f) Hindamine: 0,25 p iga korrektselt määratud variandi eest, kokku 1 p. (4×0,25)

- Selle aine konformeeride segu võib lahutada kromatograafiliselt ja niimoodi mõõta iga konformeeeri kogust.
- Lahjas lahuses esinevate konformeeride uurimiseks võib aurutada lahus kokku ja uurida konformeeere sadestunud kristallides.
- Madalamal temperatuuril konformeeride eluaeg pikeneb.
- Kõrgema Gibbsi vabaenergiaga konformeeridel on pikem eluaeg.

Selgitus: Kui meetodi „ajaraam“ on suurem kui konformatsiooni eluaeg, võib meetod registreerida ainult mitme konformatsiooni keskmistatud omadusi. Kromatograafiline eksperiment kestab vähemalt mõni minut. Lahuse kontsentratsiooni kasvades ja aine kristalliseerumisel (mis võtab samuti vähemalt mõni minut aega), võib konformatsiooniline tasakaal muutuda, kuna muutuvad molekul ümbritseva keskkonna omadused. Madalamal temperatuuril molekulide energia on madalam ja selle poolt mõjutatud protsessid (k.a konformatsioonilised üleminekud) on aeglasemad. Vähemstabiilsete konformeeride eluaeg pole üldjuhul pikem, sageli see on pikem madalama energiaga konformeeridel (kuigi lisaks osakese energiale mõjutab seda ka ülemineku aktivatsioonienergia).

3. Happe tugevus vees ja mittevesilahuses. Autor: Ivo Leito (9 p)

a) $pK_a = -\log(K_a) \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$
 $\Delta_{diss}G^\circ = -RT\ln(10^{-pK_a}) = -RT\ln(-pK_a \ln(10)) = RT\ln(10)pK_a$ (0,5)

$\Delta_{diss}G^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{O}) = RT\ln(10)pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{O})$ (1)

$\Delta_{diss}G^\circ = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln(10) \cdot 4,76 \cdot (1 \text{ kJ}/1000 \text{ J}) = 27,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

$\Delta_{solv}G^\circ(\text{HA}, \text{H}_2\text{O}) = -1105 + (-325) - (-28) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -1402 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0,5)

$\Delta_{solv}G^\circ(\text{HA}, \text{DMSO}) = -1124 + (-270) - (-35) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -1359 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0,5)

$\Delta_{diss}G^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{DMSO}) = 27,2 - (-1402) + (-1359) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 70,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0,5)

$\Delta_{diss}G^\circ = RT\ln(10)pK_a \Rightarrow pK_a = \frac{\Delta_{diss}G^\circ}{RT\ln(10)}$

$pK_a = 70,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} / 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln(10) \cdot (1000 \text{ J}/1 \text{ kJ}) = 12,3$ (1)

b) $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{O}) = 10^{-4,76} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ (0,5)

$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{DMSO}) = 10^{-12,3} = 5,01 \cdot 10^{-13}$ (0,5)

Kirjutame välja K_a avaldise: $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_0 - x}$

Viime saadud avaldise ruutvõrrandi kujule:

$x^2 = K_a(c_0 - x) \Rightarrow x^2 + K_ax - K_ac_0 = 0 \Rightarrow x = c(H^+) = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_ac_0}}{2}$ (1)

$c(H^+, \text{H}_2\text{O}) = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,74 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,00100}}{2} = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ (0,5)

$c(H^+, \text{DMSO}) = \frac{5,01 \cdot 10^{-13} + \sqrt{(5,01 \cdot 10^{-13})^2 + 4 \cdot 5,01 \cdot 10^{-13} \cdot 0,00100}}{2} = 2,24 \cdot 10^{-8} \text{ (mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ (0,5)

$\alpha = \frac{c_{diss}}{c_{lahus}} \cdot 100\%$

$\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{O}) = (1,23 \cdot 10^{-4} / 0,00100) \cdot 100\% = 12,3\%$ (0,5)

$\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{DMSO}) = (2,24 \cdot 10^{-8} / 0,00100) \cdot 100\% = 0,00224\%$ (0,5)

CH ₃ COOH	H ₂ O	DMSO
i) K_a	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$5,01 \cdot 10^{-13}$
ii) $[H^+]$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-8}$
iii) α	12,3%	0,00224%

- c) i) Vees. (0,5)
 ii) DMSO-l on oluliselt madalam võime anioone solvateerida. (0,5)

4. Otto tsükkel. Autor: Karl Johann Külv

(10 p)

Allikas: Soojusmahtuvused ja entalpiad pärinevad NIST Chemistry Webbook-ist.

- a) Hindamine: 0,25 p iga õige ristikese eest, protsesside $2 \rightarrow 3$ ja $4 \rightarrow 1$ eest saab kokku ja võetakse maha vaid ühe korra punkte. (1,5)

Joonisel on näha, et protsessi $0 \rightarrow 1$ käigus rõhk ei muutu, seega on protsess isobaariline. Protsesside $1 \rightarrow 2$ ja $3 \rightarrow 4$ kohta on tekstis öeldud, et need on pöörduvalt toimuvad protsessid, mille käigus soojusvahetust väliskeskkonnaga ei toimu ($q = 0$). See aga on adiabaatilise protsessi definitsioon. Lisaks on protsessid isentroopilised ehk protsessi käigus on entroopia muut võrdne nulliga ($\Delta S = 0$). Seda on lihtne näha, kui arvestada entroopia definitsiooni (protsess peab olema pöörduv): $\Delta S = \frac{q}{T}$. Kuna $q = 0$, siis ka $\Delta S = 0$. Protsesside $2 \rightarrow 3$ ning $4 \rightarrow 1$ käigus ei muutu ruumala, seega on mõlemad isokoorilised.

	$0 \rightarrow 1$	$1 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 3$	$3 \rightarrow 4$	$4 \rightarrow 1$
Isokooriline			×		×
Isobaariline	×				
Isotermiline					
Isentroopiline		×		×	
Isentalpiline					
Adiabaatiline		×		×	

- b) Hindamine: iga õige väärtuse eest 0,5 p, selgitused ei ole kohustuslikud.

i) Kuna siseenergia on olekufunktsioon ning olekufunktsioonide muutude väärtused sõltuvad vaid algolekust ning lõppolekust, siis sellest järeldub, et $\Delta U = 0$.

ii) Ka Helmholtzi vabaenergia on olekufunktsioon, seega ka $\Delta F = 0$. Seda saab näida järgmiselt kui leida Helmholtzi vabaenergia muut: $\Delta F = \Delta H - \Delta(TS) - \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) - \Delta(PV) = \Delta U - \Delta(TS)$. ΔU väärtus on juba eelmisest alapunktist teada. Ka entroopia on olekufunktsioon, seega $\Delta S = 0$. Seega, kui arvestada, et $\Delta F = -\Delta(TS) = -T\Delta S - S\Delta T - \Delta T\Delta S = -S\Delta T$. Tsüklis on alg- ja lõpptemperatuur samad: need on võrdsed temperatuuriga punktis **1**. Seega on ka viimane liige võrdne nulliga. Järelikult $\Delta F = 0$.

Protsess $0 \rightarrow 1$ ja selle pöördprotsess $1 \rightarrow 0$ toimuvad mõlemad avatud süsteemis (mootoris on klapid lahti, et lasta põlemisjääd välja ning võtta uus kütuse ja õhu segu sisse), kuid kuna need on üksteise pöördprotsessid, siis "koonduvad" need välja. (1)

- c) Termodünaamika esimene seadus: $\Delta U = q + w$, kus $w = -p\Delta V$. (0,5)

Tekstist: $q = 0$, seega: $\Delta U = -p\Delta V$. (0,5)

Samuti on teada, kuidas on omavahel seotud siseenergia muut ja soojusmahtuvus: $\Delta U = nC_v\Delta T$, kus $C_v = [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$ on molaarne isokooriline soojusmahtuvus. (0,5)

Pannes mõlemad tulemused kokku: $-p\Delta V = nC_V\Delta T$.

Adiabaatilises protsessis muutuvad nii temperatuur, rõhk kui ka ruumala. Rõhu ja ruumala seose saab avaldada ideaalgaasi olekuvõrrandist: $pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$. (0,5)

Asendades ning pärast ümberkorraldusi: $-\frac{nRT}{V}\Delta V = nC_V\Delta T \Rightarrow -\frac{R}{C_V}\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta T}{T}$. (0,5)

Õiged vastused on ka teised ekvivalentsed kujud, mis sisaldavad etteantud fragmenti.

Edasiseks tuletamiseks jagatakse protsessi 1 → 2 lõpmatult väikesteks (infinitesimaalseteks) protsessideks ehk vaadeldakse ruumala ja temperatuuri lõpmatult väikest muutu, mille tulemusel saab asendada Δ d-ga. Tekkiv kuju: $-\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$. Liites kõik need osaprotsessid

kokku (integreerides), saabki tulemuseks: $-\frac{R}{C_V}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} \Rightarrow -\frac{R}{C_V}\ln\frac{V_2}{V_1} = \ln\frac{T_2}{T_1}$.

d) Hindamine:

• on saadud aru, et γ ja $-\frac{R}{C_V}$ on omavahel seotud ning seda seost edukalt kasutatud; (0,5)

• leitud on korrektselt temperatuur punktis 2. (0,5)

Temperatuuri leidmiseks saab rakendada eelmises alapunktis tuletatud tulemust. Tekstist on teada, et kütusesegu surutakse kokku 10 korda, seega $\frac{V_1}{V_2} = 10$. Samuti on tekstist teada soojusmahtuvuste suhe. Tavaliselt on soojusmahtuvuste suhe antud järgmiselt:

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v}$, seda kinnitab ka fakt, et $\gamma > 1$. Pärast natukest algebrat on võimalik näidata, et: $\frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \Rightarrow 1 - \gamma = 1 - (1 + \frac{R}{C_v}) = -\frac{R}{C_v}$. Selline liige on täpselt

olemas ka alapunktis c) tuletatud tulemuses: $-\frac{R}{C_v}\ln\frac{V_2}{V_1} = (1 - \gamma)\ln\frac{V_2}{V_1} = \ln\frac{T_2}{T_1}$.

Logaritmid omaduste põhjal on eelmine tulemus võrdne tulemusega: $\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} = \ln\frac{T_2}{T_1}$.

Logaritmid on võimalik mõlemalt poolt ära kaotada, kui tõsta mõlemad pooled e astmesse, selle tulemuseks on: $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow T_2 = T_1\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$.

$T_2 = 298 \text{ K} \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^{1-1,363} \approx 687 \text{ K}$ (1)

e) Hindamine: mõlema alapunkti eest 0,75 p, kokku 1,5 p. (2×0,75)

i) $C_4H_{10(g)} + 6,5O_{2(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(g)}$

$\Delta n_{\text{gaas}} = 4 + 5 - 6,5 - 1 = 1,5 \text{ mol}$

Kuna konstansel ruumalal toimuva reaktsiooni soojusefekt on võrdne siseenergia muuduga, siis tuleb arvutada siseenergia muut.

$\Delta_c U(C_4H_{10}) = -2877 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot 1,5 \text{ mol} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \approx -2881 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Järelikult eraldub 1 mooli butaani põlemisel energia:

$q = \Delta U = |1 \text{ mol} \cdot (-2881 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})| = 2881 \text{ kJ}$

ii) $C_5H_{12(g)} + 8O_{2(g)} \rightarrow 5CO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$

$\Delta n_{\text{gaas}} = 5 + 6 - 8 - 1 = 2 \text{ mol}$

$\Delta_c U(C_5H_{12}) = -3514 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2 \text{ mol} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \approx -3519 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Eraldub 3519 kJ energiat.

f) Hindamine:

- õige gaasikoguste analüüs enne ja pärast reaktsiooni; (2)
- õige soojusmahtuvus; (0,5)
- õige vabanev energia; (0,5)
- õige lõpptemperatuur. (0,5)

Protsessi **2** → **3** kui isokoorigilise paisumise temperatuurid on võimalik avaldada termodünaamika esimesest seadusest. Teada on, et $\Delta U = q$ ($\Delta V = 0$, järelikult $w = 0$) ja $q = nC\Delta T$. Kohandades viimase avaldise protsessi **2** → **3** jaoks: $\Delta U = nC_V(T_3 - T_2)$. Sellest on võimalik avaldada T_3 , $T_3 = \frac{\Delta U}{nC_V} + T_2$.

ΔU väärtus on leitud eelmises alapunktis, n on võrdne gaaside hulgaga pärast kütuse põlemist ning C_V on soojusmahtuvus, mis iseloomustab segu, mis saadakse pärast põlemist. Samal rõhul ja temperatuuril on ruumalaprotsendid ja mooliprotsendid võrdsed. Seega on gaasi segu koostised enne ja pärast põlemist järgmised:

	Enne	Pärast	Kommentaar
O ₂	$\frac{107}{110} \cdot \frac{1}{5} \cdot 1 \text{ mol} = 0,1945 \text{ mol}$	$0,1945 - 0,0182 \cdot 6,5 \dots$ $\dots - 0,0091 \cdot 8 = 0,0034 \text{ mol}$	Kuna O ₂ on liias, siis on põlemine täielik
N ₂	$\frac{107}{110} \cdot \frac{4}{5} \cdot 1 \text{ mol} = 0,7782 \text{ mol}$	0,7782 mol	N ₂ ei reageeri
C ₄ H ₁₀	$\frac{2}{110} \cdot 1 \text{ mol} = 0,0182 \text{ mol}$	0 mol	Reageerivad täielikult
C ₅ H ₁₂	$\frac{1}{110} \cdot 1 \text{ mol} = 0,0091 \text{ mol}$	0 mol	
H ₂ O _(g)	0 mol	$0,0182 \cdot 5 + 0,0091 \cdot 6 = \dots$ $\dots 0,1456 \text{ mol}$	Algses segus neid ei ole
CO ₂	0 mol	$0,0182 \cdot 4 + 0,0091 \cdot 5 = \dots$ $\dots 0,1183 \text{ mol}$	

Seega on pärast põlemist $0,0034 + 0,7782 + 0,1456 + 0,1183 = 1,0455 \text{ mol}$ gaasilisi aineid. Selle segu soojusmahtuvus on (X_i on moolmurd):

$$\begin{aligned} \sum_i X_i C_{V,i} &= \frac{1}{n_{\text{kogu}}} \sum_i n_i C_{V,i} = \\ &= \frac{1}{1,0455} (0,0034 \cdot 21 + 0,7782 \cdot 20,8 + 0,1456 \cdot 29,2 + 0,1182 \cdot 41,3) = \\ &= 24,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

Põlemisreaktsiooni käigus konstantsel ruumalal vabanev energia on:

$$q_V = \left[\frac{2}{110} \cdot \left(-2881 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + \frac{1}{110} \cdot \left(-3519 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right] \cdot 1 \text{ mol} = -84,37 \text{ kJ}$$

$$\text{Seega: } T_3 = \frac{84370 \text{ J}}{1,0455 \text{ mol} \cdot 24,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} + 678 \approx \mathbf{3999 \text{ K}} \quad (1)$$

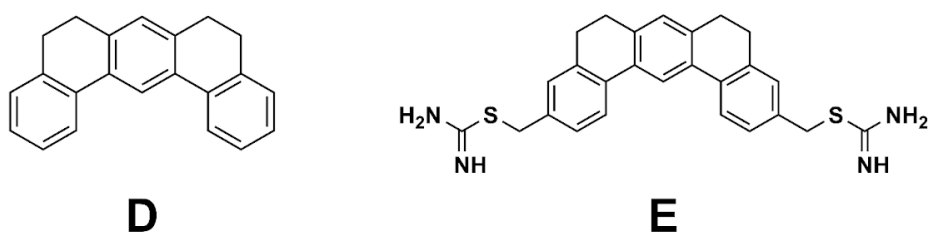
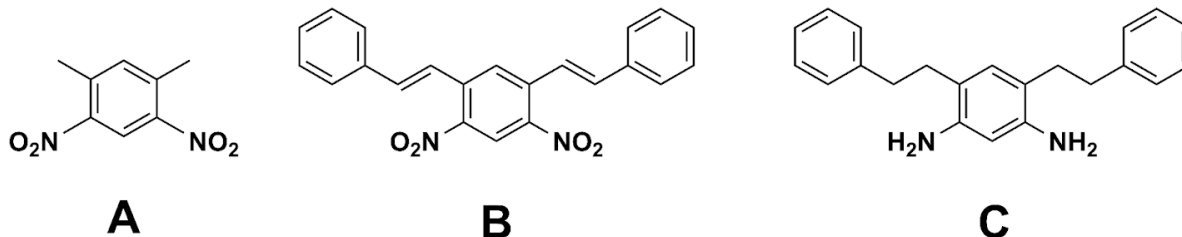
5. Mida rohkem rõngaid, seda parem. Autor: Nikita Žoglo

(10 p)

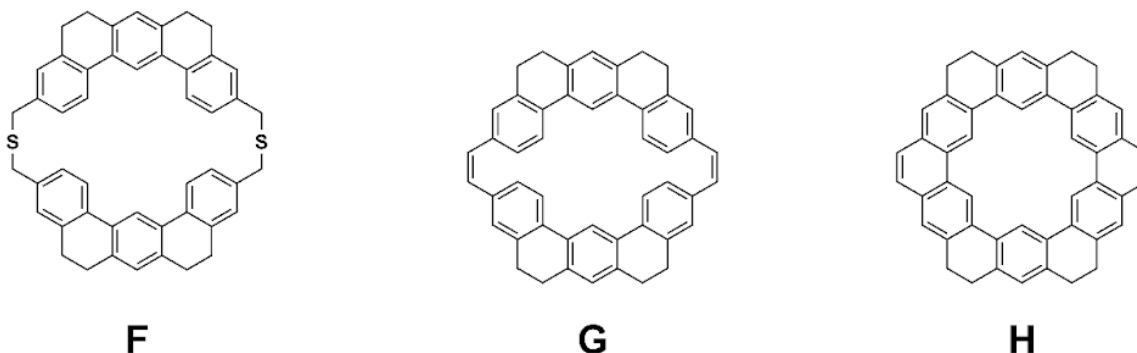
Allikas:

- Diederich, F. and Staab, H.A. (1978) 'Benzenoid versus annulenoïd aromaticity: Synthesis and properties of kekulene', *Angewandte Chemie International Edition in English*, 17(5), pp. 372–374. doi:10.1002/anie.197803721.

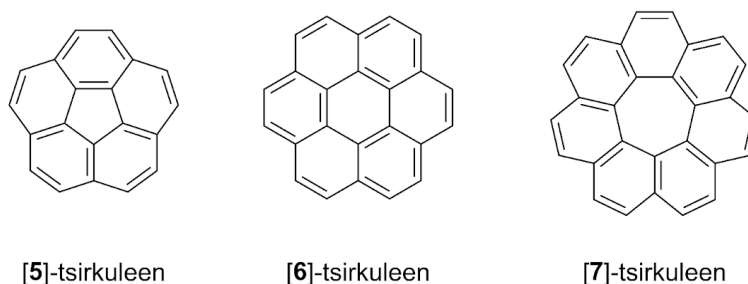
a) Hindamine: 0,5 p iga korrektselt joonistatud struktuurivalemi eest, kokku 2,5 p. (5×0,5)



b) Hindamine: 0,5 p iga korrektselt joonistatud struktuurivalemi eest, kokku 1,5 p. (3×0,5)



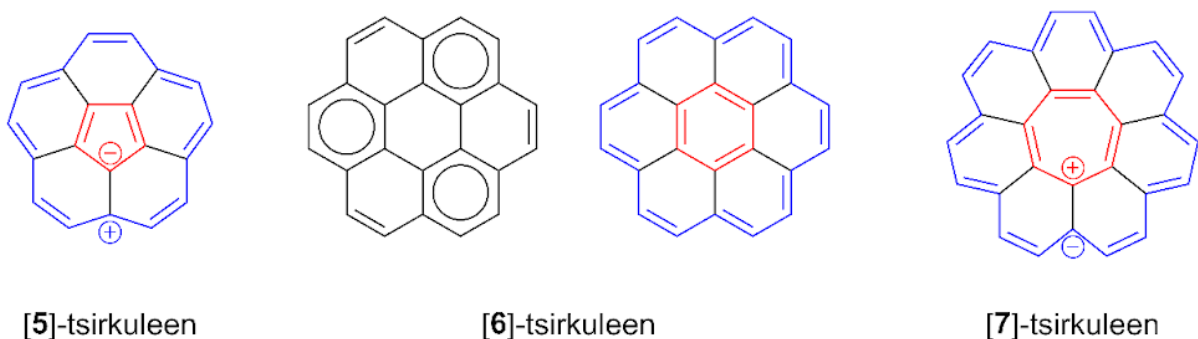
c) Hindamine: 0,5 p iga korrektselt joonistatud struktuurivalemi eest, kokku 1,5 p. (3×0,5)



d) Hindamine: 0,5 p iga korrektse vastusevariandi eest, kokku 1,5 p. (3×0,5)

Geomeetria	[5]-tsirkuleen	[6]-tsirkuleen	[7]-tsirkuleen
Tasapinnaline		×	
Kausi- või sadulakujuline	×		×

- e) Hindamine: 1 p iga korrektselt joonistatud [5]-ja [7]-tsirkuleenide struktuurivalemi eest, 0,5 p iga korrektselt joonistatud [6]-tsirkuleeni konfiguratsiooni eest, kokku 3 p. (3)



6. Sünteesime tsefalotaksiini! Autor: Andreas Päck

(10 p)

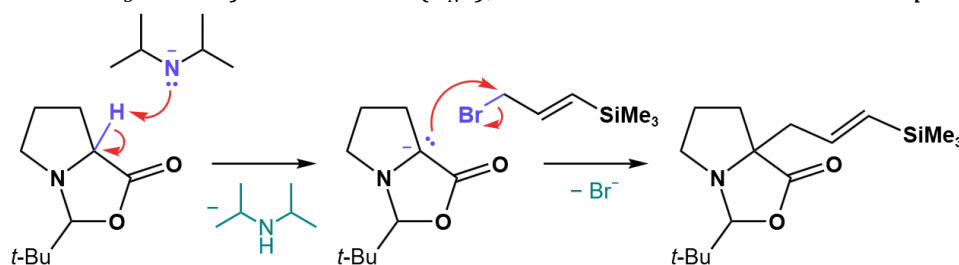
Allikad:

- <https://www.organicchemistrydata.org/hansreich/resources/syntheses/?page=cephalotaxine-mori/#gsc.tab=0>
- Naohiro Isono and Miwako Mori. *The Journal of Organic Chemistry*. 1995, 60(1), 115–119. DOI: [10.1021/jo00106a023](https://doi.org/10.1021/jo00106a023)

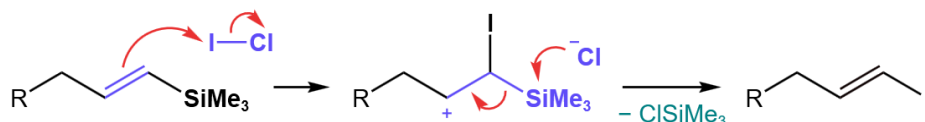
- a) Hindamine: 0,25 p iga korrektselt määratud ühendi eest, kokku 1 p. DIBAL-i korral loetakse korrektseks nii “nukleofiil” kui ka “redutseerija”. (5×0,25)

	Elektrofiil	Nukleofiil	Tugev alus	Oksüdeerija	Redutseerija
LDA			×		
BrCH ₂ CH=CHSiMe ₃	×				
ICl	×				
DIBAL		×			×
OsO ₄				×	

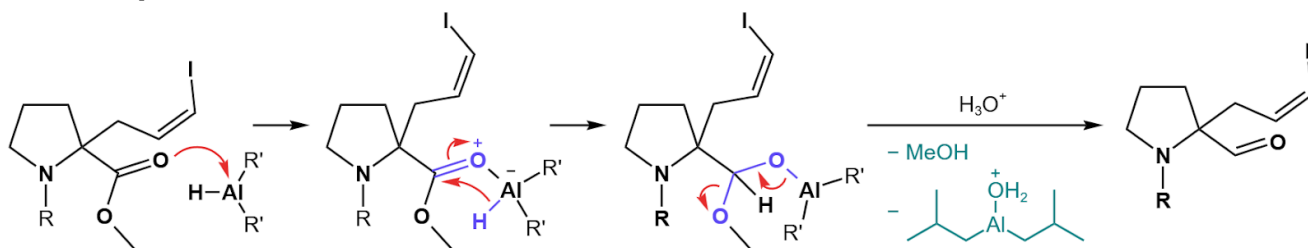
Selgitus: LDA käitub 1. reaktsioonis tugeva alusena, mis deprotoneerib lähteühendi happelise α -vesiniku. Deprotoneeritud lähteühend (nukleofiilne karbanioon) atakeerib BrCH₂CH=CHSiMe₃ elektrofiilset tsentrit (S_N2), moodustades alküülasendatud produkti A.



ICl on interhalogeenne elektrofiilne (I^{δ+}-Cl^{δ-}) reagent, mis loovutab elektrofiilse asendusreaktsioonis jodooniumiooni (I⁺).

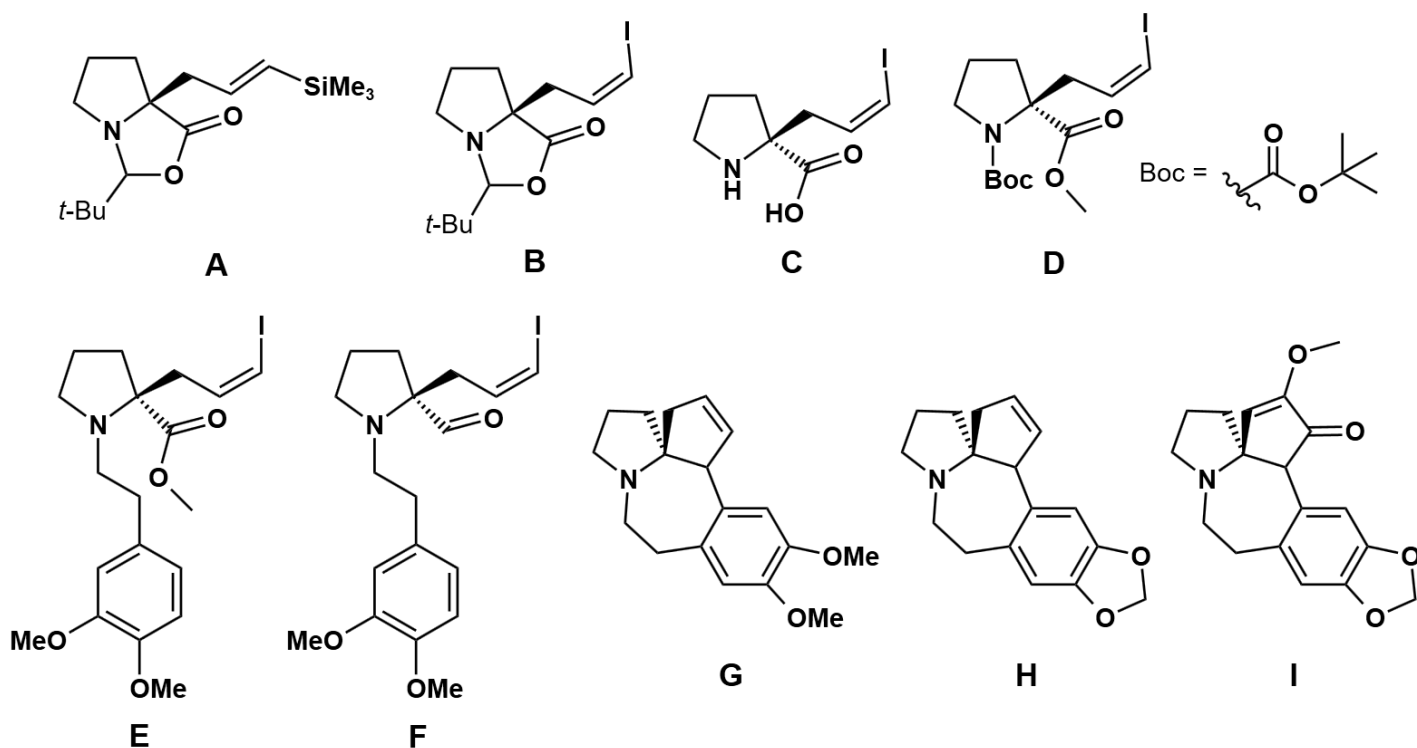


Ruumiliselt mahuka struktuuriga DIBAL (või DIBAL-H) loovutab **E** esterrühma redutseerides 1 ekvivalendi hüdridioone, millele järgneb atsetaalse vaheühendi hapekatalüütiline hüdroolüüs, andes produkti **F**.

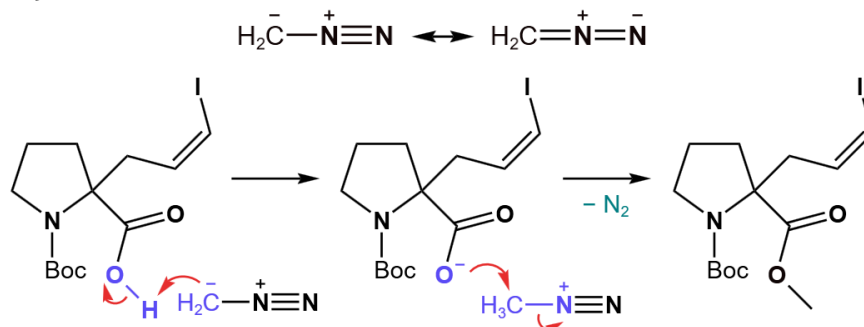


OsO_4 (koos kaasoksüdeerijast N -oksiidiga) kasutatakse alkeenide katalüütiliseks dihidroksüleerimiseks, mille käigus moodustuvad 1,2-dioolid ehk nn vitsinaalsed dioolid. Vastavat reaktsiooni nimetatakse Upjohni dihidroksüleerimiseks (vt lisaks [LINK](#)).

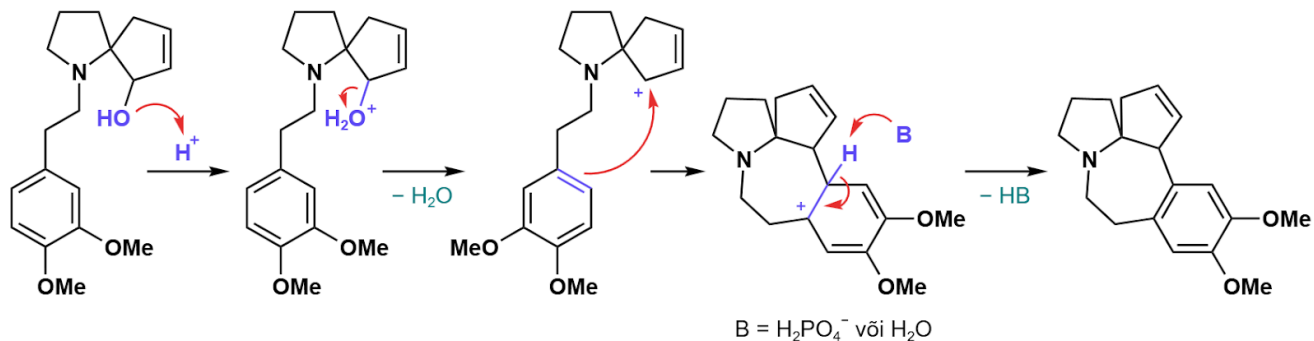
b) Hindamine: 1 p iga korrektselt joonistatud struktuurivalemi eest, kokku 9 p. -0,5 p mistahes keemilise vea eest. Edasikanduva vea eest topelt ei karistata juhul, kui tegu on struktuurifragmendiga, mis edasistes reaktsioonides ei osale! (9×1)



Metüleerimisreaktsioon diasomeetaniga, kus diasooniumrühm ($-N^+\equiv N$) käitub hea lahkuva rühmana ($-N_2$):

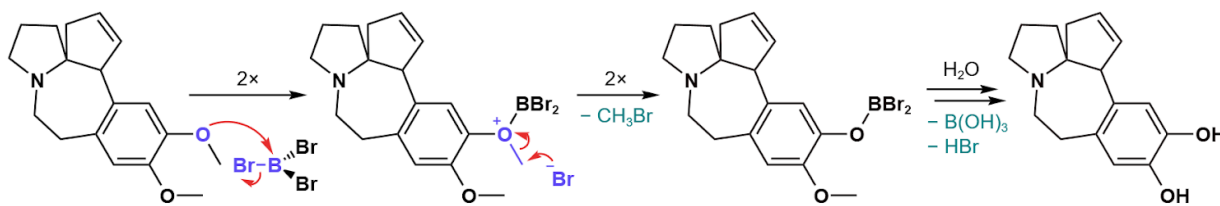


Intramolekulaarne Friedel-Craftsi alküülimisreaktsioon, kus alkoholi hüdroksüülrühm muudetakse happelises keskkonnas heaks lahkvaks rühmaks ($-H_2O$):

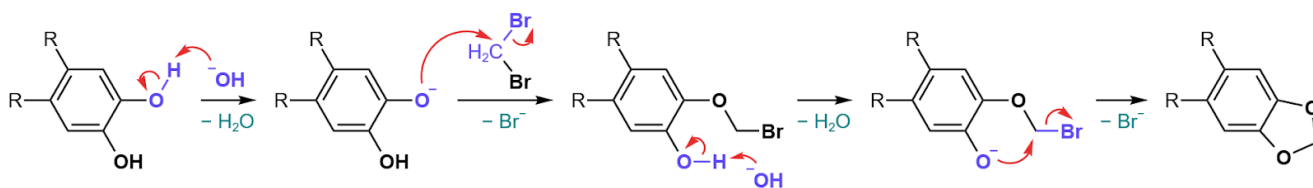


Üleminek **G** \rightarrow **H**:

(1) *O*-demetüleerimine;

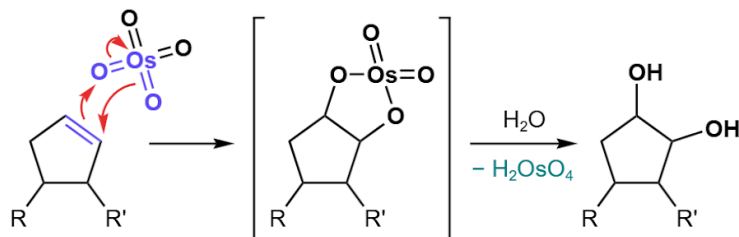


(2) *O,O*-metüleerimine (Williamsoni-tüüpi tsükilise eetri süntees).

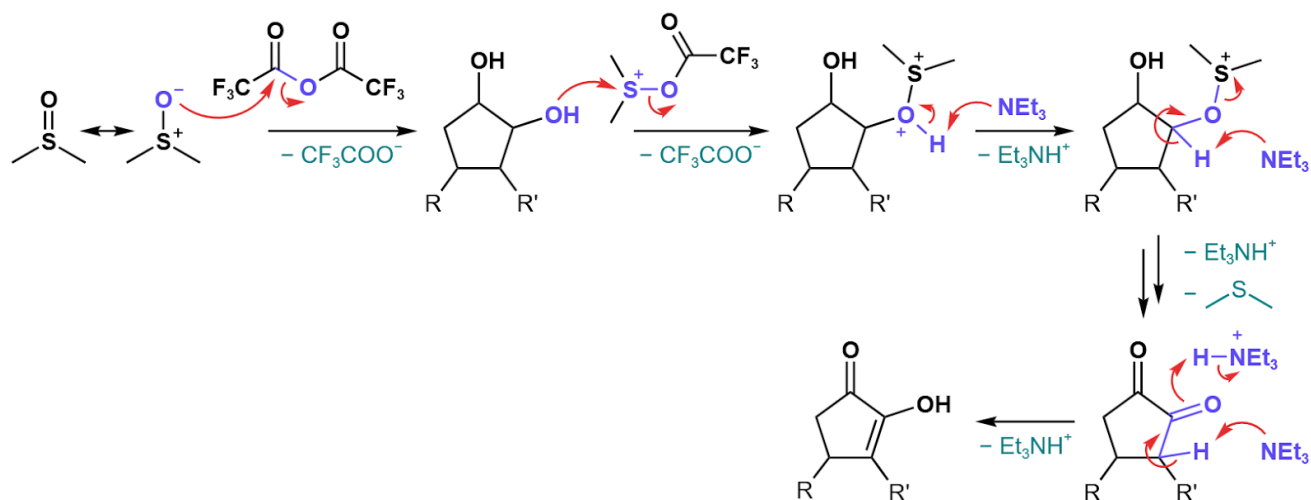


Üleminek **H** \rightarrow **I**:

(1) alkeeni dihidroksüleerimine;



(2) modifitseeritud Swerni diooli oksüdatsioon α -hüdroksüenooniks üle diketooni;



(3) hapkatalüüsitud enooleetri teke (O-metüleerimine) TMOF-iga.

