

--	--	--	--

2025/26. õa keemiaolümpiaadi lõppvoor  
11.–12. klass  
Vastustevihik

**Ülesanne 1. Maakidest klastriteni**

**(10 p)**

- a) On teada, et 1,000 g volframiidi proovis on  $M_1WO_4$  massiprotsent täpselt 30,0%. Ühtlasi sisaldab samas kogus proovi massi järgi 0,6058 g volframit ja 0,1832 g metalle  $M_1$  ning  $M_2$ . Tuvasta metallid  $M_1$  ja  $M_2$ , näidates vastavaid arvutusi! (2)

$M_1 = \dots\dots\dots$

$M_2 = \dots\dots\dots$

--	--	--	--

**b) i) Määra ühendite X ja Y valemid, näidates vastavaid arvutusi! (1)**

X = ..... Y = .....

**ii) Arvuta gaasi X tihedus ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) standardtingimustes ( $T = 298 \text{ K}$  ja  $p = 10^5 \text{ Pa}$ ).  
Universaalne gaasikonstant  $R = 8,314 \text{ m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (1)**

$\rho = \dots\dots\dots \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

**c) Joonista i)  $\text{HWO}_4^-$  ja ii)  $[\text{W}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{3-}$  tasapinnalised struktuurivalemid. (1)**

**i)**

**ii)**

--	--	--	--

d) Tuvasta anioonide **A–D** keemilised valemid. (2)

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

e) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonide järgmiste võrrandid, kasutades eelnevalt toodud üldreaktsiooni esitust: (1)

i)  $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-}$  tekkereaktsiooni võrrand;

--

ii) ülemineku  $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-} \rightarrow [\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$  üheetapiline reaktsioonivõrrand.

--

f) Esita i)  $\text{D}^{6-}$  ja ii)  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$  valemid  $x\text{WO}_4^{2-} \cdot y\text{Y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  kujul. (1)

<b>i)</b>
<b>ii)</b>

g) Vasta küsimustele, valides sobivad vastusevariandid. (1)

i) Millise reaktsioonitüübiga on tegemist üleminekul  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-} \rightarrow \text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{5-}$ ?

	Oksüdeerumine
	Redutseerumine
	Komproportsioneerumine
	Disproportsioneerumine

ii) Millise  $\text{C}(sp^3)$ -H sidemega toimub katalüüsitsükli HAT-reaktsioon kõige kiiremini?

	1° ehk primaarne C–H
	2° ehk sekundaarne C–H
	3° ehk tertsaarne C–H
	HAT-reaktsioon toimub kõigil eelmainitud juhtudel sama kiiresti

--	--	--	--

**Ülesanne 2. Konformeeride mõistatus****(10 p)**

a) Määra, milline konformeer (**A** või **B**) on ülekaalus igas järgnevas lahustis.

**(2)**

Lahusti	Eelistatud konformeer
Atsetoon	
Dimetüülsulfoksiid	
Dodekaan	
Isopropüülatsetaat	
Lakibensiin	
Metanool	
Tolueen	
Trietüülamiin	

b) Skeemil näidatud ülemineku Gibbsi energia teatud lahustis temperatuuril 20 °C on  $-0,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Arvuta konformeeride **A** ja **B** osakaalu väärtused (%) antud tingimustes. Universaalne gaasikonstant  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . **(2)**

[A] = ..... %

[B] = ..... %



- c) Osakese Gibbsi energia vedelikus on summa selle energiast gaasifaasis ja solvatatsioonienergiast. Konformeereri **A** osakaal gaasifaasis temperatuuril 28 °C on 93%. Arvuta, mitme kcal·mol<sup>-1</sup> võrra tugevamini peab olema solvateeritud konformeer **B** kui konformeer **A**, et olla ülekaalus lahuses samal temperatuuril. (2)

**Vastus:** .....

- d) Sobita järgmised ained tabelisse vastavalt nende omadustele: albumiin (valk), benseen, dietüüleeter, diklorometaan, fenoolftaleiin, tetrabutüülammoonium, tsükloheksaan. Iga ainet tuleb kasutada vähemalt 1 kord, sama ainet võib panna mitmesse lahtrisse. (2)

Omadus	Ained
Molekuli ruumiline kuju muutub lahuse pH langemisel 7 → 3	
Molekuli ruumiline kuju muutub lahuse pH tõusmisel 7 → 10	
Aine mitme konformeereri suhtelised stabiilsused praktiliselt ei sõltu keskkonna pH-st	
Ainel on ainult üks konformeer	

--	--	--	--

- e) Määra, mitu võimalikku konformeerit on 4-hüdroksüfuraan-2-karboksamiidil, kui on teada, et kõik konformeerid on planaarsed. Arvesta C–O ja C–N sidemete pöörlemisega. (1)

**Vastus:** .....

- f) 1,3-Propaandiooli konformeeride eluaeg vesilahuses toatemperatuuril on mõni ps (pikosekund) kuni mõnikümmend ps. Märki üks või mitu õiget väidet. (1)

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

**Ülesanne 3. Happe tugevus vees ja mittevesilahuses****(9 p)**

- a) Äädikhappe  $pK_a$  vesilahuses on 4,76. Arvuta selle väärtuse ning Tabelis 1 toodud andmete põhjal äädikhappe hinnanguline  $pK_a$  DMSO lahuses.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ja  $T = 298 \text{ K}$ . (4)

$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{DMSO}) = \dots\dots\dots$

- b) Uuritakse 1,00 millimolaarset (mM) äädikhappe lahust vees ja DMSO-s. Arvuta mõlemas lahuses äädikhappe **i)** dissotsiatsioonikonstant  $K_a$ , **ii)** vesinikioonide kontsentratsioon ning **iii)** äädikhappe dissotsiatsiooniaste  $\alpha$  (%) (s.t, milline osa lahuses olevatest äädikhappe molekulidest on dissotsieerunud). (4)

Jät kub järgmisel leheküljel.

--	--	--	--

<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>DMSO</b>
<b>i) <math>K_a</math></b>		
<b>ii) <math>c(\text{H}^+)</math></b>		
<b>iii) <math>\alpha</math></b>		

- c) **i)** Kummas lahustis (vees või DMSO-s) käitub äädikhape tugevama happena? **ii)** Põhjenda lühidalt, miks. (1)

<b>i)</b>
<b>ii)</b>



### Ülesanne 4. Otto tsükkel

(11 p)

a) Märki tabelis, mis tüüpi protsessidega on ideaaljuhul tegu.

(1,5)

	0 → 1	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 1
Isokooriline					
Isobaariline					
Isotermiline					
Isentroopiline					
Isentalpiline					
Adiabaatiline					

b) Kuidas muutub tsükli käigus **i)** siseenergia **ii)** Helmholtzi vabaenergia? Määra **i)**  $\Delta U$  ja **ii)**  $\Delta F$ . (1)

**i)**

**ii)**

c) Allpool on näidatud üks fragment olulisest vahetulemusest olekuparameetrite omavaheliste seoste saamisel protsessis **1** → **2**. Tuleta see tulemus, alustades termodünaamika esimesest seadusest. Punktiirile käivad erinevad muutujad ning konstandid. (2,5)

$$\dots \frac{\Delta V}{V} = \dots \frac{\Delta T}{T}$$



**d) Leia temperatuur (K) punktis 2.**

**(1)**

$T = \dots\dots\dots$  K

**e) Arvuta, kui palju energiat (kJ) eraldub 1 mooli **i)** butaani **ii)** neopentaani põlemisel püsiva ruumalaga reaktoris temperatuuril 298 K. Kasuta leitud tulemusi edasistes arvutustes. (1,5)**

**i)**

**Vastus:**  $\dots\dots\dots$  kJ

**ii)**

**Vastus:**  $\dots\dots\dots$  kJ

--	--	--	--

**f)** Punktis 3 on temperatuur kõrgeim. Arvuta, kui kõrge on temperatuur (K) punktis 3. (3,5)

$T = \dots\dots\dots$  K

--	--	--	--

**Ülesanne 5. Mida rohkem rõngaid, seda parem****(10 p)****a) Joonista ühendite A–E struktuurivalemid.****(2,5)****A****B****C****D****E**

--	--	--	--

**b)** Joonista ühendite **F–H** struktuurivalemid.

(1,5)

**F**

**G**

**H**



c) Joonista [5]-, [6]- ja [7]-tsirkuleenide struktuurivalemid.

(1,5)

**[5]-tsirkuleen**

**[6]-tsirkuleen**

**[7]-tsirkuleen**

--	--	--	--

- d) Arvestades punktis c) joonistatud tsirkuleenide struktuure, märgi tabelis, milline on nende geometria. (1,5)

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

- e) [5]-, [6]- ja [7]-tsirkuleenide aromaatsus on eksperimentaalselt tõestatud. Joonista vastavatele tsirkuleenidele **Clar'i** ja/või "**annuleen annuleenis**" konfiguratsioon, mis selgitab nende aromaatsust. (3)

[5]-tsirkuleen

[6]-tsirkuleen

[7]-tsirkuleen

--	--	--	--

**Ülesanne 6. Sünteesime tsefalotaksiini!****(10 p)**

- a) Määra, milline mõiste kirjeldab *kõige paremini* järgmiste ühendite rolli vastavates reaktsioonides sünteesiskeemil. Täida tabel, tehes ristike sobivasse lahtrisse. (1)

	Elektrofiil	Nukleofiil	Tugev alus	Oksüdeerija	Redutseerija
LDA					
$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$					
ICl					
DIBAL					
$\text{OsO}_4$					

- b) Joonista ühendite A–I struktuurivalemid. Struktuurivalemite joonistamisel ei pea keemiliste sidemete stereokeemiat näitama. (9)

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

--	--	--	--

<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	<b>H</b>
<b>I</b>	