

**2016/2017 õa keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesanded**  
**11.–12. klass**

**1. (16%)** Metaanhape moodustab gaasifaasis vesiniksidemete abil dimeere. Rõhu 0,145 atm ja temperatuuri 298 K juures on metaanhape 94,0% dimeriseerunud. Temperatuuril 318 K on dimerisatsiooni kirjeldav tasakaalukonstant ( $K_p$ ) 105.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_p$ , kus  $R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$

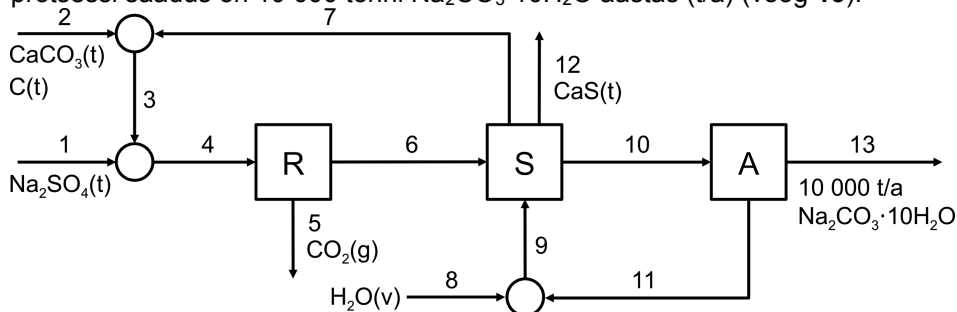
- Joonistage dimeeri struktuurivalem. (2)
- Kirjutage dimerisatsiooni reaktsioonivõrrand, avaldage  $K_p$  ja arvutage selle väärtus 298 K juures. (4)
- Arvutage dimerisatsiooni entalpia ja entroopia muutused, eeldades, et  $\Delta H$  ja  $\Delta S$  on temperatuurist sõltumatud. (4)
- Kuidas mõjutab i) rõhu ja ii) temperatuuri suurendamine dimerisatsiooni tasakaalu? (2) **12 p**

**2. (16%)** Lihtaine **A** pulber viidi fluoriga täidetud anumasse ruumalaga  $V_0$ . Reaktsiooni käigus tekkis gaas **B** ja ruumala vähenes muutmatal rõhul ja temperatuuril väärtuseni  $V$ . Katset korraldati erinevate **A** ja  $F_2$  koguste juures. Saadud tulemused on näidatud tabelis.

| Katse nr | <b>A</b> (g) | $F_2$ (mol) | $V/V_0$ |
|----------|--------------|-------------|---------|
| 1        | 2,56         | 0,90        | 0,82    |
| 2        | 5,12         | 0,80        | 0,60    |
| 3        | 7,68         | 0,70        | 0,33    |
| 4        | 10,24        | 0,60        | 0,33    |

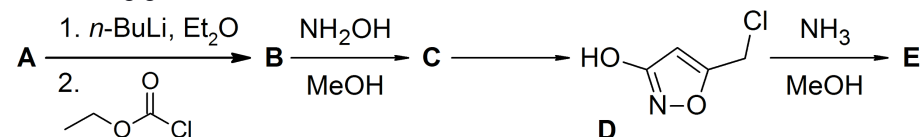
- Tuvastage arvutuste abil ained **A** ja **B**. (6)
- Kirjutage ja tasakaalustage toimunud reaktsiooni võrrand. (1)
- Lihtaine **A** kohta on teada, et tema molekulis on iga aatom seotud kahe naaberaatomiga. Joonistage ainete **A** ja **B** molekulaarstruktuurid. (4) **11 p**

**3. (16%)** XVIII sajandil oli Leblanc protsess levinud viis sooda tootmiseks. Naatriumkloriidist toodetud  $Na_2SO_4$  reageeris kaltsiumkarbonaadi ja söega ning saadi  $Na_2CO_3$  lahus:  $Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2$ . Allolev skeem kirjeldab tootmisprotsessi. Reaktoris (**R**) reageerib 40% sisenevast kaltsiumkarbonaadist ja söest ning eraldub  $CO_2$  (voog 5). Separatooris (**S**) lisatakse  $H_2O$  ning eraldatakse  $CaS$  (voog 12) ja ülejäänud  $CaCO_3$  ja  $C$ , mis suunatakse tagasi reaktoris (voog 7). Voog 10 koosneb massi järgi 95% veest. Aurustis (**A**) eemaldatakse osa veest ja taaskasutatakse (voog 11) nii, et protsessi saadus on 10 000 tonni  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  aastas (t/a) (voog 13).



- Arvutage, mitu kmol  $CaS$  aastas tekib (voog 12). (2)
  - Arvutage, mitu tonni aastas on reaktorist väljuv koguvoog (voog 6). (5)
  - Arvutage, mitu tonni vett aastas taaskasutatakse (voog 11). (3)
- Kuni XX sajandini kasutati Leblanc protsessi ka väävli tootmiseks kaltsiumsulfiidist.  $CaS$  reageeris süsihappegaasi ja veega ning seejärel hapnikuga, andes väävli.
- Kirjutage ja tasakaalustage kirjeldatud reaktsioonivõrrandid. (4)
- Muuhulgas tekib Leblanci protsessis naatriumkloriidi tootmise käigus  $HCl$ . Et XIX sajandil hakati  $HCl$  õhkupaiskamist piirama, hakati lisaks soodale tootma ka pleegitavaid aineid.  $HCl$  reageeris hapnikuga ning seejärel kaltsiumhüdrosiidiga, andes pleegitava kaltsiumhüpokloriti.
- Kirjutage ja tasakaalustage kirjeldatud reaktsioonivõrrandid. (4) **18 p**

**4. (18%)** Muskimool (**E**) on üks mitmest punases kärbseseenes leiduvast mürgisest ja hallutsinogeensest tsükliilisest ühendist. Muskimooli on võimalik sünteesida 3-kloroprop-1-üünist (**A**) alljärgneva skeemi järgi. Esimeses reaktsioonietapis toimub alküüni deprotoneerimine ja seejärel asendusreaktsioon karbonüülse süsiniku juures, tekib aine **B** ( $C_6H_7O_2Cl$ ). Estrist **B** tekib amiid **C** ( $C_4H_4O_2NCl$ ), misjärel toimub iseeneslik tsükli sulgumine ja moodustub ühend **D**. Muskimool **E** ( $C_4H_6O_2N_2$ ) saadakse ühendi **D** reaktsioonil ammoniaagiga metanoolis.

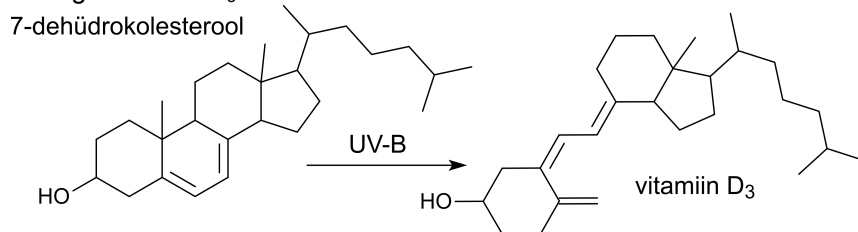


- Kirjutage karbonüülse süsiniku juures toimuva asendusreaktsiooni mehhanism happelises keskkonnas  $CH_3OH$  ja  $CH_3COCl$  näitel. (3)
  - Joonistage ühendite **A–C** ja **E** struktuurivalemid. (4)
- Tautomeerid on isomeersed ühendid, mis lähevad kergesti teineteiseks üle ühe aatomi või rühma ümberpaiknemisel.
- Joonistage ühendi **D** ühe tautomeeri struktuurivalem. (1)
- Sünteesi viimases etapis tekivad kõrvalproduktidena kahe hüdroksüülrühmaga ühend **F** ( $M = 211 \text{ g/mol}$ ) ja vähesel määral kolme hüdroksüülrühmaga ühend **G** ( $M = 308 \text{ g/mol}$ ).
- Joonistage ühendite **F** ja **G** struktuurivalemid. (2)
  - Nimetage üks moodus, kuidas vähendada kõrvalproduktide **F** ja **G** osakaalu muskimooli sünteesil ühendist **D**? (1) **11 p**

**5. (16%)** Paljudes päiksevalguse poolest piiratud piirkondades soovitatakse tarbida vitamiin  $D_3$  rikkaid toite. Toiduainetööstuses on võimalik vitamiin  $D_3$  sünteesida 7-dehüdrokolesteroolist valgusdiodist pärineva UV-B kiirguse mõjul. Tekkiva vitamiin  $D_3$  sisaldus biomaterjalis ( $c$ ) sõltub kiirguse doosist ( $D$ ) vastavalt võrrandile:  $c = a \ln(D + e^4) - b$ , kus  $a = 0,60$ ,  $b = 2,40 \mu\text{g/cm}^2$  ja  $e = 2,71828$ ,  $D$  ühikuks on  $\text{J/m}^2$  ning kiirguse intensiivsus ( $E$ ) võrdub  $10 \text{ J/(s} \cdot \text{m}^2)$ .

Keskmiist vitamiin D<sub>3</sub> kogust baastoiduaines saab tõsta, lisades UV-B kiirgusega töödeldud biomaterjali.

a) Märkige vitamiin D<sub>3</sub> struktuuris kiraalsed tsentrid. (2)



b) Arvutage, kui suurt pindala (cm<sup>2</sup>) biomaterjalist peaks kiiritama, et täpselt 2 min jooksul sünteesitaks pool päevasest (7,5 µg) inimesele soovitatavast vitamiin D<sub>3</sub> annusest? (3)

c) Arvutage, kui suure pindalaga (cm<sup>2</sup>) kiiritatud biomaterjali tüki ( $c = 1,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) peab lisama 2,0 kg toiduainele, et keskmine vitamiin D<sub>3</sub> sisaldus oleks 3,8 µg/kg. (2)

Oletame, et toodetud vitamiin D<sub>3</sub>-st saadud müügitulu on lineaarses seoses sünteesitud vitamiin D<sub>3</sub> kogusega ja kulud on lineaarses seoses sünteesi ajaga. Suurim kasum saavutatakse vitamiin D<sub>3</sub> sünteesi aeglustumisel kiiruseni 5 ng/(s·cm<sup>2</sup>).

d) Arvutage, mitu minutit peaks biomaterjali kiiritama, et saavutada sünteesi kiirus 5 ng/(s·cm<sup>2</sup>)? (3)

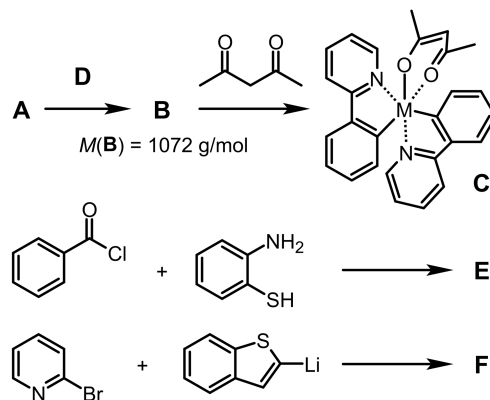
e) Näidake, et 10 min kiiritamisel on tootmise kulud suuremad kui saadud tulu, kuigi sünteesitud vitamiin D<sub>3</sub> kogus on optimaalsest suurem. (2) 12 p

6. (18%) OLED on konkureeriv tehnoloogia tavapärasematele LCD ekraanidele. OLED tehnoloogia puhul sõltub emiteeritava valguse värvus fosforesseeruvast metallist ning temaga seotud ligandidest.

Üheks lubavamaks metalliks antud rakendustes on metall **M**. Tumerohelise halogeniidi **A** sisaldab massi järgi 64,4% metalli **M**. Aine **A** reaktsioonil 2-fenüülpüridiiniga (**D**) tekib mitmetuumaline kompleksühend **B** ( $M = 1072 \text{ g/mol}$ ), kus kaks tuuma on ühendatud kahe ligandi ehk silla abil.

Kompleksühendi **B** töötlemisel atsetaatsetooniga saadakse *rohelist* värvust andev ühend **C**. Kõik kirjeldatud reaktsioonid toimuvad metalli **M** oksüdatsiooniastme muutuseta. Metall **M** koordineerimisarv ühendites **B** ja **C** on kuus. Benseenituum on metalliga **M** kovalentselt seotud.

a) Mitu isomeeri esineb kompleksühendil **C**? (1)



b) Tuvastage arvutuste abil metall **M**. (3)

c) Joonistage ühe **B** isomeeri struktuurivalem. (2)

OLEDi värvuse muutmiseks tuleb muuta, vaid metalliga seotud orgaanilist ligandi. Ühendi **A** reaktsioonil ainega **E** saadakse dimeerne kompleks **G** ( $M = 1296 \text{ g/mol}$ ), millest omakorda atsetaatsetooniga töötlemisel tekib *kollast* värvust andev ühend **I**. Ühendi **A** reaktsioonil ainega **F** saadakse dimeerne kompleks **H** ( $M = 1296 \text{ g/mol}$ ), millest omakorda atsetaatsetooniga töötlemisel tekib *punast* värvust andev ühend **J**. Ühendid **E** ja **F** sisaldavad mõlemad kolme tsüklit.

d) Joonistage ainete **E** ja **F** ning ühe **I** ja **J** isomeeri struktuurivalemid. (8) 14 p