

2023/24. õa keemiaolümpiaadi lõppvoor

11. ja 12. klass

Lahendused ja hindamisskeem

Lahendus 1. Autor: Karl-Ander Kasuk

(7 p)

Allikad:

- C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. Inorganic Chemistry 4th edition. Pearson Education Ltd. 2012. Lk 221.

a) Kirjutame dissotsiatsioonivõrrandid ilma hüdraatumist arvestamata.

1. $\text{PbI}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$
2. $\text{AgI} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{I}^-$
3. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$
4. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

Tähistagu S_1 , S_2 , S_3 ja S_4 vastavalt PbI_2 , AgI , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ja CaCO_3 molaarseid lahustuvusi. Arvutame näitena PbI_2 lahustuvuse.

Dissotsiatsioonivõrrandist ilmneb, et $S_1 = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{I}^-]}{2}$. (0,5 p)

Asendame ionide kontsentratsioonid lahustuvuskorrutise võrrandis:

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = S_1(2S_1)^2 = 4S_1^3$$

$$\text{Küllastunud lahuses } S_1 = \sqrt[3]{\frac{K_{sp,1}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,49 \cdot 10^{-9} \text{ M}^3}{4}} = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (0,5 \text{ p})$$

Analoogselt:

$$K_{sp,2} = S_2^2 \text{ ehk } S_2 = \sqrt{K_{sp,2}} = \sqrt{8,51 \cdot 10^{-17} \text{ M}^2} = 9,22 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad (0,5 \text{ p})$$

$$K_{sp,3} = 108S_3^5 \text{ ehk } S_3 = \sqrt[5]{\frac{K_{sp,3}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{2,07 \cdot 10^{-33} \text{ M}^5}{108}} = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad (0,5 \text{ p})$$

$$K_{sp,4} = S_4^2 \text{ ehk } S_4 = \sqrt{K_{sp,4}} = \sqrt{4,95 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2} = 7,04 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (0,5 \text{ p})$$

Seega soolade lahustuvus kasvab järjekorras: **$\text{AgI} < \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 < \text{CaCO}_3 < \text{PbI}_2$** . (0,5 p)

Hindamine: 0,5 p vähemalt ühe soola puhul ionide kontsentratsioonide läbi molaarse lahustuvuse avaldamise eest, 0,5 p iga soola molaarse lahustuvuse arvutamise eest, 0,5 p lõppvastuse (järjestuse) eest. (3)

b) Alapunktist **a)** teame, et küllastunud lahuses $[\text{Pb}^{2+}] = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

$$M(\text{PbI}_2) = (207,2 + 2 \cdot 126,9) \text{ g mol}^{-1} = 461,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$100 \text{ g vees lahustub seega } L = \frac{1,29 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 1 \text{ dm}^3 \cdot 461,0 \text{ g mol}^{-1}}{10} = 0,059 \text{ g PbI}_2. \quad (0,5)$$

c) Kuna PbI_2 lahustuvus on väga väike võrreldes KI lahustuvusega, võib teha eelduse, et jodiidionide hulk on ligikaudu võrdne lahustunud kaaliumjodiidi hulgaga. (1 p)

Kaaliumjodiidi hulk:

$$c(\text{KI}) = \frac{m(\text{KI})}{M(\text{KI})V_{\text{lah}}} = \frac{3,320 \text{ g}}{166,00 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2,000 \text{ dm}^3} = 0,0100 \text{ M} \approx [\text{I}^-] \quad (0,5 \text{ p})$$

$$\text{Seega } K_{\text{lah}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = [\text{Pb}^{2+}] \cdot (0,01 \text{ M})^2$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{8,49 \cdot 10^{-9} \text{ M}^3}{(0,01 \text{ M})^2} = 8,49 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (0,5 \text{ p})$$

Otsitav suhe on:

$$\frac{20L}{M(\text{PbI}_2) \cdot V \cdot [\text{Pb}^{2+}]} = \frac{20 \cdot 0,059 \text{ g}}{461,0 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2,000 \text{ dm}^3 \cdot 8,49 \cdot 10^{-5} \text{ M}} = \frac{1,180 \text{ g}}{0,078 \text{ g}} \approx 15 \text{ korda} \quad (0,5 \text{ p})$$

Kasutades tekstis toodud väärtust $L = 0,080 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ tuleb vastuseks ≈ 20 korda.

Märkus: täpse lahendi leidmiseks on tarvis lahendada kuupvõrrand või teha lihtsustus ning lahendada ruutvõrrand. Seda õpilastelt ei eeldata, kuid õigeks loetakse ka sellise lahenduskäigu abil õige vastuseni jõudvad lahendused.

Hindamine: 1 p eelduse $[\text{I}^-] = c_0(\text{KI})$ eest, 0,5 p lisatud KI hulga arvutamise eest, 0,5 p maksimaalse lahustuva PbI_2 massi arvutamise eest, 0,5 p suhte arvutamise eest. (2,5)

- d)** PbI_2 lahustumist võib vaadelda pöörduva protsessina: $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$. Kaaliumjodiid on hästi lahustuv sool ning esineb vesilahuses täielikult ioonidena. Kuna jodiidioonide kontsentratsioon on lahuses juba kõrge, on PbI_2 lahustumise tasakaal nihutatud lähteainete ehk tahke soola poole.

Hindamine: 0,5 p kaaliumjodiidi lahustumise ja jodiidioonide kontsentratsiooni vahelise seose mainimise eest, 0,5 p tasakaalu nihkumise selgitamise eest. (1)

Lahendus 2. Autor: Siim Kaukver**(11 p)**

Allikad:

- K. R. Mondanaro, W. P. Dailey. *Org. Synth.* **1998**, 75, 89. DOI: [10.15227/orgsyn.075.0089](https://doi.org/10.15227/orgsyn.075.0089)
- K. R. Mondanaro, W. P. Dailey. *Org. Synth.* **1998**, 75, 98. DOI: [10.15227/orgsyn.075.0098](https://doi.org/10.15227/orgsyn.075.0098)
- A. F. Stepan et al. *J. Med. Chem.* 55(7): 3414–3424. 2012 DOI: [10.1021/jm300094u](https://doi.org/10.1021/jm300094u)

a) Leiame korduvate $-\text{CH}_2-$ ühikute koguarvu:

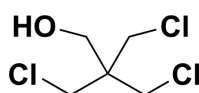
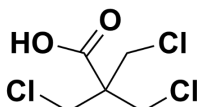
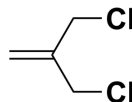
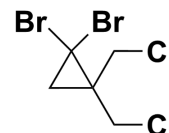
$$N = \frac{150,25 \text{ g mol}^{-1} - 2 \cdot 12,01 \text{ g mol}^{-1}}{(12,01 + 2 \cdot 1,008) \text{ g mol}^{-1}} = 9 \quad (0,5 \text{ p})$$

Igas isomeeri puhul peab kehtima võrdus $n + m + l = 9$. (0,5 p)

Kuna iga indeksi vähim võimalik väärtus on 1, on võimalikud isomeerid: (4 p)

[7.1.1]propellaan **[4.4.1]**propellaan **[4.3.2]**propellaan**[6.2.1]**propellaan **[5.2.2]**propellaan **[3.3.3]**propellaan**[5.3.1]**propellaan

Hindamine: 0,5 p arvutuse eest ning 0,5 p mõistmise eest, et igas isomeeri jaoks peab indekside summa olema 9. 0,5 p iga õige isomeeri nimetuse eest (kokku 3,5 p), 0,5 p nomenklatuuri reeglite järgimise eest, st indekside kahaneva järjestuse eest iga isomeeri nimetuses. (5)

b)**A****B****C****D**

Hindamine: 0,5 p ühendite A ja B eest, 1 p ühendite C ja D eest. (3)

c) Propellaani keskne C–C side on äärmiselt pingestatud ning selle katkemine viib süsteemi madalama energiaga olekusse. (1)

d)

Muutuse number	Tagajärg
1)	Patsiendile saab soovitud raviefekti saavutamiseks manustada väiksema koguse ravimit.
3)	Toimeaine jaotub inimorganismis paremini ning suurem kogus toimeainet jõuab vereringest sihtmärgini.
4)	Toimeaine lagundamisprotsessi käigus tekib vähem potentsiaalselt ohtlikke kõrvalprodukte.
2)	Suurem kogus toimeainet jõuab ravimi suukaudsel manustamisel maost vereringesse.

Hindamine: 0,5 p iga õige valiku eest. (2)

Lahendus 3. Autor: Eno Paenurk**(11 p)**

Allikad:

- P. W. Schenck, G. Brauer. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (2nd edition), 1963, lk 317, 323-324.
- J. Clayden, N. Greeves, S. Warren. Organic Chemistry (2nd edition), 2012, lk 525.
- R. K. Boeckman, Jr., P. Shao, J. J. Mullins. *Org. Synth.* **2000**, 77, 141. DOI: [10.15227/orgsyn.077.0141](https://doi.org/10.15227/orgsyn.077.0141).
- Organic Chemistry Portal. [Dess-Martin Oxidation](#). Loetud: veebruar 2024.

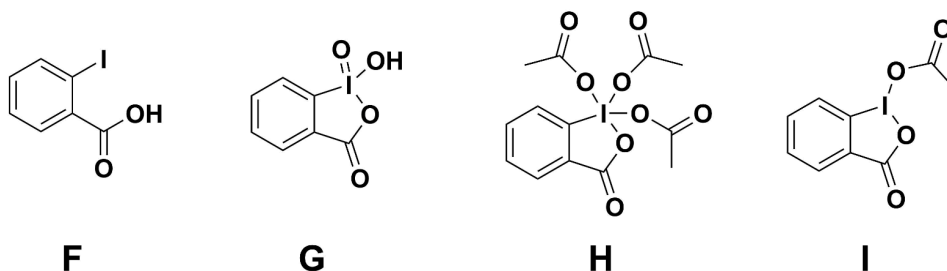
- a) **A** – HIO_3
B – NaIO_3
C – $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$
D – NaIO_4
E – CH_3CHO

*Hindamine: 0,5 p iga õige ühendi eest.***(2,5)**

- b) **Reaktsioon 1** – $5 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HIO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$
Reaktsioon 2 – $4 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{NaIO}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaCl}$
Reaktsioon 3 – $2 \text{HNO}_3 + \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 \rightarrow \text{NaIO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaNO}_3$

*Hindamine: 1 p iga õigesti tasakaalustatud võrrandi eest. NaCl tuvastamise eest eraldi punkte ei anta.***(3)**

c)

*Hindamine: 0,5 p õige ühendi F eest, 1 p ühendite G-I eest.***(3,5)**

- d) **F:** +1
G: +5
H: +5
I: +3.

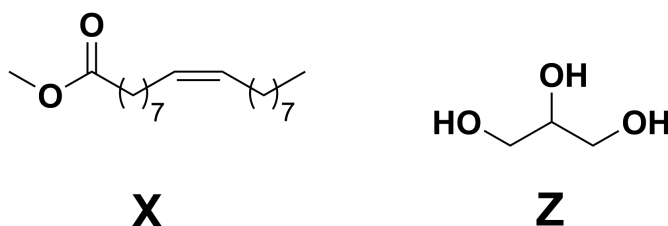
*Hindamine: iga õigesti määratud oksüdatsiooniastme eest 0,5 p.***(2)**

Lahendus 4. Autor: Andreas Must**(12 p)**

Allikad:

- Ülesande idee:
 - E. Aguilar-Garnica *et al.* *EJLST*, 116(11): lk 1598–1607. 2014. DOI: 10.1002/ejlt.201400059.
 - A. Bakhtiyorov *et al.* Comparative analysis of esterification reaction in continuous stirred tank and plug-flow reactors, *The 4th International Electronic Conference on Applied Sciences* [Preprint]. 2023. DOI: 10.3390/asec2023-15913.
 - L. F. Bautista *et al.* *Biomass and Bioenergy*. 33(5): lk 862–872. 2009. doi:10.1016/j.biombioe.2009.01.009.
- Biodiisli ajalugu: M. Guo, W. Song ning J. Buhain. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 42: lk 712–725. 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.013.
- Reaktsiooni kineetika: M. Berrios *et al.* *Fuel*. 86(15): lk 2383–2388. 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.02.002.
- Biodiisli omadused:
 - M. Ozcanli, C. Gungor ning K. Aydin. *Energy Source Part A*, 35(7): lk 635–647. 2013. DOI: 10.1080/15567036.2010.503229.
 - A. Mehta. *IJRET*, 04(04): lk 535–541. 2015. DOI: 10.15623/ijret.2015.0404092.
- Termodünaamika: A. Alegría ja J. Cuellar. *Appl. Catal., B*. 179: lk 530–541. 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.057.
- Rapsiõli koostis: B. Matthaus, M. M. Özcan ning F. Al Juhaimi. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 71(3–4): lk 73–77. 2016. DOI: 10.1515/znc-2016-0003.
- Eesti diislikütuse tarbimise statistika: Maksu- ja Tolliamet (2022) *Vedelkütuse Käitlemine Ja Andmekogud, Aktsiisid*. Saadaval: emta.ee. Loetud: veebruar 2024.

a)



Hindamine: 0,5 p mõlema õige struktuuri eest.

(1)

b) Rasvhapped reageerivad leelisega, moodustades seebi, tarbides seeläbi ära ümberesterdamiseks vajaliku katalüsaatori. (0,5)

c) $Y - H_2O$ (0,5)

d) Esmalt tuleb leida kasutatava rasvadest ja rasvhappejääkidest koosneva toormaterjali mass aastas.

$$m_{\text{diisel}} = 7,2 \cdot 10^8 \frac{L}{\text{aastas}} \cdot 830 \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{1 m^3}{1000 L} = 5,976 \cdot 10^8 \frac{kg}{\text{aastas}}$$

Oluline on täheldada, et biodiisli kütteväärtus on madalam kui fossiilset päritolu diisli. Selleks, et katta sama energiakoguse nõudlus, tuleb asendatud diisli mass korrutada kütteväärtuste suhtega.

$$E_{\text{diisel}} = 5,976 \cdot 10^8 \frac{kg}{\text{aastas}} \cdot 43,09 \frac{MJ}{kg} = 2,575 \cdot 10^{10} \frac{MJ}{\text{aastas}} \quad (0,5)$$

$$E_{\text{asendatud}} = 2,575 \cdot 10^{10} \frac{MJ}{\text{aastas}} \cdot 0,02 = 5,15 \cdot 10^8 \frac{MJ}{\text{aastas}}$$

$$m_{\text{biodiisel}} = \frac{5,15 \cdot 10^8 \frac{MJ}{\text{aastas}}}{37,45 \frac{MJ}{kg}} = 1,375 \cdot 10^7 \frac{kg}{\text{aastas}} \quad (0,5)$$

$$M_{\text{biodiisel}} = 296,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n_{\text{biodiisel}} = \frac{1,375 \cdot 10^7 \frac{\text{kg}}{\text{aastas}}}{296,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}} = 4,638 \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{aastas}}$$

Edasistel arvutustel on oluline, et 90% rasvast muundatakse metüüloleaadiks, kusjuures ühest trioleiini molekulist saadakse kolm ekvivalenti metüüloleaati. Samas reageerib ka 90% olehapest metüüloleaadiks. Selle lahendamiseks võib kirjutada kahe muutujaga võrrandi, kus muutujateks võivad olla näiteks ainete hulgad või massid. Sobivad ka alternatiivsed lahenduskäigud.

$$\text{Moolibilansi võrrand: } 0,9 \cdot 3n_{\text{rasv}} + 0,9n_{\text{olehape}} = n_{\text{biodiisel}} \quad (0,5)$$

$$\text{Olehappe massiprotsent tooraines: } \frac{n_{\text{olehape}} \cdot M_{\text{olehape}}}{n_{\text{olehape}} \cdot M_{\text{olehape}} + n_{\text{rasv}} \cdot M_{\text{rasv}}} = 0,05 \quad (0,5)$$

Võrrandisüsteemi lahendamisel saame:

$$\begin{aligned} n_{\text{rasv}} &= 1,615 \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{aastas}} \text{ ehk } m_{\text{rasv}} = 1,43 \cdot 10^7 \frac{\text{kg}}{\text{aastas}} \\ n_{\text{olehape}} &= 2,665 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{aastas}} \text{ ehk } m_{\text{olehape}} = 7,53 \cdot 10^5 \frac{\text{kg}}{\text{aastas}} \end{aligned} \quad (0,5)$$

Seega vajamineva tooraine mass on:

$$\begin{aligned} m_{\text{tooraine}} &= 1,43 \cdot 10^7 \frac{\text{kg}}{\text{aastas}} + 7,53 \cdot 10^5 \frac{\text{kg}}{\text{aastas}} \approx 1,51 \cdot 10^7 \frac{\text{kg}}{\text{aastas}} \\ m_{\text{tooraine}} &= 15100 \frac{\text{t}}{\text{aastas}} \end{aligned} \quad (0,5)$$

Hindamine: lahenduskäigu eest kokku 2 p, õige vastuse eest 0,5 p. Kütteväärtuste mitteamistamise juhul –0,5 p. Korduva vea eest mitte karistada. Tooraine massi arvutuses võib õpilane kasutada rohkem tüvenumbreid, minimaalselt peaks neid olema 2. (3)

e) Alapunktist **d)** teame, et $m_{\text{tooraine}} = 15100 \text{ t aastas}^{-1}$

Et tehase tööaeg on 8000 h aastas⁻¹, on tooraine (trioleiin+olehape) voog:

$$m_{\text{tooraine}} = \frac{15100 \frac{\text{t}}{\text{aastas}}}{8000 \frac{\text{h}}{\text{aastas}}} = 1,89 \frac{\text{t}}{\text{h}} = 1890 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (0,5)$$

Kui molaarsed vood on arvutatud eelmises alapunktis, võib need võtta otse sealt.

$$n_{\text{tooraine}} = n_{\text{rasv}} + n_{\text{olehape}} = \frac{1,615 \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{aastas}} + 2,665 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{aastas}}}{8000 \frac{\text{h}}{\text{aastas}}} = 2352 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Lisatava metanooli voog:

$$\begin{aligned} n_{\text{MeOH}} &= 6 \cdot n_{\text{tooraine}} = 6 \cdot 2352 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 14112 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \\ m_{\text{MeOH}} &= 14112 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 452 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \end{aligned} \quad (0,5)$$

Lisatava väävelhappe voog:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05 \cdot 1890 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 94,5 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \approx 95 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (0,5)$$

Reaktorisse siseneva voo kogumass ja ruumala:

$$\begin{aligned} m_{\text{voog}} &= 1890 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 452 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 95 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 2437 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \\ F &= \frac{2437 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{820 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 2,97 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \approx 3,0 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \end{aligned} \quad (0,5)$$

Tekstis ette antud väärtust kasutades on vastus 4,92 m³ h⁻¹.

Hindamine: Lahenduskäigu eest 1,5 p, õige vastus 0,5 p. (2)

f) Alapunktis **e)** arvutati voo kiiruseks 3,0 m³ h⁻¹. Vaba olehappe voog on samuti eelnevalt arvutatud:

$$n_{olehappe} = \frac{2,665 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{aastas}}}{8000 \frac{\text{h}}{\text{aastas}}} = 333,1 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \approx 333 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \quad (0,5)$$

$$C_{olehappe} = \frac{333 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{3,0 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}} = 0,111 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (0,5)$$

Tekstis ette antud väärtusi kasutades on vastus samuti $0,111 \text{ mol L}^{-1}$.

Hindamine: Lahenduskäik 0,5 p, õige vastus 0,5 p. (1)

g) Olehappe jaoks saab kirjutada moolibilansi võrrandi:

$$n_{A,0} - n_A + r_A V_{reaktor} = 0, \quad (0,5)$$

kus $n_{A,0}$ ja n_A on vastavalt olehappe molaarne voog reaktorisse ning reaktorist välja (mol s^{-1}), r_A on olehappe tarbimise kiirus ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ning $V_{reaktor}$ reaktori ruumala (L). Massibilansist on võimalik avaldada reaktori ruumala:

$$V_{reaktor} = \frac{n_{A,0} - n_A}{-r_A}$$

Vastavalt ülesande tekstile avaldub olehappe tarbimise kiirus r_A kui:

$$r_A = -k_1 C_A + k_2 C_X C_Y$$

Homogeense (pidevalt segatava) paakreaktori puhul kehtib eeldus, et ainete kontsentratsioon igas reaktori ruumiosas on sama mis väljuvas voos. Seega on r_A avaldises kontsentratsioonid väljuva voo ainete kontsentratsioonid (reaktsiooni lõppkontsentratsioonid). Tekstis on antud olehappe konversioon (90% kogu olehapest ehk 5%-lt 0,5%-ni), seega saab arvutada olehappe ning vee ja metüüloleaadi (ainete X ja Y) hulga ja kontsentratsioonid reaktorist väljuvas voos:

$$n_A = (1 - 0,9) \cdot 333 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 33,3 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \text{ ning seega}$$

$$C_A = \frac{33,3 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{3,0 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}} = 0,0111 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (0,5)$$

Kuna reaktorisse sisenev segu ei sisalda metüüloleaati ega vett, saab nende vood arvutada järgnevalt:

$$n_X = 0,9 \cdot 333 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 299,7 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \text{ ja } C_X = \frac{299,7 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{3,0 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n_Y = 0,9 \cdot 333 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 299,7 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \text{ ja } C_Y = \frac{299,7 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{3,0 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (0,5)$$

Reaktsiooni kiirus:

$$r_A = -6,516 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{s}} \cdot 0,0111 \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 2,907 \cdot 10^{-4} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$r_A = -4,33 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = -1,557 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \quad (0,5)$$

Reaktori ruumala $V_{reaktor}$:

$$V_{reaktor} = \frac{333 \frac{\text{mol}}{\text{h}} - 33,3 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{-(-1,557 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}})} = 19249 \text{ L} \approx 19,3 \text{ m}^3 \quad (0,5)$$

Tekstis ette antud väärtusi ($m = 25\,000 \text{ t aasta}^{-1}$ ja $F = 5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) kasutades on reaktori suurus umbkaudu 32 m^3 .

Hindamine: Lahenduskäik 2,5 p, õige vastus 0,5 p. Kontsentratsioonide arvutamine ei ole oluline, õpilane võib avaldada ainete X ja Y kontsentratsioonid läbi konversiooni ja arvutada reaktori ruumala ühe võrrandiga. (3)

h) i) Olehappe ja metanooli reaktsioon on **eksotermiline**, seega reaktorit on vaja **jahutada**.

Hindamine: 0,5 p mõlema õige valiku eest. (1)

ii) Alapunktis **g)** on arvutatud, et reageerib $299,7 \text{ mol h}^{-1}$ olehapet. Seega on eralduv

soojushulk:

$$Q = \Delta_r H \cdot r_A V_{reaktor} = -9,17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 299,7 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = -2748 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \quad (0,5)$$

Minimaalne 10°C temperatuurierinevus reaktori ja jahutusvee vahel on vajalik, et tagada efektiivne soojusülekanne. Seega on väljuva jahutusvee temperatuur 55°C. Jahutusvee hulga saab leida valemist:

$$Q = cm\Delta T$$

$$m = \frac{2748 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \cdot \frac{1000\text{J}}{1\text{kJ}}}{4180 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot (55^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C})} = 16,4 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (0,5)$$

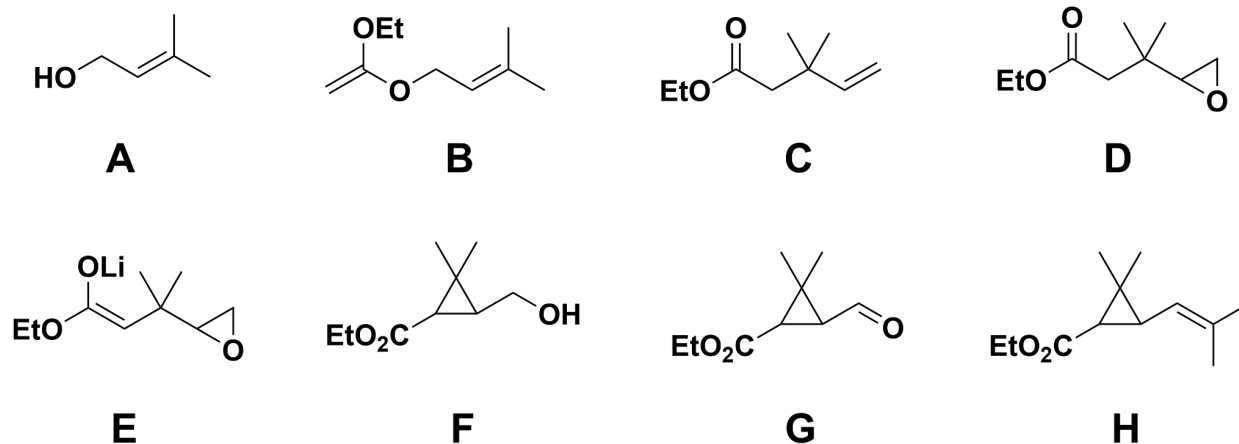
Kasutades tekstis antud olehappe reageerimise kiirust saame vastuseks 49,4 kg h⁻¹.

Hindamine: Lahenduskäik 1 p, õige vastus 0,5 p. (1)

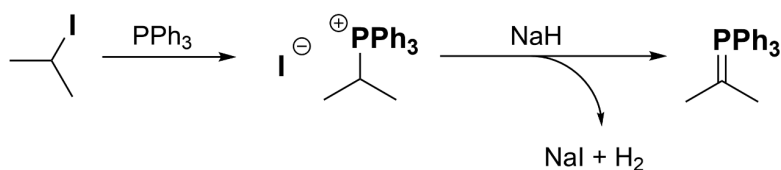
Lahendus 5. Autor: Siim Kaukver**(11 p)**

Allikad:

- J. H. Babler, A. J. Tortorello. *J. Org. Chem.* **41**(5): lk 885-887. 1976.
- Pilt: Hansaplant OÜ. Krüsanteem P12 valik. Saadval: <https://www.hansaplant.ee/krusanteem-p12-valik-79172>. Loetud: veebruar 2024

a)

Hindamine: iga õige struktuurivalemi eest 1 p. Õigeks võib lugeda nii ühendi **E** cis- kui ka trans-vormi. Ühekordne karistus –0,5 p kui ühendid **F-H** on kujutatud tsüklopropaani suhtes cis-isomeeridena. (8)

b)

Hindamine: PPh_3 õige kasutamine - 0,5 p, fosfooniumsoola struktuurivalem koos õige aniooniga - 0,5 p, naatriumhüdriidi õige kasutamine - 0,5 p, NaI ja H_2 teke - kokku 0,5 p. (2)

d) Nelja stereoisomeerina.**(1)**

Lahendus 6. Autorid: Nikita Žoglo, Siim Kaukver**(8 p)**

Allikad:

- D. S. Guo, V. D. Uzunova, K. I. Assaf, A. I. Lazar, Y. Liu, W. M. Nau, *Supramol. Chem.*, **28**(5-6): lk 384-395. 2016. DOI: 10.1080/10610278.2015.1105374

- a) Seondumise ja dissotsiatsiooni tasakaalukonstantide avaldiste analüüsimisel selgub, et $K_a = \frac{1}{K_d}$. Täidame tabeli: (0,5)

Külaline	T (°C)	K_d (M)	K_a (M ⁻¹)
DBH	25	$1,515 \cdot 10^{-3}$	660
DBO	25	$1,316 \cdot 10^{-3}$	760
	60	$3,861 \cdot 10^{-3}$	259
DBN	25	$1,163 \cdot 10^{-3}$	860

(0,5)

Hindamine: 0,5 p õige valemi eest, 0,5 p õigesti arvutatud väärtuste eest. 1 punkt arvutuste eest, valemi jaoks pole kohta (1)

- b) Tasakaalukonstandi avaldise analüüsimisel selgub, et mida suurem on selle väärtus, seda tugevamalt seob kaliksareen külalist. Seega tuleb reastada osakesed K_a väärtuste kasvamise järjekorras, milleks on: **DBH < DBO < DBN**

Hindamine: 1 p õige järjekorra eest. 0,5 p juhul, kui osakeste järjekord on vale, kuid on mainitud, et suurem K_a väärtus tähendab tugevamat seondumist. (1)

- c) Võõrustaja **CX4** on võrdlemisi väike ja paindumatu ning esineb seetõttu praktiliselt ainult ühes ruumilises asendis (konformatsioonis). Võõrustajate **CX5** ja **CX6** makrotsüklid on suuremad ning seega palju paindlikumad, mistõttu kaliksareeni hüdrofoobset tühimikku moodustavad benseenituumad võivad paikneda mitmes erinevas asendis külalise suhtes, mille puhul on vastastikmõjud külalisega nõrgad. Kaliksareeni **CX4** tühimikus paiknevad aga hüdrofoobsed külalisele lähemal ja sellest tulenevalt on ka vastastikmõjud tugevamad ja K_a väärtused suuremad.

Hindamine: 0,5 p makrotsüklite painduvuse või konformatsioonide mainimise eest, 0,5 p kaliksareenide **CX5** ja **CX6** suuremate hüdrofoobsete tühimike mainimise eest. (1)

- d) Otsitav mooliprotsent avaldub kujul $x = \frac{[HG]}{c_0(G)} \cdot 100\%$, seega tuleb vastuse leidmiseks avaldada $[HG]$ väärtus. (0,5)

Teksti alusel saab kirjutada massibilansi võrrandid võõrustaja ja külalise jaoks:

$$\text{Külaline: } c_0(G) = [G] + [HG]$$

$$\text{Võõrustaja: } c_0(H) = [H] + [HG] \quad (0,5)$$

Massibilansi võrrandite lahutamisel saame:

$$c_0(G) - c_0(H) = [G] + [HG] - [H] - [HG] = [G] - [H]$$

Seega $[G] = [H] + b$, kus

$$b = c_0(G) - c_0(H) = (1,000 - 0,500) \text{ mM} = 0,500 \text{ mM} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Avaldades tasakaalukonstandi definitsioonist $[HG]$ ning seejärel asendades $[G]$ võõrustaja massibilansi võrrandis, saame:

$$K_a = \frac{[HG]}{[H][G]} \text{ seega } [HG] = K_a [H][G] \quad (0,5)$$

$$c_0(H) = [H] + [HG] = [H] + K_a [H][G] = [H] + K_a [H]([H] + b) \quad (0,5)$$

$$c_0(H) = K_a [H]^2 + [H](K_a b + 1)$$

Ruutvõrrandi $K_a [H]^2 + [H](K_a b + 1) - c_0(H) = 0$ positiivne lahend on:

$$[H] = \frac{-K_a b - 1 + \sqrt{(K_a b + 1)^2 + 4K_a c_0(H)}}{2K_a}$$

$$[H] = \frac{-760 \cdot 5 \cdot 10^{-4} - 1 + \sqrt{(760 \cdot 5 \cdot 10^{-4} + 1)^2 + 4 \cdot 760 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}}{2 \cdot 760} = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (0,5)$$

Seega

$$x = \frac{[HG]}{c_0(G)} \cdot 100\% = \frac{c_0(H) - [H]}{c_0(G)} \cdot 100\% = \frac{5,00 \cdot 10^{-4} - 3,10 \cdot 10^{-4}}{1,00 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = 19\% \quad (0,5)$$

Hindamine: 0,5 p mooliprotsendi avaldise eest, 0,5 p kasvõi ühe massibilansi võrrandi kirjutamise eest, 0,5 p [HG] tasakaalukonstandist avaldamise eest, 0,5 p ruutvõrrandini jõudmise eest, 0,5 p ruutvõrrandi lahendamise eest, 0,5 p lõppvastuseni jõudmise eest. (3)

e) Esmalt tuleb leida Van't Hoffi võrrandi abil $\Delta_r H$ väärtus. Selle saab avaldada tekstis toodud võrrandist:

$$\Delta_r H = \frac{R \cdot \ln \frac{K_{a1}}{K_{a2}}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln \frac{760}{259}}{\left(\frac{1}{333,15 \text{ K}} - \frac{1}{298,15 \text{ K}}\right)} = -25400 \text{ J mol}^{-1} \quad (0,5 \text{ p})$$

Seejärel saab kirjutada uue Van't Hoffi võrrandi, milles on üks K ja T väärtuste paar asendatud vastavalt K_{a3} -ga ja T_3 -ga. Vastus ei muutu sellest, kui asendada uute muutujatega asendatakse K_{a1} ja T_1 või K_{a2} ja T_2 . Kirjutatud võrrandist saab avaldada K_{a3} .

$$\ln \frac{K_{a3}}{K_{a2}} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) \quad (0,5 \text{ p})$$

$$K_{a3} = K_{a2} \cdot e^{\frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right)} = 259 \cdot e^{\frac{-25400 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{333,15 \text{ K}} - \frac{1}{313,15 \text{ K}} \right)} = 465 \quad (0,5 \text{ p})$$

$$\text{Lõpuks saab leida otsitava suhte: } \frac{K_{a3}}{K_{a2}} = \frac{465}{259} = 1,8 \quad (0,5 \text{ p})$$

Hindamine: 1 p $\Delta_r H$ arvutamise eest, 0,5 p otsitavat tasakaalukonstanti sisaldava Van't Hoffi võrrandi kirjutamise eest, 0,5 p K_3 väärtuse arvutamise eest, 0,5 p suhte arvutamise eest. (2)