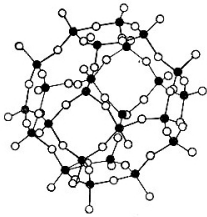


2011/2012 õ.a. keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
12. klass

1. Silikaadid on ränihapete soolad, mis moodustavad umbes 90% maakoorest.



Rohkem kui 800 erineva mineraali olemasolu on võimalik tänu SiO_4 fragmendi võimalike kombinatsioonide paljususele.

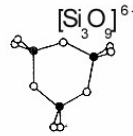
Aniooni struktuuri järgi on eristatavad:

A saarsilikaadid (tetraeeder) – $[\text{SiO}_4]^{4-}$, {oliviin}

B hantsilikaadid (kaksik-tetraeeder) – $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ {epidood}

C rõngassilikaadid (tsükkel) – $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$, {berüll}

D ahelsilikaadid (üksik ahel) – $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$, {pürokseenid}



E ahelsilikaadid (kaksik-ahel) – $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, {amfiboolid}

F kihtsilikaadid (leht) – $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, {vilgud}

G karkass-silikaadid (kolmemõõtmeline karkass) – $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{9-}$, {kvarts, päevakivid, tseoliidid}

Räni oksüdatsiooniaste silikaatides on **+IV** ja hapnikul **-II** ning iga räni aatomit ümbritseb tetraeedriliselt paigutunud neli hapniku aatomit. Joonistel on näidatud ühe karkass-silikaadi ja ühe rõngassilikaadi struktuurid.

- a)** Väljendage anioonide **A–G** laengud arviliselt või *n-i* kaudu.
b) Joonistage anioonide **A–F** struktuur või struktuurifragment kui *n* = 4, ainult **E** puhul *n* = 2. *Vihje:* silikaadid **C–F** on anorgaanilised polümeerid.
c) Tuvastage milli(st)esse silikaati(de) tüüpi kuuluvad: **i)** $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, **ii)** $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, **iii)** Na_2SiO_3 , **iv)** Na_4SiO_4 , **v)** $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (11)

2. Lahuseid, mis on võimelised oma pH muutust summutama väikese koguse aluse või happe lisamisega, nimetatakse puhverlahusteks. Puhvermahtuvus väljendab happe või aluse hulka, mis on vaja lisada puhverlahusele, muutmaks selle **pH**-d ühe ühiku võrra. Inimvere ja rakuvälise vedeliku puhvermahtuvused on vastavalt **39** ja **16 mmol/L** ja **pH 7,4**. Peetri kehas leidub verd **5** liitrit, rakuvälise vedeliku **15** liitrit. Vesinikioonid liiguvad nende kahe vedeliku vahel vabalt.

- a)** Peetrile meeldib juua hapukurgivedelikku **pH**-ga **3**, aga ta kardab, et selle joomine muudab ta vere hapuks. **i)** Millise koguse kurgivedelikku peaks Peeter ära jooma, et ta vere **pH** muutuks **0,1** pH ühiku võrra? Arvestada, et kogu hape imendub maos. **ii)** Mitu H^+ ja OH^- iooni selles koguses kurgivedelikus sisaldub?
b) Milliseks kujuneks Peetri vere **pH** sama koguse kurgivedeliku joomisel, kui verel ja rakuvälisel vedelikul ei oleks puhverduisvõimet? Arvestada, et happelisus jaotub kõigis vedelikes ühtlaselt. Vee dissotsiatsiooni võib jätta arvestamata.
c) Suurima osa vere puhverduisvõimest moodustab karbonaatpuhver komponentidega (*lahustunud*) $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$. Põhjendada, kas vere muutumisel happelisemaks inimese hingamine kiireneb või aeglustub. (10)

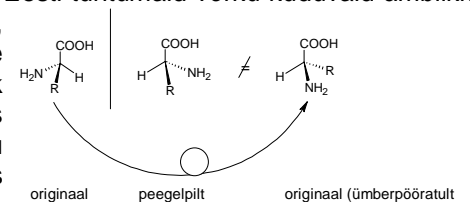
3. Fenüülammooniumkloriidi on võimalik sünteesida kasutades ainult anorgaanilisi lähteaineid. Reaktsiooniks kuumutatakse teemanti peamist koostisainet **A** ja ainet **B**, mida on võimalik saada lubjakivi kuumutamisel **800 °C**-ni. Saadud aine **C** sisaldab **37,5%** süsinikku. Lisades ainele **C** vett saame gaasi **D**, mis on lihtsaim alküün. Aine **D** trimerisatsioonil tekib vedelik **E**, mis reageerib elektrofiilses asendusreaktsioonis tugeva mineraalhappega **F**, annab aine **G**. Tugevas mineraalhappes on tsentraalaatomi oksüdatsiooniaste **V**. **G** taandamisega atomaarse vesinikuga saadakse aine **H**. **H** moodustab vesinikloriidhappega soola, milleks ongi fenüülammooniumkloriid.

- a)** Kirjutage ühendite **A–H** valemid ja nimetused.
b) Kirjutage: **i)** lubjakivist aine **B** tekkimise reaktsioonivõrrand ja **ii)** reaktsiooniskeem $\text{A} \rightarrow$ fenüülammooniumkloriid, märkides ka reaktsioonitingimused.
c) Kuidas on võimalik saada reaktsioonis **G**→**H** vajalikku atomaarset vesinikku? (12)

4. Elektriautodes kasutatakse liitium-ioonakusid. Selleks, et aku oleks pöörduvalt laetav, on (-) elektroodil grafiit, millesse tungib aku laadimisel maksimaalselt üks liitiumi aatom iga kuue süsiniku kohta. Kuid suur süsinikuhulk on justkui ballast ja sellest soovitakse vabaneda. Hiljuti on leitud, et grafiidi asemel võib kasutada räni, millega liitium moodustab ühendi Li_4Si .

- a)** Kirjutada **Li**-aku tühjenemisel (-) ja (+) elektroodidel toimuvate reaktsioonide võrrandid, kui (+) elektrood koosneb ühendist $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (lihtsustuseks eeldame, et täis aku korral $x=1$) ja (-) elektroodil on LiC_6 . Milline elektroodidest on katood ja milline anood tühjenemisel, ning kuidas on lood laadimisel?
b) Kirjutada (-) elektroodil toimuva reaktsiooni võrrand, kui grafiidi asemel on räni.
c) Tüüpiline **16 kWh** elektriauto aku kaalub **200 kg**. Selle **88** elementi annavad kokku pinget **330 V**. **i)** Arvutada, mitu kg on selles akus elektroaktiivset liitiumi (lisaks on **Li** ioonid ka lahuses) ja **ii)** mitu kg oleks see aku minimaalselt kergem kui grafiit asendada räniaga ($F=96485 \text{ C/mol}$). (9)

5. Ristämblik (*Araneus diadematus*), üks Eesti tuntumaid võrku kudevaid ämblikke, ehitab iga päev uue ringikujulise võrgu, mille servas asub varjendpesa. Enne uue püünise kudumist sööb ristämblik vana võrgu ära, sest võrguniidis sisalduval fibroinil ei saa lasta raisku minna. Fibroin on valk, mille koostises on rohkesti kahe aminohappe jääke.



Nende kohta on teada järgmist: aminohape **A** pole kiraalne ja aminohape **B** molekulmass on **14** võrra suurem kui **A**-l. Aminohape on kiraalne, kui selle peegelpilt ja originaal suhtuvad kui parem ja vasak käsi.

- Tehke kindlaks aminohapped **A** ja **B**. Andke süstemaatilised ning biokeemilised nimetused.
- Joonistage **A** ja **B** molekulide ja nende tsvitterioonide tasapinnalised struktuurivalemid.
- Mitu erinevat dipeptiidi on võimalik moodustada neist aminohapetest?
- Joonistage ühe võimaliku dipeptiidi struktuurivalem ning märkige ära peptiidside.

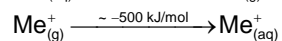
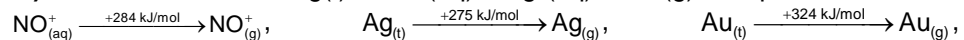
Eeldame, et fibroiin moodustab võrgu massist **75%** ning massi järgi on aminohappe **A** sisaldus fibroiinis **20%**, aminohappe **B** sisaldus aga **40%**.

- Kui palju kulub ämblikul aega **0,20 g** võrgu kudumiseks, kui aminohappe **A** tootmine on kudumisel kõige aeglasem staadium ($4,27 \cdot 10^{-8} \text{ mol/s}$)? **(8)**

6. Väärismetallide lahustamine on huvitanud keemikuid juba ammustest aegadest. Uue ajastu alguses leiti Hiinas kulla, plii ja hõbeda lahustamiseks meetod, milles kasutati salpeeteri (KNO_3) ja äädika lahust, ning reaktsioon viidi läbi bambustorus. Salpeetri taandamisel tekib nitritioon (NO_2^-), millest moodustub nitrosooniumkatioon (NO^+) elektronafiinsusega (EA) **894 kJ/mol**. Kulla ja hõbeda ionisatsioonienegiad (IE) on vastavalt **890 ja 731 kJ/mol**.

- Lõpetage ja tasakaalustage täisarvuliste koefitsientidega reaktsioonid: **i)** $\text{Ag} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO} + \dots$; **ii)** $\text{Au} + \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow [\text{AuI}_2]^- + \dots$

- Hinnake reaktsiooni $\text{Ag}(t) + \text{NO}^+(\text{aq}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$ entalpiat $\Delta_r H$, kui:



- Millistega järgnevatest kriteeriumidest võib põhjendada hõbeda lahustumise reaktsiooni toimumumist: i) Gaasi eraldumisega; ii) NO^+ ja Ag^+ ionide hüdratatsiooni energia vahe negatiivse väärtusega; iii) NO^+ iooni elektronafiinsuse ja Ag ionisatsioonienergia vahe negatiivse väärtusega; iv) KNO_3 kõrge oksüdatiivse võimsusega?

Kulla lahustamine on hiina retsepti järgi võimalik, kui salpeeter sisaldab lisandina jodiidühendeid. Jodiidioonid moodustavad kullaga kompleksi, tänu millele kuld võib reageerida hapnikuga. Antud poolreaktsioonide standard-potentsiaalid: $[\text{AuI}_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{I}^-$ ($E^0 = +0,58 \text{ V}$) ja $e^- + \text{H}^+ + 1/4 \text{O}_2 = 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = +1,23 \text{ V}$).

- Arvutage vabaenergia $\Delta_r G^0$ kulla reaktsioonil ühe mooli hapnikuga. $\Delta_r G^0 = -nF\Delta E^0$, kus n on reaktsionis osalevate elektronide arv ning $F = 96485 \text{ C/mol}$. **(10)**