

2008/2009 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

12. klass

1. Stirlitz üritas Mülleri mürgitada, puistates klaasi vette (250 cm<sup>3</sup>) 0,21 mol naatriumsoola NaA. Nõrkhape HA (happe pK<sub>a</sub> = 9,22) põhjustab ka luuviljade mürgisust. See tekib amügdaliini (C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>11</sub>) hüdroolüüsil, lisaks tekib hüdroolüüsi käigus glükoos ja bensaldehüüd.

- Kirjutage amügdaliini hüdroolüüsivõrrand. (1)
- Kirjutage happe valem HA ja triviaalnimetus. (1)
- Arvutage happe HA kontsentratsioon klaasis (K<sub>w</sub> = 10<sup>-14</sup>)? (3)
- Mitu kirssi oleks pidanud Stirlitz Mülleri sisse söötma (viimane ei ole kuigi arukas ja neelab ka kivid alla), et saada Mülleri kehasse sama suur ainehulk HA, mis oli klaasis. Amügdaliini sisaldus kirsikivis on 0,8% ja ühe kivi mass on ~2 g? (2) 7 p

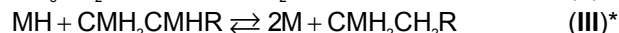
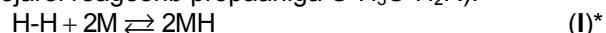
2. H – prootium on vesiniku isotoop, mille molekulmass on 1, D – deuterium on isotoop molekulmassiga 2, T – tritium on isotoop molekulmassiga 3. Vesikeskkonnas vahetavad prootiumi ja deuteriumi aatomid vee molekulis oma asukohti tänu vee dissotsiatsioonile.

- Segatakse kokku 80 mol H<sub>2</sub>O ja 20 mol D<sub>2</sub>O. Milliseks muutub seisimisel segu lõppkoostis? (3)

Tritiumi „kuumad“ aatomid, mida saadakse tuumareaktsioonides, võivad butaani molekulides vahetada välja prootiumi aatomeid.

- Mitu monoasendatud derivaati esineb butaani ja „kuuma“ tritiumi segus. Hinnake derivaatide suhet. Põhjendage. (3)

Tänu adsorptsioonile toimub metalli pinnal propaani molekulides prootiumi ja deuteriumi aatomite vahetus. Selleks, et leida vahetusreaktsiooni mehhanismi, oletage et propaan reageerib vastavalt skeemile (M – metalli aatom pinnal, R = C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>, I etapis võib pinnale adsorbeeruda nii <sup>1</sup>H<sub>2</sub> kui ka D<sub>2</sub>, mis seejärel reageerib propaaniga C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>R):



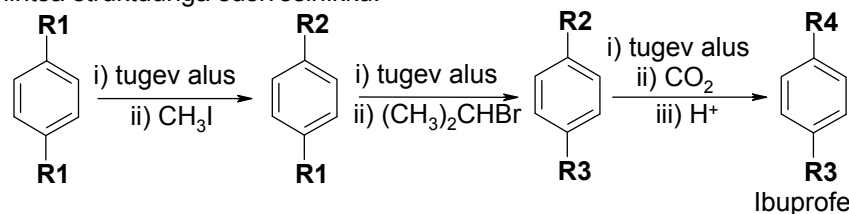
\* (I) ja (III) reaktsioon on pöörduvad: vesiniku aatom võib vahetuda mitu korda.

- Mitu propaani saadust võib tekkida toodud skeemi põhjal? Kirjutage nende saaduste tasapinnalised struktuurivalemid näidates prootiumi ja deuteriumi asendid. (7) 13 p

3. Kloori ühend A, punakas-kollane gaas (%(Cl)= 52,6%), oli esimene avastatud kloorioksiid. Seda toodetakse tänapäeval suures koguses puidumassi pleegitamiseks ja vee puhastamiseks. Humphry Davy sai gaasi A kloorhappe B disproportsioneerimisreaktsiooni abil. Kloorhapet B sünteesiti kontsentreeritud väävelhappe ja tahke KClO<sub>3</sub> reaktsioonil. Disproportsioneerimisreaktsiooni teisteks saadusteks on vesi ja hape C (1). Ohutuse kaalutlustel toodetakse gaasi A selle kasutamiskohas. Puidu pleegitamiseks valmistatakse seda NaClO<sub>3</sub> osalisel redutseerimisel happelistes tingimustes vääveldioksiidiga (2). Laboris saadakse ainet A NaClO<sub>3</sub> ja (COOH)<sub>2</sub> vahelises reaktsioonis väävelhappe juuresolekul (3). Ühendit A võib saada ka NaClO<sub>2</sub> oksüdeerimisel klooriga (4).

- Leidke kloori oksüdatsiooniastmed ainetes A, B ja C. (3)
- Milline on molekulide A ja C struktuur? Hinnake sidemetevaheliste nurkade väärtusi. (2)
- Kirjutage aine A saamiseks mainitud reaktsioonide võrrandid. (4) 9 p

4. C–H-side on väga nõrgalt happeline ja tugevate aluste toimel on võimalik seda deprotoneerida. Tekkivate karbanioonide nukleofiilsust kasutatakse ära sünteesiradades. Üheks elegantseks näiteks on ravimaine ibuprofeeni (206 g/mol) süntees, mille kolm etappi saab läbi viia samas sünteesinõus ilma vaheproduktide eraldamise ja puhastamiseta, kasutades lähteainena lihtsa struktuuriga süsivesinikku:



Ibuprofeeni struktuur sisaldab kiraalset tsentrit ning kõiki reagente reageerib üks ekvivalent.

- Joonistage rühmade R<sub>1</sub>–R<sub>4</sub> struktuurivalemid. (4)
- Joonistage lõpp-produkti R-isomeeri struktuurivalem. (1)
- Kui kolmeetapilise sünteesiraja keskmiseks etapi saagiseks on 80%, kui suur on siis sünteesi kogusaagis? (1)
- Butüüllitium (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li) on üks orgaanilises sünteesis kasutatavatest tugevatest alustest. Kirjutage tasakaalustatud reaktsioonivõrrand äädikhappe reageerimisest ühe ekvivalendi butüüllitiumiga. (2) 8 p

5. Prantsuse teadlane A. Lavoisier leidis 1783. aastal, et põleva gaasi (flogistioni) reaktsioonil flogistionivaba õhuga moodustub vesi. Kohe algasid ka uuringud selle gaasi tootmiseks sobiva tööstusliku meetodi leidmiseks, et seda saaks kasutada õhulaevanduses. Loodud meetod seisnes selles, et katlast tulnud veeaur juhiti läbi hõõguvpunaseks kuumutatud püssitoru.

a) Kirjutage loodud meetodi reaktsioonivõrrand. (1)

b) Mitu kuupmeetrit vesinikku saab 2,0 kg kaaluvast püssitorust teoreetiliselt (15°C ja 1,0 bar)? (2)

c) Arvutage reaktsiooni tasa-  
kaalukonstant temperatuuril  
1000°C. Selleks arvutage

	Fe	FeO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
$H_f^0, \text{ kJ mol}^{-1}$	0	-217	-204	0
$S^0, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	78	141	243	174

tabeli andmete põhjal reaktsiooni jaoks  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ja  $\Delta G^0$ . (4)

d) Millises suunas nihutab tasakaalu i) rõhu tõstmine ja ii) temperatuuri tõstmine? (2)

e) Leidke, mitu püssitoru kulub õhupalli täitmiseks, et õhupall kerkima hakkaks (15°C ja 1,0 bar). Teadlase, õhupalli kesta ja korvi kaal on kokku 200 kg. (1)

f) Arvutage, milline on selle vesiniku koguse ruumala 2 km kõrgusel, kus õhurõhk on 0,78 bar ja temperatuur 2,0°C. (2) 12 p

1 bar = 100 kPa,  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $M_r(\text{õhk}) = 29$

6. Ükskord sattus Opossum lugema ära visatud spordiajakirja numbrit ning hakkas unistama: "Äkki võiks minustki saada sprinter?" Kujutades juba ette, kui hea näeks ta välja liibuvas spordidressis, mõtles ta siiski hüpoteesi enne üle kontrollida. Ajakirjast Nature avastas ta meetodi, kuidas teha kindlaks, kas ta lihaskiud on rohkem sprinteri või pikamaajooksja tüüpi.

Meetodis oli ette võetud lihaskiule energiat andva ensüümi aktiivsuse määramine. ATP laguneb ADP-ks ja aniooniks **A**. Anioon **A** pannakse aluselises keskkonnas reageerima CaCl<sub>2</sub>-ga. Seejuures tekivad sool **B** ja anioon **C**. Soolale **B** lisatakse juurde kloriidi **D** (roosakas lahus), mis sisaldab 45,39% metalli **Y**. Tekkivad sool **E** ja CaCl<sub>2</sub>. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S reaktsioonil ainega **E** tekib tumedat värvi mittelahustuva lõpp-produkti **M** laik, mis on ATP-aasi aktiivsuse näitaja.

a) Kirjutage ioonide **A**, **C** ja ainete **B**, **D**, **E**, **Y** valemid ja nimetused, ühend **D** tõestage arvutustega. (6)

b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid:

$$\text{ATP}^{4-} \xrightarrow{\text{ATP-aas}} \text{ADP}^{3-} + \mathbf{A}$$

$$\mathbf{A} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \mathbf{B} \quad \mathbf{B} + \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E} \quad \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{M} \quad (4)$$

Kirjeldatud meetodiga värvuvad osad lihaskiud tumedaks, osad jäävad heledaks. Opossum leidis, et temalt võetud lihasetükikeses on rohkem heledaid kiude.

c) Põhjendage, kas Opossumi unistusel sprinteriks saada on tema lihastüübi järgi tulevikku? (1) 11 p