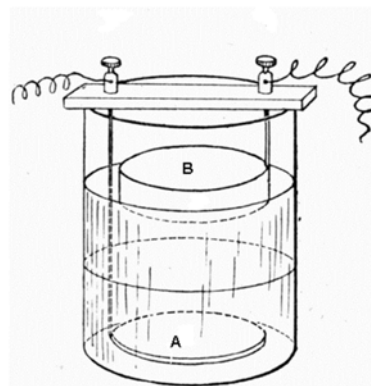


2013/2014 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
12. klass

1. Danielli ehk gravitatsioonilise raku leiutas 1836. aastal Briti keemik ja meteoroloog J. F. Daniell. Gravitatsioonilist raku kasutati pika aja vältel USAs ja Suurbritannias telegraafside jaamades voolu saamiseks.



Gravitatsioonilise patarei omapäraks on, et anoodiruum ja katoodiruum pole füüsilise barjääriga eraldatud. Eri vedelikke hoiab segunemast nende erinev tihedus ja raku polarisatsioon. Kusjuures vedelike kihid on hästi näha, sest alumine kiht on sinine ja ülemine värvitu. Vedelike segunemise takistamiseks peab rakk pidevalt töötama ning seda ei tohi liigutada.

Selles patareis on metallist **A** elektrood sukeldatud alumisse vedelikukihti ja metallist **B** elektrood sukeldatud ülemisse kihti. Puhas **A** on värvuselt punakas, puhas **B** valge ja **A** ja **B** sulam **C** (B sisaldus 5-45%) on kollane. Alumist kihti hoitakse küllastatuna (seal lahustunud elektrolüüdi lahustuvus 25 °C juures on umbes 320 g/L). Ülemise kihi kontsentratsioon on 0,01 M. Vedelikes olevate elektrolüütide aniooniks on sulfaation, kationiks vastava metalli (A või B) kation.

- a) Mis metallid on **A** ja **B** ning mis nime all on tuntud sulam **C**.
b) Kirjuta anoodil ja katoodil aset leidvate reaktsioonide võrrandid.
c) Arvuta raku esialgne nullvoolupotentsiaal E ($E^\circ(A) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(B) = -0,76 \text{ V}$; aktiivsusi ei ole vaja arvestada).
d) Selgitage miks ei tohi kihid seguneda? (10)

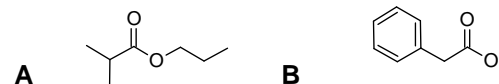
2. Kuigi on näidatud, et koolajooke ei ole alust pidada inimesele kahjulikuks nende madala pH tõttu, on leitud, et pikaajaline koolajookide tarbimine võib põhjustada vanemate naiste seas osteoporoosi ehk luude hõrenemist. Nendest teadmistest inspireerituna otsustas Marina läbi viia katse kaltsiumühendite ja fosforhappe vahel. Esialgu otsustas ta kasutada inimluude asemel eksperimendis kaltsiumhüdroksiidi. Marina kasutas koolajooki, mille iga 330-milliliitrine purk sisaldas 54,0 mg fosforhapet.

- a) Kirjuta fosforhappe ja kaltsiumhüdroksiidi vaheline tasakaalustatud reaktsioonivõrrand. Eelda, et pärast reaktsiooni lõppemist esineb kogu fosfor kas PO_4^{3-} või H_3PO_4 koostises.
b) Leia fosforhappe molaarne kontsentratsioon Marina kasutatud koolajoojis. Kui happe HA dissotsiatsioonikonstant on K , siis tasakaalulises lahuses kehtib võrrand $K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$. Fosforhappe esimese, teise ja kolmanda astme dissotsiatsioonikonstandid on vastavalt $K_{a1} = 7,25 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,31 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,80 \cdot 10^{-13}$.
c) Leia Marina kasutatud koolajooji pH eeldades, et kogu happelisus tuleneb

joogis sisalduvast fosforhapest.

- d) Oletame, et Marina maos on pH 3.00 ja et maos olev lahus on puhverlahus. Millistes vormides esineb fosforhape Marina kõhus pärast väikese koguse koola joomist? Milline vorm on ülekaalus ja mitu % seda esineb?
e) Leia, mitu grammi kaltsiumhüdroksiidi oleks Marinal vaja, et neutraliseerida 10,0 l koolajooki. Eeldada, et ainuke toimuv reaktsioon on fosforhappe ja kaltsiumhüdroksiidi vahel. (10)

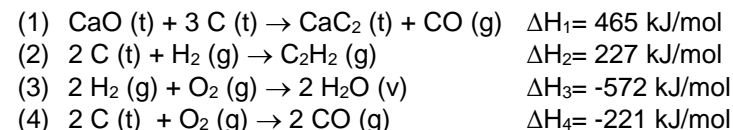
3. Estrid on väga levinud ühendite klass, mida võib looduses leida. Enamasti on neil hea lõhn ja neid on seetõttu palju puuviljades. Estreid kasutatakse ka inimeste poolt tootele õige aroomi andmiseks. Näiteks ester **A** on rummilõhnaline ning ester **B** mee lõhnaga. Klassikaliselt saadakse estreid karboksüülhapete reaktsioonil alkoholidega. Katalüsaatoriks kasutatakse tavaliselt väävelhapet.

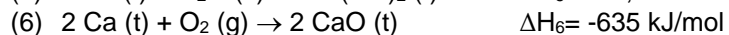
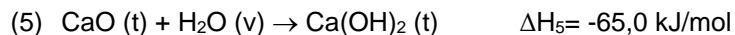


- a) Kirjutage ühendite **A** ja **B** süstemaatilised nimetused.
b) Kirjutage estri **A** saamisreaktsiooni mehhanism, kasutades lähteainetena vastavat karboksüülhapet ja alkoholi.
c) Sellisel reaktsioonil on kõik sammud tasakaalulised. Nimetage vähemalt kaks võimalust reaktsiooni saagise tõstmiseks. Uusi estreid saab sünteesida ka juba olemasolevatest. Enamasti kasutatakse selleks metüülestreid nagu näiteks ester **B**. Uued estrid saadakse reaktsioonil alkoholidega ja katalüsaatoriks võib kasutada nii hapet kui ka alust.
d) Kirjutage ühendi **B** ja pentanooli vahelise reaktsiooni mehhanism happelises keskkonnas.
e) Ka siin on tegu tasakaalulise reaktsiooniga. Lähtuvalt sellest, miks on kasulik metüülestri kasutamine? (10)

4. Muttide tõrjumiseks on muti peletusgaasi nime all müügil kaltsiumkarbiidi kuulikesed, mis kokkupuutel mullaniiskusega eraldavad muttidele väljakannamatu lõhnaga etüüni.

- a) Kirjutage tasakaalustatud reaktsioonivõrrand kaltsiumkarbiidi veega reageerimise kohta.
b) Arvutage reaktsiooni soojusefekt, kui mullamuti käiku pandi 15,0 g kaltsiumkarbiidi ja eeldades, et kogu kaltsiumkarbiid reageeris veega. Teada on alljärgnevate reaktsioonide soojusefektid ning kaltsiumkarbiidi molaarmass.





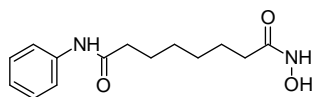
- c) Kas kaltsiumkarbiidi reaktsioon veega on eksotermiline või endotermiline (põhjenda!)? **(10)**

5. Selleks, et saada metall **X** laboris väga kõrge puhtusega, kuumutatakse selle metalli maaki diatomaarse gaasiga **A**, mille tulemusena tekib lenduv aine **B**. Aine **B** eraldatakse ja kuumutatakse, mille tulemusena tekib metall **X**. Madalama puhtusastmega metalli saab mitmel viisil: aine **C** (hapniku sisaldus 30,0%) reaktsioonil gaasiga **D** (kergeim gaas) või tahke lihtainega **E**. Reaktsioonis ainega **E** võib tekkida gaas **A**, kuigi aine **C** reageerib ka selle gaasiga. Looduses esineb metalli **X** muuhulgas mineraali **F** koostises, mida sageli kutsutakse kassikullaks. On teooria, et looduses tekib **F** aine **G** (binaarne kaheaatomiline aine) ning gaasi **H** (keskmise tugevusega ning halva lõhnaga hape) vahelisel reaktsioonil. Selles reaktsioonis tekib ka gaas **D**. Aine **F** oksüdeerimisel hapnikuga tekib vaheproduktina sool **I**. Sool **I** oksüdeerub edasi soolaks **J**.

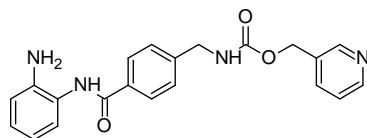
a) Kirjutage ainete **A-J** valemid ja nimetused.

b) Kirjutage ja tasakaalustage kõikide mainitud reaktsioonide võrrandid (8 tk). **(10)**

6. HDAC (histooni deatsetülaas) on ensüüm, mis eemaldab histooni lüsiini (2,6-diaminoheksaanhape) lämmastiku küljest atsetüülrühma ($\text{CH}_3\text{CO}-$). HDACi aktiivtsentris olev tsinkioon seondub karbonüülrühma hapnikuga lihtsustades atsetüülrühma eemaldamist. Histoon on valk, mis deatsetüülitud kujul seondub DNAGA ning pärsib selle avaldumist. Vahel on ravieesmärkidel tarvilik aga DNA avaldumise suurendamine, mistõttu HDACi inhibiitoreid saab kasutada ravimitena. Kaheks selliseks näiteks on Vorinostat ja Etinostat:



Vorinostat



Etinostat

- a) Joonistage atsetüülitud lüsiini stereokeemiliselt korrektne struktuur ning näidake kuidas histooni koostises olev atsetüüllüsiin seondub Zn^{2+} -iooniga.
- b) Näidake milliste aatomite kaudu saavad Vorinostat ja Etinostat teoorias seonduda HDACi aktiivtsentris oleva Zn^{2+} -iooniga ning blokeerida ensüümi toime.
- c) Pakkuge millisest kahest molekulist oleks kõige lihtsam kokku panna Vorinostati struktuur ning millisest kolmes molekulist Etinostati struktuur.