

2024/25. öa keemiaolümpiaadi lahtise võistluse lahendused  
Vanem rühm (11. ja 12. klass)  
21. september 2024

1. Kõrgmolekulaarsed polüeenid. Autor: Andreas Päck (9 p)

Allikas:

- Compound Interest infograafik: <https://www.compoundchem.com/2018/04/09/lego/>

a) **A** = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **B** = Al(OH)<sub>3</sub>, **C** = C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etaan)



b) Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (1)

c) Hindamine: Täispunktid (1 p), kui on valitud õige vastusevariant. Mitme või vale vastusevariandi valimise eest 0 p.

Koordinatsioonipolümeerisatsioon (1)

d) M(1,3-butadieen) = 54,09 g · mol<sup>-1</sup>

Võrrand ja selle tundmatute x, y ning z avaldised:

$$54,09 \cdot (x_{\text{cis}} + y_{\text{trans}} + z_{\text{vinüül}}) = 108180, \text{ kust } x_{\text{cis}} + y_{\text{trans}} + z_{\text{vinüül}} = 2000 \quad (0,5)$$

On teada, et  $y_{\text{trans}} = 2 \cdot z_{\text{vinüül}}$ , kust  $z_{\text{vinüül}} = 0,5 \cdot y_{\text{trans}}$  ja  $x_{\text{cis}}/y_{\text{trans}} = 23,5$ , kust  $x_{\text{cis}} = 23,5 \cdot y_{\text{trans}}$

$$23,5y_{\text{trans}} + y_{\text{trans}} + 0,5 \cdot y_{\text{trans}} = 2000 \Rightarrow y_{\text{trans}} = 2000/25 = 80 \quad (0,5)$$

$$z_{\text{vinüül}} = 0,5 \cdot 80 = 40 \quad (0,5)$$

$$x_{\text{cis}} = 23,5 \cdot 80 = 1880 \quad (0,5)$$

e) i) Akrüülnitriil (M = 53,06 g · mol<sup>-1</sup>):

$$N = (8390 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2,672\%) / (14,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100\%) = 16 \quad (0,5)$$

$$w = (16 \cdot 53,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100\%) / 8390 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 10,12\% \quad (0,5)$$

ii) 1,3-butadieen (M = 54,09 g · mol<sup>-1</sup>):

$$N = (1,929 \text{ g} / 159,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / (2,155 \text{ g} / 8390 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 47 \quad (0,5)$$

$$w = (47 \cdot 54,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100\%) / 8390 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 30,30\% \quad (0,5)$$

iii) Stüreen (M = 104,14 g · mol<sup>-1</sup>):

$$w = 100\% - 10,12\% - 30,30\% = 59,58\% \quad (0,5)$$

$$N = (8390 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,5958) / 104,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 48 \quad (0,5)$$

Kontrolliks:  $16 \cdot 53,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 47 \cdot 54,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 48 \cdot 104,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 8390 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. CO<sub>2</sub> püüdmine. Autor: Vladislav Ivaništšev (10 p)

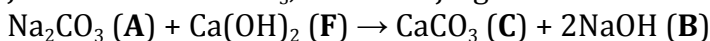
a) On teada, et CO<sub>2</sub> püüdmine toimub NaOH (**B**) lahuses, seega **A** on Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ja protsessile vastav entalpia -84,8 kJ · mol<sup>-1</sup>:

$$\Delta H_r^\circ = [(-1130,7) + (-285,8) - 2 \cdot (-469,1) - (-393,5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -84,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ühend **G** on CO<sub>2</sub>, sest kaltsineerija reaktoris toimub termiline lagunemine, mis nõuab 178,3 kJ · mol<sup>-1</sup> energiat:

$$\Delta H_r^\circ = [(-393,5) + (-635,1) - (-1206,9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 178,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Järelikult **C** on CaCO<sub>3</sub>, mis tekib järgmises reaktsioonis:



$$\Delta H_r^\circ = [(-1206,9) + 2 \cdot (-469,1) - (-1002,8) - (-1130,7)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -11,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ühend **F** tekib CaO kustutamisel, milles eraldub 81,9 kJ · mol<sup>-1</sup> energiat:

$$\Delta H_r^\circ = [(-1002,8) - (-285,8) - (-635,1)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -81,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Hindamine: Iga korrektset tuvastatud ühend annab 1 p. (7×1)

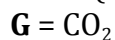
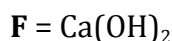
**A** = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**B** = NaOH

**C** = CaCO<sub>3</sub>

**D** = CaO

**E** = H<sub>2</sub>O



b)  $1 \text{ MWh} = 10^6 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3600 \text{ s} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

$$N(\text{CO}_2) = 10^6 \text{ g} / 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 22722 \text{ mol}$$

MgCO<sub>3</sub> arvutus:

$$\Delta H_r^\circ = [(-393,5) + (-601,6) - (-1095,8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 100,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Kulu} = 100,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 22722 \text{ mol} \cdot 100 \text{ €} \cdot \text{MWh}^{-1} / (3,6 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \text{MWh}^{-1}) = \mathbf{64 \text{ € ühe t kohta}} \quad (1)$$

ZnCO<sub>3</sub> arvutus:

$$\Delta H_r^\circ = [(-393,5) + (-348,0) - (-814,2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 72,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Kulu} = 72,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 22722 \text{ mol} \cdot 100 \text{ €} \cdot \text{MWh}^{-1} / (3,6 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \text{MWh}^{-1}) = \mathbf{46 \text{ € ühe t kohta}} \quad (1)$$

c) *Hindamine: Täispunktid (1 p), kui on validud õige vastusevariant. Mitme või vale vastusevariandi valimise eest 0 p.*

ZnO on vees lahustumatu. MgO lahustub vees, moodustades vähelahustuva Mg(OH)<sub>2</sub>. CaO reageerib veega, moodustades hästi lahustuva Ca(OH)<sub>2</sub>. Seega sobib kogu protsessi läbiviimiseks **ainult CaCO<sub>3</sub>** (ehk ühend C), hoolimata selle kõrgest hinnast. (1)

### 3. Lääkiv mõistatus. Autor: Nikita Žoglo

(13 p)

Allikas:

- Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. (2018). *Inorganic Chemistry* (5th ed.). Pearson.

a) Oksiidi A valemit võib väljendada kujul  $Z_n O_m$ , seega:

$$M(\mathbf{A}) = (16 \cdot m) / 0,2005 = 79,8 \cdot m = n \cdot M(\mathbf{Z}) + 16 \cdot m \Rightarrow M(\mathbf{Z}) = 63,8 \cdot m/n$$

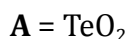
Leitud avaldise põhjal saab koostada järgmise tabeli:

$n$	$m$	$M(\mathbf{Z})$	Element
2	1	31,9	-
1	1	63,8	≈ Cu
2	3	95,7	≈ Mn
1	2	127,6	Te
2	5	159,5	-
1	3	191,4	-
2	7	223,3	≈ Fr

Antud valikutest sobib ainult  $Z = \text{Te}$ , kuna  $Z$  esineb maakide koostises anioonina. Niisiis peab  $Z$  olema kas poolmetall või mittemetall.

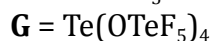
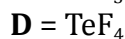
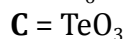
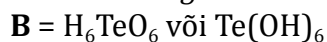
*Hindamine: Iga korrektselt tuvastatud element ja oksiid annab 1 p.*

(4×1)



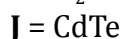
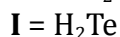
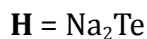
b) *Hindamine: Iga korrektselt tuvastatud ühend annab 1 p.*

(6×1)



c) *Hindamine: Iga korrektselt tuvastatud ühend annab 1 p.*

(3×1)



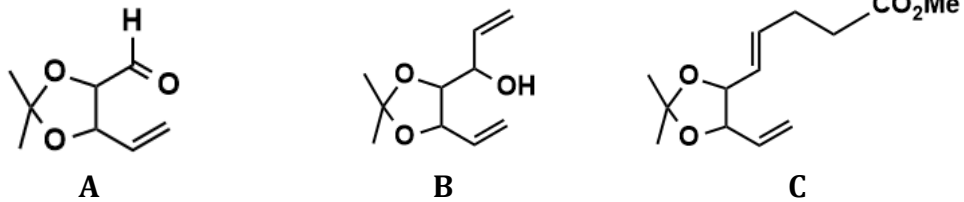
4. Tuntud nimed amfidinoliid E sünteesis. Autor: Karl Johann Külv

(13 p)

Allikas:

- P. Va, W. R. Roush. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 50, 15960–15961. DOI: [10.1021/ja066663j](https://doi.org/10.1021/ja066663j)

a) Hindamine: Iga korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 1 p. (3)

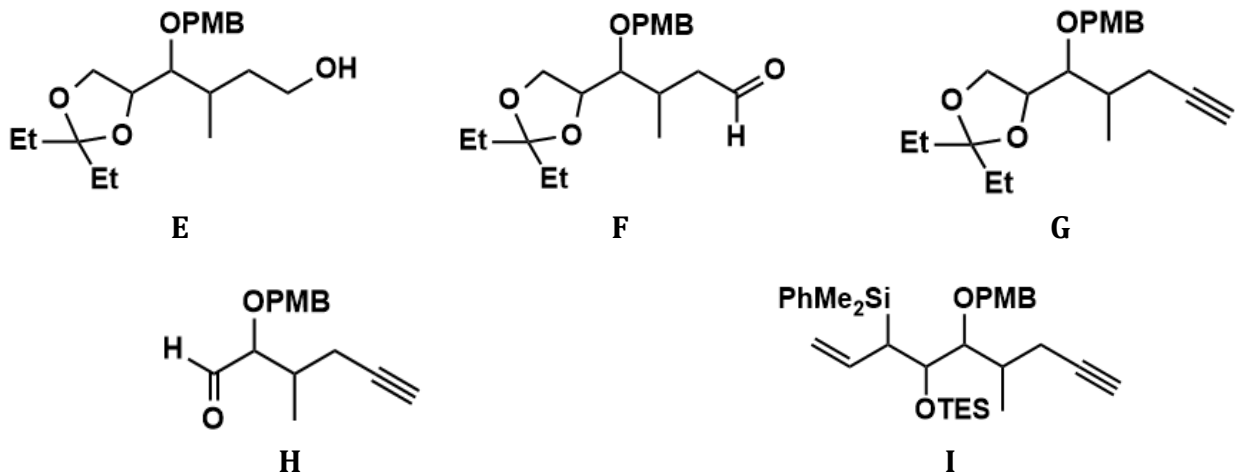


b) Hindamine: Täispunktid (1 p), kui on valitud õige vastusevariant. Mitme või vale vastusevariandi valimise eest 0 p.

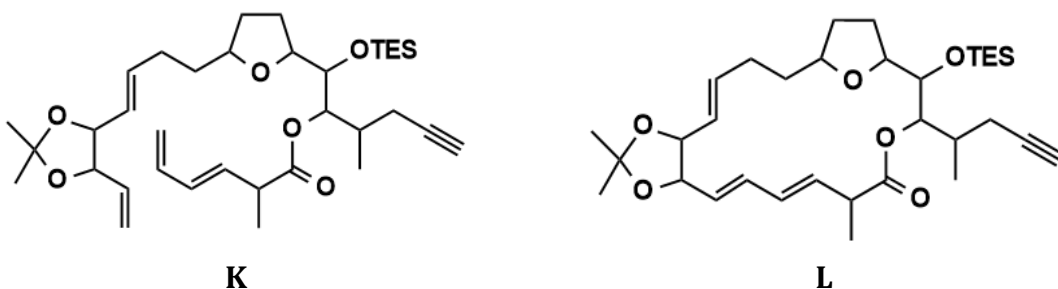
Sammul **B** → **C** toimub Claisen-Johnsoni ümberasetusreaktsioon. (1)

c) Grignard – sammul **A** → **B** kasutatakse metallorgaanilist reagenti tuntakse Grignard'i reagentina. (1)

d) Hindamine: Iga korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 1 p. (5)



e) Hindamine: Iga korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 1 p. (2)



f) Täpsustust ei hinnata – vale või mitme vastusevariandi valimise eest 0 p.

Katalüsaatorit tuntakse Grubbsi katalüsaatorina. Täpsemalt on tegu Grubbsi esimese generatsiooni katalüsaatorina, mida kasutatakse alkeenide metateesi läbiviimisel, kus eraldub eteen (õhust kergem gaas). (1)

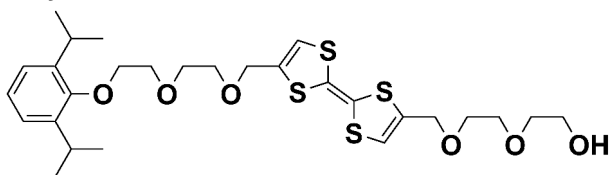
## 5. Molekulaarsed lihased. Autor: Nikita Žoglo

(9 p)

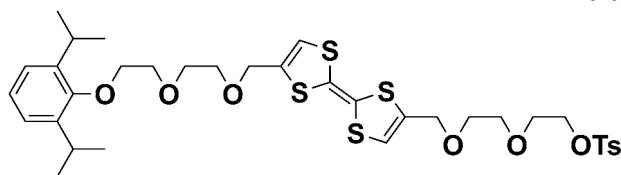
Allikas:

- Y. Liu et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 27, 9745–9759. DOI: [10.1021/ja051088p](https://doi.org/10.1021/ja051088p)

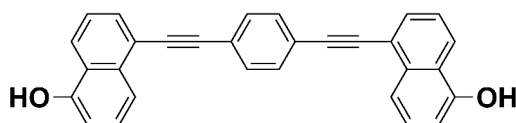
- a) *Hindamine*: 1 p korrekselt joonistatud **A** ja **B** struktuurivalemite eest, 2 p korrekselt joonistatud **C** struktuurivalemi eest. (4)



**A**



**B**



**C**

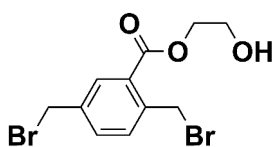
- b) *Hindamine*: Mitme või vale vastusevariandi valimise eest 0 p.

Katioone kelateeriv ligand

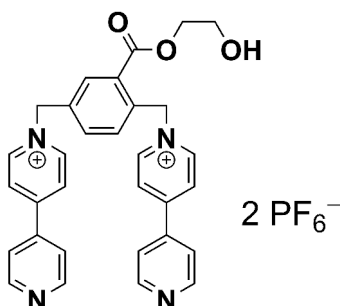
(1)

- c) *Hindamine*: Iga korrekselt joonistatud struktuurivalem või katioon (**E** ja **F** puhul) annab 1p.

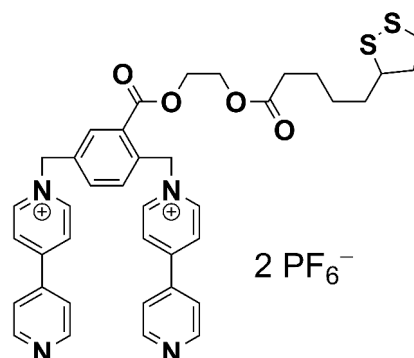
(3)



**D**



**E**



**F**

- d) *Hindamine*: Mitme või vale vastusevariandi valimise eest 0 p.

Väävel ja kuld on mõlemad **pehmed** osakesed, mis moodustavad tugevaid kovalentseid sidemeid. (1)

## 6. Molekulaarsete lihaste konstrueerimine. Autor: Nikita Žoglo

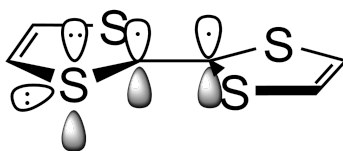
(8 p)

Allikas:

- Y. Liu et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 27, 9745–9759. DOI: [10.1021/ja051088p](https://doi.org/10.1021/ja051088p)

- a) *Redutseeritud vorm*:

Kogu tetratiafulvaleeni fragment on konjugeeritud ning iga aatom  $sp^2$ -hübriidolekus. Väävli aatomi kahest vabast elektronipaarist on ainult üks  $\pi$ -süsteemiga konjugatsioonis. Igas C=C kaksiksidemes on täpselt kaks  $\pi$ -elektroni ning tsükli vaheline kaksikside panustab võrdselt igasse tsükliisse.



Ühes heterotsükklis osalevate  $\pi$ -elektronide arv  $m$  avaldub järgmiselt:

$$m = 2 (\text{C}=\text{C}) + 2 \cdot 2 (2 \text{ S aatomit}) + 1 (\text{keskmine C}=\text{C}) = \mathbf{7 \pi\text{-elektroni}}$$

$\pi$ -elektronide arv aromaatses tsükklis avaldub kujul  $m = 4n + 2$ , kus  $n$  on täisarv. Aromaatses süsteemi saavutamiseks peavad  $m$  väärtused olema 2, 6, 10 jne. Seega, vastavad heterotsükklid on **mittearomaatsed**.

Oksüdeeritud vorm:

Oksüdeerimise käigus kaotab iga heterotsükkel ühe elektroni, seega jääb igasse tsükklisse **6  $\pi$ -elektroni**, millest tulenevalt muutuvad tsükklid **aromaatseks**.

Hindamine: Iga korrektne vastus annab 0,5 p.

(4×0,5)

	Redutseeritud vorm	Oksüdeeritud vorm
$\pi$ -elektronide arv	<b>7</b>	<b>6</b>
Aromaatne	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Mittearomaatne	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

b) Diagrammilt on näha, et lihase pikkus ( $L_0$ ) avaldub täisringi ümbermõõdu kaudu:

$$L_0 = 2\pi R \frac{\theta}{360} = 2\pi \cdot 955 \cdot \frac{30}{360} = \mathbf{500 \mu\text{m}} \quad (1)$$

$$\text{Seega, } h = 955 \left(1 - \cos\left(\frac{500}{955}\right)\right) = 127,95 \approx \mathbf{128 \mu\text{m}} \quad (1)$$

c) Hindamine: Täispunktid (2 p), kui on valitud õige vastusevariant. 1 p kui vastuseks on antud

$F \frac{x}{\sqrt{x^2+z^2}}$ . Vale vastusevariandi valimise eest 0 p.

$$F_x = 2F \frac{x}{r} = 2F \frac{x}{\sqrt{x^2+z^2}} \quad (2)$$

d)  $F_{\text{tot}} = \beta h = NF_x \Rightarrow N = \frac{\beta h}{F_x}$

$$F_x = 2 \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \cdot \frac{x}{\sqrt{x^2+z^2}} = \frac{q_1 q_2}{2\pi\epsilon_0 \epsilon} \cdot \frac{x}{(x^2+z^2)^{3/2}} =$$

$$= \frac{2 \cdot 4 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{2\pi \cdot 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}} \cdot \frac{1,4}{[(1,4)^2 + (0,5)^2]^{3/2}} \cdot \frac{10^{-9} \frac{\text{mm}}{\text{m}}}{(10^{-9} \frac{\text{mm}}{\text{m}})^3} = 1,96 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

$$N = \frac{\beta h}{F_x} = \frac{1500 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 120 \cdot 10^{-6} \text{ m}}{1,96 \cdot 10^{-11} \text{ N}} = 9,18 \cdot 10^9 \approx \mathbf{9,2 \cdot 10^9} \quad (2)$$

Hindamine: Täispunktid (2 p) õige väärtuse eest. Väärtus  $N = 18 \cdot 10^9$  annab 1 p, mille võib saada juhul, kui alapunktis c) on valemiks valitud  $F \frac{x}{\sqrt{x^2+z^2}}$ .

## 7. Antiariin. Autor: Anette Kipso

(9 p)

Allikad:

- <https://www.drugfuture.com/chemdata/alpha-antiarin.html>
- <https://naturespoisons.com/2019/07/17/antiarin-upas-tree-antiaris-toxicaria/>
- <https://www.masterorganicchemistry.com/2022/10/27/saponification-of-esters/>
- <https://litfl.com/digibind-antidote/>

a) Antiariini brutovalem on  $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$ .

(0,5)

$$M_{\text{antiariin}} = \mathbf{566,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

(0,5)

b)  $\text{LD}_{50} (\text{g}) = \text{LD}_{50} \cdot M_{\text{antiariin}} = 1,76 \cdot 10^{-7} \cdot 566,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$

(0,5)

$$m_{\text{mürk}} = m \cdot LD_{50} \text{ (g)} = 70 \text{ kg} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,0007 \text{ g} \quad (0,5)$$

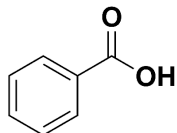
$$m_{\text{antiariin (tablett)}} = m_{\text{tablett}} \cdot w_{\text{antiariin}} = 0,22 \text{ g} \cdot 0,0124 = 0,002728 \text{ g} \quad (0,5)$$

$$N(\text{tabletid}) = m_{\text{mürk}}/m_{\text{antiariin}} = 0,0007 \text{ g}/0,002728 \text{ g} = 2,566 \approx 2 \quad (0,5)$$

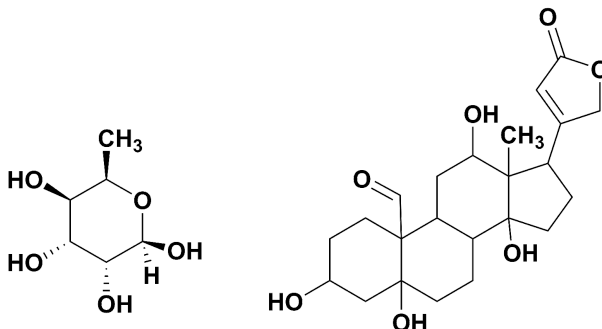
**NB!** Suuremaks ümardamise eest punkti ei anta, kuna sellega ületatakse letaalsed doosi.

c) Happe brutovalem:  $(C_{50}H_{54}O_{14} - C_{29}H_{42}O_{11} + 3H_2O)/3 = C_{21}H_{18}O_6/3 = C_7H_6O_2$  (1)

Kuna hape sisaldab benseenituuma, on tegu **bensoehappega**: (1)



d) Hindamine: Iga korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 1 p. (2×1)



f) Ohutu annus on 2 tabletti päevas, Kuna Alex võttis ühe tableti rohkem, manustas ta summaarselt 3 tabletti. (0,5)

$$m_{\text{kogu antiariin}} = 3 \cdot m_{\text{tablett}} \cdot w_{\text{antiariin}} = 3 \cdot 0,22 \text{ g} \cdot 0,0124 = 0,008184 \text{ g} = 8,184 \text{ mg} \quad (0,5)$$

$$n = 2 \cdot 8,184 \cdot 0,8 = 13,0944 \approx 13 \quad (1)$$

Kommentaar: Kuna viaalist ei saa võtta 0,0944 osa, tuleb patsiendile manustada tervikviaal.

8. Monomeerid ja dimeerid. Autor: Siim Kaukver (9 p)

a) Tsüklopentadieen või tsüklopenta-1,3-dieen või 1,3-tsüklopentadieen (1)

b)  $Y = NaCl$  (1)

$$M(\mathbf{X}) = (22,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 2,169 = 126,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

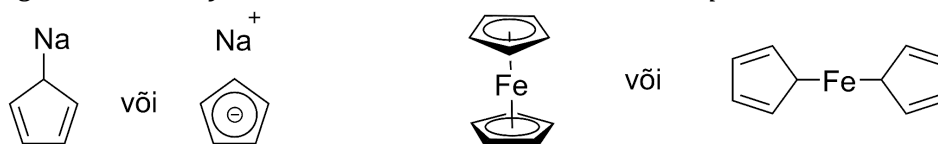
$\mathbf{X}$ -i koostist võib väljendada kujul  $ECl_n$ , seega:

$$M(\mathbf{E}) = 126,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - n \cdot 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$n = 2$  korral  $M(\mathbf{E}) = 55,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , mis vastab rauale (Fe).

$\mathbf{X} = FeCl_2$  (1)

c) Hindamine: Iga korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 1 p. (2)



**B**

**C**

d) i) Hindamine: Korrektselt joonistatud struktuurivalem annab 1 p. (1)



**A<sub>2</sub>**

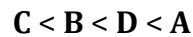
- ii) Diels-Alderi reaktsioon (1)  
 e) Fraktsioneeriv destilleerimine (1)  
 f) A\* on steeriliselt takistatud (s.t ruumiliselt mahukas). (1)

**9. Värviline aromaatika. Autor: Verner Säask (10 p)**

Allikas:

- John E. Frey, Theresa Aiello, Shi-Lin Fu, and Heather Hutson. *The Journal of Organic Chemistry*. **1996**, 61 (1), 295-300 DOI: [10.1021/jo951603+](https://doi.org/10.1021/jo951603+)

- a) Ionisatsioonipotentsiaali kasvu järjekord: (2)



- b)  $E = h\nu = hc/\lambda$  (mida pikem on lainepikkus, seda madalam vastav neelduvuse energia).  
 1 = A, 2 = D, 3 = B, 4 = C (4×0,5)

- c) L2 on värvitu, kuna selle neeldumiskõver on värvilisest spektri alast (400–800 nm) väljas, mis vastab kõverale 1.

$$L2 = 1 = A \quad (1)$$

L4 on oranžikas, mis tähendab, et kompleks neelab vastandvärvi ehk sinist (430–490 nm).

$$L4 = 4 = C \quad (1)$$

- d) On teada, et A ja C on vastavalt L2 ning L4, seega L1/L3 on B/D, mis vastavad kas bromobenseenile või siis klorobenseenile.

$$A = c \cdot \varepsilon \cdot l = m \cdot \varepsilon \cdot l / (M \cdot V)$$

$$A_{L1'}/A_{L3'} = (\varepsilon_{L1'}/\varepsilon_{L3'}) \cdot (M_{L3'}/M_{L1'}) = 0,1244/0,0367 = 3,39$$

D ja B kompleksidele vastavad neeldumistegurid on 1400 ja 577 dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. Nende suhe on  $\varepsilon_D/\varepsilon_B = 1400/577 = 2,43$ .

$$M(C_6H_5Br) = 157,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ ning } M(C_6H_5Cl) = 112,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Oletusel, et L1' = D = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl ja L3' = B = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, saame arvutada nende  $\varepsilon_{L1'}/\varepsilon_{L3'}$  suhte:

$$\varepsilon_{L1'}/\varepsilon_{L3'} = (A_{L1'}/A_{L3'}) / (M_{L3'}/M_{L1'}) = 3,39 / (157,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 112,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2,43$$

See vastab D/B komplekside neeldumistegurite suhele ehk  $\varepsilon_{L1'}/\varepsilon_{L3'} = \varepsilon_D/\varepsilon_B$

$$L1 = D \quad (2)$$

$$L3 = B \quad (2)$$