

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Kohtla-Järve, Kuressaare, Narva, Pärnu, Tallinn ja Tartu

4. november 2017

1. Kirjutage ja tasakaalustage järgmiste reaktsioonide võrrandid:

- baariumkarbonaadi töötlemine väävelhappega;
- koobalt(II)nitraadi vesilahusele konts. vesinikkloriidhappe lisamine;
- vase lahustamine kontsentreeritud lämmastikhappes;
- kontsentreeritud väävelhappes propaan-2-ooli kuumutamine;
- 2-metüülpropaan-2-ooli segamine külma vesinikbromiidhappega;
- kaaliumjodiidi ja kaaliumjodaadi happeliste lahuste segamine;
- poloonium-210 lagunemine (tekib heelium-4).

9 p

2. Kirjanik Terry Pratchetti loodud Kettamaailmas vastab trolli nimi mineraalile, millest ta koosneb. Kõige enam austatud trollid sisaldavad teemanti nagu teemanti kuningas. Izalco vulkaani nõlval elab palju vähem tuntud kuid unikaalne Shcherbinaite (V_2O_5) ja Tolbachidi ($CuCl_2$) perekond, kus on neli trollipoega: Fingerite ($Cu_{11}O_2(VO_4)_6$), Mcbirneyite ($Cu_3(VO_4)_2$), Stoiberite ($Cu_5O_2(VO_4)_2$) ja Zeisite ($Cu_2V_2O_7$). Vastavad mineraalid on eriti haruldased ning moodustuvad vulkaani gaasides sisalduvatest $CuCl$ ja VCl_4 .

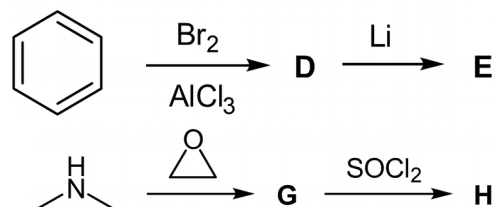
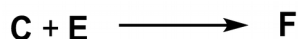
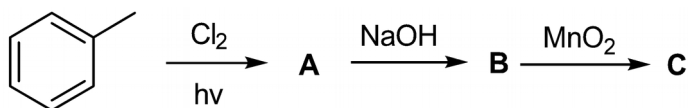
a) Kirjutage ja tasakaalustage reaktsioonivõrrandid:



b) Millised peavad olema gaasiliste ühendite $CuCl$ ja VCl_4 ruumalade vahekorrad, et tekiks i) fingerite ja ii) stoiberite? (2)

c) Trollid eelistavad tasakaalustatud toitumist. Arvutage, mitu kg kergesti kättesaadavat $Cu(VO_3)_2$ ja $(CuOH)_2CO_3$ on vaja, et valmistada 1,00 kg segu, milles Cu ja V suhe on sama, kui i) mcbirneyites ja ii) zeisite'is. (4) 10 p

3. Difenhüdramiin on ravim, mis kuulub antihistamiinikumide perekonda, mistõttu kasutatakse seda peamiselt allergiate ravimiseks. Difenhüdramiini on võimalik sünteesida järgneva skeemi järgi:



Vaheühendite kohta on teada: ühend **C** on mandliilõhnaga vedelik; ühend **E** reageerib äkiliselt veega, andes ühe saadusena benseeni; ühend **F** sisaldab ioonilist sidet ning hüdroolüüsib kiiresti vee toimel; ühendi **H** brutovalem on $C_4H_{10}NCl$.

Joonistage ühendite **A–H** ja difenhüdramiini struktuurivalemid.

9 p

4. Parabeenid on *p*-hüdrosübensoehappe estrid, mida kasutatakse säilitusainetena šampoonides, kosmeetikatoodetes ning toidus mikroorganismide kasvu takistamiseks. Euroopa Liidus reguleeritakse nende kasutamist, sest parabeenid võivad olla inimestele ohtlikud. Valmistode võib sisaldada kuni 0,4% metüül- ja etüülparabeene, kuni 0,14% propüül- ja butüülparabeene. Teisi parabeene ei lubata kasutada, kuna info nende ohtlikkuse kohta on puudulik.

a) Kirjutage isobutüülparabeeni saamisreaktsioon *p*-hüdrosübensoehappest graafiliste struktuurivalemitega. (2)

b) Reastage metüül-, isobutüül-, propüül- ja etüülparabeen vees lahustumise järjekorras. (1)

Proovi valmistamiseks viidi 0,8101 g šampooni 50,00 cm³ mõõtkolbi ning lisati 49,0432 g vett mõõtkolvi märgini. Valmistatud lahust analüüsiti vedelikkromatograafia abil ning signaalideks saadi 2,93 mAU metüül- ja 47,7 mAU propüülparabeenile. Kalibreerimisgraafiku proovide analüüsimisest saadi võrrandid: $y = 0,015x + 2,2$ metüül- ning $y = 2,4x + 0,92$ propüülparabeenile, kus y on mõõdetud signaal (mAU) ja x vastava aine kontsentratsioon mõõdetud valmistatud lahuses (mg/kg). Meetodi määramispiiriks on mõlemale parabeenile 25 mg/kg. Vihje: määramispiir näitab meetodi kvantitatiivset usaldusväärsust, millest ülespoole saab anda numbrilise sisalduse ja allapoole ei saa formaalselt numbrilist sisaldust anda.

c) Arvutage metüülparabeeni ja propüülparabeeni sisaldused šampoonis (% massi järgi). (4)

d) Kas saadud tulemused on kvantitatiivselt usaldusväärsed? Kui mitte, siis mida võiks analüütik kohe teha, et saada kvantitatiivsed tulemused? (2)

e) Kas kumbki parabeen ületas EL piirnормi šampoonis? (1) **10 p**

5. Pepsiin on seedeensüüm, mis tekib pepsinogeenist, kui sealt eemaldatakse kindla suurusega oligopeptiid. Pepsiini difusioonikoefitsient (D) on $1,7771 \cdot 10^{-10}$ m²/s, pepsinogeeni difusioonikoefitsient on $1,7037 \cdot 10^{-10}$ m²/s ja pepsinogeenist eemaldatud oligopeptiidi difusioonikoefitsient on $3,4646 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Eeldage, et kõik kolm molekuli on kerakujulised. Sellisel juhul on $D = kT/(6\pi\mu r)$, kus k on Boltzmanni konstant, T on absoluutne temperatuur, $\pi = 3,142$, μ on lahusti viskoossus ja r on molekuli raadius. Ühe pepsiinis või pepsinogeenis sisalduva aminohappejäägi ruumala on keskmiselt 154,7 Å³ ja molaarmass 105,92 g/mol. Pepsiinis on 282 aminohappejääki rohkem kui oligopeptiidis.

a) Arvutage pepsinogeeni molaarmass. (6)

Järgnevas peptiidis vastab igale tähele erinev aminohape:

PMQVTAGDFANGEEEDDKWRGHDIEASPNTGDLASQDGYVIAM

Vasakul asub aminoterminal ja paremal karboksüterminal. Pepsiin hüdrolüüsib peptiidsideid sealt, kus karboksüterminalipoolne aminohape on kas X_1 , X_2 või X_3 . Lõigates eeltoodud peptiidi pepsiiniga, tekib neli erinevate pikkustega ahelat, mis koosnevad 5, 8, 9 ja 20 aminohappejäägist. Iga aminohape, mille juurest pepsiin peptiidsideid hüdrolüüsida võib, esineb täpselt ühe korra ning ei ole aminoterminalis asuv aminohappe jääk.

b) Tuvastage andmete põhjal aminohappejäägid X_{1-3} , mille juurest pepsiin lõikab. Näidake ära lahenduseni jõudmine etappide kaupa. (6) **12 p**

6. Eesti Elektriijaama kütuselaboris võeti analüüsimiseks põlevkivi peenestatud proov, mille kaal vähenes ahjus kuivatamisel 0,942 g-lt 0,833 g-ni.

a) Arvutage põlevkivi proovi niiskusesisaldus. (1)

Põlevkivi kütteväärtuse analüüsimiseks kasutati pommkalorimeetrit. Kuivatatud proov asetati pommi, mis omakorda pandi 1,25 dm³ vette temperatuuriga 22,29°C. Pommiis olev proov süüdati. Kui orgaaniline osa oli oksüdeerunud ja saadused jahtunud oli vee temperatuur 23,94°C.

b) Arvutage, kui palju energiat vabanes kuivatatud proovi oksüdeerumisel? Vee erisoojus on $C = 4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$, vee tiheduseks võtta 0,998 g/cm³ ning kalorimeetri osade soojusmahtuvus on 0,10 kJ/°C. (2)

Põlevkivi kütteväärtust iseloomustatakse alumise kütteväärtusega. See on võrdne põlevkivi kütteväärtusega kalorimeetris, millest on lahutatud põlevkivi põlemisel tekkiva veeauru kondenseerumisel ja jahtumisel vabanev energia.

c) Arvutage täpselt 1 kg kuiva põlevkivi alumine kütteväärtus (kJ/kg). Vee aurustamiseks on vajalik soojushulk 2442 kJ/kg ning kuiv põlevkivi sisaldas 2,90% vesinikku. (3)

d) Arvutage täpselt 1 kg kaevandatava põlevkivi kütteväärtus. (2)

Eestis tarbitakse aastas keskmiselt 8,1 TW·h elektrienergiat, millest ligikaudu 85% pärineb Eesti Energia soojuselektriijaamadest.

e) Arvutage, kui palju põlevkivi kulub ööpäevas Eesti Energia soojuselektriijaamades, kui elektrienergiaks muundub 35% põlevkivi alumisest kütteväärtusest. (2) 10 p