

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem aste (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 11. november 2006

1. Noore keemiku sõbrad märkasid, et Naomi käitub viimasel ajal imelikult. Tal esinesid tasakaaluhäired, värisemine ning tema jutt oli arusaamatu. Naomi seosetu jutu põhiteemaks oli saladuslik “vaarao madu”, kelle elukoht olevat tema korteris ja kelle esilekutsumiseks pidi läbi viidama kindel rituaal, mis oli järgmine: tuleb võtta ainet **C**, mis on soola **B** kristallhüdraat, ja valmistada 10%-line lahus (**lahus 1**) ning lisada sellele veidike HNO_3 . Samuti tuleb valmistada kontsentreeritud lahus kaaliumisoolast **D** (**lahus 2**), mida kasutatakse Fe^{3+} ionide tõestamisel. **Lahuste 1** ja **2** kokkuvalamisel tekib vajalik valge sade **E**. (NB! lisades **lahust 2** ülehulgas, moodustub vees lahustuv kompleksühend **F**). Sade **E** tuleb kuivatada, peenestada ja segada PVA-liimiga pooltahkeks massiks, millest valmistatakse pliiatsijämedused tükkid. Tüki süütamisel roomab sellest välja ussi moodi vingerdis – “vaarao madu”. Naomi oli ühendi **B** saamiseks pannud elemendi **A** reageerima kontsentreeritud lämmastikhappega. Kui aga kasutada lahjendatud lämmastikhapet, siis tekiks ühend **K**. Sel juhul eraldub ka värvusetu gaas **H**, mis reageerib kergesti õhus oleva gaasi **I**-ga, mille üheks avastajatest oli 1774. aastal Priestley. Priestley kasutas gaasi **I** saamisel binaarset ühendit **J**. Naomi oli hooletu ning aine **A** sattus põrandale. On teada, et ühendid **B** (61,80 % **A**), **C**, **E**, **F**, **J** ja **K** sisaldavad kõik elementi **A**, mille vabast leidumisest korteris oli tingitud Naomi veider käitumine. Ühendis **K** on kaks elemendi **A** aatomit. Et Naomit aidata ja kõrvaldada mürgistuse algpõhjus, raputasid Naomi sõbrad aine **A** kahjutustamiseks põrandale väävlipulbrit.

a) Tuvastage arvutustega element **A** ning andke selle valem ja nimetus.

b) Kirjutage ainete **B-K** valemid ja nimetused.

c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $\text{Fe}^{3+} + \text{D} \rightarrow \dots$, ii) $\text{B} + \text{D} \rightarrow \text{E} + \dots$; iii) $\text{B} + \text{D}$ (liias) $\rightarrow \text{F} + \dots$, iv) $\text{A} + \text{kons. HNO}_3 \rightarrow \text{B} + \text{G} + \text{H}_2\text{O}$, v) $\text{A} + \text{lahj. HNO}_3 \rightarrow \text{K} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, vi) $\text{H} + \text{I} \rightarrow \dots$, vii) $\text{A} + \text{S} \rightarrow \dots$ ja viii) $\text{J} \rightarrow \text{A} + \text{I}$.

*Naomi viidi lõpuks siiski haiglasse. Juhul kui ta terveks saab, võib teda kohata piirkonnavoorus... (12)

2. Valkude aminohappelise järjestuse tähistamisel kasutatakse kolmetähelisi lühendeid ning alustatakse seejuures alati N-otsast ja lõpetatakse C-otsaga. Valgu kontsentratsiooni määramiseks kasutatakse sageli biureedireaktsiooni, mis põhineb peptiidide seostumisel Cu^{2+} ionidega leeliselises lahuses sinakasvioletseks kompleksiks. Meetod töötab kahe või enama peptiidsidemega molekuli korral.

a) Kirjutage peptiidsideme moodustumise võrrand.

b) Joonistage fenüülalaniinist ($\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, **Phe**) moodustunud kõige lühema peptiidi struktuur, mille puhul biureetreaktsioon on rakendatav.

c) Joonistage vabalt valitud polüpeptiidi kompleks vask(II)-iooniga.

Aminohappelise järjestuse määramiseks valkudes on kasutusel teiste seas Edmani meetod, mis seisneb aminohapete järjestikuses eemaldamises valguahela N-otsast fenüülisotsüanaadiga. Samuti kasutatakse selleks proteolüütilisi ensüüme – endopeptidaase (trüpsiin, kumotrüpsiin jmt.), mis lõhuvad ahelasiseseid peptiidsidemeid teatud aminohapete juurest: kumotrüpsiin fenüülalaniini (**Phe**) ning trüpsiin lüsiini (**Lys**) ja arginiini (**Arg**) järelt. Aminohapetest: **Ala, Arg, Cys, Gly, Leu, Lys, Phe, Val** ja **Glu** koosneva dekapeptiidi osalisel hüdrolüüsil avastati järgmised tripeptiidid: **Cys-Glu-Leu, Gly-Arg-Cys, Leu-Ala-Ala, Lys-Val-Phe** ja **Val-Phe-Gly**. Edmani meetodi kasutamine viitas, et esimesena eraldus lüsiin.

d) Määrake aminohapete järjestus dekapeptiidis.

e) Millisteks peptiidideks oleks lagunenenud vaadeldud dekapeptiid töötlemisel i) kumotrüpsiini, ii) trüpsiiniga? (9)

3. 2,3-dihüdroksü-1,4-butaanditiool ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$) on biokeemias laialt kasutatud redutseerija, mis sisaldab kahte asümmeetrilist süsinikku.

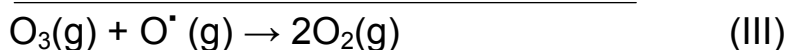
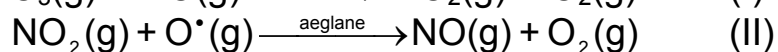
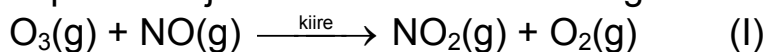
a) Joonistage 2,3-dihüdroksü-1,4-butaanditiooli tasapinnaline struktuurvalem.

b) Mitu erinevat stereoisomeeri esineb sellel molekulil? Joonistage nende stereoisomeeride struktuurid, kasutades --- ,

c) Kirjutage 2,3-dihüdroksü-1,4-butaanditiooli reaktsioonid järgmiste oksüdeerijatega: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$, I_2 . Mõlemas reaktsioonis tekib ka üks tsükliline ühend!

d) Milline(sed) punktis b) joonistatud stereoisomeer(id) annab(vad) eelistatult tsükli? Miks? (Abiks on saaduste stabiilsuse hindamine!) (10)

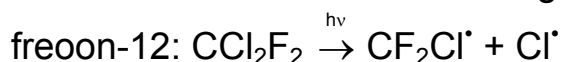
4. Osoonikiht täidab olulist rolli UV-kiirguse neelamisel. Osooni molekulid moodustuvad stratosfääris nn Chapmani tsüklis, mis sisaldab energia ülekande staadiumi kõrval ka fotokeemilisi staadiume, milles osaleb gaasiline atomaarne hapnik. NO juuresolekul osoonikiht laguneb vastavalt järgmisele mehhanismile:



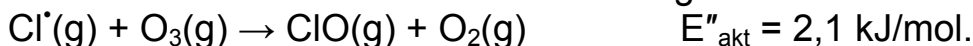
a) Milline ühend esineb toodud tsüklis i) katalüsaatorina ii) intermediaadina (vaheühendina)? Põhjendage vastust.

b) Katalüsaatorita reaktsiooni (III) aktivatsioonienergia ilma on (E_{akt}) 14,1 kJ/mol, katalüsaatori juuresolekul aga (E'_{akt}) 11,8 kJ/mol. Leidke kiiruskonstatide suhe k'/k 25 °C juures.

c) Freoonide kasutamise ohtlikkus seisneb selles, et migreerudes atmosfääri ülemistesse kihtidesse nad lagunevad seal fotokeemiliselt nagu näiteks



Atomaarne kloor Cl^{\bullet} katalüüsib osooni lagunemist:



Leidke kiiruskonstantide suhe k''/k 25 °C juures.

d) Selgitage punktides b) ja c) saadud tulemuste põhjal, milline ühend katalüüsib osooni lagunemist kõige efektiivsemalt ja mitu korda?

Arrheniuse võrrand: $k = A e^{-E_{\text{akt}}/(RT)}$, kus A on sagedusfaktor. Eeldage, et eelpool toodud reaktsioonides sagedusfaktor ei muutu. (6)

5. Kristallhüdraadi **A** valmistamiseks lahustati metalli **X** laastud H_2SO_4 vesilahuses, keetes mõõdukal tulel. Saadud aine **B** lahustati kahte kolbi, millest üks jäeti seisma avatuna, teise aga puhuti gaasi **C**, mis eraldus marmoritükkidest kontsentreeritud HCl lahuse toimel ning suleti korgiga. Mõlemad kolvid pandi külmkappi. Mõne päeva pärast leiti, et avatud kolvis oli tekkinud pruun homogeenne lahust. Suletud kolvis olid sadenenud rohekad **A** kristallid. **A** kristallid lahustati vees ning lisati soola **D** (sool **D** koosneb orgaanilise happe anioonist ja söögisoolas sisalduvast metallist **Y**). Reaktsiooni käigus muutus lahust värviliseks ning filtreerimisel saadi erkkollane kristallhüdraat **E**. Aine **E** kuumutamisel katseklaasis tekkis gaas **C** ja jäi järele metall **X**, mis katseklaasist väljavalamisel sädeles õhu käes ning tekkis mustjas-pruun aine **F**. Kolbi, kus oli pruun lahust, lisati paar tilka KSCN , mille tulemusena muutus lahust erkpunaseks aine **G** moodustumise tõttu.

a) Kirjutage tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid: i) $\text{X} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$, ii) Marmor + $\text{HCl} \rightarrow$, iii) **B** oksüdeerumine \rightarrow , iv) $\text{B} + \dots \rightarrow \text{A}$, v) $\text{B} + \text{D} \rightarrow$, vi) $\text{E} \rightarrow$ ja vii) **X** oksüdeerumine õhus \rightarrow .

b) Kirjutage ainete **A-G**, **X** ja **Y** valemid ning nimetused.

c) Selgitada, miks aine **A** kristallid tekkisid kolbi, kuhu lasti sisse gaasi **C** ja pandi kork peale.

d) Kirjutada **D**-i tasapinnaline struktuurivalem. (12)

6. 0,25 liitrisel inertsete elektrodidega elektrolüüseris oksüdeeriti üheprootonilise karboksüülhappe naatriumisoola **X**. Ühel elektroodil eraldus gaas **Y** ja vedelik **Z**, mille süsiniku sisaldus oli massi järgi 84,12 %. Teisel elektroodil lagundati vett.

a) Leidke arvutuste abil süsivesiniku **Z** valem ja andke sellele nimetus. Andke ka soola **X** ja gaasi **Y** valemid ning nimetused.

b) i) Kirjutage anoodil ja katoodil toimivate protsesside võrrandid, kui üleminevate elektronide ja eralduvate gaasi molekulide arv on kaks. ii) Tähistage elektrodide poolused. iii) Kirjutage välja summaarse reaktsiooni võrrand.

c) Peale elektrolüüsi tiitriti $10,00 \text{ cm}^3$ lahust $0,1034 \text{ M HCl}$ lahusega, mida kulus $8,50 \text{ cm}^3$. Kui kaua kestis elektrolüüs, kui voolutugevus oli 40 mA ($F = 96490 \text{ C/mol}$). (11)

ОТКРЫТЫЕ СОРЕВНОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Старшая группа (11 и 12 класс)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Пярну, Кохтла-Ярве 11 ноября 2006

1. Друзья увлекающейся химией Наоми, заметили, что она в последнее время ведёт себя очень странно. Обнаружились проблемы с равновесием, появились судороги, речь стала сбивчивой. Главной темой бессвязного разговора Наоми была таинственная «змея-фараон», которая поселилась в квартире девушки. Для того, чтобы вызвать змею нужно провести следующий ритуал: взять соединение **C**, которое является кристаллогидратом соли **B**, приготовить 10%-ый раствор (**раствор №1**) и добавить в него немного HNO_3 . Также необходимо приготовить раствор соли калия **D** (**раствор №2**), которую используют для определения Fe^{3+} -ионов. При сливании **растворов №1** и **№2** образуется белый осадок **E**. (NB! при избытке **раствора №2** образуется растворимое комплексное соединение **F**). Осадок **E** нужно высушить, размельчить и смешать с клеем ПВА до образования полутвёрдой массы, придать форму карандаша. Если поджечь массу, из «карандаша» выползет нечто напоминающее «змею-фараона». Для получения соединения **B** Наоми провела реакцию между элементом **A** и концентрированной азотной кислотой. Если бы использовали разбавленную азотную кислоту, то образовалось бы соединение **K**. В этом случае также выделяется бесцветный газ **H**, который быстро реагирует с находящимся в воздухе газом **I**, одним из первооткрывателей которого был в 1774 году Пристли. Для получения газа **I** Пристли использовал бинарное соединение **J**. Наоми была неосторожна и **A** попало на пол. Известно, что все соединения: **B** (61,80 % **A**), **C**, **E**, **F**, **J** и **K** – содержат элемент **A**, с присутствием которого в комнате и связано странное поведение Наоми. В соединении **K** два атома элемента **A**. Чтобы уберечь Наоми от отравления, друзья посыпали **A** порошком серы.

a) Расчётами определите элемент **A**, приведите его формулу и название.

b) Напишите формулы и названия веществ **B-K**.

c) Напишите уравнения реакций: i) $\text{Fe}^{3+} + \text{D} \rightarrow \dots$, ii) $\text{B} + \text{D} \rightarrow \text{E} + \dots$; iii) $\text{B} + \text{D}$ (избыток) $\rightarrow \text{F} + \dots$, iv) $\text{A} + \text{конц. HNO}_3 \rightarrow \text{B} + \text{G} + \text{H}_2\text{O}$, v) $\text{A} + \text{разбавл. HNO}_3$

$\rightarrow \text{K} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, vi) $\text{H} + \text{I} \rightarrow \dots$, vii) $\text{A} + \text{S} \rightarrow \dots$ и viii) $\text{J} \xrightarrow{\text{от}} \text{A} + \text{I}$. (12)

*В конце концов, Наоми отвезли в больницу. Если она выздоровеет, вы, возможно, встретитесь на городском туре олимпиады...

2. Для записи аминокислотной последовательности белка используют трёхбуквенные сокращения аминокислот, при записи всегда начинают с N-конца и заканчивают C-концом. Часто для определения концентрации белка используется биуретная реакция. Она основана на том, что пептиды связываются с ионами меди (Cu^{2+}) в щелочном растворе и формируют комплекс, имеющий сине-фиолетовую окраску. Метод применим в случае веществ, содержащих две и более пептидные связи.

a) Напишите реакцию образования пептидной связи.

b) Нарисуйте структуру самого короткого полипептида, состоящего только из фенилаланина ($\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, **Phe**), к которому применим биуретная реакция.

с) Изобразите структуру комплекса произвольного полипептида с медью.

Для определения последовательности аминокислот среди прочих методик используется метод Эдмана, суть которого состоит в последовательном отщеплении аминокислот от N-конца белковой цепочки с помощью фенилизотиоцианата. Также для этого используются эндопептидазы — протеолитические ферменты (трипсин, химотрипсин и т.п.), расщепляющие пептидные связи между определёнными аминокислотами. Химотрипсин расщепляет связи после фенилаланина (**Phe**), а трипсин после лизина (**Lys**) и аргинина (**Arg**). Декапептид состоит из следующих аминокислот: **Ala, Arg, Cys, Gly, Leu, Lys, Phe, Val** и **Glu**. После частичного гидролиза были обнаружены следующие трипептиды: **Cys-Glu-Leu, Gly-Arg-Cys, Leu-Ala-Ala, Lys-Val-Phe, Val-Phe-Gly**. Расщепление по Эдману указало, что первым отделился лизин.

d) Определите последовательность аминокислот в декапептиде

e) На какие полипептиды расщепился бы белок при обработке
i) химотрипсином, ii) трипсином? **(9)**

3. 2,3-дигидрокси-1,4-бутандитиол ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$), содержащий 2 ассиметричных атома углерода, широко используется как восстановитель в биохимии.

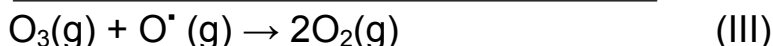
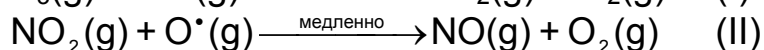
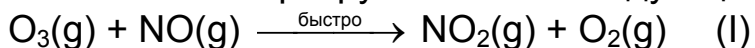
a) Нарисуйте плоскостную структурную формулу 2,3-дигидрокси-1,4-бутандитиола.

b) Сколько разных стереоизомеров есть у этой молекулы? Нарисуйте структуры этих стереоизомеров, используя — , '''''''' .

с) Напишите реакции 2,3-дигидрокси-1,4-бутандитиола со следующими окислителями: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$, I_2 . В обеих реакциях образуется по одному циклическому соединению!

d) Какой(ие) из нарисованных в пункте b) стереоизомеров предпочтительно образуют циклы? Почему? (подсказка: оцените стабильность продуктов!)(**10**)

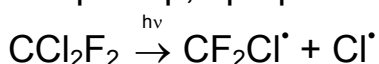
4. Озоновый слой играет важнейшую роль в поглощении УФ излучения. Молекулы озона образуются в стратосфере из т.н. цикла Чапмана, включающего в себя помимо стадий переноса энергии также фотохимические стадии с участием атомарного кислорода в газовой фазе. В присутствии NO озоновый слой разрушается по следующему механизму:



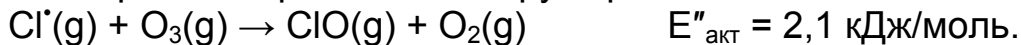
a) Какое соединение является в данном цикле i) катализатором, ii) интермедиатом (промежуточным соединением)? Обоснуйте ответ.

b) Энергия активации реакции (III) без катализатора ($E_{\text{акт}}$) 14,1 кДж/моль, а в присутствии катализатора ($E'_{\text{акт}}$) 11,8 кДж/моль. Найдите отношение констант скорости k'/k при 25°C.

с) Опасность использования фреонов заключается в том, что они, мигрируя в верхние слои атмосферы, подвергаются там фотохимическому разложению. Например, при разложении фреона-12:



Атомарный хлор Cl^\bullet катализирует разложение озона:



Найдите отношение констант скорости k''/k при 25°C

- d) Исходя из результатов, полученных в пунктах b) и c), объясните, какое соединение более эффективно катализирует разложение озона и во сколько раз?

Уравнение Аррениуса: $k = A e^{-E_{\text{акт}}/(RT)}$, где A - частотный фактор.

Принять, что значение частотного фактора A не зависит от присутствия катализатора. (6)

5. Для приготовления кристаллогидрата **A** растворили опилки металла **X** в растворе H_2SO_4 , прокипятив на медленном огне. Полученный раствор вещества **B** перелили в две колбы, одну из которых оставили открытой, а в другую нагнали газ **C**, выделившийся в ходе взаимодействия кусочков мрамора с концентрированной HCl , и закрыли пробкой. Обе колбы поставили в холодильник. Спустя несколько дней обнаружили, что в открытой колбе образовался гомогенный коричневый раствор. В закрытой колбе выпали в осадок зеленоватые кристаллы **A**. Кристаллы **A** растворили в воде и добавили соль **D** (соль **D** образована органической кислотой и металлом **Y**, содержащимся в поваренной соли). В ходе реакции раствор окрасился и путем фильтрования выделили ярко-желтый кристаллогидрат **E**. При нагревании вещества **E** в пробирке образовался газ **C** и остался металл **X**, при высыпании которого из пробирки под действием воздуха вспыхнули искры и получилось черно-бурое вещество **F**. В колбу с коричневым раствором добавили пару капель KSCN , в результате чего раствор окрасился в ярко-красный цвет из-за образования вещества **G**.

- a) Напишите и уравняйте следующие реакции: i) $\text{X} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$, ii) Мрамор + $\text{HCl} \rightarrow$, iii) **B** окисление \rightarrow , iv) $\text{B} + \dots \rightarrow \text{A}$, v) $\text{B} + \text{D} \rightarrow$, vi) $\text{E} \xrightarrow{\text{от}}$ и vii) **X** окисление на воздухе \rightarrow .

b) Напишите формулы и названия веществ **A-G**, **X** и **Y**.

c) Объясните, почему кристаллы **A** образовались в колбе, куда нагнали газ **C** и закрыли пробкой.

d) Нарисуйте плоскостную структурную формулу **D**. (12)

6. В 0,25-литровом электролизёре на инертном электроде провели окисление водного раствора натриевой соли однопротонной карбоновой кислоты. На одном из электродов выделился газ **Y** и жидкость **Z**, содержание углерода в которой по массе 84,12 %. На другом электроде разложили воду.

a) Докажите расчётами формулу углеводорода **Z**, приведите его название. Приведите также названия и формулы соли **X** и газа **Y**.

b) i) Напишите процессы, происходящие на аноде и катоде, если число перешедших электронов и выделившихся молекул газа равно двум. ii) Обозначьте полюса электродов. iii) Напишите суммарное уравнение реакции.

c) После проведения электролиза на титрование $10,00 \text{ см}^3$ раствора из электролизёра затратили $8,50 \text{ см}^3$ $0,1034 \text{ M}$ раствора HCl . Как долго шёл электролиз, если сила тока была 40 mA ($F = 96490 \text{ Кл/моль}$)? (11)