

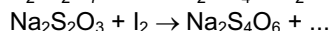
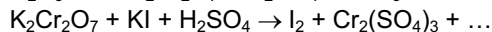
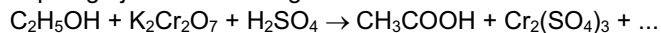
KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 8. november 2008

1. Keemik Taavil tekkis küsimus vanaisa poolt tehtud õunabrändi etanoolisisalduse kohta. Nimelt huvitas teda, kui täpselt suudab vanaisa maitse järgi määrata etanooli kontsentratsiooni lahuses. Seega otsustas ta selle laboratoorselt järgi uurida. Selleks võttis Taavi kodust kaasa pudeli vanaisa õunabrändit ning läks keemialaborisse katset tegema. Ta otsustas määrata alkoholi kontsentratsiooni brändis etanooli redokstiitrimise meetodil. Selleks võttis ta 10,00 cm³ (ρ = 0,923 g/cm³) vanaisa brändit, destilleeris sellest välja etanooli ning kandis etanooli kvantitatiivselt 100,00 cm³ mõõtkolbi, mille täitis destilleeritud veega märgini. Siis võttis ta kolvist 10,00 cm³ proovi ja lisas sellele 18,00 cm³ 0,6720 M K₂Cr₂O₇ väävelhappega hapestatud lahust ning jättis selle üleöö sooja seisma. Järgmisel hommikul, kui reaktsioon oli lõpuni läinud, lisas Taavi lahusele KI. Eraldunud joodi määramiseks kasutas ta tärglist ning tiitrimiseks kulus 37,52 cm³ 0,652 M Na₂S₂O₃ lahust.

a) Lõpetage ja tasakaalustage reaktsioonivõrrandid:



b) Arvutage brändis etanooli massiprotsendiline sisaldus. (10)

2. Binaarne ühend **A**, mis sisaldab 62,5% elementi **X**, reageerib veega, moodustades gaasi **B** (gaasi tihedus õhu suhtes on 0,90) ja hüdroksiidi **C**. Aine **A** kuumutamisel gaasilise lihtainega **D** tekib tahke lihtaine ja aine **E** (%**X**) = 50,0), mille hüdrolüüsil moodustub gaas **F** ja valge tahke aine **G** (%**X**) = 40,0). Aine **G** reaktsioonil happega eraldub gaas **H**. Aine **H** reaktsiooni ainega **F** kasutatakse väetisena tarvitatava ühendi **I** tootmiseks. Aine **I** kuumutamisel eraldub gaas **F** ja tekib kergesti lenduv ühend **J**.

a) Kirjutage ainete **A–J** valemid ning elemendi **X** sümbol.

b) Kirjutage ja tasakaalustage järgmised reaktsioonivõrrandid: i) $A + H_2O \xrightarrow{t^\circ} B + C$, ii) $A + D \xrightarrow{t^\circ} E + \dots$, iii) $E + H_2O \xrightarrow{t^\circ} F + G$, iv) $G + H^+ \xrightarrow{t^\circ} H + H_2O + \dots$, v) $H + F \xrightarrow{t^\circ} I + H_2O$; vi) $I \xrightarrow{t^\circ} J + F$. (12)

3. Radoon on looduslik radioaktiivne gaas, mis võib inimese tervisele olla nii kasulik kui ka ohtlik (suures hulgas). Seoses radooni riskiga inimese tervisele on väga aktuaalne radooni kontsentratsiooni kindlaks tegemine pinnases, elumajades, tööpaikades jne. Kõige levinuma radooni isotoobi

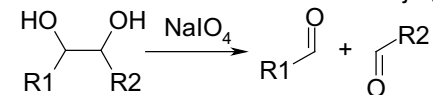
²²²Rn ($T_{1/2} = 3,8$ päeva) radioaktiivse lagunemise kiirust võib väljendada ühikutes mache ja bekkrell kuupmeetri kohta:

$$1 \text{ ME} = 13500 \text{ Bq/m}^3 = 13500 \text{ lagunemist/(s} \cdot \text{m}^3).$$

$T_{1/2}$ on poolestusaeg, so aeg, mille jooksul isotoobi hulk väheneb poole võrra. Radioaktiivne lagunemine on esimest järku reaktsioon, mille kiirus on avaldatav $v = kN$ ($N = N_0 e^{-kt}$, $k = \ln 2 / T_{1/2}$).

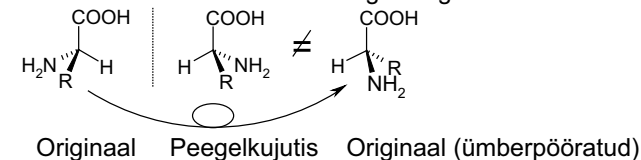
- a) Arvutage ²²²Rn kontsentratsioon ruumi õhus (aatom/m³), kui selle aktiivsus on 10 ME (lubatud piirdoos).
 b) Millise kiirusega peab ²²²Rn eralduma maapinnast ruumi õhku, et selle kontsentratsioon õhus oleks püsiv ja vastaks lubatud piirdoosile?
 c) Millise aja jooksul laguneb enamik (99%) ²²²Rn, kui maapinnast eraldumine lakkab?
 d) Hinnake aega, mille jooksul taastub enamik (99%) ²²²Rn kontsentratsioonist peale kogu radooni ruumist välja tuulutamist. (8)

4. Aine **X** täielikul põletamisel moodustus gaas tihedusega 1,38 g/dm³ (nt). 1 mol aine **X** töötlemisel NaIO₄-ga moodustub 1 mol H₂CO ja 5 mol HCOOH. NaIO₄ on oksüdeerija, mis vesilahuses toimib naaberaatomite juures asuvatele OH rühmadele toodud mehhanismi järgi:



- a) Leidke süsinike ja vesinike $N(C)/N(H)$ suhe aines **X**.
 b) Leidke aine **X** summaarne molekulivalem.
 c) Kirjutage aine **X** struktuurivalem stereokeemiliste detailideta lineaarses ja tsükliilises vormis, märkige kiraalsed tsentrid (süsiniku aatomid nelja erineva asendajaga) tärniga ja arvutage võimalike stereoisomeeride arv (2^n , n – kiraalsete tsentrite arv) mõlema struktuuri jaoks.
 d) Selgitage, kuidas võib ainest **X** moodustuda metaanhape. (12)

5. Ristämblük (*Araneus diadematus*) on Eestis üks levinumaid ja tuntumaid võrku kuduvaid ämblikke. Ta ehitab iga päev uue ringikujulise võrgu, mille servas asub varjendpesa. Enne uue pünise kudumist sööb ristämblük vana võrgu ära, sest võrguniidis sisalduval fibroiinil ei saa lasta raisku minna. Fibroiin on valk, mille koostises on rohkesti kahe aminohappe jääke. Nende kohta on teada järgmist: aminohape **A** pole kiraalne ja aminohape **B** molekulmass on 14 võrra suurem kui **A**-l. Aminohape on kiraalne, kui selle peegelkujutist ei ole võimalik ruumis viia kokku originaaliga.



- a) Tehke kindlaks aminohapped **A** ja **B**. Andke süstemaatilised ja biokeemilised nimetused.
- b) Joonistage molekulide ja nende tsvitterioonide tasapinnalised struktuurivalemid. Selgitus: tsvitterioon sisaldab nii anioonset kui ka katioonset tsentrit ja selle tekkimisel summaarne molekulvalem ei muutu.
- c) Mitu erinevat dipeptiidi on võimalik moodustada neist aminohapetest, kui mitte võtta arvesse stereoisomeeriat?
- d) Joonistage ühe võimaliku dipeptiidi tasapinnaline struktuurivalem ning märkige ära peptiidside.

Eeldame, et fibroiin moodustab võrgu massist 75% ning massi järgi on aminohappe **A** sisaldus fibroiinis 20%, aminohappe **B** sisaldus aga 40%.

- e) Kui palju kulub ämblikul aega 0,20 g võrgu kudumiseks, kui aminohappe **A** tootmine on kudumisel kõige aeglasem staadium ($4,27 \cdot 10^{-8}$ mol/s)? **(9)**

6. Jänesel oli kõrge palavik ja hirmus peavalu. Ta pöördus oma hädaga dr. Lõvi poole. "Malaria", mõtles Lõvi, aga otsustas klassikalise džunglimeditsiini seaduste kohaselt võtta siiski väikese degusteeriva vereproovi. Vereproovi säilitamiseks kasutas Lõvi **naatriumtsitraati** – antikoagulant, mille ta valmistas sidrunimahlas leiduva **sidrunhappe** (2-hüdroksüpropaan-1,2,3-trikarboksüülhape) reaktsioonil naatriumhüdroksiidi lahusega. Naatriumtsitraat (Na_3T) sadestab vereplasmast **X**-iooni, mille puudumisel veri ei hüübi. Vereplasma algne **X** sisaldus on 2,40 mM.

- a) Tuvastage, mis iooniga on **X** puhul tegemist, kui tekkiva kompleksi molekulmass on 2,594 korda suurem sidrunhappe molekulmassist.

X-tsitraadi lahustuvus **X**-vabas vereplasmas on $0,095 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$.

- b) Kirjutage **X**-tsitraadi lahustumise (dissotsieerumise) võrrand ja lahustuvuskorrutise avaldis ning näidake arvutustega, et lahustuvuskorrutise väärtus on $LK = [\text{X}]^n [\text{T}]^m = 2,67 \cdot 10^{-12}$.

Vereproovi maht oli $10,0 \text{ cm}^3$ ja sellest sadestati Na-tsitraadi abil 90,0% seal olnud ionist **X**.

- c) Arvutage lõpplahuses lahustunud tsitraadi kontsentratsioon ning leidke, kui palju Na-tsitraati (mg) kulus **X** sadestamiseks.
- d) Arvutage, mitu grammi sidrunimahla kulus, kui sidrunimahlas on sidrunhapet 5,0% ja selle eraldamise saagis on 60%. **(9)**

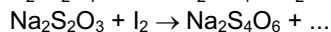
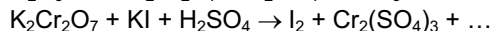
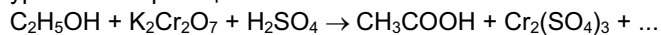
ОТКРЫТЫЕ СОРЕВНОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Старшая группа (11 и 12 класс)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Пярну, Кохтла-Ярве 8 ноября 2008

1. Химик Таави заинтересовался содержанием этанола в приготовленном дедушкой яблочном бренди. Конкретно его интересовало, насколько точно сможет дедушка по вкусу бренди определить концентрацию этанола в растворе. Поэтому он решил исследовать это лабораторным путем. Для этого Таави взял из дома бутылку с бренди и пошел в химическую лабораторию делать эксперимент. Он решил определить концентрацию алкоголя в бренди методом окислительно-восстановительного титрования этанола. Для этого он взял 10,00 см³ ($\rho = 0,923 \text{ г/см}^3$) дедушкиного бренди, выделил из него дистилляцией этанол и перенес этанол количественно в 100,00 см³ мерную колбу, которую заполнил дистиллированной водой до метки. Далее он взял из колбы пробу объемом 10,00 см³, добавил к ней 18,00 см³ 0,6720 М подкисленного серной кислотой раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и оставил смесь в теплом месте на ночь. На следующее утро, когда реакция уже завершилась, Таави добавил к раствору KI . Для определения выделившегося иода он использовал в качестве индикатора крахмал. На титрование раствора израсходовалось 37,52 см³ 0,652 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

a) Напишите недостающие продукты и расставьте коэффициенты в уравнениях реакций:



b) Определите процентное содержание этанола по массе в бренди. (10)

2. Бинарное соединение **A**, которое содержит 62,5% элемента **X**, реагирует с водой, образуя газ **B** (плотность газа по воздуху равна 0,90) и гидроксид **C**. При нагревании вещества **A** с газообразным простым веществом **D** образуется твердое простое вещество и вещество **E** ($\%(\text{X}) = 50,0$), при гидролизе которого образуется газ **F** и белое твердое вещество **G** ($\%(\text{X}) = 40,0$). При реакции вещества **G** с кислотой выделяется газ **H**. Взаимодействие вещества **H** с веществом **F** используется для приготовления вещества **I**, применяемого в качестве удобрения. При нагревании вещества **I** выделяется газ **F** и образуется легко летучее соединение **J**.

a) Напишите формулы веществ **A–J** и символ элемента **X**.

b) Напишите уравнения следующих реакций и расставьте коэффициенты: i) $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B} + \text{C}$, ii) $\text{A} + \text{D} \xrightarrow{t^\circ} \text{E} + \dots$, iii) $\text{E} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F} + \text{G}$, iv) $\text{G} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O} + \dots$, v) $\text{H} + \text{F} \rightarrow \text{I} + \text{H}_2\text{O}$; vi) $\text{I} \xrightarrow{t^\circ} \text{J} + \text{F}$. (12)

3. Радон – природный радиоактивный газ, который может быть как полезным, так и опасным (в больших количествах) для здоровья человека. В связи с риском для здоровья человека определение концентрации радона в почве, жилых домах и рабочих помещениях является очень актуальным. Скорость радиоактивного распада самого распространенного изотопа радона ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ дня) можно выразить в единицах махе или беккерель на кубический метр:

$$1 \text{ махе} = 13500 \text{ Бк/м}^3 = 13500 \text{ актов распада/(\text{с}\cdot\text{м}^3).$$

$T_{1/2}$ – период полураспада, т.е. время, за которое количество изотопа уменьшается наполовину. Радиоактивный распад – реакция первого порядка, скорость которой равна $v = kN$ ($N = N_0 e^{-kt}$, $k = \ln 2/T_{1/2}$).

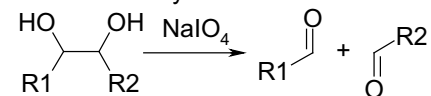
a) Рассчитайте концентрацию ^{222}Rn в воздухе в помещении (атом/м³), если его активность равна 10 махе (предельно допустимая доза).

b) С какой скоростью должен выделяться ^{222}Rn с поверхности Земли в воздушное пространство помещения, чтобы его концентрация в воздухе была постоянной и равнялась предельно допустимой дозе?

c) В течение какого времени большая часть (99%) ^{222}Rn успеет разложиться, если его выделение с поверхности Земли прекратится?

d) Оцените время, в течение которого большая часть (99%) концентрации ^{222}Rn восстановится после полного выветривания радона из помещения. (8)

4. При полном сгорании вещества **X** образовался газ плотностью 1,38 г/дм³ (н.у.). При обработке 1 моля вещества **X** NaIO_4 образуется 1 моль H_2CO и 5 моль HCOOH . NaIO_4 – окислитель, который в водном растворе действует на находящиеся на соседних атомах OH группы по приведенному ниже механизму:



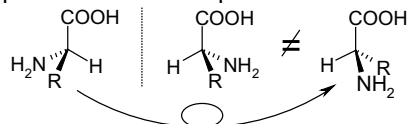
a) Найдите отношение атомов углерода и водорода $N(\text{C})/N(\text{H})$ в веществе **X**.

b) Определите брутто-формулу вещества **X**.

c) Напишите структурную формулу вещества **X** без стереометрических деталей в линейной и циклической формах, обозначьте звездочкой хиральные центры (атомы углерода с четырьмя разными заместителями) и рассчитайте количество возможных стереоизомеров (2^n , n – количество хиральных центров) для обеих форм.

d) Объясните, как из вещества **X** может образоваться метановая кислота. (12)

5. Паук-крестовик (*Araneus diadematus*) – один из самых известных и распространенных пауков в Эстонии, плетущих сети. Каждый день он плетет новую кругообразную сеть, на краю которой находится убежище. Перед тем, как сплести очередную ловушку, крестовик съедает старую сеть, поскольку фиброин, содержащийся в нитях сети, нельзя растрачивать попусту. Фиброин – белок, в составе которого много остатков двух аминокислот. О них известно следующее: аминокислота **A** не является хиральной и молекулярная масса аминокислоты **B** на 14 больше, чем **A**. Аминокислота является хиральной, если ее зеркальное отражение невозможно совместить в пространстве с оригинальным изображением.



Оригинал Зеркальное отражение Оригинал (повернутый)

a) Определите аминокислоты **A** и **B**. Напишите систематические и биохимические названия.

b) Нарисуйте плоскостные структурные формулы молекул и их цвиттер-ионов. Объяснение: цвиттер-ион содержит как анионный, так и катионный центры и при его образовании суммарная брутто-формула не меняется.

c) Сколько различных дипептидов можно получить из этих аминокислот, если не учитывать их стереоизомерию?

d) Нарисуйте плоскостную структурную формулу одного из возможных дипептидов и обозначьте пептидную связь.

Предположим, что фиброин составляет 75% от массы сети и содержание аминокислоты **A** в фиброине равно 20% по массе, а аминокислоты **B** – 40%.

e) Сколько времени потребуется пауку, чтобы сплести сеть массой 0,20 г, если выработка аминокислоты **A** при плетении сети является самой медленной стадией ($4,27 \cdot 10^{-8}$ моль/с)? (9)

6. У Зайца была высокая температура и ужасная головная боль, и поэтому он решил обратиться к доктору Льву. “Малярия” – подумал Лев, но по законам классической медицины джунглей решил сначала взять небольшую пробу крови. Для сохранения пробы крови Лев использовал **цитрат натрия** – антикоагулянт, который он получил при реакции содержащийся в лимонном соке **лимонной кислоты** (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота) с раствором гидроксида натрия. Цитрат натрия (Na_3T) осаждает из плазмы крови ион **X**, при отсутствии которого кровь не свертывается. Первоначальное содержание **X** в плазме крови составляет 2,40 мМ.

a) Определите ион **X**, если молекулярная масса образующегося комплекса в 2,594 раза больше молекулярной массы лимонной кислоты.

Растворимость **X**-цитрата в плазме крови, не содержащей ионов **X**, составляет 0,095 г/100 см³.

b) Напишите уравнение растворения (диссоциации) **X**-цитрата и выражение произведения растворимости, а также докажите расчетами, что величина произведения растворимости равна $LK = [\text{X}]^n [\text{T}]^m = 2,67 \cdot 10^{-12}$.

Объем пробы крови был 10,0 см³, и при помощи цитрата натрия из нее осадили 90,0% имевшегося иона **X**.

c) Рассчитайте концентрацию растворившегося цитрата в конечном растворе и найдите, сколько цитрата натрия (мг) потребовалось для осаждения **X**.

d) Рассчитайте, сколько граммов лимонного сока израсходовалось, если в лимонном соке содержится 5,0% лимонной кислоты и при ее выделении выход составляет 60%. (9)