

2006/2007 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

9. klass

Etanooli oksüdeerimine (14 p)

1. Tööstuses on tähtsal kohal etanool C_2H_5OH , etanaal CH_3CHO ja etaanhape CH_3COOH . Etanool tekib glükoosi $C_6H_{12}O_6$ käärimisel (I). Organismis oksüdeerub etanool mürgiseks etanaaliks (II). Öhu käes seisev vein muundub äädikaks (III). Kasutades erinevaid oksüdeerijaid võib neid reaktsioone viia läbi laboris: väävelhappelises lahuses muundub etanool kaaliumpermanganaadi toimel etaanhapeks, kuid kaaliumdikromaadi toimel lendub kuumutades etanaal. Saadustes on ka vastavate metallide sulfaadid (Mn oksüdatsiooni aste (o.a.) on II ja o.a.(Cr) = III) ja vesi.

- a) i) Kirjutage etanooli, etanaali ja etaanhappe tasapinnalised struktuurivalemid ja märkige iga süsiniku o.a.. ii) Arvutage süsiniku keskmine o.a. eelnevates ühendites ja glükoosis. (6,5)
- b) Kirjutage looduses toimuvate oksüdeerimisreaktsioonide (I-III) tasakaalustatud võrrandid, kui saadustes võivad olla ka CO_2 või vesi. (3)
- c) Kirjutage lõpuni ja tasakaalustage laboris toimuvad reaktsioonivõrrandid:
- i) $C_2H_5OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$ ja ii) $C_2H_5OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$ (4)
- d) Kumb on tugevam oksüdeerija, kas $KMnO_4$ või $K_2Cr_2O_7$? (0,5)

Karbonaatse proovi analüüs (12 p)

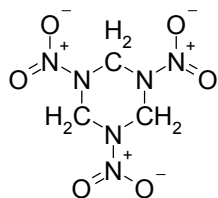
2. Proov koosnes naatriumkarbonaadist, naatriumvesinikkarbonaadist ja mitte-reageerivatest lisanditest. 0,5000 g proovi lahustati täielikult 250,0 cm^3 vees. Proovist pipeteeriti 25,00 cm^3 kahte keeduklaasi. Esimesse klaasi lisati 50,00 cm^3 0,01255 M (mol/ dm^3) soolhapet ja keedeti. Soolhappe liig tiitriti 2,34 cm^3 0,01063 M naatriumhüdrosiidiga. Teisele osale lisati baariumkloriidi, kuni enam sadet ei tekkinud, ja seejärel 25,00 cm^3 naatriumhüdrosiidi (0,01063 M). Leelise liia tiitrimiseks kulus 7.63 cm^3 0,01255 M soolhapet.

- a) Kirjutage proovi analüüsi käigus toimuva viie reaktsiooni võrrandid. (5)
- b) Arvutage naatriumkarbonaadi ja -vesinikkarbonaadi protsendiline sisaldus proovis. (7)

Plahvatusohtlikud lõhkeained (8 p)

3. N-nitroamiinide hulka kuuluv heksahüdro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triasiin, tuntud ka kui RDX, on üks tugevamaid ja „äkilisemaid“ lõhkeaineid.

- a) Kirjutage RDX-i brutovalem ja arvutage molaarmass. (2)
- b) Kirjutage ja tasakaalustage RDX-i plahvatusliku lagunemise reaktsioonivõrrand, kui on teada, et saadusteks on vingugaas, veeaur ja lämmastik. (2)
- c) Arvutage, kui mitu korda on 1 mooli RDX-i plahvatusel tekkinud gaaside (rõhul 1 atm, 2600 K) ruumala suurem lõhkamiseks võetud RDX-i ruumalast (1,8 g/ cm^3). Eeldage, et kehtib ideaalse gaasi olekuvõrrand. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{K})$ (4)



Säilitusained mahlades (8 p)

4. Bensoehape on säilitusainena kasutatav orgaaniline hape. Tema maksimaalne lubatud sisaldus mahlades on 200,0 mg/ dm^3 .

- a) Arvutage bensoehappe lubatud protsentuaalne sisaldus mahlas, kui mahla tihedus on 1,08 g/ cm^3 . (2,5)
- b) Mitmes kuupmeetris mahlas on lubatud lahustada 100 g bensoehapet? (1,5)
- c) 0,500 liitrit maksimaalselt lubatud bensoehappesisaldusega mahla keedeti, kuni mahla mass vähenes 3,00 % (bensoehape jäi anumasse). Mitmeprotsendiline on saadud mahl bensoehappe suhtes? (2)
- d) Mitu g 0,05% lahust on vaja lisada 900g 0,01% lahusele, et saada 0,03% lahus? (2)

Hõbevalge metall (7 p)

5. Binaarse ühendi **A** termilise lagunemise saadusteks on hõbevalge toatemperatuuril vedel metall **B** (13,5 g/ cm^3) ja lihtaine **C**, mille ühena esimestest eraldas 1774 a. inglise vaimulik Joseph Priestley. Ta nimetas selle „õhu deflogistoniks“. Kontsentreeritud lämmastikhappe liias annab **B** soola **D** (metalli o.a.=II), kuid tekivad ka tuntud lahusti **E** ja gaas **F**, milles lämmastiku o.a. võrreldes lähteainega muutus ühe võrra. Sarnaselt toimub reaktsioon ka kontsentreeritud happega **G**, mis moodustub nelja-aatomilise vedeliku **H** reageerimisel veega. Selles reaktsioonis tekkiv mürgine gaas **I** käitub enamikes redoksreaktsioonides redutseerijana, kuid kokkupuudel divesiniksulfiidhappega avalduvad tema oksüdeerivad omadused.

- a) Kirjutage ainete **A-I** valemid ja nimetused. (4,5)
- b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $A \rightarrow B + C$, ii) $B + HNO_3$ (konts.) $\rightarrow \dots$, iii) $B + G \rightarrow \dots$, iv) $H + H_2O \rightarrow \dots$ ja v) $I + H_2S \rightarrow \dots$. (2,5)

Elemendi mälukaotus (11 p)

6. Tere. Mina olen Mendelejevi perioodilisussüsteemi element **X**. Hiljuti juhtus minuga õnnetus ja ma kaotasin mälu, sellepärast olen ma unustanud ära oma nime. Minu kreekakeelse nime otsetõlge oleks „elutu“, kuigi tegelikult olen elus. Laboratoorsetes tingimustes on mind võimalik saada lihtainena **A** (X_2) nitriti **B** eksotermilisel lagundamisel. Nitriti **B** on mind massi järgi 43,74 %. Aine **A** on muu maailma suhtes nii ükskõikne (inertne), et tavatingimustes reageerib ta ainult kõige kergema metalliga **C** moodustades soola **D**, milles ma olen täielikult redutseeritud vormis. Lisaks sellele moodustan ma mitmeid oksiide, millest ühte (**E**) kasutati narkoosi vahendina ja teine (**F**) moodustab hapnikuga oksiidi **G**. Oksiidist **G** on võimalik vees saada kaks erineva tugevusega hapet: **H** ja **I**. Nõrgem hape **H** laguneb (autoreduktsioonis) tugevaks happeks **I** ja üheks eelpoolnimetatud oksiidiks. Ammooniumkatioonidest ja happe **I** anioonidest koosneva soola termilisel lagunemisel tekib oksiid **E**. Mulle meeldib väga osaleda Haberi tsükli, sest tekkiv teravalõhnaline ühend **J** avab palju uusi võimalusi, nagu näiteks karbamiidi tekkimine süsihappegaasi ühinemisel **J**-ga. Sedasi toimubki ühe „nimetu“ elemendi igapäevane elu ... (5,5)

- a) Aidake tuletada meelde elemendi **X** nimi ja kirjutage ainete **A-J** valemid ja nimetused.
- b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $B \rightarrow \dots$, **A**, ii) $A + C \rightarrow D$, iii) $F + O_2 \rightarrow G$, iv) $G + H_2O \rightarrow H + I$, v) $H \rightarrow I + \dots$, vi) $\dots \rightarrow E$ ja vii) $J + CO_2 \rightarrow$ karbamiid. (5,5)

2006/2007 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
10. klass

valmistamiseks rohkem, kui kasutatakse 96,2 %vol etanooli asemel puhast etanooli. (8)

Värviliste ainete mitmekesisus (12 p)

1. Metall **X** annab 3 oksiidi: **A**, **B** ja **C**. Aine **B** on rohelist värvi ja seda kasutatakse õlivärvi saamiseks. Elemendi **X** oksüdatsiooniaste hüdroksiidis **D** ja oksiidis **B** on sama. Aine **D** lahustamisel soolhappes saadakse aine **E**. **D** lahustamisel kaaliumhüdroksiidis tekib smaragdroheline aine **F**. Kollast värvi ainet **G** on võimalik saada broomi reageerimisel ainega **F** aluselises keskkonnas, aga ka aine **B** kokkusulatamisel KClO_3 ja kaaliumhüdroksiidiga. Mõlemas reaktsioonis tekib lisaks ainele **G** vastava halogeeni kaaliumi sool. Aine **G** lahuse hapestamisel muutub selle värvus oranžiks ja tekib ühend **H**. Kontsentreeritud väävelhappe lisamisel aine **H** kontsentreeritud lahusele sadenevad välja tumepunased nõeljad aine **C** kristallid.

Elemendi **X** soolade lahustel, kus selle oksüdatsiooniaste on samasugune nagu oksiidis **B**, on tavaliselt sinakasvioletne värvus, mis kuumutamisel muutub rohelisteks. Seda seletatakse soolade isomeersetete hüdraatide tekkega. Kompleksühendit $\text{XCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on õnnestunud saada kolmes vormis: **I** – sinakasvioletsed, **K** – tumerohelised, **L** – helerohelised kristallid. Höbenitraadi lahuse ja värskest valmistatud **I** lahuse reageerimisel sadeneb välja kogu kloor, **K** lahusega reageerimisel 2/3 kloori, ja **L** – 1/3 kloori.

- a) Tuvastage element **X** ja ained **A-H**. (4,5)
b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: **i)** $\text{D} + \text{HCl} \rightarrow$, **ii)** $\text{D} + \text{KOH} \rightarrow$, **iii)** $\text{F} + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$, **iv)** $\text{B} + \text{KOH} + \text{KClO}_3 \rightarrow$, **v)** $\text{G} \rightarrow \text{H}$, **vi)** $\text{H} + \text{konts. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$. (6)
c) Pakkuge välja **I**, **K** ja **L** valemid lähtudes faktist, et ühenditel **I**, **K** ja **L** on ühesugune kvantitatiivne koostis, kuid nad reageerivad erinevalt höbenitraadi lahusega ja elemendi **X** koordinatsiooniarv on 6. (1,5)

Etanooli lahjendamine (9 p)

2. Etanooli lahuse koostist väljendatakse ruumalaprotsentides (%vol). Täpselt 20 °C juures on lahuste valmistamiseks kasutatavate vedelike tihedused järgmised: H_2O – 0,99820 g/cm³, etanool - 0,78924 g/cm³ ja 40,0 %vol etanooli vesilahus – 0,94805 g/cm³.

- a) Arvutage, mitmes liitris 96,2 %vol etanooli lahuses (0,80608 g/cm³) sisaldub täpselt 4000 dm³ etanooli. (1)
b) Arvutage, mitu liitrit vett on vaja 15000 dm³ 40,0 %vol etanooli lahuse valmistamiseks **i)** puhtast etanoolist, **ii)** 96,2 %vol etanoolist. **iii)** Arvutage, kui palju vett liitrites ja protsentides kulub 40,0 %vol etanooli lahuse

Ainete puhtus (8 p)

3. Keemiliste katsete läbiviimisel on oluline ainete puhtus ning lisandite koostis. Thomas vajab sünteesiks vähemalt 95,0 % puhtusega KBr. Selleks, et aine puhtust kontrollida, kaalus Thomas 0,8230 g proovi ja lahustas selle vees. Seejärel lisas ta lahusele 31,20 cm³ 0,2180 M AgNO_3 lahust. AgNO_3 ülehulga tagasitiitrimiseks kulus 19,30 cm³ 0,04480 M NH_4SCN lahust.

- a) Kirjutage toimunud reaktsioonide ioonvõrrandid. (2)
b) Arvutage **i)** lahusesse jäänud AgNO_3 hulk, **ii)** KBr mass lahuses, **iii)** KBr protsentuaalne sisaldus proovis. (5)
c) Kas sellise puhtusega aine sobib sünteesi läbiviimiseks? (1)
Eeldada, et tehnilises kaaliumbromiidis sisalduvad lisandid, ei ole halogeniidid.

Lantanoidide keemia (14 p)

4. Monatsiit (valem - $(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$) on üks tähtsamaid lantanoidide (Ln) toormineraale. On teada, et nad kõik esinevad ühe hapnikhappe soolana ning maak sisaldab ka ühte aktinoidi(IV) soola. Kaevandatud maagi töötlemine algab purustamisega. Füüsikaliste meetoditega suurendatakse metallide sisaldust kuni 60,0 %-ni saadud Ln ja Th soolade segus (nendest La 20,0 %, Ce 43,0 %, Pr 4,5 %, Nd 16,0 %, lisaks Th 9,0 % ja teised lantanoidid ning ütrium). Kontsentreeritud maagi töödeldakse väävelhappesega (**reaktsioon 1**) ja seejärel mitu tundi NaOH (**reaktsioon 2**) 150 °C juures, kuni moodustub sade. Seejärel töödeldakse sadet HCl-ga (**reaktsioon 3**) 70 °C juures (pH 3-4), mille tagajärjel osa sademest lahustub. Järele jäänud sade eraldatakse filtrides. Sademe kuumutamisel moodustub oksiid, mis sisaldab hapnikku 12,12 % (**reaktsioon 4**). Filtrimisel saadud lahus sisaldab kloriide Ln(III). Lahuse töötlemisel Na_2CO_3 lahusega (**reaktsioon 5**) moodustuvad Ln karbonaatide sade.

- a) Kirjutage **reaktsioonide 1-5** võrrandid Ln ja Th kohta, kui neis reaktsioonides elementide oksüdatsiooniastmed ei muutu. (3,5)
b) Monatsiit sisaldab kõiki lantanoidide, peale ühe. Milline lantanoid ei ole looduses levinud? (0,5)
c) Mitu kg NaOH on vaja 1,00 kg kontsentreeritud monatsiidi maagi töötlemiseks? (4,5)
d) Mitu liitrit HCl lahust (37,0 %, 1,18 g/cm³) on vaja 1,00 kg kontsentreeritud monatsiidi maagist tekkinud sademe lahustamiseks, mis saadi peale naatriumhüdroksiidiga töötlemist? (2)

Monatsiidist saadavat neodüümi kasutatakse püsिमagnetі Nd-Fe-B sulami ja Nd laserite tootmises.

- e) Arvutage, mitu g $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ saadakse 1,00 kg monatsiidist? (2)
f) Arvutage, mitu cm^3 Nd metalli tihedusega ($7,01 \text{ g/cm}^3$) saadakse 1,00 kg monatsiidist. (1,5)

Vedelgaas (9 p)

5. Väikeses matka gaasiballoonis on 450 g vedelgaasi, mille koostis massi järgi on: 60 % butaani, 30 % propaani ja 10 % isobutaani (isobutaan on butaani isomeer). Butaani põlemisentalpia ΔH_c° on $-2877,6 \text{ kJ/mol}$.

a) Kirjutage i) butaani ja ii) propaani täieliku põlemise reaktsioonivõrrandid. (1)

b) Arvutage i) isobutaani ja ii) propaani põlemisentalpiad tekkeentalpiatest. (2)

c) Leidke standardtingimustel (1 atm, 25°C) ballooni gaasi ruumala liitrites. (4)

d) Leidke balloonis oleva vedelgaasi täielikul põlemisel eralduv soojusthulk. (2)

Aine	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ/mol}$
$\text{H}_2\text{O} (\text{v})$	-285,8
$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g})$	-103,8
$\text{C}_4\text{H}_{10} (\text{g})$	-134,2
$\text{CO}_2 (\text{g})$	-393,5

Atmosfääri teke (8 p)

6. Ajal, kui Maal tekkis elu, erines atmosfääri koostis tänapäevasest: domineeris gaas **A**, metaan, ammoniaak ja teised gaasid, lihtaine **B** peaaegu puudus. Tekkinud elusorganismide toimetel hakkas aga gaasi **A** hulk vähenema ja gaasi **B** hulk suurenema. Fotosünteesi tõttu ($n\text{A} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{B} + (\text{CH}_2\text{O})_n$) on gaasi **B** sisaldus Maa atmosfääris tänapäeval suur. Kui merevees lahustunud Fe^{2+} oli oksüdeeritud Fe^{3+} -ks, hakkas tekkinud aine **B** kogunema atmosfääri, kus selle allotroopvormist **C** tekkis gaasiline kiht, mis kaitseb Maad UV kiirguse eest. See aitas kaasa mitmekesise elu arengule Maal!

Teatud tingimustes võis atmosfääris ja elusorganismides moodustuda ühend **D**, mis lagunedes eraldas vananemist põhjustavaid radikaale. Ühend **D** koosneb ainult hapnikust ja vesinikust ning omab nii redutseerivaid kui ka oksüdeerivaid omadusi.

a) Kirjutage ainete **A-D** valemid ja nimetused. (2)

b) Kirjutage lõpuni reaktsioonivõrrandid: i) $n\text{A} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{B} + (\text{CH}_2\text{O})_n$, ii) $\text{D} \rightarrow \text{B}$, iii) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ja iv) $\text{B} \leftrightarrow \text{C}$. (2)

c) Lähtudes aine **D** redoksomadustest kirjutage redoksivõrrandid, koostage elektronbilanss ning märkige oksüdeerija ja redutseerija:

i) $\text{D} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ja ii) $\text{D} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$. (4)

2006/2007 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11. klass

Rekord Rauamäelt (11 p)

1. Ülihappelist vett, pH väärtustega kuni -3,6, on leitud Rauamäe alt Richmondi kaevandusest. Oletatavasti on kõrge happelisus tingitud püriidi oksüdeerumisest, kuna põhjavesi on rikas raudsulfaatide poolest. Kõrge kontsentratsiooni tõttu moodustavad sulfaat- ja rauaioonid vees mineraale (tabel). Need mineraalid on kristallhüdraadid, mis ei sisalda üle ühe Fe^{2+} iooni.

mineraali nimi	raua sisaldus, %
Melanteriit	20,09
Szomolnokiit	32,86
Kopiapiit	22,34
Römeriit	20,84
Korneliit	21,23
Romboklaas	17,39

- a) Määrake melanteriidi, szomolnokiidi, römeriidi ja korneliidi valemid, kui on teada, et nimetatud mineraalid sisaldavad SO_4^{2-} ja Fe^{3+} või Fe^{2+} , kusjuures römeriit sisaldab mõlemad raua ioone. (4)
- b) Määrake kopiapiidi ja romboklaasi valemid, kui on teada, et esimene sisaldab Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} ja OH^- ioone (ja 20 vee molekuli), aga teine: H_3O^+ , Fe^{3+} ja SO_4^{2-} . (2)
- c) Kirjutage i) püriidi (%Fe) = 46,5) oksüdeerumise reaktsioon raud(III)kationidega ja ii) selle käigus tekkinud raud(II)kationi oksüdeerumise reaktsioon hapnikuga. (2)
- d) Kirjutage mineraalide tekkereaktsioonid, mille käigus pH i) alaneb, ii) kasvab. (2)

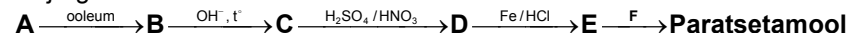
Kahe veeproovi rauasisaldused (g/dm^3) on toodud tabelis.

- e) Milliste mineraalidega võib seostada veeproove 90WA109 ja 90WA110A? (1)

Kood	pH	$c(\text{Fe})_{\text{üld}}$	$c(\text{Fe}^{2+})$
90WA109	-0.7	86,2	79.7
90WA110A	-2.5	124	34.5

Paratsetamooli süntees (13 p)

2. Paratsetamool on tuntum mittesteroidne põletikuvastane ravim süstemaatilise nimetusega *N*-(4-hüdroksüfenüül)atsetamiid. Paratsetamooli sünteesiskeem on järgmine:



Aine B elementkoostis on 45,6 % C, 3,8 % H, 30,3 % O ja 20,3 % S. Aine C käitub nõrga happena ja tema täieliku põlemise saadusteks on süsihappegaas ja vesi.

- a) Kirjutage ainete A–E valemid ja nimetused. (7,5)

- b) Kirjutage reaktsioonide $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ja $\text{B} \rightarrow \text{C}$ mehhanismid ning vastavate mehhanismide nimed. (2,5)
- c) Milline kõrvalsaadus tekib reaktsioonis $\text{C} \rightarrow \text{D}$? (1)
- d) i) Mis ainet võib kasutada atsuüüliiva reagentina F? ii) Praktilistel põhjustel võetakse reagenti F 10%-lises liias. Miks? (2)

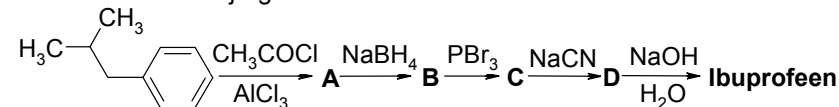
Daniell-Jakobi element (9 p)

3. Daniell-Jakobi galvaanielement koosneb vask- ja tsinkvardast, mis on sukeldatud vastavalt vask(II)sulfaadi ja tsinksulfaadi lahusesse, mis on ühendatud elektrolüüdiga täidetud silla abil. Lahuste kontsentratsioonid on 0,100 M ja mõlemat on 1,00 dm^3 . Vask- ja tsinkelektroodi standardpotentsiaalid on vastavalt 0,340 V ja -0,763 V.

- a) Kirjutage galvaanielemendis toimuv i) anoodireaktsiooni ja ii) katoodireaktsiooni võrrand. (1)
- b) Kujutada skemaatiliselt vastav galvaanielement. Positiivne poolus asub paremal. (1)
- c) Arvutada galvaanielemendi elektromotoorjõud elemendi töötamise algmomendil ($T = 298 \text{ K}$). (3)
- d) Arvutada galvaanielemendist teoreetiliselt saadav maksimaalne elektrihulk. (3)
- e) On teada, et John Danielli oli esimene keemia professor Londoni ülikoolis, King's Kolledžis. Millises kuulsas Baltimaade ülikoolis töötas Boris Semjenovitš Jakobi (Moritz Hermann von Jacobi) aastatel 1835–1837? (1)

Ibuprofeeni süntees (8 p)

4. Ibuprofeen on põletikuvastane ja palavikku alandav ravim. Ibuprofeeni sünteesiskeem on järgmine:



On teada, et ibuprofeenis on 75,68% süsinikku, 8,81% vesinikku ja 15,51% hapnikku massi järgi.

- a) i) Arvutage ibuprofeeni brutovalem. ii) Kirjutage lähteaine nimetus. (2)
- b) Kirjutage ühendite A–D tasapinnalised struktuurivalemid. (4)
- c) Kirjutage ibuprofeeni R- ja S-isomeeride ruumilised struktuurivalemid. (2)

Vere fosfaatpuhver (6 p)

5. Puhversüsteemid aitavad säilitada lahuse pH-d, kui lisatakse väikeses koguses hapet või alust. Üheks vere pH-d (= 7,4) reguleerivaks puhversüsteemiks on fosfaatpuhver, mis sisaldab H_2PO_4^- ja HPO_4^{2-} ioone. Happe või aluse lisamisel lähevad need ioonid üksteiseks üle. Puhverlahuse pH arvutakse Henderson–Hasselbachi valemist:

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right), \text{ kus } \text{pK} = 6,86.$$

pH säilitamisvõimet iseloomustab puhvermahtuvus (β), mis on võrdne 1 liitrile lahusele lisatava H^+ (β_{H^+}) või OH^- (β_{OH^-}) ionide hulgaga, mis muudab lahuse pH-d ühe võrra.

- a) Arvutage H_2PO_4^- ja HPO_4^{2-} ionide i) omavaheline protsendiline sisaldus ja ii) kontsentratsioon (mmol/l) veres, kui fosfaatioonide summaarne kontsentratsioon on 1,2 mmol/l. (3)
- b) Arvutage vere fosfaatpuhvri puhvermahtuvused β_{H^+} ja β_{OH^-} . (2)
- c) Kas vere fosfaatpuhver puhverdab paremini piimhapet ($\text{pK} = 3,9$) või karbonaatioone ($\text{pK} = 10,2$)? (1)

Vaskvitrioli lugu (13 p)

6. 1597. aastal viis saksa arst Andreas Libavius läbi katseid vaskvitrioliga, püüdes leida uut vahendit haavade ja kasvajate ravimiseks. Ta lisis vaskvitrioli lahusele natuke ammoniaagi vesilahust (**reaktsioon 1**) ja katseklaasis tekkis helesinine sade ($\%(\text{Cu}) = 49,4$). Andreas lisis veel ammoniaagi lahust ning nägi, et lahuse värvus muutus intensiivselt siniseks (**reaktsioon 2**). Ta ei leidnud juhtunule seletust ega suutnud seda teha ka tema kaasaegsed.

Tänapäeval teatakse, et Libavius sai kätte esimese kompleksühendi. Teatakse ka, et kui lisada viimasele lahusele lahjendatud väävelhapet (**reaktsioon 3**), siis ilmub uuesti helesinise sade, mis koheselt kaob, kuid vedelik muutub helesiniseks, nagu Libaviuse katse alguseski.

- a) Kirjutage valem ja nimetus i) helesinisele sademele, ii) kompleksühendile, mis värvib lahust intensiivselt siniseks. (3)
- b) Kirjutage ja tasakaalustage **reaktsioonid 1-3**. (6)
- Tänapäevaks teatakse vaskvitrioli struktuuri kohta, et vase aatomi koordinatsiooniarv on võrdne kuuega, üks viiest vee molekulist on „vaba” st ta ei anna sidet vase aatomiga, ja vesiniksidemete arv on maksimaalne.
- c) Joonistage vaskvitriolis vase aatomi lähim ümbrus (lähikoordinatsiooni sfäär), mis on moodustunud vee molekulidest ja sulfaat ioonidest. (1)
- d) Joonistage sulfaatiooni Lewis'e struktuur. (1)
- e) Mitu vesiniksidet tuleb ühe vase aatomi kohta vaskvitrioli kristallis? (1)
- f) Milliste aatomitega annab sidet „vaba” vee molekul? (1)

2006/2007 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
12. klass

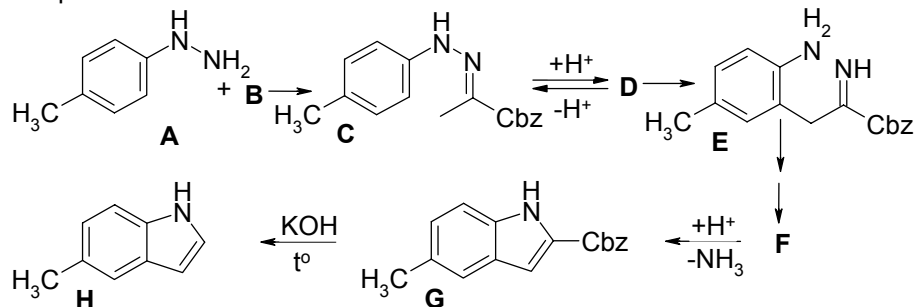
Elutegevuse energeetika (9 p)

1. Inimorganismis saadakse elutegevusprotsesside läbiviimiseks vajalik energia **ATP** (adenosiin trifosfaadi) hüdroolüüsist **ADP**-ks (adenosiin difosfaat) järgmise võrrandi järgi: **ATP = ADP + P_i** (**P_i** - fosfaatioon). **ATP** varu organismis on kõigest mõnikümmend grammi ning vajadusel sünteesitakse seda juurde. **ATP** süntees toimub energia arvelt, mis vabaneb toitainete lõhustamisel saadud kõrgenergeetilise ühendi **NADH** (nikotiinamiidadeniindinukleotiidi) oksüdeerimisel sissehingatud hapnikuga. Vastav reaktsioon koosneb kahest poolreaktsioonist: **NAD⁺ + H⁺ + 2e⁻ = NADH**, mille $E_1^0 = -0,32 \text{ V}$ ja $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$, mille $E_2^0 = 0,82 \text{ V}$.

- a) Leidke **i) ATP** hüdroolüüsi reaktsiooni $Q = [\text{Saadused}]/[\text{Lähteained}]$ tüüpilistel elusrakus valitsevatel tingimustel (37 °C), kus $[\text{ATP}] = 3,4 \text{ mM}$, $[\text{ADP}] = 1,3 \text{ mM}$ ja $[\text{P}_i] = 4,8 \text{ mM}$ ning **ii) vabaenergia muut reaktsioonis** (ΔG) samadel tingimustel, kui reaktsiooni $\Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ/mol}$. $\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$ (3)
- b) Kirjutage **i) NADH** oksüdeerimisreaktsiooni summaarne võrrand ja leidke selle protsessi **ii) standardpotentsiaal** ja **iii) standardne vabaenergia muut**. (5)
- c) Mitu molekuli **ATP**-d saab sünteesida ühe molekuli **NADH** oksüdatsioonil vabaneva energia arvelt, kui antud protsessi kasutegur on 63 %? (1)

Indoolisüntees (6 p)

2. Indoolid - aromaatsed heterotsüklilised ühendid on lähteühenditeks paljudele bioloogiliselt aktiivsetele ainetele (ravimid, narkootilised ained jmt). Üheks tuntumaks meetodiks indoolitsükli „konstrueerimisel“ on klassikaline Fischeri indoolisüntees. Selle meetodi loojaks oli 19. sajandi keemik Emil Fischer, hilisem Nobeli preemia laureaat. Vaatleme selle sünteesi moodsamat varianti:



Etapil **D-E** toimub ümbergrupeering, mille tulemusena katkeb muu hulgas N-N side ja moodustub C-C side. Ühend **F** sisaldab -NH₂ rühma. Etapil **E-F** tekib C-N sideme moodustumise tulemusel viielüliline tsükkel. Cbz on kaitserühm struktuuriga -C(O)OCH₂Ph (Ph tähistab fenüülrühma).

- a) Kirjutage ühendite **B, D, F** tasapinnalised struktuurivalemid. (4)
- b) Kaitserühmade kasutamine on orgaanilises sünteesis tavaline võte. Käesoleval juhul kasutatav Cbz on tugevalt elektronegatiivne rühm, mis soodustab sellega seotud süsinikul positiivse laengu suurenemist ja tsükliksiooni **E → F**. Kaitserühmad peavad olema kergesti eemaldatavad ja andma seejuures soovitatavalt lenduvaid ja madala reaktsioonivõimegaprodukte. Millised ühendid moodustuvad Cbz kaitserühmast selle eemaldamisel protsessis **G → H**? (2)

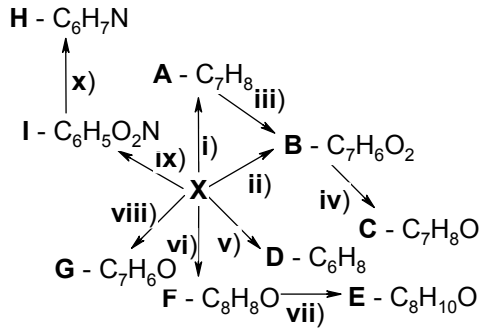
Puutetundlik ekraan (12 p)

3. Jaapanlastel õnnestus valmistada uut tüüpi puutetundlik ekraan, mis on täpsem ja läbipaistvam kui senised tooted. Ekraani struktuuri kindlaks tegemiseks pommitasid konkurendid ekraani pinda argooni ioonidega ja detekteeriti mass-spektromeetriga lendunud osakeste massid. Ioonide kimp süvendas aegamööda pinda augu ja nii oli võimalik kindlaks teha eri kihtide koostis. Ekraan koosnes viiest kihist ja asetati omakorda LCD ekraani peale. **I** (välimine) kiht koosnes **A** sisaldas seitset elementi aatommassidega 28, 27, 11, 40, 137, 88 ja 16, massi sisalduste suhtega vastavalt 280 : 79 : 31 : 36 : 45 : 42 : 486. **II** kiht koosnes ühendist, mille eesmärgiks oli ilmselt liimida välimine kiht alumiste külge ja seega ei hakatud selle koostist täpsemalt uurima. **III** kihist saadi mõningates kohtades ioone massiarvuga 108 ja need kohad juhtisid ka elektrit (mis tuvastati elektronmikroskoobiga) ning põhiosa moodustas ilmselt orgaaniline polümeer **B**, mille ühe lüli molekulmass on 192 ja mille struktuuranalüüsi andmed viitasid para-asendatud fenüülrühmale, kahele sümmeetrilisele estersidemele ning etüleenrühmale. **IV** kiht oli vaid 5 µm paksune ja koosnes peamiselt ühendist **B**, millele oli kantud pooljuhtiv materjal **D**, mis sisaldas elemente massiarvudega 115, 119 ja 16, piikide põhjal võis järeldada, et kahe suurema aatommassiga elemendi koostise moolsuhe oli 9 : 1. **V** (alumine) kiht koosnes jällegi ühendist **B**. Selle üle, milline otstarve neil kihtidel täpselt on, murravad nad siiani pead.

- a) Nimetada puutetundliku ekraani **I** kihi materjal **A** ja selgitada välja selle kvalitatiivne ja kvantitatiivne oksiidne koostis. (6)
- b) Milline aine moodustab kihis **III** juhtivaid alasid ja mispärast võidi just seda ainet kasutada? (1)
- c) Milline on polümeeri **B** võimalik elementaarlüli valem? (1)
- d) Milline on materjali **D** kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis (elementide oksüdatsiooniasendmed vastavad rühmanumbrile)? (4)

Benseeni derivaadid (11)

4. Aine **X** on küllastamata tsükiline ühend, mida võib saada etüüni trimerisatsioonil. **X** kasutatakse orgaanilises keemias laialt ning on lähteaineks paljude ühendite sünteesil. Seda iseloomustab järgnev muundumiste skeem. Reaktsioonide teostamiseks võib kasutada järgmisi reagente ja tingimusi: KMnO_4 , OH^- , t° ; H_2 (kat.); $\text{CH}_3\text{COBr}/\text{FeBr}_3$; HNO_3 , H_2SO_4 ; Na/NH_3 ; LiAlH_4 ; CO , HCl , AlCl_3 ; $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$; algul NaOH , CO_2 (rõhu all), siis H^+ ; Sn , HCl ; $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$. Ühte toodud reagentidest ei kasutata.

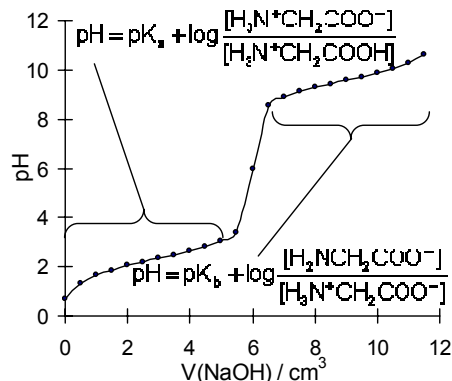


- Millisesse orgaaniliste ühendite klassi kuuluvad kõik skeemis näidatud ühendid? (1)
- Joonistage ainete **A-I** ja **X** tasapinnalised struktuurivalemid ja andke neile nimetused. (5)
- Kirjutage reaktsioonide **i-x** toimumiseks vajalikud reagentid. (5)

Glütsiini happe-aluselised omadused (12 p)

5. Aminohappe glütsiini (vormis $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$) happe-aluseliste omaduste kirjeldamiseks kasutatakse tiitrimiskõverat, mis saadakse glütsiini tiitrimisel leeliselega. Happe-aluselised omadused on määratud karboksüül- ja aminorühmaga. Aminorühma mittedissotsieerunud vormiks loetakse $-\text{NH}_3^+$ ja dissotsieerunud vormiks $-\text{NH}_2$. Mõlemad rühmad omavad teatud pH-vahemikus puhverdavat toimet, seetõttu tuleb pH arvutamiseks kasutada Henderson-Hasselbachi valemit.

- Kirjutage NaOH glütsiiniga reageerimise ioonsed võrrandid kahes astmes. (2)
- Milline vorm esineb lahuses peamiselt **i**) tiitrimiskõvera algul ($\text{pH} < \text{pK}_a$), **ii**) tiitrimiskõvera lõpul ($\text{pH} > \text{pK}_b$)? (2)
- Isoelektrilises punktis $\text{pH} = (\text{pK}_a + \text{pK}_b)/2$ on glütsiini molekuli laeng null, lahuses on nn tsvitterioon. Kirjutage neutraalse glütsiini molekuli



valem (NB! Tähistage laengud selgelt). (1)

- d) Arvutage mitu protsenti glütsiini on vormis $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, kui **i**) $\text{pH} = (\text{pK}_a + \text{pK}_b)/2$, **ii**) $\text{pH} = 2,817$ ($\text{pK}_a = 2,34$), **iii**) $\text{pH} = 10,057$ ($\text{pK}_b = 9,58$). (7)

Bakterite aeroobne ja anaeroobne hingamine (10 p)

6. Anaeroobsel hingamisel kasutavad mikroorganismid hapniku asemel tugeva happe **B** aniooni **A** (elektronide aktseptor), kus element **X** on kõrgeimas oksüdatsiooniastmes. Sellise hingamisviisi korral toimub **A** astmeline redutseerimine: esimeses etapis väheneb **X** oksüdatsiooniaste 2 ühiku võrra ja moodustub nõrga happe **D** anioon **C**. Edasi võib anioon **C** minna ümbritsevasse keskkonda. Teised bakterid redutseerivad aniooni **C** terava lõhnaga värvituks gaasiks **F**, mis moodustab vesilahuses katiooni **E**. Kolmas bakterite liik redutseerib aniooni **C** astmeliselt värvituks gaasiks **G**, mis seejärel läheb üle magusavõitu lõhnaga gaasiks **I** ja lõpuks eraldub lihtaine **K** (inertgaas).

Samal ajal kasutatakse elementi **X** aeroobses hingamises energiaallikana. Siin on kaks võimalust: ühed bakterid oksüdeerivad **F** aniooniks **C**, teised aga oksüdeerivad aniooni **C** aineks **A**, mis eraldub pinnasesse. **B** lagundab mineraale ja põhjustab ehitiste korrosiooni. Kuni viimase ajani arvati, et elemendi **X** baasil toimub ainult aeroobsete organismide toitumine, kuid siis leiti bakteriliik *Brocardia anammoxidans*, mis kasutab energiaallikana **F** ja hingamiseks ainet **C** ning selle käigus eraldub gaas **K**.

- Kirjutage ainete **A, B, C, D, E, F, G, I, K, X** valemid ja nimetused. (5)
- Kirjutage järgmiste reaktsioonide võrrandid (lisage vajadusel vett): **i**) $\text{A} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}$, **ii**) $\text{C} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{F}$, **iii**) $\text{C} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{G}$, **iv**) $\text{G} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}$, **v**) $\text{I} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{K}$, **vi**) $\text{E} + \text{C} \rightarrow \text{K}$, **vii**) $\text{F} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}^+$ ja **viii**) $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{A}$. (4)
- Määrake *Brocardia anammoxidans* toitumisprotsessi elektronide doonor ja aktseptor. (1)