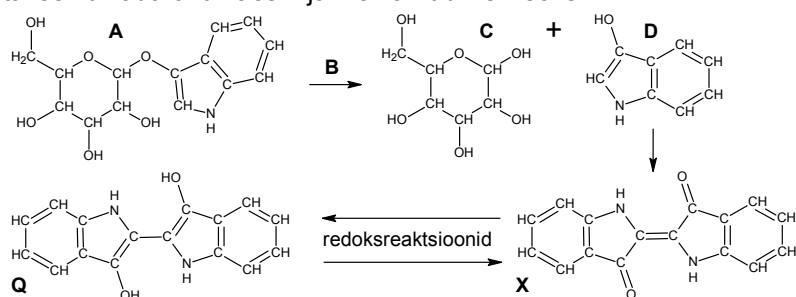


2013/2014 ö.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded  
9. klass

1. Ained **A–H** on oksiidid. Tuntud metalli **X** võib saada vedelal kujul, kui süüdata segu, mis koosneb metalli **Y** ja musta oksiidi **A** pulbritest, kõrvalsaadusena ilmub **B** [1]. **X** toodetakse **A** reageerimisel **C**-ga, lisaks tekib **D** [2]. Ainet **A** võib käsitleda kui kahe sarnase oksiidi segu 1:1. **B** reaktsioonil seebikiviga **E** juuresolekul [3] saame aine, mille kokkupuutel **D**-ga kuumuses tekivad sade ja söögisooda [4]. **E** ja **F** ühinevad **Z**-ks [5], millega reageerivad **A** ja **B** ning teatud tingimustel ka **X** ja **Y**. **Y** reaktsioonil kuuma ja kange **Z**-ga [6] tekivad sool, **E** ja **G**. **G**-s on mittehapnikul kahe võrra madalam oksüdatsiooniaste kui **F**-is. Oksiid **H** esineb polümeerina, mis hapetest reageerib vaid HF-iga, NaOH-ga annab vesiklaasi.

- a) Kirjuta ainete **A–H**, **X**, **Y** ja **Z** valemid.  
b) Kirjuta reaktsioonide [1–6] tasakaalustatud võrrandid. (10)

2. Indigo (ühend **X**) on üks vanimaid looduslikke pigmente, mida on kasutatud kangaste värvimiseks. Antiikaja kreeklaste ja roomlasteni jõudis see Indiast, kus seda toodeti õistaimel *Indigofera tinctoria* lehtedest. Lehtedes sisaldub massi järgi ligikaudu 0,5% indikaani (ühend **A**), mis reageerib kergesti looduses levinud madalamolekulaarse ühendiga **B**. Reaktsiooni tulemusena tekivad ühendid **C** ja **D**. Kui kaks molekuli ühendit **D** reageerivad õhu komponendi **E** ühe molekuliga, moodustubki indigo ja eraldub kaks molekuli ainet **B**. Veel 19. sajandil oli nõudlus indigo järele nii suur, et taimede kasvatamiseks vajaliku ala kogupindala oli 7000 km<sup>2</sup>. Tänapäeval toodetakse indigo värvi sünteetiliselt ning kasutatakse laialdaselt teksariide värvimiseks. Ühe riietusese jaoks kulub ligi 8 grammi indigot. Kuna indigo ei lahustu vees, tuleb kangaste värvimisel kasutada teatud võtet: redoksreaktsiooni abil viiakse indigo üle leukoindigoks (ühend **Q**), mis on valge ja vees lahustuv. Kangas leotatakse ühendi **Q** vesilahuses, seejärel lastakse kuivada õhu käes – ja riie värvubki siniseks!

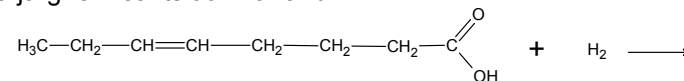


- a) Leia ühendite **A**, **C**, **D**, **X**, **Q** brutovalemid. Mis on ained **B** ja **E**?  
b) Ühendist **B** ja süsihappegaasist suudavad taimed päikesekiirguse abil toota aineid **C** ja **E**. Kuidas nimetatakse seda protsessi? Millisesse orgaaniliste ühendite klassi kuulub aine **C**?

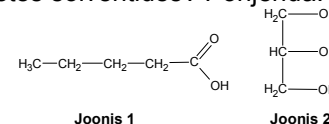
- c) Oletame, et ühel ruutmeetril kasvab üks *Indigofera tinctoria* taim, millel on keskmiselt 100 lehte (ühe lehe mass 5 g). Kui indigo tootmise lõppsaagis on 40%, kas saaks 7000 km<sup>2</sup> alal kasvavatest taimedest toodetud pigmendiga värvida nii palju rõivaid, et jätkuks kõigile India elanikele? India rahvaarv on 1,3 miljardit inimest.  
d) Miks on teksafännide jaoks hea, et indigo värv pole vees lahustuv?  
e) Kas reaktsioonis **X** → **Q** käitub indigo oksüdeerija või redutseerijana? Miks värvub **Q** vesilahuses leotatud kangas õhu käes taas siniseks?  
f) Indigo molekulis tekib funktsionaalrühmade vahel kaks molekulisest vesiniksidet. Näita punktiiriga, milliste funktsionaalrühmade vahel vesiniksidemed moodustuvad.  
g) Indigole väga sarnase struktuuriga, kuid punakama tooniga, on veel üks tuntud looduslik pigment. Foiniiklased tootsid seda molluskitest, seetõttu oli see äärmiselt kallis ja hakati kutsuma kuningate värviks. Mis pigmendist on jutt? (12)

3. Rasvhapeteks nimetatakse pika süsinikahelaga karboksüülhappeid. Rasvhapped võivad olla nii küllastunud (ahelas ainult üksiksidemed) või küllastumata (esineb kaksiksidemeid). Joonisel 1 on toodud lühikese süsinikahelaga palderjanhape. Vesiniku liitumisel kaksiksidemele saadakse küllastumata rasvhapest küllastunud (st kaksiksidemest saadakse üksikside). Triatsüülgütseroolis on glütserooli (struktuur toodud joonisel 2) külge seotud läbi estersideme kolm rasvhapet. Esterside tekib karboksüülhappe ja alkoholi omavahelisel reaktsioonil, lisaks vabaneb vesi.

- a) Kirjuta palderjanhappe nomenklatuurne nimetus.  
b) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand ühe glütserooli ja kolme palderjanhappe molekuli vahel.  
c) Lõpeta järgnev reaktsioonivõrrand:



- d) Kas pika ahelaga rasvhapped lahustuvad paremini polaarsetes või mittepolaarsetes solventides? Põhjenda!

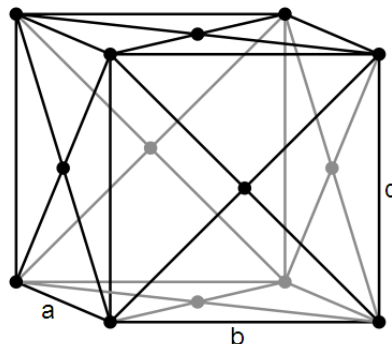


(8)

4. Kristalne aine on tahkis, milles aatomid, ionid või molekulid on korrapäraselt paigutatud. Kristallid koosnevad ruumis regulaarselt korduvatest „ühikutest“ ning on enamasti sümmeetrilise ehitusega. Kristallograafia on teadusharu, mis uurib osakeste paiknemist kristallivõres. Vask on metall, mille kristallivõre on tahktsentreeritud kuubilise struktuuriga, lisaks tahu nurkades olevatele aatomitele on ka iga tahu keskmises aatom (vt joonist). Teades, et võrekonstandid (teatud aatomite tuumade vahe-

kaugused) on  $a = b = c = 3,610 \text{ \AA}$ ,  
leia:

- i) kaugus ühest vaseatomist lähima vaseatomini;
  - ii) vase ühikraku ruumala (ühikrakk on väikseim ruumiosa, millega on võimalik kirjeldada kogu kristalli ehitust);
  - iii) mitu vaseatomit moodustavad ühikraku;
  - iv) vase tihedus ( $A(\text{Cu})=63,5 \text{ amu}$ ,  $1 \text{ amu} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $1 \text{ m} = 10^{10} \text{ \AA}$ ).
- (10)



5. Süsinik on orgaanilises keemias kõige tähtsam element, millel on mitmeid huvitavaid omadusi.
- a) Kirjuta iga allotroobi jaoks temale sobiv(ad) omadus(ed) (kõige kõvem, suurima tihedusega, parim elektrijuht, omab molekulvõret):
    - i) teemant: ii) fullereen: iii) grafiit:
  - b) Mitme süsiniku aatomiga on kovalentselt seotud iga süsiniku aatom i) teemandis; ii) fullereenis; iii) grafiidis?
  - c) Millises süsiniku allotroobis on kõige pikemad sidemed naaberaatomite vahel? Miks?
  - d) Ühed lihtsamad orgaanilised ühendid on alkaanid. Leia alkaanidele etaan, pentaan, heptaan, hekseen sulgudest õige tihedus normaaltingimustel ( $1,3562 \text{ mg/cm}^3$ ;  $658 \text{ mg/cm}^3$ ;  $0,626 \text{ g/ml}$ ;  $684 \text{ kg/m}^3$ ).
  - e) Milline võiks nende andmete põhjal olla oktaani tihedus? Põhjenda! (10)
6. Oksiid **A** on ainulaadne. See saab reageerida ainetega erinevatest klassidest. Reaktsiooniks alumiiniumoksiidiga on vajalik tugev alus, näiteks **B**. Sel puhul tekib aine **C**, molaarmassiga  $134 \text{ g/mol}$  ja kaaliumi sisaldusega  $29,1\%$ . Oksiid **A** reageerib metallidega erineval moel. Reageerimisel kõrgetemperatuuril tsingiga, tekib lihtne gaas **D** ja valge pulber **E**. Pulbrit **E** saab sulandada alusega **B**. Reaktsiooni tulemusena tekib oksiid **A** ja sool **I**. Oksiid **A** saab reageerida ka mittemetallidega, näiteks fluoriga. Siis tekib hape **F** ja lihtne gaas **G**. Juhul, kui see reaktsioon toimub väga madalal temperatuuril, siis kolmeaatomilises ühendis **H** on hapnikul ebatüüpiline oksüdatsiooniaste.
- a) Kirjuta ainete **A – I** valemid, ning ainete **C** ja **I** nimetused.
  - b) Määra kõikide elementide oksüdatsiooniaste ainetes **C**, **I**, **F**, **H**.
  - c) Kirjuta ja tasakaalusta järgmised reaktsioonivõrrandid:
    - i)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B} + \text{A} \rightarrow \text{C}$
    - ii)  $\text{Zn} + \text{A} \rightarrow \text{D} + \text{E}$
    - iii)  $\text{E} + \text{B} \rightarrow \text{I} + \text{A}$
    - iv)  $\text{A} + \text{F}_2 \rightarrow \text{F} + \text{G}$
    - v)  $\text{A} + \text{F}_2 \rightarrow \text{F} + \text{H}$  (madal temp.)
- (10)

## 2013/2014 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvoorülesanded

### 10. klass

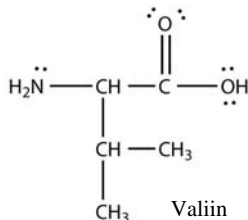
1. Malm on elemendi **A** ja elemendi **B** sulam, kus elemendi **B** sisaldus on vähemalt 2,14%. Kui elemendi **B** sisaldus on nimetatust väiksem ja lisaks elemendile **A** on veel vähemalt 10,5% elementi **C** nimetatakse sulamit roosteavaks teraseks. Element **C** sisaldus annab smaragdile tema rohelise ja rubiinile punase värvuse. Element **A** on enamike organismide vaku kompleksimoodustajaks, mille abil seotakse aine **X**, vastavat valku nimetakse hemoglobiiniks. Mõningatel organismidel, mille tuntuimaks esindajaks on kaheksajalg, on ainet **X** transportivaks valgus aga hemotsüaniin ja vastavaks kompleksimoodustajaks element **D**. Element **D** moodustab koos elemendiga **E** sulami, mida nimetame pronksiks. Kui elemendile **D** lisada aga elementi **F** (5 - 45%) saame messingi. Elementide **E** ja **G** sulamit kasutatakse jootmiseks. Element **G** on enamikes autoakudes peamine kasutusolev metall. Element **F** oli aga põhiline anoodi materjal patareides enne liitium-ioonpatareide kasutuselevõttu.

a) Kirjutage aine **X** ning elementide **A-G** nimed koos sümbolitega.

b) Milline on iga nimetatud metallilise elemendi stabiilseim oksüdatsiooniaste oksiidides? Kirjutage vastavate oksiidide valemid, metalli oksüdatsiooniaste nendes ja andke hinnang, kas tegemist on happeliste, aluseliste või amfoteersete oksiididega.

(8,5 punkti)

2. Brønsted–Lowry hapete ja aluste teooria järgi on happed ained, mis võivad loovutada prootoni, ning alused on ained, mis võivad endaga liita prootoni. Amfoteersed ained võivad käituda nii happe kui ka alusena. Soolad koosnevad katioonist (alusejääk) ja anioonist (happejääk). Tabelis on toodud näide orgaanilise happe, aluse, soola ja amfoteerse aine kohta.



Valiin

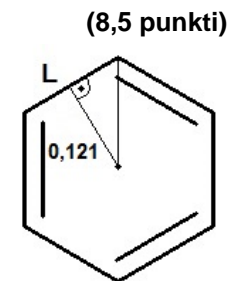
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH propaanhape $T_{\text{sul.}} = -23 \text{ } ^\circ\text{C}$ värvitu	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> propüülamiin $T_{\text{sul.}} = -83 \text{ } ^\circ\text{C}$ värvitu	[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <i>N</i> -propüülammoo- niumnitraat $T_{\text{sul.}} = ?$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH(NH <sub>2</sub> )COOH valiin $T_{\text{sul.}} > 298 \text{ } ^\circ\text{C}$ värvitu
---	---	---	--

a) Kirjutage toodud orgaaniliste ainete reaktsioonid **i)** NaOH-ga ning **ii)** HNO<sub>3</sub>-ga, juhul kui need reaktsioonid toimuvad.

b) Joonistage töösse ümber valiini struktuurvalem ja märkige aatomid, mille juures on kõige suuremad negatiivsed ( $\delta^-$ ) ja positiivsed ( $\delta^+$ ) osalaengud (märkida kokku vähemalt 4 aatomit). Millised molekulidevahelised vastasmõjud põhjustavad valiini kõrge sulamistemperatuuri?

c) Ennustage **i)** *N*-propüülammooniumnitraadi ja **ii)** valiinnitraadi füüsikalisi omadusi (toatemperatuuril): puhta aine olek, elektijuhtivus (juhtiv või mitte) ning värvus.

3. 20. sajandi algul õnnestus Schrödingeril kirjeldada dualistliku iseloomuga osakeste liikumistrajektoori lainefunktsioonina, mis kujutas tõenäosust osakese leidumise kohta erinevates ruumiosades. Selle võrrandi lihtsustamisel on saadud mudel, mille ühemõõtmeline variant kujutab punktmassi, mis liigub edasi-tagasi kahe seina vahelisel lõigul. Sellise osakese lubatud energiatasemeid saab arvutada valemiga  $E_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{8 \cdot m \cdot L^2}$ ,



(8,5 punkti)

kus  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  ning  $L$  on kahe seina vaheline kaugus.

a) Elektron liigub mööda benseeni sidet, mille kaugus molekuli keskpunktist on 0,121 nm. Arvuta  $L$ .

b) Arvuta elektroni jaoks madalaima taseme energia teades, et  $E_n > 0$  ja  $n$  on täisarv, mis määrab energiataseme. Elektroni mass on  $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ .

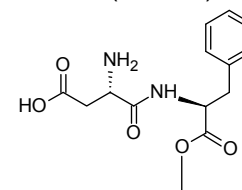
c) Arvuta  $n_5 \rightarrow n_2$  üleminekul kiiritava energia hulk elektronvoltides, kui  $1 \text{ J} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV}$ .

d) Arvuta antud üleminekule vastav lainepikkus nanomeetrites ( $E = h\nu$ ;  $\lambda\nu = c$ ; valguse kiirus  $c = 2,998 \cdot 10^5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

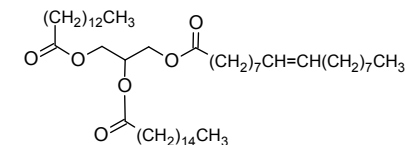
e) Nimeta üks lainele ja üks osakesele iseloomulik omadus.

(10 punkti)

4. Estrid on levinud ühendid. Looduses annavad need näiteks puuviljadele ja marjadele iseloomuliku lõhna (pirni, banaani, maasika, õuna lõhn) ning moodustavad rasvu (triestrid).



Aspartaam



Rasv A

a) Kirjuta üldvalemitega alkoholist ja karboksüülhapest estri moodustumise happekatalüütilise reaktsiooni mehhanism.

b) Nimeta kaks võimalust, kuidas nihutada reaktsiooni tasakaalu estri tekkimise suunas.

c) Milliste ainete reageerimisel tekib: **i)** metüül-2-aminobensoaat (jasmiini lõhn); **ii)** propüül-2-metüülpropanaat (rummi lõhn)? Kirjuta reaktsioonivõrrandid ning ainete nimetused.

d) Magusaine aspartaam on levinud suhkruasendaja. Milline mürgine aine eraldub aspartaami hüdroolüüsil organismi? Kirjuta reaktsioonivõrrand.

e) Kirjuta seebi valmistamise võrrand, kasutades toodud rasva **A** ühe lähteainena.

(11 punkti)

5. Keemiliste reaktsioonide kiirus suureneb temperatuuri tõustes ja seda seost iseloomustab Arrheniuse võrrand:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

ning seda saab kirjutada ka logaritmi kujul:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

kus R on universaalne gaasikonstant ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $E_a$  on reaktsiooni aktivatsioonienergia, T on temperatuur kelvinites, k on reaktsiooni kiiruskonstant ning A on Arrheniuse konstant (sama ühikuga kui k).

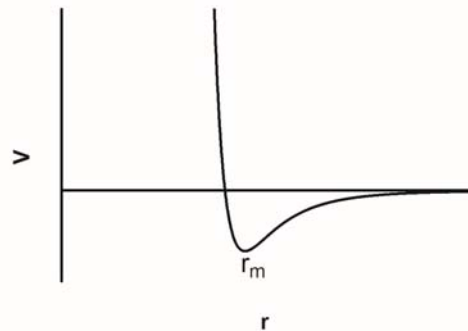
- a) Arvuta tabelis toodud andmete põhjal mõlema reaktsiooni kiiruskonstant k  $40^\circ\text{C}$  juures. Selles temperatuurivahemikus  $E_a$  ja A ei muutu. Pööra tähelepanu ühikutele!

		$E_a$ (kJ/mol)	k ( $20^\circ\text{C}$ juures, $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
Reaktsioon 1	$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$	113	$k_1 = 4,52 \cdot 10^{-11}$
Reaktsioon 2	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{NO}$	109	$k_2 = 6,02 \cdot 10^{-13}$

- b) Leia, mitu korda suureneb konstant k mõlema reaktsiooni puhul ja tee järeldus, kuidas on seotud reaktsiooni  $E_a$  ja kiiruse sõltuvus temperatuuri tõusust.
- c) Kui reaktsiooni 1 kiiruskonstant k tõuseb  $20^\circ\text{C}$  juures katalüsaatori toimel 1000 korda, siis milline on sel juhul reaktsiooni  $E_a$ ? Arvesta, et A jääb samaks.

(10 punkti)

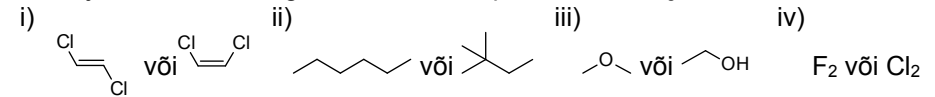
6. Molekulidevahelised jõud määravad paljud olulised vedelike ja tahkiste omadused, näiteks sulamis- ja keemistemperatuurid, lahustumine jpm. Potentsiaalset energiat kahe sfäärilise mittepolaarse molekuli vahel saab arvutada Lennard-Jonesi potentsiaali abil, mille kuju näitab järgmine graafik, kus y-teljel on potentsiaalne energia ja x-teljel molekulidevaheline kaugus:



- a) Kas domineerivad molekulidevahelised tõmbejõud, tõukejõud või summaarsed molekulide vahelised jõud on võrdsed nulliga, kui: **i)**  $r < r_m$ ; **ii)**  $r = r_m$ ; **iii)**  $r > r_m$ ?
- b) Mis on potentsiaalse energia kiire kasvu füüsikaline põhjus molekulidevahelise kauguse kahanemisel  $r_m$  väärtusest väiksemaks?

- c) Millised antud omadustest iseloomustavad molekulaarseid tahkiseid, kus molekule hoiavad kristallivõres kinni molekulidevahelised jõud: kõrge keemistemperatuur, madal sulamistemperatuur, pehmus, suur tugevus?

- d) Kumb aine esitatud paarides omab tugevamate molekulidevaheliste jõudude tõttu kõrgemat keemistemperatuuri? **Põhjenda** enda vastust!



- e) Milline nendest kationidest võiks hüdrateeruda (vett siduda) tugevamini, võttes arvesse vee ja katiooni vahel toimivaid jõude? **i)**  $\text{Cs}^+$  või  $\text{Li}^+$ ; **ii)**  $\text{Rb}^+$  või  $\text{Sr}^{2+}$ . **Põhjenda** enda vastust!

(12 Punkti)

2013/14 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesanded  
11.klass

1. Lõhkeaine **X** kuulub väga võimsate brisantsete lõhkeainete hulka. Tal esinevad 3 struktuurset isomeeri – 1 sümmeetriline ja 2 asümmeetrilist. **X** elementanalüüsil saadi järgmised andmed:  $W(C) = 33,8\%$ ;  $W(H) = 1,41\%$ ;  $W(N) = 19,7\%$ ;  $W(O) = 45,07\%$ . Lõhkeaine **X** süntees otsesest teed mööda on erakordselt raske. Palju mugavam on kaudne süntees, mis lähtub teisest väga levinud lõhkeainest trinitrotolueenist ( $C_7H_5N_3O_6$ ). See oksüdeeritakse ühendiks **B**, mis leiab samuti kasutust lõhkeainena. **B** vesilahuse keetmisel moodustub lõhkeaine **X**.

a) Tuvasta **X** ja selle isomeeride struktuurid ja anna neile nimetused.

b) Miks on lõhkeaine **X** otsene süntees väga raskendatud?

c) Kirjuta aine **B** struktuurivalem ja nimetus. Nimeta kaks oksüdeerijat, mida saaks kasutada aine **B** sünteesis?

Üldine lõhkeaine valem on  $C_aH_bN_cO_d$ . TNB on tugevalt negatiivse hapnikubilansiga ( $OB\% = -56,3\%$ ). Kuna antud tingimustes täielikuks gaaside moodustumiseks hapnikku ei jätku, kehtib valem  $b/2 < d < a + b/2$ .

d) Kirjuta ja tasakaalusta lõhkeaine **X** plahvatuse võrrand ning arvuta plahvatuse entalpiamuutus (vesi moodustub auru kujul).

e) Hinda ning põhjenda lõhkeainete **X** ja **B** moodustumise lihtsust ja soodustatust keemilises reaktsioonis nende tekkeentalpiate järgi.

$\Delta H_f(CO) = -110,525 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f(H_2O)_{(g)} = -241,82 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f(\mathbf{X}) = -135 \text{ kJ/kg}$ ;  $\Delta H_f(\mathbf{B}) = -1567 \text{ kJ/kg}$  (12)

2. Imidasool on aromaadne heterotsüklliline ühend brutovalemiga  $C_3H_4N_2$ , mille struktuuris on 2 kaksiksidet, tsükkel koosneb 5 aatomist ning 1 süsinik on lämmastike vahel. Lisades imidasoolile 4 vesinikku, saame imidasolidiini, mille brutovalem on  $C_3H_8N_2$ .

a) Joonista imidasooli graafiline struktuurivalem. Näita joonisega millist tüüpi isomeerina eksisteerib imidasool.

b) Joonista imidasolidiini brutovalemile vastavate isomeeripaaride graafilised struktuurivalemid, mis on omavahel: i) regioisomeerid; ii) enantiomeerid (ruumiline struktuurivalem); iii) funktsionaalrühma isomeerid; iv) tautomeerid; v) E/Z isomeerid.

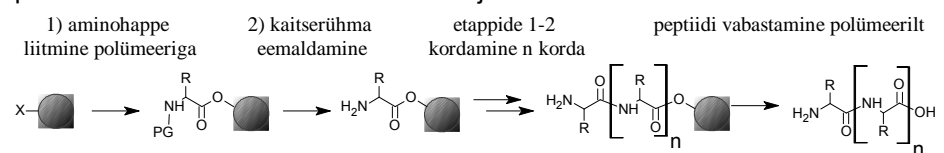
Järgida järgnevaid tingimusi: lämmastik ei või olla ühegi isomeeritüübi puhul seotud kahe süsinikuga korraga, imiinrühm ( $-HN=C<$ ) võib olla kahes isomeeritüübis, heterotsükli mitte kasutada. (11)

3. Peptiidid koosnevad aminohappe jääkidest, mis on omavahel seotud peptiidside abil. Peptiidide moodustumine on polükondensatsioonireaktsioon, mille käigus tekivad uued peptiidside ja eralduvad veemolekulid.

a) Joonista Ala (alaniin) ja Gly (glütsiin) struktuurivalem, teades, et Gly on lihtsaim aminohape ilma kiraaltsentri ja Ala molaarmass on 14 g/mol suurem kui Gly-l. Määra Ala kiraaltsenter.

b) Joonista nendest kahest aminohapest kõigi tekkida võivate dipeptiidide tasapinnalised struktuurivalemid.

Peptiidide süntees laboris on päevi kestev protsess. Tänapäeval on laialt levinud tahkefaassüntees (Nobeli preemia 1984, Bruce Merrifield), mille käigus toimub peptiidi kasv tahkel kandjal aminohape aminohappe järel. Selle protsessi lihtsustatud skeem on toodud joonisel.



c) 11 aminohapest koosneva peptiidi saagis oli 50%. Arvuta keskmine sünteesitapi saagis. (9)

4. Triitiumgaasvalgusallikad (ingl. “Gaseous tritium light source”, GTLS) on leidnud laialdast kasutust, näiteks avariiväljapääsude valgustites. Nende tööprintsip põhineb triitiumi radioaktiivsel lagunemisel, mille käigus tekkinud elektronid ergastavad luminofoori aatomeid (fosforit sisaldav aine) ja see kiirgab valgust. Triitiumi poolestusaeg  $\tau$  on 12,36 aastat.

a) Kirjuta triitiumi radioaktiivse lagunemise reaktsioon (tekib He isotoop).

b) Mis on selle reaktsiooni järk? Miks?

c) Mitme poolestusaja möödudes on lagunenu 89% algsest triitiumist?

d) Arvuta triitiumi radioaktiivse lagunemise kiiruskonstant. (7)

5. Keemiahuviline koolipoiss tahtis proovile panna punase kapsa mahla omadusi happesuse indikaatorina ning küsis selleks oma õpetajalt erineva pH-ga lahuseid. Õpetaja andis poisile 0,10 M soolhappe lahuse, atsetaatpuhvri pH-ga 4,76, kus atsetaatioonide kontsentratsioon on 0,10 M ning 0,10 M ammoniaagi lahuse. Järgnevalt valmistas poiss destilleeritud veega punasest kapsast 3 lahust ruumalaga 100 ml. Kõik lahused olid violetsed. Lahusele 1 lisas poiss 10,0 ml soolhappe lahust, lahusele 2 10,0 ml atsetaatpuhvrit ja lahusele 3 10,0 ml ammoniaagi lahust. Lahus 1 muutus punaseks, 2 roosaks ja 3 roheliseks.

a) Leia pH saadud lahustes.  $pK_a(NH_4^+) = 9,25$ ;  $pK_a(CH_3COOH) = 4,76$

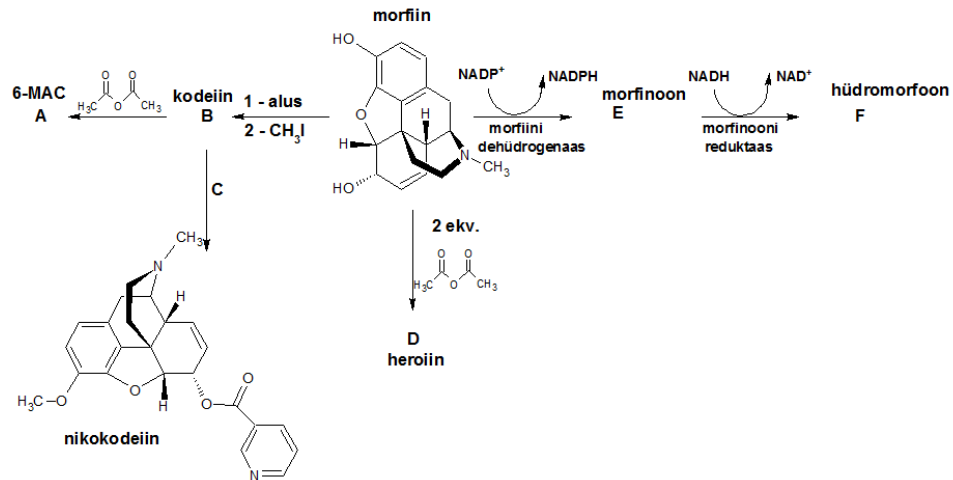
Poisile ei meeldinud lahuse 2 roosa värvus ning ta otsustas ka selle punaseks muuta, lisades 10,0 ml lahust 1. Värvuse muutus lahuses 2 oli aga vaevumärgatav.

b) Näita arvutuslikult, miks lahuse 1 lisamine lahusele 2 värvust ei muutnud.

c) Mitu ml 0,10 M soolhapet peaks lisama lahusele 3, et selle pH oleks 9,25?

(10)

6. Morfiin on tugev valuvaigisti, mida leidub oopiumis (u 12%). Vähesemal määral (u 3%) on oopiumis ka kodeiini (aine **B**). Kodeiini saab ka morfiinist sünteesida. Kodeiini reageerimisel äädikhappe anhütriidiga saab morfiinist 4-5 korda tugevama valuvaigisti, 6-MACi (aine **A**). Kui kodeiin reageerib ainega **C**, tekib nikokodeiin. Kui lisada otse morfiinile 2 ekvivalenti äädikhappe anhütriidi, tekib heroiin (aine **D**), mis on mustal turul tuntud narkootikum. Morfiinist on võimalik saada ka sarnase struktuuriga valuvaigistit, hüdromorfooni (aine **F**). Vaheühendina tekib morfinoon (aine **E**). Morfiinist morfinooni saamisel toimub reaktsioon kiraalse süsiniku juures.



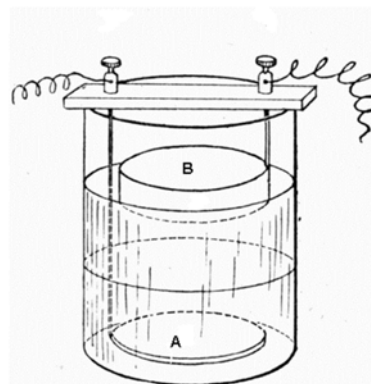
a) Tuvasta ained **A-F**.

b) Anna aine **C** triviaalnimetus.

c) Kuidas nimetatakse psühhoaktiivsete ainete rühma, kuhu kuuluvad kõik kemikaalid, mis mõjuvad organismile sarnaselt morfiiniga? **(11)**

2013/2014 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded  
12. klass

1. Danielli ehk gravitatsioonilise raku leiutas 1836. aastal Briti keemik ja meteoroloog J. F. Daniell. Gravitatsioonilist raku kasutati pika aja vältel USAs ja Suurbritannias telegraafside jaamades voolu saamiseks.



Gravitatsioonilise patarei omapäraks on, et anoodiruum ja katoodiruum pole füüsilise barjääriga eraldatud. Eri vedelikke hoiab segunemast nende erinev tihedus ja raku polarisatsioon. Kusjuures vedelike kihid on hästi näha, sest alumine kiht on sinine ja ülemine värvitu. Vedelike segunemise takistamiseks peab rakk pidevalt töötama ning seda ei tohi liigutada.

Selles patareis on metallist **A** elektrood sukeldatud alumisse vedelikukihti ja metallist **B** elektrood sukeldatud ülemisse kihti. Puhas **A** on värvuselt punakas, puhas **B** valge ja **A** ja **B** sulam **C** (B sisaldus 5-45%) on kollane. Alumist kihti hoitakse küllastatuna (seal lahustunud elektrolüüdi lahustuvus 25 °C juures on umbes 320 g/L). Ülemise kihi kontsentratsioon on 0,01 M. Vedelikes olevate elektrolüütide aniooniks on sulfaation, kationiks vastava metalli (A või B) kation.

- a) Mis metallid on **A** ja **B** ning mis nime all on tuntud sulam **C**.  
b) Kirjuta anoodil ja katoodil aset leidvate reaktsioonide võrrandid.  
c) Arvuta raku esialgne nullvoolupotentsiaal  $E$  ( $E^\circ(A) = +0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(B) = -0,76 \text{ V}$ ; aktiivsusi ei ole vaja arvestada).  
d) Selgitage miks ei tohi kihid seguneda? (10)

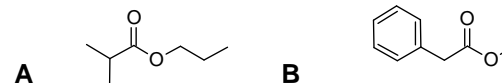
2. Kuigi on näidatud, et koolajooke ei ole alust pidada inimesele kahjulikuks nende madala pH tõttu, on leitud, et pikaajaline koolajookide tarbimine võib põhjustada vanemate naiste seas osteoporoosi ehk luude hõrenemist. Nendest teadmistest inspireerituna otsustas Marina läbi viia katse kaltsiumühendite ja fosforhappe vahel. Esiialgu otsustas ta kasutada inimluude asemel eksperimendis kaltsiumhüdroksiidi. Marina kasutas koolajooki, mille iga 330-milliliitrine purk sisaldas 54,0 mg fosforhapet.

- a) Kirjuta fosforhappe ja kaltsiumhüdroksiidi vaheline tasakaalustatud reaktsioonivõrrand. Eelda, et pärast reaktsiooni lõppemist esineb kogu fosfor kas  $\text{PO}_4^{3-}$  või  $\text{H}_3\text{PO}_4$  koostises.  
b) Leia fosforhappe molaarne kontsentratsioon Marina kasutatud koolajoojis. Kui happe HA dissotsiatsioonikonstant on  $K$ , siis tasakaalulises lahuses kehtib võrrand  $K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ . Fosforhappe esimese, teise ja kolmanda astme dissotsiatsioonikonstandid on vastavalt  $K_{a1} = 7,25 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,31 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4,80 \cdot 10^{-13}$ .  
c) Leia Marina kasutatud koolajooji pH eeldades, et kogu happelisus tuleneb

joogis sisalduvast fosforhapest.

- d) Oletame, et Marina maos on pH 3.00 ja et maos olev lahus on puhverlahus. Millistes vormides esineb fosforhape Marina kõhus pärast väikese koguse koola joomist? Milline vorm on ülekaalus ja mitu % seda esineb?  
e) Leia, mitu grammi kaltsiumhüdroksiidi oleks Marinal vaja, et neutraliseerida 10,0 l koolajooki. Eeldada, et ainuke toimuv reaktsioon on fosforhappe ja kaltsiumhüdroksiidi vahel. (10)

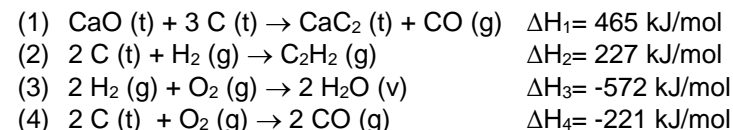
3. Estrid on väga levinud ühendite klass, mida võib looduses leida. Enamasti on neil hea lõhn ja neid on seetõttu palju puuviljades. Estreid kasutatakse ka inimeste poolt tootele õige aroomi andmiseks. Näiteks ester **A** on rummilõhnaline ning ester **B** mee lõhnaga. Klassikaliselt saadakse estreid karboksüülhapete reaktsioonil alkoholidega. Katalüsaatoriks kasutatakse tavaliselt väävelhapet.

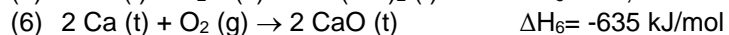
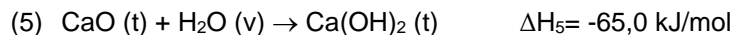


- a) Kirjutage ühendite **A** ja **B** süstemaatilised nimetused.  
b) Kirjutage estri **A** saamisreaktsiooni mehhanism, kasutades lähteainetena vastavat karboksüülhapet ja alkoholi.  
c) Sellisel reaktsioonil on kõik sammud tasakaalulised. Nimetage vähemalt kaks võimalust reaktsiooni saagise tõstmiseks. Uusi estreid saab sünteesida ka juba olemasolevatest. Enamasti kasutatakse selleks metüülestreid nagu näiteks ester **B**. Uued estrid saadakse reaktsioonil alkoholidega ja katalüsaatoriks võib kasutada nii hapet kui ka alust.  
d) Kirjutage ühendi **B** ja pentanooli vahelise reaktsiooni mehhanism happelises keskkonnas.  
e) Ka siin on tegu tasakaalulise reaktsiooniga. Lähtuvalt sellest, miks on kasulik metüülestri kasutamine? (10)

4. Muttide tõrjumiseks on muti peletusgaasi nime all müügil kaltsiumkarbiidi kuulikesed, mis kokkupuutel mullaniiskusega eraldavad muttidele väljakannamatu lõhnaga etüüni.

- a) Kirjutage tasakaalustatud reaktsioonivõrrand kaltsiumkarbiidi veega reageerimise kohta.  
b) Arvutage reaktsiooni soojusefekt, kui mullamuti käiku pandi 15,0 g kaltsiumkarbiidi ja eeldades, et kogu kaltsiumkarbiid reageeris veega. Teada on alljärgnevate reaktsioonide soojusefektid ning kaltsiumkarbiidi molaarmass.





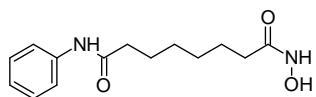
- c) Kas kaltsiumkarbiidi reaktsioon veega on eksotermiline või endotermiline (põhjenda!)? **(10)**

5. Selleks, et saada metall **X** laboris väga kõrge puhtusega, kuumutatakse selle metalli maaki diatomaarse gaasiga **A**, mille tulemusena tekib lenduv aine **B**. Aine **B** eraldatakse ja kuumutatakse, mille tulemusena tekib metall **X**. Madalama puhtusastmega metalli saab mitmel viisil: aine **C** (hapniku sisaldus 30,0%) reaktsioonil gaasiga **D** (kergeim gaas) või tahke lihtainega **E**. Reaktsioonis ainega **E** võib tekkida gaas **A**, kuigi aine **C** reageerib ka selle gaasiga. Looduses esineb metalli **X** muuhulgas mineraali **F** koostises, mida sageli kutsutakse kassikullaks. On teooria, et looduses tekib **F** aine **G** (binaarne kaheaatomiline aine) ning gaasi **H** (keskmise tugevusega ning halva lõhnaga hape) vahelisel reaktsioonil. Selles reaktsioonis tekib ka gaas **D**. Aine **F** oksüdeerimisel hapnikuga tekib vaheproduktina sool **I**. Sool **I** oksüdeerub edasi soolaks **J**.

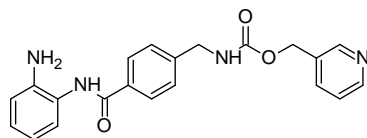
a) Kirjutage ainete **A-J** valemid ja nimetused.

b) Kirjutage ja tasakaalustage kõikide mainitud reaktsioonide võrrandid (8 tk). **(10)**

6. HDAC (histooni deatsetülaas) on ensüüm, mis eemaldab histooni lüsiini (2,6-diaminoheksaanhape) lämmastiku küljest atsetüülrühma ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ ). HDACi aktiivtsentris olev tsinkioon seondub karbonüülrühma hapnikuga lihtsustades atsetüülrühma eemaldamist. Histoon on valk, mis deatsetüülitud kujul seondub DNAGA ning pärsib selle avaldumist. Vahel on ravieesmärkidel tarvilik aga DNA avaldumise suurendamine, mistõttu HDACi inhibiitoreid saab kasutada ravimitena. Kaheks selliseks näiteks on Vorinostat ja Etinostat:



Vorinostat



Etinostat

- a) Joonistage atsetüülitud lüsiini stereokeemiliselt korrektne struktuur ning näidake kuidas histooni koostises olev atsetüüllüsiin seondub  $\text{Zn}^{2+}$ -iooniga.
- b) Näidake milliste aatomite kaudu saavad Vorinostat ja Etinostat teoorias seonduda HDACi aktiivtsentris oleva  $\text{Zn}^{2+}$ -iooniga ning blokeerida ensüümi toime.
- c) Pakkuge millisest kahest molekulist oleks kõige lihtsam kokku panna Vorinostati struktuur ning millisest kolmes molekulist Etinostati struktuur.