

Keemiaülesannete lahendamise lahtine võistlus

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

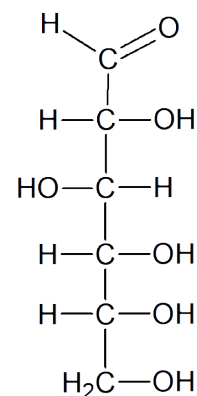
Kohtla-Järve, Kuressaare, Narva, Pärnu, Tallinn ja Tartu

6. oktoober 2018

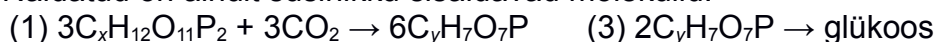
1. (12 p) Fotosünteesil muundub päikeseenergia keemiliste sidemete energiaks. See lubab taimedel sünteesida suhkruid ning esitatakse lihtsustatult D-glükoosi (joonisel Fischeri projektsioonis) sünteesi võrrandina: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Galaktoos nagu glükoos on aldoos, kuid erineb sellest 4. süsiniku optilise isomeeria poolest. Fruktoos on ketoos, mille kõik kiraalsed süsinikud on glükoosiga sama optilise isomeeriaga. D-riboos on 5 süsiniku aatomiga aldoos, kus kõik kiraalsed süsinikud on sama optilise isomeeriaga. Desoksüriboosis on riboosi 2. süsiniku hüdroksüülrühma asemel vesinik.

a) Joonistage fruktoosi, riboosi, galaktoosi ja desoksüriboosi Fischeri projektsioonid D-isomeeridena. (4)



Glükoosi sünteesitakse taimedes etapiti Calvini tsükli, mille lihtsustatud skeem on toodud all. Näidatud on ainult süsinikku sisaldavad molekulid.



b) Tuvastage võrrandites tundmatud koefitsiendid x , y , z ja k . (2)

Päikesekiirguse lainepikkus on 550 nm ning $E_{\text{foton}} = hc/\lambda$, kus c on valguse kiirus, h on Plancki konstant ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s) ja λ kiirguse lainepikkus. Sidemeenergiad (kJ/mol): C–C 346, C–O 358, O–H 459, C–H 413, H–H 432, O=O 494, C=C 602 ja C=O 799.

c) Leidke lihtainetest (teemant, O_2 , H_2) ühe mooli glükoosi sünteesimisel vabanev footonite arv. (4)

d) CO_2 ja H_2O tekkeentalpiad on vastavalt $-395,5$ ja $-285,8$ kJ/mol. Leidke neid tekkeentalpiaid kasutades ühe mooli glükoosi fotosünteesimiseks vajalik footonite arv, kui fotosünteesi efektiivsus on 3%. (2)

2. (12 p) Parkimine on nahatöötlemise osa, kus naha omaduste parandamiseks kasutatakse erinevaid keemilisi ühendeid, millest üks on maarjajää (aine **A**).

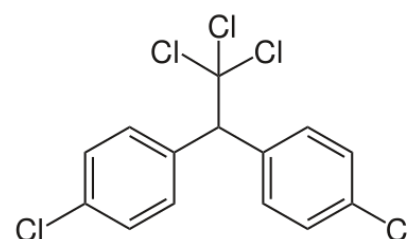
Maarjajää sünteesiks kasutatakse levinud amfoteerset metalli **X**, mille reaktsioonil aluse **B** vesilahusega tekib hüdroksükompleks **C** (**X** massiprotsent $\omega_x = 20,13\%$) ja eraldub väikseima molekulmassiga gaas (**Reaktsioon 1**). Saadud lahusele lisatakse vähesel määral väävelhapet. Tekib neutraalne sool **D** (hapniku massiprotsent $\omega_o = 36,72\%$) ning sadeneb valge ühend **E** (**Reaktsioon 2**). Väävelhappe juurde lisamisel sade kaob ning tekib lahustuv sool **F** (**Reaktsioon 3**). Ühend **F** reageerib soolaga **D** moodustades akvakompleksi **A** ($\omega_{\text{vesi}} = 45,57\%$) (**Reaktsioon 4**).

a) Tuvastage arvutustega metall **X** ja kirjutage aine **C** valem ning nimetus. (2)

b) Kirjutage ainete **A**, **B** ja **D–F** valemid ning nimetused. (6)

c) Kirjutage ja tasakaalustage reaktsioonide **1–4** võrrandid. (4)

3. (8 p) DDT (joonisel) on putukamürk, mida kasutati laialdaselt põllumajanduses, kuid keelustati kõrvalmõjude avastamisel. DDT tootmine on kolmeetapiline protsess: klorobenseeni (PhCl) süntees, kloraali süntees ja PhCl-i ning kloraali omavaheline reaktsioon, mille põhisaaduseks on DDT. Kloraal ($M = 147,38$ g/mol) saadakse etanooli kloreerimisel.



a) Tuvastage arvutuste abil kloraali brutovalem, joonistage struktuurivalem ja kirjutage süstemaatiline nimetus. (4)

b) Kirjutage ja tasakaalustage etanooli kloreerimisreaktsiooni võrrand. (1)

Klorobenseeni sünteesimiseks juhitakse etüün kuuma raua pinnale. Saadakse aromaadne süsivesinik, mis seejärel kloreeritakse katalüsaatori abil.

c) Kirjutage klorobenseeni sünteesivõrrandid. (2)

d) Märkige kloreerimisel kasutatav katalüsaator. (1)
Miks on see antud ühendi jaoks vajalik?

4. (12 p) Terasse korrosioon on niiske metalli pinnal toimuv redoksprotsess. Roostet võib vaadelda kui $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mille tekkimist saab kirjeldada etappidega:

1. Raua oksüdeerumine lahuses oleva hapniku toimel, mis vastab galvaanielemendile:
 $\text{Fe}(t) | \text{Fe}^{2+}(l), \text{H}_3\text{O}^+(l), \text{O}_2(l) | \text{Fe}(t)$;

2. Fe^{2+} oksüdeerumine lahuses oleva hapniku toimel ja sadenemine roostena.
a) Kirjutage ja tasakaalustage 2. etapi reaktsiooni ionvõrrand. (2)

b) Kirjutage 1. etapil anoodil ja katoodil toimuvate poolreaktsioonide võrrandid ning tasakaalustatud summaarne võrrand ainete agregaatolekutega. (3)

1. etapi oksüdeerimis- ja redutseerumisreaktsioonide standardsed redutseerumispotentsiaalid on vastavalt $E^\circ_{\text{ox}} = -0,44 \text{ V}$ ja $E^\circ_{\text{red}} = 1,23 \text{ V}$. Hapniku lahustuvus temperatuuril 25°C ja atmosfääri rõhul on 8 mg/dm^3 . Teada on seosed: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{rakk}}$, $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K)$ ja $E_{\text{rakk}} = E^\circ_{\text{rakk}} - RT/(nF) \cdot \ln(Q)$, kus Q on reaktsioonikorrutus. (3)

c) Arvutage 1. etapi tasakaalukonstant K . (3)

d) Arvutage reaktsiooni potentsiaal (E_{rakk}), kui $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mmol/dm}^3$, $\text{pH} = 7$ ja $Q = [\text{Fe}^{2+}]^2 / ([\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot [\text{O}_2])$. Kas reaktsioon toimub spontaanselt? (4)

5. (7 p) Metallide sisaldust sulamis saab määrata tiitrimisel EDTA-ga, mis reageerib metalliioonidega suhtes 1:1. EDTA kompleksi moodustamise võime sõltub metalliioonist ja keskkonnast. Komplekside erinev püsivus võimaldab pH alandamisel tiitrida ainult ioone, mis moodustavad EDTA-ga tugeva kompleksi. Labor analüüsis 2,15 g sulamit, mis sisaldas magneesiumit, alumiiniumit ja rauda. Proov lahustati väävelhappe lahuses ning viidi $100,00 \text{ cm}^3$ mõõtkolbi, mis täideti veega. Saadud lahuse pH oli 2,0. Järgnevalt pipeteeriti $2,00 \text{ cm}^3$ proovi lahust **kolbi A** ning tiitriti $10,02 \text{ cm}^3$ $0,01000 \text{ M}$ EDTA lahusega. Teisel tiitrimisel määrati kahe elemendi ionide summaarset sisaldust. Selle läbiviimiseks pipeteeriti $1,00 \text{ cm}^3$ proovi lahust **kolbi B**. Seejärel lisati sellesse NaOH lahust ning puhvrit, misjärel lahuse pH oli 4,5. **Kolbi B** lisati $55,00 \text{ cm}^3$ sama EDTA lahust. EDTA liia tagasitiitrimiseks kasutati $5,09 \text{ cm}^3$ $0,005000 \text{ M}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ lahust. Täiendavalt teostati ka kolmas tiitrimine. Selle jaoks pipeteeriti $1,00 \text{ cm}^3$ algset proovi lahust **kolbi C**, kuhu lisati aluselise keskkonna tekitamiseks ammoniaakhüdraati. **Kolbi C** tekkis sade, mis seejärel lahusest eraldati. **Kolbi C** jäänud lahust tiitriti $18,10 \text{ cm}^3$ EDTA lahusega.

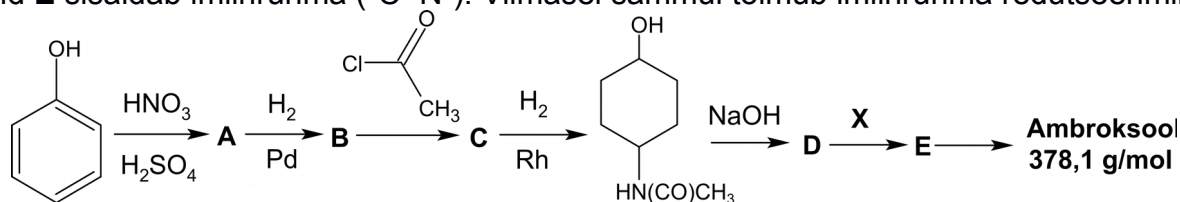
Metalliioonide ja EDTA komplekside püsivus väheneb reas $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} \gg \text{Mg}^{2+}$.

a) Mis metalliioonid määrati esimesel, teisel ja kolmandal tiitrimisel? (2)

b) Leidke analüüsitud metallide hulgad moolides 2,15 grammis sulamis. (4)

c) Kas sulam sisaldas ka lisandeid? Põhjendage arvutustega! (1)

6. (11 p) Ambroksool ($M = 378,1 \text{ g/mol}$) on levinud toimeaine ravimite, mida kasutatakse röga lahtistamiseks. Ambroksooli on võimalik sünteesida fenoolist seitsme etapiga (vt joonis). Ühendile **D** reagenti **X** (2-amino-3,5-dibromobensaldehüüd) lisamisel moodustuv ühend **E** sisaldab imiinrühma ($-\text{C}=\text{N}-$). Viimasel sammul toimub imiinrühma redutseerimine.



a) Joonistage ambroksooli, ühendite **A–E** ning **X** struktuurivalemid. (7)

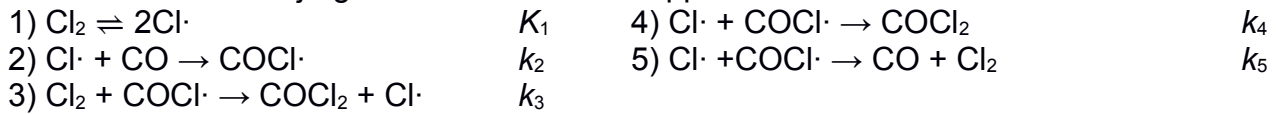
b) Kirjutage kahe reagenti valemid, mida võiks **E** redutseerimiseks kasutada. (1)

c) Joonistage ühendist **D** ühendi **E** saamise reaktsiooni mehhanism. (3)

7. (12 p) Fosgeen (COCl_2) on I maailmasõjas kasutatud ründaaine, mille sissehingamine viib lämbumiseni. Fosgeeni saamiseks on erinevaid võimalusi:

- a) Lõpetage ja tasakaalustage järgnevad reaktsioonid: i) $\text{NOCl} + \text{CO}$, ii) $\text{AgCl} + \text{CO}$ ja iii) $\text{PtCl}_2 + \text{CO}$. (3)
- b) Joonistage fosgeeni Lewisi struktuur. (1)

Tööstuses saadakse fosgeeni reaktsioonil $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$. Bodensteini jt. kohaselt koosneb see reaktsioon järgmistest elementaaretappidest:

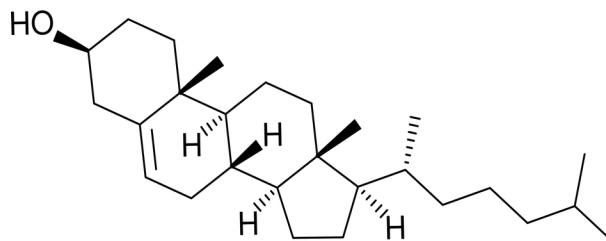


Elementaaretapi $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ saaduse tekkimise kiirus ($d[\text{C}]/dt$) avaldub kui $d[\text{C}]/dt = k[\text{A}][\text{B}]$, kus k on reaktsiooni kiiruskonstant ning nurksulgudes on vastava ühendi kontsentratsioon. Statsionaarsete kontsentratsioonide meetod eeldab, et vaheproduktide tekkimise ja ärareageerimise kiirused on võrdsed ($d[\text{VP}]/dt = 0$, kus $[\text{VP}]$ on vaheprodukti kontsentratsioon). K_1 on esimese etapi tasakaalukonstant, k_2, k_3, k_4, k_5 on teiste etappide pörsuunalise reaktsiooni kiiruskonstandid.

- c) Tuvastage reaktsiooni vaheproduktid ja avaldage nende kontsentratsioonid, kasutades eelpool toodud elementaaretappide saaduste tekkimise kiiruste avaldisi ja statsionaarsete kontsentratsioonide meetodit. *Vihje:* ühe vaheprodukti kontsentratsiooni saab määrata tasakaalukonstandist. (4)
- d) Fosgeeni tekkekiirus sõltub ainult 3. ja 4. elementaaretapist. Tuletage fosgeeni tekkereaktsiooni kiiruse võrrand ning asendage selles vaheühendite kontsentratsioonid tööstuses kasutatavate lähteühendite omadega. (3)
- e) Leidke fosgeeni tekkimise reaktsiooni järk CO suhtes kasutades tuletatud võrrandit. (1)

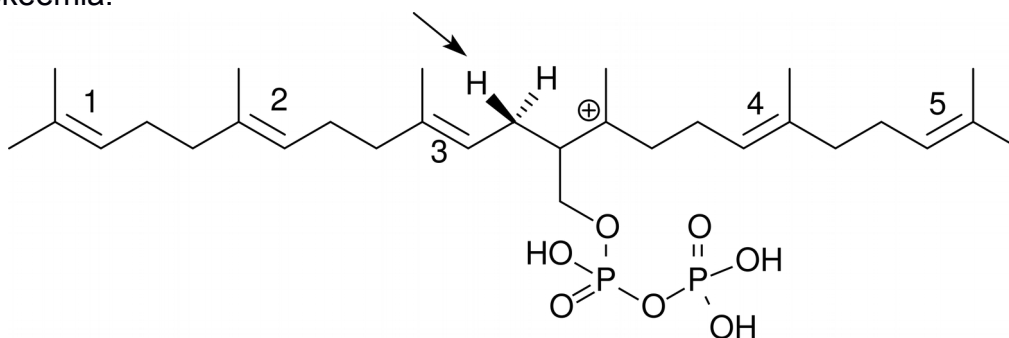
8. (8 p) Kolesterool on orgaaniline molekul, mida võib leida loomaraku membraanis. Kiraalsustsentriks nimetatakse süsinikku, mis on seotud nelja erineva asendusrühmaga.

- a) Märkige kolesterooli kiraalsustsentrleid ning tuvastage, kas need on *R*- või *S*-konfiguratsioonis. (3)

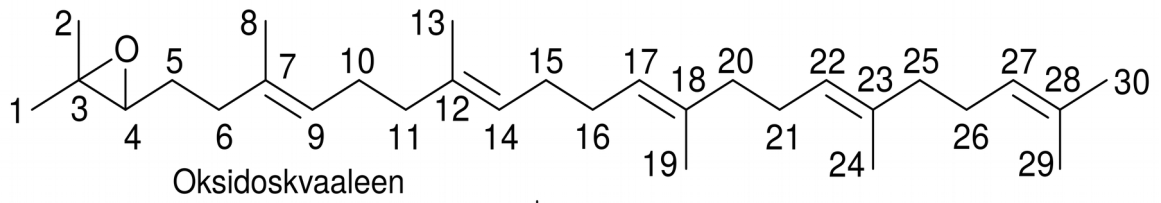


Kolesterooli biosünteesi käigus eemaldatakse raku tsütosplasmavõrgustikus molekulilt noolega märgitud vesinik.

- b) Märkige kas numbrile vastav kaksiksile on *E*- või *Z*-konfiguratsioonis või sel puudub stereokeemia. (2)



- c) Joonistage reaktsiooni lõpp-produkt. (1)
Kolesterooli sünteesi oluline etapp on oksidoskvaleeni tsükliiseerumine protosterooliks oksidoskvaleentsüklaasi abil. Joonisel on numbritega tähistatud süsiniku aatomid.
- d) Märkige numbritega, milliste aatomite vahele oksidoskvaleeni molekulis tekivad uued sidemed. (2)



Oxidoskvaleentsüklaas

