

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS
Vanem rühm (11. ja 12. klass)
3. oktoober 2020

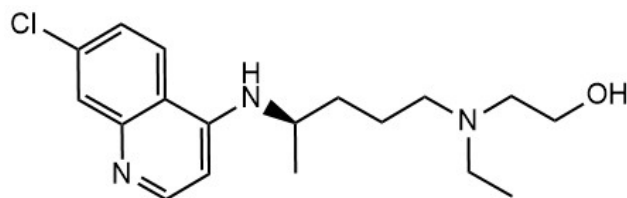
Lahendus 1. "Imeravim"

Kokku 8 p

Allikas: <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.45>

a)

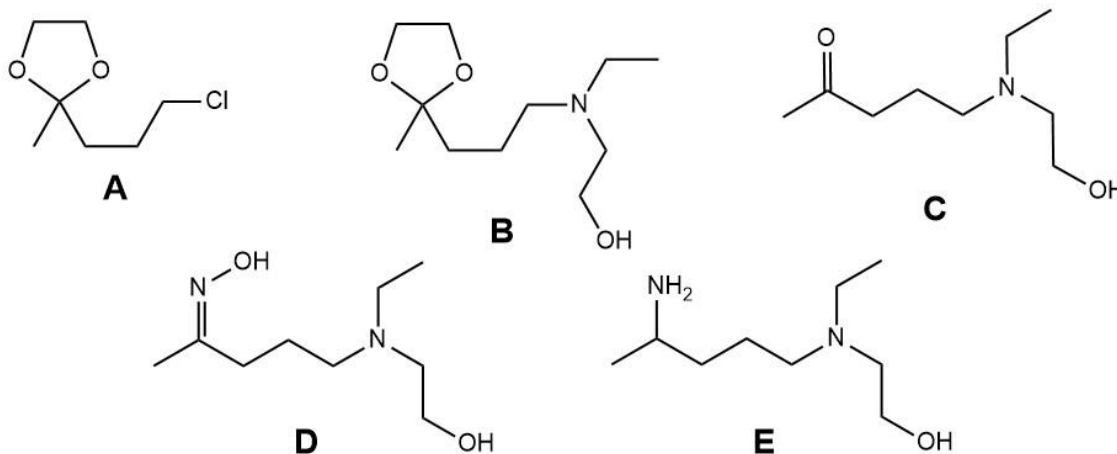
(1)



R-hüdroksüklorokviin

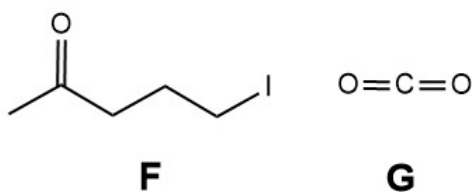
b)

(5)



c)

(2)



Hüdroksüklorokviin on 1950. aastatel loodud malaariavastase toimega ühend, mida müüakse näiteks Plaquenili ja muude ravimbrändide toimeainena. Ühend kogus populaarsust, kui selle kohta hakkasid 2020. aasta märtsis Ameerika Ühendriikide meediakanalites ilmuma lood, mis tembeldasid selle umeravimiks koroonaviiruse COVID-19 vastu. Esimestest artiklitest levis vaimustus hüdroksüklorokviinist kulutulena üle USA ning ka mujale maailma. Maailma teaduskogukond vaatas antud olukorda skeptiliselt, sest mingit teadustööd ei ilmnenu, mis oleks näidanud hüdroksüklorokviini sellist toimet. Aasta 2020 suve algul ilmnes aga hulgaliselt teadusartikleid, mis avastasid, et kahjuks hüdroksüklorokviinil siiski ei ole koroonaviiruste vastast toimet.

Lahendus 2. Akvaariumi keemia**Kokku 6 p****Allikas:** <https://doi.org/10.1021/ac60105a011>**a)** Kalibreerimiskõver: $y = kx + b$

Koostame võrrandisüsteemi:

$$0,2170 = 0,2k + b$$

$$0,3080 = 0,5k + b$$

Arvutame k ja b väärtusi:

$$0,2170 - 0,2k = 0,3080 - 0,5k$$

$$k = 0,3033$$

$$b = 0,1563$$

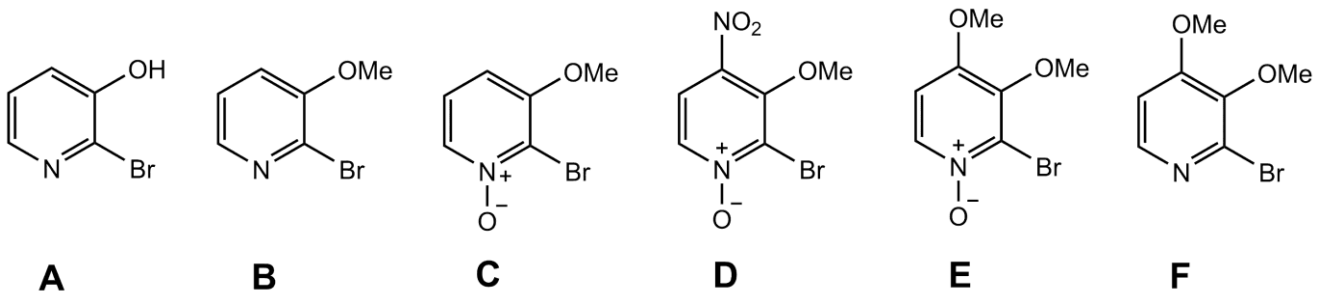
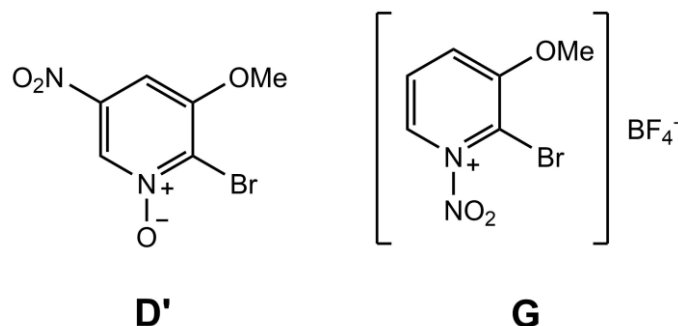
$$y = 0,3033x + 0,1563$$

$$x = \frac{0,2530 - 0,1563}{0,3033} = 0,3188 \mu\text{g}/\text{cm}^3$$

$$c(\text{O}_2) = 0,3188 \mu\text{g}/\text{cm}^3 \cdot 10 = 3,188 \mu\text{g}/\text{cm}^3 = 3,188 \text{mg}/\text{dm}^3 \quad (1)$$

b) $2\text{CaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \quad (1)$ **c)** $m(\text{O}_2) = (4 \text{mg}/\text{dm}^3 - 0,8 \text{mg}/\text{dm}^3) \cdot 25 \text{dm}^3 = 80 \text{mg} = 0,08 \text{g} \quad (1)$

$$m(\text{CaO}_2) = \frac{0,08 \text{g} \cdot 72,08 \text{g}/\text{mol} \cdot 2}{32,00 \text{g}/\text{mol}} = 0,36 \text{g} \quad (1)$$

Lahendus 3. Ohtlikud seened**Kokku 11 p****Allikas:** [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)87367-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)87367-1)**a)***Hindamine: A võib olla ka Na-sool. C eest 2 p, ülejäänud struktuuride eest 1 p. Kokku 7 p. Vigade edasikandumise korral sama vea eest mitu korda ei karistata.***b) Reagent 1:** HBr (0,5)**Reagent 2:** meta-kloroperoksübensoehape (0,5)**c)***Hindamine: Mõlema (korrektse) ühendi eest 1 p. D' tuvastamine võib olla keeruline, kuid lahenduseni saab jõuda läbi stabiilseima Whelandi vaheühendi leidmise. 0,5 p D' eest juhul, kui püridiin on asendatud positsioonil 2 ehk lämmastiku kõrval asuval (vabal) süsinikul. 0,5 p G eest juhul, kui BF₄⁻ aniooni pole kirjutatud.***d) Osake X:** O₂⁻ (1)

Lahendus 4. Põnev tiitrimine**Kokku 10 p**

Allikas: Farag, Abdel-Fattah B., et al. "Iodimetric determination of iodine or bromine in organic compounds using a 126-fold amplification method." *Analyst* 110.10 (1985): 1265-1266.

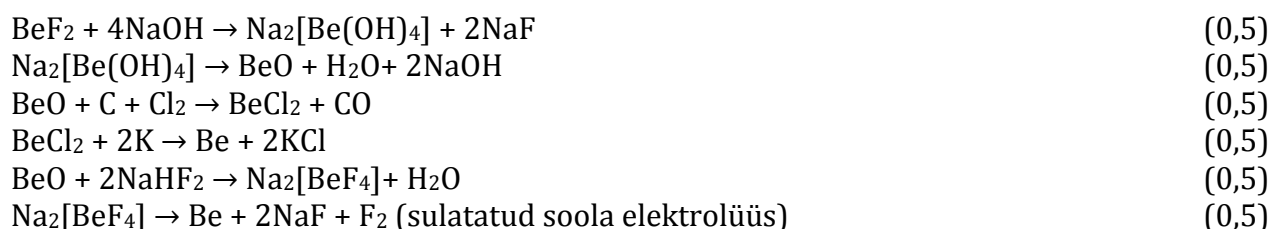
- a) Reaktsioon 1: $\text{Br}^- + 3\text{ClO}^- = \text{BrO}_3^- + 3\text{Cl}^-$ (1)
 Reaktsioon 2: $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{I}^- = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Br}^-$ (1)
 Reaktsioon 3: $\text{I}_2 + 5\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = 7\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+$ (1)
 Reaktsioon 4: $14\text{IO}_4^- + 12\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 86\text{H}^+ = 14\text{H}_5\text{I}(\text{MoO}_4)_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ (1)
 Reaktsioon 5: $\text{IO}_3^- + 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (1)
- b) $\text{C}_k\text{H}_l\text{Br} + m\text{O}_2 = \text{HBr} + 2(m-k)\text{H}_2\text{O} + k\text{CO}_2$
 $x = k$ (0,5)
 $y = 2(m-k)$ (0,5)
- c) $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2 : \text{Br}^- : \text{BrO}_3^- : 3\text{I}_2 : 21\text{IO}_3^- : 126\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 $n(\text{HBr}) = 19,37 \text{ mmol/dm}^3 \cdot 0,01003 \text{ dm}^3 \cdot (1:126) \cdot 50,00 \text{ cm}^3 / 5,00 \text{ cm}^3 = \mathbf{0,0154 \text{ mmol}}$ (0,5)
 $n(\text{CO}_2) = 0,00242 \text{ dm}^3 / (22,41 \text{ dm}^3/\text{mol}) \cdot 1000 \text{ mmol/1 mol} = \mathbf{0,108 \text{ mmol}}$ (0,5)
 $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,556 \text{ mg} / (18,02 \text{ g/mol}) = \mathbf{0,0309 \text{ mmol}}$ (0,5)
 $m(\text{O}) = (3,100 - 0,0309 \cdot 1,008 \cdot 2 - 0,0154 \cdot 80,91 - 0,108 \cdot 12,01) \text{ mg} = 0,495 \text{ mg}$
 $n(\text{O}) = 0,495 \text{ mg} / (16,00 \text{ g/mol}) = \mathbf{0,0309 \text{ mmol}}$ (0,5)
 $\text{C} : \text{H} : \text{Br} : \text{O} = 0,108 : (2 \cdot 0,0309 + 0,0154) : 0,0154 : 0,0309 = 7 : 5 : 1 : 2$ ($\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2$) (1)
 $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2$ on aroomaatne, seega see võib olla **bromobensoehape (bromobenseenhape, või bromobenseenkarboksüülhape)**. (1)

Lahendus 5. Magus element**Kokku 11 p**

Allikad: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.003>,
https://doi.org/10.1002/14356007.a04_011.pub2,

2011 Mendeleev Chemistry Olympiad Tour 2 Inorganic chemistry problem 1

- a) Oksiidi **B** molekulivalemi võib väljendada Y_nO_m kujul ning massiprotsendist saame väljendada **Y** molaarmassi.
 $w(\text{O}) = \frac{m \cdot 16}{n \cdot M(\text{Y}) + m \cdot 16} \cdot 100\% = 47,08\% \Rightarrow M(\text{Y}) = 17,98 \cdot \frac{m}{n} \text{ g/mol}$.
 Kui $n = 2$ ja $m = 3$, siis $M(\text{Y}) = 26,98 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{Y} = \text{Al}$ ja **B** = Al_2O_3 (0,5).
 Kuna esialgselt arvati, et **X**-l ja alumiiniumil on sama valentsarv võime vale oksiidi **A** molekulivalemi väljendada X_2O_3 kujul ja selle molaarmass on siis $M(\text{X}_2\text{O}_3) = 75,6 \text{ g/mol}$. Tegelik **X**-i oksüdatsiooniaste **A**-s võib olla kas +2 või +4, seega **A** on XO või XO_2 . On kaks võimalust: 1) **A** molaarmass on suurem, kui **B** oma 2) **A** molaarmass on väiksem, kui **B** oma.
 Esimesel juhul: $M(\text{A}) = 75,6 \cdot (1 + 0,6692) = 126,2 \text{ g/mol}$
 Kui **A** on XO , siis $M(\text{X}) = 126,2 - 16 = 110,2 \text{ g/mol}$, mis ei vasta ühelegi elemendile.
 Kui **A** on XO_2 , siis $M(\text{X}) = 126,2 - 32 = 94,2 \text{ g/mol}$, mis ei vasta ühelegi elemendile.
 Teisel juhul: $M(\text{A}) = 75,6 \cdot (1 - 0,6692) = 25 \text{ g/mol}$
 On lihtne näha, et **A** ei saa olla XO_2 , sest $25 < 32$.
 Kui **A** on XO siis $M(\text{X}) = 25 - 16 = 9 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{X} = \text{Be}$ ja **A** = BeO (1)
- b) **C**= BeF_2 (0,5)
D= AlF_3 (0,5)
E= SiF_4 (0,5)
F= $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ (0,5)
G= BeCl_2 (0,5)
H= CO (0,5)
I= $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ (0,5)
- c) $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 30\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow$
 $3(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + 2(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6] + 6(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6] + 6\text{NH}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ (1)
 $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] \rightarrow 2\text{NH}_4\text{F} + \text{BeF}_2$ (0,5)
 $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6] \rightarrow 3\text{NH}_4\text{F} + \text{AlF}_3$ (0,5)
 $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6] \rightarrow 2\text{NH}_4\text{F} + \text{SiF}_4$ (0,5)



Lahendus 6. Keemiline inseneeria

Kokku 12 p

- a) Kogu alglahuses olev suhkur väljub produktina. Teades suhkruisaldust alg- ja lõpplahuses, saame arvutada lõpplahuse voolukiiruse:

$$m_{\text{prod}} = 300 \cdot \frac{0,05}{0,5} = 30 \text{ kg/h} \quad (1)$$

Eraldatud veehulk on järelikut

$$m_{\text{vesi}} = 300 - 30 = 270 \text{ kg/h} \quad (1)$$

- b) Kütteaur kulub alglahuse soojendamiseks ning vee aurustamiseks. Alglahuse soojendamiseks kuluv energia:

$$Q_1 = 300 \cdot 4,2 \cdot (100 - 20) = 100800 \text{ kJ/h} \quad (1)$$

Suhkrulahuses oleva vee aurutamiseks kuluv energia:

$$Q_2 = 270 \cdot 2260 = 610\,200 \text{ kJ/h} \quad (1)$$

Arvestades soojusülekanne efektiivsust, on kütteauru kulu järelikut

$$m_{\text{aur}} = \frac{100800 + 610200}{2260 \cdot 0,9} = 350 \text{ kg/h} \quad (1)$$

- c) Kuna soojusülekanne pindalaühiku kohta on mõlemas aurutis sama, kasutatakse pindalade erinevuse tõttu $\frac{1}{3}$ kütteaurust teises aurutis

$$m_{\text{aur},2} = \frac{349,55}{3} = 116,5 \text{ kg/h} \quad (1)$$

Kuna A2-s kasutatakse kütteauru ainult vee aurustamiseks, on aurustatava vee hulk

$$m_{\text{vesi},2} = \frac{116,5 \cdot 2260 \cdot 0,9}{2260} = 104,9 \text{ kg/h} \quad (1)$$

Järelikut on enne A2-te esimesest aurutist väljudes suhkrulahuse kontsentratsioon

$$c = \frac{300 \cdot 0,05}{30 + 104,87} = 10,3\% \quad (1)$$

- d) Produkti lõppkontsentratsioon oleks

i) Kõrgem (sisendi soojendamise asemel läheb rohkem kütteauru vee aurustamiseks) (1)

ii) Madalam (sama koguse kütteauruga aurustatakse alglahuse suhtes vähem vett) (1)

iii) Kõrgem (rohke kütteauruga aurustatakse rohkem vett) (1)

iv) Kõrgem (vesi aurustub alandatud rõhul madalama temperatuuri juures, seega sisendi soojendamiseks kulub vähem energiat. Lisaks muutub soojusülekanne suurema temperatuuride erinevuse tõttu efektiivsemaks) (1)

Lahendus 7. Keemiline köievedu

Kokku 10 p

Allikas: D. Kennepohl, N. Singh, *Kinetic vs. Thermodynamic Control of Reactions*, https://chem.libretexts.org/Courses/Athabasca_University/Chemistry_350%3A_Organic_Chemistry_I/Chapter_14%3A_Conjugated_Compounds_and_Ultraviolet_Spectroscopy/14.03_Kinetic_vs._The_Thermodynamic_Control_of_Reactions

- a) Termodünaamilise kontrolli puhul on süsteem saavutanud pika aja jooksul tasakaaluoleku. Tasakaalukonstantidest saab avaldada otsitava suhte:

$$K_1 = k_1/k_{-1} = 40; K_2 = k_2/k_{-2} = 0,33. \quad (0,5+0,5)$$

$$K_1 = \frac{[\text{X}]}{[\text{A}]}, K_2 = \frac{[\text{Y}]}{[\text{A}]} \quad (0,5+0,5)$$

$$[\text{X}]/[\text{Y}] = K_1/K_2 = 120. \quad (1)$$

- b) Pärast aega τ on produktide kontsentratsioonid:

$$[\text{X}] = v_1 \tau = [\text{A}]k_1 \tau$$

$$[\text{Y}] = v_2 \tau = [\text{A}]k_2 \tau$$

Seega produktide moolsuhet kirjeldab vastavate produktide tekkimise kiiruskonstantide suhe: $[X]/[Y] = k_1/k_2 = 0,040$. (1)

- c) Produkti kontsentratsioon termodünaamilises kontrolli puhul on tema kontsentratsioon tasakaaluolekus. Olgu **A** algkontsentratsioon c . Punktist a) teame, et eelistatud on produkt **X**.

$$c = [A] + [X] + [Y] \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[X]}{c-[X]-[Y]} = \frac{[X]}{c-[X]-[X]k_2/k_1} \quad (0,5+0,5)$$

$$cK_1 - [X]K_1 - [X]K_2 = [X]$$

$$[X] = \frac{cK_1}{1+K_1+K_2} = \frac{1,0 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 40}{1 + 40 + 0,33} = \mathbf{0,97 \text{ mol dm}^{-3}} \quad (1)$$

- d) Punktist **b)** teame, et kineetilise kontrolli puhul (väike reageerimisaeg) võib pöördreaktsiooni mitte arvestada, seega reagenti hulk ja reaktsiooni kiirus on konstantsed. Eelistatud produkt on **Y**.

$$[A] = \text{const} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

Iga väike ruumala ΔV veedab reaktoris aja τ . Pärast reaktori läbimist **Y** kontsentratsioon selles ruumalas saab $[Y] = v_2\tau = [A]k_2\tau$. (1)

See kontsentratsioon ongi kontsentratsioon väljuvas voolus.

Kogu voolusüsteemi läbinud ruumala on

$$V = 10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \cdot 2,0 \text{ h} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 72000 \text{ cm}^3 = 72 \text{ dm}^3 \quad (1)$$

$$n_Y = V[Y] = V[A]k_2\tau = 72 \text{ dm}^3 \cdot 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,50 \text{ s}^{-1} \cdot 0,10 \text{ s} = \mathbf{3,6 \text{ mol}} \quad (1)$$

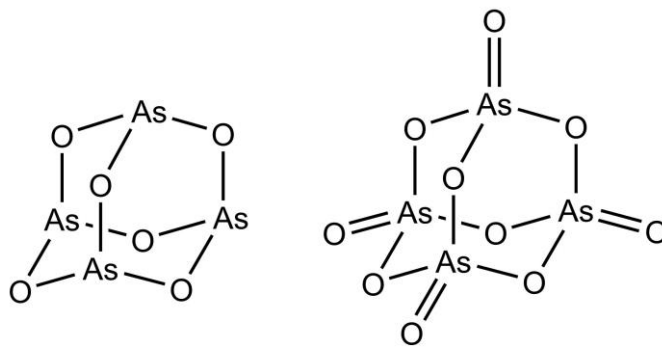
Lahendus 8. Element Z ja selle ühendid

Kokku 13 p

Allikad: H. Karik ja K. Truus, „Elementide Keemia” lk 447-451;

The Molecular Structure of Arsenious Oxide, As₄O₆, Phosphorus Trioxide, P₄O₆, Phosphorus Pentoxide, P₄O₁₀, and Hexamethylenetetramine, (CH₂)₆N₄, by Electron Diffraction, G. C. Hampson and A. J. Stosick. J. Am. Chem. Soc. 1938 60 (8), 1814-1822, DOI: 10.1021/ja01275a030

- a) **A** – As₄O₆ ja **B** – As₄O₁₀ (3)



As₄O₆

As₄O₁₀

- b) (1) $3\text{As}_4\text{O}_6 + 8\text{HNO}_3 + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}_3\text{AsO}_4$ (**C**) + 8NO (1)

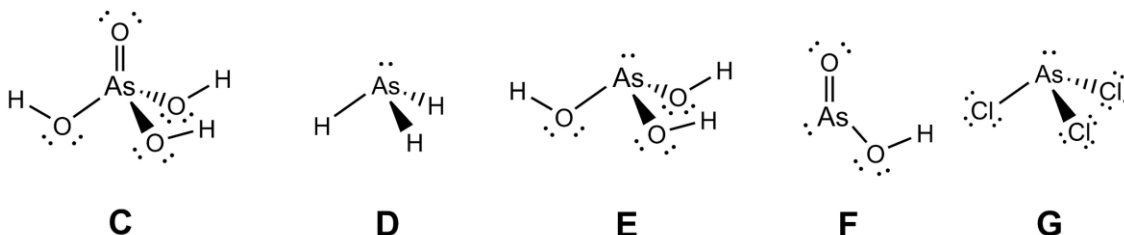
- (2) $\text{As}_4\text{O}_6 + 12\text{Zn} + 24\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{AsH}_3$ (**D**) + $12\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1)

- (3) $\text{As}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{AsO}_3$ (**E**) (1)

- (4) $\text{As}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HAsO}_2$ (**F**) (1)

- (5) $\text{As}_4\text{O}_6 + 12\text{HCl} \rightarrow 4\text{AsCl}_3$ (**G**) + $6\text{H}_2\text{O}$ (1)

- c) (5)



C

D

E

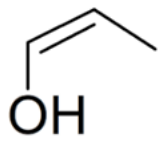
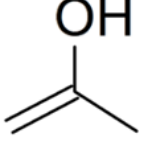
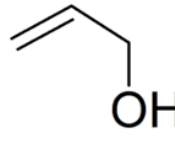
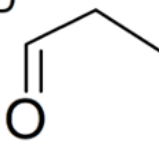
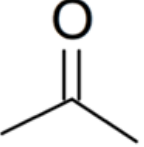
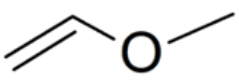
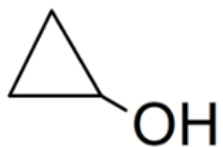
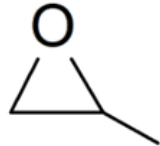
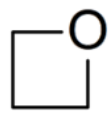
F

G

Lahendus 9. Struktuuranalüüs**Kokku 11 p**

Allikas: V. Ivaništšev, H. Ers ja V. Säask, Brutovalemite ja isomeeride leidmine. Teaduskool (2017).
https://www.teaduskool.ut.ee/sites/default/files/teaduskool/oppetoo/brutovalemid_ja_isomeerid_e_leidmine.pdf

a) Kokku on 9 struktuurisomeeri:

1A 	1B 	1C 
1D 	1E 	2A 
3A 	3B 	3C 

Spekter 1:

Spektril on ainult kaks signaali. Ainuke isomeer, millel on ainult kaks gruppi sümmeetrilisi vesinikke on ühend 3C. Järelikult kõrvalprodukt **A** on isomeer **3C**. (2)

Spekter 2:

Spektril on näha singletne signaal, millele vastab kolm vesiniku. Järelikult tegemist ei ole hüdroksürühma signaaliga. See, et antud signaal on singletne tähendab, et signaalile vastavad vesinikud on süsinikul, millel pole ühtegi naabersüsiniku. See võiks vastata metoksürühmale (O-CH₃). Antud signaali keemiline nihe on ligikaudu 3,6 ppm, mis tõepoolest vastab eetrühma vesinikutele. Järelikult kõrvalprodukt **B** on eeter, isomeer **2A**. (2)

- b) Need paarid on 1E (ketovorm) – 1B (enoolvorm) ja 1D (ketovorm) – 1A (enoolvorm). (4)
- c) Ainuke kiraalne ühend on 3B. (1)
- d) Tsükliline – 3A, atsykliline – 1C (2)