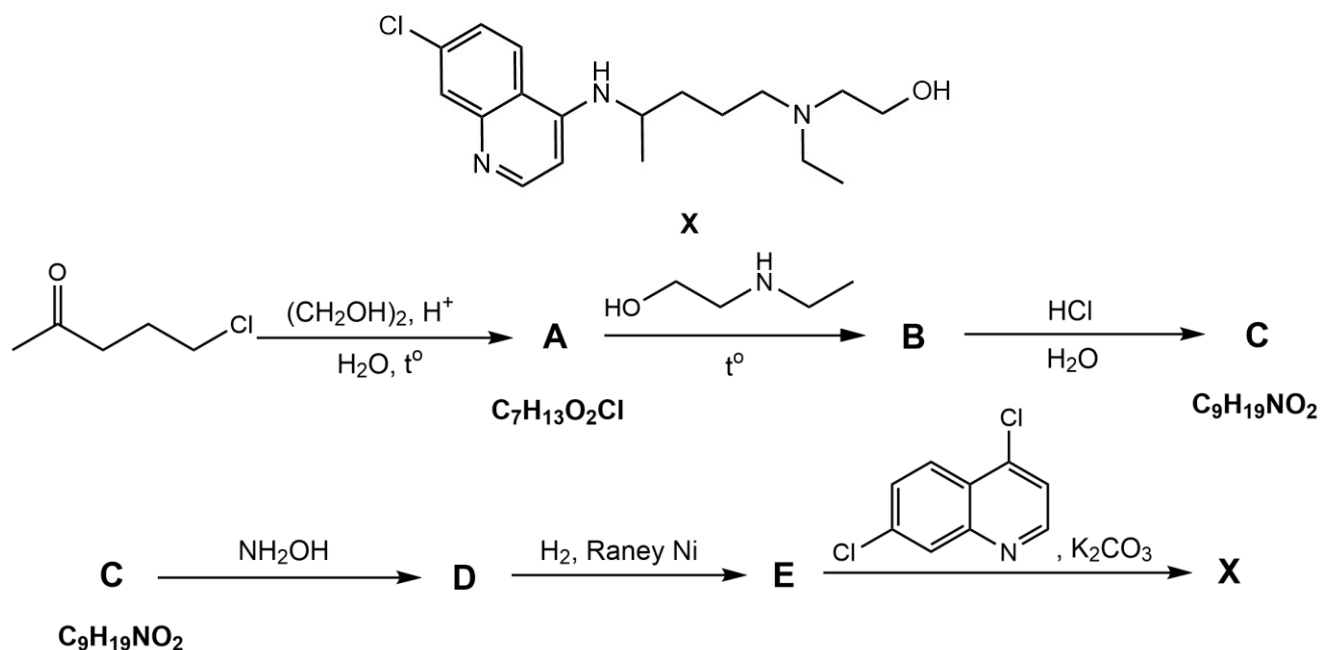


KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS
Vanem rühm (11. ja 12. klass)
3. oktoober 2020

Ülesanne 1. "Imeravim" (8 p)

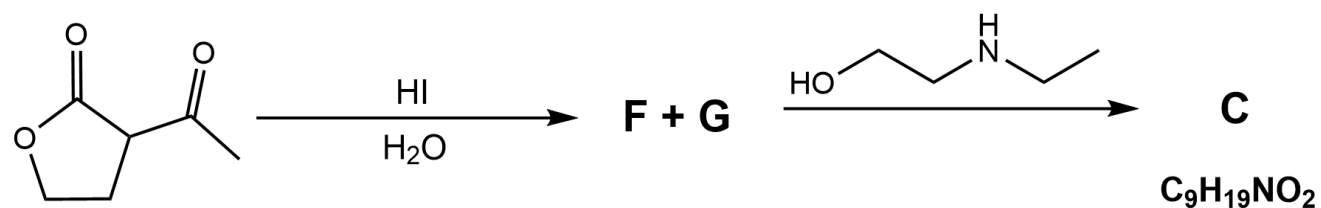
"Imeravim" **X** tekitas möödunud suvel meedias parajalt poleemikat. Viimast seetõttu, et sellele omistati lisaks oma tõestatud meditsiinilisele otstarbele ka mitmeid teisi rakendusi. Põhjalikud uuringud on tõestanud, et **X** siiski loodetud imesid korda saata ei suuda. Huvialust ühendit toodetakse tööstuslikult kuuetaapiliselt 1-kloropentaan-4-oonist (vt joonis).



a) Joonista "imeravimi" R-isomeeri struktuurivalem. (1)

b) Joonista ühendite A–E struktuurivalemid. (5)

Prekursorit **C** on alternatiivselt võimalik valmistada alltoodud skeemi järgi. Ühend **G** on gaas, mida tekib **F** kohta 1 ekvivalent.



c) Joonista ühendite **F** ja **G** struktuurivalemid. (2)

Ülesanne 2. Akvaariumi keemia (6 p)

Kalad vajavad elus püsimiseks vees lahustunud hapnikku. Minimaalne hapniku kontsentratsioon kalade normaalseks eluks on 4 mg/dm³. Kinnises anumais seisvas vees võib aga hapnikusisaldus langeda sellest madalamaks, mistõttu tuleb nõudlikumate kalade pidamiseks hapniku hulka vees suurendada.

Seisvas vees määrati kolorimeetriliselt hapnikusisaldus kasutades indigokarmiini. Eksperimendi teostamiseks valmistati kaks teadaoleva hapniku kontsentratsiooniga standardlahust ning mõõdeti nende neelduvused. 0,2 µg/cm³ hapnikku sisaldava lahuse neelduvus oli 0,2170 AU ning 0,5 µg/cm³ hapnikku sisaldaval lahusel 0,3080 AU.

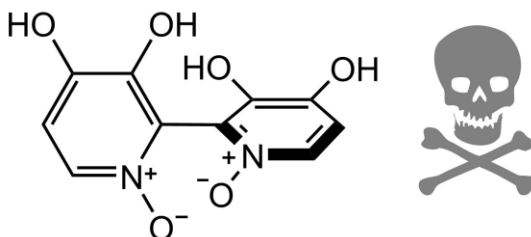
a) Arvuta seisvas vees lahustunud hapniku kontsentratsioon ühikutes mg/dm³, kui 10 korda lahjendatud seisva vee proovi neelduvuseks mõõdeti 0,2530 AU. (3)

Hapnikusisalduse tõstmiseks akvaariumis võib kasutada kaltsiumperoksiidi.

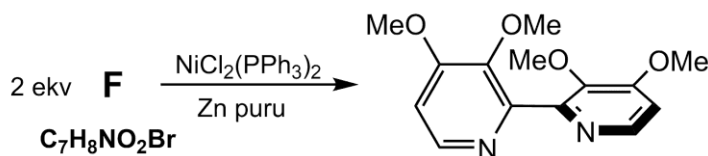
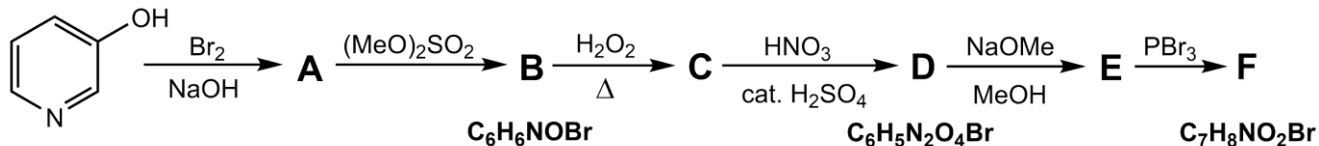
- b) Kirjuta ja tasakaalusta vesilahuses kaltsiumperoksiidist hapniku tekkimise reaktsioonivõrrand. (1)
- c) Mitu grammi kaltsiumperoksiidi tuleks lisada 25 liitrile veele, mille hapnikusisaldus on 0,8 mg/dm³, et see kaladele eluks sobivaks muuta? (2)

Ülesanne 3. Ohtlikud seened (11 p)

Seeneperekond, mille nimetust võistluse e-keskkonnas toimumise tõttu mainida ei saa, on äärmiselt liigirikas, kuid söögikõlbulikke liike leidub selles vähe. Seenemürgitust põhjustab joonisel toodud molekul, mille sattumisel organismi tekivad umbes nädala jooksul pöördumatud kahjustused, kusjuures esmased mürgitusnähud puuduvad. Muuhulgas ei leidu toimeainele ka vastumürki.



Sünteesiliselt on võimalik antud ühendit valmistada lihtsatest molekulidest üheksa etapiga, millest seitse on toodud alloleval skeemil. Kasutatud lühendid: Me = -CH₃, Ph = -C₆H₅.

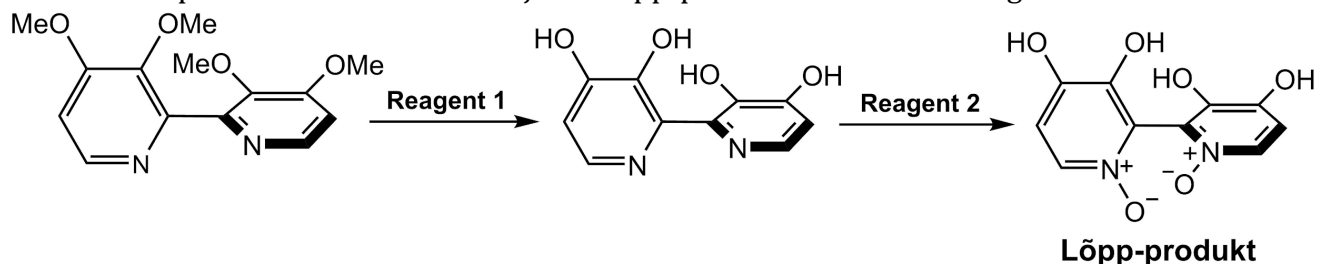


Vihjed:

- A ja D saadakse elektrofiilsete asendusreaktsioonide tulemusena
- reaktsioonis D→E tekib kõrvalproduktina 1 ekvivalent anorgaanilist soola
- reaktsioonis E→F käitub PBr₃ redutseerijana

a) Joonista ühendite A–F struktuurivalemid. (7)

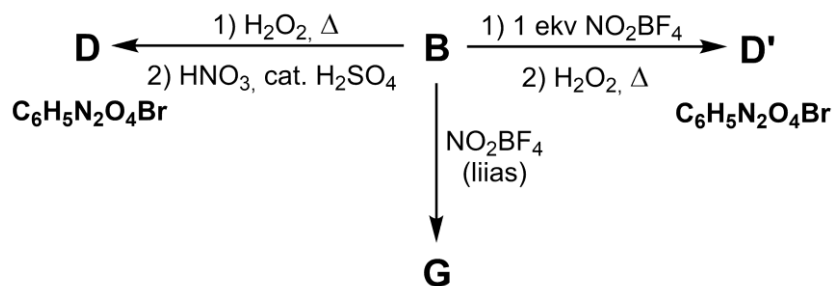
Valmistatud prekursorist on võimalik jõuda lõpp-produktini kahe sammuga.



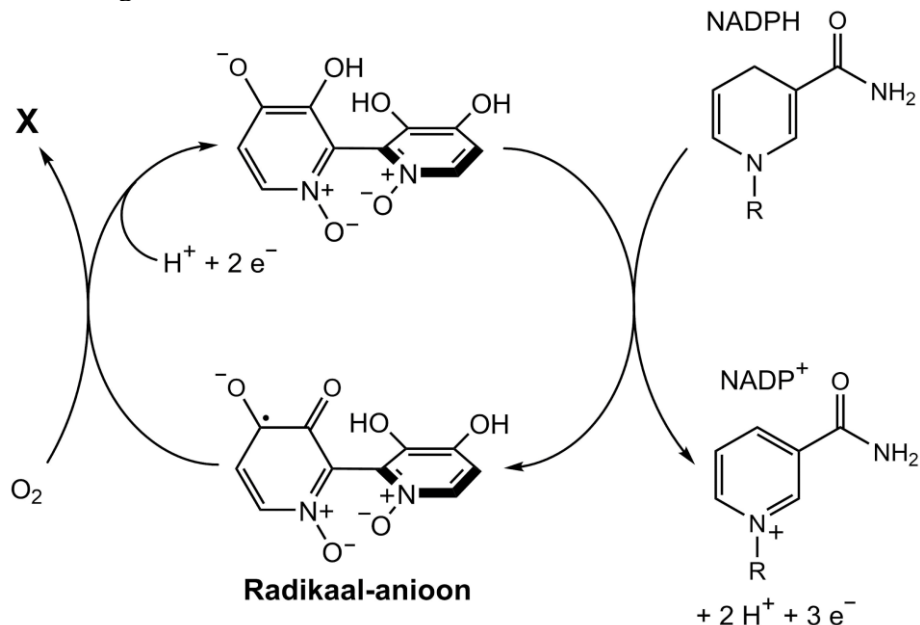
b) Vali reagentide 1 ja 2 asemele sobivad ühendid. Et = -C₂H₅, Bu = -C₄H₉. (1)

Reagent 1: <input type="checkbox"/> H ₂ , Pd/C <input type="checkbox"/> Bu ₄ NF <input type="checkbox"/> HBr <input type="checkbox"/> Et ₃ N <input type="checkbox"/> LiAlH ₄	Reagent 2: <input type="checkbox"/> CF ₃ COOH <input type="checkbox"/> meta-kloroperoksübensoehape <input type="checkbox"/> Me ₂ SO <input type="checkbox"/> O ₂ <input type="checkbox"/> P ₄ O ₁₀
---	---

Kui enne ühendi **B** nitreerimist töödelda seda H_2O_2 -ga, tekib peamiselt **D**. Kui aga viia läbi nitreerimine enne reaktsiooni peroksiidiga, tekib hoopis **D'**, mis on **D** isomeer. Nitreeriva reagenti lisamisel liias võib moodustuda ka sool **G**, milles on püridiinitsükkel tugevalt desaktiveeritud. NB! NO_2BF_4 on alternatiivne reagent $\text{HNO}_3/\text{kat. H}_2\text{SO}_4$ segule.



c) Joonista **D'** ning soola **G** struktuurivalemid. (2)
Mürgituse põhjustajaks peetakse tsütotoksilist osakest **X**, mis tekib hapniku redutseerumisel katalüütiliselt toksiini radikaal-aniooni toimel. Ülesande seisukohalt ebaoluline kofaktori NADPH osa on lühendatud tähisega "R".



d) Milline osake etteantud nimekirjast on **X**? (1)

- $2 \text{ O}\cdot$
- O_2
- O_2^-
- O_2^{2-}
- O_2^+
- O_3
- O_3^-

Ülesanne 4. Põnev tiitrimine (10 p)

Aromaatse orgaanilise happe **X** koostise määramiseks võeti 3,100 mg seda hapet ning põletati see hapnikus. Põlemisprotsessi tulemusena eraldus gaasiliselt 0,5560 mg H_2O , 2,420 cm^3 CO_2 ning HBr . Põlemine toimus normaaltingimustel ($V_m = 22,40 \text{ dm}^3/\text{mol}$). Tekkinud HBr juhiti vette. Saadi lahus, milles olevald bromiidioonid oksüdeeriti seejärel hüpokloritiioonidega (ClO^-) bromaatioonideks (BrO_3^-) (**reaktsioon 1**). Pärast seda viidi lahuse ruumala destilleeritud veega täpselt 50,00 cm^3 -ni. Seejärel võeti sellest lahusest 5,00 cm^3 suurune proov, millele lisati hapet ning liias jodiidione (**reaktsioon 2**). Reaktsioonis vabanenud jood eraldati lahusest ning

oksüdeeriti liias perjodaatioonidega (IO_4^-) jodaatioonini (IO_3^-) (**reaktsioon 3**). Seejärel lisati lahusele heptamolübdatioone ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$), et viia reageerimata perjodaatioonid passiivse $\text{H}_5\text{I}(\text{MoO}_4)_6$ kujule (**reaktsioon 4**). Lõpuks tiitriti **reaktsioonis 3** tekkinud jodaatioone tiosulfaatioone ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sisaldava lahusega ($0,01937 \text{ mol/dm}^3$) (**reaktsioon 5**), mida kulus $10,03 \text{ cm}^3$. Tiitrimisel tekkisid jodiidioonid ja tetratioonid ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

- a) Kirjuta ning tasakaalusta **reaktsioonide 1–5** ioonvõrrandid. (5)
- b) Väljenda toimunud põlemisreaktsiooni kirjeldavas võrrandis esinevad kordajad x ja y muutujate k ja m kaudu. $\text{C}_k\text{H}_l\text{Br} + m\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O} + \text{HBr}$. (1)
- c) Leia arvutuste abil ühendi **X** valem ning kirjuta selle süstemaatiline nimetus, asendiisomeeriat mitte arvestades. (4)

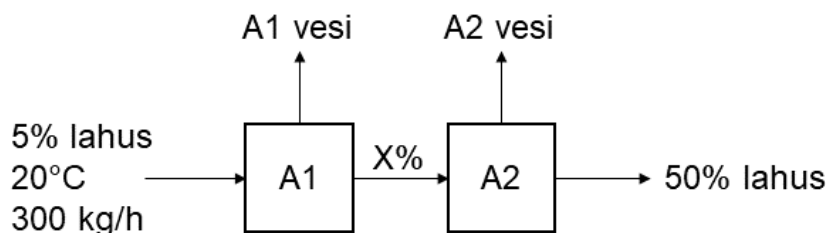
Ülesanne 5. Magus element (11 p)

Elemendi **X** algne nimetus pärineb kreekakeelsest sõnast $\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{\upsilon}\varsigma$, sest mõned selle soolad on magusa maitsega (neid ei soovitata siiski maitsta). Esialgul pakuti **X** aatommassiks $13,8 \text{ amü}$, kuid see osutus hiljem valeks, kui lükati ümber väärarusaam, et elemendil **X** ja varem tuntud elemendil **Y** on sama valentsarv. See viga tulenes antud elementide nn diagonaalsest seosest, mis tähendab, et nende kahe elemendi omadused on omavahel rohkem sarnased kui nende elementide ja vastavate samas grupis paiknevate naaberelementide omadused. **X** ja **Y** moodustavad vastavalt oksiide **A** ja **B**, kusjuures hapniku massiprotsent **B**-s on $w_{\text{O}} = 47,08\%$.

- a) Tuvasta arvutuste abil ühendid **A** ja **B** ning elemendid **X** ja **Y**. On teada, et tegeliku oksiidi **A** molaarmass erineb teoreetilise vale valentsarvuga oksiidi molaarmassist $66,92\%$ võrra. (2)
- Neid oksiide leidub mitmetes tuntud mineraalides, mida kasutatakse ka **X** tootmiseks. Selliste mineraalide koostist võib väljendada kujul $3\text{A}\cdot\text{B}\cdot 6\text{SiO}_2$. Puhta **X** tootmiseks töödeldakse mineraale esmalt NH_4HF_2 lahusega, mille tulemusena saadakse lisaks $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ -le ka komplekssoolad $(\text{NH}_4)_2[\text{XF}_4]$ ja $(\text{NH}_4)_3[\text{YF}_6]$. Saadud ainete termilisel töötlemisel saadakse vastavalt **X** ja **Y** soolad **C** ja **D** ning lenduv räniühend **E**. Kuna **D** ei lahustu vees, saab selle kergesti eraldada **C**-st. NaOH lahuse lisamisel **C**-le tekib kompleksühend **F**, mille pikaajalisel kuumutamisel saadakse **A**. **X** saamiseks **A**-st on teada mitmeid viise, muuhulgas ka nn kloriidimeetod ja fluoriidimeetod. Kloriidimeetodi korral pannakse **A** reageerima söe ja klooriga ning tekivad kloriid **G** ja oksiid **H**. Kui panna **G** reageerima kaaliumiga, on üheks produktiks puhas **X**. Fluoriidimeetodi korral pannakse **A** reageerima NaHF_2 -ga ja reaktsiooni tulemusel tekib kompleksühend **I**, mille elektrolüüsil saadakse puhas **X**.
- b) Tuvasta ühendid **C–I**. (3,5)
- c) Kirjuta ja tasakaalusta kõikide mainitud reaktsioonide võrrandid (kokku 10). (5,5)

Ülesanne 6. Keemiline inseneeria (12 p)

Tööstusprotsessis tekkivat 5%-list suhkrulahust ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 kg/h) kontsentreeritakse kahe aurustiga 50%-liseks lahuseks nii, et lahuses olev üleliigne vesi aurustatakse atmosfäärirõhul. Mõlemas aurustis on soojusvahetus pindalaühiku kohta (kW/m^2) sama, kuid esimeses aurustis **A1** on soojusvahetuse pindala 2 korda suurem kui teises aurustis **A2**. Mõlemas aurustis kasutatakse soojusallikana küllastunud veeauru (2 bar , $120 \text{ }^\circ\text{C}$), mis kondenseerub veeks ($120 \text{ }^\circ\text{C}$). Soojusülekanne efektiivsus on 90% . Vee aurustumissoojus on $\Delta h_v = 2260 \text{ kJ/kg}$ ning vee ja 5%-lise suhkrulahuse erisoojus on $c_p = 4,20 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$.



- a) Arvuta 50%-lise suhkrulahuse tekkimise ning üleliigse vee eemaldamise kiirused (kg/h). (2)

- b) Arvuta protsessi kütteaurukulu (kg/h). (3)
- c) Arvuta esimesest aurustist väljuva lahuse suhkruisaldus (%). (3)
- d) Kas lõpplahuse kontsentratsioon oleks kõrgem või madalam, kui teha järgnevaid muudatusi:
- Alglahuse eelsoojendamine temperatuurini 95 °C enne aurustisse A1 sisenemist.
 - Alglahuse voolukiiruse tõstmine.
 - Kütteauru voolukiiruse tõstmine.
 - Suhkrulahuse aurustumisel vaakumpumbaga rõhu langetamine 0,5 bar võrra. (4)

Ülesanne 7. Keemiline köievedu (10 p)

Sünteesiprotsessi käigus juhtub tihti, et ühest lähteainest tekib mitu produkti. Näiteks võib esineda olukordi, kus reaktsiooni käigus saavad tekkida nii kineetiline kui ka termodünaamiline produkt. Samadel tingimustel on kineetilise produkti tekkimine kiirem, sest reaktsiooni toimumiseks vajalik aktivatsioonienergia on madalam. Samas on termodünaamiline produkt termodünaamiliselt kõige stabiilsem. Sünteesi tingimuste (temperatuur, aeg jms) optimeerimisega on võimalik soodustada kas kineetilise või termodünaamilise produkti teket, ning seda nimetatakse vastavalt kineetiliseks või termodünaamiliseks kontrolliks.

Vaatleme järgnevalt hüpotetilist süsteemi, kus 298 K juures isomeriseerub lähteaine **A** pöörduvalt **X**-ks ja **Y**-ks. Termodünaamilise kontrolli puhul lastakse reaktsioonil toimuda pika aja vältel, et süsteem jõuaks tasakaaluolekusse. Kuna reaktsioonid on pöörduvad, domineerib lõpuks stabiilsem produkt. Kineetilise kontrolli puhul takistatakse produktide lagunemist lähteaineks. Selle jaoks lastakse reaktsioonil toimuda ainult lühikese aja vältel, et domineeriks produkt, mis tekib kiiremini, ning see eraldatakse mingil viisil reaktsioonisegust. See meetod põhineb ideel, et lühikese aja jooksul tekkinud produktide hulk on võrdlemisi väike, mistõttu võib eeldada, et vastassuunalised reaktsioonid ei toimu ja lähteaine hulga muutuse võib lugeda tühiseks.



Kiiruskonstantide väärtused (298 K): $k_1 = 0,020 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 0,00050 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,50 \text{ s}^{-1}$, $k_{-2} = 1,5 \text{ s}^{-1}$.

- a) Arvuta produktide moolsuhe termodünaamilise kontrolli puhul. (3)
- b) Arvuta produktide moolsuhe kineetilise kontrolli puhul pärast lühikest aega τ . (1)
- Valmistati **A** lahuse esialgse kontsentratsiooniga $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- c) Arvuta termodünaamilise produkti kontsentratsioon pärast pikka ajavahemikku. (3)
- Kineetilise produkti eraldamise hõlbustamiseks saab teoreetiliselt ehitada voolusüsteemi, kus reagentid sisenevad ja produkt väljub reaktorist pidevalt. Sellisel juhul veedab iga väike reaktsioonisegu ruumala ΔV reaktoris vajaliku aja τ , et tekiks soovitud suhtesprodukte.
- d) Arvuta eelistatud produkti hulk reaktorist väljunud produktisegus pärast 2,0 tundi, kui **A** voog kontsentratsiooniga $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ siseneb reaktorisse voolukiirusega $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ning veedab seal aja $\tau = 0,10 \text{ s}$. (3)

Ülesanne 8. Element Z ja selle ühendid (13 p)

Element **Z** moodustab hapnikuga ühendid **A** ja **B**, kusjuures elemendi **Z** aatomite arv on kummaski molekulis sama. **Z**-i sisaldus ühendis **A** on 75,74% ning ühendis **B** 65,19%. **B** molaarmass on **A** molaarmassist $64,00 \text{ g/mol}$ võrra suurem.

- a) Määra ühendid **A** ja **B** ning joonista kummagi ühendi struktuur, millel on selgelt tähistatud aatomite vahelised sidemed. *Vihje: struktuuride joonistamisel tasub arvestada keemiliste elementide perioodilisussüsteemis esinevaid seaduspärasusi, näiteks sama rühma elementide moodustatavaid analoogilisi ühendeid.* (3)

Ühendist **A** saab toota paljusid teisi **Z**-i sisaldavaid aineid. **A** oksüdeerimisel lämmastikhappega moodustub lisaks lämmastikmonooksiidile ühend **C** (**reaktsioon 1**), vees hästi lahustuv värvitu kristalline. Kui panna **A** reageerima lämmastikhappe ja tsingiga (kus reaktsioonis osalevad Zn ja

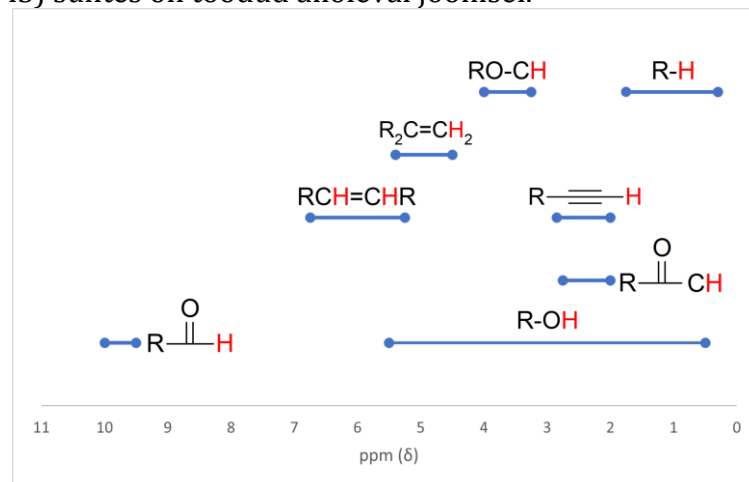
HNO₃ suhtes 1:2), leiab aset elemendi **Z** redutseerimine. Selle reaktsiooni käigus tekib lisaks tsingisoolale ja veele **Z**-i sisaldav binaarne ühend **D** (**reaktsioon 2**), mis on toatemperatuuril mürgine küüslaugulõhnaline gaas. **A** lahustumisel vees tekib aine **E** (**reaktsioon 3**) ning ka aine **F** (**reaktsioon 4**), kusjuures element **Z**-i oksüdatsiooniaste ei muutu kummaski reaktsioonis ning **E** ja **F**-i seast suurema molaarmassiga molekul omab püramidaalset geomeetriat. **E** ja **F** kuuluvad samasse aineklassi kui **C**. **A** lahustamisel vesinikkloriidhappes tekivad vesi ning aine **G** (**reaktsioon 5**), mürgine õlijas vedelik, mis leiab laialdast kasutust elementi **Z** sisaldavate orgaaniliste ühendite sünteesil.

b) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonid 1–5. (5)

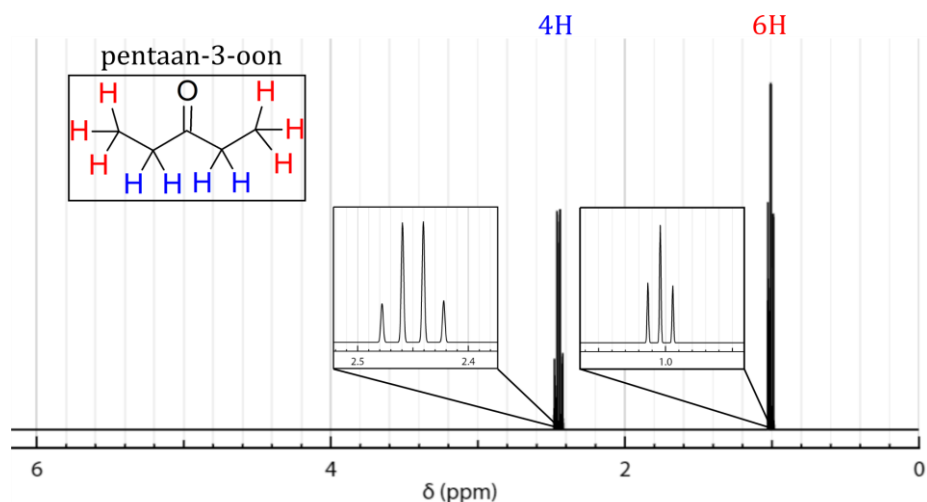
c) Joonista ühendite C–G struktuurid. (5)

Ülesanne 9. Struktuurianalüüs (11 p)

Keemiliste ühendite struktuure on võimalik tuvastada mitmel erineval moel. Laialdaselt kasutatud struktuurianalüüsi meetodid on massispektromeetria (MS), mille abil saab tuvastada ühendi brutovalemi, ning tuumamagnetresonantsspektroskoopia (TMR), mis annab infot aatomite paigutuse kohta struktuuris. Levinuim TMR liik on ¹H-TMR spektroskoopia, mille abil saab infot ühendis leiduvate vesinike keemilise keskkonna kohta võrreldes standardainega. Selle jaoks on defineeritud parameeter *keemiline nihe* (δ), mis omab arvvaartust ning iseloomustab vesiniku naabruses paiknevate aatomite ja funktsionaalrühmade elektronegatiivsust. Mida suurem on vesiniku naaberaatomite elektronegatiivsus, seda tugevamini tõmbavad need elektronpilve enda poole ning seda suurem on prootoni keemiline nihe. Viimast väljendatakse tavaliselt ühikus ppm ehk miljondik osa tuuma pöörlemissageduse muutusest hertsides. Mõnede funktsionaalrühmade vesinike keemiliste nihkete vahemikud levinuima standardaine tetrametüülsilaani (TMS) suhtes on toodud alloleval joonisel.



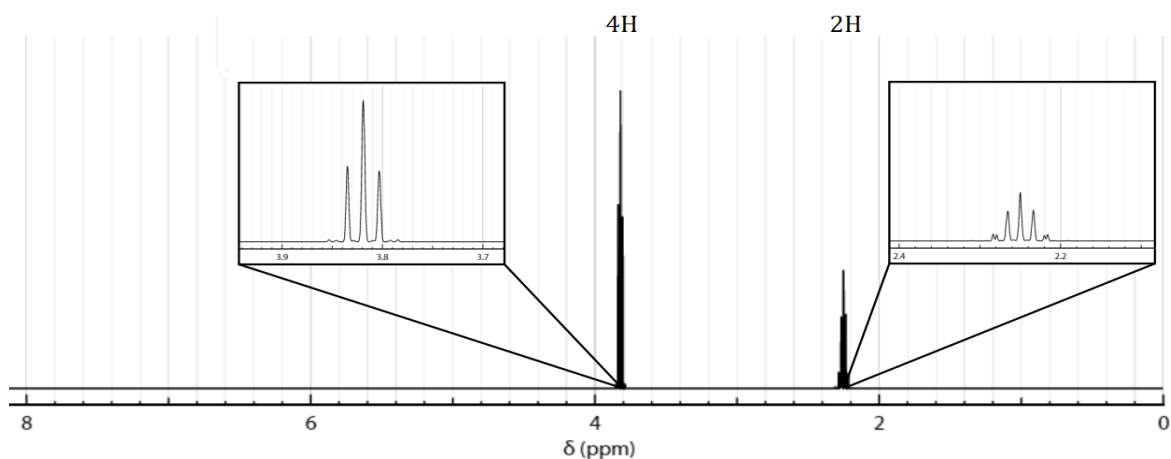
Keemiliselt ekvivalentsete vesinike ehk sama keemilise ümbrusega vesinike signaalid üldjuhul liituvad. Signaalile vastavate vesinike suhteline arv on tavaliselt toodud signaali (piigi) kohal. Lisaks sellele mõjutavad ka naabersüsinike juures olevad vesinikuaatomid üksteist. Kui vesinikuaatomit omava süsiniku naabersüsinike küljes on n vesinikku, lõheneb signaal vastavalt naabersüsiniku vesinike arvule ning tekib multilett, ehk $n+1$ maksimumiga signaal. All on näitena toodud pentaan-3-ooni ¹H-TMR spekter. *NB! Hüdroksüülrühma signaal on tavatingimustes dissotsieerumise tõttu singlett ehk ühe maksimumiga signaal.*



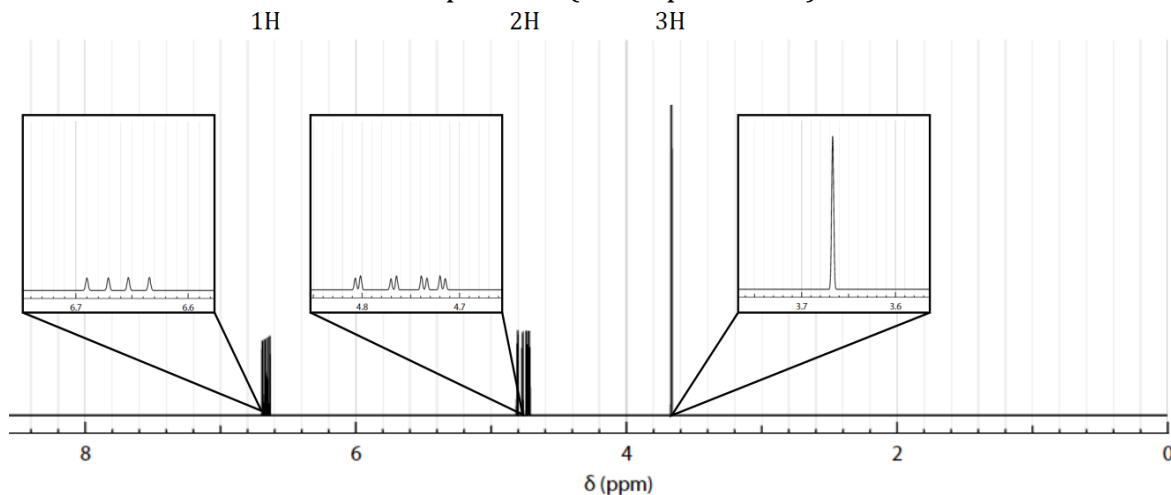
Näide: pentaan-3-ooni ^1H -TMR spekter

Keemik Nikita viis laboris läbi orgaanilist sünteesi. Ta avastas, et lisaks soovitud produktile tekkis ka kaks kõrvalprodukti. Ta lahutas need ained ja saatis analüüsimiseks teise laborisse. Põhjalike analüüside tulemustel sai ta teada, et mõlema kõrvalprodukti summaarne valem on $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Saadud MS ja TMR spektrite tõlgendamiseks joonistas Nikita võimalike valemile $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ vastavate isomeeride struktuurivalemid.

- a) Aita Nikital interpreteerida tema ainete analüüsimisel saadud ^1H -TMR spektreid ning joonista kõrvalproduktidele **A** ja **B** vastavate isomeeride struktuurivalemid. Kõrvalproduktile **A** vastab spekter 1, kõrvalproduktile **B** spekter 2. (4)



Spekter 1 (kõrvalprodukt A)



Spekter 2 (kõrvalprodukt B)

Võimalike C_3H_6O isomeeride hulgas on kaks isomeeride paari, mis on üksteise keto-enooltautomeerid, ehk sama ühendi erinevad vormid, mis on reaktsioonisegus tasakaalus ning mis erinevad vaid kaksiksideme paigutuse ja ühe vesinikuaatomi asukoha poolest. Esimese paari ketovorm on sümmeetriline ketoon, teise paari ketovorm on aldehüüd.

b) Joonista mõlema tautomeeride paari keto- ja enoolvormide struktuurivalemid (kokku 4 struktuurivalemit). (4)

C_3H_6O isomeeride hulgas on ka kiraalne ühend ehk molekul, milles vähemalt üks süsiniku aatomitest on seotud nelja erineva rühmaga.

c) Joonista kiraalse C_3H_6O isomeeri struktuurivalem. (1)

d) Joonista kahe ülejäänud C_3H_6O isomeeride struktuurivalemid. (2)