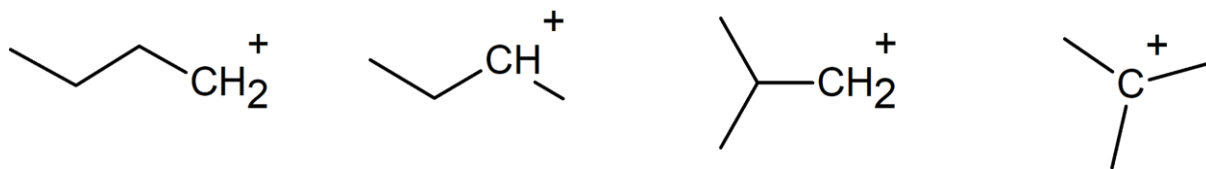


2018/19 õ.a keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesannete lahendused
11.–12. klass

1. a) **A** – NaCl (0,5)
B – CaCl₂ (0,5)
C – AgCl (0,5)
D – HCl (0,5)
- b) Naatriumasiid NaN₃ (1)
 $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$ (1)
- c) $M(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 64 \text{ g/mol}$ (0,5)
 Lämmastiku kogus $n(\text{N}_2) = 64 \text{ g} / 64 \text{ g/mol} = 1,0 \text{ mol}$ (0,5)
 $V_M = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ (0,5)
 Lämmastiku ruumala $V(\text{N}_2) = 1,0 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 22 \text{ dm}^3$ (0,5)
- d) i) **X** - $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
Y - $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (1)
 ii) **X** - $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$
Y - $\text{CaCO}_3 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(NO}_3)_2$
Z - $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu(NO}_3)_2$ (1) **8 p**

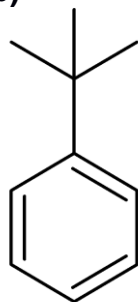
2. Friedel-Craftsi reaktsioonid

a)



(2)

b)



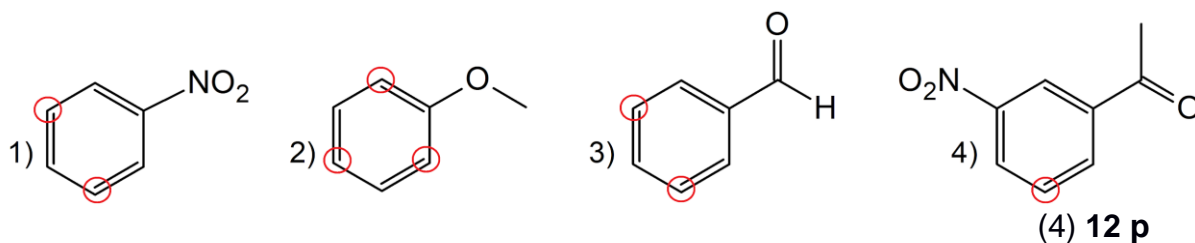
- c) $M(\text{C}_6\text{H}_6) = 6 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 78 \text{ (g/mol)}$ (1)
 $n(\text{C}_6\text{H}_6) = m(\text{C}_6\text{H}_6) / M(\text{C}_6\text{H}_6) = V(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot \rho(\text{C}_6\text{H}_6) / M(\text{C}_6\text{H}_6)$
 $n(\text{C}_6\text{H}_6) = 100 \cdot 0,88 / 78 = 1,13 \text{ (mol)}$ (1)
 $M(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) = 4 \cdot 12 + 9 \cdot 1 + 1 \cdot 35,5 = 92,5 \text{ (g/mol)}$
 $n(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) = m(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) / M(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) = V(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) \cdot \rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) / M(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl})$
 $n(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) = 30 \cdot 0,84 / 92,5 = 0,272 \text{ (mol)}$ (1)
 $M(\text{produkt}) = 10 \cdot 12 + 14 \cdot 1 = 134 \text{ (g/mol)}$
 $n(\text{produkt, teor}) = 0,272 \text{ (mol)}$ (1)
 $m(\text{produkt, teor}) = n(\text{produkt, teor}) \cdot M(\text{produkt}) = 0,272 \cdot 134 = 36,4 \text{ (g)}$
 saagis: $\eta = m(\text{produkt, tegelik}) / m(\text{produkt, teor}) = 25 / 36,4 = \mathbf{0,69} = \mathbf{69\%}$ (1)
- d) **Benseeni** on liias. (0,5)

Produkt (tert-butüülbenseen) võib edasi reageerida. Kusjuures produkt on

benseenist suurema reaktsioonivõimega, sest alküülrühmad aktiveerivad ehk suurendavad aromaatses tuuma reageerimisvõimet elektrofiilsetes asendusreaktsioonides.

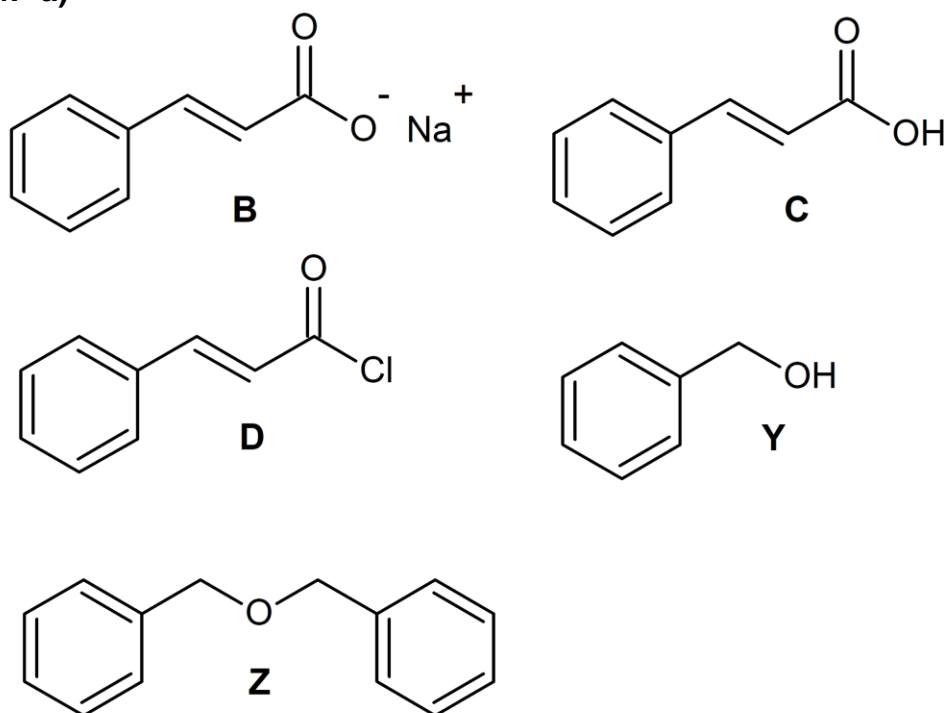
Kui benseeni kontsentratsioon jääb oluliselt suuremaks produkti kontsentratsioonist, siis reageerib karbokatsioon benseeniga kiiremini ning kõrvalprodukte tekib vähem. (0,5)

e)



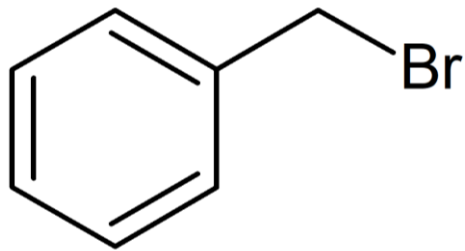
3. $\text{SrCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sr(OH)}_2 + \text{CO}_2$ (0,5)
 $\text{Sr(OH)}_2 + 2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = \text{SrO} \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ (0,5)
 $\text{SrO} \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = \text{SrO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (0,5)
 $\text{SrO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{CO}_2 = \text{SrCO}_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (0,5)
- A – ⑤ – vee aur kõrgel temperatuuril (1)
 B – ⑥ – CO_2 kõrgel temperatuuril (1)
 C – ③ – kuumutatud vesi (1)
 D – ① – jahutatud vesi (1)
 E – ⑦ – CO_2 toatemperatuuril (1)
 F – ② – vesi toatemperatuuril (1)
 G – ④ – vee aur 100°C juures (1) 9 p

4. a)



(5)

b)



Bensüülbromiid

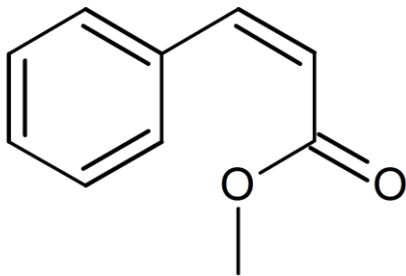
(2)

c) 1. A, C, B

2. A, C, B

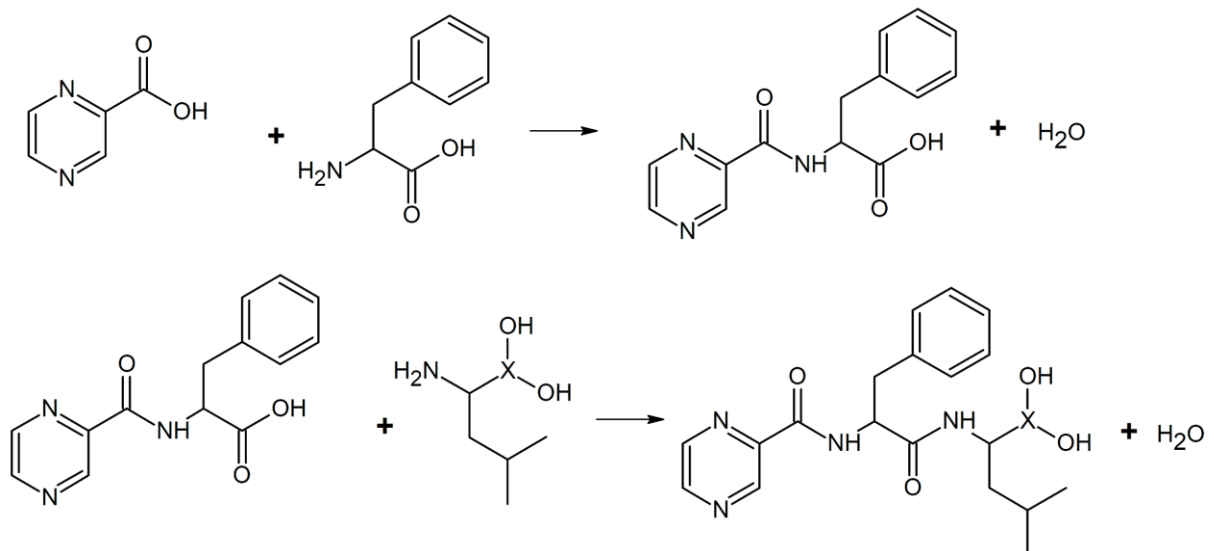
(2)

d)



(1) 10 p

5. a)



(3,5)

b) Kuna on teada massisuhted siis saab tuvastada millised aminohapped millisele massisuhtele vastavad nende molaarmasside järgi.

$M(\text{AH1}) = 124 \text{ g/mol}$, $M(\text{AH2}) = 165 \text{ g/mol}$.

$M(\text{AH2})/M(\text{AH1}) = 165,2 \text{ g/mol} / 124,1 \text{ g/mol} = 1,331$, mis vastab sellele, et toodud massisuhtes on AH1 massisuhe 1,000 ning AH2 massisuhe 1,331.

(1)

Seega saab arvutada AH3 molaarmassi.

$$M(\text{AH}_3) = 124,1 \text{ g/mol} \cdot 1,056 = 131,0 \text{ g/mol}.$$

$$\text{AH}_3 \text{ struktuuri järgi aga } M(\text{AH}_3) = 120,2 \text{ g/mol} + M(\text{X}), \text{ seega} \quad (0,5)$$

$$M(\text{X}) = 131,0 \text{ g/mol} - 120,2 \text{ g/mol} = 10,8 \text{ g/mol}, \text{ mis vastab elemendile boor.}$$

$$\text{X} = \mathbf{B} \quad (1)$$

- c) Kuna on teada, et iga kord ekstraheeriti sama koguse oktanooliga, siis saab teha lihtsustuse, et iga ekstraktsiooniga vähenes Bortezomibi kontsentratsioon vees sama arv kordi. Kuna on teada, et ekstraheeriti kolm korda, saadakse võrrand:

$$\frac{c_{alg}}{c_{lõpp}} = x^3 = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mg/ml}}{1,17 \cdot 10^{-9} \text{ mg/ml}} = 8,55 \cdot 10^5, \text{ kus } x \text{ näitab, mitu korda iga sellise ekstraktsiooniga vees Bortezomibi kontsentratsioon alaneb. Kuupvõrrandi lahendiks on } x = 94,9 \quad (2)$$

Nüüd saab ühe ekstraktsiooni etapi kohta kirjutada võrrandi massi jäävuse seaduse järgi:

$$c_{vesi,alg} \cdot V_{vesi} = V_{vesi,lõpp} \cdot c_{vesi,lõpp} + V_{oktanool} \cdot c_{oktanool}$$

Pannes kokku võrrandisüsteemi ja asendades arvudega:

$$1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^3 \cdot 90 \text{ cm}^3 = 90 \text{ cm}^3 \cdot c_{vesi,lõpp} + 30 \text{ cm}^3 \cdot c_{oktanool}$$

$$\frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mg/ml}}{c_{vesi,lõpp}} = 94,9$$

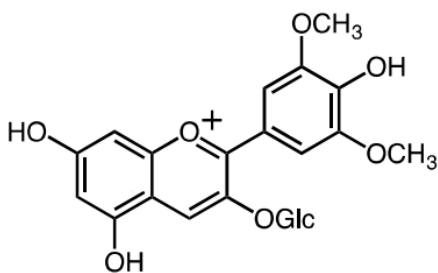
saadakse lahendiks, $c_{vesi,lõpp} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mg/cm}^3$ ning

$$c_{oktanool} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^3 \quad (1)$$

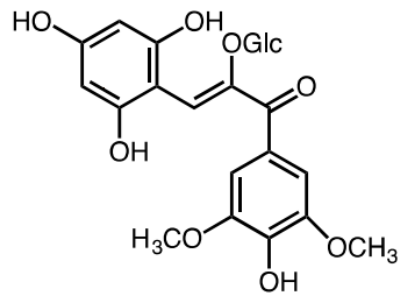
$$P = \frac{3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg/ml}}{1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mg/ml}} = 280 \quad (1)$$

- d) Bortezomib koguneb arvatud P väärtuse järgi pigem kudedesse. Põhjuseks on see, et kehavedelikud koosnevad peamiselt veest ning koed sisaldavad olulisel määral ka rasvu, näiteks rakumembraanides. Seega liiguvad hüdrofoobsed ained pigem kudedesse. Kui aine P on suurem ühest, nagu bortezomibi puhul, siis jaotub see pigem hüdrofoobsesse keskkonda. (1) 11 p

6. 1. osa a) Märkus: AH^+ puhul loetakse õigeks kõik sobivad resonantsstruktuurid.



AH⁺



Ct

(2)

b) $[\text{AH}^+] = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Oeniin saab eelduse kohaselt eksisteerida vaid AH^+ ja A kujul.

$$\text{Järelikult } c_0 = [\text{AH}^+] + [\text{A}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M.} \quad (0,5)$$

Kirjutame välja dissotsiatsioonireaktsiooni tasakaalukonstandi avaldise:

$K_a = \frac{[A][H^+]}{[AH^+]}$. Avaldades esimesest võrrandist $[A] = c_0 - [AH^+]$ ning asendades selle tasakaalukonstandi avaldisse, saame võrrandi $K_a = \frac{(c_0 - [AH^+])[H^+]}{[AH^+]}$. (0,5)

Avaldades saadud võrrandist $[AH^+]$ saame lõpliku võrrandi: $[AH^+] = \frac{c_0[H^+]}{K_a + [H^+]}$ (0,5)

Sisestades andmed ning arvutades saame:

$$[AH^+] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 10^{-2} \text{ M} / (10^{-3,8} + 10^{-2} \text{ M}) = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \quad (0,5)$$

- c) Vastuse leidmisel on vaja mõelda tasakaalukonstantide väärtustele ning sellele mis suunas on tasakaal pH=2 juures nihutatud. Alternatiivselt saab vastuseni jõuda ka arvutuslikult, kuid see võib võtta olümpiaadil liiga kaua aega.

Joon 1 – Ah

Joon 2 – Ct

Joon 3 – Cc

Joon 4 – AH⁺

Joon 5 – A (2)

- d) $[AH^+]_{\text{tegelik}} = 5,71 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

Kõigepealt tuleb leida tasakaalukonstantide väärtused tabelis toodud andmete alusel.

$$K_x = \frac{k_x}{k_{-x}}$$

$$K_h = 0,12 \text{ s}^{-1} / 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 21,82$$

$$K_t = 0,06 \text{ s}^{-1} / 0,5 \text{ s}^{-1} = 0,12$$

$$K_i = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 4,05 \quad (1)$$

Oeniini kohta saab kirjutada massibilansi võrrandi:

$$c_0 = [AH^+] + [A] + [Ah] + [Cc] + [Ct], \quad (1)$$

kus $[AH^+]$ tähistab protoneeritud oeniini, $[A]$ deprotoneeritud oeniini, $[Ah]$ hüdraatunud vormi, $[Cc]$ *cis*-kalkooni ning $[Ct]$ *trans*-kalkooni tasakaalulist kontsentratsiooni.

Järgnevalt tuleb $[AH^+]$, tasakaalukonstantide ja $[H^+]$ kaudu avaldada K avaldistest $[A]$, $[Ah]$, $[Cc]$ ning $[Ct]$ ning asendada saadud võrrandid massibilanssi.

Seejärel saab tuua $[AH^+]$ sulgude ette. See annab lõppvõrrandi:

$$c_0 = [AH^+] \cdot \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} + \frac{K_h}{[H^+]} + \frac{K_h K_t}{[H^+]} + \frac{K_h K_t K_i}{[H^+]} \right) \quad (1)$$

Asendades tasakaalukonstantide, $[H^+]$ ning c_0 väärtused, saame:

$$2 \cdot 10^{-5} = [AH^+] \cdot (1 + 1,585 \cdot 10^{-2} + 2,182 \cdot 10^3 + 2,618 \cdot 10^2 + 1,060 \cdot 10^3)$$

$$2 \cdot 10^{-5} = [AH^+] \cdot 3,505 \cdot 10^3$$

$$[AH^+]_{\text{tegelik}} = 5,71 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad (1)$$

2. osa a) N = 7

Teksti põhjal saab koostada kolm võrrandit. **Võrrandi 1** saab välja kirjutada

$$\text{makrotsükli teo moolisuhtest: } \frac{n_{CB[N]}}{n_{CB[N+1]}} = \frac{m_{CB[N]} \cdot M_{CB[N+1]}}{m_{CB[N+1]} \cdot M_{CB[N]}} = \frac{m_{CB[N]} \cdot (N+1)}{m_{CB[N+1]} \cdot N} = 3 \quad (1)$$

Teame, et makrotsükli korduvate ühikute moolide summa peab olema võrdne reageerinud monomeeri hulgaga. Järelikult kehtib võrrand:

$$n_{\text{monomeer}} = N \cdot n_{CB[N]} + (N + 1) \cdot n_{CB[N+1]}$$

$$= N \frac{m_{CB[N]}}{N \cdot 166 \text{ g/mol}} + (N + 1) \frac{m_{CB[N+1]}}{(N + 1) \cdot 166 \text{ g/mol}} = \frac{m_{CB[N]} + m_{CB[N+1]}}{166 \text{ g/mol}}$$

Reageeritud monomeeri hulk: $n_{\text{monomeer}} = \frac{P \cdot x}{142 \text{ g/mol}}$, kus $P = 0,9$ ning $x = 2,000 \text{ g}$.

Ühendades kaks avaldist saame **võrrandi 2**:

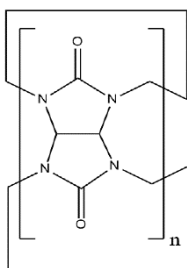
$$\frac{166}{142} \cdot P \cdot x = 2,104 \text{ g} = m_{CB[N]} + m_{CB[N+1]} \quad (1)$$

Võrrandi 3 saame tekstist: $m(CB[N]) - m(CB[N + 1]) = 0,944 \text{ g}$ Võrrandite **3** ja **2** liitmisel saame, et $m(CB[N]) = 1,524 \text{ g}$ ning $m(CB[N + 1]) = 0,580 \text{ g}$. (1)

Asendades leitud massid võrrandisse 1 saame: $1 + \frac{1}{N} = \frac{3 \cdot 0,580 \text{ g}}{1,524 \text{ g}}$, mille lahendiks on

$$N = 7. \quad (1)$$

b)



(1)

c) Kõigepealt tuleb aga leida kompleksi GM moodustumiskonstant $K_{f2} = \frac{[GM]}{[G][M]}$.

Joonise alusel saab välja kirjutada reaktsioonide tasakaalukonstandid, mille kombineerimisel saab avaldada K_{f2} . Selle saame, kui korrutame K_{f1} , K_{a2} ja $1/K_{a1}$:

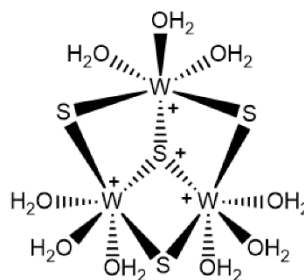
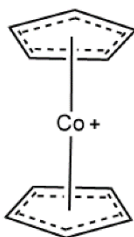
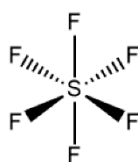
$$\frac{K_{f1} \cdot K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{[GH^+][M]}{[GH^+][M]} \cdot \frac{[GM][H^+]}{[GH^+][M]} \cdot \frac{[GH^+]}{[G][H^+]} = \frac{[GM]}{[G][M]} = K_{f2} \quad (1)$$

Järelikult GH^+M on $\frac{K_{f1}}{K_{f1} \cdot K_{a2}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-2,3}}{10^{-4,8}} = 10^{2,5} \approx 316$ korda stabiilsem kui GM . (1)

Kompleksi GH^+M suurem stabiilsus tuleneb protoneeritud ja positiivset laengut kandva külaliskemolekuli tugevamast vastastikmõjust makrotsükliga. Selle tulemusena hoitakse külalist tugevamini kinni ja seda stabiilsem on ka kompleks.

(1)

d)



(2) 20 p

(2) 20 p