

2026/27. õa keemiaolümpiaadi lahtise võistluse lahendused
Vanem rühm (11. ja 12. klass)
2. oktoober 2026

1. Ühe kurikuulsa rühma elemendid. Autor: Lisette-Liis Loorits (10 p)

- a) **X** = jood (I), **Y** = kloor (Cl), **Z** = broom (Br) (6×0,5)
A = KI
B = KIO₃
C = AgI
D = AgNO₃
E = HClO₄
F = HClO₃
- b) 1. $2\text{KIO}_3 \rightarrow 2\text{KI} + 3\text{O}_2\uparrow$ (0,5)
 2. $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$ (0,5)
 3. $2\text{AgI} (h\nu) \rightarrow 2\text{Ag} + \text{I}_2$ (0,5)
 4. $5\text{HClO}_3 \rightarrow 3\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 või $7\text{HClO}_3 \rightarrow 5\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 või $8\text{HClO}_3 \rightarrow 4\text{HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$ (1)
- c) $n = 1, 3, 5, 7$ (4×0,25)
Selgitus: Halogeenide väliskihis on seitse elektroni. Kovalentse sideme võib moodustada kas üksik elektron või üksik elektron ja teatud arv elektronpaare.
- d) Võimalikest paaridest on **X** ja **Z** raadiused suurima erinevusega. (1)
- e) **G** = ClF₅, **H** = ClF₃, **I** = ClF, **J** = UF₆ (4×0,25)
- f) $3\text{ClF}_3 + \text{U} \rightarrow \text{UF}_6 + 3\text{ClF}$ (0,5)
- g) i) $\text{F} < \text{Cl} < \text{I}$ (0,5)
 ii) $\text{I} < \text{Cl} < \text{F}$ (0,5)

2. Võõrad ja peidetud ühendid. Autor: Karlis Suvi (11 p)

Allikad:

- Lehmann, J. (2002). The chemistry of krypton. Coordination Chemistry Reviews, 233–234, 1–39. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(02\)00202-3](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(02)00202-3)
- Haner, J., & Schrobilgen, G. J. (2015). The Chemistry of Xenon(IV). Chemical Reviews, 115(2), 1255–1295. <https://doi.org/10.1021/cr500427p>

- a) Kuna halogeeni massiprotsent ning moolsuhe on tekstis antud, saame koostada võrrandi
 $0,3666 = \frac{4 \cdot M(\text{Y})}{4 \cdot M(\text{Y}) + M(\text{X})} \Rightarrow M(\text{X}) = 6,911M(\text{Y}).$

Seejärel tuleb järjest läbi proovida erinevaid halogeene ning vaadata, kas leitud $M(\text{X})$ -ile vastab mõni element. Kui **Y** = F, siis $M(\text{X}) = 131,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ehk **X** = Xe.

X = Xe (1)
Y = F (0,5)
A = XeF₄ (0,5)

- b) Koostame ühendi **B** kohta elektroneutraalsusvõrrandi:

$$\chi \cdot \frac{68,80\%}{M(\text{Z})} + (-1) \cdot \frac{31,20\%}{19,00 \text{ g/mol}} = 0 \Rightarrow M(\text{Z}) = 41,897\chi$$

Kui $\chi = 2$, siis $M(\text{Z}) = 83,79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ehk **Z** = Kr.

Z = Kr (1)
B = KrF₂ (1)
C = [KrF⁺][SbF₆⁻] (1)

Koosnegu ühend **D** metallist **M** ja halogeenist Hal. Saame koostada alltoodud võrrandi.

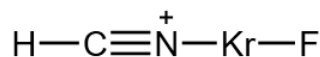
$$\chi \cdot \frac{73,95\%}{M(M)} + (-1) \cdot \frac{26,05\%}{M(Hal)} = 0 \Rightarrow M(M) = 2,8388\chi \cdot M(Hal)$$

Nüüd saab läbi proovida erinevaid väärtuste kombinatsioone. Tekstis on antud, et metalli oksüdatsiooniaste pole suurem kui IV ehk see on maksimaalne väärtus, mida on mõistlik proovida. Korrektne lahendus ilmneb kombinatsiooniga $\chi = 2$ ja Hal = F. Sellisel juhul $M(M) = 107,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ehk **M** = Ag.



Kui **E** = AgF, muutuks oksüdatsiooniaste küll ühe ühiku võrra, kuid tekib vastuolu, sest I on Ag tavapärase oksüdatsiooniaste.

c) (1)



d) **Reaktsioon 1:** Kr + F₂ → KrF₂ (0,5)

Reaktsioon 2: KrF₂ + SbF₅ → [KrF⁺][SbF₆⁻] (0,5)

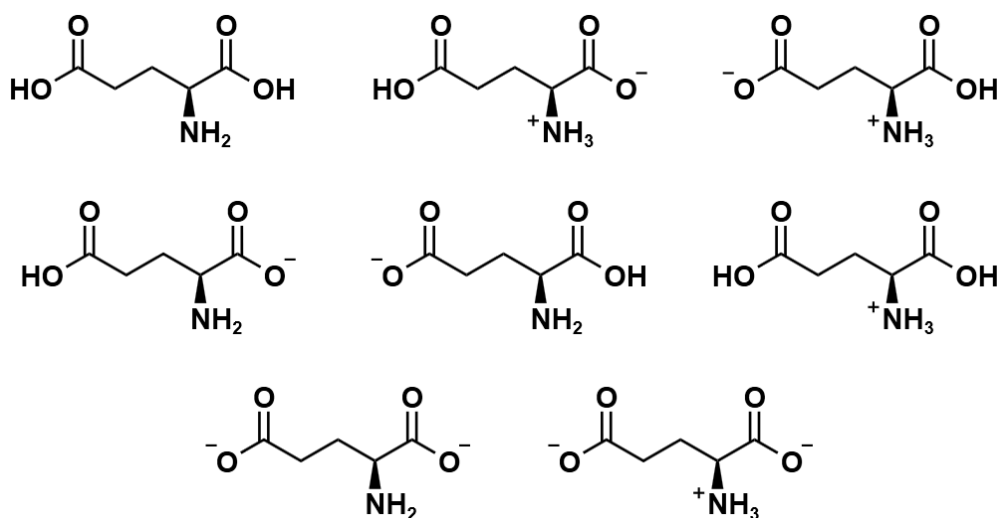
Reaktsioon 4: KrF₂ + [HCNH⁺][AsF₆⁻] → [HCN-Kr-F⁺][AsF₆⁻] + HF (1)

e) KrF₂ + 2AgF₂ + KF + BF₃ → Kr + 2AgF₃ + KBF₄ (1)

3. Maitse olemus. Autor: Nurkhan Torekhanov

(10 p)
(8×0,25)

a)



b) $n(\text{MSG}) = m/M = 23,04 \text{ g} / 169,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,1362 \text{ mol} \Rightarrow c(\text{MSG}) = 0,1362 \text{ M}$

$[-\text{NH}_3^+] + [-\text{NH}_2] = c(\text{MSG})$ ehk kogu MSG esineb kas protoneeritud või protoneerimata aminorühmaga.

$$K_{ac2} = \frac{[-\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[-\text{NH}_3^+]} \Rightarrow [-\text{NH}_3^+] + \frac{K_{ac2}[-\text{NH}_3^+]}{[\text{H}^+]} = c(\text{MSG}) \Rightarrow [-\text{NH}_3^+] = \frac{c(\text{MSG}) \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{ac2}}$$

Analoogi saab kirjutada ka mõlema karboksüülrühma kohta:

$[-\text{COO}^-_{c1}] + [-\text{COOH}_{c1}] = c(\text{MSG})$ ja $[-\text{COO}^-_{c5}] + [-\text{COOH}_{c5}] = c(\text{MSG})$

$$K_{ac1} = \frac{[-\text{COO}^-_{c1}][\text{H}^+]}{[-\text{COOH}_{c1}]} \Rightarrow [-\text{COO}^-_{c1}] + \frac{[-\text{COO}^-_{c1}][\text{H}^+]}{K_{ac1}} = c(\text{MSG}) \Rightarrow [-\text{COO}^-_{c1}] = \frac{c(\text{MSG}) \cdot K_{ac1}}{K_{ac1} + [\text{H}^+]}$$

$$[-\text{COO}^-_{c5}] = \frac{c(\text{MSG}) \cdot K_{ac5}}{K_{ac5} + [\text{H}^+]}$$

Eelnevalt leitud avaldiste põhjal saab koostada laengubilansi võrrandi:

$$[-\text{NH}_3^+] + [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [-\text{COO}^-_{c1}] + [-\text{COO}^-_{c5}] \quad (1)$$

$$\frac{c(MSG) \cdot [H^+]}{[H^+] + K_{ac2}} + [H^+] + c(MSG) = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + c(MSG) \left(\frac{K_{ac1}}{K_{ac1} + [H^+]} + \frac{K_{ac5}}{K_{ac5} + [H^+]} \right) \quad (1)$$

$$\frac{0.1362 x}{x + 10^{-9.67}} + x + 0.1362 = \frac{10^{-14}}{x} + 0.1362 \left(\frac{10^{-2.19}}{10^{-2.19} + x} + \frac{10^{-4.25}}{10^{-4.25} + x} \right) \quad (1)$$

$$x = 1,092 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(x) = -\log(1,092 \cdot 10^{-7}) \approx 6,96 \quad (1)$$

$$\text{c) } c\left(\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}\right) = \frac{[H^+]^2 \cdot K_{ac2}}{([H^+] + K_{ac5})([H^+] + K_{ac1})([H^+] + K_{ac2})} = 6,403 \cdot 10^{-11} \text{ M} \quad (0,5)$$

$$c\left(\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_3^+\text{)-COO}^-\right) = \frac{[H^+]^2 \cdot K_{ac1}}{([H^+] + K_{ac5})([H^+] + K_{ac1})([H^+] + K_{ac2})} = 1,934 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (0,5)$$

$$c\left(\text{OOC-CH}_2\text{-CH(NH}_3^+\text{)-COOH}\right) = \frac{[H^+]^2 \cdot K_{ac5}}{([H^+] + K_{ac5})([H^+] + K_{ac1})([H^+] + K_{ac2})} = 1,684 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (0,5)$$

$$\text{d) } \frac{c(MSG) \cdot [H^+]}{[H^+] + K_{ac2}} + [H^+] + c(MSG) + c(\text{NaHCO}_3) = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + c(MSG) \left(\frac{K_{ac1}}{K_{ac1} + [H^+]} + \frac{K_{ac1}}{K_{ac1} + [H^+]} \right) + n(\text{NaHCO}_3) \cdot \frac{K_{a1}[H^+] + 2K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (1)$$

$$\text{Kui } [H^+] = 10^{-7} \text{ M, siis } n(\text{NaHCO}_3) = 2,485 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow m(\text{NaHCO}_3) = 2,088 \cdot 10^{-2} \text{ g} \quad (1)$$

$$\text{e) } m(\text{NaCl}) = \frac{m(MSG)}{M(MSG)} \cdot M(\text{NaCl}) = (23,04 \text{ g} / 169,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7,96 \text{ g} \quad (0,5)$$

4. Vee leelisis. Autor: Andreas Päkk (9 p)

$$\text{a) } [H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-9,80} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ M} \quad (0,5)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 9,80 = 4,20$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-4,20} = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (1)$$

$$\text{Alternatiivselt saab } [\text{OH}^-] \text{ leida ka vee ioonkorruisest } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[H^+]}.$$

$$\text{Vesinikkarbonaat dissotsieerub: } \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}.$$

$$\text{Teise astme dissotsiatsioonikonstandi avaldis } K_{a2} = \frac{[H^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}.$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_a} \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1,58 \cdot 10^{-10}}{4,69 \cdot 10^{-11}} = 3,37$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 3,37[\text{CO}_3^{2-}], \text{ kus } [\text{CO}_3^{2-}] = x \text{ ja } [\text{HCO}_3^-] = 3,37x$$

$$\text{Massibilansist: } [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 3,37x + x = 5,41 \cdot 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow x = 0,0124 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0124 \text{ M} \quad (1)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 3,37 \cdot 0,0124 \text{ M} = 0,0418 \text{ M} \quad (1)$$

Leelisust L põhjustavate osakeste konsentratsioonide üldvõrrand:

$$L = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$L = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ M} + 0,0418 \text{ M} + 2 \cdot 0,0124 \text{ M} = 0,0667 \text{ M} \quad (0,5)$$

$$\text{b) } L = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (0,5)$$

$$\text{c) i) Värvitu} \quad (0,5)$$

$$\text{ii) Punane (või punakasoranž)} \quad (0,5)$$

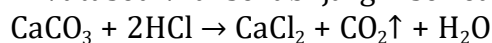
$$d) i) V_{\text{titrant}} = \frac{3,87 + 3,85 + 3,77}{3} = 3,83 \text{ (cm}^3\text{)} \quad (0,5)$$

$$x_0 = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{0,100 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 3,83 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (0,5)$$

$$ii) V_{\text{titrant}} = \frac{12,11 + 12,10 + 12,08}{3} \approx 12,10 \text{ (cm}^3\text{)} \quad (0,5)$$

$$x_1 = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,01210 \text{ dm}^3}{0,100 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 12,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (0,5)$$

e) Arvutused viiakse läbi järgmise reaktsioonivõrrandi põhjal:



$$n(\text{HCl}) : n(\text{CaCO}_3) = 2 : 1$$

$$x_0 = \frac{1}{2} \cdot 12,10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 100,09 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} \approx 606 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (0,5)$$

$$x_0 = 11 \text{ korral } x_0 \approx 551 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x_1 = \frac{1}{2} \cdot 3,83 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 100,09 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} \approx 192 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (0,5)$$

$$x_1 = 3 \text{ korral } x_1 \approx 150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

f) Sobib selline pH väärtus, kus $\text{pH} = \text{p}K_a$.

$$\text{p}K_a = -\log(K_a) = -\log(4,69 \cdot 10^{-11}) \approx 10,3 \quad (0,5)$$

5. Vanad elektrokeemilised rakud. Autor: Karl Johann Külv

(8 p)

Allikas:

- J. W. Strutt, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. December 1885, pp. 781-800, <https://doi.org/10.1098/rstl.1885.0017>

a) Isevoolulise reaktsiooni käigus väheneb Gibbsi energia (ehk $\Delta G < 0$). Valemist $\Delta G = -nFE$ järeldub seega, et isevoolulise protsessi korral peab raku potentsiaal olema positiivne (ehk $E > 0$). Selleks võib proovida kombineerida antud poolreaktsioone.

	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{t})$	$\text{Zn}(\text{t}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{t}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{v}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	Pole võimalik	$E^0 = 0,76 + 0,62 > 0$
$2\text{Hg}(\text{v}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{t}) + 2e^-$	$E^0 = -0,76 - 0,62 < 0$	Pole võimalik

Kaks kombinatsiooni ei ole võimalikud, sest et nende saamiseks kombineeriti kaks redutseerumise või oksüdeerumise reaktsiooni. Selleks, et aga rakk saaks toimida peab olema kombineeritud redutseerumise poolreaktsioon ja oksüdeerumise poolreaktsioon. Eelnevast tabelist on näha, et sobib vaid üks kombinatsioon. Lisaks, anoodil toimub alati oksüdeerumine ja katoodil alati redutseerumine.

$$i) \text{Zn}(\text{t}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \quad (0,5)$$

$$ii) \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{t}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{v}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad (0,5)$$

$$iii) \text{Zn}(\text{t}) + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{t}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Hg}(\text{v}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad (0,5)$$

b) Kuna anoodil toimub oksüdeerumine, mille käigus vabaneb elektrone, siis on anood laetud negatiivselt. Katoodil aga toimub redutseerumine, mille käigus tarbitakse elektrone, seega on katood laetud positiivselt. Elektrolüüseri või aku laadimise korral oleksid anoodi ja katoodi laengud vastupidised.

$$i) - \quad (0,5)$$

$$ii) + \quad (0,5)$$

$$c) E^0 = 0,76 + 0,62 = 1,38 \text{ V} \quad (1)$$

d) t (Celsiuse temperatuur) (1)

Kasutades antud seoseid on võimalik leida, millised variandid sobivad. Absoluutne temperatuur T ei sobi, sest horisontaalteljel on ka 0-st väiksemad väärtused. (Kui mitte pöörata tähelepanu T füüsikalisele sisule, siis sobiks see ? asemele).

Celsiuse temperatuur sobib. Valemis võib teha asenduse: $\Delta G = \Delta H - (t + 273)\Delta S = \Delta H - 273\Delta S - t\Delta S$. Sellisel juhul on algordinaadiks $\Delta H - 273\Delta S$ ning tõusuks $-\Delta S$.

E ei sobi sellepärast, et kui $\Delta G = 0$, peab ka $E = 0$. Graafikult on aga näha, et punane joon ei läbi punkti (0;0).

Reaktsioonis osalevate elektronide arv ei sobi sellepärast, et ühes kindlas reaktsioonis on elektronide arv muutumatu.

e) $\Delta H - T\Delta S = -nFE_t = -nF[1,01864 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20)]$

Võrrandi lahendamiseks tuleb valida kaks temperatuuri ning seejärel lahendada võrrandisüsteem. Tasub tähele panna, et osad temperatuurid on kelvinites (T) ja osad Celsiuse kraadides (t).

Olgu $t_1 = 20$ °C ja $t_2 = 0$ °C, seega $E_1 = 1,01864$ V ja $E_2 = 1,01945$ V.

$$\Delta H - 293\Delta S = -2 \cdot 96485 \cdot 1,01864$$

$$\Delta H - 273\Delta S = -2 \cdot 96485 \cdot 1,01945$$

$$\Delta S = -7,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = -198,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2,5)$$

f) Kuna rakupotentsiaal ei sõltu sellise lihtsustuse korral temperatuurist, siis ei sõltu ka Gibbsi energia temperatuurist. Seega peab Gibbsi energia olema alati võrdne entalpiaga. Kuna valemis $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ei ole temperatuur 0, siis peab olema entroopia muut, ΔS , olema võrdne 0-ga.

$$\Delta S = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1)$$

6. Atsetooni lagunemise kineetika. Autor: Karl Johann Külv (11 p)

Allikas:

- C. A. Winkler, C. N. Hinshelwood, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 149, No. 867 (Apr. 1, 1935), pp. 340-354, <https://www.jstor.org/stable/96409>

a) $v_1 = k_1 p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$
 $v_2 = k_2 p(\text{CH}_2 = \text{CO})$
kus $p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ ja $p(\text{CH}_2 = \text{CO})$ on vastavalt atsetooni ja keteeni osarõhud. (2×1)

b) Atsetooni lagunemise reaktsioon (reaktsioon 1.) on atsetooni suhtes 1. järku. Seega tuleb kontsentratsioonide ja aja vahelise seose leidmiseks kasutada võrrandit, milles $n = 1$.

$$\ln p_0 - \ln p = \ln \frac{p_0}{p} = \ln \frac{p_0}{0,5p_0} = \ln 2 = k_1(\tau - \tau_0)$$

Kuna tegemist on poolestusajaga, siis tähistatakse seda tihti järgmiselt: $t_{0,5}$ (või τ).

Selles ülesandes tähistatakse (suvalist) aega τ -ga, et vältida segamini minemist Celsiuse temperatuuriga, mida tähistatakse t -ga.

$$\text{Seega: } k_1 = \frac{\ln 2}{t_{0,5}} = \frac{\ln 2}{132 \text{ s}} = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

c) Esimeses (I) piirkonnas on näha, et keteeni osarõhk kasvab kogu aeg. See tähendab, et keteeni peab tekkima kiiremini, kui see laguneb. Järelikult on selles piirkonnas $v_1 > v_2$. Kolmandas (III) piirkonnas hakkab keteeni osarõhk langema, mis tähendab, et see laguneb kiiremini kui seda jõuab tekkida. Seega $v_1 < v_2$. Teises (II) piirkonnas toimub üleminek, mis tähendab, et seal peavad reaktsioonide kiirused olema võrdsed. (3×0,5)

I	II	III
$v_1 > v_2$	$v_1 = v_2$	$v_1 < v_2$

- d) $\ln \frac{p_0}{p} = \ln \frac{p_0}{p_0 - x} = k_1 \Delta \tau$, kus x on lagunenud atsetooni osarõhk.

$$\frac{p_0}{p_0 - x} = e^{k_1 \Delta \tau} \Rightarrow p_0 = (p_0 - x) e^{k_1 \Delta \tau} \Rightarrow p_0 = x e^{k_1 \Delta \tau} / (e^{k_1 \Delta \tau} - 1)$$

$$\text{Seega: } p_0 = 72,5 \text{ mmHg} \cdot e^{0,00525 \text{ s}^{-1} \cdot 85,6 \text{ s}} / (e^{0,00525 \text{ s}^{-1} \cdot 85,6 \text{ s}} - 1) = \mathbf{200 \text{ mmHg}}$$

$$\text{Etteantud väärtusega: } p_0 = \mathbf{320 \text{ mmHg}} \quad (1)$$

- e) Graafiku maksimumpunktis (piirkond II) on $v_1 = v_2$. Selleks hetkeks on kogunenud piisavalt keteeni (vaheprodukt), et reaktsioon 2. ja reaktsioon 1. oleksid sama kiired.

$$v_1 = v_2 \Rightarrow k_1 p(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = k_2 p(\text{CH}_2 = \text{CO}) \Rightarrow k_1 \frac{p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{p(\text{CH}_2 = \text{CO})} = k_2$$

Atsetooni osarõhk on võimalik leida kasutades leitud algset osarõhku ja kiiruskonstanti:

$$\ln \frac{p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_0}{p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)} = k_1 \Delta \tau \Rightarrow \ln \frac{p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_0} = -k_1 \Delta \tau \Rightarrow p(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_0 e^{-k_1 \Delta \tau}$$

$$\text{Järelikult: } k_2 = k_1 \frac{p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_0}{p(\text{CH}_3\text{COCH}_3)} e^{-k_1 \Delta \tau}$$

$$\text{Seega: } k_2 = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \frac{200 \text{ mmHg}}{44 \text{ mmHg}} \cdot e^{-0,00525 \text{ s}^{-1} \cdot 85,6 \text{ s}} = \mathbf{1,52 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

$$\text{Etteantud väärtustega: } k_2 = \mathbf{1,58 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} \quad (2,5)$$

- f) Hindamine: iga valesti märgitud variandi eest $-0,5$ p, minimaalne punktisumma 0 p. (2×0,5)
Alapunkti lahendamiseks tuleb analüüsida antud (Arrheniuse) võrrandit:

$$k = A \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{E_a/(0,693RT)}$$

Selle saab viia tavalisemale kujule, milles astme aluseks on e :
 $k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$. Selleks saab kasutada valemit: $a^b = c^{b \cdot \log(a)/\log(c)}$. On näha, et

“teisendusfaktoriks” on $\frac{\log(0,5)}{\log(e)} = -0,639$. Kui korrutada algse kuju astendajat saadud

faktoriga ning vahetada alus e vastu, saab Arrheniuse võrrandi tavalise kuju. Selleks, et

saada lineaarne seos kujul $y = ax + b$ suuruste k ja T vahel, tuleb Arrheniuse võrrandit

logaritmda: $\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$. Niisiis on üheks sobivaks kujuks **$\ln k$ vs T^{-1}** . Sobib ka

kuju **$\log(k^{-1})$ vs T^{-1}** , kusjuures $\log(k^{-1}) = -\log(k)$. Selle saamiseks tuleb leida esmalt

kümnnendlogaritm: $\log k = -\frac{2,303 \cdot E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log A$. Järelikult, et saada valikute seas antud

variant, tuleb korrutada seost -1 -ga. See aga ei muuda graafiku olemust: graafik jääb ikka

lineaarseks, kuid tõusu ja algordinaadi märgid muutuvad vastupidisteks.

Celsiuse temperatuuriga valikud $\log k$ vs t^{-1} ja $\ln k$ vs t^{-1} ei sobi sellepärast, et tekiksid kujud

$$\log k = -\frac{2,303 \cdot E_a}{R} \cdot \frac{1}{t+273} + \log A \text{ ja } \ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{t+273} + \ln A.$$

☐ k vs t	☐ $\ln k$ vs t	☐ $\ln k$ vs $\ln T$	☒ $\log(k^{-1})$ vs T^{-1}
☐ $\log k$ vs t^{-1}	☐ k^{-1} vs T	☐ $\ln k$ vs t^{-1}	☒ $\ln k$ vs T^{-1}

- g) Kõige paremini oleks võimalik aktivatsioonienergia leida kasutades lineaarset regressiooni. Selle käigus pannakse läbi punktisarve sirge, mille kaugus kõikidest punktidest on vähim (s.t sirge ei läbi tõenäoliselt kõiki punkte). Sellise lähendamise abil on võimalik võtta arvesse mõõtmisel tekkinud väikseid vigu. On võimalik leida selle sirge vabaliige ja tõus, millest omakorda aktivatsioonienergia. Eelnevast alapunktist: $\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$. Selle võrdlemisel sirge võrrandiga selgub, et $tõus = -\frac{E_a}{R}$ ja $vabaliige = \ln A$. Seega: $E_a = -R \cdot tõus$.

Lineaarset regressiooni suudavad teha paljud teaduslikud kalkulaatorid ja tabelarvutusprogrammid. Selleks tuleb sisestada andmed koordinaatide kaupa ning sellisel kujul, et teoreetiliselt annaksid need punktid sirge. Seega selleks, et leida aktivatsioonienergia, tuleb esmalt leida absoluutsete temperatuuride pöördväärtused ning logaritmid kiiruskonstantidest. Seejärel saab nende punktide alusel teostada lineaarse regressiooni.

Kalkulaatoris arvutamiseks tuleb tihti valida statistiliste arvutuste režiim, sealt lineaarne režiim ning sisestada andmed (temperatuuride pöördväärtused ja kiiruskonstantide logaritmid). Seejärel saab hakata andmeid analüüsima ning arvutama erinevaid statistilisi karakteristikuid. Sealt on võimalik leida lineaarne regressioon ning arvutada tõusu väärtus. Juhul, kui sellised võimalused puuduvad, on võimalik leida aktivatsioonienergia ka "käsitsi". Selleks tuleb jagada kaks Arrheniuse võrrandit:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-E_a/(RT_1)} / e^{-E_a/(RT_2)} = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow$$

$$E_a = R \ln \frac{k_1}{k_2} / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Kuna valida on võimalik suvalised k_1 ja T_1 ning k_2 ja T_2 paarid, siis alumisel pildil on arvutatud välja kõik kombinatsioonid. Lahtri värvus sõltub sellest, kui palju see erineb lineaarse regressiooni abil saadud väärtusest ($285129 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rohelised lahtrid ei erine rohkem kui 0,05%, kollased rohkem kui 0,75%, oranžid rohkem kui 2,5% ja punased rohkem kui 5%.

		815	825	835	855	875	885	895	T2 [K]
T1 [K]	k1 [s-1]	0.000415	0.000693	0.00116	0.00301	0.0073	0.0116	0.0182	k2 [s-1]
815	0.000415		286635	290786	286979	283338	285312	286613	
825	0.000693	286635		295040	287099	282631	285073	286609	
835	0.00116	290786	295040		282984	279340	282934	285085	
855	0.00301	286979	287099	282984		275522	282899	286211	
875	0.0073	283338	282631	279340	275522		298171	297401	
885	0.0116	285312	285073	282934	282899	298171		296613	
895	0.0182	286613	286609	285085	286211	297401	296613		

Excelis saab kasutada lineaarse regressiooni jaoks funktsiooni LINEST, mis arvutab välja korraga nii joone tõusu kui ka vabaliikme. Alternatiivselt võib arvutada tõusu ka eraldi kasutades funktsiooni SLOPE.

	A	B	C	D	E
1	Temperatuur (t) [°C]	Kiiruskonstant (k) [s ⁻¹]	Temperatuur (T) [K]	T pöördväärtus (T-1) [K ⁻¹]	k logaritm (lnk)
2			=A2+273	=1/C2	=LN(B2)
3	542	0.000415	815	0.001227	-7.7872
4	552	0.000693	825	0.001212	-7.2745
5	562	0.00116	835	0.001198	-6.7593
6	582	0.00301	855	0.001170	-5.8058
7	602	0.0073	875	0.001143	-4.9199
8	612	0.0116	885	0.001130	-4.4568
9	622	0.0182	895	0.001117	-4.0063
10					
11		Tõus (a)	Ea [J/mol]		
12		=SLOPE(E3:E9,D3:D9)	=-8.314*B12		
13		-34295.093	285129		

$$E_a = 285000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)

Hindamine: vastavalt tulemuste erinevusele 285129 J·mol⁻¹-ist. Tulemus erineb: ≤2,5% – 2 p; ≤5% – 1 p. Kui tulemus erineb >5%, siis 0 p.

7. Erilised metaboliidid. Autor: Andreas Päkk

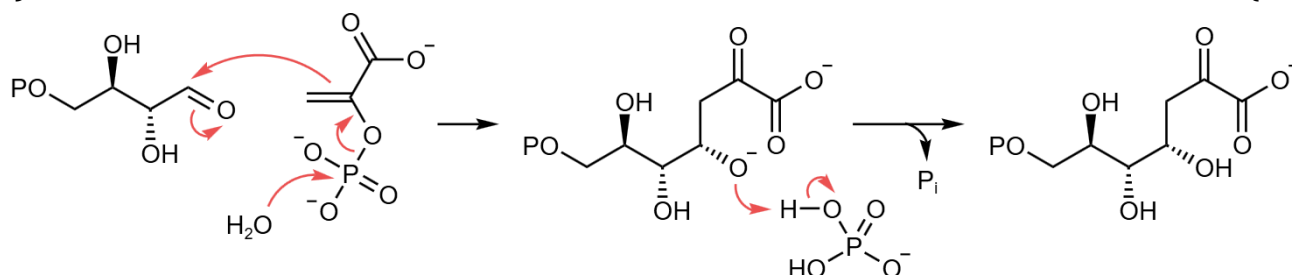
(10 p)

Allikad:

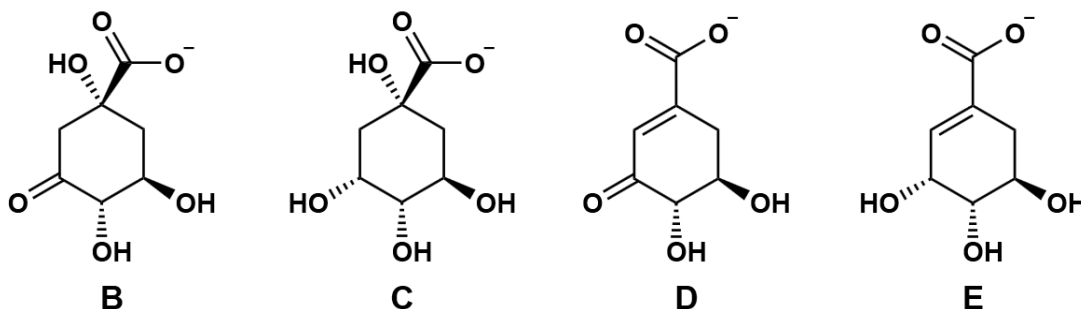
- International Union of Biochemistry and Molecular Biology. (2002). *Shikimate and chorismate biosynthesis*. <https://iubmb.qmul.ac.uk/enzyme/reaction/misc/shikim.html>

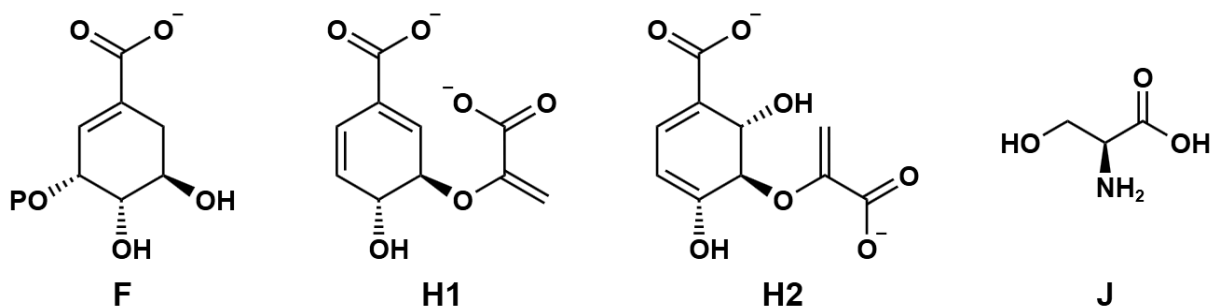
a) Aldoolreaktsioon

(0,5)

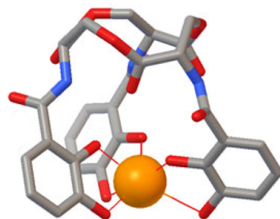


- b) Reaktsiooniskeemil on kujutatud šikimaadi **E** ja korismaadi **H1** biosünteesi, mis on lähteaineks aromaatsetele aminohapetele *L*-fenüülalaniin, *L*-türosiin ning *L*-trüptofaan ja lipiidsetele vitamiinidele K₁ (füllokinoon), K₂ (menakinoon) ning B₉ (foolhape). Imetajatel puudub antud metabolismirada. (8×1)





- c) **K** (enterobaktiin) on **heksadentaatne**, kasutades Fe^{3+} iooniga kelateerumiseks kuute katehoolset hapniku aatomit. (0,5)



<https://pdb101.rcsb.org/motm/193>

- d) Reaktsioonide jadas moodustub 3 uut C–N sidet ja 3 uut C–O sidet. Iga uue keemilise sideme moodustumist vahendab üks 1 ATP molekul, seega kokku kulub 6 ATP molekuli.



K struktuurivalemist järeldub, et *L*-aminohape **J** on *L*-seriin, mille kõrvalahelas on **I** karboksüülrühmaga reageeriv nukleofiilne hüdroksüülrühm.

$x = 6$ (0,5)

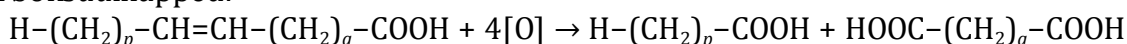
$y = 3$ (0,5)

8. Karboksüülhapete mõistatus. Autor: Andreas Päkk (9 p)

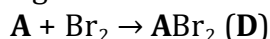
- a) i) Karboksüülhappe **A** reageerimine broomiga viitab sellele, et ühend sisaldab vähemalt ühte C=C kaksiksidet, mis osaleb liitumisreaktsioonis. Sellest tulenevalt saame avaldada **A** üldvalemi:



Osonolüüsireaktsioonis lõhestatakse esmalt C=C side, misjärel oksüdeeritakse vastavad süsiniku aatomid karboksüülrühmadeks ($-\text{COOH}$). Niisiis on **B** ja **C** küllastunud karboksüülhapped:



A reageerib ühe ekvivalendi broomiga:

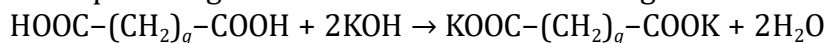


$$M(\text{ABr}_2) = M(\text{A}) + 2M(\text{Br})$$

$$M(\text{ABr}_2) = [2M(\text{Br}) \cdot 100\%]/52,92\% \approx 302 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{A}) = M(\text{ABr}_2) - 2M(\text{Br}) = 302 \text{ g/mol} - 2 \cdot 79,90 \text{ g/mol} = 142,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1,5)$$

- ii) Diprotoonne hape **C** reageerib kahe ekvivalendi titrandiga:



$$n(\text{KOH}) = m/M = (\rho V)/M$$

$$n(\text{KOH}) = (0,10 \cdot 1,090 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 17,44 \text{ cm}^3)/56,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,03388 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}) = \frac{1}{2} \cdot 0,03388 \text{ mol} = 0,01694 \text{ mol} \quad (1,5)$$

- b) i) Karboksüülhappe **C** molekulivalem:

$$M(\text{C}) = M(\text{C}) \cdot (q + 2) + M(\text{H}) \cdot (2q + 2) + 4M(\text{O})$$

$$M(\text{C}) = 14,03q + 89,86 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$n(\text{C}) = m/M = 2,000 \text{ g}/(14,03q + 89,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \approx 0,01694 \text{ mol}$$

Võrdus kehtib, kui $q = 2$, seega **C** = $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ ehk **C**₄**H**₆**O**₄. (2)

ii) Karboksüülhappe **A** molekulivalem:

$$M(\mathbf{A}) = M(\mathbf{C}) \cdot (p + q + 3) + M(\mathbf{H}) \cdot (2p + 2q + 4) + 2M(\mathbf{O})$$

$$M(\mathbf{A}) = 14,03p + 14,03q + 72,38 \approx 142,2 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

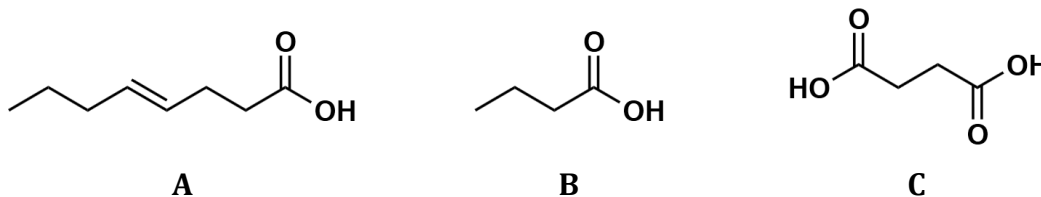
Ülesande tingimustega sobib, kui $q = 2$ ja $p = 3$.

A = $\text{H}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ ehk $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$.

(2)

c)

(3×0,5)



d) Jahe lahjendatud KMnO_4 lahus – KMnO_4 oksüdeerib alkeeni vitsinaalseks diooliks (ühend, kus hüdroksüülrühmad asetsevad kõrvuti süsiniku aatomitel), mille käigus valastub lahuse violetne värvus. (0,5)

9. Siirdemetallid orgaanilises keemias. Autor: Karlis Suvi

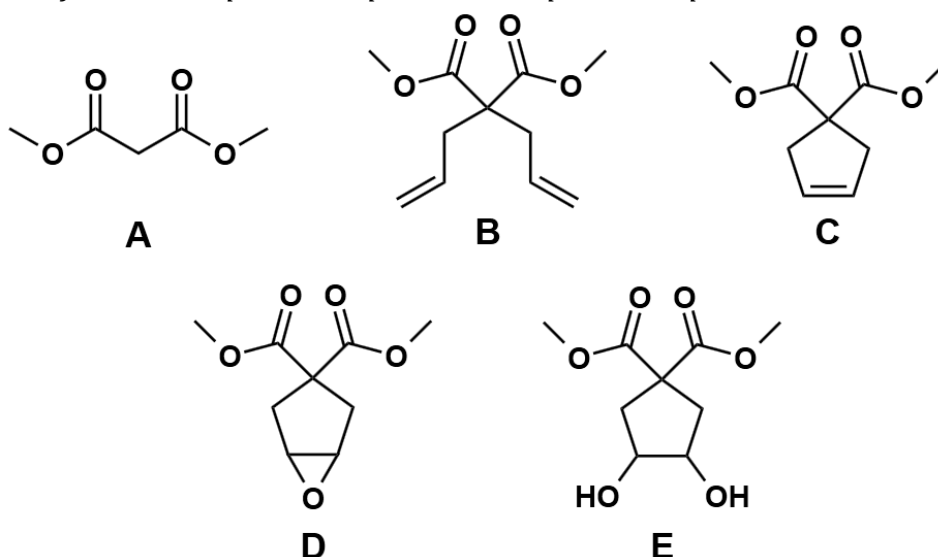
(12 p)

Allikad:

- Tanaka, M., Demizu, Y., Nagano, M., Hama, M., Yoshida, Y., Kurihara, M., & Suemune, H. (2007). Lipase-Catalyzed Kinetic Resolution of Cyclic trans-1,2-Diols Bearing a Diester Moiety: Synthetic Application to Chiral Seven-Membered-Ring α,α -Disubstituted α -Amino Acid. The Journal of Organic Chemistry, 72(20), 7750–7756. <https://doi.org/10.1021/jo701317d>
- Glasnov, T. N., & Kappe, C. O. (2010). Toward a Continuous-Flow Synthesis of Boscalid®. Advanced Synthesis & Catalysis, 352(17), 3089–3097. <https://doi.org/10.1002/adsc.201000646>
- Ryan P. Wurz, André B. Charette; An Expedient and Practical Method for the Synthesis of a Diverse Series of Cyclopropane α -Amino Acids and Amines. Journal of Organic Chemistry 20 February 2004; 69 (4): 1262–1269. <https://doi.org/10.1021/jo035596y>

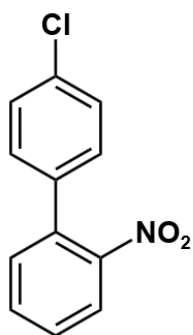
a) Hindamine: **A** ja **E** eest 0,5 p, kokku 1 p. **B–D** eest 1 p, kokku 3 p.

(4)

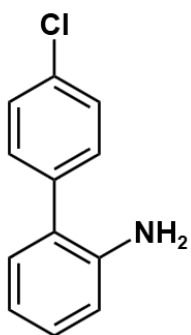


b)

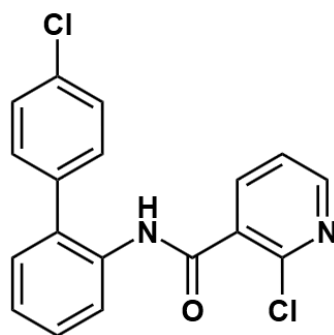
(3×1)



F



G



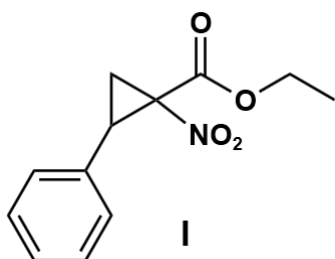
H

c) Amiid

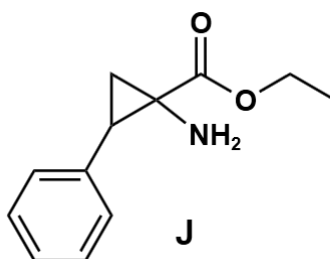
(1)

d)

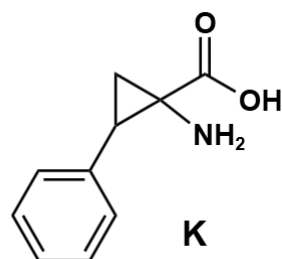
(3×1)



I



J



K

e) Ainus redutseeriv reagent on Zn, HCl.

(1)