2024/25. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
11.–12. klass

1. Test (10 p)

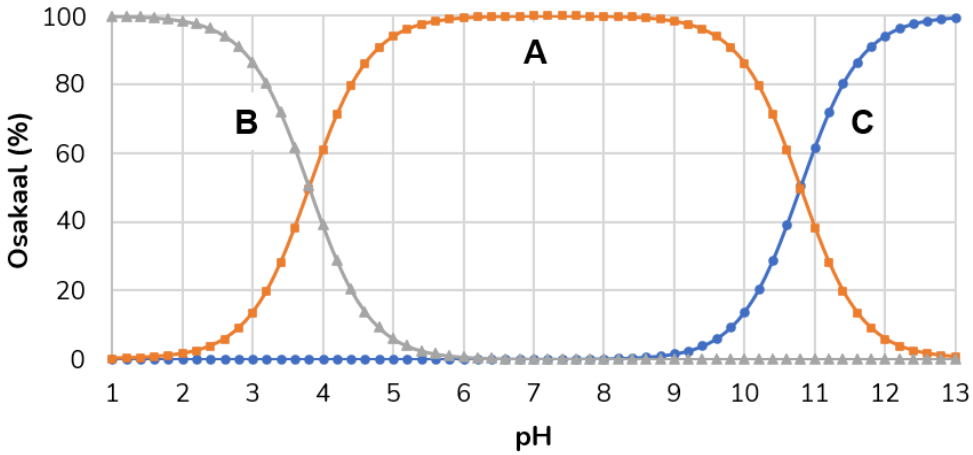
a) Arvuta:

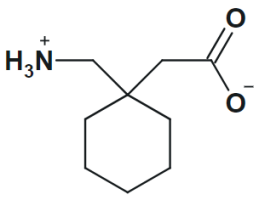
i) vesinikioonide kontsentratsioon (mol · dm^{-3}) vesilahuses, mille pH = 2,0. (1)

ii) 0,02 M NaOH vesilahuse pH väärtus. (1)

b) Kirjuta H_2SO_4 esimese ja teise astme dissotsiatsiooni kujutavad võrrandid. (1)

Ravim gabapentiin (GBP) on pidurdusvirgatsaine 4-aminobutaanhappe (GABA) derivaat ehk struktuuriline analoog, mida kasutatakse meditsiinis epilepsia ja närvikahjustusest põhjustatud kroonilise valu raviks. Alltoodud graafikul on kujutatud kaksikioonse gabapentiini **A** ja selle laenguliste vormide **B** ning **C** protsentuaalset osakaalu vesilahuses tulenevalt keskkonna pH-st.





A

c) Põhjenda lühidalt, kumb ühend on lipofiilsem ehk rasvlahustuvam, kas GABA või GBP. (1)

d) Ringita gabapentiini vormis **A** funktsionaalrühm, mis käitub vesilahusesse **i)** vesinikioonide lisamisel Brønstedi alusena ja **ii)** hüdroksiidioonide lisamisel Brønstedi happena. (1)

e) Joonista gabapentiini vormide **B** ja **C** struktuurivalemid. (2)

f) Arvuta pH = 4,0 juures **A** ja **B** kontsentratsioonide suhe [**A**] : [**B**], kasutades Henderson-Hasselbalchi võrrandit, kui gabapentiini $K_{a1} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$. (2)

Gabapentiini poolestusaeg (ajavahemik, mille vältel laguneb ainevahetuse käigus pool aine kogusest) on inimorganismis keskeltläbi 6 tundi.

g) Arvuta, mitu mg gabapentiini on organismis teoreetiliselt järel, kui 300 mg toimeainet sisaldava tableti manustamisest on möödunud täpselt 24 tundi. (1)

2. Heal ühendil mitu isomeeri (10 p)

Krotoonaldehüüd ehk 2-butenaal (C_4H_6O) on teravalõhnaline ühend, mida leidub näiteks sojaubadest valmistatud toiduõlis. 2-butenaalil esineb hulk erineva struktuuri ning füüsikalis-keemiliste omadustega isomeere.

a) Joonista 2-butenaali graafiline struktuurivalem. (1)

b) Kirjuta ja tasakaalusta C_4H_6O täieliku põlemise reaktsioonivõrrand kasutades ***täisarvulisi*** kordajaid. (1)

c) Joonista 2-butenaali ***kuus*** erinevat struktuuriisomeeri: (6)

i) ***kaks*** ketorühma sisaldavat isomeeri;

ii) ***kaks*** viielülilise tsükliga isomeeri;

iii) ***kaks*** ühte süsinik-süsinik kolmiksidet sisaldavat isomeeri.

d) Arvuta, mitu kuupdetsimeetrit (dm^3) gaasilist vesinikku kulub normaaltingimustel 10,5 cm^3 2-butenaali (ρ = 0,856 g · cm^{-3}) täielikuks hüdrogeenimiseks 1-butanooliks. (2)

3. Värvilised olendid (11 p)

Gemma saarel elavad müütilised olendid, kelle nahavärv oleneb sellest, millise metallilise elemendi ühendeid nad toiduks tarvitavad. Riik on tuntud oma värviliste olendite poolest, keda nimetatakse Laetusteks.

Viridis armastab oma teelt leitud rohelisi kivikesi süüa. Kivikesed on teatud metalli vesiniksoola kristallid, mida kasutati Victoria-aegsel Inglismaal värvainena. Soola katiooni massiprotsendiline sisaldus on 33,91%. Soola anioon (M_{anioon} = 123,9 g·mol^{-1}) sisaldab VA rühma elementi, mille oksüdatsiooniaste on +III.

a) **i)** Tuvasta arvutustega kirjeldatud vesiniksoola valem ning **ii)** anna ühendile nomenklatuurne nimetus. (3,5)

Purpura kaevandab oma lemmiksnäkke hiiglaslikes violetset värvi mägedes. Tema toiduks on mineraal **XY**$(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ molaarmassiga 499,4 g·mol^{-1}, milles w(**X**) = 10,41%, w_{vesinik} = 4,84%.

b) Tuvasta arvutustega, mitu vee molekuli on Purpura lemmiksnäkis. (0,5)

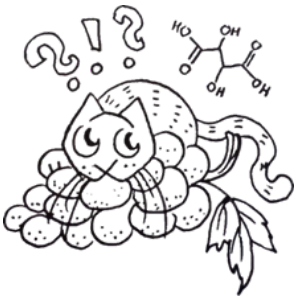
c) **i)** Tuvasta arvutustega kirjeldatud mineraali valem ning **ii)** anna ühendile nomenklatuurne nimetus. (2)

Albus leiab, et tema toit on maitsvaim, kui seda enne söömist veidi aega soolhappes leotada. Albus toitub teatud soola dihüdraadist, mille reageerimisel vesinikkloriidhappega tekivad oksiid **Z** (w_{hapnik} = 20,71%), naatriumkloriid ning vesi.

d) Tuvasta arvutustega oksiidi **Z** valem. (3)

e) Millisest mineraalist Albus toitub? Kirjuta mineraali **i)** valem ning **ii)** nimetus. (2)

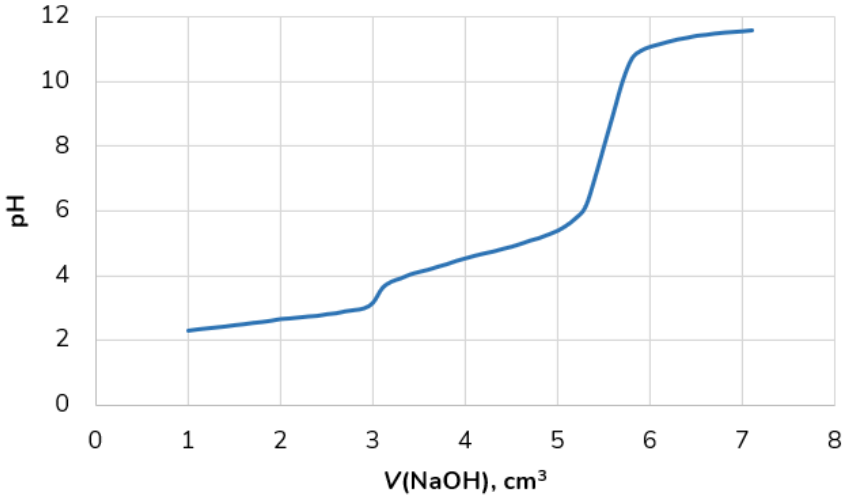
4. Hapud viinamarjad (9 p)



Puuviljamahlade happelisus jääb sageli pH vahemikku 2–4. Huvitaval kombel on üks madalaima pH-ga mahladest punaste viinamarjade mahl, mille happelisust põhjustab peamiselt viinhape ehk 2,3-dihüdroksübutaandihape üldvalemiga $C_4H_6O_6$. Mahlade happelisust saab laboris uurida potentsiomeetrilisel tiitrimisel aluselise titrandiga, nagu NaOH lahus.

a) Kirjuta ja tasakaalusta NaOH ning viinhappe vahelise reaktsiooni võrrand. (1)

Mahlaproovi tiitrimisel kasutati 0,25 M NaOH lahust, mille käigus saadi järgnev tiitrimiskõver:



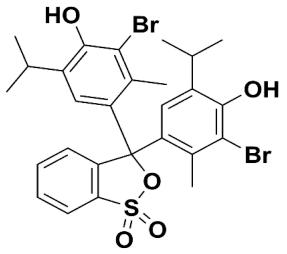
b) Määra graafiku põhjal, mitu cm^3 titranti kulub tiitrimisel ***teise*** stöhhiomeetriapunktini jõudmiseks. (1)

c) Arvuta viinhappe kontsentratsioon (g · dm^{-3}) antud mahlas, kui tiitrimiskõvera saamiseks tiitriti 20 cm^3 viinamarjamahla. (2)

d) Nimeta kaks põhjust, miks on antud analüüsi kasulik läbi viia potentsiomeetrilisel tiitrimisel, mitte lõpp-punkti määramisel sobiva indikaatori (nt fenoolftaleiin) abil. (2)

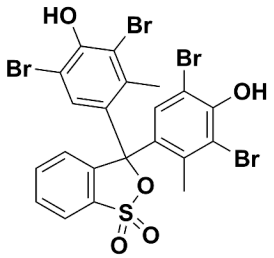
Tiitrimisreaktsioonide läbiviimisel kasutatakse lõpp-punkti määramiseks sageli indikaatoreid – ühendeid, mille protoneeritud ja deprotoneeritud vormid on struktuurilt piisavalt erinevad, et vastavad lahused erineksid värvilt. Järgnevalt on toodud neli indikaatorit koos vastavate pK_a väärtuste ning sulgudes antud pöördealadega:

Broomtümoolsinine



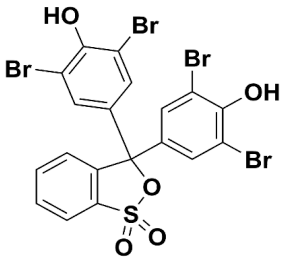
7,1 (6,0–7,6)

Broomkresoolroheline



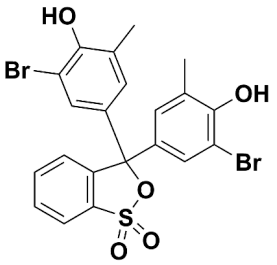
4,7 (3,8–5,4)

Broomfenoolsinine



4,1 (3,0–4,6)

Broomkresoollilla



6,3 (5,2–6,8)

e) Arvestades eeltoodud ühendite pK_a väärtustega, määra, milliseid neist saaks kasutada viinhappe lahuse tiitrimisel indikaatorina. (1,5)

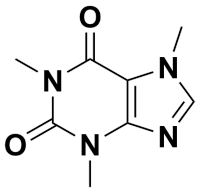
f) Viinhape struktuuris on kaks stereotsentrit, millest tulenevalt esineb molekul looduses erinevate stereoisomeeridena. Joonista viinhappe kõikvõimalikud stereoisomeerid. (1,5)

5. Depresso? Joo espressot! (10 p)

Kofeiin on puriinalkaloidide rühma kuuluv keemiline aine. Seda leidub paljudes toitudes ja jookides, ennekõike kohvis, tees ja energiajookides, aga ka koolajookides ning šokolaadis. Öeldakse, et kofeiin on maailmas enim tarbitud stimulant, mis peletab väsimuse ja taastab erksuse.

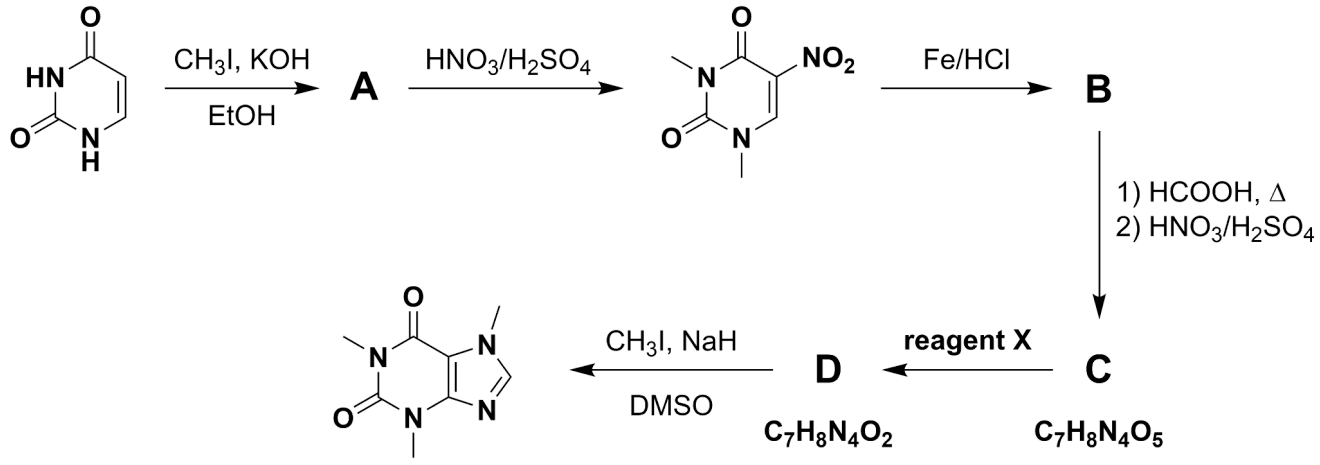
a) Vali loetelust, millised funktsionaalsed rühmad esinevad kofeiini struktuuris. (1)

- ☐ alküülrühm
- ☐ areen
- ☐ amiin
- ☐ ketoon
- ☐ laktaam (ehk tsükliline amiid)
- ☐ laktoon (ehk tsükliline ester)



Kofeiin

Kofeiini laboratoorset sünteesi kirjeldab järgmine skeem:



Vihjed:

- On teada, et **B** → **C** esimesel sammul tekib H_2O.
- Ühend **D** on kahetsükliline.

b) Joonista ühendite **A**–**D** struktuurivalemid. (4)

c) **i)** Kirjuta **A**-ga reageeriva elektrofiilse osakese valem, mis tekib eelnevalt HNO_3 reageerimisel H_2SO_4-ga ning **ii)** joonista ühendi **A** resonantsstruktuur, mis tingib nitrorühma asukoha molekulis. (1)

d) Vali, milline **reagent X** sobib reaktsiooni **C** → **D** läbiviimiseks. (1)

- ☐ $LiAlH_4$
- ☐ Fe/CH_3COOH
- ☐ $K_2Cr_2O_7$
- ☐ $KMnO_4$

On teada, et vastupidavusaladel, nagu rattaspordil, triatlonil või sõudmisel, võib kofeiini tarbimine enne võistlust märgatavalt sportlase sooritusvõimekust parandada. Keemik Ester on samuti triatloni harrastaja ja üritab osa võtta Tallinnas toimuvast Ironman 70.3 võistlustest. Ta leidis, et kofeiini positiivse toime saavutamiseks on vaja tarbida 3–6 mg kofeiini 1 kg kehakaalu kohta tund aega enne starti.

e) Arvuta, milline on minimaalne kofeiini kogus (mg), mida Ester peab tarbima selle positiivse toime saavutamiseks, kui ta kaalub 75,0 kg. (1)

Kofeiinisisaldus Coca-Colas on 0,100 g/l ning üks tassitäis (30 ml) espressost sisaldab keskmiselt 64,0 mg kofeiini.

f) Arvuta, mitu **i)** liitrit Coca-Colat ja **ii)** milliliitrit espressot peaks Ester jooma, et saavutada alapunktis **e)** arvutatud kofeiini kogust. (2)