

2025/26. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded

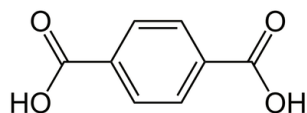
11.–12. klass

1. Test

(10 p)

- a) Joonista brutovalemile C_3H_8O vastavate struktuuriisomeeride A–C struktuurivalemid, järjestades need keemistemperatuuri **kasvu** järjekorras. (2,5)
- b) Vali punktist a) C_3H_8O struktuuriisomeer (A–C), mille lahustuvus vees on madalaim. (0,5)
- c) Määra, mitu struktuuriisomeeri on kokku ühendil brutovalemiga $C_4H_{10}O$. (1)
- d) Ringita õiged vastusevariandid. (2)
- i) Glütserool (propaan-1,2,3-triool) on *alkohol* / *ester* / *eeter* / *karboksüülhape*, mille triestrid moodustavad olulise osa *valkudest* / *lipiididest* / *süsivesikutest*.
- ii) Butaan-2-ooli oksüdeerimisel tekib *aldehüüd* / *ketoon* / *karboksüülhape*. Propanaali redutseerimisel tekib *aldehüüd* / *ketoon* / *alkohol*.

Polüetüleentereftalaat (PET) on polümeer, mida saab valmistada polükondensatsiooni teel, kus lähteaineteks on etaan-1,2-diool ja tereftaalhape. Polükondensatsioon on polümeeri moodustumise reaktsioon, mille käigus tekib lisaks polümeerile ka üks madalmolekulaarne aine, milleks on antud juhul vesi.



Tereftaalhape

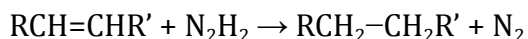
- e) Joonista PET-i struktuurivalem. (1)
- f) Arvuta, mitu mooli vett tekib reaktsioonis, kui n mooli tereftaalhapet reageerib n mooli etaan-1,2-diooliga, moodustades täpselt ühe lineaarse ahelaga polümeeri molekuli. (1)
- g) Tiool on alkoholi analoog, kus hapniku aatom on asendatud väävl aatomiga. Põhjenda lühidalt, kuidas ja miks erinevad etaantiooli (CH_3CH_2SH) ja etanooli i) keemistemperatuurid ning ii) happelised omadused. (2)

2. Lämmastiku jälil

(10 p)

Lämmastiku aatomite oksüdatsiooniaste varieerub ühendites –III-st V-ni. Lämmastiku oksiid A on neutraalne gaas, mis ei reageeri veega, kuid oksüdeerub kokkupuutel õhuhapnikuga kiiresti punakaspruuni värvusega gaasiks B (**reaktsioon 1**). B vees lahustumisel tekib segu nõrgast happest C ja tugevast happest D (**reaktsioon 2**). Gaas B esineb madalal temperatuuril veeldatud olekus värvitu dimeerina E, mille molekulid sisaldavad ühekordset N–N sidet.

Lämmastik moodustab lisaks oksiididele ka mitmeid hüdriide, mille tuntuimaks esindajaks on ammoniaak. Ammoniaagi mõõdukal oksüdeerimisel leeliselises hüpokloriti lahuses tekib õlitaoline hüdrasiin (N_2H_4), mis käitub sarnaselt ammoniaagiga vesilahuses Brønstedti alusena, liites endaga vesinikioone. Oksüdeerides hüdrasiini omakorda vesinikperoksiidiga on võimalik valmistada ebastabiilset diimiidi (N_2H_2) (**reaktsioon 3**), mida kasutatakse orgaanilises sünteesis alkeenide hüdrogeenimisel.



Lämmastikku sisaldav ühend W ($w_{\text{lämmastik}} = 14,15\%$) on üks väheseid teadaolevaid taevasinise värvusega gaase, mille valmistamist on järgnevalt kirjeldatud. Fluoritud etaanhape X ($w_{\text{fluor}} = 49,99\%$) reageerimisel hõbe(I)oksiidiga tekib sool Y (**reaktsioon 4**). Soola Y edasisel kuumutamisel tahke joodiga moolivahekorras 1 : 1 moodustub õhust ($M_{\text{õhk}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 6,755 korda raskem gaasiline haloalkaan Z, hõbehalogeniid ning süsinikdioksiid. Ühendi Z fotokatalüüsil A-ga UV-valguse käes saadaksegi kuueaatomilise koostisega W ning regenereeritakse jood (**reaktsioon 5**).

- a) Kirjuta hapetele C ja D vastavate lämmastiku oksiidide valemid. (1)
- b) Joonista ühendite C, D ja E Lewisi struktuurivalemid. (2,5)

- c) Joonista **i)** monoprotoneeritud ja **ii)** diprotoneeritud hüdrasiini molekulide Lewisi struktuurivalemid. (1)
- d) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–5** võrrandid. (5)
- e) Joonista gaasi **W** Lewisi struktuurivalem. (0,5)

3. Kalorimeetrid

(10 p)

Soojushulk, mis tuleb anda kehale massiga m selleks, et tõsta selle temperatuuri algtemperatuurilt T_1 lõpptemperatuurile T_2 , avaldub valemiga $q = mc\Delta T$. Selles valemis on võrdeteguriks erisoojus c , mis on iga aine jaoks iseloomulik ning näitab, kui palju soojust tuleb anda ühikulise massiga kehale, et selle temperatuur tõuseks ühe kraadi võrra.

a) Kirjuta õiged valemid.

i) Kuidas avaldub molaarne soojusmahtuvus konstantsel rõhul (C_p) ΔH kaudu? Selgita kasutatavaid tähiseid. (0,5)

ii) Kuidas on omavahel seotud molaarne soojusmahtuvus konstantsel rõhul (C_p) ja molaarne soojusmahtuvus konstantsel ruumalal (C_v) ühe konkreetse gaasi jaoks? (0,5)

Joly kalorimeetriga (leiutatud 19. sajandi lõpus) on võimalik mõõta gaaside soojusmahtuvusi konstantsel ruumalal. Joly kalorimeetris on kaks identset metallist sfääri. Ühes neist on vaakum, teise pannakse uuritav gaas. Sfäärid ripuvad traadiga kangkaalu küljes. Sfääre hakatakse soojendama veeauruga. Veeaur kondenseerub sfääridele ning annab soojust ära. Selle tulemusel soojenevad nii sfäärid kui ka gaas ühes sfääris. Gaasi temperatuuri mõõdetakse termomeetriga. Kuna gaasiga sfääri soojusmahtuvus on suurem, kondenseerub sinna rohkem vett. See aga viib kaalud tasakaalust välja. Kondenseerunud vee mass on võrdne kaaluvihhi massiga m , mis tuleb asetada tühja sfääri poole kaalukaussile, et kaal oleks jälle tasakaalus.

Olgu sfääri ruumala 1,5 liitrit. Üks sfäär täideti uuritava gaasiga, lõpprõhk oli 4,5 MPa temperatuuril 20 °C. Pärast mõningast auruga soojendamist tuli kaalu tasakaalu säilitamiseks asetada kaalukaussile 0,25-grammine viht. Selle aja jooksul oli gaasi temperatuur tõusnud 30 °C-ni.

b) Arvuta gaasi hulk (mol) gaasiga täidetud sfääris, kasutades ideaalse gaasi olekuvõrrandit $pV = nRT$, kus gaasikontant $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). (1)

c) Arvuta sfääris oleva gaasi soojusmahtuvus C_v ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) konstantsel ruumalal kui vee aurustumissoojus on $2257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. (1,5)

Tänapäeval Joly kalorimeetrit enam eriti ei kasutata. Selle asemel on kasutusel näiteks pommkalorimeeter, millega on võimalik mõõta reaktsiooni soojusefekti konstantsel ruumalal. Pommkalorimeeter koosneb hästi isoleeritud vesivannist, millesse on sukeldatud konstantse ruumalaga reaktor ("pomm"). Kogu soojus, mis reaktsiooni käigus eraldub, neeldub reaktoris ning vees, mille temperatuuri mõõdetakse.

Laboris on kasutusel kalorimeeter, mis sisaldab 100 ml vett temperatuuriga 20 °C. Reaktori soojusmahtuvuse määramiseks viiakse läbi katse heksaaniga ($\rho = 0,6594 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$), mille põlemisentalpia on $-4163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Katses lisatakse reaktoris 1 ml heksaani ning süüdatakse. Pärast katset mõõdetakse vee temperatuuriks 33 °C. Vee erisoojus on $4,184 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$.

d) **i)** Kirjuta ja tasakaalusta heksaani täielikku põlemist kujutava reaktsiooni võrrand. Märgi lähte- ja saadusainete juurde, millises olekus (v, t, g, l) need on. (1)

ii) Arvuta, kui palju muutub gaaside hulk reaktsiooni käigus 1 mol heksaani kohta. (0,5)

e) Arvuta: (3)

i) heksaani siseenergia muutus ΔU ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) aine täielikul põlemisel;

ii) kui palju soojust (kJ) eraldub 1 ml heksaani põlemisel reaktoris;

iii) reaktori soojusmahtuvus C_{reaktor} ($\text{kJ} \cdot \text{°C}^{-1}$).

Kui sa heksaani siseenergia muutust täielikul põlemisel ei leidnud, kasuta alapunktides ii) ja iii) väärtust $-4163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Termodünaamiliste suuruste tabelites antakse andmed, näiteks põlemisentalpiad (ΔH_c), tihti puhaste ainete kohta, kuid vahel võib minna vaja andmeid segude kohta, mida tabelites ei ole.

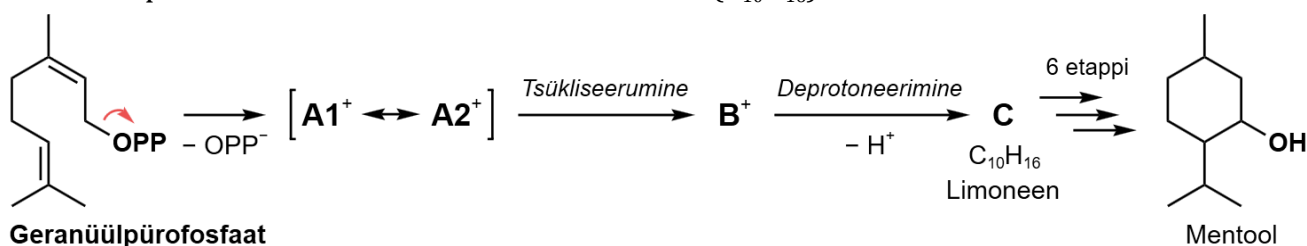
- f) Tuleta valem $\Delta U_{\text{segu}} = n_{\text{segu}} C_{V, \text{keskmine}} \Delta T$, kus $C_{V, \text{keskmine}}$ on keskmine molaarne soojusmahtuvus konstantsel ruumalal ehk tuleta valem i -komponendilise segu siseenergia muudu jaoks, kui temperatuur muutub suuruse ΔT võrra. On teada kõikide ainete hulgad (n) ja nende soojusmahtuvused konstantsel ruumalal (C_V). Alusta seosest $\Delta U_{\text{segu}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \Delta U_i$. Näpunäide: moolimurd $X_A = \frac{n_A}{n_{\text{segu}}}$, kus n_{segu} on kõikide segus olevate ainete moolide summa, näitab aine osakeste kaalu (osa/protsenti) segus. (2)

4. Terpeenide keemia

(11 p)

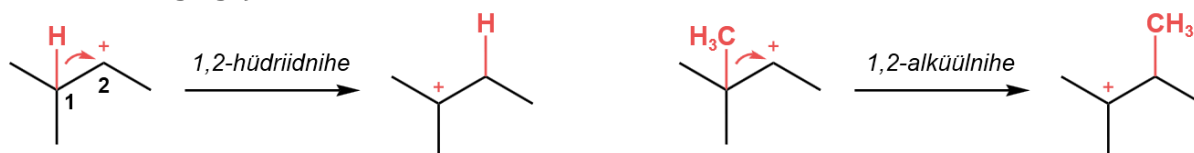
Terpeenid on looduslikku päritolu küllastumata süsivesinike aineklass, mida klassifitseeritakse vastavalt sellele, mitmest isopreeni ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) jäägist nende süsinikskelett moodustunud on. Paljudel terpeenidel on iseloomulik aroom, mistõttu leiavad need laialdaselt kasutust kosmeetika- ja parfüümitööstuses.

Geranüülpürofosfaat on prekursoriks tuhandetele looduslikele ühenditele. Pürofosfaatrühma (OPP) lahkumisel tekib resonantsstabiliseeritud karbokatioon A1^+ , mille stabiilsem vorm on A2^+ . Tsükliiseerumise järgselt paigutub karbokatioon ümber, moodustades vaheühendi B^+ , mille edasisel deprotoneerimisel tekib isoleeritud diien C ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) ehk limoneen.

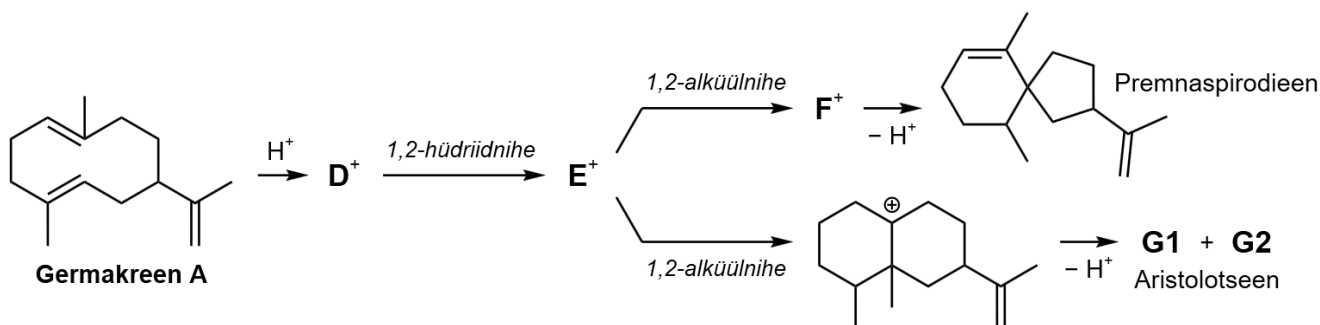


- a) Joonista A1^+ , A2^+ , B^+ ning C struktuurivalemid, täiendades etteantud struktuurifragmente keemiliste sidemete ja/või formaalsete laengutega, kus vaja. (3)

Primaarsetele (1°) ja sekundaarsetele (2°) karbokatioonidele on iseloomulikud 1,2-nihked. Rohkem hargnenud naaberaatomiga seotud kõrvalrühm (vesiniku aatom hüdriidiooni kujul või alküülrühm) võib migreeruda karbokatioonsele süsinikule, andes seeläbi keemiliselt stabiilsema (madalama energiaga) molekulstruktuuri.

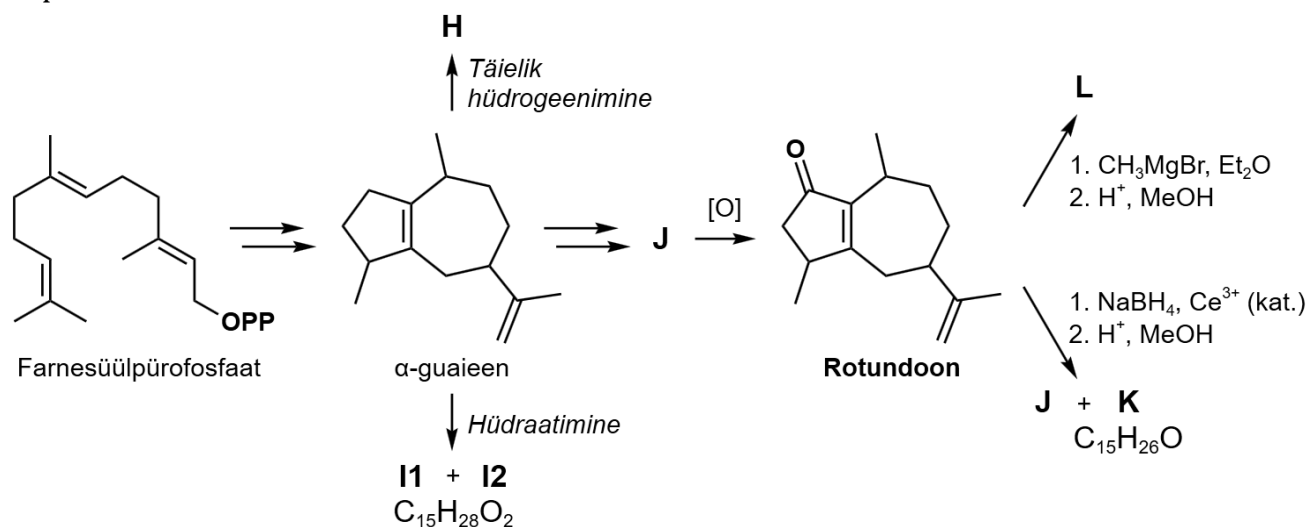


Germakreen A on taimne feromoon, mille järjestikuste struktuuriliste ümberasetumiste tulemusel tekivad kahetsüklilised metaboliidid premnaspirodieen ja aristolotseen. Aristolotseen esineb reaktsiooni järgselt asendiisomeeridena **G1** ning **G2**.



- b) Joonista vaheühendite D^+ , E^+ ja F^+ struktuurivalemid. (1,5)
- c) Joonista saaduste **G1** ja **G2** struktuurivalemid, täiendades etteantud struktuurifragmente keemiliste sidemete ja/või rühmadega, kus vaja. (1)

Rotundoon (vt alltoodud skeemi) annab paljudele üritele ning teatud sorti viinamarjadest valmistatud veinidele piprase aroomi. Järgnevalt on kujutatud ühendi osalist sünteesi ja derivatiseerimist, alustades farnesüülpürofosfaadist. α -Guaieeni hüdraatimisel moodustuvad Markovnikovi reegli järgi asendiisomeerid **I1** ja **I2** ($C_{15}H_{28}O_2$). Reaktsiooniraja viimases kahes etapis toimuvad rotundooni derivatiseerimisel esmalt nukleofiilsed liitumised.

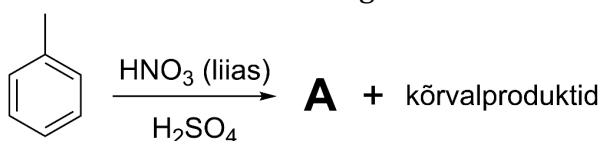


- d) Joonista ühendite **H**, **I1**, **I2**, **J**, **K** ja **L** struktuurivalemid, täiendades etteantud struktuurifragmente *keemiliste sidemete* ja/või *rühmadega*, kus vaja. (4)
- e) Täienda rotundooniga toimuva Grignard'i reaktsiooni etteantud mehhanismiskeemi valentselektronide liikumist kujutavate noolte ning sobiva vaheühendi struktuurivalemid. Mehhanismi joonistamisel ei pea aatomite vabasid elektronipaare näitama, kuid ära unusta märkida aatomite formaalseid laenguid, kus vaja. Samuti märgi skeemile igas etapis osalevad reagentid ja lahkuvad rühmad, kus vaja. (1,5)

5. KABOOM!!!

(9 p)

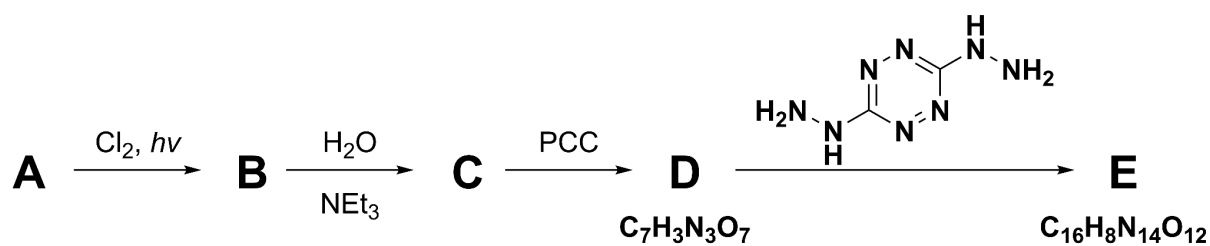
Tolueeni elektrofiilsel nitreerimisel on võimalik valmistada tuntud lõhkeainet **A** ($M = 227,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). **A** valmistamiseks kuumutatakse tolueeni lämmastikhappe liias väävelhappe juuresolekul. Kuigi tolueeni metüülrühm suunab nitreerimise aromaatses tuumas kindlatesse positsioonidesse, põhjustavad karmid reaktsioonitingimused ka kõrvalproduktide teket.



- a) i) Joonista ühendi **A** struktuurivalem. (0,5)
- ii) Kirjuta ühendi **A** (IUPAC-il põhinev) nomenklatuurne ning triviaalne nimetus. (1)
- b) Joonista kõikvõimalikud ühendi **A** asendiisomeeride (**A1–A5**) struktuurivalemid, v.a punktis a) i) joonistatud struktuurivalem. (2,5)

Asendades tolueenis metüülrühma karbonüülse rühmaga, nagu $-\text{CO}_2\text{Me}$, muutub nitreerimise positsiooni suunatus aromaatses tuumas.

- c) Joonista $C_6H_5\text{CO}_2\text{Me}$ i) mono- ja ii) dinitreerimise produktide struktuurivalemid. (1)
- Ühendit **A** kasutatakse lähteainena ka mitmesuguste teiste lõhkeainete sünteesis, mille näide on toodud järgmisel sünteesiskeemil.



Vihjed:

- 1. etapis toimub reaktsioon asendusrühmas.
- PCC (püridiiniumklorokromaat) on mõõduka tugevusega oksüdeerija.
- Viimases etapis eralduvad kõrvalproduktidena kaks vee molekuli.

d) Joonista ühendite **B–E** struktuurivalemid.

(4)