

2015/16 õ.a. keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded  
11.-12. klass

1. Joonistage struktuurivalem ja andke vastav nimetus molekulile, mis:

- a) sisaldab mitut süsiniku aatomit, kuid mitte C–C sidemeid; (2)  
 b) sisaldab mitut süsiniku ja vesiniku aatomit, kuid mitte C–H sidemeid ega halogeene; (2)  
 c) sisaldab mitut süsiniku aatomit, aga ei sisalda vesiniku aatomeid; (2)  
 d) on üldvalemiga  $C_nH_{2n}$ , kuid ei sisalda kordseid sidemeid; (2)  
 e) sisaldab mitut süsiniku aatomit ja kolmiksidet, kuid mitte ühtki vesiniku aatomit. (2)(10)

**NB!** Alapunktide vastused ei tohi kattuda!

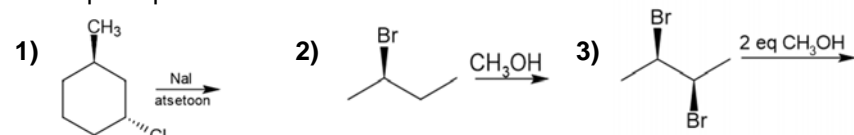
2. Mitmed metallidest ja metalloididest on toksilised ning saastavad elukeskkonda.

- a) Nimetage 3 keskkonnas enam muret valmistavat toksilist raskmetalli (v.a. arseen ja kaadmium) ning 3 võimalust raskmetallide sattumiseks elukeskkonda. (3)  
 b) Nimetage 3 võimalust raskmetallide organismi sattumiseks. (1,5)  
 c) Cd kontsentratsioon suitsetaja veres on umbes  $4,2 \text{ mg/dm}^3$  ja mittersuitsetajal  $2,1 \text{ mg/dm}^3$ . Arvutage, mitu sigaretti oleks vaja järjest ära suitsetada, et Cd kontsentratsioon tõuseks mittersuitsetaja tasemelt suitsetaja omale? Arvestage, et inimkehas on  $5 \text{ dm}^3$  verd ja igas sigaretis on 1 mg Cd, millest 25% jõuab vereringesse. (2)  
 d) Maailma Terviseorganisatsiooni poolt kehtestatud norm As jaoks on  $10 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  vees. Arvutage, kas kraanivesi, mille  $10 \text{ dm}^3$  on  $0,15 \text{ mg H}_3\text{AsO}_4$ , on ületanud selle normi? (1,5)(8)

3. Element **X**, mida on ka Eestis kaevandatud, moodustab mitmeid oksiide, millest tuntumad on **A** (84,80% **X**), **B** (88,15% **X**) ja **C** (83,22% **X**). Puhta metalli **X** saamiseks viiakse läbi järgnevad reaktsioonid. Oksiidi **A** reaktsioonil lämmastikhappega saadakse sool **D** (60,41% **X**). Aine **D** kuumutamisel tekib oksiid **C**, mille redutseerimisel vesinikuga saadakse **B**. Oksiid **B** pannakse reageerima happega **E** (94,96% **Y**), mille tulemusena moodustub binaarne sool **F** (75,80% **X**). Sool **F** oksüdeeritakse edasi lihtainega **G**, saades tulemuseks binaarne kergesti lenduv ühend **H** (67,62% **X**). Elemendi **X** saamiseks võib **H** redutseerida vesinikuga tagasi ühendiks **F** ja **F** redutseerida kaltsiumiga lihtaineks **X**. Sageli on praktikas vaja saada ainst **H** ainult **B**, milleks pannakse **H** reageerima vesiniku ja veeauruga.

- a) Tuvastage elemendid **X** ja **Y** ning ühendite **A–H** valemid. (5)  
 b) Kirjutage ja tasakaalustage järgmiste reaktsioonide võrrandid:  
 i)  $C + H_2 = B + H_2O$ ; ii)  $B + E = F + H_2O$ ; iii)  $F + G = H$ ; iv)  $H + H_2 = F + E$ ;  
 v)  $F + Ca = X + \dots$ ; vi)  $H + H_2 + H_2O = B + E$  (3)  
 c) Millisel eesmärgil viiakse element **X** just ühendi **H** koostisesse? (2)(10)

4. a) Joonistage reaktsioonide 1) ja 2) saaduste struktuurid ja andke neile nimetused. Märkige reaktsiooni juurde, millist asendusreaktsioonimehhanismi mööda reaktsioon kulgeb. Saaduste nimetuste puhul ei pea kiraalsusele tähelepanu pöörama. (4)



b)  $S_N1$  mehhanismiga reaktsiooni saaduseks on ratsemaat. Mis on ratsemaat? (1)

c) Joonistage i) 1 enantiomeeride ja ii) 1 diastereomeeride paar, mis tekib reaktsioonil 3). (4)(9)

5. Fosforhapet saadakse märjal ja termilisel töötlemisel. Võrdleme neid kahte meetodit. Märjal töötlemisel saadakse fosforhapet mineraalides sisalduva fosfori reageerimisel happega, milleks on tavaliselt väävelhape. Kaubanduslikult kasutatakse ka lämmastikhapet või vesinikkloriidhapet, kui nende hind on oluliselt madalam.

a) Kirjutage ja tasakaalustage järgmised reaktsioonivõrrandid: i)  $Ca_3(PO_4)_2$  reageerimine  $H_2SO_4$ -ga, ii)  $Ca_5(PO_4)_3F$  reageerimine  $HCl$ -ga. (2)

Termilisel töötlemisel põletatakse fosforit õhu juuresolekul, et toota  $P_4O_{10}$ , mis seejärel muudetakse fosforhappeks. Fosfori saamiseks pannakse reageerima  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $SiO_2$  ja koks, mille tulemusena tekivad  $CaSiO_3$  ja  $CO$ .

b) Kirjutage  $P_4$ ,  $P_4O_{10}$  ja  $H_3PO_4$  saamise/tekke reaktsioonivõrrandid termilisel töötlemisel. (3)

c) Arvutage toodetud  $H_3PO_4$  ja reagentide massi suhe (nn. atomaarne efektiivsus) i) märjal ja ii) termilisel töötlemisel, kui lähteainena kasutatakse  $Ca_3(PO_4)_2$ . (2)

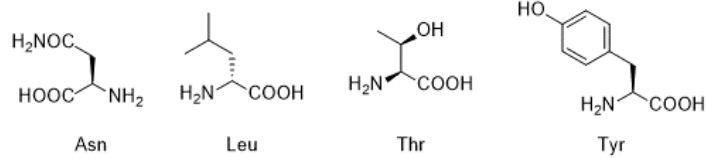
d) On antud ligikaudsed keemiliste reagentide hinnad:  $Ca_3(PO_4)_2 = 40 \text{ €/kg}$ ;  $H_2SO_4 = 50 \text{ €/kg}$ ;  $SiO_2 = 20 \text{ €/kg}$ . Arvestades, et muud reagentid maksavad suurusjärgu vähem, arvutage summaarne reagentide hind, mis kulub 1 kg  $H_3PO_4$  tootmiseks, kasutades i) märga ja ii) termilist töötlust. (2)

e) Põhjendage, milline meetod on i) odavam ja millise töötlemise produktiks on ii) kõrgema kontsentratsiooni ja iii) puhtusega fosforhappe vesilahus. (3)(12)

6. Peptiidse antibiootikumi vankomütsiini biosüntees mikroorganismides algab peptiidahela ehitamisega ensüümide abil, mis on võimelised kasutama mittestandardseid aminohappeid ning suudavad neid peptiidide sünteesi vältel ka isomeriseerida. Need ensüümid koosnevad moodulidest – iga moodul vastutab ühe aminohappe lisamise eest. Moodul koosneb mitmest järjestikkusest domeenist, millel on oma kindel funktsioon: domeen A – aminohappe selekteerimine, T – aminohappe või peptiidahela side ensüümiga, C – peptiidside tekitamine järgmise aminohappega ja ahela kasvatamine, E

– *R/S*-konfiguratsiooni muutmine antud aminohappe  $\alpha$ -süsinikaatomil, Te – peptiidahela eemaldumine ensüümist.

a) Kas järgnevad aminohapped on *R*- või *S*-konfiguratsioonis? (2)



Hpg, Dpg ja  $\beta$ -OH-Cl-Tyr on mittestandardsed aminohapped. Hpg on Tyr struktuuranaloo, kusjuures  $M(\text{Tyr}) - M(\text{Hpg}) = 14 \text{ g/mol}$ . Dpg on Hpg struktuuranaloo, millel on 16 g/mol suurem molaarmass. Dpg kõik asendusrühmad fenüülringil on üksteisest võrdsetel kaugustel.  $\beta$ -OH-Cl-Tyr struktuur põhineb Tyr struktuuril, kusjuures  $\beta$ -süsinikaatomile on lisatud hüdroksüülrühm ja fenüülring on klooritud *o*-positsioonil OH-rühma suhtes.

b) Joonistage Hpg, Dpg ja  $\beta$ -OH-Cl-Tyr struktuurid. (3)

Alloleval joonisel on kujutatud vankomütsiini peptiidahela sünteesis osaleva ensüümi moodulite järjestus. Sünteesitava peptiidi aminohapete järjekord on defineeritud A-domeeni poolt. Peptiidi süntees toimub N→C suunas (Leu aminorühm ei osale peptiidsideme moodustamises). Kui moodulis on E-domeen, lisandub aminohape *R*-konfiguratsioonis. Selle puudumisel lisandub aminohape *S*-konfiguratsioonis.

c) Joonistage tekkiva peptiidi tasapinnaline struktuurvalem ja märkige iga aminohappe juurde selle konfiguratsioon. (6)

(11)

