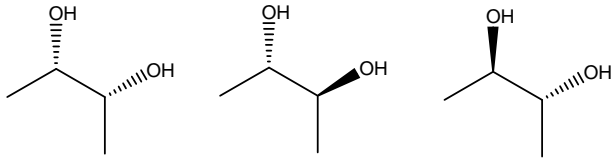


2011/2012 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru lahendused

12. klass

1

a)



(2R,3S)-butaan-2,3-diool (2S,3S)-butaan-2,3-diool (2R,3R)-butaan-2,3-diool

0,5 p iga joonis ja nimetus, kokku 3

b) i) saadakse segu SS ja RR isomeerist (1)

ii) Saadakse RS isomeer (1)

iii) Saadakse segu SS ja RR isomeerist (1)

iv) Saadakse kõik kolm isomeeri (1)

v) Saadakse segu RR ja RS isomeerist (1)

vi) Saadakse SS isomeer (2)

kokku: 10p

2

a) Veefaasi viimisel kontakti eetrifaasiga saame oblikhappe kontsentratsioonide jaotuse: $C_{\text{eeter}} = K_P \cdot C_{\text{veest}}$.

Tegurdame võrrandi mõlemat poolt $V_{\text{eeter}} \cdot V_{\text{veest}} \cdot M_{\text{oblikhappe}}$ saades:

$$C_{\text{eeter}} \cdot V_{\text{eeter}} \cdot V_{\text{veest}} \cdot M_{\text{oblikhappe}} = K_P \cdot C_{\text{veest}} \cdot V_{\text{eeter}} \cdot V_{\text{veest}} \cdot M_{\text{oblikhappe}}$$

teades, et $m = C \cdot V \cdot M$ saame: $m_{\text{eetris}} = K_P \cdot m_{\text{vees}} \cdot \frac{V_{\text{eeter}}}{V_{\text{veest}}}$

Kuna $V_{\text{eeter}} = V_{\text{veest}}$ ja teades et oblikhapet oli esialgselt 40 g saame:

$$m_{\text{eetris}} = K_P \cdot (40,0 \text{ g} - m_{\text{eetris}})$$

kust:

$$m_{\text{eetris}} + 1,78 \cdot m_{\text{eetris}} = 1,78 \cdot 40,0 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{eetris}} = \frac{40 \text{ g} \cdot 1,78}{2,78} = 25,6 \text{ g}$$

ii) Ekstraktsiooni saagis oli $\frac{25,6 \text{ g}}{40 \text{ g}} = 64,0\%$ (2)

b) i) Arvutame igal ekstraktsioonil vette jääva oblikhappe massi kasutades ülesande eelnevas osas tuletatud valemit:

$$m_{\text{eetris}} = K_P \cdot m_{\text{vees}} \cdot \frac{V_{\text{eeter}}}{V_{\text{veest}}}$$

Teades, et $m_{\text{eetris}} = m_{\text{algsest}} - m_{\text{vees}}$ saame:

$$m_{\text{algsest}} - m_{\text{vees}} = K_P \cdot m_{\text{vees}} \cdot \frac{V_{\text{eeter}}}{V_{\text{veest}}}$$

kust:

$$m_{\text{algsest}} = K_P \cdot m_{\text{vees}} \cdot \frac{V_{\text{eeter}}}{V_{\text{veest}}} + m_{\text{vees}} \Rightarrow m_{\text{algsest}} = [m_{\text{vees}} (K_P \cdot \frac{V_{\text{eeter}}}{V_{\text{veest}}} + 1)] \Rightarrow$$

$$m_{\text{algsest}} = m_{\text{vees}} \cdot \frac{K_P \cdot V_{\text{eeter}} + V_{\text{veest}}}{V_{\text{veest}}}$$

ja:

$$m_{\text{vees}} = m_{\text{algsest}} \cdot \frac{V_{\text{veest}}}{K_P \cdot V_{\text{eeter}} + V_{\text{veest}}}$$

Kui iga ekstraktsiooniga jääb oblikhappe kontsentratsiooniks vees:

$$m_{\text{n+1}}^{\text{vees}} = m_{\text{n}}^{\text{vees}} \cdot \frac{V_{\text{veest}}}{K_P \cdot V_{\text{eeter}} + V_{\text{veest}}}$$

$$m_{\text{n+2}}^{\text{vees}} = m_{\text{n+1}}^{\text{vees}} \cdot \frac{V_{\text{veest}}}{K_P \cdot V_{\text{eeter}} + V_{\text{veest}}} = m_{\text{n}}^{\text{vees}} \cdot \frac{V_{\text{veest}}}{K_P \cdot V_{\text{eeter}} + V_{\text{veest}}} \cdot \frac{V_{\text{veest}}}{K_P \cdot V_{\text{eeter}} + V_{\text{veest}}}$$

Siis matemaatilise induktsiooni abil saame, et n ekstraheerimisega jääb lahusesse:

$$m_{\text{n}}^{\text{vees}} = m_{\text{algsest}} \cdot \left(\frac{V_{\text{veest}}}{K_P \cdot V_{\text{eeter}} + V_{\text{veest}}} \right)^n$$

300 ml eetriga kolm korda ekstraheerides jääb oblikhapet vette:

$$m_{\text{vees}} = 40 \text{ g} \cdot \left(\frac{100 \text{ ml}}{1,78 \cdot 300 \text{ ml} + 100 \text{ ml}} \right)^3 = 11,1 \text{ g}$$

Saagis on:

$$\frac{40 \text{ g}}{40 \text{ g} - 11,1 \text{ g}} 100\% = 72,3\%$$

ii) ekstraheerida on kasulik pigem mitu korda väiksemate lahustiruumaladega kui ühe korra suure ruumalaga. (6)

c) Kasutame ülesande b osas tuletatud võrrandit, kus n on vajalike ekstraheerimiste arv:

$$m_n^{vees} = m_{algseis} \cdot \left(\frac{V_{vees}}{K_p \cdot V_{sester} + V_{vees}} \right)^n$$

99,9% oblikhappe eemaldamisel jääb alglahusesse:

$$m_n^{vees} = m_{algseis} - 0,999m_{algseis} = 10^{-3}m_{algseis}$$

Asendame:

$$10^{-3}m_{algseis} = m_{algseis} \cdot \left(\frac{10\text{ml}}{1,78 \cdot 25\text{ ml} + 10\text{ml}} \right)^n$$

Saades:

$$10^{-3} = \left(\frac{10\text{ml}}{1,78 \cdot 25\text{ ml} + 10\text{ml}} \right)^n \Rightarrow 10^{-3} = 0,6920^n \Rightarrow -3 = n \log_{10} 0,6920$$

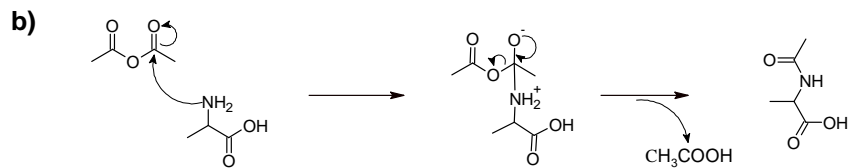
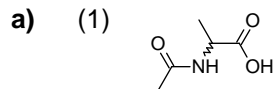
Kus vajalike ekstraheerimiste arv n:

$$n = \frac{-3}{\log_{10} 0,6920} = 18,76$$

Seega minimaalne ekstraheerimiste arv on 19 korda. (4)

(punktiarvestus sõltub väga palju lahendusest – mis osas tuletatakse üldvalem sisalduse arvutamiseks) **Kokku: 12p**

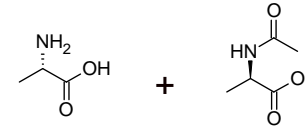
3.



Protoneeritud ning mitteprotoneeritud vormi vahel eksisteerib tasakaal ning reaktsioon toimub mitteprotoneeritud vormiga. (2+1)

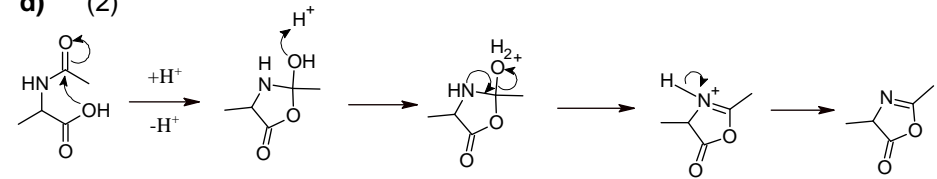
c) Ensüümid on enamasti väga suure stereoselektiivsusega ning kuna elusorganismides on valdavalt S-aminohapped (va Gly ja Cys), siis hüdrolüüsib ka antud isomeer kiiremini. (1) Ensüümid töötavad kõige paremini füsioloogilistes tingimustes – liiga kõrgel temperatuuril ensüüm (valk) denatureerub (laguneb) ning madalal temperatuuril ei ole aktiivne, samuti toimub denatureerumine äärmuslikes pH tingimustes. (0,5+0,5)

Tekivad: (2)



Eraldada saab neid näiteks väljakristallimisega, ekstraksiooniga (pH-l kus vaba aminorühm on protoneeritud, kuid amiidne mitte), erinevate kromatograafiliste meetoditega. (0,5 meetodi eest, maksimaalselt 1p)

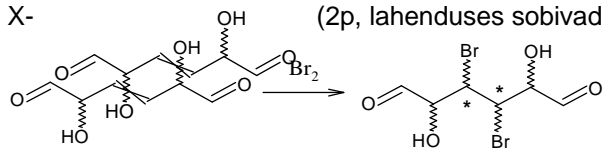
d) (2)



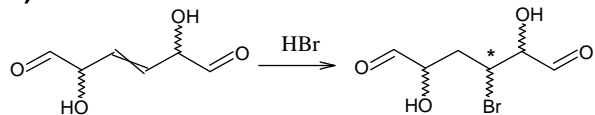
kokku: 11p

4

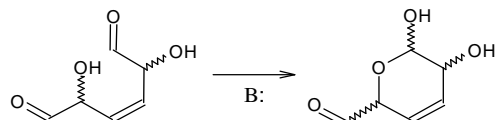
a) X- (2p, lahenduses sobivad kõik isomeerid)



b)



(3p, 1 punkt iga õige reaktsioonivõrrandi ja 0,5p ühendis tekkivate kiraalsete tsentrite tähistuse eest, sobivad kõik isomeerid)



c)

Reaktsiooni katalüüsivad alused.

(2p- 1 punkt õige reaktsioonivõrrandi ja 1p õige vastuse eest, sobivad kõik isomeerid)

Ainel X on 6 isomeeri ja ainel Z 8 isomeeri. (1p- 0,5 punkti õige isomeeride arvu eest)

kokku: 8p

5

a) i) (ooooo) () $W=6!/(6!)=1$
 (oooo) (o) $W=6!/(5!1!)=6$
 (oooo) (oo) $W=6!/(4!2!)=15$
 (ooo) (ooo) $W=6!/(3!3!)=20$ (2)

b) See on kõige tõenäolisem ning seega suurima entroopiaga seisund. (0,5)

c)

i) ...
 4: _____ 4: _____
 3: _____ 3: _____
 2: o $W=5!/(1!4!)=5$ 2: o $W=5!/(3!2!)=10$
 1: _____ 1: oo
 0: oooo 0: ooo

ii)

...
 4: o 4: _____
 3: _____ 3: o
 2: _____ $W=5!/(4!1!)=5$ 2: _____ $W=5!/(3!1!1!)=20$
 1: _____ 1: o
 0: oooo 0: ooo

...

4: _____
 3: _____
 2: o $W=5!/(2!2!1!)=30$
 1: oo
 0: oo

...

4: _____ 4: _____
 3: _____ 3: _____
 2: oo $W=5!/(3!2!)=10$ 2: _____ $W=5!/(4!1!)=5$
 1: _____ 1: oooo
 0: ooo 0: o
 (3,5)

iii) Suureneb (0,5)

d) Paisumisel gaasi ruumala suureneb – see tähendab, et L suureneb ja ja energiatasemete vaheline erinevus väheneb – kuna osakestel on võimalik täita

rohkem energeetilisi tasemeid, siis entroopia suureneb – analoogiat võib näha punktides b)i) ja b)ii). (1,5)

Märkus: punktis c) antud valemis ei ole n tegelikult täisarv, kuna $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, kus n_x , n_y , n_z - on täisarvud, mis vastavad osakese liikumise energiatele x , y ja z suunas, seega n^2 on alati täisarv, kuid n tavaliselt mitte.

Lahenduse loogikat see aga ei muuda.

Kokku: 8p

6

a) i) NaAlH_4 sisaldab 7,5% vesinikku (0,5)

ii) $\text{NaAlH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 4\text{H}_2 \rightarrow m(\text{H}) = 8 \cdot 1.008 / 54.0 \cdot 100\text{g} = 14.9 \text{ g}$
(1)

iii) $\text{NaAl}[\text{OH}]_4$ -(kuuma vesilahuse jahutamine)-> $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaOH}$ (lahus) (1)

$\text{Al}(\text{OH})_3$ --(980 °C)-> Al_2O_3 (1)

Al_2O_3 --(sula Na_3AlF_6 - 1000 °C, elektrolüüs)-> Al (1)

NaOH --(elektrolüüs)-> Na (1)

$\text{Na} + \text{Al} + \text{H}_2$ --(rõhk, temperatuur)-> NaAlH_4 (1)

b) i) $\text{NaAlH}_4 = 1/3 \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2/3 \text{Al} + \text{H}_2$ (1)

ii) $1/3 \text{Na}_3\text{AlH}_6 = \text{NaH} + 1/3 \text{Al} + 1/2 \text{H}_2$ (1)

iii) $\text{NaH} = \text{Na} + 1/2 \text{H}_2$ (1)

c) i) etanool, ii) isopropanool ja iii) 1-aminopropan (1,5)

kokku: 11p