

# KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem aste (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 11. november 2006

1. Noore keemiku sõbrad märkasid, et Naomi käitub viimasel ajal imelikult. Tal esinesid tasakaaluhäired, värisemine ning tema jutt oli arusaamatu. Naomi seosetu jutu põhiteemaks oli saladuslik “vaarao madu”, kelle elukoht olevat tema korteris ja kelle esilekutsumiseks pidi läbi viidama kindel rituaal, mis oli järgmine: tuleb võtta ainet **C**, mis on soola **B** kristallhüdraat, ja valmistada 10%-line lahus (**lahus 1**) ning lisada sellele veidike  $\text{HNO}_3$ . Samuti tuleb valmistada kontsentreeritud lahus kaaliumisoolast **D** (**lahus 2**), mida kasutatakse  $\text{Fe}^{3+}$  ionide tõestamisel. **Lahuste 1** ja **2** kokkuvalamisel tekib vajalik valge sade **E**. (NB! lisades **lahust 2** ülehulgas, moodustub vees lahustuv kompleksühend **F**). Sade **E** tuleb kuivatada, peenestada ja segada PVA-liimiga pooltahkeks massiks, millest valmistatakse pliiatsijämedused tükkid. Tüki süütamisel roomab sellest välja ussi moodi vingerdis – “vaarao madu”. Naomi oli ühendi **B** saamiseks pannud elemendi **A** reageerima kontsentreeritud lämmastikhappega. Kui aga kasutada lahjendatud lämmastikhapet, siis tekiks ühend **K**. Sel juhul eraldub ka värvusetu gaas **H**, mis reageerib kergesti õhus oleva gaasi **I**-ga, mille üheks avastajatest oli 1774. aastal Priestley. Priestley kasutas gaasi **I** saamisel binaarset ühendit **J**. Naomi oli hooletu ning aine **A** sattus põrandale. On teada, et ühendid **B** (61,80 % **A**), **C**, **E**, **F**, **J** ja **K** sisaldavad kõik elementi **A**, mille vabast leidumisest korteris oli tingitud Naomi veider käitumine. Ühendis **K** on kaks elemendi **A** aatomit. Et Naomit aidata ja kõrvaldada mürgistuse algpõhjus, raputasid Naomi sõbrad aine **A** kahjutustamiseks põrandale väävlipulbrit.

a) Tuvastage arvutustega element **A** ning andke selle valem ja nimetus.

b) Kirjutage ainete **B-K** valemid ja nimetused.

c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i)  $\text{Fe}^{3+} + \text{D} \rightarrow \dots$ , ii)  $\text{B} + \text{D} \rightarrow \text{E} + \dots$ ; iii)  $\text{B} + \text{D}$  (liias)  $\rightarrow \text{F} + \dots$ , iv)  $\text{A} + \text{konts. HNO}_3 \rightarrow \text{B} + \text{G} + \text{H}_2\text{O}$ , v)  $\text{A} + \text{lahj. HNO}_3 \rightarrow \text{K} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ , vi)  $\text{H} + \text{I} \rightarrow \dots$ , vii)  $\text{A} + \text{S} \rightarrow \dots$  ja viii)  $\text{J} \rightarrow \text{A} + \text{I}$ .

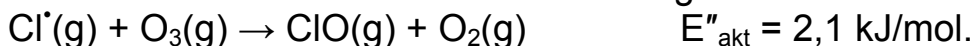
\*Naomi viidi lõpuks siiski haiglasse. Juhul kui ta terveks saab, võib teda kohata piirkonnavoorus... (12)

2. Valkude aminohappelise järjestuse tähistamisel kasutatakse kolmetähelisi lühendeid ning alustatakse seejuures alati N-otsast ja lõpetatakse C-otsaga. Valgu kontsentratsiooni määramiseks kasutatakse sageli biureedireaktsiooni, mis põhineb peptiidide seostumisel  $\text{Cu}^{2+}$  ionidega leeliselises lahuses sinakasvioletseks kompleksiks. Meetod töötab kahe või enama peptiidsidemega molekuli korral.

a) Kirjutage peptiidsideme moodustumise võrrand.

- b) Joonistage fenüülalaniinist ( $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , **Phe**) moodustunud kõige lühema peptiidi struktuur, mille puhul biureetreaktsioon on rakendatav.
- c) Joonistage vabalt valitud polüpeptiidi kompleks vask(II)-iooniga. Aminohappelise järjestuse määramiseks valkudes on kasutusel teiste seas Edmani meetod, mis seisneb aminohapete järjestikuses eemaldamises valguahela N-otsast fenüülisotsüanaadiga. Samuti kasutatakse selleks proteolüütilisi ensüüme – endopeptidaase (trüpsiin, kumotrüpsiin jmt.), mis lõhuvad ahelasiseseid peptiidsidemeid teatud aminohapete juurest: kumotrüpsiin fenüülalaniini (**Phe**) ning trüpsiin lüsiini (**Lys**) ja arginiini (**Arg**) järelt. Aminohapetest: **Ala, Arg, Cys, Gly, Leu, Lys, Phe, Val** ja **Glu** koosneva dekapeptiidi osalisel hüdrolüüsil avastati järgmised tripeptiidid: **Cys-Glu-Leu, Gly-Arg-Cys, Leu-Ala-Ala, Lys-Val-Phe** ja **Val-Phe-Gly**. Edmani meetodi kasutamine viitas, et esimesena eraldus lüsiin.
- d) Määrake aminohapete järjestus dekapeptiidis.
- e) Millisteks peptiidideks oleks lagunenenud vaadeldud dekapeptiid töötlemisel i) kumotrüpsiini, ii) trüpsiiniga? **(9)**
3. 2,3-dihüdroksü-1,4-butaanditool ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ ) on biokeemias laialt kasutatud redutseerija, mis sisaldab kahte asümmeetrilist süsinikku.
- a) Joonistage 2,3-dihüdroksü-1,4-butaanditooli tasapinnaline struktuurivalem.
- b) Mitu erinevat stereoisomeeri esineb sellel molekulil? Joonistage nende stereoisomeeride struktuurid, kasutades  $\text{—}$ ,  $\text{.....}$ .
- c) Kirjutage 2,3-dihüdroksü-1,4-butaanditooli reaktsioonid järgmiste oksüdeerijatega:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{I}_2$ . Mõlemas reaktsioonis tekib ka üks tsükliline ühend!
- d) Milline(sed) punktis b) joonistatud stereoisomeer(id) annab(vad) eelistatult tsükli? Miks? (Abiks on saaduste stabiilsuse hindamine!) **(10)**
4. Osoonikiht täidab olulist rolli UV-kiirguse neelamisel. Osooni molekulid moodustuvad stratosfääris nn Chapmani tsüklis, mis sisaldab energia ülekande staadiumi kõrval ka fotokeemilisi staadiume, milles osaleb gaasiline atomaarne hapnik. NO juuresolekul osoonikiht laguneb vastavalt järgmisele mehhanismile:
- $$\text{O}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \xrightarrow{\text{kiire}} \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad (\text{I})$$
- $$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}^*(\text{g}) \xrightarrow{\text{aeglane}} \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad (\text{II})$$
- $$\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}^*(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_2(\text{g}) \quad (\text{III})$$
- a) Milline ühend esineb toodud tsüklis i) katalüsaatorina ii) intermediaadina (vaheühendina)? Põhjendage vastust.
- b) Katalüsaatorita reaktsiooni (III) aktivatsioonienergia ilma on ( $E_{\text{akt}}$ ) 14,1 kJ/mol, katalüsaatori juuresolekul aga ( $E'_{\text{akt}}$ ) 11,8 kJ/mol. Leidke kiiruskonstatide suhe  $k'/k$  25 °C juures.
- c) Freoonide kasutamise ohtlikkus seisneb selles, et migreerudes atmosfääri ülemistesse kihtidesse nad lagunevad seal fotokeemiliselt nagu näiteks freoon-12:  $\text{CCl}_2\text{F}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CF}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}^*$

Atomaarne kloor  $\text{Cl}^{\bullet}$  katalüüsib osooni lagunemist:



Leidke kiiruskonstantide suhe  $k''/k$  25 °C juures.

d) Selgitage punktides b) ja c) saadud tulemuste põhjal, milline ühend katalüüsib osooni lagunemist kõige efektiivsemalt ja mitu korda?

Arrheniuse võrrand:  $k = A e^{-E_{\text{akt}}/(RT)}$ , kus  $A$  on sagedusfaktor. Eeldage, et eelpool toodud reaktsioonides sagedusfaktor ei muutu. **(6)**

5. Kristallhüdraadi **A** valmistamiseks lahustati metalli **X** laastud  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuses, keetes mõõdukal tulel. Saadud aine **B** lahustati kahte kolbi, millest üks jäeti seisma avatuna, teise aga puhuti gaasi **C**, mis eraldus marmoritükkidest kontsentreeritud  $\text{HCl}$  lahuse toimel ning suleti korgiga. Mõlemad kolvid pandi külmkappi. Mõne päeva pärast leiti, et avatud kolvis oli tekkinud pruun homogeenne lahust. Suletud kolvis olid sadenenud rohekad **A** kristallid. **A** kristallid lahustati vees ning lisati soola **D** (sool **D** koosneb orgaanilise happe anioonist ja söögisoolas sisalduvast metallist **Y**). Reaktsiooni käigus muutus lahust värviliseks ning filtreerimisel saadi erkkollane kristallhüdraat **E**. Aine **E** kuumutamisel katseklaasis tekkis gaas **C** ja jäi järele metall **X**, mis katseklaasist väljavalamisel sädeles õhu käes ning tekkis mustjas-pruun aine **F**. Kolbi, kus oli pruun lahust, lisati paar tilka  $\text{KSCN}$ , mille tulemusena muutus lahust erkpunaseks aine **G** moodustumise tõttu.

a) Kirjutage tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid: **i)**  $\text{X} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ , **ii)** Marmor +  $\text{HCl} \rightarrow$ , **iii)** **B** oksüdeerumine  $\rightarrow$ , **iv)**  $\text{B} + \dots \rightarrow \text{A}$ , **v)**  $\text{B} + \text{D} \rightarrow$ , **vi)**  $\text{E} \rightarrow$  ja **vii)** **X** oksüdeerumine õhus  $\rightarrow$ .

b) Kirjutage ainete **A-G**, **X** ja **Y** valemid ning nimetused.

c) Selgitada, miks aine **A** kristallid tekkisid kolbi, kuhu lasti sisse gaasi **C** ja pandi kork peale.

d) Kirjutada **D**-i tasapinnaline struktuurivalem. **(12)**

6. 0,25 liitrisel inertsete elektrodidega elektrolüüseris oksüdeeriti üheprootonilise karboksüülhappe naatriumisoola **X**. Ühel elektroodil eraldus gaas **Y** ja vedelik **Z**, mille süsiniku sisaldus oli massi järgi 84,12 %. Teisel elektroodil lagundati vett.

a) Leidke arvutuste abil süsivesiniku **Z** valem ja andke sellele nimetus. Andke ka soola **X** ja gaasi **Y** valemid ning nimetused.

b) **i)** Kirjutage anoodil ja katoodil toimivate protsesside võrrandid, kui üleminevate elektronide ja eralduvate gaasi molekulide arv on kaks. **ii)** Tähistage elektrodide poolused. **iii)** Kirjutage välja summaarse reaktsiooni võrrand.

c) Peale elektrolüüsi tiitriti  $10,00 \text{ cm}^3$  lahust  $0,1034 \text{ M}$   $\text{HCl}$  lahusega, mida kulus  $8,50 \text{ cm}^3$ . Kui kaua kestis elektrolüüs, kui voolutugevus oli  $40 \text{ mA}$  ( $F = 96490 \text{ C/mol}$ ). **(11)**