

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 9. november 2013

1. a) Kui vee molekulide vahel puuduksid vastasmõjud, alluks see ideaalgaasi võrrandile. Arvutada hüpoteetilise ideaalgaasi rõhk, mille ruumalaühik on sama palju molekule kui vees 298 K juures.

b) Ideaalgaasi rõhk on 10^{-6} Torr. Mitu gaasi osakest on kuupsentimeetris ja mis on osakeste keskmine vahekaugus (298 K)?

c) Mustkunstnik soovis publikut rabada võlutud jääkuubikuga, mis vette visates vajuku põhja, kasutades võrdluseks „tavalist“ jääkuubikut. „Võlutud“ jääkuubik peaks olema väliselt ja maitselt eristamatu tavalisest jääst. Millist nõu annaksid mustkunstnikule keemikud? (7)

2. Arvutuskeemia on tänapäeval võimeline kirjeldama gaasifaasis toimuvaid reaktsioone juba väga hea täpsusega. DFT B3LYP 6-311+G** tasemel arvutati piperidiini ($C_5H_{11}N$) absoluutseks Gibbsi vabaenergiaks -251,848965 Hartreed (arvutuskeemias ja aatomifüüsikas kasutatav energiaühik) ja piperidiiniumiooni Gibbsi vabaenergiaks -252,210315 Hartreed. Protoni absoluutseks Gibbsi vabaenergiaks loetakse -6,275 kcal/mol. Piperidiini gaasifaasilist aluselisust kirjeldava reaktsiooni eksperimentaalne uurimine andis tulemuseks 220,0 kcal/mol.

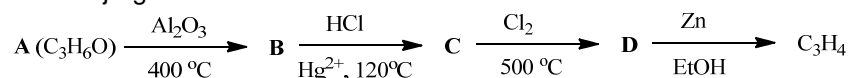
a) Kirjutage reaktsioonivõrrand, mis kirjeldab piperidiini gaasifaasilist aluselisust.

b) Kui palju erineb arvutatud väärtus eksperimentaalsest arvestades, et 1 Hartree on 627,509469 kcal/mol?

c) Milline on piperidiini eksperimentaalne gaasifaasiline aluselisus väljendatuna pK_a -na standardtingimustel? Kas piperidiin on tugevam alus gaasifaasis või vees ($pK_a = 11,22$) ning millest seda järeldada? 1 cal = 4,184 J

d) Gaasifaasilise aluselisuse ja happelisuse iseloomustamiseks kasutatakse ka ühikut kJ/mol. Kumb ühik on korrektsem, kas kcal/mol või kJ/mol, miks? (10)

3. Kumuleenid on orgaanilised ühendid, mis sisaldavad kahte või rohkemat järjestikkust kaksiksidet. Kõige lihtsamat kumuleeni – alleeni – on võimalik sünteesida järgmise skeemi abil:



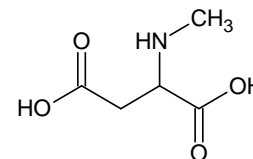
A – tuntud lahusti; B – võib reageerida leelistega; D – sisaldab kahte kloori aatomit erinevatel aatomitel

a) Joonistage ühendid A – D.

b) Milliseid stereoisomeere võib moodustada i) penta-2,3-dieen,

ii) heksa-2,3,4-trieen? Joonistage nende struktuurvalemid ja määrake isomeeriatüüp. (10)

4. N-metüül-D-aspartaat ehk NMDA on tuntud neurotransmitter. Arvatakse, et NMDA osaleb ajus pikaajalises õppimises ehk pikaajalise mälu tekkes, kontrollides kaltsiumikanalite avanemist ja sulgumist. Joonisel on toodud ühe NMDA molekuli elektriliselt neutraalne vorm.



a) Kirjuta ja tasakaalusta NMDA täieliku oksüdatsiooni võrrand. Eelda, et pärast reaktsiooni lõppemist on kogu lämmastik lihtaine kujul ja kogu vesi gaasilises olekus.

b) Leia 4 mooli NMDA täielikul oksüdeerimisel eralduva energia hulk. Sidemete energiad on toodud tabelis.

side	sideme energia, kJ/mol
C–N	305
C–C	347
C–O	360
H–N	389
H–C	414
H–O	464
O=O	498
C=O	736
N≡N	946

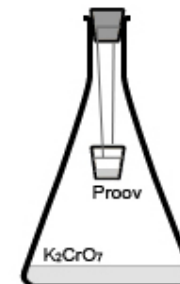
c) Leia NMDA põlemisentalpia.

d) Aine A tekkeentalpia näitab sellise reaktsiooni energeetilist efekti, kus aines A esinevatele aatomitele vastavatest lihtainetest tekib üks mool ainet A. Leia NMDA tekkeentalpia, kui on teada järgmised tekkeentalpiad: $\Delta_f^\circ H[CO_2, \text{gaas}] = -393,5$ kJ/mol, $\Delta_f^\circ H[H_2O, \text{vedel}] = -285,8$ kJ/mol, $\Delta_f^\circ H[H_2O, \text{gaas}] = -241,8$ kJ/mol.

e) Kas looduses tihtiesinevate molekulide (näiteks glükoosi) tekkeentalpiad on pigem kõrged või madalad? Põhjenda. (11)

5. Keemiatudeng leidis kapist käärima läinud õunamahla ning tahtis selles määrata etanooli sisaldust. Selleks otsustas ta läbi viia redokstitrimise. Esimeses etapis oksüdeeritakse etanool kaaliumdikromaadiga happelises keskkonnas äädikhappeks (reaktsioon 1). Kuna õunamahl sisaldab ka teisi oksüdeeruvaid ühendeid peale etanooli, otsustas tudeng riputada õunamahla lahuse dikromaadi lahuse kohale,

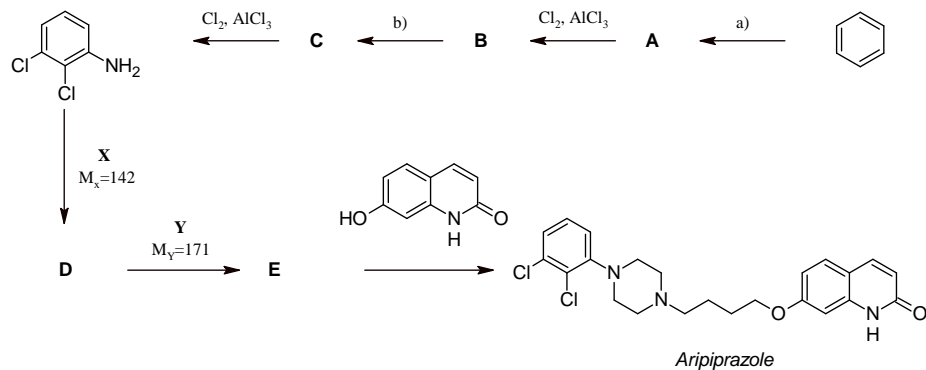
eeldades, et ööpäeva jooksul aurustub etanool lahusest ja reageerib dikromaadiga (vt joonis). Tudeng valmistas 0,01 M kaaliumdikromaadi lahuse 5,0 M väävelhappes, mida pipeteeris katsekolbi 10 ml. Õunamahlast tegi tudeng 1:20 lahjenduse, mida pipeteeris dikromaadi kohale klaasnõusse 1 ml. Seejärel sulges ta katseseadme ning jättis selle ööpäevaks seisma. Reageerimata jäänud dikromaadi hulga määras tudeng jodomeetriliselt: olles eemaldanud õunamahla lahuse, pesi tudeng kolvi seinu 100 ml deioniseeritud veega ning lisas saadud dikromaadi lahusele 1 ml 1,2 M KI lahust. Selle tulemusena tekkis lahusesse joodi (reaktsioon 2). Kasutades indikaatorina tärklis, tiitris tudeng tekkinud joodi 0,03 M naatriumtiosulfaadi lahusega (reaktsioon 3). Titranti kulus 11,80 ml.



a) Kirjutage reaktsioonide 1-3 tasakaalustatud ioonvõrrandid.

- b) Arvutage etanooli molaarne kontsentratsioon käärinud õunamahlas.
 c) Arvutage etanooli mahuprotsendiline sisaldus käärinud õunamahlas.
 Etanooli molaarmass on 46 g/mol ja tihedus 0,789 g/ml. **(8)**

6. *Aripiprazole* on toimeaine ühe eelmisel aastal enim müüdnud ravimis, mida kasutatakse skisofreenia, bipolaarse häire ja raskekujulise depressiooni ravis. *Aripiprazole*'i üks võimalik sünteesirada on esitatud alljärgneval skeemil. Teada on, et ühend **X** sisaldab lämmastikku ning kahte ühesugust kõrvalrühma.



- a) Nimetage *Aripiprazole*'i molekuli funktsionaalrühmad.
 b) Joonistage ainete **A-E** ning **X**, **Y** graafilised struktuurvalemid ja nimetage ühendid **A**, **B**, **C**, **X**, **Y**.
 c) Pakkuge välja tingimused ühendite **A** ja **C** sünteesireaktsioonide **a)** ja **b)** läbiviimiseks.
 d) **C** reaktsioonil klooriga moodustub veel kaks produkti ning joonisel kujutatud ühend on tegelikkuses kõrvalsaadus. Millised ühendid tekivad? **(14)**