

2001/2002 õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
12. klass

1. Tahkele kaaliumpermanganaadile glütserooli tilgutamisel hakkab segu mõne minuti pärast suitsema ja võib koguni süttida. Reaktsiooni saadusaineteks on kaaliumkarbonaat, mangaan(III)oksiid, süsihappegaas ja vesi.

- a)** Joonistage glütserooli molekuli ehitus projektsioonina tasapinnale. (1)
b) Määrake glütserooli **i)** brutovalemis süsiniku oksüdatsiooniaste ja **ii)** iga süsiniku aatomi oksüdatsiooniaste. (2)
c) Leidke ülalkirjeldatud reaktsiooni **i)** elektronide ülemineku võrrandid ja **ii)** reaktsioonivõrrandi koefitsiendid. (3)
d) Mitu kuupsentimeetrit glütserooli ($1,26 \text{ g/cm}^3$; $92,0 \text{ g/mol}$) reageerib $1,00$ grammi kaaliumpermanganaadiga (158 g/mol)? (1,5)
e) Arvutage reaktsioonis (punkt **d**) eraldunud CO_2 ruumala 20°C juures. (1,5) **9 p**

2. Kompleksühendi tsentraalaatomina on Fe^{3+} koordinatsiooniarv 6. Fluoriidkompleksi (värvitu) korral on ligandideks ainult fluoriidioonid. Tiotsüanaatkompleksides võivad ligandideks olla samaväärselt tiotsüanaatioonidega ka neutraalsed vee molekulid. Hõbeda ionidega moodustavad tiotsüanaatioonid nii sademe kui ka lahustuva kompleksühendi (värvitu). Viimases on tsentraalaatomi koordinatsiooniarv 2.

Lahus **A** saadakse raud(III)nitraadi ja kaaliumtiotsüanaadi lahuste kokkuvalamisel.

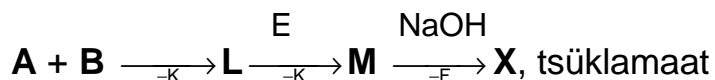
- a) i)** Mis värvi on lahus **A**? **ii)** Kirjutage lahuses **A** sisalduva kuue värvilise osakese valemid (märkige ka osakese laeng). **iii)** Kirjutage üks võimalikest reaktsioonivõrranditest. (5)
b) Lahusele **A** lisatakse **i)** vett; **ii)** kaaliumfluoriidi lahust; **iii)** hõbenitraadi lahust; **iv)** raud(III)kloriidi lahust. Kirjutage iga juhu jaoks, kas lahuse **A** värvuse intensiivsus suureneb või väheneb, põhjendage. Kirjutage ionide vahel toimuvate ionreaktsioonide võrrandid [p. **iii)** korral 2 võrrandit]. (5) **10 p**

3. Sportlane jõi enne sukeldumistreeningut 5 pakki karastusjooki (a' 200 ml ; $1,017 \text{ g/cm}^3$), milles roosuhkru sisaldus oli $3,05\%$. Eeldame, et esmalt toimub suhkru (342 g/mol) hüdroolüüs, seejärel aeroobne glükolüüs kahe molekuli mittekiraalse süsinikuga ühendi **A** moodustumisega ja lõpuks ühendi **A** täielik "põlemine".

Sukeldumisel on hapniku omastamine häiritud ja käivitub anaeroobne glükolüüs (atsitoos). Monosahhariidi molekulis paiknevad aatomid ümber, moodustades kaks kiraalse süsinikuga aine **B** molekuli. Ühendi **B** mõõdukal oksüdeerimisel moodustub ühend **A**. Nii ühend **A** kui **B** on võimelised eraldama prootoni.

- a) i)** Kirjutage roosuhkru hüdroolüüsireaktsiooni võrrand (brutovalemiga) ja andke ainete nimetused. **ii)** Milline erinev funktsionaalne rühm millisele monosahhariidile kuulub? (2)
b) Kirjutage **i)** aeroobse ja **ii)** anaeroobse glükolüüsireaktsioonide võrrandid ning andke saadusainete nimetused. Orgaanilised saadusained andke lihtsustatud struktuurivalemitega. (2)
c) i) Kirjutage roosuhkru täieliku "põlemisreaktsiooni" summaarne võrrand brutovalemiga. **ii)** Arvutage sportlase poolt tarvitatud suhkru ainevahetuslikul "põlemisel" moodustunud gaasi ruumala 20°C juures. (3)
d) Keemia seisukohalt on inimese organism väga heterogeenne ja keeruline süsteem. Tehke lihtsustatud arvutus täielikust anaeroobsest glükolüüsist põhjustatud lahuse pH väärtuse leidmiseks, kui lahuse ruumala on $7,50$ liitrit ja $K_7(\text{B}) = 1,38 \cdot 10^{-4}$. (4) **11 p**

4. Tsüklamaat **X** on sünteetiline suhkruasendaja, mis on tavasuhkrust 30(!) korda magusam. Selle sünteesiskeem on järgmine:



Teravalõhnalist vees väga hästi lahustuvat gaasi **A** saadakse tugeva aluse ja soola **D** kuumutamisel. Orgaanilise ühendi **B** molekulis on üks kloori (29,9%) aatom; süsiniku (60,8%) aatomite vahel on ainult σ -sidemed. Ühend **E** on kloroväävelhape, mille aurude tihedus SO_3 (80,07 g/mol) suhtes on 1,455. Ühendis **E** on teada kloori, väävli ja hapniku sisaldused, mis on vastavalt 30,43%; 27,52% ja 41,19%. Ühendit **E** saadakse happe **K** juhtimisel ooleumi. Hape **K** on teine saadusaine nii ühendi **L** kui **M** saamisel. Ühend **F** on teine saadusaine ühendist **M** tsüklamaadi (**X**) saamisel. Ühendi **F** abil on võimalik saada ooleumist väävelhapet. Tsükli sulfoonimist ei toimu.

- a) Arvutage esitatud andmete (massiprotsendiline sisaldus jne) põhjal ühendite **i) B** ja **ii) E** valemid ja andke nende graafilise struktuuri. (5)
- b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: **i) $\text{R} \text{ A}$** ; **ii) $\text{R} \text{ E}$** ; **iii) $\text{R} \text{ L}$** ; **iv) $\text{L} + \text{E} \text{ R}$** ; **v) $\text{M} \text{ R} \text{ X}$** ; **vi) $\text{K} + \text{A} \text{ R} \text{ D}$** ; **vii) $\text{SO}_3 + \text{F} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$** . (5)
- c) Andke ühendite **A**, **D**, **K** ja **F** valemid ja nimetused. (2) **12 p**

5. Arvutage, mitu grammi 10,0% ooleumi ja 60,0% väävelhappe lahust tuleb segada, et saada 480 grammi 90,0% väävelhappe lahust. **6 p**

6. Areenide **B** ja **C** molaarmassid on areeni **A** molaarmassist vastavalt 14 ja 16 grammi võrra suuremad. Vaadeldavad areenid moodustavad arüülmonosulfoonhappeid. Nende saamiseks on vaja areeni **A** töödelda ooleumiga, areenidega **B** ja **C** toimub sulfoonimine väävelhappega, kusjuures reaktsioon areeniga **C** on kiirem. Areeni **A** nitreerimisel lämmatikhappe ja kontsentreeritud väävelhappe seguga saadakse maksimaalselt dinitroühend. Sama nitreerimissegureageerimisel areeniga **B** madalal temperatuuril saadakse mononitroühend, kõrgematel temperatuuridel aga di- ja trinitroühendid. Viimane neist on tuntud trotüülina. Areen **C** annab isegi lahja lämmastikhappega kuumutamisel trinitroühendi – pikriinhappe. Sulfoonimissegule aine **D** lisamisel väheneb ooleumi kontsentratsioon ja keemiku riiete pindala.

- a) Kirjutage aktiivne **i) sulfoneeriv osake**; **ii) nitreeriv osake** ja **iii) märkige**, kumb on aktiivsem. (1,5)
- b) Kirjutage areenide **i) A**; **ii) B**; **iii) C** graafilised valemid ja andke nende nimetused (1,5)
- c) Kirjutage (graafiliselt) areeni **i) A** monosulfoonimise reaktsiooni võrrand ning **ii) B** ja **iii) C** monosulfoonhappe valemid. (3)
- d) Kirjutage **i) areeni A** dinitroühendi ja **ii) areeni B** trinitroühendi graafilised valemid. (2)
- e) **i) Näidake**, kus on areenidel orto-, meta-, para-asendid ja kirjutage, milline(s) asend(id) on eelistatud **ii) areeni B** sulfoonimisel ja **iii) areeni A** dinitroühendi saamisel. (3,5)
- f) Mis aine on **D**? (0,5) **12p**