

2002/2003 õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
12. klass

1. Test:

- a)** Pliiakus on elektrodideks urbane plii ja urbane pliidioksiid. Reaktsiooni tulemusena moodustub mõlemal elektroodil Pb(II)sulfaat. **i)** Milline on (+) elektrod ja milline (–) elektrod? Milline protsess (katood- või anood-) toimub (–) ja milline protsess toimub (+) elektroodil **ii)** aku tühjenemisel; **iii)** aku laadimisel? (3)
- b)** Kirjutage redoksreaktsiooni võrrand $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{SO}_2$. (2)
- c)** Milline elektri hulk (Faraday arvudes – F) kulub 3 mooli O_2 saamiseks vee elektrolüüsil?(1)
- d)** Kirjutage dietüleetri saamise reaktsiooni võrrand. (2)
- e)** Üks kilogramm Al on õhus tasakaalustatud (kaaludel) ühe kilogrammi elavhõbedaga. Põhjendage, kas nende massid on võrdsed. (1)
- f) Massi ja energia jäävuse** seaduse alusel põhjendage, millises reaktsioonis ($\Delta H < 0$ või $\Delta H > 0$) on saadusainete mass suurem, kui lähteainete mass (kuigi erinevus on tühine, mis pole mõõdetav). (1)
- g)** 75 kg hügrokoopse tooraine niiskusesisaldus kasvas 98%-lt 99%-ni. Milline oli tooraine mass kõrgema niiskusesisalduse korral? (2) **12p**

2. Etanaali saadakse liitainete **A** ja **B** reageerimisel HgO juuresolekul (Kutšerovi reaktsioon). Samuti võib etanaali saada liitainete **C** ja **B** reageerimisel, kui kasutada metalli **X** soola XCl_2 . Aine XCl_2 taastamiseks kasutatakse CuCl_2 lahust, mis selles protsessis ise osaliselt redutseerub, andes ühendi **D**. Õhuhapnik oksüdeerib ühendi **D** tagasi vask(II)kloriidiks. Ühendit **C** võib saada metall-katalüsaatori **Y** abil, kui ühendile **A** liita gaas **E**. Metallid **X** ja **Y** paiknevad perioodilisustabelis ühes rühmas, kuid metalli **Y** tuumas on neutroneid 1,95 korda rohkem kui metalli **X** tuumas. Soola XCl_2 lahusega immutatud filterpaber muutub tumedaks CO toimel. Nii selles reaktsioonis kui ka etanaali sünteesil tekivad soola XCl_2 koostiselementidest samad saadusained.

- a)** Kirjutage **i)** metallide **X** ja **Y** sümbolid ja nimetused; **ii)** ainete **A–E** valemid ja nimetused. (3,5)
- b)** Kirjutage reaktsioonivõrrandid **i)** $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{\text{HgO}}$ etanaal; **ii)** $\text{C} + \text{B} + \text{XCl}_2 \rightarrow$ etanaal, **iii)** Aine XCl_2 taastamine; **iv)** CuCl_2 taastamine; **v)** $\text{A} + \text{E} \xrightarrow{\text{Y}}$; **vi)** $\text{CO} + \text{XCl}_2 \rightarrow$. (5)
- c)** Kasutades tuumades olevate neutronite suhet tõestage, millised metallid on **X** ja **Y**. (1,5) **10 p**

3. Vaatleme kuut sama brutovalemiga süsivesinikku. Nendes on süsinikku 85,6% ja tihedus lämmastiku suhtes on 2,00. Osa nendest süsivesinikest reageerib Br_2 -veega (moolivahekorras 1 : 1), moodustades bromoühendeid.

- a)** Arvutage süsivesiniku **i)** molaarmass ja **ii)** brutovalem. (1,5)
- b)** Kirjutage bromeerimisreaktsiooni võrrand (brutovalemitega). (0,5)
- c)** Joonistage graafiliselt vaadeldava brutovalemiga süsivesinike 6 võimalikku isomeeri (ka *cis-trans*) ja andke nende nimetused. (3)
- d)** Joonistage graafiliselt vaadeldava brutovalemiga bromoühendite 6 võimalikku isomeeri, andke nende nimetused ja märkige kiraalsed süsinikud tärniga *. (4)
- e)** Joonistage 1,2-bromoühendi R-, S-isomeerid. (2) **11p**

4. VI B rühma elementidel on keemilistes omadustes nii sarnasust kui ka erinevusi. Kroomil on sool **A**, milles Cr oksüdatsiooniaste on VI. Sama oksüdatsiooniastmega sarnane sool **B** on ka volframil. Sool **A** moodustub vees lahustuva kroomi oksiidi **C** reageerimisel kaaliumhüdroksiidi lahusega. Sool **B** tekib vees mittelahustuva volframi oksiidi **D** kokkusulatamisel kaaliumhüdroksiidiga. Oksiid **C** saadakse soolast **A** kaheetapilises reaktsioonis puhta väävelhappe toimel, oksiid **D** aga volframi oksüdeerumisel kõrgel temperatuuril

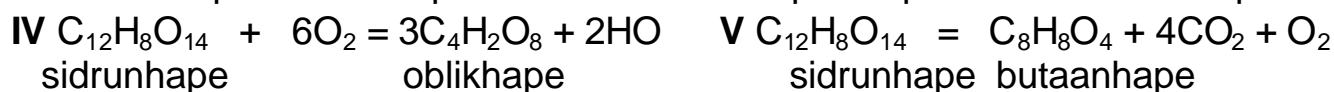
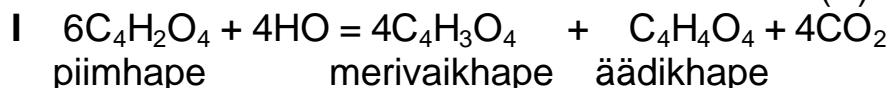
olevas veeaurus. Soola **B** on võimalik saada volframi kokkusulatamisel: **i)** $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$; **ii)** $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$; **iii)** KO_2 ; **iv)** $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl} + \text{K}_2\text{CO}_3$; **v)** $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$. Vihje: Aine kokkusulatamist K_2CO_3 -ga võib vaadelda aluselise ühendi reaktsioonina happelise ühendiga, mis tekib vahesaadusena reaktsiooni käigus.

Soolast **A** saadakse happe toimel kahe tsentraalaatomiga anioon, mis on ka soola **E** aniooniks. Sool **E** laguneb süütamisel üheks lihtaineks ja kaheks erinevaks oksiidiks.

a) Identifitseerige ained **A** - ? ja andke nende nimetused. (2,5)

b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid **i) – v)**; **vi)** oksiidi **C** saamine; **vii)** oksiidi **D** saamine; **viii)** soola **E** lagunemine. (8,5) **11 p**

5. Ülemöödunud sajandi 50ndateks aastateks oli eraldatud looduslikest lähteainetest rida orgaanilisi happeid. Hapete võimalikud valemid tuletati molekulmassi (mis määrati gaasifaasis) ja nende põlemisel moodustunud vee ning süsihappegaasi järgi. Sel ajal ei teatud veel, et vesiniku molekul on kaheaatomiline ja vee molekul on kolmeaatomiline. Samuti ei teatud, et happed võivad gaasifaasis dimeriseeruda ja hapete aurustumisel võivad tekkida anhüdriidid. 1849. a kirjeldas J. v Liebig reaktsiooni, mis toimus piimhappega õllepärmil toimel (**I**), samuti reaktsioone, kus merivaikhapest moodustus butaanhape (**II**) ja piimhapest moodustus butaanhape (**III**). 1862. a kirjeldas Phipson sidrunhappe oksüdeerumist KMnO_4 toimel (**IV**) ja sidrunhappe bioloogilist oksüdeerumist mädanenud toore loomaliha toimel (**V**).



Kõikides võrrandites on ülalkirjeldatud põhjustel enamik valemeid ebaõiged, kuid ainete nimetused on õiged. **I** ja **III** võrrandis ei osale vesi ja **I** võrrandis moodustub süsinikdioksiidi asemel lihtaine vesinik.

a) Kirjutage **i)** piimhappe, **ii)** merivaikhappe, **iii)** äädikhappe, **iv)** butaanhappe, **v)** sidrunhappe ja **vi)** oblikhappe brutovalemid. (3)

b) Kirjutage reaktsioonide **II** - **V** võrrandid, kui nendes võrrandites on süsinikku sisaldate saadusainete koefitsiendid vastavalt: **II**→2,4; **III**® 1,2; **IV**→3 ning **V**→2,4. (4)

c) Leidke **I** skeemis osalevates ainetes süsiniku keskmine oksüdatsiooniaste, kirjutage reaktsioonivõrrand ja tõestage, et loovutatud elektronide arv võrdub liidetud elektronide arvuga. (1)

d) Kirjutage tasapinnalise struktuurvalemiga äädikhappele vastav **i)** dimeer ja **ii)** anhüdriid. (2) **10p**

6. Väärarusaamise, et orgaanilisi ühendeid on võimalik sünteesida, lähtudes ainetest, mis on tekkinud nn “elujõu” toimel, kummutasid järgmised sünteesid.

a) F.Wöhler sünteesis plii(II)tsüanaadist ja ammoniaagist **karbamiidi**. (1)

b) A.Butlerov sünteesis metanaalist kaltsiumhüdroksiidi juuresolekul **glükoosi**. (1)

c) M.Berthelot sai **i)** **atsetüleeni** vesiniku atmosfääris süsinik-elektroodidega, mille vahele tekitati Volta kaar, **ii)** **metaani** vase, süsinikdisulfiidi ja divesiniksulfiidi vahelisel reaktsioonil, kus moodustub vask(I) ühend. (2)

d) Emil Fischer sünteesis kloroetaanhappe kloroanhüdriidist ja α -aminohapest NH_3 juuresolekul **polüpeptiide** (reaktsioon 2 etapis). (2)

Kirjutage reaktsioonide **a)** - **d)** võrrandid. Reaktsioonis **d)** andke orgaanilised ühendid tasapinnaliste struktuurvalemitega, reaktsioonis **b)** lihtsustatud struktuurvalemitega. **6 p**