

2000/2001 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

12. klass

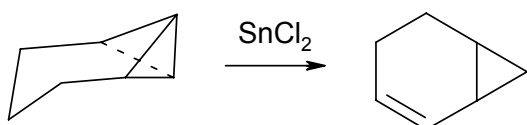
1. II maailmasõjas hõivasid sakslased Taani. Natsid tahtsid ka rekvireerida Nobeli preemia laureaadile Niels Bohrile kuuluvat kulla (23 karaati) ja hõbeda (1 karaat) sulamist valmistatud Nobeli medalit. Legendi järgi asetaski Niels Bohr medali kuningveega täidetud kolbi. Seetõttu otsiti medalit edutult igalt poolt, kuigi see oli kõikide silma all klaaskolvis. Pärast sõda Niels Bohr regenereeris lahusest väärismetalli elektrolüüsi abil ning laskis saadud materjalist vermida uue medali Rootsi rahapajas.

- a) Kirjeldada, mis toimus medaliga kuningvees ja kirjutada vastava reaktsiooni võrrand. (2)
- b) Milline moodustuv reagent on kuningvees väärismetalli lahustavaks komponendiks? (1)
- c) Kirjutada reaktsioonivõrrandid väärismetalli regenereerimisel, mis toimuvad i) katoodil ja ii) anoodil. (1)
- d) Arvutada Nobeli medali esialgne mass, kui 4 tunni vältel toimunud elektrolüüsil 20 A vooluga regenereeriti voolu järgi 90% saagise korral ainult 90% lahuses olnud väärismetallist. Kõik siintoodud arvud lugeda täpseteks. Vastus anda 5 tüvenumbri täpsusega. (4)
- Väärismetallide sulamite korral 1 karaat tähistab 1/24 sulami massist. **8 p**

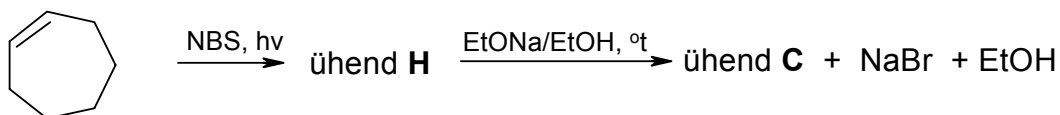
2. Treen **A** (brutovalem $C_{10}H_{12}$) reageerib osooniga, moodustades 5 tsüklist koosneva osoniidi **B**. Ühe molekuli osoniidi **B** hüdroolüüsil redutseerivas keskkonnas tekib ainsa saadusena kaks sümmeetrilist kolme karbonüülrühmaga molekuli **C**. Aine **C** oksüdeerimisel kuuma kontsentreeritud lämmastikhappega saadakse dihapete homoloogilise rea esimene liige **D** ja teine (sümmeetriline) liige **E**. Dihape **D** kristalliseerub kahe kristallveega, andes aine **F**. Aine **F** laguneb kuumutamisel oksiidideks. Aine **F** täpset kaalutist kasutatakse $KMnO_4$ lahuse standardiseerimiseks.

- a) Kirjutada i) aine **A** ja ii) aine **B** tasapinnalised struktuurivalemid. (3)
- b) Kirjutada reaktsioniskeemid (tasapinnaliste struktuurivalemitega):
i) $B \rightarrow C$ ja ii) $C \rightarrow D + E$ (2)
- c) Kirjutada reaktsioonivõrrandid: i) $F \xrightarrow{^{\circ}t}$ ja ii) $D + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$. (2)
- d) Arvutada aine **F** hulk, kui tema termilisel lagunemisel moodustunud gaaside ruumala on $100\text{ }^{\circ}C$ juures $1,53\text{ dm}^3$. (1,5)
- e) Arvutada $KMnO_4$ lahuse molaarne kontsentratsioon, kui punktis **d**) arvutatud aine **F** hulk on lahustunud 100 cm^3 lahuses ja saadud lahuse $10,0\text{ cm}^3$ tiitrimiseks kulus $13,2\text{ cm}^3$ $KMnO_4$ lahust. (1,5) **10 p**

3. Isomerisatsioonil säilib molekuli kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis. Isomerisatsioonireaktsioonide katalüsaatoriteks on tavaliselt siirdemetallide ühendid. Järgnevate isomerisatsioonireaktsioonide lähteaineks on ühend **A** – tritsüklo[4,1,0,0^{2,7}]heptaan. Katalüsaatori $SnCl_2$ toimel leiab aset järgmine isomerisatsioon:



Katalüsaatoriga AgBF_4 moodustub ühendist **A** isomeer **B** ja katalüsaatoriga $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ moodustub ühendist **A** isomeer **C**. Isomeeride **B** ja **C** molekulides on ainult üks tsükkel. Ühendi **B** hüdrogeenimisel Pt katalüsaatoriga tekib küllastunud süsivesinik **D**. Ühendit **D** võib saada ka tolueni hüdrogeenimisel kõrgel rõhul. Ühendites **B** ja **D** on süsiniku aatomite paigutus (skelett) ühesugune. Ühendi **B** oksüdeerimisel KMnO_4/H^+ toimel eraldub esialgu CO_2 ja tekib ühend **E**, mis on ketodikarboksüülhape. Edasisel kuumutamisel samas keskkonnas eraldub ühendist **E** üks molekul CO_2 . Tekib vaheühend **F**, mis kohe oksüdeerub 1,5-pentaandihappeks (ühend **G**). Ühendit **C** võib saada tsüklohepteenist järgmise skeemi kohaselt:



NBS on N-bromosuktsiiniimid, mida kasutatakse nn allüülseks bromeerimiseks. Allüülisel bromeerimisel saadakse bromoderivaat, kus alkeeni kaksikside säilib.

- Kirjutada struktuurivalemitega reaktsioonivõrrand: toluen \rightarrow ühend **D** ja anda nende nomenklatuursed nimetused. (0,5)
- Joonistada 7 võimaliku isomeeri struktuurid, mille süsinikskelett ja koostis vastab ühendi **B** skeletile ja koostisele ning mille hüdrogeenimisel tekib ühend **D**. (3,5)
- Kirjutada struktuurivalemitega reaktsiooniskeemid: i) **B** \rightarrow **E**, ii) **E** \rightarrow **F**, iii) **F** \rightarrow **G** (3)
- Joonistada i) ühendi **H** ja ii) ühendi **C** struktuurivalemid. (2) 9 p

4. Binaarne ühend **A** sisaldab 20,24% metalli **X**. Ühe mooli sulandi **A** elektrolüüsil moodustub 1 mool metalli **X** ja 1,5 mooli lihtainet **B**, mille tihedus CO_2 järgi on 1,611. Aine **A** reageerib hüdriidiga **C**, moodustades ühendid **D** ja **E**. Ühendi **E** sulandi elektrolüüsil on saadud metalli **Y** hulk kaks korda lihtaine **B** hulgast suurem. Ühend **D** koosneb kuuest aatomist ega sisalda elementi **B**. Ühendi **D** molaarmass moodustab 28,5% ühendi **A** molaarmassist. Ühendit **A** ja ühendit **D** kasutatakse väga sageli orgaanilises sünteesis. Toatemperatuuril võib ühend **D** reageerida erineva hulga *tert*-butüülalkoholiga, andes vastavalt ühendid **F**, **G** ja **H**. Ühendi **H** kuumutamisel *tert*-butüülalkoholiga moodustub ühend **I**. Nimetatud ühendite moodustumisel eraldub erinev kogus vesinikku. Ühendite **F**, **G**, **H** ja **I** reageerimisel NaOH vesilahusega tekib *tert*-butüülalkohol, alus **J**, heksahüdroksükompleksühend ning ühendite **F**, **G** ja **H** puhul ka vesinik. Ühendi **I** puhul vesinikku ei teki. Teatud koguse ühendi **H** reageerimisel NaOH vesilahusega eraldus 11,2 cm^3 vesinikku. Sama koguse ühendi **H** täieliku põlemise saadused andsid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lahusega 1,20 g valget sadet.

- Määrata i) aine **B** (arvutada), ii) ühendi **A** (arvutada), iii) ühendi **C**, iv) ühendi **E** ja v) ühendi **D** (kontrollida molaarmassi) valemid. (2,5)
- Kirjutada reaktsioonivõrrand **A** + **C** \rightarrow **D** + **E**. (0,5)
- Kirjutada ühendi **D** ja *tert*-butüülalkoholi vahelise reaktsiooni võimalike saadusainete lihtsustatud valemid (lühendatult $\text{CH}_3 = \text{Me}$; $\text{C}_2\text{H}_5 = \text{Et}$ jne). (2)
- Määrata ühendi **H** lihtsustatud valem. (2)
- Kirjutada reaktsioonivõrrand **D** + *tert*-butüülalkohol \rightarrow ühend **H** + (1)
- Kirjutada reaktsioonivõrrand: ühend **H** + NaOH + H_2O \rightarrow . (1)
- i) Määrata ühendi **I** valem. ii) Miks ühendi **I** saamiseks on vaja reaktsioonisegu kuumutada? (1) 10 p

5. 1828.a. otsustas Berzeliuse õpilane saada järgnevateks katseteks soola **B**. Selleks otstarbeks segas ta ammooniumkloriidi ja soola **A** lahused vastavalt reaktsioonivõrrandile. Reaktsiooni lõppedes ta eraldas sademe ning aurutas lahuse kuivaks. Saadi läbipaistvad nõeljad kristallid, mille mass ühtis arvutatud massiga. Suureks üllatuseks avastas sünteesija, et saadusaine **X** ei anna kustutatud lubjaga kuumutamisel ainele **B** iseloomulikku lõhna. Analüüsil nähtus, et saadusaine **X** mass on soola **A** massist 2,50 korda väiksem ja aine **X** koosneb 4 elemendist, kusjuures lämmastikku on 46,67%, süsinikku on 20,00% ja hapnikku on 26,67%. Kaasajal teame, et alates temperatuurist 60 °C moodustub ühendist **B** ühend **X**.

- a) Määrata saadusaine **X** brutovalem ja sellele vastavate võimalike ühendite valemid. (2,5)
- b) Leida soola **A** valem ja anda tema nimetus. (1,5)
- c) Kirjutada reaktsioonivõrrandid: i) $A \rightarrow B$, ii) $B \rightarrow X$, iii) $B + Ca(OH)_2 \rightarrow$. (1,5)
- d) i) Kirjutada kirjeldatud eksperimendi sooritaja nimi. ii) Milline nähtus keemiliste ühendite kirjeldamisel selle eksperimendiga avastati? iii) Miks peetakse keemilises sünteesis seda eksperimenti pöördeliseks? (1,5) 7 p

6. Värviliste kroonlehtedega õisik saadi paberi katmisel värviliste ainetega. Õpetaja andis analüüsida seitsmevärvilise õisiku, kus kroonleht **A** oli valge, **B** – violetne, **C** – roheline, **D** – kollakasroheline, **E** – helesinine, **F** – oranžikaspunane ja **G** – kollane. Aineid **A**, **B** ja **C** oli 1,00 g. Aine **A** muutus päikese käes seismisel ja hilisemal fototöötlemisel punakaks aineks **H**, mida tekkis 0,333 g. Aine **B** andis soolhappe toimel heleroosa lahuse, eraldades 354 cm³ gaasi **I**. Aine **C** kuumutamisel moodustus 0,72 g musta ainet **J**. Aine **J** reageerimisel soolhappega tekkis helesinine aine **K** lahus. Ained **D** ja **E** on sama metalli **L** binaarsed ühendid. Nii **D** kui **E** annavad veega lahustumisel hüdroksiidi **M** (58 g/mol) ning vastavalt neljaaatomilise gaasi **N** ja viieaatomilise gaasi **O**. Gaasid **N** ja **O** põlevad õhus, moodustades vee ning vastavalt lihtaine **P** ja vees lahustumatu happelise oksiidi **R**. Ainet **F** võib vaadelda nii oksiidi kui orto-soolana ja temas on hapniku protsendiline sisaldus 9,34. Aine **G** lahustub ainult kuningvees, moodustades happe **Q**. 1,00 grammist ainet **G** moodustunud hape **Q** annab CsCl-ga 2,40 g kompleksühendit **S**, kus aatomite arv on sama, mis happes **Q**.

- a) i) Identifitseerida aine **H**.
ii) Arvutada aine **A** aniooni molaarmass ja identifitseerida aine **A**. (2)
- b) i) Kirjutada aine **B** reaktsioonivõrrand soolhappega, ii) arvutada eraldunud gaasi ruumala ja identifitseerida aine **B**. (2,5)
- c) i) Identifitseerida aine **J**, ii) arvutada aine **C** molaarmass ning identifitseerida aine **C**, iii) kirjutada reaktsioonivõrrand $C \rightarrow J$ ja iv) $J \rightarrow K$. (2,5)
- d) i) Identifitseerida ained **L** ja **M**, ii) kirjutada reaktsioonivõrrandid $D + H_2O \rightarrow$ ja $N + O_2 \rightarrow$ ning identifitseerida ained **D**, **N** ja **P**, iii) kirjutada reaktsioonivõrrandid $E + H_2O \rightarrow$ ja $O + O_2 \rightarrow$ ning identifitseerida ained **E**, **O** ja **R**. (5)
- e) i) Identifitseerida aine **F**. Kirjutada tema valem oksiidina ja soolana, ii) arvutada hapniku protsendiline sisaldus aines **F**. (1,5)
- f) i) Identifitseerida aine **G**, ii) kirjutada reaktsioonivõrrand $Q \rightarrow S$ ja identifitseerida ained **Q** ja **S** ning iii) arvutada aine **S** mass. (2,5)

Tähelepanu: Identifitseerimine tähendab valemi ja nimetuse andmist. 16 p