

**2001/2002 õa keemiaolümpiaadi lõppvoorülesanded**  
**12. klass**

*Ni, t°*

1. Metaani katalüütilise konversiooni reaktsioon  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$  on vesiniku tööstuslikul saamisel protsessi esimene etapp. Reaktsioonis osalevate ainete standardised tekkeentalpiad ning standardised entroopiad on järgmised:

	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	-75,0	-242	-110	0
$S^\circ$ [J/(mol·K)]	186	189	197	131

- a) Leidke standardne reaktsioonientalpia  $\Delta H^\circ$ . (1,5)
- b) i) Leidke standardne reaktsiooni vabaenergia  $\Delta G^\circ$ . ii) Kas otsesuunaline reaktsioon toimub? (2,5)
- c) Leidke reaktsiooni tasakaalukonstant  $K_f$  standardtingimustel. (2)
- d) i) Milline tingimus määrab tasakaaluoleku? ii) Millisel temperatuuril ( $^\circ\text{C}$ ) see tingimus on täidetud? (3)
- Arvutamisel eeldage, et reaktsioonientalpia  $\Delta H$  ja reaktsioonientroopia  $\Delta S$  ei sõltu temperatuurist. **9 p**

2. Ühend **A**, mille triviaalnimetus on oksamiid, koosneb süsinikust, vesinikust, hapnikust ja lämmastikust. Ühendi **A** molekulmass on 88. Molekulis on kolme elemendi aatomeid võrdselt, neljanda elemendi aatomite arv on kahe võrra väiksem, kui ülejäänud elementide aatomite summa. Ühendi **A** hüdroolüüsil moodustub terava lõhnaga gaas **B**, mis värvib niisutatud lakmuspaberi siniseks. Hüdroolüüsi teiseks saadusaineks on orgaaniline hape **C**, mille kuumutamisel moodustub lõhnatu gaas **D** (1,52 korda õhust raskem) ja kergeim orgaaniline hape **E**. Hapet **E** on võimalik saada teravalõhnalise, vees hästi lahustuva gaasi **F** oksüdeerimisel. Orgaanilised ühendid **E** ja **F** annavad mõlemad hõbepeegli reaktsiooni. Gaaside **B** ja **F** ühinemisel saadakse vahesaadusena ebapüsiv aminometanool. Summaarse reaktsiooni tulemusena saadakse ühend **X** (urotropiin,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) ja eraldub vesi. Ühendi **X** reageerimisel lämmastikhappe liiaga moodustub ühend **Y** (heksogeen,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ ) ning ühend **G**, mis on gaasist **B** ja lämmastikhapest saadud sool. Ühendis **Y** ja soolas **G** on lämmastikul kaks erinevat oksüdatsiooniastet.

- a) i) Põhjendage ühendi **A** brutovalem. ii) Andke ühendi **A** struktuurivalem. (2,5)
- b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid ja andke reaktsioonis osalevate ainete nimetused (orgaanilised ühendid andke struktuurivalemitega): i)  $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ; ii)  $\text{C} \xrightarrow{t^\circ}$ ; iii)  $\text{B} + \text{F} \rightarrow$  aminometanool; iv)  $\text{B} + \text{F} \rightarrow \text{X}$ ; v)  $\text{X} \textcircled{R} \text{Y}$ . (7,5)
- c) Kirjutage heksogeeni plahvatusreaktsiooni võrrand (brutovalemitega) eeldades, et hapnik saadakse ainult heksogeenist. (1) **11 p**

3. Arhitektuuriliste jooniste valguskopeerimise leiutas briti astronoom sir John Herschel 1840.a. Meetod põhineb raua valgustundliku soola **X** molekulisisesel redoksreaktsioonil, mis on initsieeritud valguskvantide poolt. Moodustunud kation annab kaaliumi soolaga **Y** lahustumatu sinise värvusega ühendi **Z**. Soolade **X** ja **Y** lahusega kaetud ja hiljem kuivatatud paberile jäävad joonise valgustamise järel valged jooned sinisel foonil. Reageerimata soolad pestakse paberist välja. Sool **X** on raua ja ammooniumi orgaaniline kaksiksool, mis kristalliseerub koos kolme veega. Valgustamisel moodustub sama kvalitatiivse koostisega kaksiksool **Q**, mis

kristalliseerub kahe veega. Soola **X** molekulisisesel redoksreaktsioonil osa oksalaatioonidest laguneb süsihappegaasiks. Sool **Y** saadakse raua soola reageerimisel soola **A** kontsentreeritud lahusega. Sool **A** saadakse KOH reageerimisel väga mürgise üheprootonilise nõrga lenduva happega **B**. Happe **B** aurude tihedus on vesiniku tihedusest 13,5 korda suurem. Soolas **X** ja soolas **Y** on raua oksüdatsiooniaste sama ja nende molekulis on üks raua aatom. Soola **Y** ja soola **Z** anioonide koostis on identne, kus raud (56,0 g/mol) moodustab 26,4% aniooni massist. Kristallhüdraatides **X** ja **Q** on raua sisaldus vastavalt 13,1% ja 18,4% ning soolades **Y** ja **Z** vastavalt 17,0% ja 47,3%.

a) Leidke ja põhjendage ülesande andmete põhjal soolade **Y** ja **Z** aniooni kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis. (4)

b) Kirjutage kristallveega soolade **X** ja **Q** ning ainete **Y**, **Z**, **A** ja **B** valemid. (5)

c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid i) ioon + **Y** → **Z** + ioon; ii) raua sool + **A** → **Y**.

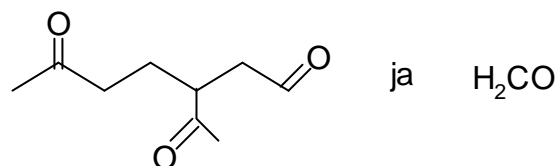
iii)  $\text{X} \xrightarrow{hn} \text{Q} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \dots + \dots$  (4) 13 p

4. 2001.a. Nobeli preemia omistati katalüütiliste asümmeetriliste sünteesimeetodite väljatöötajatele. Sama aine erinevatel stereoisomeeridel võivad olla väga erinevad omadused. Selletõttu kasutatakse asümmeetrilist sünteesi eelkõige efektiivsete ravimite ja bioloogiliselt aktiivsete ainete saamiseks.

Kõikidel aminohapetel (peale glütsiini) on R ja S enantiomeersed vormid (stereoisomeerid). Näitena vaatleme 2-aminopropaanhapet.

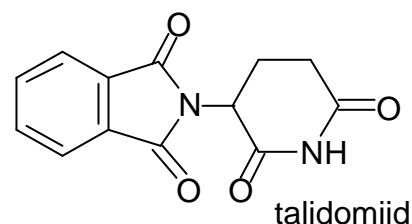
a) Kirjutage aminohappealaniini (2-aminopropaanhape) R ja S vormi Fischeri projektsioonid. Märkige S-isomeeris aatomite vanemus. (3)

Omaduste erinevuste näiteks on limoneen ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ). Selle R-isomeeril on apelsini lõhn, S-isomeeril aga sidruni lõhn. Limoneeni molekulis on kuuelüliline tsükkel ja selle osonolüüsi saaduseks on kõrvaltoodud ühendid suhtes 1:1



b) Kirjutage struktuurivalemitega limoneeni osonolüüsi-reaktsiooni võrrand, joonistage limoneeni R- ja S-isomeerid ja märkige R-isomeeris aatomite vanemus. (3)

Omaduste erinevuse kõige traagilisemaks näiteks on 1961.a. apteekidesse ilmunud ravim talidomiid, millel oli efektiivne unetuse, depressiooni ja ärrituse vastane toime. Pärast arvukaid teratogeneesi (embrüonaalse arengu häire) juhtumeid selgus põhjalikul uurimisel, et ülalloetletud head raviomadused on ainult R-isomeeril, kuna S-isomeer osutus väga tugevaks teratogeeniks.



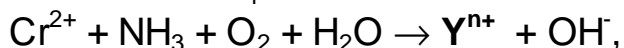
c) Märkige tärniga (\*) talidomiidi molekulis kiraalne süsinik ning joonistage talidomiidi R- ja S-isomeerid. Märkige S-isomeeris aatomite vanemus. (2) 8 p

5. Bensaldehüüd ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ) tekib KCN katalüütilisel toimel aine **A** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ). Selle ühendi redutseerimisel  $\text{NaBH}_4$  abil saadakse ühend **B** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ), aga oksüdeerimisel  $\text{CrO}_3$  toimel ühend **C** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ). Ühendi **C** redutseerimisel  $\text{NaBH}_4$ -ga saadakse ühend **B**. Bensaldehüüdi oksüdeerimisel  $\text{Ag}_2\text{O}$  toimel tekib ühend **D**. Ühendi **B** reaktsioonil ühendi **D** liiaga kontsentreeritud väävelhappe juuresolekul

moodustub esmalt ühend **E** (C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>) ja sellest edasi ühend **F** (C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>). Kõikides loetletud sünteesides toimuvad reaktsioonid ühendite kõrvalahelatega.

- a) Joonistage ühendite **A** – **F** struktuurivalemid. (6)  
b) Tähistage ühendites **A** ja **B** kiraalsuse tsentrid tärniga. (2)  
c) Joonistage ühendi **F** kõikide stereoisomeeride Fischeri projektsioonid. (3)  
Fenüülrühma võib tähistada sümboliga Ph. 11 p

6. Rodokroomkloriid (**X**) on kahetuumaline kroom(III) kompleksühend, kus tuumad on omavahel seotud hüdroksüülrühmaga. Aine **X** nomenklatuurne nimetus IUPACi järgi on  $\mu$ -hüdrokso-bis[pentaammiin-kroom(III)]kloriid. Aine **X** süntees toimub kontsentreeritud NH<sub>4</sub>Cl lahuse keskkonnas järgmise skeemi kohaselt:



kus Y<sup>n+</sup> tähistab rodokroom–katiooni. Rodokroomkloriid sadeneb nimetatud sünteesil punase peenkristalse veeslahustuva ainena. Kui aine **X** lahust keeta soolhappega, siis sadeneb välja purpureokroomkloriid **Z** – [CrCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>.

- a) Kirjutage katiooni Y<sup>n+</sup> struktuurivalem. (2)  
b) Kirjutage ülaltoodud reaktsioniskeem reaktsioonivõrrandina, andes saadusaine ioonsel kujul. Katioon kirjutage lihtsustatud struktuurivalemina. (2)  
c) Miks rodokroomkloriidi sünteesitakse NH<sub>4</sub>Cl kontsentreeritud lahuses? (1)  
d) Kirjutage reaktsioonivõrrand, kuidas ainest **X** saada aine **Z**. (1,5)  
e) Kirjutage aine **Z** nomenklatuurne nimetus. (0,5)  
f) Milline ruumala 0,1 M AgNO<sub>3</sub> lahust kulub 10 cm<sup>3</sup> 0,05 M aine **Z** lahuse tiitrimiseks? (1) 8 p