

2003/2004 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
12. klass

1. Karastus- ja alkoholsete jookide transportimisel tuleb arvestada nende võimalikku külmumist, mis võib lõhkuda klaastaara. Lahjade lahuste korral on lahuse külmumistemperatuuri langus lineaarses sõltuvuses lahuse molaalsest kontsentratsioonist. $\Delta T = K_{kr} \cdot m$. Molaalne kontsentratsioon näitab lahustunud aine moolide arvu 1 kg lahusti kohta. Vee krüoskoopiline konstant $K_{kr}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$.

Arvutage, millise temperatuurini ($^{\circ}\text{C}$) ei ole karta õlle [$0,988 \text{ g/cm}^3$, $\% \text{vol(alc)} = 7,4$] külmumist, kui $\rho(\text{alc}) = 0,791 \text{ g/cm}^3$. **5 p**

2. Et arvutada automootorite efektiivsust, tuleb teada kütuse põlemisentalpia väärtust kütuse plahvatamise temperatuuril (1000 K). Seda saab arvutada tabelites esitatud standardse põlemisentalpia (ΔH_c°) või standardsete tekkeentalpiate (ΔH_f°), standardsete aurustumisentalpiate (ΔH_a°) ja soojusmahtuvuste C_p järgi. Kirchhoffi võrrandi alusel: $\Delta H^T = \Delta H^{\circ} + \Delta H_a^{\circ} + C_p \cdot (T - 298 \text{ K})$.

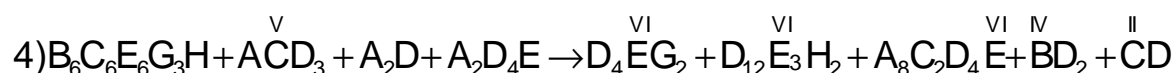
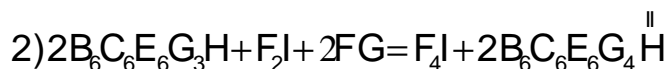
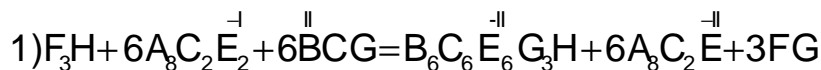
Olgu kütuseks puhas n-oktaan.

	n-oktaan (v)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (v)
ΔH_f° , kJ/mol	-249,9	0	-393,5	-285,8
ΔH_a° , kJ/mol	41,5	-	-	40,7
C_p^* , J/(mol·K)	187,8	29,4	37,1	75,3

* Gaasilise agregaatoleku soojusmahtuvus.

- a) Kirjutage oktaani täieliku põlemisreaktsiooni võrrand. (1)
 b) Arvutage ΔH_c° (oktaan). (2)
 c) Arvutage $\Delta H_c^{1000 \text{ K}}$ (oktaan). (2,5)
 d) Teades, et $\Delta U = \Delta H - \Delta n(g) \cdot RT$, leidke **i)** ΔU_c° (oktaan) ja **ii)** $\Delta U_c^{1000 \text{ K}}$ (oktaan). (5)
 e) Eeldusel, et oktaani peaaheleas on 6 süsiniku aatomit, joonistage graafiliselt **i)** üks R isomeer, **ii)** üks S isomeer ja **iii)** kolm isomeeri, kus puudub kiraalne süsinik (2,5) **13p**

3. Reaktsioonivõrrandites on elemendid **A-J**, mille aatommassid suurenevad tähestiku järjekorras. Vastavas reaktsioonis muudavad oksüdatsiooniastet need elemendid, millele antud ühendis on oksüdatsiooniaste märgitud. Elemendid **F** ja **J** kuuluvad samasse rühma.



Reaktsioon **1)** on ühendi **X** ($\text{B}_6\text{C}_6\text{E}_6\text{G}_3\text{H}$) moodustumise reaktsioon. Reaktsioon **2)** on ühendi **X** redutseerimise ja reaktsioonid **3)** ja **4)** on ühendi **X** oksüdeerimise reaktsioonid.

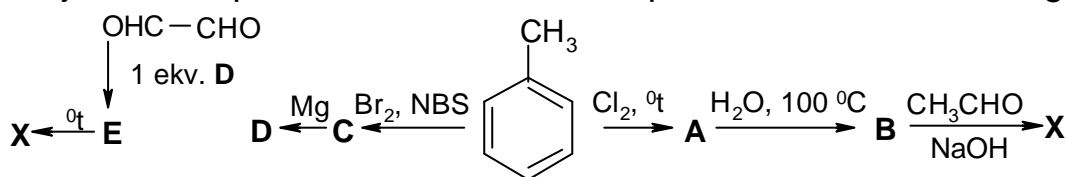
- a) Leidke elektronbilansi meetodil elemendi **B** oksüdatsiooniaste ühendis **X** võrrandi **1)** järgi. (0,5)

- b)** Kirjutage elementide **A - J** sümbolid. (2,5)
c) Kirjutage valemitega reaktsioonivõrrandid **1) - 3)**. (6)
d) Leidke reaktsioniskeemi **4)** koefitsiendid ja kirjutage valemitega vastav võrrand.(3)
e) Kirjutage **i)** ühendi **X**, **ii)** ühendi $A_8C_2E_2$ ning **iii)** ühendi **X** redutseerunud vormi nimetused ning täielikul dissotsiatsioonil moodustunud katioonid ja anioonid, kui kompleksioon ei lagune. (3) **15p**

4. Tsingi maak koosnes tsinksulfiidist, tsinkkarbonaadist ja ränidioksiidist. 48,00 g maagi kuumutamisel vähenes selle mass 1,32 g võrra. 12,00 g maagi töödeldi soolhappe liiaga. Eraldunud gaasid juhiti läbi 0,9300 M hapestatud kaaliumpermanganaadi lahuse, mida oli 50,09 cm³. Peale absorptsiooni (moodustus lihtaine) kulus lahuse tagasitiitrimiseks 32,46 cm³ 0,5070 M oblikhappe lahust.

- a)** Kirjutage reaktsioonivõrrandid: **i)** maak + soolhape (2 tk); **ii)** eraldunud gaasi oksüdeerimine kaaliumpermanganaadiga; **iii)** reageerimata kaaliumpermanganaadi tagasitiitrimine; **iv)** maagi kuumutamine (2 tk). (3)
b) Arvutage **i)** tsinksulfiidi; **ii)** tsinkkarbonaadi ja **iii)** ränidioksiidi protsendiline sisaldus maagis. (5) **8p**

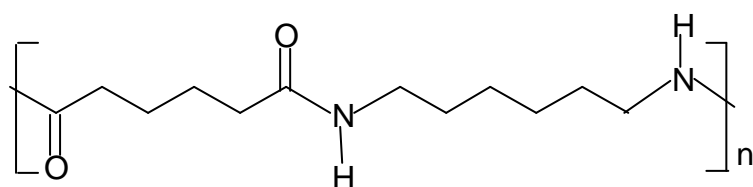
5. Kaur ja Jasper arutasid orgaanilise sünteesi taktikalist võtmeprobleemi: kuidas moodustub C–C side. Arutlusel oli ühendi **X** moodustumine toluenist. Jasper esitas sünteesiskeemi, mis koosnes kolmest etapist. Kauril oli etappe rohkem, kuid saagis ei olnud seejuures väiksem. Need mõlemad sünteesid on antud ühise skeemina, kusjuures Jasperi skeem on toluenist paremal, Kauri skeem aga vasakul.



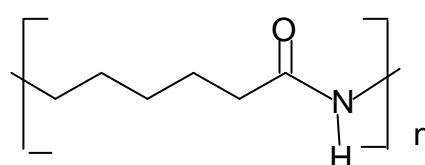
NBS on kõrvalahela bromeerimise reagent, ühend **A** sisaldab kaks kloori aatomit. Ühend **B** on aldehüd, ühend **D** on Grignardi reaktiiv. Ühendi **X** brutovalem on C_9H_8O .

- a)** Kirjutage **i)** Jasperi skeem ja **ii)** Kauri skeem, kus ained **A–E** ja **X** andke struktuurivalemitega. (6)
b) Tähistage fenüülrühm sümboliga Ph ja kirjutage graafiliselt ühendi **X** cis–trans isomeerid. (1) **7p**

6. Fiibrilistest polümeeridest on kõige levinumad nailonid:

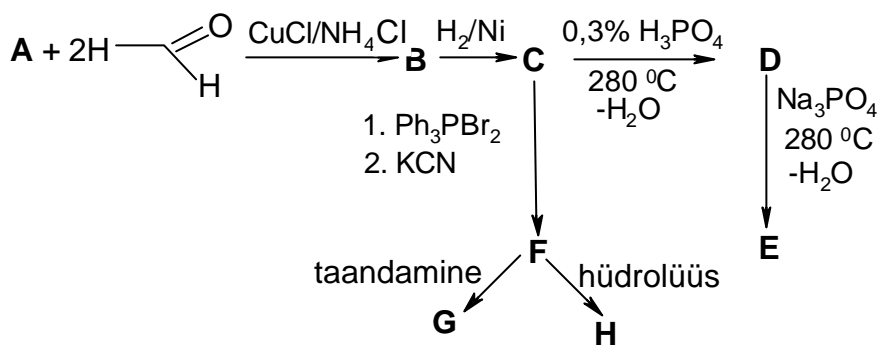


nailon-6,6



nailon-6

Nailon-6,6 sünteesi skeem on järgmine:



Ühendite **G** ja **H** polükondensatsioonil moodustub nailon-6,6. Ühendist **C** on võimalik saada tsüklikiline eeter **D**, mida sageli kasutatakse solvendina. Ühend **E** on sünteetilise kautšuki lähteaineks. On veel teada, et ühendi **A** trimerisatsioonil moodustub benseen. 2,00 g ühendi **C** lahustatakse 100 grammis vees külmub $-0,413\text{ }^\circ\text{C}$ juures [$K_{kr}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86\text{ K}\cdot\text{kg/mol}$]. Ühendis **C** on 53,3% süsinikku ja 11,2% vesinikku. Ühendis **F** on süsinikku 66,7%. Ph_3PBr_2 on bromeeriv agent.

a) Arvutage ühendi **C** brutovalem. (2)

b) Joonistage ühendite **A** – **G** graafilised valemid. (4)

Nailon-6 võib saada ühendi **J** polümeerisatsioonil. Ühend **J** saadakse tsükloheksanooni töötlemisel hüdroksüülamiiniga, mille tulemusena tekib ühend **I** ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$). Ühendi **I** töötlemisel ooleumis moodustub laktaam **J** ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$).

c) Joonistage ühendite **I** ja **J** graafilised valemid. (2)

d) Joonistage graafilised valemid saadustest, mis tekivad aine **E** reageerimisel Br_2 -ga tetraklorometaanis. (4) 12p