

2006/2007 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11. klass

Rekord Rauamäelt (11 p)

1. Ülihappelist vett, pH väärtustega kuni -3,6, on leitud Rauamäe alt Richmondi kaevandusest. Oletatavasti on kõrge happelisus tingitud püriidi oksüdeerumisest, kuna põhjavesi on rikas raudsulfaatide poolest. Kõrge kontsentratsiooni tõttu moodustavad sulfaat- ja rauaioonid vees mineraale (tabel). Need mineraalid on kristallhüdraadid, mis ei sisalda üle ühe Fe^{2+} iooni.

mineraali nimi	raua sisaldus, %
Melanteriit	20,09
Szomolnokiit	32,86
Kopiapiit	22,34
Römeriit	20,84
Korneliit	21,23
Romboklaas	17,39

- a) Määrake melanteriidi, szomolnokiidi, römeriidi ja korneliidi valemid, kui on teada, et nimetatud mineraalid sisaldavad SO_4^{2-} ja Fe^{3+} või Fe^{2+} , kusjuures römeriit sisaldab mõlemaid raua ioone. (4)
- b) Määrake kopiapiidi ja romboklaasi valemid, kui on teada, et esimene sisaldab Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} ja OH^- ioone (ja 20 vee molekuli), aga teine: H_3O^+ , Fe^{3+} ja SO_4^{2-} . (2)
- c) Kirjutage i) püriidi (%Fe) = 46,5) oksüdeerumise reaktsioon raud(III)kationidega ja ii) selle käigus tekkinud raud(II)kationi oksüdeerumise reaktsioon hapnikuga. (2)
- d) Kirjutage mineraalide tekkereaktsioonid, mille käigus pH i) alaneb, ii) kasvab. (2)

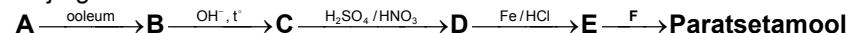
Kahe veeproovi rauasisaldused (g/dm^3) on toodud tabelis.

- e) Milliste mineraalidega võib seostada veeproove 90WA109 ja 90WA110A? (1)

Kood	pH	$c(\text{Fe})_{\text{üld}}$	$c(\text{Fe}^{2+})$
90WA109	-0.7	86,2	79.7
90WA110A	-2.5	124	34.5

Paratsetamooli süntees (13 p)

2. Paratsetamool on tuntuim mittesteroidne põletikuvastane ravim süstemaatilise nimetusega *N*-(4-hüdroksüfenüül)atsetamiid. Paratsetamooli sünteesiskeem on järgmine:



Aine B elementkoostis on 45,6 % C, 3,8 % H, 30,3 % O ja 20,3 % S. Aine C käitub nõrga happena ja tema täieliku põlemise saadusteks on süsihappegaas ja vesi.

- a) Kirjutage ainete A–E valemid ja nimetused. (7,5)

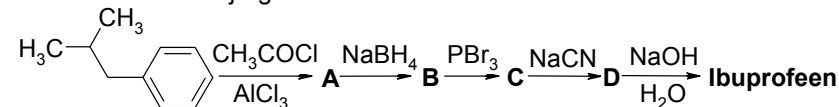
- b) Kirjutage reaktsioonide $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ja $\text{B} \rightarrow \text{C}$ mehhanismid ning vastavate mehhanismide nimed. (2,5)
- c) Milline kõrvalsaadus tekib reaktsioonis $\text{C} \rightarrow \text{D}$? (1)
- d) i) Mis ainet võib kasutada atsuüüliiva reagentina F? ii) Praktilistel põhjustel võetakse reagenti F 10%-lises liias. Miks? (2)

Daniell-Jakobi element (9 p)

3. Daniell-Jakobi galvaanielement koosneb vask- ja tsinkvardast, mis on sukeldatud vastavalt vask(II)sulfaadi ja tsinksulfaadi lahusesse, mis on ühendatud elektrolüüdiga täidetud silla abil. Lahuste kontsentratsioonid on 0,100 M ja mõlemat on 1,00 dm^3 . Vask- ja tsinkelektroodi standardpotentsiaalid on vastavalt 0,340 V ja -0,763 V.
- a) Kirjutage galvaanielemendis toimuv i) anoodireaktsiooni ja ii) katoodireaktsiooni võrrand. (1)
- b) Kujutada skemaatiliselt vastav galvaanielement. Positiivne poolus asub paremal. (1)
- c) Arvutada galvaanielemendi elektromotoorjõud elemendi töötamise algmomendil ($T = 298 \text{ K}$). (3)
- d) Arvutada galvaanielemendist teoreetiliselt saadav maksimaalne elektrihulk. (3)
- e) On teada, et John Danielli oli esimene keemia professor Londoni ülikoolis, King's Kolledžis. Millises kuulsas Baltimaade ülikoolis töötas Boris Semjenovitš Jakobi (Moritz Hermann von Jacobi) aastatel 1835–1837? (1)

Ibuprofeeni süntees (8 p)

4. Ibuprofeen on põletikuvastane ja palavikku alandav ravim. Ibuprofeeni sünteesiskeem on järgmine:



On teada, et ibuprofeenis on 75,68% süsinikku, 8,81% vesinikku ja 15,51% hapnikku massi järgi.

- a) i) Arvutage ibuprofeeni brutovalem. ii) Kirjutage lähteaine nimetus. (2)
- b) Kirjutage ühendite A–D tasapinnalised struktuurivalemid. (4)
- c) Kirjutage ibuprofeeni R- ja S-isomeeride ruumilised struktuurivalemid. (2)

Vere fosfaatpuhver (6 p)

5. Puhversüsteemid aitavad säilitada lahuse pH-d, kui lisatakse väikeses koguses hapet või alust. Üheks vere pH-d (= 7,4) reguleerivaks puhversüsteemiks on fosfaatpuhver, mis sisaldab H_2PO_4^- ja HPO_4^{2-} ioone. Happe või aluse lisamisel lähevad need ioonid üksteiseks üle. Puhverlahuse pH arvutakse Henderson–Hasselbachi valemist:

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right), \text{ kus } \text{pK} = 6,86.$$

pH säilitamisvõimet iseloomustab puhvermahtuvus (β), mis on võrdne 1 liitrile lahusele lisatava H^+ (β_{H^+}) või OH^- (β_{OH^-}) ionide hulgaga, mis muudab lahuse pH-d ühe võrra.

- a) Arvutage H_2PO_4^- ja HPO_4^{2-} ionide i) omavaheline protsendiline sisaldus ja ii) kontsentratsioon (mmol/l) veres, kui fosfaatioonide summaarne kontsentratsioon on 1,2 mmol/l. (3)
- b) Arvutage vere fosfaatpuhvri puhvermahtuvused β_{H^+} ja β_{OH^-} . (2)
- c) Kas vere fosfaatpuhver puhverdab paremini piimhapet ($\text{pK} = 3,9$) või karbonaatioone ($\text{pK} = 10,2$)? (1)

Vaskvitrioli lugu (13 p)

6. 1597. aastal viis saksa arst Andreas Libavius läbi katseid vaskvitrioliga, püüdes leida uut vahendit haavade ja kasvajate ravimiseks. Ta lisis vaskvitrioli lahusele natuke ammoniaagi vesilahust (**reaktsioon 1**) ja katseklaasis tekkis helesinine sade ($\%(\text{Cu}) = 49,4$). Andreas lisis veel ammoniaagi lahust ning nägi, et lahuse värvus muutus intensiivselt siniseks (**reaktsioon 2**). Ta ei leidnud juhtunule seletust ega suutnud seda teha ka tema kaasaegsed.

Tänapäeval teatakse, et Libavius sai kätte esimese kompleksühendi. Teatakse ka, et kui lisada viimasele lahusele lahjendatud väävelhapet (**reaktsioon 3**), siis ilmub uuesti helesinise sade, mis koheselt kaob, kuid vedelik muutub helesiniseks, nagu Libaviuse katse alguseski.

- a) Kirjutage valem ja nimetus i) helesinisele sademele, ii) kompleksühendile, mis värvib lahust intensiivselt siniseks. (3)
- b) Kirjutage ja tasakaalustage **reaktsioonid 1-3**. (6)
- Tänapäevaks teatakse vaskvitrioli struktuuri kohta, et vase aatomi koordinatsiooniarv on võrdne kuuega, üks viiest vee molekulist on „vaba” st ta ei anna sidet vase aatomiga, ja vesiniksidemete arv on maksimaalne.
- c) Joonistage vaskvitriolis vase aatomi lähim ümbrus (lähikoordinatsiooni sfäär), mis on moodustunud vee molekulidest ja sulfaat ioonidest. (1)
- d) Joonistage sulfaatiooni Lewis'e struktuur. (1)
- e) Mitu vesiniksidet tuleb ühe vase aatomi kohta vaskvitrioli kristallis? (1)
- f) Milliste aatomitega annab sidet „vaba” vee molekul? (1)