

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11. klass

1. Finantstulude suurendamiseks otsustas tudeng *F. Meister* osaleda mängus „Kes tahab saada miljonäriks?“. Kuna tegemist oli keemikute päevaga, siis esitati küsimusi, mis olid ainult keemiaga seotud. Esimesed kuus küsimust olid väga lihtsad, kuid ülejäänud üheksa olid natuke raskemad:

- Millist loetletud ühenditest kasutatakse jodomeetrilise tiitrimise puhul indikaatorina: **A)** EDTA, **B)** askorbiinhape, **C)** fenoolftaleiin, **D)** tärklis?
  - Milline loetletud karboksüülhappe derivaatidest reageerib reeglina kõige paremini nukleofiilidega: **A)** hape, **B)** kloriid, **C)** ester, **D)** amiid?
  - Milline on lineaarse alkaani molekuli üldvalem:  
**A)**  $C_nH_{2n-2}$ , **B)**  $C_nH_{2n}$ , **C)**  $C_nH_n$ , **D)**  $C_nH_{2n+2}$ ?
  - Millise halogeeni isotoopide looduslik suhe on 3:1: **A)** Br, **B)** F, **C)** Cl, **D)** I?
  - Katalüsaatorid mõjutavad reaktsiooni: **A)** tasakaalu, **B)** ainult pärisuunalise reaktsiooni kiirust, **C)** nii päri- kui ka vastassuunalise reaktsiooni kiirust, **D)** Gibbsi energiat.
  - Millise loetletud soola kuumutamisel ei eraldu ammoniaaki: **A)** ammooniumkloriid, **B)** ammooniumsulfaat, **C)** ammooniumnitraat, **D)** ammooniumkarbonaat?
  - Milline on looduses kõige levinum leelismetall: **A)** Li, **B)** Na, **C)** K, **D)** Rb?
  - Kui lisada puhtasse vette sama hulk moole NaOH ja HCl, kas siis lahuse pH on **A)** happeline, **B)** aluseline, **C)** neutraalne, **D)** pH muutub konstantselt.
  - Kas tioväävelhape on: **A)**  $H_2S$ , **B)**  $H_2S_2O_3$ , **C)**  $H_2SO_5$ , **D)**  $H_2SO_4$ ?
- Ps. Tudengit aitas hästi see, et ta osales kooliajal keemiaolümpiaadil. **9 p**

2. Aine **A** on gaas, mille tihedus õhu suhtes on 0,97. Aine **A** reaktsioonil vesinikuga tekib madala reaktsioonivõimega aine **B**. Aine **A** reageerib veega, mille tulemusena moodustub laialt tuntud lahusti **C**. Happe juuresolekul moodustub kahest **C** molekulist üks molekul kergesti lenduvat ainet **D**. Oksüdeerijate toimel tekib ainest **C** aine **E**, mida kasutatakse konservandina. Happelises keskkonnas reageerivad **C** ja **E**, andes aine **F**.

- Kirjutage ainete **A-F** graafilised struktuurivalemid ja nimetused. (6)
- Kirjutage reaktsioonide võrrandid: **i)**  $C + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow E + \dots$ ,  
**ii)**  $C + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow E + \dots$ , **iii)**  $C + H_2O_2 \rightarrow E + \dots$ . (3) **9 p**

3. 12-aatomiline tsükliiline ühend **A** (tsükli moodustavad 6 aatomit) koosneb elementidest **X**, **Y** ja **Z** ning sisaldab kolme eri tüüpi keemilisi sidemeid. Kõik elementide **X** ning **Z** aatomid omavad ühendis **A** võrdset arvu keemilisi sidemeid. **A** sünteesiks on mitmeid võimalusi. 1) Kaheksast aatomist koosneva dimeeri **B** ( $M_r = 27,67$ ) moodustavad elemendid **X** ja **Y**. **B**

reaktsioonil tuntud gaasiga **C** (koosneb **Y** aatomitest ja ühest elemendi **Z** aatomist,  $\%(Y) = 17,8$ ) saadakse ühend **A** ja lihtaine **D**.

2) Kolmeelemendilise aine **E** ja binaarse aine **F** (nii **E** kui ka **F** sisaldavad elementi **V**) reaktsioonil tekib ühend **G** ja kaheaatomiline gaas **H**. Ainet **E** võib saada gaasi **H** ja gaasi **C** omavahelisel reaktsioonil. Nelja elementi sisaldava ühendi **G** molekulmass on 103,34 aatommassiühikut suurem kui ühendi **A** molekulmass, kuid ühendi **G** kuueaatomiline tsükkel on identne ühendi **A** tsükliga ja **G** erineb ainest **A** ainult teatud asendatud aatomite poolest. **G** reaktsioonil soolaga **I** (**I** koosneb elementidest **W**, **X** ja **Y** moolsuhtes 1:1:4) moodustub ühend **A**, eraldub **B** ning tekib binaarne sool **J**. Element **W** paikneb ühe ühendi **G** koostiselemendiga perioodilisussüsteemi samas rühmas ja teise ühendi **G** koostiselemendiga samas perioodis.

- Leidke arvutustega: **i)** ühendi **B** valem; **ii)** gaasi **C** valem ja elemendid **X**, **Y** ning **Z**. (4)
- Joonistage ühendi **A** tasapinnaline struktuurivalem. (1)
- Leidke arvutustega ühendi **G** valem ja element **V**. (2,5)
- Kirjutage ühendite **D**, **E**, **F**, **H**, **I** ja **J** valemid ning määrake element **W**. (3,5)
- Kirjutage reaktsioonide võrrandid: **i)**  $B + C \rightarrow A + D$ , **ii)**  $E + F \rightarrow G + H$ , **iii)**  $H + C \rightarrow E$ , **iv)**  $G + I \rightarrow A + B + J$ . (2) **13 p**

4. Infrapunane spektroskoopia on üks parimaid meetodeid orgaaniliste ainete funktsionaalrühmade määramisel. Infrapunases spektroskoopias on sideme A–B võnkumise lainearv (ja energia) arvutatav vastavalt valemile

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

kus  $c$  on valguskiirus,  $k$  on aatomitevahelise sideme jõukonstant ja  $\mu$  vastavat sidet moodustavate aatomite taandatud mass:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}.$$

Tabelis on toodud orgaaniliste ühendite kaheksa erineva klassi esindaja iseloomulike sidemete (N–H, C–O, C=O, C–Cl ja O–H) valentsvõnkumistele vastavate lainearvude väärtused ( $cm^{-1}$ ). Antud aineklasside esindajate hulka kuuluvad: eeter, primaarne alkohol, sekundaarne amiin, karboksüülhappe, ketoon, ester, primaarne amiid, karboksüülhappe kloriid. Kõik molekulid sisaldavad ainult ühte või kahte kolmest aatomist koosnevat hargnemata süsinikahelat.

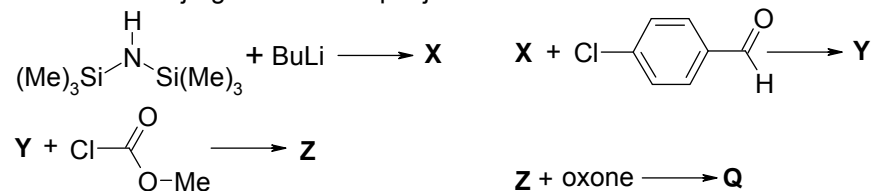
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
3292	1792	1716	1662	1119	1715	3650	1739
	917	3568	3366			1063	1188

- a) Joonistage vastavate ühendite graafilised struktuurivalemid ja kirjutage süstemaatilised nimetused (8 tk.). (6,4)
- b) Järjestage sidemed N–H, C–O, C=O, C–Cl nende valentsvõnkumiste vastavate lainearvude väärtuste suurenemise järjekorras. Võnkumiste väärtuste hindamiseks arvutage vastavate sidet moodustavate aatomite taandatud mass. Eeldage, et üksiksidemete jõukonstandid on ligilähedaselt võrdsed ning kaksiksideme jõukonstant on suurem kui üksiksideme oma. (1,4)
- c) Määrake toodud võnkumistele vastavate lainearvude väärtuste järgi, milliste ühenditega on tegemist, kui O–H sideme võnkumisele vastab suurim lainearv. Sideme võnkumisele iseloomulik lainearv võib ühenditi natuke muutuda. (3,2) **11 p**

5. Kubaan ( $C_8H_8$ ) tihedusega  $1,29 \text{ g/cm}^3$  on kõige raskem süsivesinik. Ruumalaühiku kubaani põlemisel eraldub 1,58 korda rohkem energiat kui ruumalaühiku aromaatses ühendi stüreeni ( $C_8H_8$ ) ( $0,909 \text{ g/cm}^3$ ) põlemisel; 1,80 korda rohkem energiat kui ruumalaühiku oktaani ( $0,703 \text{ g/cm}^3$ ) põlemisel ja 6,06 korda rohkem energiat kui ruumalaühiku vedela vesiniku ( $0,070 \text{ g/cm}^3$ ) põlemisel.

- a) Arvutage  $H_2$  põlemisel eralduv energia ( $\text{kJ/dm}^3$ ), kui  $CO_2$  ja  $C_8H_{18}$  tekkeentalpiad on  $\Delta_f H(CO_2) = -393,9 \text{ kJ/mol}$  ja  $\Delta_f H(C_8H_{18}) = -250,0 \text{ kJ/mol}$ . (5)
- b) Arvutage kubaani ja stüreeni põlemis- ja tekkeentalpiad ( $\text{kJ/mol}$ ). (5)
- c) Selgitage, miks stüreeni ja kubaani tekkeentalpiad erinevad. (1) **11 p**

6. Ühendi **Q** ( $C_9H_8O_3NCl$ ) näol on tegemist üpriski ebatavalise ainega, milles üldiselt nukleofiise iseloomuga lämmastik käitub elektrofiilina, sest selle juures paiknevad tugevad elektronegatiivsed rühmad vähendavad oluliselt elektrontihedust. Aine **Q** reageerib näiteks aminohapete aminorühmaga, mille käigus saadakse bioaktiivseid hüdrasinoühendeid. Ainet **Q** sünteesitakse järgmise skeemi põhjal:



Sünteesi kohta on teada järgmist. Reaktsioonil  $X \rightarrow Y$  jääb aldehüdse süsiniku o.a. muutumatuks. Trimetüülsilüülrühmad lahkuvad lähteühendist kahes järgus. Reaktsioonide  $X \rightarrow Y$  ja  $Y \rightarrow Z$  läbiviimiseks on vajalik  $TiCl_4$  katalüsaator. Saaduses **Q** on kaks tsükliit, millest üks on tugevasti

pingestatud. Ühendi **Q** lämmastik käitub elektrofiilina. Oxone on oksüdeeriv reagent.

- a) Kirjutage ühendite **X-Z** ja **Q** struktuurivalemid. (4)
- b) Kirjutage välja reaktsiooni  $Y \rightarrow Z$  võimalik mehhanism ja põhjendage seda. (2)
- c) Tähistage ühendis **Q** kiraalne(sed) tsester(rid). Kas need muutuksid, kui ühend **Q** reageeriks lämmastiku kaudu kaaliumetanolaadiga? (1) **7 p**