

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

12. klass

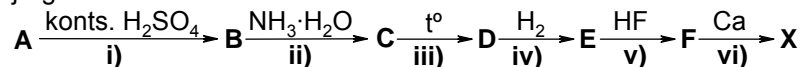
1. Varasematel aegadel kasutati elavhõbedat ja selle mõningaid ühendeid mitmete hädade ja haiguste raviks. Nii näiteks oli elavhõbeda kuningvees lahustumisel tekkinud aine **A** (i) kasutusel väga hea antiseptikumina. Aine **A** kuumutamisel elavhõbedaga saadakse sool **B** (ii), mida kasutati rahustina. Mõlemad soolad tekivad ka metalli **X** reaktsioonil kaheaatomilistes molekulidest koosneva gaasiga **C**. Kulla ja hõbedaga amalgaame kasutati hambaplommidena. Ajajooksul avastati, et elavhõbe ja selle aurud põhjustavad rasket mürgitust. Elavhõbeda ühendite sattumisel organismi kahjustub kesknärvisüsteem, maks, neerud ja seedeelundkond. Organismis moodustavad Hg^{2+} -ioonid tugeva kovalentse sideme valgu sulfiidse rühmaga (iii), põhjustades valgu denatureerumist.

Inimveres on elavhõbeda mürgituse tuvastamise üheks meetodiks Hg^{2+} -ioonide reaktsioon vask(I)jodiidiga (iv). Selle tulemusel sadeneb punakas oranž komplekssool **D**, milles metalli elavhõbeda koordinatsiooniarv on neli. Valesti ettevalmistatud proovis võib vask(I)jodiid reageerida lämmastikhappe juuresolekul hapnikuga (v), moonutades nii analüüsi tulemusi. Kõrvalreaktsiooni tunnuseks on joodi eraldumine, mis värvib lahuse pruunikaks.

Elavhõbedaga saastatud pinna puhastamiseks ei piisa metalli kokkukorjamisest, vaid pind tuleb ka keemiliselt demerkuriseerida. Selleks võib kasutada soolhappega hapestatud KMnO_4 lahust (vi) – eralduv lihtaine **C** reageerib metalliga Hg (vii). Saastatud pinnale võib raputada ka väävlit (viii).

- a) Kirjutage ainete **A-D** valemid ja nimetused. (2,5)
 b) Kirjutage reaktsioonide võrrandid: i) $\text{Hg} + \text{kuningvesi} \rightarrow \dots + \text{NO} + \dots$,
 ii) $\text{Hg} + \mathbf{A} \rightarrow$, iii) $\text{valk-SH} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow$, iv) $\text{Hg}^{2+} + \text{CuI} \rightarrow \dots$,
 v) $\text{HNO}_3 + \text{CuI} + \text{O}_2 \rightarrow$, vi) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$, vii) $\text{Hg} + \mathbf{C} \rightarrow$, viii) $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow$. (8)
 c) Kumb pinna demerkureerimismeetod on efektiivsem? Miks? (0,5) 11 p

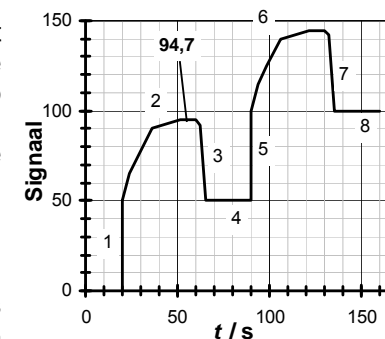
2. Tuumaenergeetika ühte tähtsaimat toorainet **X** sünteesitakse vastavalt järgmisele skeemile:



Tooraine **A** on segaoksiid ($\%(\text{O}) = 15,2$) valemiga $a\mathbf{E} \cdot b\mathbf{D}$, kus a ja b on täisarvud. Elementi **X** o.a. on oksiidis **D** 1,5 korda suurem kui binaarsetes ainetes **E** ja **F**. Element **X** on soolas **B** ($\%(\text{S}) = 8,74$) binaarse katiooni, soolas **C** aga aniooni koostises. Redoksreaktsioonid on i), iv) ja vi).

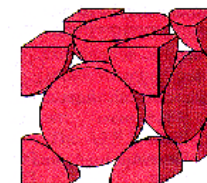
- a) Leidke arvutustega ainete **A** ja **X** valemid. Kirjutage ainete **A-F**, **X** valemid ja nimetused. (7)
 b) Kirjutage reaktsioonide i)-vi) võrrandid. (6) 13 p

3. Õhukeste oksiidikihtide kasvatamist aluspinnale kihti-kihi haaval uuritakse massitundliku sensoriga. Sensor annab aluspinna massi kasvu korral signaali: aluspinna massi kasv on võrdeline sensori signaaliga. Joonisel on kujutatud ühendi XO_2 kahe kihi kasvatamisel toimunud sensori signaali muutus. On teada, et lähteainena kasutati XCl_4 auru, mille molekulid kinnituvad esimeses etapis kiiresti aluspinnale. Sellele järgneb aluspinna küllastumine kloriidiga. Oksiid tekib, kui süsteemi lastakse H_2O aur. Vaheetappidel puhastatakse süsteem jääkainetest. XCl_4 kinnitub vaid aluspinnale ja XO_2 kihile. Sensori signaali teisendamiseks massiühikutesse (ng/cm^2) tuleb sensori signaal läbi korrutada konstandiga K . Lähtudes joonisest vastake järgmistele küsimustele.



- a) Selgitage, mis toimub kilekasvatuse protsessi kirjeldava sensori signaali graafiku punktides 1-8. Mitu kihti jõutakse kasvatada 600 s jooksul? (3)
 b) Arvestades seda, et pinnale kinnitunud **X** sisaldavate ühendite moolide arv ei muutu ühe tsükli käigus, leidke arvutuslikult element **X** ning kirjutage reaktsioonivõrrand XO_2 tekke kohta. (4)
 c) Kihtide kasvukiirus on $1,9 \text{ nm/min}$ ja kihi tihedus $5,7 \text{ g/cm}^3$. Leidke sensori konstant K (ühik ng/cm^2). (4) 11 p

4. Hõbe on tahktsentreeritud kuubilise võrega metall. Hõbeda ühikraku serva pikkus on $408,6 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) ja Avogadro arv on $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.



- a) Arvutage hõbeda aatomi raadius. (2)
 b) Arvutage hõbeda tihedus (ühikutes g/cm^3). (3)
 c) Aatomi raadiusi välja arvutamata reastage vase, hõbeda ja kulla aatomi raadiused kasutades sümboleid $<$, $>$ või \approx . Vasel ($8,95 \text{ g/cm}^3$), hõbedal ja kullal ($19,3 \text{ g/cm}^3$) on sama võretüüp. (2) 7 p

5. Lämmastikdioksiid dimeriseerub kergesti reaktsiooni $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ käigus. See reaktsioon on väga hea näide Le Chatelier' printsiibi kehtimisest. Kuna NO_2 on pruun ja N_2O_4 värvitu gaas ning gaaside osakaal segus sõltub temperatuurist, siis võib segu värvuse muutumise põhjal teha järeldusi tasakaalu nihkumisest.

Tasakaalukonstandi temperatuurist sõltuvust iseloomustab van't Hoffi võrrand, mida võib esitada kujul:

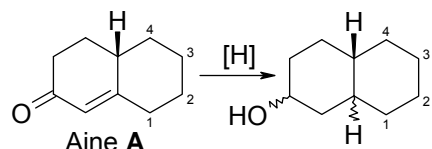
$$\log \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{0,434 \Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ kus } R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

- a) Arvutage standardne reaktsioonientalpia, kui NO_2 ja N_2O_4 tekkeentalpiad 25°C juures on vastavalt 33,18 ja 9,16 kJ/mol. (1)
- b) Joonistage graafik, mis iseloomustab $\log K$ sõltuvust temperatuuri pööväärtustest (T : $25\dots125^\circ\text{C}$), kui 25°C juures on tasakaalukonstant 6,75. Arvutage selle sõltuvuse tõus nii van't Hoffi võrrandist kui ka jooniselt. (5)
- Le Chatelier' printsiibi demonratsiooniks sukeldati toatemperatuuril suletud katseklaasid $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ tasakaalulise seguga erinevatesse vedelikesse: kuum vesi, jää ja vee segu ning vedel lämmastik.
- c) Kirjeldage värvi ja agregaatoleku muutusi, mis toimuvad kolme erinevasse vedelikku sukeldatud katseklaasis. (3)
- d) Millises katseklaasis püstitub tasakaal kõige kiiremini? Põhjendage. (2)

11 p

6. Aine **A** on heksahüdronaftaleendioon.

Teie ülesandeks on määrata aines **A** esimese ketorühma asend, mis võib olla positsioonides 1-4. Veel on teada, et kui redutseerida ketorühmad $\text{C}=\text{O}$ hüdrosüülrühmadeks $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ja kaksiksides üksiksidemeks, siis



~ - rühm võib olla nii ühel kui ka teisel pool tasandit

saadakse 8 erinevat stereoisomeeri, millest 4 on mesovormid s.t optiliselt inaktiivsed.

- a) Määrake aines **A** ketorühma asend. (1)
- b) Joonistage aine **A** võimalike redutseerumissaaduste ruumilised struktuurivalemid. Kirjutage, millised joonistatud molekulidest on enantiomeeride paarid. (6) 7p