

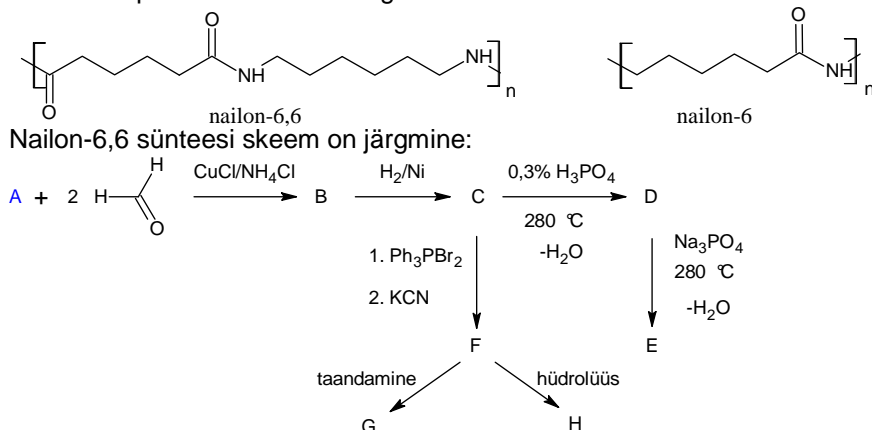
## 2012/2013 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvõru ülesanded

### 12. klass

1. Massispektromeetrias mõõdetakse uuritavate ioonide massi ja laengu suhet. Hea spektrilahutuse korral on võimalik eristada erineva isotoopkoostisega ioone. Elektronionisatsioonil tekib bromobenseenist elektroni väljalöömisel  $C_6H_5Br^+$ . Looduslikud broomi, süsiniku ja vesiniku isotoopkoostised on järgmised:  
Br: 50,7%  $^{79}Br$  ja 49,3%  $^{81}Br$ ; C: 98,9%  $^{12}C$  ja 1,1%  $^{13}C$ ; H: 99,99%  $^1H$  ja 0,01%  $^2H$ .

- a) Kui paljude erinevate isotoopkoostistega ioone võib ionisatsioonil bromobenseenist tekkida (erinevaid geomeetrilisi asendeid mitte arvesse võtta)?  
b) Millised neli isotoopkoostisega iooni on kõige suuremas hulgas, kui analüüsiks võetud bromobenseenis vastab kõikide elementide isotoopkoostis looduslikule? **(10)**

2. Fiibrilistest polümeeridest on kõige levinumad nailonid:



Ühendite **G** ja **H** polükondensatsioonil moodustub nailon-6,6. Ühendist **C** on võimalik saada tsüklikline eeter **D**, mida sageli kasutatakse lahustina. Ühend **E** on sünteetilise kautšuki lähteaineks. On veel teada, et ühendi **A** trimerisatsioonil moodustub benseen. 2,00 g ühendi **C** lahustatakse 100 grammis vees külmutab  $-0,413^\circ\text{C}$  juures [ $K_{kr}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ ]. Ühendis **C** on 53,3% süsinikku ja 11,2% vesinikku. Ühendis **F** on süsinikku 66,7%.  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  on bromeeriv reagent.

- a) Arvutage ühendi **C** brutovalem.

- b) Joonistage ühendite **A** - **H** graafilised valemid.

Nailon-6 võib saada ühendi **J** polümeerisatsioonil. Ühend **J** saadakse tsükloheksanooni töötlemisel hüdroksüülamiiniga, mille tulemusena tekib ühend **I** ( $C_6H_{11}NO$ ). Ühendi **I** töötlemisel ooleumis moodustub laktaam **J** ( $C_6H_{11}NO$ ).

- c) Joonistage ühendite **I** ja **J** graafilised valemid.

- d) Joonistage graafilised valemid saadustest, mis tekivad aine **E** reageerimisel  $\text{Br}_2$ -ga tetraklorometaanis. **(10)**

3. Lähenevale suusamaratonile mõeldes otsustas Juku välja arvutada, millisel kujul on kõige otstarbekam 63 kilomeetri läbimiseks energiavarusid kaasas kanda.

- a) i) Arvutage süsivesikute (glükoos), ii) rasvade (heksadekaanhape) ja iii) valkude (alaniin) põlemisentalpia ( $\text{MJ}/\text{kg}$ ).

Heksadekaanhape:  $\Delta H_f^\circ = -848 \text{ kJ}/\text{mol}$  ja  $S^\circ = 452 \text{ J}/(\text{mol K})$ ;

Glükoos:  $\Delta H_f^\circ = -1271 \text{ kJ}/\text{mol}$  ja  $S^\circ = 209 \text{ J}/(\text{mol K})$ ;

Alaniin ( $C_3H_7NO_2$ )  $\Delta H_f^\circ = -560 \text{ kJ}/\text{mol}$  ja  $S^\circ = 119 \text{ J}/(\text{mol K})$ ;

$\text{CO}_2$ :  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ}/\text{mol}$  ja  $S^\circ = 214 \text{ J}/(\text{mol K})$ ;

$\text{H}_2\text{O}$ :  $\Delta H_f^\circ = -286 \text{ kJ}/\text{mol}$  ja  $S^\circ = 189 \text{ J}/(\text{mol K})$ .

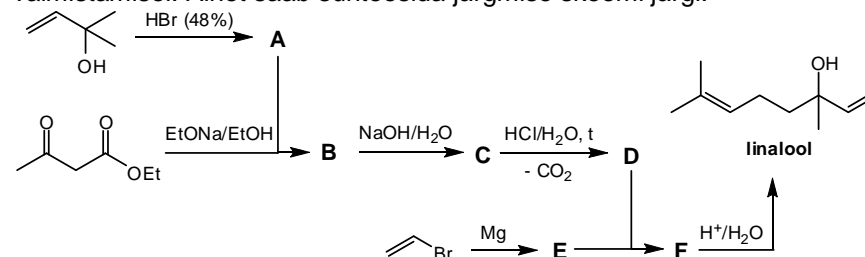
- b) i) Kui palju kulus energiat, kui 5,5 h jooksul arendas Juku võimsust 200 W (kasutegur 24 %)? Kui palju tuleks kaasa võtta ii) saiapäts (320 g, 60% süsivesikuid), iii) seapekki või iv) tailiha? Eeldada, et süsivesikud on ainult glükoosi, rasv heksadekaanhape ja tailihaalaniini kujul.

„Olla või mitte olla,“ mõtles Juku (pärast suusamaratoni) ja arvutas enda täieliku oksüdeerumise standardne entroopia muut  $\Delta S^\circ$  ning tasakaalukonstandi  $K$ .

- c) Arvutage reaktsiooni  $\text{Juku} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  i)  $\Delta S^\circ$ , ii)  $\Delta H^\circ$ , iii)  $\Delta G^\circ$  ja iv)  $K$  kui 75 kg kaaluv Juku sisaldab ligikaudu 12% rasva, 20% valku ja 0,4 % süsivesikuid. v) Miks ei põle Juku iseeneslikult ära? **(10)**

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

4. Linalool on looduslik terpeen, mida leidub näiteks sidrunis, viinamarjas ja apelsiniõlis. Linalooli kasutatakse laialdaselt parfümeeriainetena valmistamisel. Ainet saab sünteesida järgmise skeemi järgi:

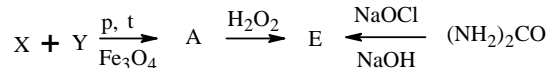
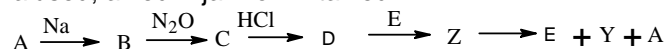


- a) Kirjutage ühendite **A-F** struktuurvalemid.

- b) Kirjutage ühendi **A** tekkereaktsiooni mehhanism.

- c) Millise kuulsa keemiku nimega on nimetatud ühendite klass, kuhu kuulub **E**? **(10)**

5. Lahendage toodud reaktsioonide ahelad. On teada, et aine **Z** 1,00 mol lagunemisel tekib 35,5 l (n.t.) gaasilist ainet **Y**. Ained **A** ja **E** on nõrgad alused; ained **X** ja **Y** on lihtained.



a) Kirjutage ainete **A-E**, **X**, **Y** ja **Z** valemid ja nimetused.

b) Kirjutage kõikide reaktsioonide võrrandid.

(10)

6. Üks tudeng uuris Saksamaal siirdemetallide poolt katalüüsitavaid reaktsioone. Siirdemetallide ühendite kõrge hinna tõttu tuli tal neid ise valmistada. Selleks võttis ta kollase värvusega metalli **X**, mis ei lahustu tavapäraistes hapetes. Seega lahustas ta selle HCl ja HNO<sub>3</sub> segus, tekkis ühend **A** ning eraldus diatomaarne gaas **B**. **X** reageerib gaasiga **C** (tihedus õhu suhtes **2,45**), HCl vesilahuses, andes taas ühendi **A**. **A** reaktsioonil **2** molekuli dimetüülsulfiidiga vee juuresolekul (ühe väävliaatomi oksüdatsiooniaste muutub **2** võrra suuremaks), tekib ühend **D**, mille komplekskatioon sisaldab nii väävlit kui ka **76,06%** metalli **X**. Lisaks tekib 1 mol aine **A** kohta 1 mol orgaanilises keemias tuntud lahustit ning 3 mol ühte levinud anorgaanilist hapet. Ühend **D** on metalli **X** kompleksühendite sünteesi levinuim lähteaine, kuna ligandasendusreaktsioonid toimuvad väga kiiresti. Selleks, et saada vajalikku kompleksühendit **E**, oli tudengil tarvis sooritada veel reaktsioon trifenüülfosfaaniga (**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**)<sub>3</sub>**P**. Kuna tudeng oli väsinud, otsustas ta selle reaktsiooni järgmisel päeval sooritada ning jättis aine **D** lahusesse ööseks seisma. Hommikul aga avastas ta, et aine **D** lahuses oli kollane sade ning kõik reaktsioonid tuli uuesti teha.

a) Arvutage **C** molaarmass ning kirjutage valem ja nimetus.

b) Kirjutage metalli **X** ja gaasi **B** nimetused.

c) Kirjutage mainitud reaktsioonide võrrandid.

(10)