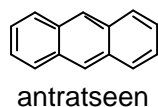


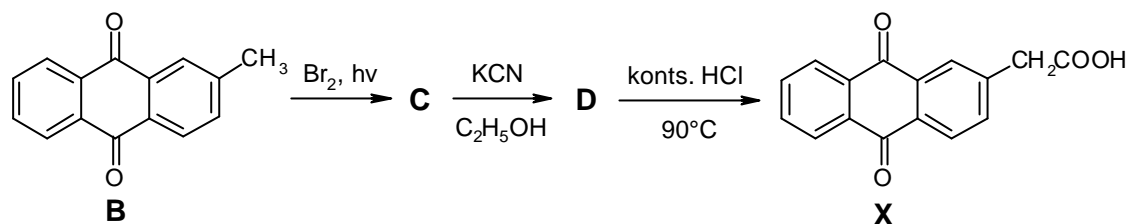
Keemia lahtine võistlus
Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Kohtla-Järve 16. november 2002. a.

1. Antratseeni oksüdeerimisel saadakse aine **A**, mille homoloog on ühend **B**.



Ühendit **B** kasutatakse happe **X** saamiseks vastavalt järgmisele sünteesiskeemile.



a) Määrake ühendite **A**, **C** ja **D** struktuurivalemid. (4)

Aine **D** hüdrolyüsil tekib vähepolaarne (antud tingimustel soola mittemoodustav) vaheühend amiid **E**, millest teatud hulk jääb lõpplahusesse. Aine **E** sisaldab 5,28% lämmastikku (eeldusel, et aatommassid on täisarvud).

b) Määrake ühendi **E** molaarmass, bruto- ja struktuurivalem. (3)

Teatavasti lahustuvad polaarsed ained paremini polaarsetes lahustites (nt vees) ja mittepolaarsed ained mittepolaarsetes lahustites. Happe **X** sünteesi sooritanud üliõpilane lisas reaktsioonisegule NaOH vesilahust (kuni pH väärtuseni 8-9), et neutraliseerida HCl, mille järel ekstraheeris vedelat reaktsioonisegu diklorometaaniga. Diklorometaani aurustamisel jäi kolbi ainult lisand **E**, kus ainet **X** ei olnud.

c) Seletage, millise vea tegi üliõpilane. (2)

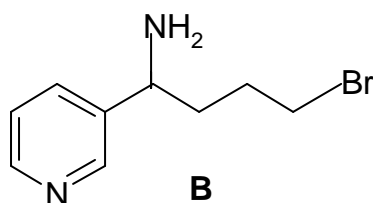
d) Kirjeldage, kuidas saada kätte aine **X**, mis ei sisaldaks lisandit **E**. (2) 11 p

2. Ainet **A** kasutatakse nii rohelise värvipigmentina kui ka klaasi ja metallide poleerimiseks. Aine **A** kuumutamisel ainega **B** (kasutatakse pooljuhtmaterjalina) saadakse väga kõva metall **C** ja happeline oksiid **D**, mis veega ei reageeri, kuid NaOH-ga kokkusulatamisel annab vees lahustuvad metaühendi **E** ja ortoühendi **F**. Metall **C** reageerimisel lahjendatud väävelhappes eraldub vesinik ja saadakse sool **G**. Soola **G** lahusele leelise lisamisel saadakse kollakas sade **H**. Mõne minuti jooksul muutub aine **H** õhus sinakas-halliks aineks **I**, mis KOH liias lahustub. Saadud lahuse oksüdeerimisel H₂O₂-ga saadakse kollase värvusega aine **J** vesilahus, millele happe lisamisel moodustub oranži värvusega aine **K** vesilahus. Ained **J** ja **K** on metall **C** (VI) oksiidist **L** moodustunud happe soolad. Aine **I** kokkusulatamisel booraksiga (Na₂B₄O₇) saadakse kaks metaühendit, millest üks on smaragdroheline värvusega aine **M**.

a) Kirjutage ainete **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L**, **M** valemid ja nimetused. (6,5)

b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid i) $A + B \xrightarrow{0_t^0_t}$; ii) $J + \text{väävelhape} \rightarrow$;
iii) $L + \text{kaaliumhüdroksoid} \rightarrow$; iv) $I + \text{booraks} \xrightarrow{0_t^0_t}$. (4,5) 11 p

3. 75% kõikidest tubakas sisalduvatest alkaloididest on nikotiin (162 g/mol). Nikotiini on võimalik sünteesida, lähtudes püridiini (kuuelüliline heterotsükkel) derivaadist **A** (104 g/mol), mis sisaldab 69,21% süsinikku ja 26,9% lämmastikku. Sünteesi vaheühendiks on ühend **B**. Ühendist **B** HBr eraldumisel moodustub kahe heterotsükliga ühend **C**, mille reageerimisel metüüljodiidiga aluselises keskkonnas eraldub vesinikjodiid ja saadakse nikotiin. 0,729 g nikotiini täielikul põlemisel moodustunud gaaside juhtimisel läbi baariumhüdroksoidi lahuse moodustub 8,86 g valget sadet. Pärast mitteneeldunud gaasi kuivatamist oli selle ruumala 108 cm³ (24,0 dm³/mol) ja tihedus 1,167 g/dm³.



a) Arvutage lähteandmetest i) ühendi **A** ja ii) nikotiini brutovalemid. (4)

- b) Kirjutage ühendite **A**, **C** ja nikotiini struktuurivalemid. (3)
c) Kirjutage ühendi **B** R- ja S-isomeerid. (3) 10 p

4. Ühendi **A** vesilahuse redutseerimisel vääveldioksiidiga saadakse algul komplekshape **B** lahus (tsentraalaatomi koordinatsiooniarv on kaks), mille lahjendamisel sadeneb aine **C**. Aine **C** on valge, kuid õhu käes seismisel muutub siniseks. Aine **C** lahustub ammoniaakhüdraadis, moodustades kompleksühendi **D**, kus tsentraalaatomi koordinatsiooniarv on kaks. Aine **D** põletamisel hapniku atmosfääris moodustub vesinikkloriid, vesi, üks lihtaine ja must aine **E**, kus hapnikku on 20,1%. Juhtides läbi lahuse **D** gaasi **F** (etüüni homoloog, mis sisaldab 90% süsinikku) tekib sade **G**. Sademele **G** väävelhappe lisamisel moodustub gaas **F** ja vähepüsiv sool **H**, mis laguneb metalliks **I** ja selle soolaks **J**. Sool **J** on veevaba ühendina valge, kristallhüdraadina sinine. Soola **J** kuumutamisel saadakse oksiid **E**. Aine **E** lahustamisel soolhappes saadakse ühend **A**. Sademe **G** reageerimisel lämmastikhappes saadakse sinine nitraat **K** ning gaaside **F** ja NO segu vahekorras 3 : 1, mille tihedus on 1,674 g/dm³.

- a) Arvutage gaasi **F** i) molaarmass; ii) süsiniku aatomite arv molekulis. (2)
b) Identifitseerige ained **A** – **K**. (5,5)
c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid i) **A** ® **B**; ii) **C** ® **D**; iii) **D** + O₂ →; iv) **D** + **F** →;
v) **G** + H₂SO₄; vi) **J** \xrightarrow{ot} ; vii) **E** + HCl →; viii) **G** + HNO₃ →. (4,5) 12 p

5. Kaali kraatri meteoriitne päritolu tõestati 1937.a, millal leiti esimesed raudmeteoriidikillud. Raua sisalduse määramiseks lahustatakse tükike meteoriidist (2,09276 g) lämmastikhappes. Happe eraldamiseks aurutatakse segu pudrutaolise massini, lisatakse kontsentreeritud väävelhapet ja jätkatakse kuumutamist kogu happe aurustumise lõpuni. Saadav mass lahustatakse destilleeritud vees. Lahusele lisatakse tsingitükikesi ja lahjendatud väävelhapet, et redutseerida tekkinud raud(III)ioone. Lahus kantakse kvantitatiivselt 250 ml mõõtekolbi ja lisatakse destilleeritud vett kuni kriipsuni. Edasi tiitritakse lahust permanganatomeetriselt. 10,0 cm³ lahuse tiitrimiseks kulus 17,75 cm³ titranti.

Kasutatav kaaliumpermanganaadi lahus on eelnevalt standardiseeritud, tiitrides seda lahusega, mis valmistati 1,0860 g oblikhappe (H₂C₂O₄·2H₂O, 126,05 g/mol) lahustamisel vees ning viies lahuse ruumala 100,0 cm³-ni. 10,00 cm³ oblikhappe lahuse tiitrimiseks väävelhappe juuresolekul kulus 22,25 cm³ kaaliumpermanganaadi lahust.

- a) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) Fe + HNO₃ → moodustub NO₂, ii) Fe³⁺ → Fe²⁺,
iii) KMnO₄ + H₂C₂O₄ + H₂SO₄ → CO₂; iv) ioonvõrrandina Fe²⁺ + MnO₄⁻ + H⁺ →. (4)
b) Arvutage molaarsed kontsentratsioonid: i) c(H₂C₂O₄) ja ii) c(KMnO₄). (2)
c) Arvutage raua (55,847 g/mol) protsendiline sisaldus meteoriidikillus. (2) 8 p

6. Danielli-Jacobi element koosneb kahest lahusest, mis on ühendatud elektrolüüdiga täidetud silla abil. Esimeseks lahuseks on 0,5 M CuSO₄ lahus, millesse on sukeldatud vaskplaat ja teiseks lahuseks on 0,1 M ZnSO₄ lahus, millesse on sukeldatud tsinkplaat. Vask- ja tsinkelektroodi standardpotentsiaalid E₀ on vastavalt 0,337 V ja -0,736 V.

- a) Koostada antud elemendi skeem. (1)
b) Milline poolus (laengu märk) on katoodil ja anoodil i) elemendi töötamisel, ii) elemendi laadimisel? Katoodil toimub redutseerumine, anoodil aga oksüdeerumine. Kirjutada vastavad elektronidega võrrandid. (2)
c) Arvutada antud kontsentratsioonide korral 25 °C juures i) mõlema elektroodi potentsiaalid $\left(E = E_0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \log \frac{[oks]}{[red]} \right)$ ja ii) elemendi EMJ. (Valemis märgib **z** elektronide arvu). (3)
d) Kuidas on võimalik antud elektrodidega elemendi EMJ i) suurendada; ii) vähendada? (2) 8p