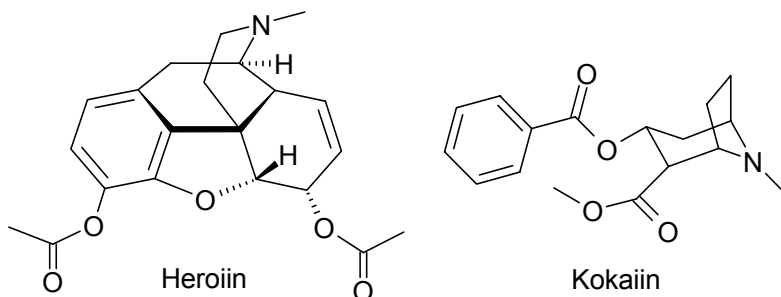


Keemia lahtine võistlus
Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 5. november 2005. a

1. Kuigi kokaiin ja heroiin on mõlemad raskesti lenduvad tahked ained, otsivad narkokoerad neid uimasteid just lõhna järgi. Asi on selles, et niiskes õhus toimuvad nii kokaiini kui ka heroiniga mõningad reaktsioonid, mis kulgevad küll väga väikeses ulatuses, kuid annavad piisavalt lenduvaid ning lõhna järgi äratuntavaidprodukte. Niiskes õhus tekib heroiinist aine **A** ($C_2H_4O_2$) ning kokaiinist aine **B** ($C_8H_8O_2$). Heroiini ja kokaiini struktuurvalemid on toodud järgmisel joonisel.



- a) Milliseid funktsionaalrühmi sisaldab heroini molekul? (1,5)
b) On teada, et ühest heroini molekulist võib tekkida maksimaalselt kaks aine **A** molekuli. Identifitseerige aine **A**. (0,5)
c) Kuidas nimetatakse reaktsiooni, milles tekib aine **A** (reaktsiooni tüüp)? (0,5)

Aine **B** tekib kokaiinist kahe järjestikuse reaktsiooni tulemusena. Seejuures toimub esimesel etapil sama tüüpi reaktsioon, mis aine **A** tekkimisel.

- d) Kirjutage nende produktide valemid, mis tekivad kokaiini reaktsioonil veega. (3)
e) Kirjutage aine **B** struktuurvalem. (1)
f) Andke ainele **B** nimetus. (0,5)
g) Selgitage, kuidas tekib aine **B**. (2) **9 p**

2. Koostati järgmine keemiline vooluallikas. Hõbeplaat sukeldati 0,300 M $AgNO_3$ lahusesse, mille maht oli 1,00 liitrit; nikkelplaat sukeldati 0,200 M $Ni(NO_3)_2$ lahusesse, mille maht oli samuti 1,00 liitrit. Lahused ühendati omavahel II liiki juhiga (KCl sisaldav geel). $E^0(Ag^+/Ag) = 0,799 V$ ja $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,250 V$.

- a) Kirjutage nimetatud galvaanielemendi skeem ja märkige poolused (+ ja -) (1)
b) Kirjutage voolu saamiseks vajalik summaarse reaktsiooni võrrand (elektronideta). (1)
c) Arvutage toodud kontsentratsioonide korral i) mõlema elektroodi potentsiaal ja ii) elemendi EMJ. (4)

Elemendi töötamisel läbis vooluringi laeng 2,68 ampertundi (A·h).

- d) Arvutage i) $c(Ag^+)$ ja ii) $c(Ni^{2+})$ pärast nimetatud laengu liikumist läbi vooluringi. (2)
e) Arvutage peale nimetatud laengu liikumist läbi vooluringi i) mõlema elektroodi potentsiaal ja ii) elemendi EMJ. (3)

$$E = E^0 + \frac{0,059 V}{z} \lg \frac{[oks]}{[red]}, \text{ kus } z \text{ on reaktsioonis osalev elektronide arv.}$$

$$F = 96485 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$$

11 p

3. Banaan sisaldab märgataval hulgal kaaliumi. Kõikidest kaaliumi aatomitest moodustab 0,0117% radioaktiivne isotoop ^{40}K , mille poolestusaeg on $1,277 \cdot 10^9$ aastat. Radioaktiivsuse ohtlikkus sõltub radioisotoopide kontsentratsioonist ja radiatsiooni intensiivsusest. Väga väikese radiatsiooni tõttu ei pea me poest ostetud banaani ohtlikuks.

Üks banaan sisaldab keskmiselt 602 mg K ja 36 g süsivesikuid, mis esinevad peamiselt sahharoosina ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Eeldame, et teisi orgaanilisi ühendeid võime mitte arvestada. $1,2 \cdot 10^{-10}\%$ kõikidest süsiniku aatomitest on radioaktiivne isotoop ^{14}C , mida taim seob atmosfäärist. ^{14}C poolestusaeg on 5730 aastat.

a) Arvutage isotoopide i) ^{14}C ja ii) ^{40}K lagunemisreaktsiooni kiiruskonstant λ ühikutes dps (lagunemist sekundis). (3)

b) Arvutage banaanis i) isotoobi ^{14}C lagunemiste arv ühes sekundis [$\alpha(^{14}\text{C})$], ii) isotoobi ^{40}K lagunemiste arv ühes sekundis [$\alpha(^{40}\text{K})$] ja iii) summaarne lagunemiste arv ühes sekundis [$\alpha(^{14}\text{C}) + \alpha(^{40}\text{K})$]. (5) 8 p

4. Ammutuntud keemiline element **A** esineb paljudes mineraalides kollaste kristalsete täpikestena (sisaldistena), mis koosnevad kaheksa-aatomilistest tsüklilistest molekulidest. 119°C juures elemendi **A** kristallid sulavad ning $185\text{--}200^\circ\text{C}$ juures muutub suland pruuniks ja viskoosseks. Cl_2 juhtimisel sellesse sulandisse moodustub ebameeldiva lõhnaga toksiline kollane vedelik **B** [$M(\text{B}) = 135,0$ g/mol], mis sisaldab 47,4% elementi **A**. Vedeliku **B** pöörduval oksüdeerimisel klooriga moodustub punane kolmeaatomiline vedelik **C**. Ühendis **C** on elemendi **A** oksüdatsiooniaste ühe võrra suurem, võrreldes ühendiga **B**. Ühendi **C** reageerimisel NaF-ga moodustub ühend **B**, sool **D** ja püsiv gaasiline ühend **E**. NH_3 toimel ühendi **C** lahusesse benseenis moodustub tetraväveltetranitriid **F**, ammooniumkloriid ja element **A**. Elemendi **A** põlemisel õhus moodustub värvitu, toksiline lämmatav gaas **G**. Elemendi **A** oksüdatsiooniaste ühendites **G** ja **E** on ühesugune. Ühend **G** reageerib fosgeeniga (COCl_2) moolvahekorras 1 : 1, moodustades CO_2 ja ühendi **H**. Ühendi **H** hüdroolüüsil moodustuvad ühend **G** ja tugev hape **I**. Ühendi **G** katalüütilisel oksüdeerimisel hapnikuga saadakse lenduv vedelik **J**. Üks tugevamaid mineraalhappeid **K** saadakse ühendi **J** reageerimisel gaasilise HF-ga. Happe **K** hüdroolüüsil moodustub vesinikfluoriidhape ja mittelenduv hape **L**.

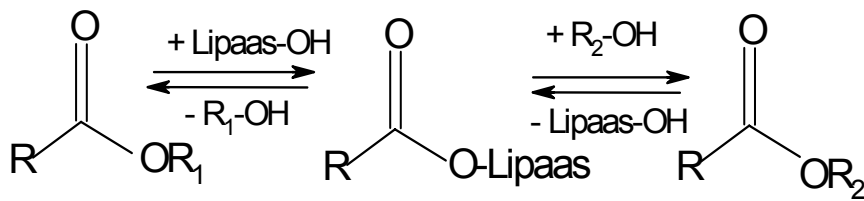
a) Arvutage ühendite **B** ja **C** valemid. (1,5)

b) Kirjutage ainete **A–L** valemid. (3)

c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $\text{A} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{B}$, ii) $\text{B} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{C}$, iii) $\text{C} + \text{NaF} \rightarrow \text{B} + \text{D} + \text{E}$, iv) $\text{C} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{A}$, v) $\text{A} + \text{O}_2 \rightarrow \text{G}$, vi) $\text{G} + \text{fosgeen} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$, vii) $\text{G} + \text{B} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}$, viii) $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{G} + \text{I}$, ix) $\text{G} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{kat}} \text{J}$, x) $\text{J} + \text{HF}(\text{g}) \rightarrow \text{K}$, xi) $\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{L} + \text{vesinikfluoriidhape}$. (5,5) 10 p

5. Katalüsaatorid ei muuda reaktsiooni keemilist tasakaalu, vaid kiirendavad selle saabumist. Lipaasid on ensüümid, mis looduses katalüüsivad rasvades estersidemete hüdroolüüsi, kuid kunstlikes tingimustes saab nende abil läbi viia paljusid erinevaid reaktsioone karboksüülhapete derivaatidega. Reaktsioone, mis

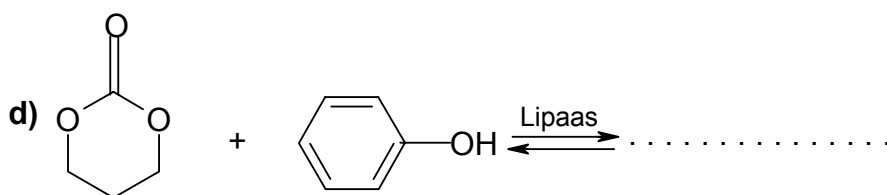
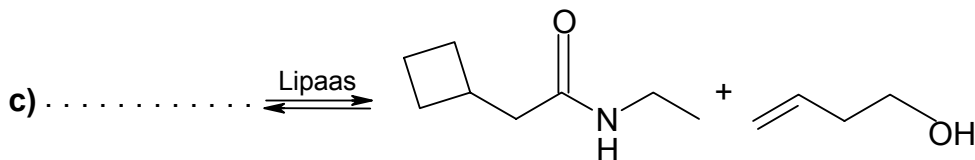
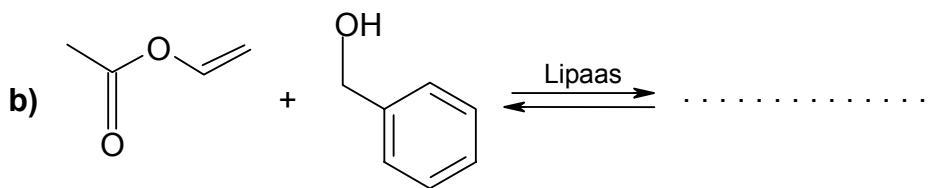
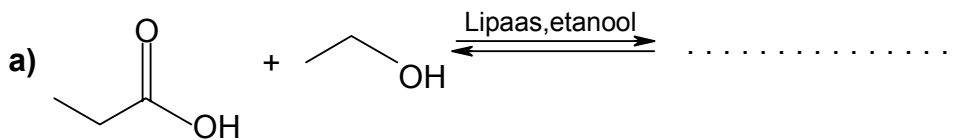
toimuvad $-\text{COOR}$ ja $-\text{OH}$ rühma sisaldavate ühenditega saab kirjeldada alloleva üldise mehhanismi abil:



R_1 ja R_2 võib olla H

1) Kirjutage ühe enda poolt valitud estri hüdrolüüsivõrrand summaarselt ja lipaaskatalüütilise mehhanismiga (vt ülemist skeemi). (4)

2) Täitke reaktsiooni skeemides olevad lüngad ja näidake ära, millises suunas on nihutatud tasakaal. **NB!** Reaktsioonid toimuvad veevabades orgaanilistes lahustites. (6) 10 p



6. Rauda toodetakse oksiidist **A** mittemetalli oksiidi **X** abil järgmise skeemi kohaselt: $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{Fe}$. Selles skeemis väheneb raua oksüdatsiooniaste iga etapiga. Redutseerija **X** saadakse koksist kaheetapilise protsessi jooksul: $\text{koks} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{X}$, kus ühend **Y** redutseeritakse hõõguva koksiga. Aheraine, mille peamiseks koostisosaks on liiv, eraldatakse kaheetapilise protsessi käigus lubjakivi abil. Selle protsessi esimeses etapis eraldub ühend **Y** ja tahke aine, mis moodustab liivaga räbu.

a) Kirjutage ainete **A**, **B**, **C**, **X**, **Y**, koksi, lubjakivi ja räbu valemid ning nomenklatuursed nimetused. (2)

b) Kirjutage järgnevate reaktsioonide võrrandid: **i)** koks \rightarrow **Y**, **ii)** **Y** \rightarrow **X**, **iii)** lubjakivi \rightarrow **Y**, **iv)** \rightarrow räbu. (2)

c) Eeldades, et koks koosneb ainult lihtainest, arvutage 500 kg koksi põlemisel eraldunud soojushulk (J), kui põlemise temperatuuril aine **Y** tekkeentalpia $\Delta H_f(\mathbf{Y}) = -397268 \text{ J/mol}$. (1)

d) Ülesandes antud koguse korral on protsessi **Y** \rightarrow **X** soojusefekt koksi põlemise temperatuuril $6,93 \cdot 10^9 \text{ J}$. Arvutage ühendi **X** tekkeentalpia $\Delta H_f(\mathbf{X})$. (1,5)

e) On antud järgmised reaktsioonientalpiad: $\Delta H_r(\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}) = 19090 \text{ J}$; $\Delta H_r(\mathbf{C} \rightarrow \text{Fe}) = -39597 \text{ J}$ ja $\Delta H_r(\mathbf{A} \rightarrow \text{Fe}) = -83535 \text{ J}$. Kirjutage termokeemiliste reaktsioonide võrrandid (agregaatolek ja energeetiline efekt): **i)** **A** \rightarrow **B**, **ii)** **C** \rightarrow Fe ja

iii) **A** \rightarrow Fe. (1,5)

f) Arvutage **i)** reaktsioonientalpia $\Delta H_r(\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C})$ ja **ii)** kirjutage vastava termokeemilise reaktsiooni võrrand. (4) **12 p**