

Keemiaülesannete lahendamise lahtine võistlus

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Kohtla-Järve, Kuressaare, Narva, Pärnu, Tallinn ja Tartu

5. oktoober 2019

1. (6 p) Elementide **A** ja **X** olemasolu ennustas D.I. Mendelejev 1869. a. Tänapäeval, selleks et saada puhas metall **A**, eelkõige saadakse Bayer-protsessi kõrvalproduktina selle oksiid – A_2O_3 (**A** massi protsent $w_A = 65,2\%$). Reaktsioonis vesinikfluoriidiga oksiidist saadakse fluoriid **B**. Seejärel **B** redutseeritakse kaltsiumiga tsingi juuresolekul ning saadakse sulam **A-Zn** ($w_A = 25,6\%$). Sulami kuumutamiseega vaakumis tsink aurustub ning jääb kõrge puhtusega metall **A**.

a) Tuvasta element **A** arvutuste abil. (1)

b) Arvuta **A-Zn** sulami valem. (1)

c) Tasakaalusta reaktsioonivõrrand: $B + Ca + Zn \rightarrow \{A-Zn\ sulam} + CaF_2$. (1)

Metall **X** saadakse samuti Bayer-protsessi kõrvalproduktina. Bayer-protsessi käigus saadakse lahus, mille elektrolüüsil elavhõbe elektrodil tekib Na-**X** amalgaam. Selle reaktsioonil veega tekivad NaOH ja hüdroksiid **Y** ($w_X = 57,7$), mis reageerivad omavahel andes kompleksi. Kompleksi lahuse elektrolüüsil nikroom elektrodil saadakse kõrge puhtusega **X**.

d) Tuvasta element **X** arvutuste abil. (1)

e) Kirjuta **X** veega reaktsioonivõrrand. (1)

f) Kirjuta anoodil ja katoodil toimuvate reaktsioonide võrrandid, mis viivad kõrge puhtusega metalli **X** tekkimisele. (1)

2. (11 p) Joonista O_2 , CO , $ClO\cdot$, O_3 , SO_2 , N_2O , I_3^- , BF_3 , NO_3^- , PO_4^{3-} ja PCl_5 täppstruktuurid nii, et *teise perioodi elementide* puhul oleks täidetud oktetireegel ning formaalsed laengud oleksid väikseimad võimalikest. Oktetireegli järgi aatom vahetab või jagab elektrone kuni saavutab kaheksa elektroni. Aatomi formaalne laeng = vaba aatomi *valentselektronide arv* – seotud aatomi *sidumata elektronide arv* – $\frac{1}{2}$ seotud aatomi *seotud elektronide arv*. Jagatud elektronide *paarid* (sidemed) tähista *sidekriipsuga* ning jagamata elektronid tähista täppidega.

3. (9 p) Kroomi sool **A** (Cr oa VI) tekib vees lahustuva kroomi oksidi **C** ja KOH lahuse vahelises reaktsioonis. Volframi sool **B** (W oa VI) tekib vees mittelahustuva volframi oksidi **D** kokkusulatamisel kaaliumhüdroksiidiga. Oksiid **C** saadakse soolast **A** kaheetapilises reaktsioonis puhta väävelhappe toimel. Oksiid **D** aga volframi oksüdeerumisel kõrgel temperatuuril hapnikuga.

a) Identifitseeri ained **A–D**. (4)

b) Lõpeta ja tasakaalusta **B** saamise reaktsioonivõrrandid: **i)** $W + KNO_3 + KOH \rightarrow KNO_2 +$; **ii)** $W + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow KNO_2 +$; **iii)** $W + KO_2 \rightarrow$; **iv)** $W + Ca(Cl)OCl + K_2CO_3 \rightarrow CaCl_2 +$; **v)** $W + KMnO_4 + K_2CO_3 \rightarrow K_2MnO_4 +$. (5)

4. (9 p) Vennad Kaur, Jasper ja Sander läksid sõbrale Greta T. külla. Vennad elavad sõbra majast 5 km kaugusel. Kaur läbis vahemaa jalgsi, Jasper elektritõukerattaga ning Sander bensiinimootoriga autoga. Kaur kõndis ühtlase kiirusega 4,8 km/h ning tema liikumiseks vajalik energiakulu oli 17 kJ/min. Jasper sõitis kiirusega 15 km/h ning arendas konstantset võimsust 170 W. Sanderi auto bensiinikulu on 0,045 L/km ning linnas sõidab ta eeskujuliku juhina keskmise kiirusega 45 km/h. Kaur kulutab keskmiselt 78 € nädalas toidule ning ta tarbib päevas keskmiselt 7200 kJ väärtuses toitu. Jasperi elektritõukeratta sõidulustustasu oli 0,50 € ning iga järgnev sõiduminut maksis talle 0,10 €. Elektritõukeratta laadimise kasutegur on 50% ning põlevkivi põlemisenergia elektriiks konverteerimise kasutegur on 36%. Sander ostab bensiini, mille hind on 1,36 €/L ning bensiini tihedus on 0,71 g/cm³. Kaur, Jasperi tõukerattas ja Sanderi auto saavad energiat oksüdeerimisprotsessides, mida saab lihtsustatud kirjeldada järgmiste võrrandite abil:

Kaur: $C_k(H_2O)_l + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ [17 kJ/g $C_k(H_2O)_l$]

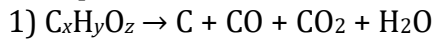
Jasperi elektritõukeratas: $(CH)_m + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ [8,3 MJ/kg $(CH)_m$]

Sanderi auto: $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ [32,7 MJ/dm³ C_nH_{2n+2}]

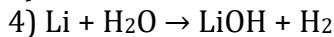
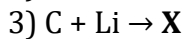
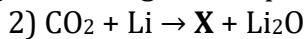
Sõbra juures viibides vestlesid nad mitmetel teemadel. Nad ei jõudnud ka ühisele arvamusele, kes neist liikleb kõige keskkonnasäästlikumalt ning kes kulutab transpordile kõige vähem raha. Selgusele jõudmiseks tegid nad umbkaudsed arvutused. Tee need sinagi!

- a) Arvuta kes vendadest jõuab esimesena sõbra juurde. (1,5)
- b) Hinda kellel kulub külaskäiguks kõige vähem raha. (3)
- c) Tasakaalusta eelnevalt toodud reaktsioonivõrrandid. (1,5)
- d) Hinda kes vendadest genereerib külaskäigu tegemiseks kõige vähem CO₂. (3)

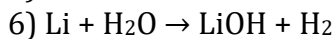
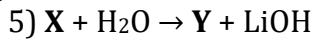
5. (9 p) Radiosüsiniku meetodiga dateeritakse süsinikku sisaldavaid materjale. Vanuse määramiseks on otstarbekas viia kõik proovid samasse olekusse, kuid huvipakkuvaid proove on väga erinevaid. Orgaaniliste proovide jaoks alustatakse pürolüüsist – proovi kuumutatakse 750 °C juures hapnikuvaeses keskkonnas.



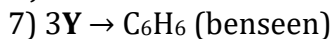
Järgnevalt reageerivad pürolüüsiproduktid liitiumiga hapnikuvaeses keskkonnas.



Seejärel hüdrolyüsitakse **X** ($w_{Li} = 36,6\%$) ning liias olnud liitium.



Gaas **Y** tahkestatakse vedela lämmastiku abil ning reaktsioonides tekkinud vesiniku väljutatakse süsteemist. Viimases etapis toimub aine **Y** trimerisatsioonireaktsioon kroom(III)oksiidi katalüüsil 75 °C juures.



a) Kirjuta **X** ja **Y** brutovalemid. (2)

b) Tasakaalusta reaktsioonivõrrandid 2, 3 ja 5. (3)

Radiosüsiniku laboris töötleti muistsest Pulli asulast pärit söetükke. 3,13 grammist söest sünteesiti 2,53 milliliitrit benseeni (tihedus 0,879 g/cm³).

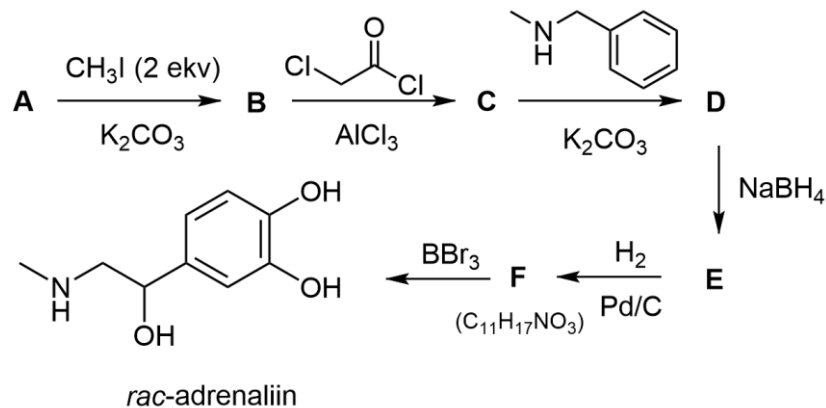
c) Arvuta söest benseeni sünteesi protsentuaalne saagis eeldusel, et tegu oli puhta ja kuiva söega ja kõrvalreaktsioone ei toimunud (ei toimunud reaktsioone 1, 2, 4 ega 6) (2)

Süsinik-14 tekib atmosfääris kosmilise kiirguse mõjul ning ta laguneb radioaktiivselt poolestusajaga 5730 aastat, ehk selle ajavahemiku möödumisel väheneb süsiniku-14 kogus poole väiksemaks. Atmosfäärikihtides, kus süsinik-14 tekib, on erinevate süsiniku isotoopide sisaldus stabiilne läbi aja. Süsinik, mis ei ole enam kõrgetes atmosfäärikihtides (nt seotud orgaanilise materjali), vaesub radioaktiivse β-lagunemise tõttu süsinik-14 isotoobist. Seega saab süsinik-14 sisalduse kaudu hinnata materjali vanust.

Pulli asula söeproovist sünteesitud benseenil leiti radioaktiivsus 31390 lagunemist ööpäevas. Standardaineks kasutatakse võrdset kogust benseeni, mille vanuseks on kalibreeritud 18634 aastat ning tema aktiivsuseks mõõdeti 12626 lagunemist ööpäevas. Pulli asula vanuseks on varasemalt määratud umbes 11000 aastat.

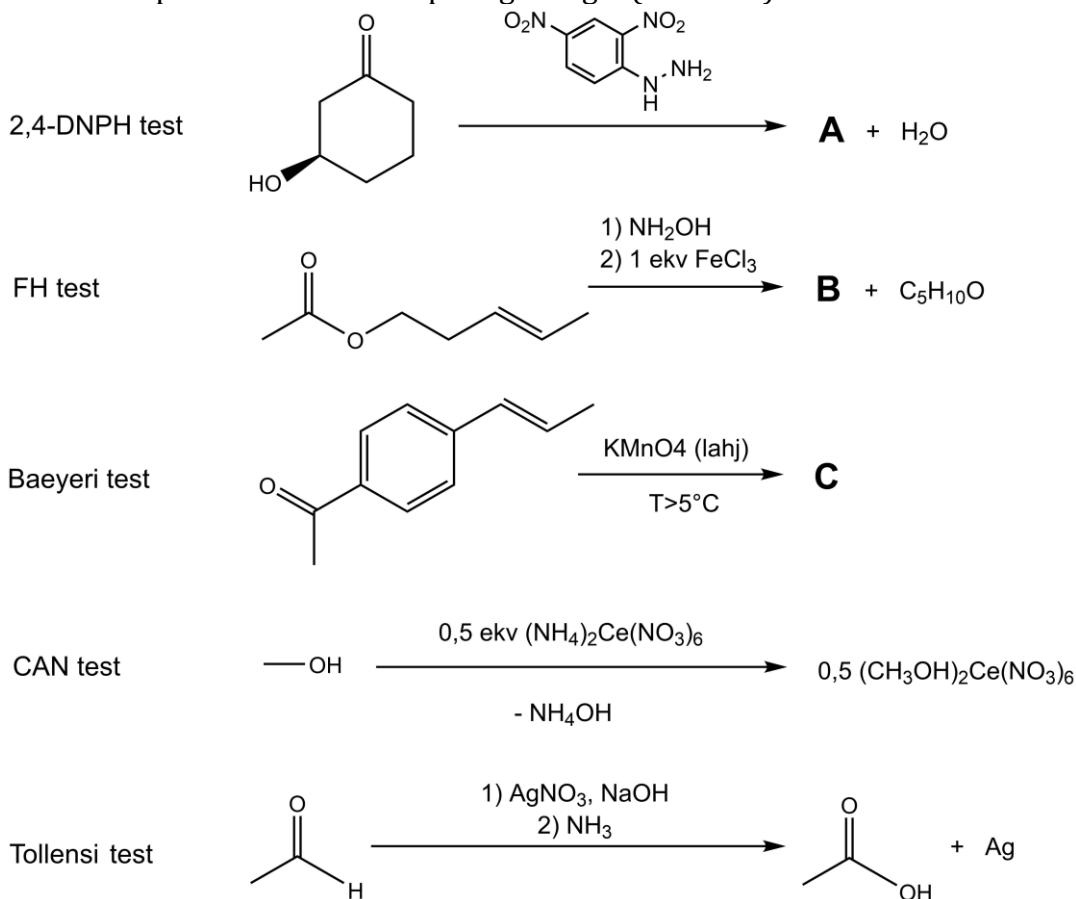
d) Arvuta proovist sünteesitud benseeni vanus. Kas arvutatud vanus kinnitab varasemaid tulemusi? (2)

6. (10 p) Adrenaliin ehk epinefriin on tuntud hormoon ja virgatsaine. Kehasiseselt toodetakse seda aminohappest türosiin, kuid selle valmistamine on võimalik ka sünteetiliselt. Üks võimalik sünteesirada on toodud välja allpool, mis lähtub katehoolist ehk benseen-1,2-dioolist **A**. Üleminekul **B** → **C** toimub Friedel-Crafts'i atsüülimine ja üleminekul **E** → **F** bensüülse kaitserühma hüdrogenolüütiline eemaldamine.

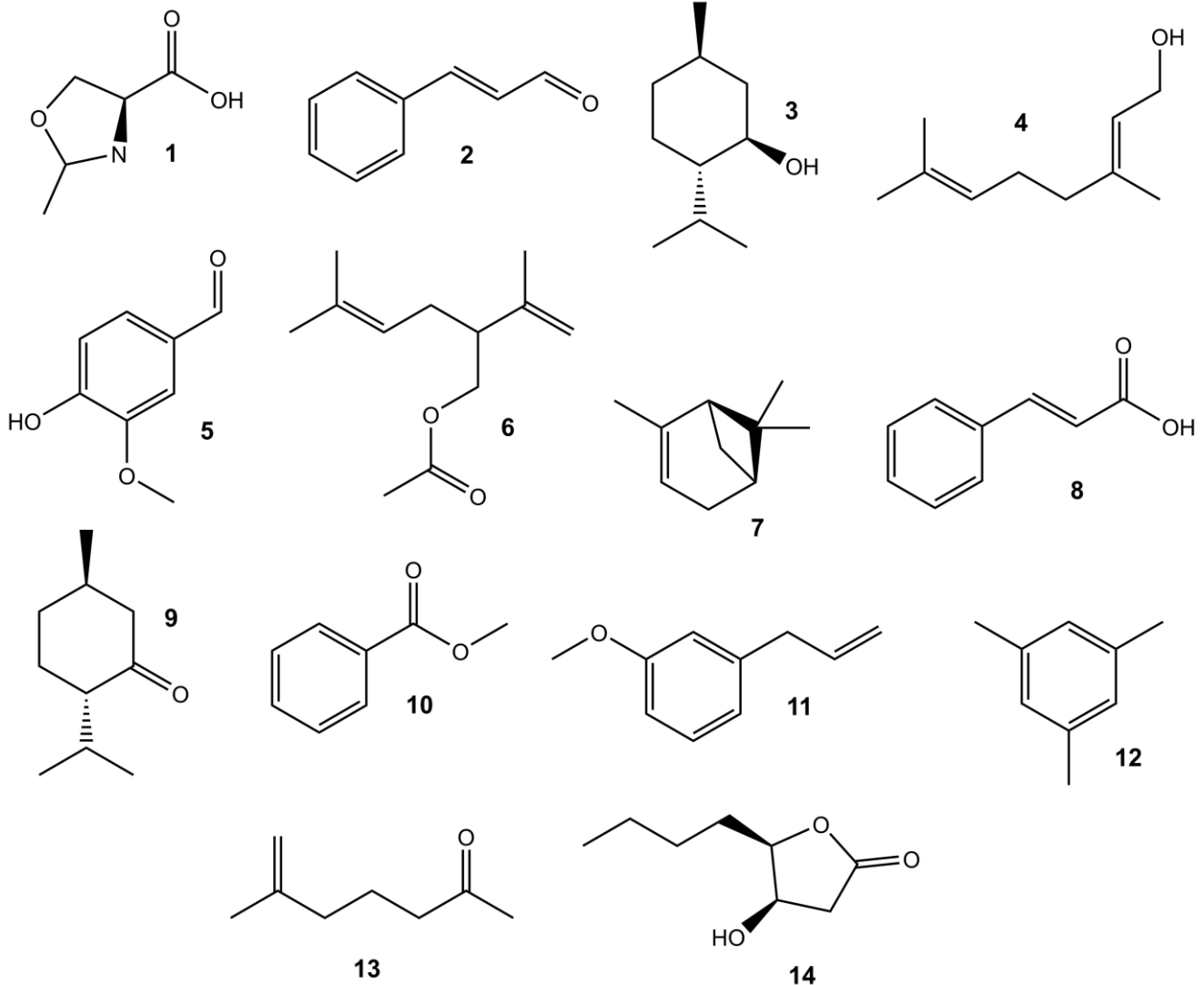


- a) Joonista ühendite **A–F** struktuurivalemid. (6)
- b) Antud sünteesi käigus tekib adrenaliinist ratseemiline enantiomeeride segu. Kechaomaselt on aktiivne *R*-adrenaliin. Märki adrenaliini struktuuri juures kiraalne tsenter tärniga ning joonista *R*-adrenaliini struktuurivalem, milles on ruumiliste sidemetega näidatud molekuli stereokeemia. (2)
- c) Reaktsioonirada oleks võimalik ühe etapi võrra lühendada, kui kasutada ühendi **C** reaktsioonil *N*-metüül-*N*-bensüülamiini asemel metüülamiini. Paraku viib see reaktsioon mitmete kõrvalproduktide tekkeni. Joonistage kahe võimaliku kõrvalprodukti struktuurivalemid. (2)

7. (14 p) Keemiahuviline tudeng Juri leidis Chemicumi raamatukogust huvitava orgaanilise keemia õpiku. Õpikut lehitsedes leidis ta peatüki funktsionaalrühmade tuvastamise kohta ning asus seda lugema. Sealt leidis ta loetelu funktsionaalrühmadele iseäralikest reaktsioonidest ning testidest, millega neid tõestada. Peale põhjalikku õppetööd proovis ta lahendada peatüki lõpus olevaid ülesandeid. Juri sai ülesannetega muidu suurepäraselt hakkama, kuid mõned teadmised olid tal siiski ununenud. Ta mäletas veel, et **A** ($C_{12}H_{14}N_4O_5$) tekkimisel eraldub vesi, hüdrosüamiidrühma sisaldavas ühendis **B** ($(C_2H_4NO_2)FeCl_2$) on Fe koordineeritud karbonüülrühma hapniku vaba elektronpaariga ning **C** ($C_{11}H_{14}O_3$) on vitsinaalne diool.



a) Aita Juril tuvastada ühendite A–C struktuurivalemid. (3,5)
 Juri ei piirdunud vaid teooria õppimisega. Ta võttis raamatu ning suundus laborisse, et oma teadmisi proovile panna. Ta palus abi kohalikult laborandilt, kes otsis välja 14 orgaanilist ühendit. Seejärel valis laborant neist Juri teadmata välja 7 ja valmistas neist proovid katseklassidesse I–VII. Vihjena andis ta Jurile ette kõigi 14 ühendi struktuurid:



Juri lahendas ülesannet rahulikult ja süstemaatiliselt. Ta koostas kena tabeli, kuhu kandis testide tulemused. **NB:** Testi luges ta positiivseks siis, kui vastav reaktsioon toimus ning negatiivseks siis, kui reaktsiooni ei toimunud. Positiivsed testid tähistas ta “+” ning negatiivsed “-” abil.

Katseklaasi nr	I	II	III	IV	V	VI	VII
2,4-DNPH test	+	+	-	+	-	-	+
FH test	-	-	-	-	+	+	-
Baeyeri test	+	-	+	+	-	+	-
CAN test	-	-	+	-	+	-	+
Tollensi test	+	-	-	-	-	-	+

b) Tee kindlaks millised ühenditest 1–14 olid katseklassides I–VII ning selgita lühidalt oma lahenduskäiku. (10,5)

8. (9 p) Ühekomponentseid polüuretaanvahte kasutatakse ehituses laialdaselt soojusmaterjalina. Vahule annavad struktuuri uretaanrühmad, mis tekivad isotsüanaatrühma (R-NCO) ja hüdroksüülrühma reageerimisel. Vahupudelisse doseeritakse liiaga diisotsüanaati ja blendi (polüoolide ja lisandite segu), reaktsiooni käigus tekib uretaanrühmadega seotud prepolümeer. Vahtu kasutades reageerivad vabad isotsüanaatrühmad õhuniiskusega ja tekib tardunud vaht. Lisaks võib isotsüanaat reageerida ühe R-NCO + H₂O saadusega, nii et tekib urea. Tootmisprotsessis plaaniti segada 6000 kg blendi järgneva retsepti järgi: 16% polüooli A, 23% polüooli B, 19% täiteainet, 37% plastifikaatorit, 4% stabilisaatorit ja 1% katalüsaatorit. Paraku tekkis ainete doseerimisel viga, nii et protsessi lõpus oli blendis 8 kg katalüsaatorit liiga palju. Viga otsustati parandada teisi aineid proportsionaalselt rohkem lisades, kuid automaatrežiimil kiilus pumba klapp kinni, nii et erinevate komponentide asemel lisati eelnevalt valmistatud segule 380 kg ainult polüooli A.

a) Lõpeta reaktsioonivõrrandid:



b) Arvuta mitu kg blendi peab kokku valmistama, et retsept oleks õige. (1,5)

c) Arvuta mitu kg on igat ainet retsepti järgimiseks vaja juurde lisada. (2,5)

d) Lisaks diisotsüanaadile ja blendile lisatakse vahupudelisse vedeldatud gaase (propaan, isobutaan, dimetüüleeter) nii, et rõhk pudelis on u 6·10⁵ Pa. Nimeta kaks põhjust, miks see on vajalik. (2)

9. (13 p) MacGyver tuli teadvusele ning avastas, et oli sattunud Murdoci keldrisse. Peale toibumist avastas ta paksu roostevabast terasest ukse, mis oli kindlalt suletud. Ta hakkas koostama põgenemisplaani ning keldris natuke ringi vaadates avastas ta ka kapi, kuhu Murdoc oli unustanud erinevaid lõhkeaineid. Kapis olid: nitroglütseriin (NG), 2,4,6-trinitrotolueen (TNT), naatrium 5-asidotetrasolaat (NaCN₇) ja kummaline ühend "asidoasiid asiid" (C₂N₁₄). Viimased kaks ühendit olid talle võõrad, kuid ta leidis ka tahvli ja kriidi ning asus oma keemiateadmisi värskendama.

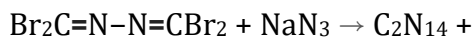
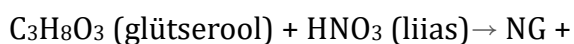
a) Joonista asiidiooni (N₃⁻) 2 resonantsstruktuurivalemid. (1)

b) Joonista tetrasooli 2 võimalikku struktuurivalemit, kui on teada, et see on 5-lüliline tsükkel brutovalemiga CH₂N₄. (1)

c) Joonista tetrasolaatiooni CHN₄⁻ 2 resonantsstruktuurivalemid. (1)

Tahvli kõrval oli artikkel C₂N₁₄ kohta. MacGyver luges, et alguses peeti C₂N₁₄ sümmeetriliseks molekuliks, kuid hiljem leiti, et üks pool molekulist tsükliceerub ja moodustab tetrasooli tsükli.

d) Lõpeta ja tasakaalusta alljärgnevad reaktsioonid ning kirjuta produktide graafilised struktuurivalemid. (8)



MacGyver teadis, et dünaamiit sisaldab nitroglütseriini, kuid ta ei tahtnud seda valmistada, sest suurt kogust puhast NG on ohtlik käsitseda. Ta otsustas kasutada TNT, sest see on vähem tundlik ja seega palju ohutum. See-eest vajab TNT primaarset lõhkeainet, mis annaks plahvatades piisavalt energiat, et TNT saaks lõhkeda. MacGyver otsustas kasutada selleks otstarbeks väikest kogust NaCN₇.

e) Analüüsid NG, TNT, NaCN₇ ja C₂N₁₄ struktuure, too välja 1 põhjus miks TNT on palju stabiilsem kui ülejäänud lõhkeained. (1)

f) Arvuta kui mitu grammi TNT peab MacGyver kasutama, kui tema hinnangu järgi on ukse purustamiseks vaja 5 MJ ehk ligikaudu viie dünaamiidisilindri energiat. TNT detoneerumise soojusenergia on 4184 J/g kohta. (1)