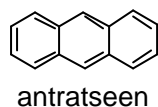


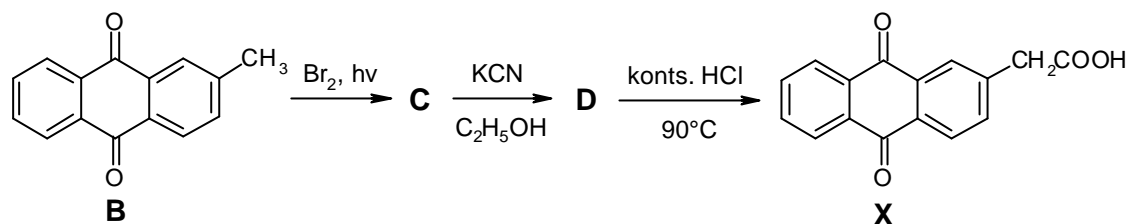
Keemia lahtine võistlus
Vanem rühm (11. ja 12. klass)

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)

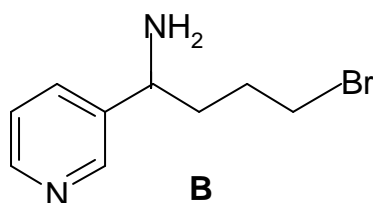
d) Kirjeldage, kuidas saada kätte aine **X**, mis ei sisaldaks lisandit **E**. (2) 11 p

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 permanganatomeetriliselt. 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 E_o on vastavalt 0,337 V ja -0,736 V.

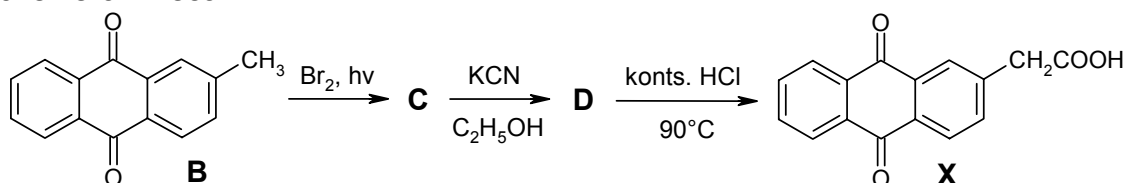
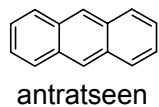
- a) Koostada antud elemendi skeem. (1)
b) Milline poolus (laengu märk) on katoodil ja anoodil i) elemendi töötamisel, ii) elemendi laadimisel? Katoodil toimub redutseerumine, anoodil aga oksüdeerumine. Kirjutada vastavad elektronidega võrrandid. (2)
c) Arvutada antud kontsentratsioonide korral 25 °C 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

Открытые соревнования по химии

Старшая группа (11 и 12 кл.)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Кохтла-Ярве; 16 ноября 2002 г.

1. При окислении антрацена получают вещество **A**, гомологом которого является соединение **B**. Соединение **B** используется для получения кислоты **X** по схеме синтеза:



- a) Определить структурные формулы соединений **A**, **C** и **D**. (4)

При гидролизе соединения **D** образуется малополярное и в данных условиях не образующее соль промежуточное соединение (амид) **E**, некоторое количество которого присутствует в конечном растворе. Вещество **E** содержит 5,28% азота (для расчетов взять целочисленные значения атомных масс).

- b) Определить молярную массу, брутто-формулу и структурную формулу соединения **E**. (3)

Известно, что полярные вещества лучше растворяются в полярных растворителях (напр. в воде) и неполярные - в неполярных. Студент, который синтезировал кислоту **X**, прибавил водный раствор NaOH к реакционной смеси для нейтрализации HCl (до значений pH ~ 8-9), затем экстрагировал жидкую реакционную смесь дихлорметаном. После выпаривания дихлорметана в колбе осталась примесь **E** и вещества **X** там не было.

- c) Объясните, какую ошибку сделал студент. (2)

- d) Каким способом можно получить вещество **X** без примеси **E**. (2) **11 б**

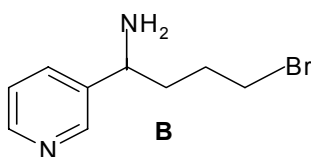
2. Вещество **A** используют как зеленый пигмент, так и для полировки стекла и металла. При нагревании вещества **A** с веществом **B** (используется как полупроводник) получают очень твердый металл **C** и кислотный оксид **D**, не реагирующий с водой, но при сплавлении с NaOH дающий растворимые в воде метасоединение **E** и ортосоединение **F**. При реакции металла **C** с разбавл. серной кислотой выделяется водород и получают соль **G**. При прибавлении щелочи к раствору соли **G** получают желтоватый осадок **H**. Через несколько минут на воздухе вещество **H** становится сине-серым веществом **I**, растворяющимся в избытке KOH. При окислении полученного раствора с помощью H₂O₂ получают водный раствор вещества **J** желтого цвета, при подкислении которого образуется водный раствор вещества **K** оранжевого цвета. Вещества **J** и **K** - соли кислоты, полученной из оксида **L** (VI), содержащего металл **C**. При сплавлении вещества **I** с бурой (Na₂B₄O₇) получают два метасоединения, одно из которых - вещество **M** изумрудного цвета.

- a) Напишите формулы и названия **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L**, **M**. (6,5)

- b) Напишите уравнения реакций i) $A + B \xrightarrow{t}$; ii) $J + \text{серная кислота} \rightarrow$;

- iii) $L + \text{гидроксид калия} \rightarrow$; iv) $I + \text{бура} \xrightarrow{t}$. (4,5) **11 б**

3. В табаке 75% от всех содержащихся алкалоидов составляет никотин (162 г/моль). Никотин можно синтезировать, исходя из вещества **A** (104 г/моль, содержит 69,21% углерода и 26,9% азота), являющимся производным пиридина. Пиридин - это шестичленный гетероцикл. Промежуточным продуктом при синтезе является соединение **B**. При отделении HBr от соединения **B** образуется соединение **C** с двумя гетероциклами, при реакции которого с метилиодидом в щелочной среде выделяется иодистый водород и получают никотин. При полном сгорании 0,729 г никотина образовавшиеся газы пропустили через раствор гидроксида бария, получив 8,86 г белого осадка. Объем непоглотившегося газа после высушивания был 108 см³ (24,0 дм³/моль), плотность 1,167 г/дм³.



- a) Из исходных данных рассчитайте брутто-формулы i) соединения **A** и ii) никотина. (4)

- b) Напишите структурные формулы соединений **A**, **C** и никотина. (3)

- c) Напишите R- и S- изомеры соединения **B**. (3) **10 б**

4. При восстановлении водного раствора соединения **A** двуокисью серы получают сначала раствор комплексной кислоты **B** (координационное число центрального атома равно двум), при разбавлении которого осаждается вещество **C**. Вещество **C** белого цвета, но на воздухе становится синим. Вещество **C** растворяется в растворе аммиака, образуя комплексное соединение **D**, в котором координационное число центрального атома равно двум. При сжигании вещества **D** в атмосфере кислорода образуется хлористый водород, вода, одно простое вещество и черное вещество **E**, в котором 20,1% кислорода. При пропускании через раствор **D** газа **F** (гомолог этина, содержащий 90% углерода) образуется осадок **G**. При прибавлении к осадку **G** серной кислоты образуется газ **F** и нестойкая соль **H**, которая разлагается на металл **I** и его соль **J**. Обезвоженная соль **J** имеет белый цвет, в виде кристаллогидрата - синий. При нагревании соли **J** получают оксид **E**. При растворении вещества **E** в соляной кислоте получают соединение **A**. При реакции осадка **G** с азотной кислотой получают синий нитрат **K** и смесь газов **F** и NO в соотношении 3 : 1 (плотность смеси газов 1,674 г/дм³).

a) Для газа **F** рассчитайте i) молярную массу; ii) число атомов углерода в молекуле. (2)

b) Идентифицировать вещества **A** – **K**. (5,5)

c) Напишите уравнения реакций i) $\text{A} \rightarrow \text{B}$; ii) $\text{C} \rightarrow \text{D}$; iii) $\text{D} + \text{O}_2 \rightarrow$; iv) $\text{D} + \text{F} \rightarrow$;

v) $\text{G} + \text{H}_2\text{SO}_4$; vi) $\text{J} \xrightarrow{\text{t}}$; vii) $\text{E} + \text{HCl} \rightarrow$; viii) $\text{G} + \text{HNO}_3 \rightarrow$. (4,5) 12 б

5. Метеоритное происхождение кратера Каали было доказано в 1937 г., когда нашли первые осколки метеорита, содержащие железо.

Для определения содержания железа кусочек метеорита (2,09276 г) растворяют в азотной кислоте. Для отделения кислоты смесь упаривают до кашеподобной массы, прибавляют концентрированную серную кислоту и продолжают нагревание до полного испарения кислоты. Получаемую массу растворяют в дистиллированной воде. К раствору прибавляют кусочки цинка и разбавленную серную кислоту, чтобы восстановить образовавшиеся ионы железа(III). Раствор переносят количественно в 250 мл объемную колбу и прибавляют дистиллированной воды до метки. Дальше титруют раствор перманганатометрически. Для титрования 10,0 см³ раствора расходуется 17,75 см³ титранта.

Используемый раствор перманганата калия предварительно стандартизирован титрованием его раствором, который приготовлен растворением 1,0860 г щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 126,05 г/моль) в воде с последующим доведением объема раствора до 100,0 см³. Для титрования 10,00 см³ раствора щавелевой кислоты в присутствии серной кислоты расходуется 22,25 см³ раствора перманганата калия.

a) Напишите уравнения реакций: i) $\text{Fe} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ образуется NO_2 , ii) $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,
iii) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2$; iv) ионное уравнение $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow$. (4)

b) Рассчитайте молярные концентрации: i) $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ и ii) $c(\text{KMnO}_4)$. (2)

c) Рассчитайте процентное содержание железа (55,847 г/моль) в метеоритном осколке. (2)

8 б

6. Элемент Даниеля-Якоби состоит из двух растворов, соединенных заполненным электролитом мостиком. Первый раствор - 0,5 М раствор CuSO_4 , в который погружена медная пластинка и второй - 0,1 М раствор ZnSO_4 с цинковой пластинкой. Стандартные потенциалы E_0 медного и цинкового электродов соответственно равны 0,337 В и -0,736 В.

a) Составить схему данного элемента. (1)

b) Какой полюс (знак заряда) имеют катод и анод i) при работе элемента, ii) при зарядке элемента? На катоде происходит восстановление, на аноде окисление. Написать соответствующие уравнения с переходом электронов. (2)

c) Для данных концентраций рассчитать при 25 °С i) потенциалы обоих электродов $\left(E = E_0 + \frac{0,059 \text{ В}}{z} \log \frac{[\text{oks}]}{[\text{red}]} \right)$ и ii) ЭДС элемента. (В формуле z означает число электронов) (3)

d) Как можно i) увеличить; ii) уменьшить ЭДС элемента с данными электродами? (2) 8 б