

Keemia lahtine võistlus

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

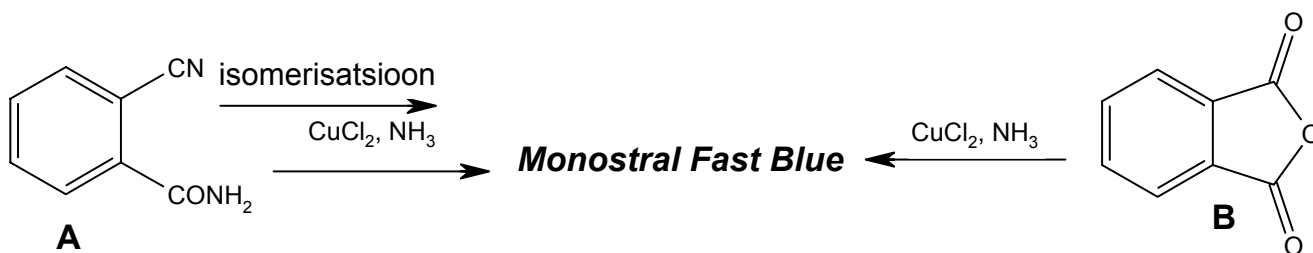
Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Kohtla-Järve 13. november 2004. a

1. Assüüria valitsejal Ashurbanipalil oli ligi 30000 ühiku suurune raamatukogu, kus paberi asemel kasutati savist tahvleid. Räni määramiseks ajaloolistes infokandjates viidi läbi alljärgnev katseseeria: savi lahustati kaaliumhüdrosiidis, mille tulemusena tekkis metasool **B** ja 10–aatomiline ühend **C**. Segu töötlemisel soolhappega sadenes 4–prootoniline hape **D** ja tekkisid kaheaatomiline lahustuv sool **E** ning neljaaatomiline lahustuv sool **Q**. Eraldati sade, mis pandi reageerima vesinikfluoriidhappega. Moodustus ühend **G** ja eraldus vesi. Reaktsioonivõrrandis suhtuvad ainete **D**, HF ja H₂O hulgad nagu 1 : 6 : 4. Kahe mooli KOH reageerimisel ainega **G** moodustuvad ühend **H** ja vesi. Ühendi **H** hüdrolyüsil moodustuvad KF, HF ja sade **D**, kusjuures HF hulk määrati tiitrimisel ja selle järgi arvutati räni sisaldus. Eeldame, et savi koosneb ainult alumiiniumist, ränist, vesinikust ja hapnikust, kusjuures on teada, et alumiiniumi on 20,90% ja hapnikku on 55,78%.

- a) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $B + C \rightarrow D + E + Q$, ii) $D \rightarrow G$, iii) $G \rightarrow H$,
iv) $H + H_2O \rightarrow \dots$ (4)
- b) Arvutage, mitu protsenti räni sisaldab savitahvel, kui 3,000 g savi analüüsil selgus, et reaktsiooni iv) tulemusena moodustus 0,09296 mooli HF. (2)
- c) Arvutage savi brutovalem ja kirjutage see kolme oksiidina. (4)
- d) Kirjutage reaktsioonivõrrand, kus savi reageerib KOH-ga (1) **11 p**

2. 1928. a avastati ühes inglise keemiateshes, et vaskaparatuuris läbiviidud ftaalhappe anhüdrüüdi ja ammoniaagi vahelisel reaktsioonil tekib ftaalamiidi kõrvalsaadusena sinine aine. Hiljem tehti kindlaks, et see kõrvalsaadus sisaldab 66,7% süsinikku, 19,5% lämmastikku ja 11,0% vaske, mis on esimene ftalotsüaniini baasil sünteesitud värvaine – vaskftalotsüaniin (*Monostral Fast Blue*). Seda kasutatakse sinistes pastapliiatsites.

Sellel ainel on ristküjuline ehitus, kus vask on koordinatiivselt seotud nelja lämmastiku aatomiga ja selle struktuuri saab kindlaks teha alltoodud reaktsioonidest lähtudes.



- a) Kirjutage ftaalhappe anhüdrüüdi **B** sünteesiskeem, lähtudes 1,2–dimetüülbenseenist. (3)
- b) Leidke vaskftalotsüaniini brutovalem ja kirjutage selle tasapinnaline struktuurvalem. (5)
- c) Andke ühendite **A** ja **B** nomenklatuursed nimetused. (2) **10 p**

3. Intensiivse värvusega metalli **A** (19,3 g/cm³) reageerimisel kuningveega moodustuvad vesi, kaheaatomiline gaas **B** ja 6–aatomiline komplekshape **C**. Happe **C** redutseerimisel vääveldioksiidiga moodustub 4–aatomiline komplekshape **D** ja

kahe mineraalhappe segu. Happe **C** neutraliseerimisel KOH liiaga saadakse ühend **E**, mille lagunemisel moodustub tumepunane oksiid **F**. KOH liia toimel happesse **D** saadakse ühend **G**, mis annab lagunemisel kollase oksiidi **H**. Oksiidide **F** ja **H** moodustumisel eraldub vesi.

Juhtides komplekshappesse **C** ammoniaaki, saadakse laenguta kompleksosakeste (molekulide) sade **I**, mis kuumutamisel moodustab kompleksmolekulid **J** ning eraldub lihtaine **K** ($2,86 \text{ kg/m}^3$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ja 1 bar). Ammoniaak reageerib kompleksmolekulidega **J** vahekorras $1 : 1$, moodustades komplekssoola **L**.

tert-BuC \equiv CH (3,3-dimetüülbutüün) juhtimisel kompleksmolekulide **J** lahusesse moodustub metallorgaaniline ühend **M**. Lämmastikhappe ja ühendi **M** vahelisel reaktsioonil eralduvad tert-BuC \equiv CH, binaarne kaheaatomiline gaas **O** ja kolmeteistaatomiline sool **N**.

a) Arvutage lihtaine **K** molaarmass ja identifitseerige see lihtaine. (2,5)

b) Kirjutage ainete **A** – **O** valemid. (4)

c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid vastavalt skeemidele: i) **A** \rightarrow **B** + **C**, ii) **C** \rightarrow **D**,

iii) **C** \rightarrow **E**, iv) **E** \rightarrow **F**, v) **D** \rightarrow **G**, vi) **G** \rightarrow **H**, vii) **C** \rightarrow **I**, viii) **I** \rightarrow **J** + **K**, ix) **J** \rightarrow **L**,

x) **J** \rightarrow **M**, xi) **M** \rightarrow **N** + **D**. (5,5) 12 p

4. 1995. a ühekroonine münt koosneb vasest ja tsingist. Sulami täpse koostise kindlakstegemine on lihtne, kui kasutada indikaatorina ksüleenoranži ja titrandina kompleksoon III (EDTA), mis reageerib nii Cu $^{2+}$ - kui Zn $^{2+}$ -ioonidega vahekorras $1 : 1$.

125,0 milligrammine mündi tükk lahustatakse kontsentreeritud lämmastikhappes. Saadud lahus kantakse kvantitatiivselt üle mõõtekolbi ja lahuse ruumala viiakse destilleeritud veega 100,00 milliliitrini (lahus A). Lahuse A 10,00 mL tiitrimiseks puhverlahuse ja indikaatori juuresolekul kulus 9,69 mL 0,02015 M EDTA lahust. Teiseks tiitrimiseks lisati 25,00 mL lahusele A liias Na $_2$ S $_2$ O $_3$ lahust. Tiosulfaat maskeerib (annab kompleksühendi) iooni, mida on võimalik redutseerida madalama oksüdatsiooniastmega iooniks. Selle lahuse tiitrimiseks kulus 5,93 mL EDTA lahust.

a) Kirjutage sulami lahustamisel asetleidnud reaktsioonide võrrandid. (Eeldage, et HNO $_3$ käitub mõlema metalli lahustamisel ühte moodi) (1,5)

b) Leidke Zn ja Cu millimoolide arv analüüsimiseks võetud metallitükis. (3,5)

c) Arvutage Zn ja Cu protsendiline sisaldus mündis. (2) 7 p

5. Kosmoselaeva seadmed töötavad peamiselt päikeseenergia arvel, kuid selle kõrval kasutatakse ka alternatiivset radionukleiidset energiaallikat (REA). REA genereerib energiat ^{238}Pu radioaktiivsel lagunemisel (poolestusaeg $\tau=87,2$ aastat). REA "kütuseks" on 40 grammine tablet, mis sisaldab 2,7 grammi PuO $_2$.

a) Arvutage täpselt 1 grammi ^{238}Pu lagunemise kiirus (lagunevate aatomite arv sekundis). (3)

b) Arvutage energia, mis saadakse (energia on pluss märgiga) täpselt 1 g ^{238}Pu lagunemisel täpselt ühe sekundi vältel, kui ühe aatomi lagunemisel saadav energia on $8,8 \cdot 10^{-13} \text{ J}$. (2)

c) Arvutage REA-s oleva Pu keskmine aatommass, kui ^{238}Pu sisaldus on 71% ja ^{244}Pu – 29%. (1)

d) Arvutage REA tabletist täpselt 10 aasta vältel saadud energia (kWh), kui laguneb ainult ^{238}Pu .

$kt = \ln c_0/c_t$; $k = \ln 2/\tau$; $c_0/c_t = e^{k \cdot t}$; $v=k \cdot c$; 1 aasta = 365 päeva

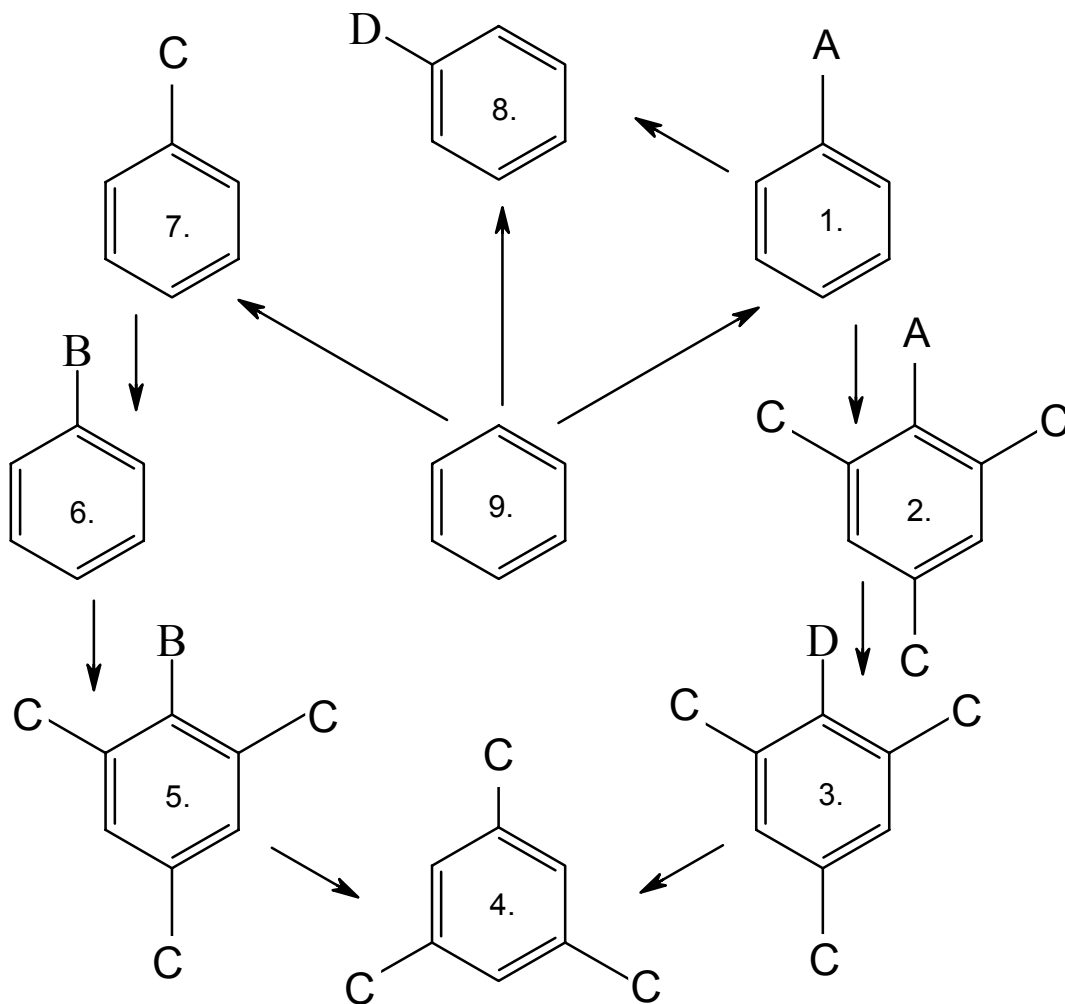
(3) 9 p

6. Skeemil on toodud elektrofiilsel asendusreaktsioonil moodustuvad ained. Nende reaktsioonide läbiviimiseks on kasutada järgmised reagentid (tingimused):

i) 1) NaNO_2 , H^+ , 2) H_3PO_2 ; ii) ^0t ; iii) $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{FeCl}_3$; iv) KMnO_4 , H^+ ; v) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$;

vi) 1) NaOH , CO_2 /rõhk, 2) H^+ ; vii) CH_3Br , AlBr_3 ; viii) Zn , HCl ; ix) Br_2 , $h\nu$; x) H_2

Mõned tingimused võivad korduda, mõningaid ei kasutata.



a) Määrake asendusrühmad **A** – **D** ja kirjutage vastava reaktsiooni läbiviimiseks vajalik tingimus (**i–x**). (6,5)

b) Kirjutage numbritele vastavad ainete nomenklatuursed nimetused. (4,5)

11 p

Открытые соревнования по химии

Старшая группа (11 и 12 кл.)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Кохтла-Ярве; 13 ноября 2004 г.

1. У ассирийского правителя Ашурбанипала была библиотека примерно с 30000 произведениями, где вместо бумаги применялись глиняные дощечки. Для определения кремния в исторических раритетах провели серию опытов: глину растворили в гидроксиде калия, в результате чего образовалась метасоль **B** и 10-атомное соединение **C**. При обработке смеси соляной кислотой выпал осадок 4-протонной кислоты **D** и образовалась двухатомная растворимая соль **E** и четырехатомная растворимая соль **Q**. Отделили осадок, на который подействовали фтористоводородной кислотой. Образовалось соединение **G**, и выделилась вода. В уравнении реакции количества веществ **D**, HF и H₂O относятся как 1 : 6 : 4. При реакции двух молей KOH с веществом **G** образуются соединение **H** и вода. При гидролизе соединения **H** образуются KF, HF и осадок **D**, при этом количество HF определяют титрованием и по результатам находят содержание кремния. Допустим, что глина состоит только из алюминия, кремния, водорода и кислорода, причем известно, что алюминия 20,90% и кислорода 55,78%.

a) Написать уравнения реакций: i) $B + C \rightarrow D + E + Q$, ii) $D \rightarrow G$, iii) $G \rightarrow H$,
iv) $H + H_2O \rightarrow \dots$ (4)

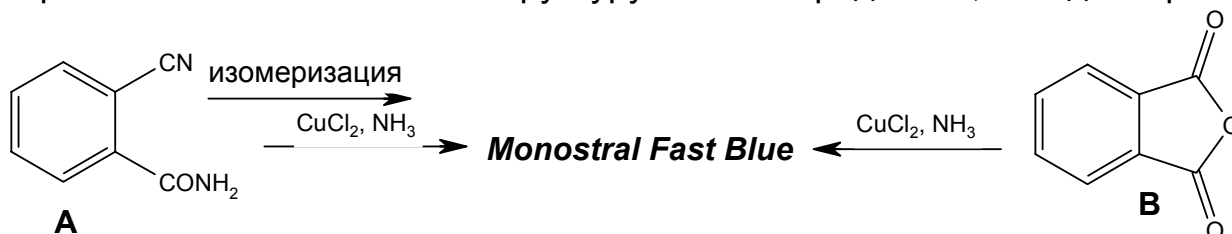
b) Рассчитать, сколько процентов кремния содержит глиняная дощечка, если при анализе 3,000 г глины выяснили, что в результате реакции iv) образовалось 0,09296 моль HF. (2)

c) Рассчитать брутто-формулу глины и записать ее в виде трех оксидов. (4)

d) Написать уравнение реакции глины с KOH. (1) **116**

2. В 1928 г. в Англии на одном химическом заводе обнаружили, что при проведении реакции взаимодействия фталевого ангидрида и аммиака в медной аппаратуре продукт реакции фталимид загрязняется побочным продуктом синего цвета. Позже установили, что этот побочный продукт содержит 66,7% углерода, 19,5% азота и 11,0% меди. Им оказался первый представитель фталоцианиновых красителей – фталоцианин меди (*Monostral Fast Blue*). Его используют как краситель в синих пастах для ручек.

У этого вещества крестообразное строение, где медь координационно связана с четырьмя атомами азота и его структуру можно определить, исходя из реакций:



a) Написать схему синтеза фталевого ангидрида **B**, исходя из 1,2-диметилбензена. (3)

b) Вывести брутто-формулу фталоцианина меди и написать его структурную формулу. (5)

c) Привести систематические названия соединений **A** и **B**. (2) **106**

3. В реакции металла **A**, имеющего интенсивную окраску и плотность 19,3 г/см³, с царской водкой образуются вода, двухатомный газ **B** и 6-атомная комплексная кислота **C**. При восстановлении кислоты **C** диоксидом серы образуется 4-атомная

комплексная кислота **D** и смесь двух минеральных кислот. Нейтрализуя кислоту **C** избытком KOH, получают соединение **E**, разлагающееся с образованием темно-красного оксида **F**. При действии избытка KOH на кислоту **D** получают соединение **G**, которое разлагается с образованием желтого оксида **H**. При образовании оксидов **F** и **H** образуется вода.

При пропускании аммиака через комплексную кислоту **C** осаждается комплексное молекулярное соединение **I**, разлагающееся при нагревании на комплекс **J** и простое вещество **K** ($2,86 \text{ кг/м}^3$; 25°C и 1 бар). Аммиак реагирует с комплексом **J** в соотношении 1 : 1, образуя комплексную соль **L**.

При пропускании $\text{tert-BuC}\equiv\text{CH}$ (3,3-диметилбутин) через раствор комплексного соединения **J** образуется металлоорганическое соединение **M**. В реакции азотной кислоты с соединением **M** образуется соль $\text{tert-BuC}\equiv\text{CH}$, бинарный двухатомный газ **O** и 13-атомная соль **N**.

- a) Рассчитать молярную массу простого вещества **K** и идентифицировать это простое вещество. (2,5)
- b) Написать формулы веществ **A** – **O**. (4)
- c) Написать уравнения реакций: i) $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$, ii) $\text{C} \rightarrow \text{D}$, iii) $\text{C} \rightarrow \text{E}$, iv) $\text{E} \rightarrow \text{F}$, v) $\text{D} \rightarrow \text{G}$, vi) $\text{G} \rightarrow \text{H}$, vii) $\text{C} \rightarrow \text{I}$, viii) $\text{I} \rightarrow \text{J} + \text{K}$, ix) $\text{J} \rightarrow \text{L}$, x) $\text{J} \rightarrow \text{M}$, xi) $\text{M} \rightarrow \text{N} + \text{D}$. (5,5) 126

4. 1-кроновая монета 1995 года чеканки состоит из меди и цинка. Определение ее точного состава не представляет сложности, если в распоряжении есть индикатор ксиленовый оранжевый и титрант комплексон III (ЭДТА), который реагирует как с ионами Cu^{2+} , так и Zn^{2+} в соотношении 1 : 1.

Кусочек монеты массой 125,0 мг растворяют в концентрированной азотной кислоте. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу и объем раствора дистиллированной водой доводят до 100,00 миллилитров (раствор **A**). На титрование 10,00 мл раствора **A** в присутствии буферного раствора и индикатора расходуется 9,69 мл 0,02015 М раствора ЭДТА. Для второго титрования к 25,00 мл раствора **A** прибавили в избытке раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тиосульфат маскирует (образует комплексное соединение) один из ионов, который можно восстановить до иона в низшей степени окисления. Для титрования данного раствора расходуется 5,93 мл раствора ЭДТА.

- a) Написать уравнения реакций растворения сплава. (Предположите, что HNO_3 реагирует с обоими металлами одинаково). (1,5)
- b) Рассчитать количества Zn и Cu (в миллимолях) в анализируемом кусочке сплава. (3,5)
- c) Рассчитать процентное содержание Zn и Cu в монете. (2) 7 б

5. Аппаратура космических кораблей работает в основном на солнечной энергии, но помимо этого используется и альтернативный источник энергии - РИТ (радионуклидный источник энергии). РИТ генерирует энергию при радиоактивном распаде ^{238}Pu (период полураспада $\tau=87,2$ года). РИТ весьма компактен, таблетка массой 40 г содержит 2,7 грамма PuO_2 .

- a) Рассчитать скорость распада ровно 1 грамма ^{238}Pu (число распадающихся атомов в секунду). (3)
- b) Рассчитать количество энергии, получаемой (энергия со знаком плюс) при разложении ровно 1 г ^{238}Pu ровно в одну секунду, если при распаде одного атома получают $8,8 \cdot 10^{-13}$ Дж. (2)
- c) Чему равна средняя молярная масса Pu , используемого в РИТ, если содержание

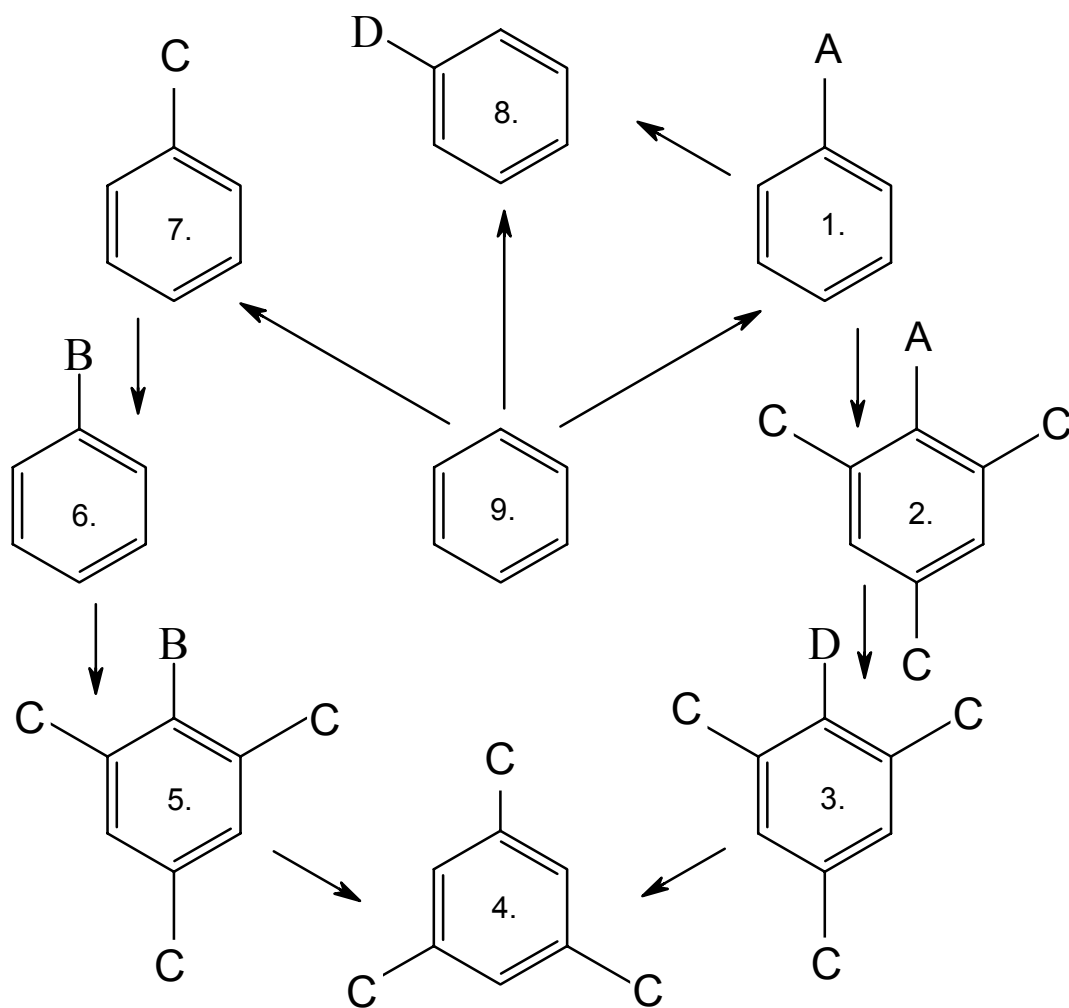
^{238}Pu равно 71% и ^{244}Pu – 29%. (1)

d) Рассчитать количество энергии, выделяемой таблеткой РИТ в течение ровно 10 лет (в кВт·час), если разлагается только ^{238}Pu .

$kt = \ln c_0/c_t$; $k = \ln 2/\tau$; $c_0/c_t = e^{k \cdot t}$; $v = k \cdot c$; 1 год = 365 дней (3) 9 б

6. На схеме приведены вещества, образующиеся при электрофильном замещении. Для проведения этих реакций можно использовать следующие реагенты (условия): **i)** 1) $\text{NaNO}_2, \text{H}^+$, 2) H_3PO_2 ; **ii)** ^0t ; **iii)** $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{FeCl}_3$; **iv)** $\text{KMnO}_4, \text{H}^+$; **v)** $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; **vi)** 1) $\text{NaOH}, \text{CO}_2/\text{давление}$; 2) H^+ ; **vii)** $\text{CH}_3\text{Br}, \text{AlBr}_3$; **viii)** Zn, HCl ; **ix)** $\text{Br}_2, h\nu$; **x)** H_2

Некоторые условия проведения могут повторяться, некоторые могут не использоваться.



a) Определить заместители **A – D** и написать условия проведения соответствующих реакций (**i–x**).

(6,5)

b) Напишите систематические названия пронумерованных веществ.

(4,5)

116