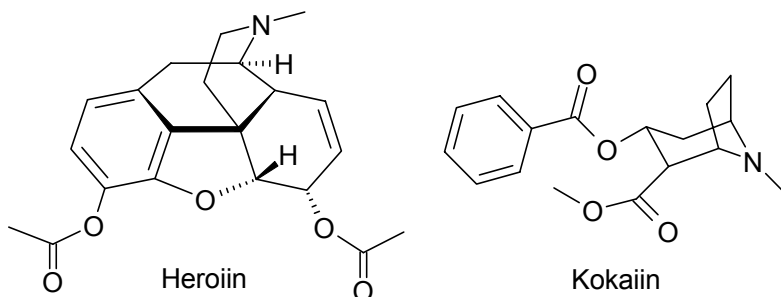


Keemia lahtine võistlus
Vanem rühm (11. ja 12. klass)

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 heroiiniga 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; nikkelpaat 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**.

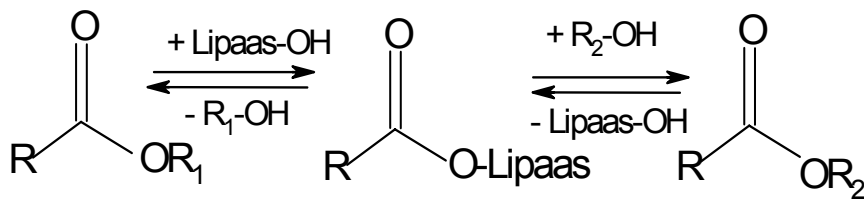
a) Arvutage ühendite **B** ja **C** valemid. (1,5)

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

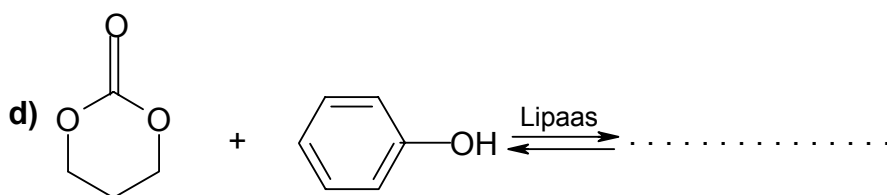
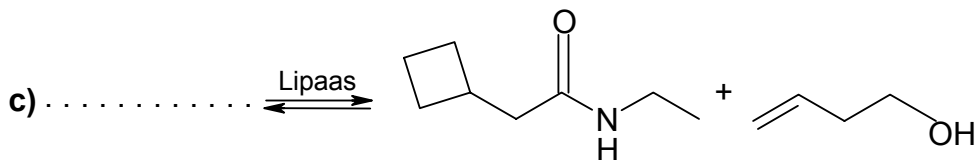
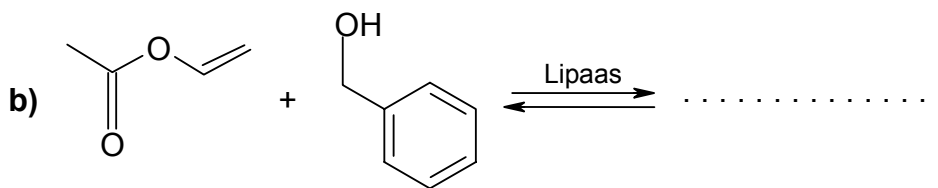
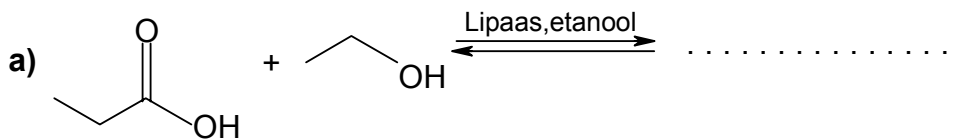
toimuvad $-\text{COOR}$ ja $-\text{OH}$ rühma sisaldavate ühenditega saab kirjeldada alloleva üldise mehhanismi abil:



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 koksiaga. 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

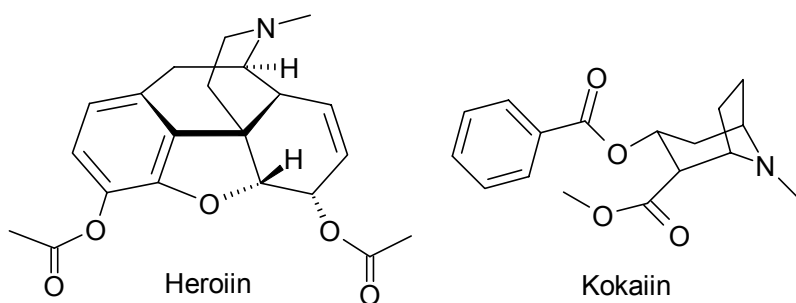
iii) **A** \rightarrow Fe. (1,5)

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

Открытые соревнования по химии
Старшая группа (11 и 12 кл.)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Пярну, Кохтла-Ярве; 5 ноября 2005 г.

1. Хотя кокаин и героин являются труднолетучими твердыми веществами, собаки обнаруживают эти наркотики именно по запаху. Дело в том, что на влажном воздухе с кокаином и героином происходят некоторые реакции. Эти процессы происходят в очень малой степени, но дают достаточное количество летучих и опознаваемых по запаху продуктов. Таким образом, на влажном воздухе из героина образуется вещество **A** ($C_2H_4O_2$), а из кокаина вещество **B** ($C_8H_8O_2$). Структурные формулы героина и кокаина приведены на следующем рисунке.



- a)** Какие функциональные группы содержит молекула героина? (1,5)
b) Известно, что из одной молекулы героина может образоваться максимально две молекулы вещества **A**. Идентифицируйте вещество **A**. (0,5)
c) Как называют реакцию (тип реакции), в которой образуется вещество **A**? (0,5)
- Вещество **B** образуется из кокаина в результате двух последовательных реакций. При этом на первом этапе идет реакция того же типа, что и при возникновении вещества **A**.
- d)** Напишите формулы тех продуктов, которые получаются при реакции кокаина с водой. (3)
e) Напишите структурную формулу вещества **B**. (1)
f) Дайте название веществу **B**. (0,5)
g) Объясните, как образуется вещество **B**. (2) **9 6**

2. Составили следующий химический источник тока. Серебряную плату опустили в 0,300 М раствор $AgNO_3$ объемом 1,00 литр; никелевую плату опустили в 0,200 М раствор $Ni(NO_3)_2$ объемом 1,00 литр. Растворы соединили между собой проводником второго рода (гель, содержащий KCl). $E^0(Ag^+/Ag) = 0,799$ В и $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,250$ В.

- a)** Напишите схему данного гальванического элемента и обозначьте полюса (+ и -). (1)
b) Напишите суммарное уравнение реакции (без электронов), протекающей при получении тока. (1)
c) Для данных концентраций рассчитайте **i)** потенциалы обоих электродов и **ii)** ЭДС элемента. (4)

Суммарный заряд, прошедший через цепь при работе элемента, равен 2,68 А·ч.

d) Рассчитайте **i)** $c(\text{Ag}^+)$ и **ii)** $c(\text{Ni}^{2+})$ после прохождения указанного заряда через цепь. (2)

e) Рассчитайте **i)** потенциалы обоих электродов и **ii)** ЭДС элемента после прохождения указанного заряда через цепь. (3)

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{[\text{oks}]}{[\text{red}]}, \quad z - \text{число электронов, участвующих в реакции,}$$

$$F = 96485 \text{ A}\cdot\text{с/моль}$$

11 б

3. Банан содержит в значительном количестве калий. Из всех атомов калия 0,0117% составляет радиоактивный изотоп ^{40}K с периодом полураспада $1,277 \cdot 10^9$ лет. Степень опасности радиоактивности для здоровья человека зависит от концентрации радиоизотопов и от интенсивности радиации. Из-за очень низкой радиации купленный в магазине банан мы не считаем опасным.

В среднем банан содержит 602 мг калия и 36 г углеводов, представленных в основном сахарозой ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Предположим, что другие органические соединения можно не учитывать. $1,2 \cdot 10^{-10}\%$ от всех атомов углерода составляет радиоактивный изотоп ^{14}C , поступающий в растение из атмосферы. Период полураспада ^{14}C равен 5730 годам.

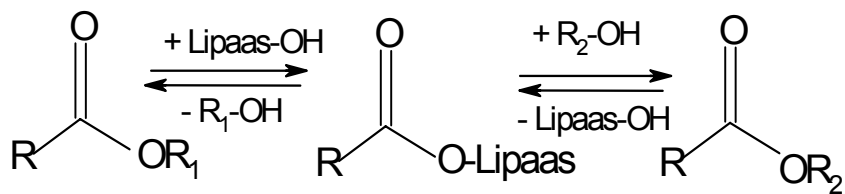
a) Рассчитайте константы скорости реакции распада λ для изотопов **i)** ^{14}C и **ii)** ^{40}K в единицах dps (распадов в секунду). (3)

b) Рассчитайте в банане **i)** число распадов в секунду $[\alpha(^{14}\text{C})]$ для изотопа ^{14}C . **ii)** число распадов в секунду для изотопа ^{40}K $[\alpha(^{40}\text{K})]$ и **iii)** суммарное число распадов в секунду $[\alpha(^{14}\text{C}) + \alpha(^{40}\text{K})]$. (5) **8 б**

4. Известный с древних времен химический элемент **A** содержится во многих минералах в виде желтых кристаллических включений, состоящих из восьмиатомных циклических молекул. При 119°C кристаллы элемента **A** плавятся и около $185\text{--}200^\circ \text{C}$ переходят в темно-коричневый вязкий расплав. При пропускании Cl_2 через этот расплав образуется токсичная (ядовитая) желтая жидкость **B** с неприятным запахом [$M(\text{B}) = 135,0 \text{ г/моль}$], содержащая 47,4% элемента **A**. При обратимом окислении жидкости **B** хлором образуется красная ядовитая трехатомная жидкость **C**. В соединении **C** степень окисления элемента **A** на единицу больше, чем в соединении **B**. При реакции соединения **C** с NaF образуется соединение **B**, соль **D** и устойчивый газ **E**. При действии NH_3 на бензольный раствор соединения **C** образуется тетрасульфуртетранитрид **F**, хлорид аммония и элемент **A**. При сжигании элемента **A** на воздухе образуется бесцветный токсичный газ **G** с удушливым запахом. Степень окисления элемента **A** в соединениях **G** и **E** одинакова. Соединение **G** реагирует с фосгеном (COCl_2) в молярном соотношении 1 : 1 с образованием CO_2 и соединения **H**. При гидролизе соединения **H** образуются соединение **G** и сильная кислота **I**. Каталитически окисляя соединение **G** кислородом, получают летучую жидкость **J**. Одну из самых сильных минеральных кислот **K** получают при реакции соединения **J** с газообразным HF . При гидролизе кислоты **K** образуется плавиковая кислота и нелетучая кислота **L**.

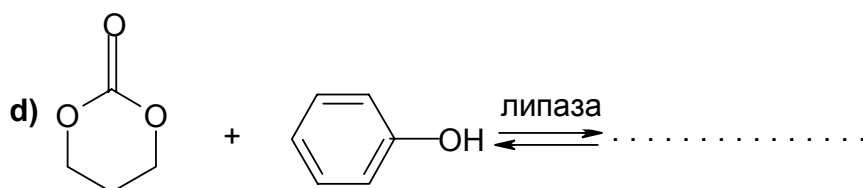
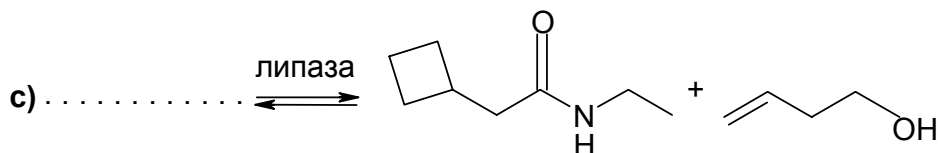
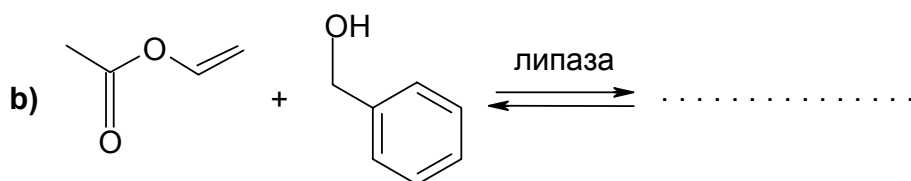
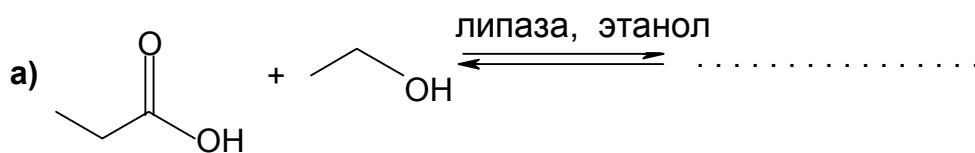
- a) Рассчитайте формулы соединений **B** и **C**. (1,5)
 b) Напишите формулы веществ **A–L**. (3)
 c) Напишите уравнения реакций: **i) A + Cl₂ → B**, **ii) B + Cl₂ ⇌ C**, **iii) C + NaF → B + D + E**, **iv) C + NH₃ → F + NH₄Cl + A**, **v) A + O₂ → G**, **vi) G + фосген → CO₂ + H**, **vii) G + B + Cl₂ → H**, **viii) H + H₂O → G + I**, **ix) G + O₂ $\xrightarrow{\text{kat}}$ J**, **x) J + HF(г) → K**, **xi) K + H₂O → L + плавиковая кислота**. (5,5) **10 б**

5. Катализаторы не сдвигают химическое равновесие, а ускоряют его установление. Липазы - это ферменты, которые в организмах являются катализаторами гидролиза сложноэфирных связей в жирах. В лабораторных условиях с их помощью можно провести разнообразные реакции с производными карбоновых кислот. Реакции соединений, содержащих группы –COOR и –OH, можно описать приведенным ниже механизмом:



R₁ и R₂ может быть H

- 1) Выберите сложный эфир; напишите для него суммарное уравнение гидролиза и уравнение гидролиза с липазокаталитическим механизмом (см. схему выше). (4)
 2) Заполните пробелы в схемах реакций и покажите, в каком направлении сдвинуто равновесие. **NB!** Реакции проходят в безводных органических растворителях. (6) **10 б**



6. Железо получают из оксида **A** с помощью оксида неметалла **X** по следующей схеме: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow Fe$. В данной схеме степень окисления железа уменьшается на каждом этапе. Восстановитель **X** получают из кокса в два этапа: $кокс \rightarrow Y \rightarrow X$, где соединение **Y** восстанавливают раскаленным коксом. Остаточную породу, основным компонентом которой является песок, отделяют в ходе двухэтапного процесса с помощью известняка. На первом этапе данного процесса выделяется соединение **Y** и твердое вещество, которое с песком образует шлак.

a) Напишите формулы и систематические название веществ **A**, **B**, **C**, **X**, **Y**, кокса, известняка и шлака. (2)

b) Напишите уравнения реакций: **i)** $кокс \rightarrow Y$, **ii)** $Y \rightarrow X$, **iii)** $известняк \rightarrow Y$, **iv)** \rightarrow шлак. (2)

c) Предположив, что кокс состоит только из простого вещества, рассчитайте количество теплоты (в Дж), выделившееся при сгорании 500 кг кокса, если при температуре горения энтальпия образования вещества **Y** $\Delta H_f(Y) = -397268$ Дж/моль. (1)

d) При сгорании приведенного в задаче количества кокса тепловой эффект процесса $Y \rightarrow X$ при температуре сгорания кокса равен $6,93 \cdot 10^9$ Дж. Рассчитайте энтальпию образования $\Delta H_f(X)$ соединения **X**. (1,5)

e) Даны следующие энтальпии реакции: $\Delta H_r(A \rightarrow B) = 19090$ Дж; $\Delta H_r(C \rightarrow Fe) = -39597$ Дж и $\Delta H_r(A \rightarrow Fe) = -83535$ Дж. Напишите термохимические уравнения (указав агрегатное состояние и энергетический эффект): **i)** $A \rightarrow B$, **ii)** $C \rightarrow Fe$ и **iii)** $A \rightarrow Fe$. (1,5)

f) Рассчитайте **i)** энтальпию реакции $\Delta H_r(B \rightarrow C)$ и **ii)** напишите соответствующее термохимическое уравнение. (4) **12 б**