

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 7. november 2009

1. Taigna valmistamisel, veini tootmisel ja õlle pruulimisel moodustub anaeroobses protsessis pärmil toimel ühest glükoosi molekulist kaks etanooli ja kaks süsihappegaasi molekuli. Hapniku juuresolekul võib etanool oksüdeeruda äädikhappeks. Äädikhapet võib teoreetiliselt saada ka süsinikdioksiidist ja vesinikust.

a) Kirjutage grükoosi anaeroobse käärimise reaktsiooni võrrand.

b) Kasutades allpool toodud ΔH° väärtusi arvutage anaeroobse käärimise reaktsiooni entalpia muut.



c) Arvutage $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ja CH_3COOH täieliku põlemise reaktsioonide ΔH° . (8)

2. Tudengil paluti määrata SO_3 sisaldus ooleumis (SO_3 lahust H_2SO_4 -s). Selle jaoks kaalus ta 1,50 g ooleumi, mille kandis kvantitatiivselt 100,0 cm^3 mõõtkolbi ja lahjendas veega märgini (lahus A). Saadud lahuse tiitrimiseks valmistas ta 200,0 cm^3 0,51 M (1 M = 1 mol/dm³) NaOH lahust (lahus B). Hiljem ütles laborant, et kasutatud NaOH sisaldab kuni 7% vett – seda polnud aga tudeng NaOH molaarse kontsentratsiooni leidmisel arvestanud. Seega tuli enne tiitrimist määrata lahuse B korrektne kontsentratsioon c_B .

a) Kasutades tiitrimiseks kindla HCl kontsentratsiooniga lahust saadi lahuse B tegelikuks molaalseks kontsentratsiooniks (moolide arv ühe kilogrammi lahusti kohta) 0,480 mol/kg ($\rho = 1,021 \text{ g/cm}^3$). Arvutage vee protsendiline sisaldus lahuse B valmistamiseks kasutatavas NaOH-s.

b) Tudeng leidis, et lahuses A on prootonite kontsentratsioon 0,324 mol/dm³. Arvutage SO_3 protsendiline sisaldus ooleumis.

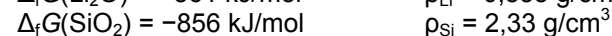
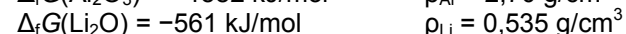
c) Arvutage lahuse B ruumala, mis kulus 100,0 cm^3 lahuse A tiitrimiseks. (10)

3. Üks tänapäeva intentsiivsemaid arendusteemasid teaduses on suure energiatihedusega akude konstrueerimine. Kommertsiaalsete akude energiatihedus on kuni 360 W·h/dm³ ja 200 W·h/kg. Õhuhapniku kasutamine oksüdeerijana võimaldaks aku massi tunduvalt alandada.

a) Kirjutage reaktsioonivõrrandid, mis kirjeldavad summaarselt i) liitium-õhk, ii) räni-õhk ja iii) alumiinium-õhk akudes toimuvaid protsesse.

b) Arvutage, milline neist elementidest annaks teoreetiliselt suurima võimsuse i) massi kohta (W·h/kg) ja ii) ruumala kohta (W·h/dm³). Hapniku massi mitte arvestada. Arvutused teha igale elemendile vastava

lihtaine 1 mooli kohta kasutades kõige iseloomulikuma o.a-ga oksüdeerimise saadust. Eeldage, et redutseerijat saab olla kuni pool aku massist. (1 J = 1 W·s)



(Eeldage, et kogu Gibbsi energia muut on kasutatav elektrilise töö tegemiseks.)

c) Pakkuge iga aku jaoks välja sobiv lahusti või elektrolüüt. Anoodil ja katoodil tekkivad ühendid (ei pea olema oksiidid) peavad valitud lahustis lahustuma. Kirjutage katoodil ja anoodil toimuvad ning summaarsed reaktsioonivõrrandid iga aku (patarei) tühjenemise korral.

d) Reastage need elemendid hinna (esimeses lähenduses maakooses leidumise) järgi, alates odavamast. (11)

4. Küllastumata orgaanilise ühendi A ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$) ammendaval hüdrogeenimisel Ni-katalüsaatoril saadakse küllastunud ühend B ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$), kuid hüdrogeenimisel Pd-katalüsaatoril aromaadne ester C ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$). Lindlari katalüsaatori vahendusel tekib A molekulist ainult isomeer D1 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$) ja isomeeri D2 ei teki. Nii aine D1 kui ka D2 hüdrogeenimisel H_2/Pd -ga moodustub aine C. D1 ja D2 on geomeetrised isomeerid.

Ainete A, C, D1 ja D2 hüdrogeenimisel happelistes tingimustes tekib hape E ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$), mis ei redutseeru H_2/Pd toimel, kuid redutseerub H_2/Ni juuresolekul (moodustub küllastunud aine F).

Aine E reageerib naatriumboorhüdriidiga (NaBH_4), andes aine G ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$). LiAlH_4 annab ainega E reageerides aine H ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$), kusjuures ühend H tekib ka aine A reageerimisel LiAlH_4 -ga. Alkohol H on sümmeetriline ning sellel on kokku kolme tüüpi (keemiliselt mitteekvivalentset) vesinikke. Aine E redutseerimisel diboraaniga (B_2H_6) saadakse aine I ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$). Kirjutage ainete A–I struktuurivalemid. (10)

5. Ühendid A–H on binaarsed ained, mis sisaldavad elementi X.

Vedelik A laguneb toatemperatuuril aineks B ja gaasiliseks lihtaineks I. Aine C tööstuslikuks saamiseks (Haber protsess) kasutatakse kõrgrõhul vastavaid gaasilisi lihtaineid. Tahke mittemetalli reageerimisel 600°C juures gaasiga D tekib gaas E ja binaarne vedelik (%C) = 15,8), mille põlemisel lihtaines I tekib kaks samasuguste indeksitega gaasi. Nende gaaside lahustumisel vees muutub keskkond happeliseks. Hape F moodustub lihtainete J ja K reageerimisel valguse toimel. Gaasi F reageerimisel mangaan(IV)oksiidiga moodustub õhust raskem gaasiline lihtaine J, vedelik B ja binaarne lihtsool (%Mn) = 43,7). Gaasilise aine G saamiseks pannakse tahke inertne mittemetall L (300°C juures) kõigepealt reageerima ühendiga F, mille tagajärjel tekivad ühend M (%X) = 0,7) ja gaasiline lihtaine K. Aine M disproportsioneerumisel tekib ühend G ja binaarne

molekulaarne aine **N**, mis mõlemad sisaldavad elementi **L**. Ühendite **N** ja **B** reageerimisel moodustuvad üendid **F** ja **O**. Inertne oksiid **O** reageerib toatemperatuuril vaid happega **H**, saadusteks on ühend **B** ja binaarne lihtsool.

- a) Tuvastage element **X** ning kirjutage ühendite **A–O** valemid.
b) Kirjutage ja tasakaalustage kirjeldatud reaktsioonide võrrandid. (14)

6. Karu metsapeaks valimise järgsel päeval kadus Jänes. Karu otsustas asja uurida. Esialgusel vaatlusel tuvastati Hundi kasuka rinnaesiselt pruunid plekid, selleks et võsaviilemit ametlikult süüdistada oli vaja tõendeid. Karu mõtles ja otsustas valmistada luminooli – aine, mida kasutatakse kriminalistikas verejälgede tuvastamiseks. Selleks võttis ta 1,2-dimetüülbenseeni ja pani selle reageerima $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ seguga, saades aine **A**. Ainele **A** toimis Karu KMnO_4 -ga, saades aine **B** (211,1 g/mol). Ainele **B** lisas ta veel veidi hüdrasiinhüdraati ja kuumutas, saades aine **C** (bitsükliline ühend; 207,1 g/mol). Ainete **C** redutseeris ta seguga SnCl_2/HCl , saades luminooli (177,2 g/mol). Seganud saadud luminooli lahust H_2O_2 lahusega piserdas ta seda Hundi rinnaesisele, mis hakkas seepeale sinakalt helendama.

- a) Kirjutage ainete **A** ja **B** struktuurivalemid ning nomenklatuursed nimetused.
b) Kirjutage luminooli sünteesis osalevate kõigi orgaaniliste ainete struktuurivalemid.
c) Luminooli helendus tekib, kui see oksüdeeritakse H_2O_2 poolt. Reaktsiooni katalüsaatoriks on Fe^{2+} ionid. Kas Karu tehtud test tuvastas kindlalt, et Hunt oli Jänese ära söönud? (7)

ОТКРЫТЫЕ СОРЕВНОВАНИЯ ПО ХИМИИ

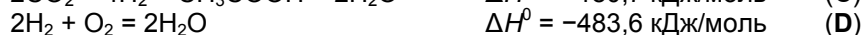
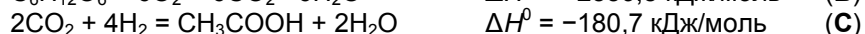
Старшая группа (11 и 12 класс)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Пярну, Кохтла-Ярве 7 ноября 2009

1. При приготовлении теста, производстве вина и варении пива в анаэробном процессе под действием дрожжей из одной молекулы глюкозы образуется две молекулы этанола и две молекулы углекислого газа. В присутствии кислорода этанол может окислиться до уксусной кислоты. Теоретически уксусную кислоту можно получить также из диоксида углерода и водорода.

a) Напишите уравнение реакции анаэробного брожения глюкозы.

b) Используя приведенные ниже значения ΔH° , рассчитайте изменение энтальпии реакции анаэробного брожения.



c) Рассчитайте ΔH° реакций полного сгорания C_2H_5OH и CH_3COOH . (8)

2. Студента попросили определить содержание SO_3 в олеуме (раствор SO_3 в H_2SO_4). Для этого он взвесил 1,50 г олеума, перенес количественно в 100,0 см³ мерную колбу и разбавил водой до метки (раствор **A**). Для титрования полученного раствора он приготовил 200,0 см³ 0,51 М (1 М = 1 моль/дм³) раствора NaOH (раствор **B**). Позже он узнал от лаборанта, что используемый NaOH может содержать до 7% воды – этого студент не учитывал при нахождении молярной концентрации NaOH. Поэтому перед титрованием ему пришлось определять точную концентрацию c_B раствора **B**.

a) Используя для титрования раствор HCl известной концентрации, получили точное значение молярной концентрации (число молей на один килограмм растворителя) раствора **B** – 0,480 моль/кг ($\rho = 1,021 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте процентное содержание воды в NaOH, используемом для приготовления раствора **B**.

b) Студент определил, что концентрация протонов в растворе **A** составляет 0,324 моль/дм³. Рассчитайте процентное содержание SO_3 в олеуме.

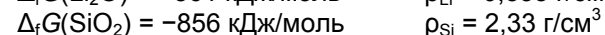
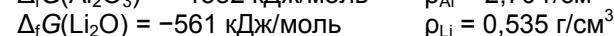
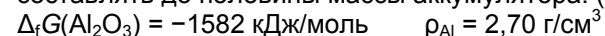
c) Рассчитайте объем раствора **B**, который потребовался для титрования 100,0 см³ раствора **A**. (10)

3. Одной из наиболее важных научных тем на сегодняшний день является конструирование аккумуляторов с большой энергетической плотностью. Энергетическая плотность аккумуляторов коммерческих

фирм составляет до 360 Вт·ч/дм³ и 200 Вт·ч/кг. Использование кислорода воздуха в качестве окислителя помогло бы значительно уменьшить массу аккумулятора.

a) Напишите уравнения реакций, которые суммарно описывают процессы, происходящие в i) литий-воздушном, ii) кремний-воздушном iii) алюминий-воздушном аккумуляторах.

b) Рассчитайте, какой из этих элементов теоретически мог бы дать наибольшую мощность i) на единицу массы (Вт·ч/кг) и ii) на единицу объема (Вт·ч/дм³). Массу кислорода не учитывать. Расчеты делать, исходя из 1 моля простого вещества, соответствующего каждому элементу, используя продукты окисления с наиболее характерными степенями окисления. Предположите, что восстановитель может составлять до половины массы аккумулятора. (1 Дж = 1 Вт·с)



(Предположите, что изменение энергии Гиббса полностью используется для электрической работы.)

c) Предложите для каждого аккумулятора подходящий растворитель или электролит. Соединения, образующиеся на катоде и аноде (не обязательно оксиды) должны быть растворимыми в предложенном растворителе. Напишите уравнения реакций, происходящих на аноде и катоде, а также суммарные уравнения реакций для процесса разрядки каждого аккумулятора (батареи).

d) Расположите данные элементы по цене (которая приблизительно соответствует нахождению в земной коре), начиная с самого дешевого. (11)

4. При полном гидрировании ненасыщенного органического соединения **A** ($C_{12}H_{10}O_3$) на Ni-катализаторе получают насыщенное соединение **B** ($C_{12}H_{22}O_3$), а при гидрировании на Pd-катализаторе – ароматический сложный эфир **C** ($C_{12}H_{14}O_3$). При использовании катализатора Линдлара из молекулы **A** образуется только изомер **D1** ($C_{12}H_{12}O_3$) и не образуется изомер **D2**. При гидрировании как вещества **D1**, так и **D2** при помощи H_2/Pd образуется вещество **C**. **D1** и **D2** являются геометрическими изомерами.

При гидролизе веществ **A**, **C**, **D1** и **D2** в кислых условиях образуется кислота **E** ($C_8H_6O_3$), которая не восстанавливается под действием H_2/Pd , но восстанавливается в присутствии H_2/Ni (образуется насыщенное соединение **F**).

Вещество **E** реагирует с боргидридом натрия ($NaBH_4$), образуя соединение **G** ($C_8H_8O_3$). $LiAlH_4$, реагируя с веществом **E**, дает соединение **H** ($C_8H_{10}O_2$). Вещество **H** образуется также при реакции **A** с $LiAlH_4$. Спирт **H** является симметричным и содержит три типа

(химически неэквивалентных) атомов водорода. При восстановлении вещества **Е** дибораном (B_2H_6) получают соединение **И** ($C_8H_8O_2$).

Напишите структурные формулы веществ **А–И**. (10)

5. Вещества **А–Н** – бинарные соединения, который содержат элемент **Х**. Жидкость **А** разлагается при комнатной температуре на вещество **В** и газообразное простое вещество **И**. Для промышленного получения вещества **С** (процесс Хабера) под большим давлением используются соответствующие газообразные простые вещества. При реакции твердого неметалла с газом **Д** около $600^\circ C$ образуется газ **Е** и бинарная жидкость ($\%C = 15,8$), при сгорании которой в простом веществе **И** образуются два газа с одинаковыми индексами. При растворении этих газов в воде среда становится кислой. Кислота **Ф** образуется при реакции простых веществ **Ж** и **К** под действием света. Реакция газа **Ф** с оксидом марганца(IV) дает газообразное простое веществ **Ж**, которое тяжелее воздуха, жидкость **В** и бинарную простую соль ($\%Mn = 43,7$). Для получения газообразного вещества **Г** используют реакцию (около $300^\circ C$) инертного неметалла **Л** с соединением **Ф**, в результате чего образуется вещество **М** ($\%X = 0,7$) и газообразное простое вещество **К**. При диспропорционировании вещества **М** образуется соединение **Г** и бинарное молекулярное вещество **Н**, оба из которых содержат элемент **Л**. При реакции веществ **Н** и **В** образуются соединения **Ф** и **О**. Инертный оксид **О** при комнатной температуре реагирует только с кислотой **Н**, продуктами чего являются соединения **В** и бинарная простая соль.

а) Определите элемент **Х** и напишите формулы соединений **А–О**.

б) Напишите уравнения описанных реакций и расставьте коэффициенты. (14)

6. На следующий день после того, как Медведя выбрали главой леса, пропал Заяц. Медведь решил провести расследование. При первичном осмотре на шерсти Волка в районе груди обнаружили подозрительные коричневые пятна, однако для вынесения официального обвинения нужны были доказательства. Медведь подумал и решил приготовить люминол – вещество, используемое криминалистами для определения следов крови. Для этого он взял 1,2-диметилбензол и поставил его реагировать со смесью HNO_3/H_2SO_4 , получив вещество **А**. Вещество **А** Медведь обработал при помощи $KMnO_4$, получив вещество **В** (211,1 г/моль). К веществу **В** он добавил немного гидразингидрата и подогрел, получив вещество **С** (бициклическое соединение; 207,1 г/моль). Вещество **С** Медведь восстановил смесью $SnCl_2/HCl$, получив люминол (177,2 г/моль). Смешав раствор полученного люминола с раствором H_2O_2 , Медведь прыснул смесь на грудь Волка, которая после этого стала светиться синим цветом.

а) Напишите структурные формулы веществ **А** и **В** и их номенклатурные названия.

б) Напишите структурные формулы всех органических веществ, участвующих в синтезе люминола.

с) Свечение люминола возникает в том случае, если он окисляется H_2O_2 . Катализатором реакции являются ионы Fe^{2+} . Смог ли проведенный Медведем тест доказать, что Волк съел Зайца? (7)