

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

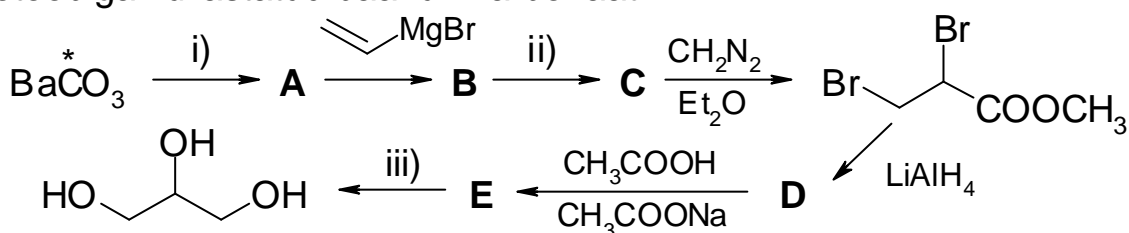
Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 5. november 2011

1. SO₃ sisalduse määramiseks ooleumis valmistas laborant 1,50 g SO₃-H₂SO₄ segu (ooleumi) lahjendamisel 100,0 cm³ lahust (**A**). Selle tiitrimiseks valmistas ta 200,0 cm³ 0,510 M NaOH lahust (**B**), arvestades, et tahke NaOH on puhas. Tegelikult, viimane sisaldas vett, ja täpsustatud NaOH molaalne kontsentratsioon lahuses **B** oli võrdne 0,480 mol NaOH/kg lahusti kohta (? = 1,021 g/cm³). Lahuses **A** leitud prootonite kontsentratsioon võrdus 0,324 mol/dm³.

a) Arvutage vee protsendiline sisaldus tahkes NaOH-s.

b) Arvutage SO₃ protsendiline sisaldus ooleumis. (8)

2. Rasvade biosünteesi detailide uurimiseks oli teadlastel tarvis radioaktiivse süsiniku isotoobiga märgistatud glütseriini. Lähteaineks valiti selle isotoobiga küllastatud baariumkarbonaat.



CH₂N₂ on reagent, mida kasutatakse karboksüülhapetest vastavate metüülestrite saamiseks; LiAlH₄ on tugev redutseerija. Ühend ? sisaldab kolme atsetaatrühma (CH₃COO-).

a) Joonistage ühendite **A–E** ja ka reagentide **i)–iii)** struktuurivalemid ning tähistage radioaktiivne süsinik kõikides ühendites tärnikesega. Näidake samuti radioaktiivse süsiniku asukoht glütseriinis. (10)

3. Nitrobenseeni redutseerimisel happelises või neutraalses keskkonnas võib saada i) aniliini või ii) *N*-fenüülhüdrosüülamiini.

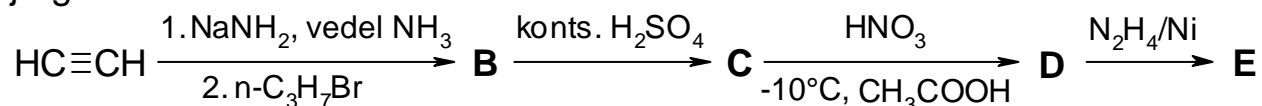
a) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) nitrobenseen + ammooniumsulfiid; ii) nitrobenseen + tsink + ammooniumkloriid.

Benseeni kuumutatakse esialgu 50°C juures nitreerimisseguga, siis tõstetakse temperatuuri kuni 95°C ja kuumutamist jätkatakse. Reaktsioonisaadus reageerib NH₄HS, moodustades aine **A**, mis sisaldab ca 20% lämmastikku kuid mitte –N=O või –NHOH rühmi.

b) Kirjutage benseeni nitreerimise reaktsioonisaaduste struktuurivalemid.

d) Määrake ühendi **A** struktuurivalem.

Vastavalt allpool toodud reaktsioniskeemile võib ühendit **E** sünteesida järgmiselt:



- e) Määrake ühendite **B**, **C**, **D** ja **E** struktuurivalemid. On teada, et ühendi **C** molaarmass on ühendi **B** molaarmassist kolm korda suurem.
- f) Miks ühendi **D** süntees viiakse läbi nii pehmetes tingimustes? (15)

4. Vee karedus on tavaliselt tingitud katioonide Ca^{2+} , Mg^{2+} , vähemal määral ka teiste metalliioonide ja samuti ka karbonaatanioonide kõrgest sisaldusest. Vee üldise kareduse (väljendatakse CaCO_3 mg-des liitris vees) määramiseks tiitriti $50,00 \text{ cm}^3$ vett $0,00312$? EDTA lahusega. Etüleendiamiintetraatsetaat reageerib kõikide metallide katioonidega stöhhiomeetrilise suhtega 1:1 ning tiitrimiseks kulus $52,6 \text{ cm}^3$ EDTA-lahust.

a) Arvutage vee üldine karedus.

b) 100 ml-st sedasama veest saadud kuiva jäägi mass oli 32,45 mg. Oletades, et vees sisalduvad ainult karbonaadid, arvutage kaltsium- ja magneesiumioonide katioonide sisaldus antud vees (mmol/dm^3).

c) loonselektiivse elektrodiga määratud kaltsiumioonide sisaldus vees oli $94,4 \text{ mg/dm}^3$. Selgitage, miks punktis **b**) leitud kontsentratsioon ei ole kaltsiumselektiivse elektrodiga määratud väärtusega kokkulangev. (7)

5. Teatud putukad on külmumise vältimiseks võimelised suurendama veres (hemolümfis) glütseriini sisaldust kuni 15,0% ($\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$).

a) Hinnake hemolümfi jäätumistemperatuuri muut ($- \Delta T$), arvestades, et hemolümfil on samad omadused, mis on glütseriini vee lahusel.

b) Hinnake hemolümfi osmootne rõhk (p) ja arvutage maksimaalne glütseriini kontsentratsioon (?), mis vastab rakkude funktsioneerimiseks suurimale osmootse rõhule ($p_{\text{max}} = 60 \text{ MPa}$, $t = 25^\circ\text{C}$). (6)

? $T = K_f \cdot m$, kus $K_f = 1,86 \text{ K}\cdot\text{kg mol}^{-1}$ ja m on molaalsus (mol aine/kg lahusti);
 $p = cRT$, kus $R = 0,0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ja T on temperatuur kelvinites (K).

6. Elavhõbe esineb looduslikul kujul mineraali kinaveri koostises, mis sisaldab nii elavhõbe(II)sulfiidi kui raud(II)sulfiidi. Elavhõbeda eraldamiseks kinaverist kuumutatakse seda koos kaltsiumoksiidiga $600\text{--}700^\circ\text{C}$ juures. 10,000 g kinaveri kuumutamisel 3,000 g kaltsiumoksiidiga destilleerus 7,652 g elavhõbedat ja redutseerija oksüdeerus maksimaalselt. Reaktsiooni jäägi pikaaegsel ekstraheerimisel ja sellejärgsel filtreerimisel eraldati 1,1235 g musta pulbrilist tahkist **A**. Filtraadi küllastati keetmisel süsinikdioksiidiga, mille tulemusena tekkis sade. Eraldatud sademele lisati liias vesinikkloriidhapet. Reaktsiooni lõppedes jäi alles sade, mille kuumutamisel 400°C juures jäi järele 1,2985 g ainet **B**.

a) Tõestage arvutustega ühendid **A** ja **B** ning tooge nimetused.

b) Kirjutage toimunud reaktsioonide võrrandid.

c) Milline CaO mass on vajalik selle koguse mineraaliga täielikuks reageerimiseks?

d) Kirjutada reaktsioonide võrrandid kui algset reaktsioonisegu kuumutada kaltsiumoksiidiga hapniku juuresolekul.

e) Mitu massi-protsenti FeS ja HgS oli mineraalis? (14)

ОТКРЫТЫЕ СОРЕВНОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Старшая группа (11 и 12 класс)

Таллин, Тарту, Курессааре, Нарва, Пярну, Кохтла-Ярве

5 ноября 2011

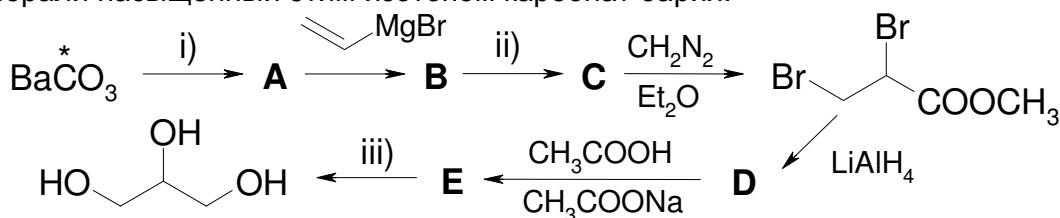
1. Для определения содержания SO_3 в олеуме лаборант приготовил $100,0 \text{ см}^3$ раствора (**A**), растворив $1,50 \text{ г}$ смеси $\text{SO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ (олеума). Для титрования этого раствора он приготовил $200,0 \text{ см}^3$ $0,510 \text{ M}$ раствора NaOH (**B**), рассчитывая, что твёрдый NaOH чистый. На самом деле, NaOH содержал воду, и уточнённая молярная концентрация NaOH в растворе **B** была равна $0,480$ моль NaOH на кг растворителя ($\rho = 1,021 \text{ г/см}^3$). Концентрация протонов в растворе **A** была равна $0,324$ моль/ дм^3 .

a) Рассчитайте процентное содержание воды в твёрдом NaOH .

b) Рассчитайте процентное содержание SO_3 в олеуме.

(8)

2. Для изучения деталей биосинтеза жиров учёным потребовался помеченный радиоактивным изотопом углерода глицерин. В качестве исходного вещества выбрали насыщенный этим изотопом карбонат бария.



CH_2N_2 – это реагент, который используется для получения из карбоновых кислот соответствующих метиловых сложных эфиров; LiAlH_4 – это сильный восстановитель. Соединение **E** содержит три ацетатных группы (CH_3COO^-).

a) Нарисуйте структурные формулы соединений **A–E** и реагентов **i)–iii)** и отметьте во всех соединениях радиоактивный углерод звёздочкой. Также покажите место нахождения радиоактивного углерода в глицерине.

(10)

3. При восстановлении нитробензола в кислой или нейтральной среде можно получить i) анилин или ii) *N*-фенилгидроксиламин.

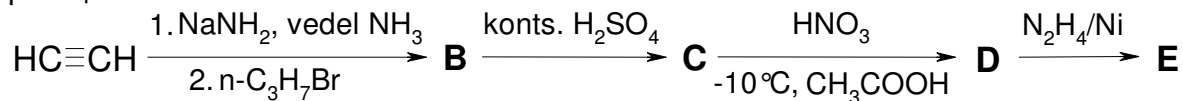
a) Напишите уравнения реакций: i) нитробензол + сульфид аммония; ii) нитробензол + цинк + хлорид аммония.

Сначала бензол нагревают до 50°C с нитрующей смесью, затем температуру поднимают до 95°C и продолжают нагревание. Продукт реакции реагирует с NH_4HS , образуя вещество **A**, которое содержит примерно 20% азота, но не в $-\text{N}=\text{O}$ или $-\text{NHOH}$ группах.

b) Напишите структурные формулы продуктов реакции нитрования бензола.

d) Определите структурную формулу соединения **A**.

Соединение **E** можно синтезировать **B** в соответствии с приведённой ниже схеме реакции:



e) Определите структурные формулы соединений **B**, **C**, **D** и **E**. Известно, что молярная масса соединения **C** в три раза больше молярной массы соединения **B**.

f) Почему синтез соединения **D** проводится в таких мягких условиях?

(15)

4. Жёсткость воды обычно связана с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , в меньшей степени также с другими ионами металлов и с высоким содержанием карбонат-ионов. Для определения общей жёсткости воды (выражаемой в мг CaCO_3 в литре воды) протитровали $50,00 \text{ см}^3$ воды $0,00312 \text{ М}$ раствором ЭДТА. Этилендиаминтетраацетат реагирует со всеми катионами металлов в стехиометрическом соотношении 1:1, для титрования потребовалось $52,6 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА.

- Рассчитайте общую жёсткость воды.
- Масса остатка, полученного из 100 мл той же самой воды, была равна $32,45 \text{ мг}$. Предположив, что в воде содержатся только карбонаты, рассчитайте содержание катионов ионов кальция и магния в данной воде (ммоль/дм^3).
- Определённое ионоселективным электродом содержание ионов кальция в воде было равно $94,4 \text{ мг/дм}^3$. Объясните, почему найденная в пункте **b)** концентрация не совпадает с показанием кальций-селективного электрода.

(7)

5. Во избежание замерзания некоторые насекомые могут увеличивать содержание глицерина в крови (гемолимфе) до $15,0\%$ ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$).

- Оцените температуру замерзания гемолимфы ($-\Delta T$), учитывая, что гемолимфа обладает теми же свойствами, что и водный раствор глицерина.
- Оцените осмотическое давление гемолимфы (π) и рассчитайте максимальную концентрацию глицерина (c), которая соответствует наивысшему для функционирования клеток осмотическому давлению ($\pi_{\text{max}} = 60 \text{ МПа}$, $t = 25^\circ\text{C}$).

(6)

$\Delta T = K_f \cdot m$, где $K_f = 1,86 \text{ К}\cdot\text{кг моль}^{-1}$ и m – это моляльность (моль вещества/кг растворителя); $\pi = cRT$, где $R = 0,0821 \text{ л атм К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ и T – это температура в кельвинах (К).

6. В природном виде ртуть содержится в составе минерала киноварь, которая содержит как сульфид ртути(II), так и сульфид железа(II). Для выделения ртути из кинавари её нагревают с оксидом кальция до $600\text{--}700^\circ\text{C}$. При нагревании $10,000 \text{ г}$ киновари с $3,000 \text{ г}$ оксида кальция отдистиллировали $7,652 \text{ г}$ ртути и восстановитель полностью окислили. При длительной экстракции остатка реакции и последующей фильтрации выделили $1,1235 \text{ г}$ чёрного порошкообразного твёрдого вещества **A**. Фильтрат насытили при кипячении с диоксидом углерода, в результате чего выпал осадок. К осадку добавили в избытке хлороводородную кислоту. В конце реакции остался осадок, после нагревания которого до 400°C осталось $1,2985 \text{ г}$ вещества **B**.

- Определите расчётами соединения **A** и **B** и приведите их названия.
- Напишите уравнения описанных реакций.
- Какая масса CaO требуется для реакции с данным минералом?
- Напишите уравнения реакций, которые произошли бы, если бы первоначальную реакционную смесь нагревали с оксидом кальция в присутствии кислорода.
- Сколько массовых процентов FeS и HgS было в минерале?

(14)