

2020/2021. õa keemiaolümpiaadi lahtise võistluse ülesanded  
Vanem rühm (11. ja 12. klass)  
2. oktoober 2021

**1. Analoogfotograafia (10 p)**

Analoogfotograafia põhineb hõbeželatiin-protsessil, kus želatiinis suspenseeritud hõbehaliidid lagunevad valguse toimel metalliliseks hõbedaks. Mida rohkem valgust satub filmile, seda rohkem tekib hõbedat ning seda tumedamaks läheb film.

**a)** Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand  $\text{AgBr}$  valguse käes lagunemise kohta. (1)  
Kuna analoogfotokaameratel puudub automaatrežiim, võivad amatörfotograafid sattuda hätta fotofilmi valgustamisega. Õnneks saab üle- või alavalgustatud fotofilme parandada, kasutades hõbeda redoksomadusi.

Alavalgustatud filmi negatiivi kõvendamiseks leotatakse seda  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ja  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  vesilahuses. Selle käigus hõbedaosakesed oksüdeeruvad ning moodustuvad  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ja  $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (reaktsioon 1). Seejärel leotatakse filmi  $\text{Na}_2\text{S}$  vesilahuses, et moodustuksid musta värvi hõbe(I)sulfiid (reaktsioon 2) ja plii(II)sulfiid (reaktsioon 3). Lisaks sulfiididele tekib reaktsioonides 2 ja 3 ka  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**b)** Kirjuta  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ja  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nomenklatuursed nimetused. (2)

**c)** Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrandid 1–3. (4)

Ülevalgustatud filmi negatiivkujutise nõrgendamiseks leotatakse fotofilmi  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ja  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vesilahuses. Selle käigus moodustub  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (reaktsioon 4), mis reageerib edasi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ga ning tekivad kaks vees lahustuvat kompleksühendit (reaktsioon 5), mis kompenseerivadki filmi ülevalgustatust.

**d)** Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrandid 4–5. (3)

**2. Metallide karbonüülühendid (10 p)**

Metalliliste elementide karbonüülühendite koostis on üldiselt heas kooskõlas molekulaarorbitaalide teooriast tuleneva nn 18 elektroni reegluga. Selle kohaselt on ühendid, mille keskse metalliaatomi ning sellega seondunud ligandide valentselektronide summa on võrdne 18-ga, sama metalli teistsuguste võimalike ligandide arvuga kompleksidest stabiilsemad. Karbonüülligandiks nimetatakse CO molekuli, mis on seondunud metalliaatomiga läbi süsinikul paikneva vaba elektronpaari. Näide:  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  täidab 18-elektroni reeglit, sest  $\text{Cr}(0)$  valentselektronide (kokku  $6 e^-$ ) ning kuue karbonüülligandi ( $6 \cdot 2 e^-$ ) valentselektronide summa on 18. Ülesannet lahendades arvesta, et kõik kompleksühendid küsimustes **a)–d)** täidavad 18-elektroni reeglit.

**a)** Arvuta alaindeksite  $a$ ,  $b$  ja  $c$  väärtused ühendites **i)**  $\text{Ca}(\text{CO})_a$ , **ii)**  $\text{Fe}(\text{CO})_b$  ja **iii)**  $\text{Ni}(\text{CO})_c$ . (3)

**b)** Arvuta d-metallide oksüdatsiooniaste ühendites **i)**  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_d]$ , **ii)**  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_e]$  ja **iii)**  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_f]$ . (3)

**c)** Joonista ühendite  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ja  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  struktuurivalemid. Vihje: antud ühendites on metalliaatomite vahel üksiksidemed. (3)

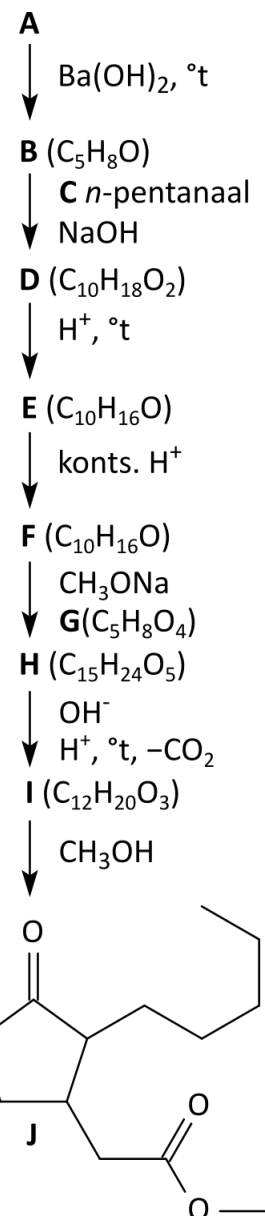
**d)** Arvuta alaindeksi  $g$  väärtus ühendis  $\text{Cr}(\text{NO})_g$ , kus NO (nitrosüülrühm) on kolme-elektroniline ligand. (1)

### 3. Tehisparfüüm (10 p)

Aine **J** on tehisparfüüm, mida saab sünteesida 1,6-heksaandihappest (ühend **A**). **A** kuumutamisel  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  juuresolekul saadakse tsükliline ketoon **B** ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ ), mis reageerib lahjas  $\text{NaOH}$  vesilahuses *n*-pentanaaliga (ühend **C**) ning moodustab aine **D** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ). **D** kuumutamisel happelises keskkonnas tekib ühend **E** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ). Tugevalt happelises keskkonnas isomeriseerub **E** ühendiks **F**, mis erineb **E**-st vaid süsinik-süsinik kaksiksideme paigutuse poolest. Ühend **F** reageerib naatriummetülaadi metanoollahuses propaan-1,3-dihappe dimetülestriga (ühend **G**,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ ), moodustades aine **H** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5$ ), mis ei sisalda hüdroksüülrühma ega süsinik-süsinik kaksiksidet. Kui ühend **H** esmalt aluselises keskkonnas hüdrolyüsida, saadud lahus hapestada ning seejärel seda kuumutada, eraldub  $\text{CO}_2$  ning tekib karboksüülhape **I** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ). Ühendi **I** esterdamisel metanooliga tekib ühend **J**.

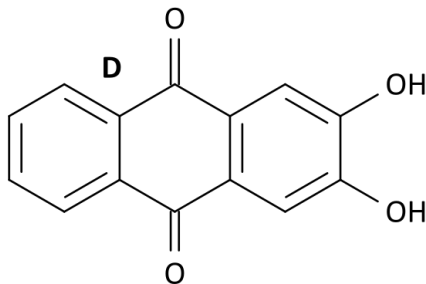
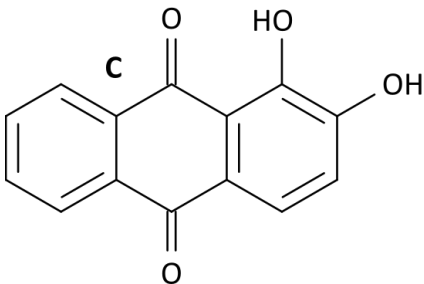
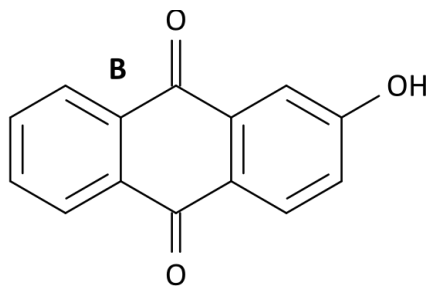
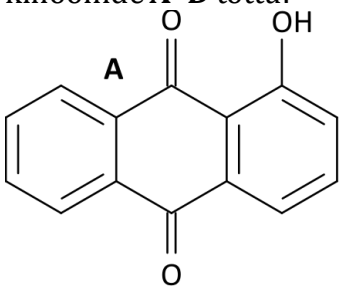
a) Joonista **A–I** struktuurivalemid. (9)

b) Tähistä ühendis **J** kiraalsed tsentrid. (1)



### 4. Rabarber (10 p)

Rabarberit kasutatakse Hiina rahvameditsiinis selles leiduvate antrakinoonide **A–D** tõttu:



a) Joonista kaks dihidroksüantrakinooni asendisomeeri, mis erinevad ühenditest **C** ja **D** hüdroksüülrühma paigutuse poolest. (2)

b) Mitu asendisomeeri on dihidroksüantrakinoonil kokku? (1)

c) Määra iga ühendi **A–D** puhul kas selle vesilahus on happeline, neutraalne või aluseline. (2)

d) Kas sama kontsentratsiooniga **i)** **A** vesilahuse pH on suurem, väiksem või võrdne **B** omaga ja **ii)** **C** vesilahuse pH on suurem, väiksem või võrdne **D** omaga? (1)

**A–D** segu lahustamisel metanoolis ning seejärel  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  lisamisel muutub lahuse värvus sinakaslillaks  $\text{Mg}$ -kompleksühendite moodustumise tõttu.

e) Joonista *neutraalsete* kompleksühendite struktuurivalemid, milles üks  $\text{Mg}^{2+}$  katioon on seondunud **i)** kahe **A** iooniga, **ii)** kahe **C** iooniga ning **iii)** kahe **D** iooniga. (3)

f) Selgita lühidalt miks on ainete **B** ja **D** IR spektrites vahemikus  $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  täheldatav vaid üks neeldumine vahemikus  $1679\text{--}1653\text{ cm}^{-1}$ , kuid ainete **A** ja **C** IR spektrites kaks eraldiseisvat neeldumist vahemikes  $1675\text{--}1647\text{ cm}^{-1}$  ja  $1637\text{--}1621\text{ cm}^{-1}$ . Vihje: lainearvude vahemikku  $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  jäävad karbonüülrühmadele vastavad neeldumised. (1)

## 5. Alkalimeetria (10 p)

Metanaali (CH<sub>2</sub>O) reaktsiooni ammoniaagiga (NH<sub>3</sub>) kasutatakse metanaali hulga määramiseks formaliinis alkalimeetrilise tiitrimise abil. 0,300 g formaliini (metanaali vesilahust) lahjendati veega 25,00 cm<sup>3</sup>-ni. Seejärel lisatati 0,300 g NH<sub>4</sub>Cl ning 40,00 cm<sup>3</sup> 0,1000 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH lahust. Kui aluse lisamisel toimunud reaktsioon oli lõpuni kulgenud, tiitriti saadud lahust 0,1000 mol·dm<sup>-3</sup> soolhappega, mida kulus 15,40 cm<sup>3</sup>.

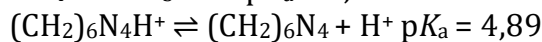
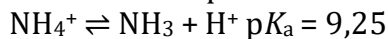
a) Lõpeta ning tasakaalusta reaktsioonivõrrandid: **i)** NH<sub>4</sub>Cl + NaOH →; **ii)** NH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>O → (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>; **iii)** NH<sub>3</sub> + HCl →. (2)

b) Arvuta metanaali sisaldus formaliinis massiprotsentides. (3)

Formaliin võib sisaldada lisaks metanaalile ka muid ühendeid, näiteks metnaoli või metaanhapet.

c) Arvuta metanaali sisaldus analüüsitud formaliini proovis massiprotsentides kui see sisaldas massi järgi 1% metaanhapet. Eelda, et metaanhape ei reageerinud alapunktis **a)** **ii)** toodud reaktsiooni produkti(de)ga. (2)

d) Arvuta lahuse pH tiitrimise lõpp-punktis. (3)



## 6. Etüün (10 p)

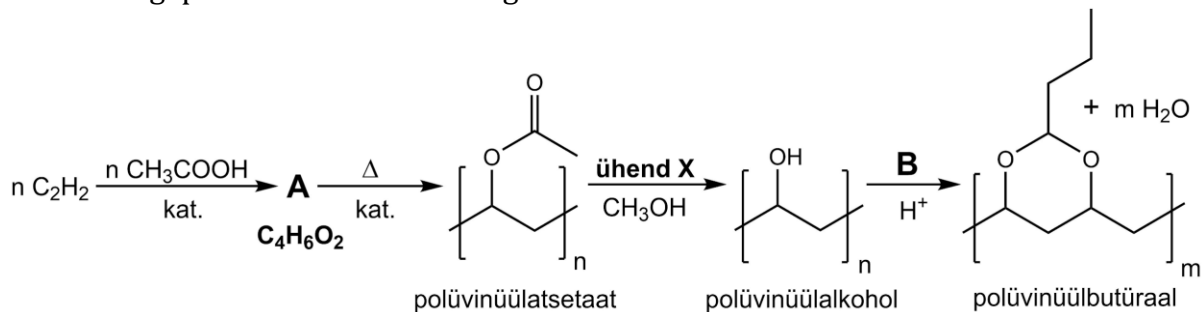
Etüün (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) on värvitu ja lõhnatu gaas, mida kasutatakse peamiselt masina- ja keemiatööstuses. Etüün leiab muuhulgas kasutust ka keevitusgaasina, sest hapniku-etüüni segu põleb ligikaudu 3300 °C juures.

a) Arvuta ideaalgaasi olekuvõrrandit ( $pV = nRT$ ) kasutades etüüni tihedus (kg·dm<sup>-3</sup>) 20 °C ning 1 atm juures. 1 atm = 101325 Pa ja  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (2)

b) Kirjuta ja tasakaalusta etüüni täieliku põlemise reaktsioonivõrrand. (1)

c) Arvuta etüüni kütteväärtus (MJ·kg<sup>-1</sup>), kui 300 cm<sup>3</sup> etüüni (möödetud 20 °C ja 1 atm juures) täielikul põlemisel vabaneb 16,25 kJ energiat. (1)

Etüünist toodetakse näiteks polüvinüülbutüraali. Katalüsaatori abil saadakse etüünist ja etaanhapest monomeer **A** (brutovalemiga C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), mis polümeriseerub initsiaatori lisamisel polüvinüülatsetaadiks. Saadud polümeerile ülehulgas tugeva aluse (ühendi **X**) ja metnaoli lisamisel tekib polüvinüülalkohol, mille töötlemisel aldehüüdiga **B** ( $M_B = 72,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) happelises keskkonnas saadaksegi polüvinüülbutüraal ning eraldub ka vesi.



d) Joonista **A** ja **B** struktuurivalemid. (2)

e) Vali loetelust sobiv reagent ühendi **X** asemele: MgCl<sub>2</sub>, HCl, NaOH, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. (1)

f) Arvuta suhe  $n/m$ . (1)

Polümeriseerumisel võib tekkida erinevas koguses erineva pikkusega ahelaid. Polümeeriahelate segu jaoks on keskmine monomeeride arv ahelas antud valemiga  $a_x = \frac{1}{1-x}$ , kus  $x$  on polümeriseerumise ulatust iseloomustav parameeter.

g) Arvuta polüvinüülalkoholi ahelate keskmine molaarmass (kg·mol<sup>-1</sup>), kui  $x = 0,998$ . (2)

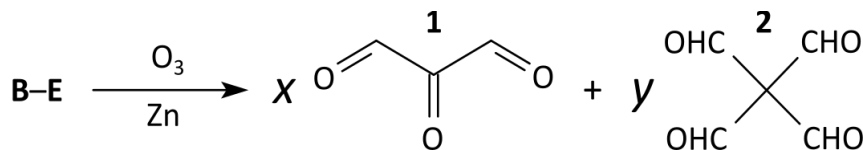
## 7. Vase sulam (10 p)

Lisa Simpson luges internetist, et baritonsaksofone valmistatakse vase ja metalli **M** sulamist. Ta otsustas välja selgitada sulami täpse koostise. Selleks hankis ta 153,8 mg sulamit ning lahustas selle lämmastikhappes. Toimus reaktsioon, mille käigus tekkis ka lämmastikmonooksiid. Reaktsiooni lõppedes kandis ta saadud lahuse kvantitatiivselt üle 100,00 cm<sup>3</sup> mõõtekolbi ja täitis kolvi veega märgini. Seejärel mõõtis ta koonilisse kolbi analüüsiks 10,00 cm<sup>3</sup> valmistatud lahust ja lisas sellele puhvrit lahuse pH stabiilsena hoidmiseks. Titrandina kasutas Lisa etüleendiamiin-tetraatsetaadi (EDTA) vesilahust, mille valmistamiseks lahustas ta vees 0,7730 g Na<sub>2</sub>EDTA·2H<sub>2</sub>O ( $M = 372,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Valmistatud titrandi lõppruumala oli täpselt 100,00 cm<sup>3</sup>. Kõigepealt soovis Lisa määrata metallide kogusisaldust proovis. Analüüsiks võetud lahuse tiitrimiseks kulus tal keskmiselt 11,53 cm<sup>3</sup> titranti. Lisat huvitas ka metalli **M** sisaldus sulamis. Selle määramiseks lisas ta enne tiitrimist analüüsitava lahusesse liias naatriumtiosulfaadi (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) lahust. Nüüd kulus tal tiitrimiseks aga keskmiselt 4,26 cm<sup>3</sup> titranti. *NB! Tiitrimisel reageerib EDTA kahevalentse metalli katioonidega suhtes 1:1.*

- Kirjuta ja tasakaalusta vase kontsentreeritud lämmastikhappes lahustamisel toimuva reaktsiooni võrrand. (2)
- Arvuta valmistatud titrandi kontsentratsioon. (2)
- Arvuta vase hulk analüüsiks võetud sulami proovis. (2)
- Arvuta vase sisaldus sulamis massiprotsentides. (1)
- Selgita, kuidas võimaldas naatriumtiosulfaadi lisamine määrata ainult metalli **M** ionide sisaldust proovis. (1)
- Tuvasta arvutuste abil metall **M**. (2)

## 8. Osonolüüs (10 p)

Osonolüüs on meetod orgaanilises sünteesis süsinik-süsinik kaksiksidemete lõhkumiseks. Nõrga redutseerija (nt Zn, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> või (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S) juuresolekul tekib tertsiaarse süsiniku juurdeketoürhm ja sekundaarse süsiniku juurdealdehüüdrühm. Enne spektroskoopiliste meetodite väljatöötamist kasutati osonolüüsi molekulide struktuuri määramiseks, sest tekkinud produktide alusel on võimalik määrata lähteaine struktuur. Aine C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (**A**) redutseeriva osonolüüsi tulemusena tekkis ainult **produkt 1**. Ainete **B** (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), **C** (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>), **D** (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) ja **E** (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) redutseeriva osonolüüsi tulemusena tekkisid aga **produktid 1** ja **2**.



- Joonista iga ühendi **A–E** jaoks kaks võimalikku graafilist struktuurivalemit. (10)

## 9. Mõistatus (10 p)

Hapnik reageerib lihtainetega **A**, **B** ja **C**, mille tulemusena tekivad vastavalt ühendid **D**, **E** ja **F** (reaktsioonid 1–3). Ühendi **D** lahustumisel vees saadakse leeliseline lahus, milles laguneb **D** reaktsioonil vees lahustunud **E**-ga aeglaselt hapnikuks ning soolaks **G** (reaktsioon 4). Ühendite **E** ja **F** vesilahused on aga happelised. Soola **G** reageerimisel **F**-ga tekivad ühendid **H** ja **E** (reaktsioon 5). Ühendi **H** ja pulbrilise **C** vesilahuse keetmisel saadakse ühend **I** (reaktsioon 6), mis muudab joodi piirituslahuse värvituks ja leiab kasutamist fotograafias. Ühendit **H** kasutatakse antioksidandina: reageerimisel hapnikuga tekib sool **J** (reaktsioon 7). Lihtaine **C** reageerib nii **A** kui ka **B**-ga, andes normaaltingimustes vastavalt tahkise **K** ja vedeliku **L** (reaktsioonid 8 ja 9). **K** ja **L** reageerimisel tekib omakorda sool **M** (reaktsioon 10).

- Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonid 1–10. (10)