

2005/2006 õa keemiaolümpiaadi lõppvoorülesanded

9. klass

1. 1. Vesinik on nii vees kui hapetes oksüdeeritud vormis. Gaasilist vesinikku saadakse vee või happe redutseerimisel aktiivsete metallidega. Vesiniku ja hapniku segu moolivahekorras 2 : 1 nimetatakse paukgaasiks.

- a) Kirjutage vesiniku saamise reaktsiooni võrrandid, kui redutseerijaks on i) Zn happe lahuses, ii) Na vees ja iii) Al naatriumhüdroksiidi lahuses, kus teise saadusainena moodustub $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$. (3)
- b) i) Kirjutage happe valem, mis metallidega reageerimisel mitte kunagi ei anna vesinikku. ii) Kirjutage kolme aine (aineklassi) nimetused, mis eelpoolmainitud reaktsioonis moodustuvad. (2)
- c) Kirjutage paukgaasi plahvatusreaktsiooni võrrand. (1)
- d) Arvutage, mitu grammi i) puhast hapnikku ja ii) puhast metallilist tsinki kulub, et saada 300 cm^3 paukgaasi. (5) **11 p**

2. Kollakas gaasiline kaheaatomiline lihtaine **A** on terava lämmatava lõhnaga. Selle molaarmass on õhu molaarmassist (29 g/mol) ligikaudu 2,45 korda suurem. Aine **A** reageerimisel veega moodustuvad hästituntud hape **B** ja ühte hapniku aatomit sisaldav hapnikhape **C**, milles hapnikku on massi järgi 30,5%. Kustutatud lubja lahusega reageerib aine **A** moolivahekorras 1 : 1, moodustades segasoola **D**, kus kaltsiumiga on samaaegselt seotud nii hape **B** kui hape **C** happejääk. Vees lahustunud CO_2 toimel laguneb segasool **D**, moodustades sademe **F**, soola **G** ja nõrga hape **C**. Hape **C** laguneb isevooluliselt happeks **B** ja üheaatomiliseks (atomaarseks) osakeseks **H**, mis on tugeva oksüdeerijana ka väga hea desinfitseerija.

- a) Arvutage i) lihtaine **A** molaarmass ja ii) hape **C** molaarmass. (1)
- b) Kirjutage ainete **A** – **H** valemid ja andke nende nimetused. (3,5)
- c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; ii) $\text{A} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$; iii) $\text{D} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ja iv) $\text{C} \rightarrow \text{H}$. (3,5) **8 p**

3. Koolis kasutatud mineraalide kogus on segamini läinud kvarts, korund, kaltsiit, kips, grafiit, püriit, pruun rauamaak ja haliit. **A** on lihtaine, mille põlemisel tekib aine **X**. 1 mooli mineraali **B** tugeval kuumutamisel eraldub 2 mooli oksiidi **Y**, mis ainega **X** reageerimisel annab nõrga hape **Z**. Aine **B** lahustub mõningal määral vees ja reageerimisel baariumkloriidiga tekib iseloomulik valge sade. Mineraalide **B** ja **C** koostisse kuulub sama metall, mida mineraalis **C** on 29,44%. Mineraali **C** kuumutamisel eraldub aine **X** ja oksiid **S**. Oksiidi **S** reageerimisel **Y**-ga tekib hüdroksiid **T**, millest aine **X** abil on võimalik tagasi saada mineraal **C**. Mineraali **D** põletamisel eralduvad oksiid **U**, mida kasutatakse väävelhappe tootmisel, ja mineraal **E**, mille redutseerimisel mineraali **A** abil saab toota malmi.

- a) Leidke mineraalid, millele vastavad **A**, **B**, **C**, **D** ja **E**. Kirjutage nende valemid ja nimetused. (4)
- b) Kirjutage ainete **S**, **T**, **U**, **X**, **Y** ja **Z** valemid ja nimetused. (3)
- c) Kirjutage järgmised reaktsioonivõrrandid: i) $\text{A} \rightarrow \text{X}$; ii) $\text{B} \xrightarrow{\text{ot}}$; iii) $\text{X} + \text{Y} \rightarrow$; iv) $\text{B} + \text{BaCl}_2 \rightarrow$; v) $\text{C} \xrightarrow{\text{ot}}$; vi) $\text{S} + \text{Y} \rightarrow$; vii) $\text{T} + \text{X} \rightarrow$; viii) $\text{D} \rightarrow \text{E}$; ix) $\text{E} + \text{A} \rightarrow$. (4) **11 p**

4. Õppur tarbib päevas umbes 3,6 liitrit veekeetjas keedetud vett. Seega on tekkinud katlakivi aktuaalseks probleemiks.

Tudeng mõõtis analüütilise keemia praktikumis oma ühiselamu kraanivee mööduva kareduse väärtuseks 3,39 mmol/l. Internetist leidis ta, et ühika piirkonnas kraanivees Ca^{2+} -ioone on kaks korda rohkem kui Mg^{2+} -ioone. Tudeng arvutas välja, et veekeetja spiraali kokkupuutepind keedetava veega on $94,2 \text{ cm}^2$.

Eeldame, et katlakivi sadestub veekeetja spiraalile ühtlase paksusega kihina ning vee keetmisel lähevad vesinikkarbonaadid täielikult karbonaatideks üle. Sadestuvate karbonaatide tihedused on ligikaudu samad ($2,7 \text{ g/cm}^3$).

- a) Kirjutage reaktsioonivõrrand vee mööduva kareduse eemaldamise kohta vee keetmisel. (2)
- b) Mitu mooli karbonaate sadestub tudengi veekeetja spiraalile 2 nädala jooksul? (2)
- c) Millise paksusega karbonaatide kiht moodustub veekeetja spiraalile 2 nädala jooksul? (3,5)
- d) Mitme päeva järel peaks korralik õppur oma veekeetjat puhastama, kui katlakivi kihi kriitiline paksus on täpselt 0,5 millimeetrit (paksema kihi korral on karta, et veekeetja hakkab protestima)? (1)
- e) i) Mis anorgaaniliste ainete klassi kuuluvaid aineid kasutatakse katlakivist vabanemiseks? ii) Kirjutage katlakivi eemaldamise reaktsioonivõrrand. (1,5) **10 p**

5. Gaaside kuivatamiseks juhitakse neid läbi veevaba kaltsiumkloriidiga täidetud toru. Veevaba kaltsiumkloriidi molekul seob endaga 6 veemolekuli. Kuivatamiseks võib kasutada veel veevaba magneesiumsulfaati, mis seob 7 molekuli vett; tetrafosfordekaoksiidi, mis moodustab veega ortofosforhappe ja kontsentreeritud väävelhappet, mis vee imamise käigus lahjeneb.

- a) Kirjutage reaktsioonivõrrandid, kui õhu kuivatamiseks kasutatakse i) veevaba kaltsiumkloriidi, ii) veevaba magneesiumsulfaati ja iii) tetrafosfordekaoksiidi. (1,5)
- b) Arvutage, mitu grammi vett võib maksimaalselt siduda 50,0 g veevaba i) kaltsiumkloriidi ja ii) magneesiumsulfaati. (3)
- c) Arvutage õhu ruumala (m^3), millest 50,0 g kaltsiumkloriidi oleks võimeline siduma õhus sisalduvast 0,100 massiprotsendist niiskusest (veest) 75,0%. Õhu tihedus on $1,29 \text{ g/dm}^3$. (3)
- d) Arvutage niiskuse massiprotsendiline sisaldus õhus, kui esialgsest kogusest on 75% seotud. (0,5)
- e) Arvutage H_2SO_4 protsendiline sisaldus peale 50,0 g vee neeldumist $1,10 \text{ dm}^3$ 90,0% H_2SO_4 lahuses ($1,820 \text{ g/cm}^3$). (2) **10 p**

6. 20°C juures on $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lahustuvus 11,10 g (100 g vees). Saadud küllastunud lahuse tihedus on $1,070 \text{ g/cm}^3$.

- a) Arvutage, mitu grammi i) vett ja ii) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kulub täpselt 1 dm^3 küllastunud lahuse valmistamiseks. (6)
- b) Arvutage, mitmes grammis küllastunud lahuses on lahustunud 100,0 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (2)
- c) Arvutage küllastunud lahuses $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ molaarne kontsentratsioon. (2)
- Märkus:** kõikide lahuste temperatuur on 20°C . **10 p**

2005/2006 õa keemiaolümpiaadi lõppvoorü ülesanded
10. klass

1. Molekulid **X**, **Y** ja **Z** hooplesid, et näidata oma paremust. **X** väitis, et teda on kerge sünteesida, kui vajalik metall lahustada ühes tuntud happes. **Y** pidas ennast kõige tugevamaks, kuna eelpoolmainitud happe juuresolekul ta võib väga kergesti oksüdeerida molekuli **X**. **Y** mainis veel, et ta on võimeline oksüdeerima naatriumsulfitit ka neutraalses ja leeliselises keskkonnas. Molekul **X** vastas seepeale, et tema tuvastamiseks piisab ainult kahest mitteredoksreaktsioonist. Reagentideks on nendel juhtudel BaCl_2 ja $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Lõpuks väitis molekul **Z**, et teda leidub looduses väga suurtes kogustes, moodustades silmapiirini ulatuvaid välju. Veega ta ei reageeri, hapetest reageerib ainult 6 molekuli vesinikfluoriidiga, moodustades kaheprootonilise happe ja vee. Leeliste lahustega reageerib ta väga aeglaselt, kuid kokkusulatamisel leelismetallide hüdroksiididega moodustab ta vees lahustuva soola, mida nimetatakse vesiklaasiks. Aine **Z** kokkusulatamisel söe ja kaltsiumfosfaadiga saadakse valge fosfor (P_4), süsinikmonooksiid ja kaltsiumi sool.

a) Kirjutage ainete **X**, **Y** ja **Z** valemid ja nimetused. (3)

b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: **i)** $\text{X} + \text{Y} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; **ii)** $\text{Y} + \text{naatriumsulfit} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; **iii)** $\text{Y} + \text{naatriumsulfit} + ?\text{OH} \rightarrow$; **iv)** $\text{X} + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{sade}$; **v)** $\text{X} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{sinine lahus}$ (kirjutage ainult saadusained!); **vi)** $\text{Z} + \text{HF} \rightarrow$; **vii)** $\text{Z} + \text{NaOH} \rightarrow$;

viii) $\text{Z} + \text{kaltsiumfosfaat} + \text{C} \rightarrow$. (8) 11 p

2. 19. sajandil saadi Saksamaal uue aine **X** värvitud hügroskoopsed kristallid. Selle aine valem on NH_2OH , kuid see ise ei dissotsieeru. Aine **X** protolüüsil (veest saadud vesinikiooni liitmisel) moodustub aluseline keskkond. HCl toimel moodustab aine **X** seitsmeatomilise soola, mida nimetatakse hüdroksüülammooniumkloriidiks. Aine **X** sünteesijal jätkus ettevaatamatust saadud kristalle katseklaasis kuumutada. Toimus plahvatus ja õhus oli tugev ammoniaagi lõhn. See oli disproportsioneerimise reaktsioon, kus sama element on nii oksüdeerija kui redutseerija. Aine **X** kristallide puistamisel väävelvesiniku vesilahusesse moodustus valge sade ja jälle oli tunda ammoniaagi lõhna. Lahtiselt õhu kätte jäetud aine **X** vesilahuses avastati mõne päeva möödudes lämmastikushape. Aine **X** vesilahusest SO_2 läbijuhkimisel avastati vesiniksoola koostises ammooniumkatioonid. Kõige hämmastavam oli see, et äädikhappega hapustatud aine **X** vesilahuses redutseerus lihtaine I_2 jodiidiooniks ja moodustus lihtaine lämmastik, aga kontsentreeritud soolhappes oksüdeeris aine **X** jodiidiooni lihtaineks, moodustades ise ammooniumkatiooni.

a) Andke NH_2OH nimetus. (0,5)

b) Määrake lämmastiku oksüdatsiooniaste ühendites **i)** NH_2OH ; **ii)** hüdroksüülammooniumkloriid; **iii)** NH_3 ja **iv)** ammooniumkatioon. (2)

c) Kirjutage aine **X** protolüüsireaktsiooni võrrand. (0,5)

d) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: **i)** moodustub hüdroksüülammooniumkloriid; **ii)** aine **X** plahvatus; **iii)** $\text{X} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$; **iv)** $\text{X} + \dots \rightarrow \text{lämmastikushape}$; **v)** $\text{X} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;

vi) $\text{X} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{äädikhape}} \dots$; **vii)** $\text{X} + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow$. (7) 10 p

3. 100 g 10,0% BaCl_2 (208 g/mol) lahust valati kokku 100 g 10,0% Na_2SO_4 (142 g/mol) lahusega.

a) Kirjutage reaktsioonivõrrand. (1)

b) Arvutage **i)** lähteainete ja **ii)** saadusainete ja järgi jäänud lähteainete hulgad. (5)

c) Arvutage lõpplahuses olevate soolade protsendiline sisaldus. (3) 9 p

4. Oksiidides võib elemendi **X** oksüdatsiooniaste olla I kuni V. Oksiid **A** moodustub lihtainetest nende juhtimisel läbi elektrikaare. Oksiid **A** on värvitu, happeid ja sooli mittemoodustav ühend, mis väga kergesti ühineb hapnikuga. Moodustub aine **B**, mis eksotermilise protsessi tulemusena on tasakaalus ainega **C**. Aine **B** on pruun, aine **C** värvitu. Oksiidid **A** ja **B** moodustavad oksiidi **D**, mis on üheprootonilise hapnikhappe **E** anhüdriidiks. Ained **D** ja **E** võivad olla nii oksüdeerijad kui redutseerijad. Osoon oksüdeerib oksiidi **B** oksiidiks **F** ja vabaneb hapnik. Oksiid **F** ja sellele vastav hape **G** saavad olla ainult oksüdeerijaks. Hapet **G** toodetakse oksiidist **B** hapniku ja vee abil. Elemendi **X** kõige kõrgema protsendilise sisaldusega oksiid **H** ergutab närvisüsteemi, millisest omadusest tuleneb ka selle triviaalnimetus. Kuumutamisel oksiid **H** laguneb lihtaineteks.

a) Kirjutage ainete **A** – **H** valemid ja nimetused. (4,5)

b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) lihtained \rightarrow **A**; ii) $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$; iii) $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{D}$; iv) $\text{O}_3 + \mathbf{B} \rightarrow$; v) $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E}$; vi) $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$; vii) $\mathbf{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; viii) $\mathbf{B} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; ix) $\mathbf{H} \rightarrow$ lihtained. (4,5)

c) Kas kõrgematel või madalamatel temperatuuridel on tasakaalu $\mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{C}$ korral ülekaalus oksiid **B**? (1) 10 p

5. Rasklahustuvate soolade lahustuvust iseloomustatakse lahustuvuskorrutisega (LK), mis on lahustunud rasklahustuva soola täielikul dissotsieerumisel lahuses olevate ionide kontsentratsioonide korrutis. Nii näiteks $\text{LK}(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]\cdot[\text{Ag}^+]\cdot[\text{S}^{2-}]$. Kui lahuses oleva Ag_2S tasakaaluline kontsentratsioon on $[\text{Ag}_2\text{S}]$, siis $[\text{S}^{2-}] = [\text{Ag}_2\text{S}]$ ja $[\text{Ag}^+] = 2[\text{Ag}_2\text{S}]$ ning $\text{LK}(\text{Ag}_2\text{S}) = (2[\text{Ag}_2\text{S}])^2 \cdot [\text{Ag}_2\text{S}] = 4[\text{Ag}_2\text{S}]^3$.

$$\text{LK}(\text{PbCl}_2) = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^3/\text{l}^3 \text{ ja } \text{LK}(\text{PbBr}_2) = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{l}^3.$$

Teil on 1,5 l PbCl_2 küllastunud lahust, millele lisate hästilahustuvat CaBr_2 . Eeldage, et Cl^- ja Ca^{2+} ionid PbBr_2 lahustuvuskorrutise väärtust ei muuda.

a) Arvutage $[\text{Pb}^{2+}]$ küllastunud PbCl_2 lahuses. (3)

b) Arvutage $[\text{Br}^-]$ PbBr_2 lahustuvuskorrutisest, kui $[\text{Pb}^{2+}]$ võrdub väärtusega, mida Te punktis a) leidsite. (4)

c) Arvutage CaBr_2 maksimaalne hulk, mida võite lisada 1,5 l küllastunud PbCl_2 lahusele, et ei toimuks veel PbBr_2 sadenemist. (2) 9 p

6. Väheaktiivne metall **X** asub pingereas vesinikust paremal, kuid kuumutamisel kontsentreeritud vesinikhalogeniidiga **HY** eraldub H_2 ja moodustub üheprootoniline komplekshape **E**. Komplekshappes **E** on metalli **X** koordinatsiooni arv 2. Vesinikhalogeniidi **HY** pole võimalik vastavast metalli halogeniidist kontsentreeritud väävelhappe abil saada, sest moodustunud **HY** redutseerib väävelhappe vääveldioksiidiks. Ühendit **HY** saadakse fosfori reageerimisel halogeeni Y_2 vesilahusega. Selle reaktsiooni teiseks saadusaineks on metahape **A**. Hape **A** anhüdriid **B** moodustub fosfori vesinikühendi **C** (tüüpiline VA rühmale) põlemisel hapniku liias. Anhüdriidi **B** pikaajalisel keetmisel veega moodustub ortohape **D**. Elementi **X** on ühendis XY_2 28,45% ja vesinikku $[\text{A}_r(\text{H}) = 1,01]$ on ühendis **E** 0,45%.

a) Arvutage elementide i) **X** ja ii) **Y** aatommassid. (1,5)

b) Kirjutage elementide **X** ja **Y** valemid ja nimetused ning ainete **A**, **B**, **C**, **D** ja **E** valemid (3,5)

c) Kirjutage nende vesinikhalogeniidide saamise reaktsioonivõrrandid, mida võib sünteesida leelismetalli vastava halogeniidi reageerimisel kontsentreeritud väävelhappega. (1)

d) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $\text{NaY} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; ii) $\mathbf{X} + \text{HY} \rightarrow \mathbf{E}$; iii) $\mathbf{C} + \text{O}_2 \rightarrow \mathbf{B}$; iv) $\text{P}_4 + \text{Y}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; v) $\mathbf{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \mathbf{D}$. (5) 11 p

2005/2006 õa keemiaolümpiaadi lõppvoorülesanded
11. klass

1. Konstantsel rõhul (1,00 atm) ja temperatuuril (50 °C) viidi läbi kolvis reaktsioon $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$. Enne reaktsiooni olid SO_2 ja O_2 hulgad võrdsed (0,0300 mol). Gaaside SO_2 ja SO_3 tekkeentalpiateks nimetatud tingimustel võtta vastavalt -296 kJ/mol ja -395 kJ/mol . Eeldage, et kõik gaasid käituvad ideaalsetena, reaktsioon käivitub alles peale katalüsaatori lisamist ja kulgeb lõpuni.

- a) i) Arvutage kolvis oleva gaasisegu ruumala (dm^3) enne reaktsiooni.
 ii) Kirjutage, milline aine on limiteerivaks reagentiks. (1,5)
- b) Arvutage kolvis oleva gaasi ruumala pärast reaktsiooni lõppu. (2,5)
- c) i) Arvutage paisumistöö konstantsel temperatuuril. ii) Kirjutage, kas tööd tehti süsteemi poolt või süsteemi suhtes. $w = -p \cdot \Delta V$ (3)
- d) i) Arvutage reaktsioonientalpia (ΔH_r) ja ii) kirjutage, kas soojus lahkub või siseneb süsteemi. (2)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T; R = 0,08205 \text{ ja } R = 8,314; 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa.}$$

Tähelepanu: Kaasajal defineeritakse soojusefekt ja töö süsteemi suhtes. Kui süsteemi energia väheneb, siis on nii siseenergiamuut ΔU kui selle arvelt tehtud töö (w) väiksem nullist. **9 p**

2. On õnnestunud sünteesida kolm kergestilenduvat vedelikku: alfa, beeta ja gamma. Nende ainete kohta käivad andmed on toodud tabelis:

	Alfa	Beeta	Gamma
Molekulmass	197,39	147,37	480,74
Koostis	P, S, X, Y, Z	H, C, X, Y, Z	O, P, S, Y
Y sisaldus	17,96%	24,06%	44,24%
O sisaldus	-	-	16,64%

X, Y, Z on halogeenid

- a) Leidke arvutustega elemendid X, Y ja Z. (3)
- b) Leidke arvutustega ainete i) alfa (a), ii) beeta (b) ja iii) gamma (g) brutovalemid. (4)
- c) Lähtudes elementide tüüpilisest valentsist kirjutage ühendite i) alfa, ii) beeta ja iii) gamma tasapinnalised struktuurivalemid ning iv) kirjutage aine beeta nimetus. (4) **11 p**

3. Süsiniku radioaktiivne isotoop massiarvuga 14 laguneb poolestusajaga 5715 aastat emiteerides beetakiirgust. Süsinik-14 tekib atmosfääris, kui kosmilise kiirguse toimel tekkinud vabad neutronid põrkuvad lämmastiku aatomitega. Süsinikdioksiidi koosseisus pääseb see isotoop elusorganismidesse, kus see läheb orgaaniliste ainete koosseisu. Tänu pidevale ainevahetusele on süsinik C-14 osakaal kogu organismis olevast süsinikust organismi eluajal muutumatu. Peale surma organism enam uut süsinikku ei omanda ja radioaktiivse lagunemise tõttu hakkab süsinik-14 osakaal vähenema. Süsinik-14 meetod elusorganismi

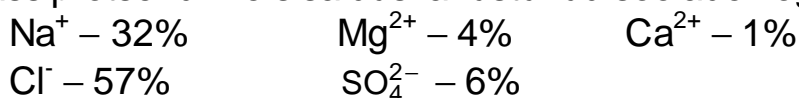
jäänuste vanuse kindlaksmääramiseks põhineb eeldusel, et süsinik-14 sisaldus atmosfääris on olnud sama läbi ajastute.

- a) Kirjutage tuumareaktsiooni võrrandid i) lämmastik-14 aatomi pörkumisest neutroniga ja ii) süsinik-14 lagunemisest (eraldub elektron). Osakeste sümbolite juurde märkida korrektselt massiarv ja osakese laeng. (2)
- b) Arvutage süsinik-14 lagunemise kiiruskonstant ühikuga 1/h. Arvutuseks võtke, et aastas on keskmiselt 8766 tundi. (2)
- c) Surnumere lähedalt leitud pärgamendist saadud süsinikuproovis mõõdeti 20 tunni jooksul 14000 süsinik-14-le vastavat beetalagunemist 1 g süsiniku kohta. Kaasaegsest organismist pärinev süsinikuproov andis vastavalt 18400 lagunemist 20 tunni jooksul. Arvutage, kui palju aastaid tagasi elasid lambad, kelle nahkadest pärgament valmistati. $k \cdot t = \ln N_0/N_t$ (4) **8 p**

4. Raua on palju ühendeid, kus selle oksüdatsiooniaste võib olla II, III ja VI. Peale selle on raud veel omaette kompleksühendite klass, kus raua o.a. võib olla kas -II, 0 või II. Selle klassi esimese ühendi **A** (Fe o.a. on 0) avastas 1895. aastal Mond peendisperse raua reaktsioonil kaheaatomilise gaasiga **B**. Ühend **A** on kollane vedelik, mis valguse käes muutub kristalseks aineks **C** (Fe o.a. = 0, 30,70% Fe). Aine **A** reageerimisel NaOH vesilahusega moodustuvad soolad **D** ja **E** ning vesi. Lisades soolale **D** vesinikkloriidhapet moodustub sool **F** ja hape **G** (32,87% Fe). Vedeliku **A** reageerimisel I_2 moodustub ühend **H** (60,19% I). Raua o.a. ühendites **D** ja **G** on -II, aga ühendis **H** on II. Soolad **E** ja **F** on hästituntud naatriumi soolad. Ühendis **C** on kaks raua aatomit, ülejäänud ühendites on üks raua aatom. Kõikides raua ühendites on raua 3d4s4p orbitaalidel kokku 18 elektroni. Gaas **B** on ligandina elektronpaari doonor, moodustades tsentraalaatomiga ühe sideme.

- a) Kirjutage raua aatomi sidemeid moodustavate orbitaalide elektronvalem. (1)
- b) Lähtudes ühenditest **G** ja **H** ning elektronide arvust (18) leidke gaasi **B** molekulmass, kirjutage selle valem ja nimetus. (4)
- c) Kirjutage ja tõestage ühendite **A**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** ja **H** valemid. (3)
- d) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $A \rightarrow C$; ii) $A + NaOH \rightarrow$; iii) $D + HCl \rightarrow$; iv) $A + I_2 \rightarrow$. (2)
- e) Kirjutage i) molekuli **A** ruumiline struktuurivalem ja ii) molekuli **C** tasapinnaline struktuurivalem (üks side 2 aatomi vahel tähistage kriipsuga, üks side 3 aatomi vahel punktiiriga). (2) **12 p**

5. Merevees lahustunud soolade tõttu ei ole selle külmumistemperatuur täpselt $0^\circ C$. Merevee soolsus väljendatakse promillides (‰), mis näitab lahustunud aine grammide arvu täpselt 1 kg merevees. Merevees lahustunud ionide massiprotsendiline sisaldus lahustunud soolade kogumassist on järgmine:



$\Delta T = K_{kr} \cdot m$, kus krüoskoopiline konstant $K_{kr} = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ ja m on ionid molaalne kontsentratsioon ($\frac{\text{mol}}{\text{kg}(\text{lahusti t})}$):

- a) Arvutage kõikide ionide summaarne molaalne kontsentratsioon, kui merevee soolsus on 34 ‰. (2)

b) Arvutage merevee külmumistemperatuur. (3)

c) Arvutage, mitu grammi keedusoola tuleb lisada 1 kg mereveele, et see külmuks $-5,0^{\circ}\text{C}$ juures. (3) 8 p

6. Keemik Martin otsustas sünteesida narkolepsia ja kontsentreerimisvõime puudulikkuse korral ravimina kasutatavat ainet **A** [2-(N-metüülamino)-1-fenüülpropan; $M_r = 149$]. Lähteaineks valis ta aine **B**, milles on võrreldes ainega **A** fenüülrühma suhtes α -süsiniku juures veel hüdroksüülrühm. Aine **B** hüdroksüülrühm reageerib hästi ainega **C**, moodustades aine **D** [1-atsetüüloksü-1-fenüül-2-(N-metüülamino)propan; $M_r = 207$]. Aine **C** moodustub naatriumatsetaadi ja atsetüülkloriidi vahelisel reaktsioonil, kus teiseks saadusaineks on NaCl. Hüdrogeenides ainet **D** katalüsaator Pt/C juuresolekul metaanhappega või/ja ammoniummetanaadiga moodustuvad hape **E** (60 g/mol) ja aine **A**.

a) i) Kirjutage ainete **A**, **B**, **C**, **D** ja **E** graafilised struktuurivalemid, kus metüülrühm kirjutage välja (CH_3). ii) Kirjutage ainete **B**, **C** ja **E** nimetused. (6)

b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) naatriumatsetaat + atsetüülkloriid \rightarrow ;

ii) $\text{B} + \text{C} \rightarrow$; iii) skeem $\xrightarrow{\text{Pt/C}}$; (3)

c) Kirjutage aine **A** R,S-isomeerid. (3) 12 p

2005/2006 õa keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesanded
12. klass

1. Ühendites **A, B, C, D, E, F** ja **G** on mangaani oksüdatsiooniaste II, IV, VI ja VII. Ained **A, C, D** ja **E** on Mn(II) ühenditeks. Pruuni pulbrilise ühendi **G** kokkusulatamisel kaaliumhüdrosiidiga hapniku juuresolekul tekib roheline värvusega kristalne aine **B**. Aine **F** on tugev oksüdeerija, mis sõltuvalt happelisest, neutraalsest või leeliselisest keskkonnast võib redutseerijate toimel muunduda vastavalt aineteks **E, G** ja **B**. Mangaani on võimalik toota ühenditest **D** ja **G** kas elektrolüüsil või Al abil.

- a) Kirjutage ühendite **A – G** valemid ja nimetused. (4)
b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $G + KOH + O_2 \rightarrow$; ii) $G + HCl \rightarrow D$; iii) $F + A + KOH \rightarrow B$; iv) $D + AgNO_3 \rightarrow C$; v) $D + KOH \rightarrow A$; vi) $D \rightarrow Mn$; vii) $F \xrightarrow{O_t} B + G$; viii) $G + Al \rightarrow$; ix) $F + H_2O_2 + KOH \rightarrow O_2$; x) $F + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow E + O_2$. Reaktsioonid iv) ja v) ei ole redoksreaktsioonid. (5) 9 p

2. Süsteemis 50 ml vett–50 ml benseeni on bensoehappe jaotuskoeffitsient $K = [C_6H_5COOH]_b / [C_6H_5COOH]_v = 1,43$. Bensoehappe dissotsiatsioon ($K_a = 6,20 \cdot 10^{-5}$) leiab aset peamiselt veekihis, kuid benseenikihis toimub bensoehappe dimerisatsioon. Tasakaaluolekus on 0,0107 g bensoehapet veekihis ja 0,0363 g bensoehapet benseenikihis.

- a) Arvutage summaarne bensoehappe analüütiline kontsentratsioon i) veekihis $c(C_6H_5COOH)_v$ ja ii) benseenikihis $c(C_6H_5COOH)_b$. (2)
b) Kirjutage tasakaaluliste kontsentratsioonidega [] dissotsiatsioonikonstandi K_a avaldis(1)
c) Kirjutage i) bensoehappe analüütilise kontsentratsiooni ja vees olevate osakeste tasakaaluliste kontsentratsioonide vaheline seos ning ii) lahuses olevate anioonide ja katioonide tasakaaluliste kontsentratsioonide vaheline seos. $[OH^-]$ mitte arvestada. (1)
d) Leidke veekihis $[H^+]$ ja pH. (2)
e) Arvutage veekihis $[H^+]$, $[C_6H_5COOH]$, $[C_6H_5COO^-]$ ja $[OH^-]$ tasakaalulised kontsentratsioonid. (2)
f) Arvutage benseenikihis i) $[C_6H_5COOH]_b$ ja ii) $[(C_6H_5COOH)_2]_b$. (2)
g) i) Kirjutage bensoehappe dimerisatsioonireaktsiooni võrrand ja ii) arvutage dimerisatsioonikonstant K_D . (1) 11 p

3. 18. sajandi keskel püüdsid keemikud seletada reaktsioone, mis toimuvad Co(II)soolade reageerimisel erinevate reagentidega. Juhtides NH_3 roosakasse $CoSO_4$ lahusesse saadakse tumekollane komplekssoola **A** lahus. Roosaka $CoSO_4$ lahuse reageerimisel väikese koguse NaOH lahusega moodustub koobalti aluselise soola **B** sinine sade. NaOH täiendaval lisamisel muutub sinine sade roosaks aine **C** sademeks. Sademe **C** seismisel õhu käes eraldub vesi ja tekib neljaaatomilistest molekulidest moodustunud pruun sade **D**. Sade **D** tekib ka sademest **C** silmapilkselt H_2O_2 toimel. Ammoniaagi toimel sade **D** lahustub, moodustades komplekshüdrosiidi **E** punase lahuse. Ainetes **A** ja **E** on tsentraalaatomi koordinatsiooniarv 6. Aine **E** kontsentreeritud lahuse kuumutamisel laguneb molekul **E** kaheksaks molekuliks, millest osa moodustavad aine **D** sademe.

- a) Kirjutage ainete **A, B, C, D, E** valemid ja nimetused. (2,5)
b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $CoSO_4 + NH_3 \rightarrow$; ii) $CoSO_4 \rightarrow B$; iii) $\rightarrow C$; iv) $C \rightarrow D$; v) $C + H_2O_2 \rightarrow D$; vi) $D \rightarrow E$; vii) $E \rightarrow D$. (7,5) 10 p

4. Luminooli lähteaineks võib võtta aine **A**. Aine **A** moodustub benseenorto-dikarboksüülhappest **B** vee eraldamisel. Aine **A** töötlemisel nitreerimisseguga ($H_2SO_4 +$

HNO₃) moodustub vahesaadus **C** (ühesugused rühmad ja erinevad rühmad on orto asendis). Hüdrasiinsulfaadi abil KOH juuresolekul moodustub aine **C** diazonitroühend **D**. Aine **D** töötlemisel ammoniumsulfiidiga ammoniaakhüdraadi keskkonnas saadakse redutseerimise tulemusena luminool (C₈H₇N₃O₂).

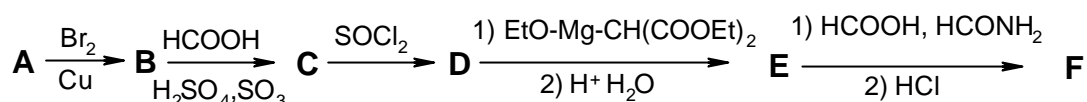
a) Kirjutage ainete **A**, **B**, **C** nimetused. (3)

b) Kirjutage graafiliselt reaktsioonivõrrand **B** → **A**. (2)

c) Kirjutage graafiliselt reaktsiooniskeem $A \xrightarrow{H_2SO_4, HNO_3} C \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{hüdrasiinsulfaat}} D \xrightarrow[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]{(\text{NH}_4)_2\text{S}}$ luminool (4)

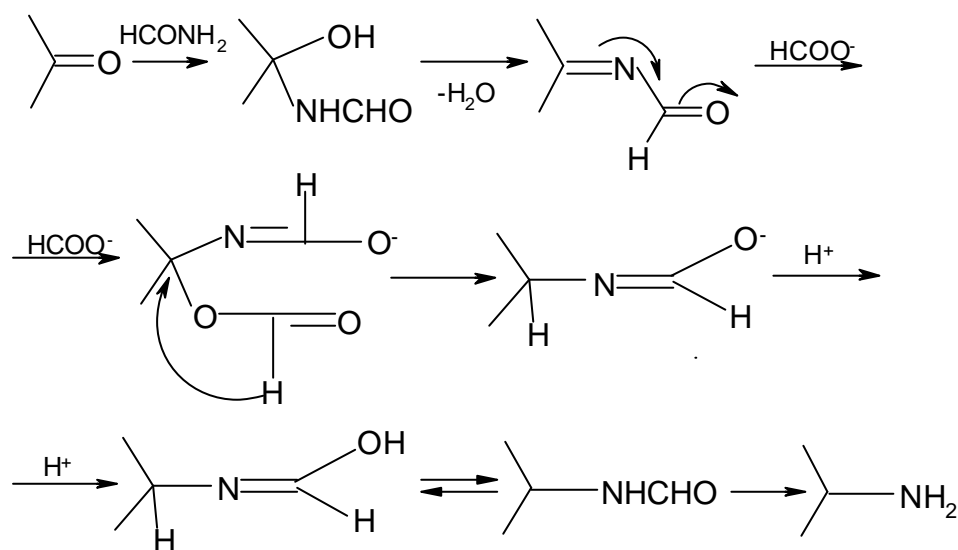
9 p

5. Remantadiinil on aktiivne viirusevastane toime, mida kasutatakse gripi profülaktikaks ja raviks. Lähteaineks on kõrge sümmeetriaastmega alkaan adamantaan C₁₀H₁₆, mis oma struktuurilt meenutab urotropiini. Remantadiini sünteesiskeem on järgmine:



Adamantaan **A** muudetakse vase juuresolekul ühendiks **B** ja seejärel asendusreaktsiooniga ühendiks **C**, mis on karboksüülhape. Ühendi **D** reaktsioonil eetriga saadakse ühend **E** (1-atsetüüladamantaan), mis Leuckart'i reaktsioonil annab remantadiini (ühend **F**).

Modifitseeritud Leuckart'i reaktsiooni kirjeldab alljärgnev skeem:



a) Joonistage adamantaani struktuurivalem. (3)

b) Tähistades adamantüüli rühma tähega R, andke ühendite **B**, **C**, **D**, **E** ja **F** lihtsustatud struktuurivalemid ja ühendite **B**, **C** ja **D** nimetused. (8) 11 p

6. Keemilistes reaktsioonides annavad bensüülmagneesiumhalogeniidid tihti ootamatuid tulemusi. Näiteks reaktsioonis PhCH₂MgCl ja formaldehüüdi vahel tekib ühend **A** C₈H₁₀O. Kuumutamisel kaaliumpermanganaadiga tekib ühendist **A** hape **B**, millest edasisel kuumutamisel moodustub aine **C** (C₈H₄O₃). Aine **C** reageerib etanooliga kahes etapis, esimeses tekib ühend **D** ning edasi etanooli liias tekib ühend **E**. Kui aga oksüdeerida ühendit **A** kroom(VI)oksiidi toimel, moodustub hape **F**.

a) Missuguse reaktsiooni abil saab valmistada PhCH₂MgCl? (2)

b) Milline produkt oleks oodatud reaktsioonis PhCH₂MgCl ja formaldehüüdi vahel?

Kirjutage selle struktuurivalem ja andke sellele süstemaatiline nimetus. (2)

c) Määrake ühendite **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** struktuurivalemid. (6) 10 p