

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

9. klass

1. a) Millised loetletud nähtustest on keemilised? i) teede soolatomisel jää sulamine, ii) puulehtede värvumine sügisel, iii) katlakivi lahustamine söögiäädikaga, iv) vikerkaare tekkimine, v) raua roostetamine, vi) vaskmündi rohelisteks muutumine aja jooksul, vii) virmalised, viii) välg (2)
- b) Kirjutage naatriumsulfiidi, kaltsiumsulfiidi ja raud(III)sulfaadi valemid. (1,5)
- c) Määrake väevli o.a igas alapunktis b) kirjutatud ainetes. (1,5)
- d) Mitu H aatomit on 380 grammis 6,0% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> kogu vesilahuses? (3)
- e) Arvutage Cu massiprotsent ühendis Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, kus x = 0,022. (3) 11 p

2. a) Täitke tabel. Pihussüsteemi nimetus valige loetelust: aerosool, vaht, suspensioon (sool), tahke vaht, aerosool, emulsioon ja näited loetelust: õietolm õhus, piim, udu, limonaadivaht, vahtplast, hambapasta. (2,5)

pihustuskeskkond	pihustatud aine olek	pihussüsteemi nimetus	näide
gaas	vedel		
	tahke		
vedelik	gaas		
	vedel		
Tahke aine	gaas		
	tahke		

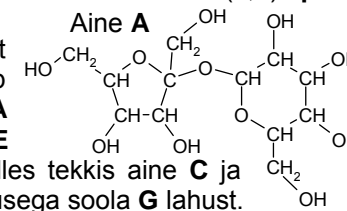
- b) Milline on kerakujuliste õlitilgakeste kontsentratsioon (tilku/cm<sup>3</sup>) 150 cm<sup>3</sup> vesiemulsioonis, milles on pihustatud 50 cm<sup>3</sup> õli? Kõikide tilkade kogu pindala on 3485 cm<sup>2</sup>. Eeldage, et kõik tilgad on ühesuurused. (S<sub>kerak</sub> = 4πr<sup>2</sup>, V<sub>kerak</sub> = 4/3 · πr<sup>3</sup>) (4,5) 7 p
3. Masu-jõuluvana tõi Marile kaks eri suurusega küünalt. Kõigepealt mõõtis Mari küünalde massi: väiksema mass oli 116 g ja suurema mass 458 g. Siis jälgis Mari väiksema küünla põlemist ja tegi kindlaks, et küünal põles ära 18 h jooksul. Küünla põlemise saaduste juhtimisel lubjavette tekkis valge sade X. Kirjandusest sai Mari teada, et küünlavaha koosneb mitmest alkaanist, kuid selle summaarseks valemiks võib lugeda C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>. Küünlavaha tihedus on 0.85 g/cm<sup>3</sup>. Siis läks Mari poodi ja nägi, et väiksema küünla hind on 8 EEK ja suurema küünla hind 30 EEK. Mõlema pakendi peal oli kirjas, et küünal sisaldab massi järgi 3,0% mittepõlevaid lisandeid.
- a) Arvutage väikeses ja suures küünlas sisalduva küünlavaha massid (ilma mittepõlevate lisanditeta) ja ruumalad. (2)
- b) Eeldades, et suures küünlas põleb küünlavaha sama kiiresti kui väikeses küünlas, arvutage, mitme tunni jooksul põleb ära suur küünal. Leidke

hinna ja põlemisaja suhe mõlema küünla jaoks ja otsustage selle põhjal, millist küünalt (kas väikest või suurt) on kasulikum osta. (2)

- c) Kirjutage küünlavaha täieliku põlemise võrrand ning selle reaktsiooni võrrand, mis toimub põlemissaaduste juhtimisel lubjavette. Mitu g kriiti on võimalik saada terve väikese küünla põlemise saadustest, kui valge sade X moodustab 98% kriidi koostisest (massi järgi)? (5)
- d) Kirjutage metaani täieliku põlemise reaktsioonivõrrand. Mitme dm<sup>3</sup> metaani (n.t.) põlemisel tekib sama palju CO<sub>2</sub> kui terve väikese küünla põlemisel? (3) 12 p

4. 100 grammis vesilahuses oli 1,0% CaCl<sub>2</sub> ja 2,0% AlCl<sub>3</sub>. Vee puhastamisel sooladest kasutati ioonite. Selleks juhiti lahus läbi vesinikkationiidi (R-H) mahtuvusega 1,0 ekv/kg ja hüdroksiidanioniidi (R-OH) mahtuvusega 1,2 ekv/kg. 1 ekv ioonit on võimeline siduma 1 mol ühelaengulisi ioone, 1/2 mol kahelaengulisi ioone ja 1/3 mol kolmelaengulisi ioone.
- a) Kirjutage kationiidil (2 tk) ja anioniidil (1 tk) toimuvate reaktsioonide võrrandid. (1,5)
- b) Arvutage, mitu grammi kumbagi ioonit tuleb võtta, et lahustunud soolad eemaldada? Eeldage, et ioonivahetus toimub täielikult. (6)
- Ioonit regenereeriti soolhappe ja naatriumhüdroksiidiga.
- c) Kirjutage kationiidil ja anioniidil toimunud reaktsioonide võrrandid. (1,5) 9 p

5. Õpilane põletas levinud orgaanilist magusainet A. Eeldades et põlemine toimus täielikult, võib reaktsiooni summaarse võrrandi kirjutada kujul A + B → C + D. Gaasiline aine D juhiti läbi aine E lahuse. Toimus D ja E vaheline reaktsioon, milles tekkis aine C ja sool F. Järgnevalt valati katseklaasi roheka värvusega soola G lahust. Toimus reaktsioon F + G → H + I. H ja I on soolad, kusjuures H on vees lahustumatu ja I on laialdaselt kasutusel olev maitseaine.



- a) Kirjutage ainete A-I valemid ja ainete E-I nimetused. (3,5)
- b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: A + B → C + D, F + G → H + I, D + E → F + C (1,5)
- Soola G lisamisel tekkis katseklaasi rohekas-pruun sade.
- c) Kas saab järeldada, et sool H on rohekas-pruuni värvi? Põhjendage! (1,5)
- d) Kuidas saab eksperimentaalselt teha kindlaks mittelahustuva soola värvust, kui seda soola ennast pole kättesaadaval, küll aga kõik teised lahustuvustabelis leiduvad soolad? Tooge näide. (1,5)
- e) Kirjeldage, kuidas saada eksperimentaalselt lahus, kus on ainult CaCO<sub>3</sub> sade ja mis sisaldab kindlasti plii- ja naatriumioone. Kasutada võib kõiki kaltsiumi ja plii vees lahustuvaid sooli, naatriumi, söögisoodat (NaHCO<sub>3</sub>), soolhapet, fenoolftaleiin ja vett. Kirjutage välja kasutatavate reaktsioonide võrrandid! (4) 12 p

6. Alljärgneval skeemil on toodud kuus erinevat aine **A** tasakaalustatud sünteesiskeemi.
- |                                     |                           |
|-------------------------------------|---------------------------|
| i) $2C_4H_{10} + 5X_1 = 4A + 2H_2O$ | v) $X_4 + O_2 = A + H_2O$ |
| ii) $X_2 + CO = A$                  | iv) $X_5 = 3A$            |
| iii) $2X_3 + 4H_2 = A + 2H_2O$      | vi) $2X_6 + O_2 = 2A$     |

Aine **A** reaktsioonil NaOH tekib sool.

- a) Kirjutage aine **A** brutovalem. Millisesse aineklassi kuulub aine **A**? Kirjutage aine **A** tasapinnaline struktuurivalem ja nimetus. (2,5)  
Ainetest  $X_1$ - $X_6$  on viis liitained, mis kuuluvad oksiidide, alkoholide, aldehüüdide (sisaldavad rühma C=O, nimetus: -aal) ja süsivesikute aineklassidesse.
- b) Kirjutage ainete  $X_1$ - $X_6$  brutovalemid, tasapinnalised struktuurivalemid (v.a süsivesiku korral), aineklassid ja nimetused. (5,5)
- c) Kirjutage aine **A** ja naatriumhüdroksiidi vahelise reaktsiooni võrrand. (1)

**9 p**

## 2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

### 10. klass

1. a) Looduslik broom sisaldab kahte isotoopi:  $^{79}\text{Br}$  (78,918 amü) ja  $^{81}\text{Br}$  (80,916 amü). Leidke loodusliku broomi protsendiline koostis, kui keskmine aatommass on 79,904 amü (andke vastus 3 tüvenumbriga). (3)
- b) Millises ruumalavahekorras peab segama 0,01 M ja 0,1 M lahust, et saada 0,02 M lahus, eeldusel et kõigi lahuste tihedused on võrdsed? (3)
- c) Mitu grammi 10,0%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lahust ja tahket  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  tuleb segada, et saada 350 g 15,0%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lahust? (3)
- d) Põhjendage, kumb lahustub paremini vees, kas baariumsulfit (lahustuvuskorrutis  $5,0 \cdot 10^{-10}$ ) või baariumkarbonaat ( $2,6 \cdot 10^{-9}$ ). (1) **10 p**
2. Andres arvas, et ortoränihappe brutovalem  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  vastab paremini hüdroksiidi  $\text{Si}(\text{OH})_4$  valemile ja gaasi silaan ( $\text{SiH}_4$ ) valem on sarnane happe valemile ( $\text{H}_4\text{Si}$ ). Seejärel üritas ta viia läbi nende kahe aine vahel neutralisatsioonireaktsiooni, juhtides silaani üle ortoränihappe kristallide (1). Reaktsiooni lõpus tuvastas ta kristallidel lõhkenud gaasimullide jälgi, mida ta tõlgendas kui veeauru eraldumist. Et tahke saaduse õigsust kontrollida, juhtis ta üle selle kõrge temperatuurini kuumutatud fluori (2). Eraldunud gaasid juhtis ta  $\text{H}_2\text{F}_2$  vesilahusesse (3), mille pinnal võis jälgida põlemisreaktsiooni (4 –  $\text{F}_2$  jääkide reaktsiooni veega). Saadud vesilahust spektroskoopiliselt analüüsidis leidis Andres sealt  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  jälgi.
- a) Kirjutage toimunud reaktsioonide võrrandid (1-4) Andrese arusaamade järgi. (4)
- Tegelikult moodustus esimeses reaktsioonis keeruline ainete segu. Kõik tekkinud saadused kuulusid ühte ja samasse ühendite klassi: lihtsaimas ühendis on räni sisaldus 46,7% ja kahel pisut keerulisemal 36,0% ja 32,2%.
- b) Tõestage arvutusega tegelikult tekkinud ühendite valemid ja kirjutage selle ühendite klassi esindajate üldvalem. (4)
- c) Selgitage selliste ühendite moodustumist i) looduses ja ii) uuritud reaktsioonis (esimeses reaktsioonis eraldus tegelikult vesinik). (1)
- d) Selgitage, mida tõlgendas Andres valesti teises (2) etapis. (1) **10 p**
3. Ained **A** ja **B** on vees lahustuvad soolad. Tugeval happel **C** on soola **A**-ga sama anioon. Soola **A** anioonist ja soola **B** katioonist saab kokku merevees kõige levinuma ja kodumajapidamises maitsestamiseks kasutatava soola **D**. Aine **A** kation hüdroolüüsib vees I astmes moodustadesiooni **E**, mille molaarmass on 82,4 g/mol. Aine **B** anioon hüdroolüüsib vees I astmes moodustadesiooni **F** ja vähesel määral II astmes moodustadesiooni **G**, mis tekib ka limonaadide gaseerimisel.
- a) Kirjutage **A-G** valemid ja nimetused. (3,5)

1 dm<sup>3</sup> vees lahustati 0,2 mooli ainet **A** ja 0,3 mooli ainet **B**.

- b) Kirjutage toimunud reaktsiooni võrrand ja saadud lahuses olevate ionide valemid. (3,5)
- c) Milline on tekkitud lahuse pH? Põhjendage. (1)
- d) Valige üks uus sool, mis hüdroolüüsib täielikult ja kirjutage selle soola kohta täieliku hüdroolüüsi võrrand. (1) **9 p**
4. Element **A** on pooljuht ning esineb puhtal kujul mitme allotroobina. Ühendites on **A** üldiselt kolmevalentne. Värvitu gaas **B** koosneb elemendist **A** ja ühest puhastusvahendites kasutatavast mittemetallist **X** ning selle molekulvalem on kujul **AX**<sub>3</sub>. Kui kuumutada gaasi **B** vesinikuga saadakse lihtainena **A**. Samuti tekib lihtaine **A** jodiidi **AI**<sub>3</sub> termilisel lagunemisel ning oksiidi **A**<sub>2</sub>O<sub>3</sub> töötlemisel magneesiumiga. Lihtaine **A** saamisreaktsioonide (3 tk) teiseks saaduseks on vastavalt tugev hape **C**, lihtaine **D** ja oksiid **E**.
- Oksiidi **A**<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reageerimisel söe ja klooriga kõrgel temperatuuril tekib gaas **B**. Reaktsiooni kõrvalproduktiks on värvitu mürgine gaas **F**. Gaasi **B** edasisel töötlemisel veega tekivad hüdroolüüsi käigus tugev hape **C** ja nõrk hape **G**. Nõrga happe **G** ühe mooli kuumutamisel eraldub üks mool vett ning tekib üks mool hapet **H**, mille edasisel kuumutamisel eraldub vesi ja saadakse tagasi oksiid **A**<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kui oksiidi **A**<sub>2</sub>O<sub>3</sub> töödelda lämmastikuga söe juuresolekul 1800°C juures tekib heksagonaalne polümeerne ühend **I** ning kõrvalproduktina vabaneb taas värvitu ja mürgine gaas **F**. Ühend **I** on leidnud kasutust temperatuurikindlate keraamikatoodete valmistamisel ning sisaldab võrdset hulgal kahte elementi.
- a) Kirjutage ainete **A-I** valemid. (4,5)
- b) Kirjutage kõigi toimunud reaktsioonide võrrandid (8 tk). (6,5) **11 p**
5. Orgaaniliste ainete põlemine on eksotermiline reaktsioon. Energiat, mis vabaneb antud protsessidel, on võimalik rakendada nii bioorgaaniliste kui ka tööstuses rakendatavate protsesside teostamiseks. Sellepärast on väga oluline osata seda energiat arvutada.
- a) Lähtudes esitatud tekkeentalpiatest, arvutage 1,00 mooli metaani põlemisel keskkonda eralduv energia. ( $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -74,82 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$ ) (2)
- b) Täiskasvanud inimese keskmine ööpäevane võimsus on 110 W (1 W = 1 J/s). Arvutage, mitu grammi glükoosi läheb vaja inimese normaalse elutegevuse säilitamiseks, kui kogu energia saadaks reaktsioonist:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta_r H^\circ = -2826 \text{ kJ/mol}$ . (3)
- c) Vahtkustutites tekib kustutamiseks vajalik CO<sub>2</sub> ja vesi NaHCO<sub>3</sub> ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vahelisel reaktsioonil. Arvutage kustutamisel tekkiva gaasisegu ruumala, kui kustuti täidiseks on 2,0 kg NaHCO<sub>3</sub> ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> segu moolvahekorras 1:1. Kustutist väljuva gaasisegu temperatuur on 177°C ja rõhk 1235 torr. ( $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 / (\text{K} \cdot \text{mol})$ , 760 torr = 1 atm,  $pV = nRT$ ). (3) **8 p**

6. Söekaevanduses koguti analüüsimiseks kivipraost  $100 \text{ cm}^3$  gaasilist proovi.  $10 \text{ cm}^3$  proovi saadeti spektromeetrilisele analüüsile, mis näitas, et proov koosneb  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  ja  $\text{N}_2$ . Protsendilise koostise määramiseks gaasisegus viidi läbi järgmised katsed:

1.  $90 \text{ cm}^3$  gaasi juhiti läbi KOH lahuse.

2. Järele jäänud  $82 \text{ cm}^3$  juhiti läbi aluselise 1,2,3-trihüdroksübenseeni ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ) lahuse, mis reageerib ainult hapnikuga.

3. Järele jäänud  $76 \text{ cm}^3$  juhiti läbi ammoniaagiga küllastatud vask(I)ammiin-kloriidi ( $\%(\text{Cu}) = 47,7$ ) lahuse, mis sidus kogu neutraalse oksüidi.

4. Järele jäänud  $64 \text{ cm}^3$  gaasisegust võeti  $18 \text{ cm}^3$ , mis segati  $62 \text{ cm}^3$  õhuga. Peale saadud gaasisegu täielikku põletamist ja vee välja kondenseerimist vähenes gaasisegu maht  $9,0 \text{ cm}^3$  võrra. Põletamise käigus tekkis  $3,0 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ .

(Kõik gaaside ruumalad on toodud normaaltingimustel.)

a) Kirjutage etappides 1. ja 4. toimunud reaktsioonide võrrandid. (3)

b) Joonistage 1,2,3-trihüdroksübenseeni struktuurivalemi, teades et molekul sisaldab kuueaatomilist süsiniktsükli. (1)

c) Määrake punktis 3. tekkinud vase kompleksi struktuur ( $\%(\text{Cu}) = 35,7$ ). (2)

d) Arvutage gaaside lähtesegu ruumalaprotsendiline koostis. Kas seda segu võib sisse hingata? (6) **12 p**

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11. klass

1. Finantstulude suurendamiseks otsustas tudeng *F. Meister* osaleda mängus „Kes tahab saada miljonäriks?“. Kuna tegemist oli keemikute päevaga, siis esitati küsimusi, mis olid ainult keemiaga seotud. Esimesed kuus küsimust olid väga lihtsad, kuid ülejäänud üheksa olid natuke raskemad:

- Millist loetletud ühenditest kasutatakse jodomeetrilise tiitrimise puhul indikaatorina: **A)** EDTA, **B)** askorbiinhape, **C)** fenoolftaleiin, **D)** tärklis?
  - Milline loetletud karboksüülhappe derivaatidest reageerib reeglina kõige paremini nukleofiilidega: **A)** hape, **B)** kloriid, **C)** ester, **D)** amiid?
  - Milline on lineaarse alkaani molekuli üldvalem:  
**A)**  $C_nH_{2n-2}$ , **B)**  $C_nH_{2n}$ , **C)**  $C_nH_n$ , **D)**  $C_nH_{2n+2}$ ?
  - Millise halogeeni isotoopide looduslik suhe on 3:1: **A)** Br, **B)** F, **C)** Cl, **D)** I?
  - Katalüsaatorid mõjutavad reaktsiooni: **A)** tasakaalu, **B)** ainult pärisuunalise reaktsiooni kiirust, **C)** nii päri- kui ka vastassuunalise reaktsiooni kiirust, **D)** Gibbsi energiat.
  - Millise loetletud soola kuumutamisel ei eraldu ammoniaaki: **A)** ammooniumkloriid, **B)** ammooniumsulfaat, **C)** ammooniumnitraat, **D)** ammooniumkarbonaat?
  - Milline on looduses kõige levinum leelismetall: **A)** Li, **B)** Na, **C)** K, **D)** Rb?
  - Kui lisada puhtasse vette sama hulk moole NaOH ja HCl, kas siis lahuse pH on **A)** happeline, **B)** aluseline, **C)** neutraalne, **D)** pH muutub konstantselt.
  - Kas tioväävelhape on: **A)**  $H_2S$ , **B)**  $H_2S_2O_3$ , **C)**  $H_2SO_5$ , **D)**  $H_2SO_4$ ?
- Ps. Tudengit aitas hästi see, et ta osales kooliajal keemiaolümpiaadil. **9 p**

2. Aine **A** on gaas, mille tihedus õhu suhtes on 0,97. Aine **A** reaktsioonil vesinikuga tekib madala reaktsioonivõimega aine **B**. Aine **A** reageerib veega, mille tulemusena moodustub laialt tuntud lahusti **C**. Happe juuresolekul moodustub kahest **C** molekulist üks molekul kergesti lenduvat ainet **D**. Oksüdeerijate toimel tekib ainest **C** aine **E**, mida kasutatakse konservandina. Happelises keskkonnas reageerivad **C** ja **E**, andes aine **F**.

- Kirjutage ainete **A-F** graafilised struktuurivalemid ja nimetused. (6)
- Kirjutage reaktsioonide võrrandid: **i)**  $C + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow E + \dots$ ,  
**ii)**  $C + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow E + \dots$ , **iii)**  $C + H_2O_2 \rightarrow E + \dots$ . (3) **9 p**

3. 12-aatomiline tsükliiline ühend **A** (tsükli moodustavad 6 aatomit) koosneb elementidest **X**, **Y** ja **Z** ning sisaldab kolme eri tüüpi keemilisi sidemeid. Kõik elementide **X** ning **Z** aatomid omavad ühendis **A** võrdset arvu keemilisi sidemeid. **A** sünteesiks on mitmeid võimalusi. 1) Kaheksast aatomist koosneva dimeeri **B** ( $M_r = 27,67$ ) moodustavad elemendid **X** ja **Y**. **B**

reaktsioonil tuntud gaasiga **C** (koosneb **Y** aatomitest ja ühest elemendi **Z** aatomist,  $\%(Y) = 17,8$ ) saadakse ühend **A** ja lihtaine **D**.

2) Kolmeelemendilise aine **E** ja binaarse aine **F** (nii **E** kui ka **F** sisaldavad elementi **V**) reaktsioonil tekib ühend **G** ja kaheaatomiline gaas **H**. Ainet **E** võib saada gaasi **H** ja gaasi **C** omavahelisel reaktsioonil. Nelja elementi sisaldava ühendi **G** molekulmass on 103,34 aatommassiühikut suurem kui ühendi **A** molekulmass, kuid ühendi **G** kuueaatomiline tsükkel on identne ühendi **A** tsükliga ja **G** erineb ainest **A** ainult teatud asendatud aatomite poolest. **G** reaktsioonil soolaga **I** (**I** koosneb elementidest **W**, **X** ja **Y** moolsuhtes 1:1:4) moodustub ühend **A**, eraldub **B** ning tekib binaarne sool **J**. Element **W** paikneb ühe ühendi **G** koostiselemendiga perioodilisussüsteemi samas rühmas ja teise ühendi **G** koostiselemendiga samas perioodis.

- Leidke arvutustega: **i)** ühendi **B** valem; **ii)** gaasi **C** valem ja elemendid **X**, **Y** ning **Z**. (4)
- Joonistage ühendi **A** tasapinnaline struktuurivalem. (1)
- Leidke arvutustega ühendi **G** valem ja element **V**. (2,5)
- Kirjutage ühendite **D**, **E**, **F**, **H**, **I** ja **J** valemid ning määrake element **W**. (3,5)
- Kirjutage reaktsioonide võrrandid: **i)**  $B + C \rightarrow A + D$ , **ii)**  $E + F \rightarrow G + H$ , **iii)**  $H + C \rightarrow E$ , **iv)**  $G + I \rightarrow A + B + J$ . (2) **13 p**

4. Infrapunane spektroskoopia on üks parimaid meetodeid orgaaniliste ainete funktsionaalrühmade määramisel. Infrapunases spektroskoopias on sideme A–B võnkumise lainearv (ja energia) arvutatav vastavalt valemile

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

kus  $c$  on valguskiirus,  $k$  on aatomitevahelise sideme jõukonstant ja  $\mu$  vastavat sidet moodustavate aatomite taandatud mass:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}.$$

Tabelis on toodud orgaaniliste ühendite kaheksa erineva klassi esindaja iseloomulike sidemete (N–H, C–O, C=O, C–Cl ja O–H) valentsvõnkumistele vastavate lainearvude väärtused ( $\text{cm}^{-1}$ ). Antud aineklasside esindajate hulka kuuluvad: eeter, primaarne alkohol, sekundaarne amiin, karboksüülhappe, ketoon, ester, primaarne amiid, karboksüülhappe kloriid. Kõik molekulid sisaldavad ainult ühte või kahte kolmest aatomist koosnevat hargnemata süsinikahelat.

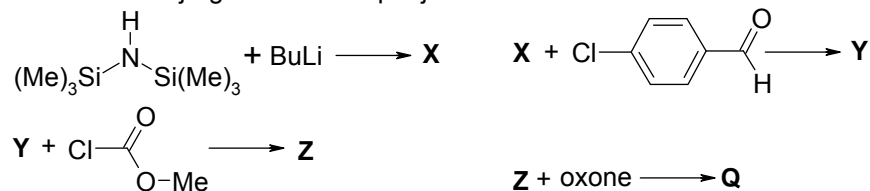
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
3292	1792	1716	1662	1119	1715	3650	1739
	917	3568	3366			1063	1188

- a) Joonistage vastavate ühendite graafilised struktuurivalemid ja kirjutage süstemaatilised nimetused (8 tk.) (6,4)
- b) Järjestage sidemed N–H, C–O, C=O, C–Cl nende valentsvõnkumiste vastavate lainearvude väärtuste suurenemise järjekorras. Võnkumiste väärtuste hindamiseks arvutage vastavate sidet moodustavate aatomite taandatud mass. Eeldage, et üksiksidemete jõukonstandid on ligilähedaselt võrdsed ning kaksiksideme jõukonstant on suurem kui üksiksideme oma. (1,4)
- c) Määrake toodud võnkumistele vastavate lainearvude väärtuste järgi, milliste ühenditega on tegemist, kui O–H sideme võnkumisele vastab suurim lainearv. Sideme võnkumisele iseloomulik lainearv võib ühenditi natuke muutuda. (3,2) **11 p**

5. Kubaan ( $C_8H_8$ ) tihedusega  $1,29 \text{ g/cm}^3$  on kõige raskem süsivesinik. Ruumalaühiku kubaani põlemisel eraldub 1,58 korda rohkem energiat kui ruumalaühiku aromaatses ühendi stüreeni ( $C_8H_8$ ) ( $0,909 \text{ g/cm}^3$ ) põlemisel; 1,80 korda rohkem energiat kui ruumalaühiku oktaani ( $0,703 \text{ g/cm}^3$ ) põlemisel ja 6,06 korda rohkem energiat kui ruumalaühiku vedela vesiniku ( $0,070 \text{ g/cm}^3$ ) põlemisel.

- a) Arvutage  $H_2$  põlemisel eralduv energia ( $\text{kJ/dm}^3$ ), kui  $CO_2$  ja  $C_8H_{18}$  tekkeentalpiad on  $\Delta_f H(CO_2) = -393,9 \text{ kJ/mol}$  ja  $\Delta_f H(C_8H_{18}) = -250,0 \text{ kJ/mol}$ . (5)
- b) Arvutage kubaani ja stüreeni põlemis- ja tekkeentalpiad ( $\text{kJ/mol}$ ). (5)
- c) Selgitage, miks stüreeni ja kubaani tekkeentalpiad erinevad. (1) **11 p**

6. Ühendi **Q** ( $C_9H_8O_3NCl$ ) näol on tegemist üpriski ebatavalise ainega, milles üldiselt nukleofiise iseloomuga lämmastik käitub elektrofiilina, sest selle juures paiknevad tugevad elektronegatiivsed rühmad vähendavad oluliselt elektrontihedust. Aine **Q** reageerib näiteks aminohapete aminorühmaga, mille käigus saadakse bioaktiivseid hüdrasinoühendeid. Ainet **Q** sünteesitakse järgmise skeemi põhjal:



Sünteesi kohta on teada järgmist. Reaktsioonil  $X \rightarrow Y$  jääb aldehüdse süsiniku o.a. muutumatuks. Trimetüülsilüülrühmad lahkuvad lähteühendist kahes järgus. Reaktsioonide  $X \rightarrow Y$  ja  $Y \rightarrow Z$  läbiviimiseks on vajalik  $TiCl_4$  katalüsaator. Saaduses **Q** on kaks tsükliit, millest üks on tugevasti

pingestatud. Ühendi **Q** lämmastik käitub elektrofiilina. Oxone on oksüdeeriv reagent.

- a) Kirjutage ühendite **X-Z** ja **Q** struktuurivalemid. (4)
- b) Kirjutage välja reaktsiooni  $Y \rightarrow Z$  võimalik mehhanism ja põhjendage seda. (2)
- c) Tähistage ühendis **Q** kiraalne(sed) tsester(rid). Kas need muutuksid, kui ühend **Q** reageeriks lämmastiku kaudu kaaliumetanolaadiga? (1) **7 p**

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

12. klass

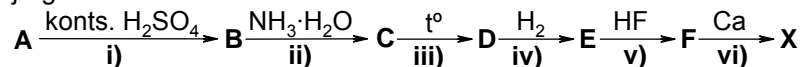
1. Varasematel aegadel kasutati elavhõbedat ja selle mõningaid ühendeid mitmete hädade ja haiguste raviks. Nii näiteks oli elavhõbeda kuningvees lahustumisel tekkinud aine **A** (i) kasutusel väga hea antiseptikumina. Aine **A** kuumutamisel elavhõbedaga saadakse sool **B** (ii), mida kasutati rahustina. Mõlemad soolad tekivad ka metalli **X** reaktsioonil kaheaatomilistes molekulidest koosneva gaasiga **C**. Kulla ja hõbedaga amalgaame kasutati hambaplommidena. Ajajooksul avastati, et elavhõbe ja selle aurud põhjustavad rasket mürgitust. Elavhõbeda ühendite sattumisel organismi kahjustub kesknärvisüsteem, maks, neerud ja seedeelundkond. Organismis moodustavad  $\text{Hg}^{2+}$ -ioonid tugeva kovalentse sideme valgu sulfiidse rühmaga (iii), põhjustades valgu denatureerumist.

Inimveres on elavhõbeda mürgituse tuvastamise üheks meetodiks  $\text{Hg}^{2+}$ -ioonide reaktsioon vask(I)jodiidiga (iv). Selle tulemusel sadeneb punakas oranž komplekssool **D**, milles metalli elavhõbeda koordinatsiooniarv on neli. Valesti ettevalmistatud proovis võib vask(I)jodiid reageerida lämmastikhappe juuresolekul hapnikuga (v), moonutades nii analüüsi tulemusi. Kõrvalreaktsiooni tunnuseks on joodi eraldumine, mis värvib lahuse pruunikaks.

Elavhõbedaga saastatud pinna puhastamiseks ei piisa metalli kokkukorjamisest, vaid pind tuleb ka keemiliselt demerkuriseerida. Selleks võib kasutada soolhappega hapestatud  $\text{KMnO}_4$  lahust (vi) – eralduv lihtaine **C** reageerib metalliga  $\text{Hg}$  (vii). Saastatud pinnale võib raputada ka väävlit (viii).

- a) Kirjutage ainete **A-D** valemid ja nimetused. (2,5)  
 b) Kirjutage reaktsioonide võrrandid: i)  $\text{Hg} + \text{kuningvesi} \rightarrow \dots + \text{NO} + \dots$ ,  
 ii)  $\text{Hg} + \mathbf{A} \rightarrow$ , iii)  $\text{valk-SH} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow$ , iv)  $\text{Hg}^{2+} + \text{CuI} \rightarrow \dots$ ,  
 v)  $\text{HNO}_3 + \text{CuI} + \text{O}_2 \rightarrow$ , vi)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$ , vii)  $\text{Hg} + \mathbf{C} \rightarrow$ , viii)  $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow$ . (8)  
 c) Kumb pinna demerkureerimismeetod on efektiivsem? Miks? (0,5) 11 p

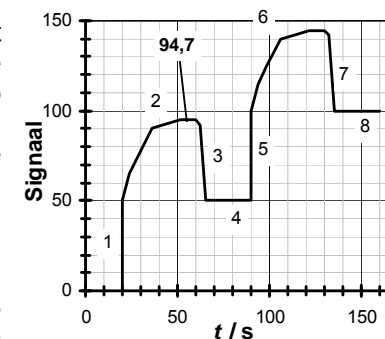
2. Tuumaenergeetika ühte tähtsaimat toorainet **X** sünteesitakse vastavalt järgmisele skeemile:



Tooraine **A** on segaoksiid ( $\%(\text{O}) = 15,2$ ) valemiga  $a\mathbf{E} \cdot b\mathbf{D}$ , kus  $a$  ja  $b$  on täisarvud. Elementi **X** o.a. on oksiidis **D** 1,5 korda suurem kui binaarsetes ainetes **E** ja **F**. Element **X** on soolas **B** ( $\%(\text{S}) = 8,74$ ) binaarse katiooni, soolas **C** aga aniooni koostises. Redoksreaktsioonid on i), iv) ja vi).

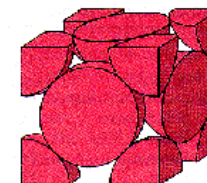
- a) Leidke arvutustega ainete **A** ja **X** valemid. Kirjutage ainete **A-F**, **X** valemid ja nimetused. (7)  
 b) Kirjutage reaktsioonide i)-vi) võrrandid. (6) 13 p

3. Õhukeste oksiidikihtide kasvatamist aluspinnale kihti-kihi haaval uuritakse massitundliku sensoriga. Sensor annab aluspinna massi kasvu korral signaali: aluspinna massi kasv on võrdeline sensori signaaliga. Joonisel on kujutatud ühendi  $\text{XO}_2$  kahe kihi kasvatamisel toimunud sensori signaali muutus. On teada, et lähteainena kasutati  $\text{XCl}_4$  auru, mille molekulid kinnituvad esimeses etapis kiiresti aluspinnale. Sellele järgneb aluspinna küllastumine kloriidiga. Oksiid tekib, kui süsteemi lastakse  $\text{H}_2\text{O}$  aur. Vaheetappidel puhastatakse süsteem jääkainetest.  $\text{XCl}_4$  kinnitub vaid aluspinnale ja  $\text{XO}_2$  kihile. Sensori signaali teisendamiseks massiühikutesse ( $\text{ng/cm}^2$ ) tuleb sensori signaal läbi korrutada konstandiga  $K$ . Lähtudes joonisest vastake järgmistele küsimustele.



- a) Selgitage, mis toimub kilekasvatuse protsessi kirjeldava sensori signaali graafiku punktides 1-8. Mitu kihti jõutakse kasvatada 600 s jooksul? (3)  
 b) Arvestades seda, et pinnale kinnitunud **X** sisaldavate ühendite moolide arv ei muutu ühe tsükli käigus, leidke arvutuslikult element **X** ning kirjutage reaktsioonivõrrand  $\text{XO}_2$  tekke kohta. (4)  
 c) Kihtide kasvukiirus on  $1,9 \text{ nm/min}$  ja kihi tihedus  $5,7 \text{ g/cm}^3$ . Leidke sensori konstant  $K$  (ühik  $\text{ng/cm}^2$ ). (4) 11 p

4. Hõbe on tahktsentreeritud kuubilise võrega metall. Hõbeda ühikraku serva pikkus on  $408,6 \text{ pm}$  ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ) ja Avogadro arv on  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .



- a) Arvutage hõbeda aatomi raadius. (2)  
 b) Arvutage hõbeda tihedus (ühikutes  $\text{g/cm}^3$ ). (3)  
 c) Aatomi raadiusi välja arvutamata reastage vase, hõbeda ja kulla aatomi raadiused kasutades sümboleid  $<$ ,  $>$  või  $\approx$ . Vasel ( $8,95 \text{ g/cm}^3$ ), hõbedal ja kullal ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ) on sama võretüüp. (2) 7 p

5. Lämmastikdioksiid dimeriseerub kergesti reaktsiooni  $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$  käigus. See reaktsioon on väga hea näide Le Chatelier' printsiibi kehtimisest. Kuna  $\text{NO}_2$  on pruun ja  $\text{N}_2\text{O}_4$  värvitu gaas ning gaaside osakaal segus sõltub temperatuurist, siis võib segu värvuse muutumise põhjal teha järeldusi tasakaalu nihkumisest.

Tasakaalukonstandi temperatuurist sõltuvust iseloomustab van't Hoffi võrrand, mida võib esitada kujul:

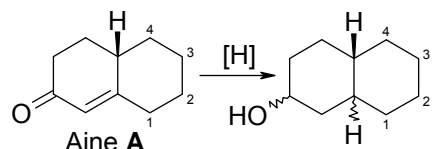
$$\log \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{0,434 \Delta_r H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ kus } R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

- a) Arvutage standardne reaktsioonientalpia, kui  $\text{NO}_2$  ja  $\text{N}_2\text{O}_4$  tekkeentalpiad  $25^\circ\text{C}$  juures on vastavalt 33,18 ja 9,16 kJ/mol. (1)
- b) Joonistage graafik, mis iseloomustab  $\log K$  sõltuvust temperatuuri pööväärtustest ( $T$ :  $25\dots125^\circ\text{C}$ ), kui  $25^\circ\text{C}$  juures on tasakaalukonstant 6,75. Arvutage selle sõltuvuse tõus nii van't Hoffi võrrandist kui ka jooniselt. (5)
- Le Chatelier' printsiibi demonratsiooniks sukeldati toatemperatuuril suletud katseklaasid  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$  tasakaalulise seguga erinevatesse vedelikesse: kuum vesi, jää ja vee segu ning vedel lämmastik.
- c) Kirjeldage värvi ja agregaatoleku muutusi, mis toimuvad kolme erinevasse vedelikku sukeldatud katseklaasis. (3)
- d) Millises katseklaasis püstitub tasakaal kõige kiiremini? Põhjendage. (2)

11 p

6. Aine **A** on heksahüdronaftaleendioon.

Teie ülesandeks on määrata aines **A** esimese ketorühma asend, mis võib olla positsioonides 1-4. Veel on teada, et kui redutseerida ketorühmad  $\text{C}=\text{O}$  hüdroksüülrühmadeks  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  ja kaksiksides üksiksidemeks, siis



~ - rühm võib olla nii ühel kui ka teisel pool tasandit

saadakse 8 erinevat stereoisomeeri, millest 4 on mesovormid s.t optiliselt inaktiivsed.

- a) Määrake aines **A** ketorühma asend. (1)
- b) Joonistage aine **A** võimalike redutseerumissaaduste ruumilised struktuurivalemid. Kirjutage, millised joonistatud molekulidest on enantiomeeride paarid. (6) 7p