

2011/2012 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
9. klass

1. Orgaanilise ühendi ($M=88$ g/mol) täielikul põlemisel tekib 112 ml (normaalingimused) süsihappegaasi ning 0,108 ml vett.

- Leidke ühendi molekulvalem.
- Kirjutage ühendi täieliku põlemisreaktsiooni võrrand.
- Millistesse aineklassidesse võib see ühend kuuluda? (8)

2. Süsinikuringe on süsiniku liikumine erinevate ökosüsteemi osade vahel. Süsinik on Maa atmosfääris peamiselt **gaasina A**, mis moodustub ka põlemisel, hingamisel ja kõdunemisel. Rohelised taimed (autotroofid) seovad õhust gaasi A ning mullast **oksiidi B** ning muundavad fotosünteesil (**reaktsioon 1**) orgaanilisteks ühenditeks, millest peamine saadus on **süivesik C**. Fotosünteesi käigus eraldub lisaproductina **gaas D**. Tekkinud orgaanilist ainet kasutavad heterotroofid oma elutegevuseks. **Orgaanilist ainet C** kasutatakse aeroobseks hingamiseks (**reaktsioon 2**), mille tulemusel tekivad fotosünteesi lähteained. Süsinik võib oma „ringkäigu“ jooksul olla sadestunud ka loomade fossiilidesse, mis koosnevad peamiselt kaltsiumi **soolast E**. **Gaas A** lahustub vees, mille tulemusel tekib nõrk **hape F** (**reaktsioon 3**).

- Kirjutage ainete A-F valemid ja nimetused.
- Kirjutage reaktsioonide 1 – 3 summaarsed ja tasakaalustatud võrrandid.
- Kirjutage happe F dissotsiatsiooni võrrand (või võrrandid astmelise dissotsiatsiooni korral).
- Mis on oluline faktor/tingimus, ilma milleta fotosüntees ei saa toimuda? Kas fotosüntees toimub kogu aeg? (12)

3. Lume ja jää sulatamiseks teedelt ja tänavatelt kasutatakse naatrium-, kaltsium- ja magneesiumkloriidi. Poriloigust võeti 10 cm³ vett (1,0 g/cm³), see filtreeriti ning filtraadile lisati 3 cm³ 20% hõbenitraadi lahust (1,2 g/cm³). Saadud segu loksutati ning filtriti uuesti. Filterpaberile jäänud aine kuivatati ning kaaluti, massiks saadi 143 mg.

- Arvutage kloriidioonide massiprotsendiline sisaldus poriloigus.
- Näidake, et lisatud põrgukivist piisas kõigi Cl⁻ ionide sadestamiseks. Mg²⁺ ja Ca²⁺ ionid põhjustavad loodusliku vee karedust. Eeldame, et 10 Cl⁻iooni kohta on poriloigus 2 Ca²⁺iooni ja 1 Mg²⁺ioon.
- Mitu grammi Na₃PO₄ kuluks 3,5 dm³ poriloigu vee pehendamiseks? (8)

4. Kõik lämmastikoksiidid on mürgised, kuid vaid üks neist tekib vastavatest lihtainetest õhus äikese tagajärjel ning mootorikütuste põlemisel. Saaste vähendamiseks atmosfääris kasutatakse mootorsõidukites katalüsaatorit.

Keskmiselt satub ilma katalüsaatorita sõiduautoga 10 km läbimisel atmosfääri 1 mol oksiidi. Kõnealuse oksiidi üks molekul kaalub $4,99 \cdot 10^{-23}$ g.

- Kirjutage kõigi võimalike lämmastiku oksiidide valemid ning leidke lämmastiku oksüdatsiooniaste nendes.
- Leidke kõnealuse lämmastiku oksiidi molekulmass ning tuvastage oksiid.
- Milline hulk oksiidi (grammides) satub atmosfääri keskmiselt sõites Tartust Tallinnasse (188 km) ilma katalüsaatorita autoga? Kas see ületab Euro-4 standardiga lubatud hulga (0,08 g/km)? (9)

5. Sama kontsentratsiooniga liias võetud soolhappesesse visati võrdse massiga magneesiumi ja tsingi lehekeseid ning mõõdeti eraldunud gaasi ruumala. Keskmised näidud, mis võeti ühe minuti jooksul iga 10 sekundi järel: n toodud juuresolevas tabelis.

aeg, s	V(gaas), mL	
	Mg	Zn
10	14	3
20	24	8
30	36	13
40	39	19
50	40	23
60	40	27

- Kujutage graafikul magneesiumi ja tsingi reageerimisel eraldunud gaasi ruumala sõltuvust ajast.
- Kirjutage mõlema metalliga toimuva reaktsiooni võrrand.
- Kumma metalliga toimub reaktsioon kiiremini? Miks?
- Kumb metall jõuab ühe minuti jooksul täielikult lahustuda? Põhjendage!
- Arvutage kasutatud metallilehekese mass. ($V(\text{gaas})=22,4$ L/mol) (10)

6. Leelismuldmetalli X kuumutamisel koos mittemetalliga Y saadakse binaarne ühend **A** (sisaldab 63,36% elementi **X**). Ühendi **A** reageerimisel vesinikkloriidhappega tekib sool **C** (sisaldab 74,47% kloori) ja gaasina eraldub binaarne ühend **B** (valem **YZ₄**, sisaldab 12,47% elementi **Z**). **B** põleb õhus (iii), andes ühe saadusena oksiidi **D** (sisaldab 46,76% elementi **Y**), mis on liiva peamine koostisosa, ning levinuima oksiidi **E**. 1 mooli **B** põlemisel eraldub soojushulk 1288 kJ.

- Leidke arvutuste abil X, Y, A, B, C, D ja E valemid.
- Kirjutage tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid:
i) $X + Y \rightarrow A$ ii) $A + HCl \rightarrow C + B \uparrow$ iii) $B + O_2 \rightarrow D + E$
- Reaktsioonil (ii) eraldub 0,500 dm³ ühendit B. Mitu grammi X ja Y kulus 0,500 dm³ ühendi B saamiseks?
- Mitu grammi grafiiti peaks põletama, et vabaneks sama soojushulk kui 0,5 dm³ ühendi B põlemisel? 1 mol grafiidi põlemisel vabaneb soojushulk 393,5 kJ. (13)

2011/2012 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
10. klass

1. Seedimiseks on vajalik, et maos olev keskkond oleks piisavalt happeline. „Maohappe“ pH jääb vahemikku 1,5 – 3,5. Sellise madala pH tagab vesinikkloriidhappe leidumine maos. Maos leiduva happelise vedeliku ruumala on reeglina 20 – 100 mL. Vesinik- ja hüdroksiidioonide molaarsete kontsentratsioonide korrutis omab vesilahuses arväärtust $1,0 \cdot 10^{-14}$ (vee ionkorrutis K_w). Kaksteistsõrmiksooles neutraliseeritakse happeline maosisu reaktsioonil vesinikkarbonaatioonidega.

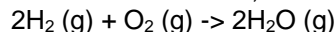
- a) Arvutage, milline oleks $\text{pH}=1,8$ juures puhta vesinikkloriidhappe vesilahuse molaarne kontsentratsioon. Vastus andke ühe tüvenumbriga!
- b) Kirjutage happeioonide ja vesinikkarbonaatioonide vahelise reaktsiooni võrrand!
- c) Mitu vesinikkarbonaatiooni kulub täielikuks reageerimiseks 80 mL HCl lahusega ($\text{pH}=1,8$)?
- d) i) Kas $1,5 \cdot 10^{-8}$ M vesinikkloriidhappe vesilahuse pH on üle või alla 7? ii) Milline on $1,5 \cdot 10^{-8}$ M vesinikkloriidhappe lahuse pH? Vastus andke kolme tüvenumbriga!
- e) Milline protsess toimub enamike valkudega, kui need satuvad happelisesse keskkonda? Miks on see protsess seedimiseks vajalik? (8)

2. Elemendi X lihtaine A on ainuke omataoline, millega vesinik reageerib juba toatemperatuuril (reaktsioon 1). Veeauru ja aine A segu põleb (reaktsioon 2), moodustades ühe põhisaadusena gaasi B, mis on vajalik aeroobseks hingamiseks. Ränidioksiid reageerib lihtainega A moodustades saadusena 2 gaasi - C ja B (reaktsioon 3).

Jää regeerimisel lihtainega A -40°C juures tekib kaks hapet D ja E (reaktsioon 4). Hape E laguneb toatemperatuuril kergesti aineteks B ja D (reaktsioon 5). Hapet D toodetakse tööstuses mineraali F (elemendi X sisaldus 48,67 %) reageerimisel väävelhappega (reaktsioon 6). Teiseks võimaluseks on vesiniksoola G (elemendi X sisaldus 48,65 %) lagunemine (reaktsioon 7).

- a) Identifitseerige element X ja kirjutage ainete A - G valemid ja süstemaatilised nimetused.
- b) Kirjutage ja tasakaalustage reaktsioonid 1-7.
- c) Missugust elementi X sisaldavat polümeeri kasutatakse pannide libiseva pinnakattena? Kirjutage antud polümeeri rahvapärane või süstemaatiline nimetus ja joonistage selle monomeerilüli. (12)

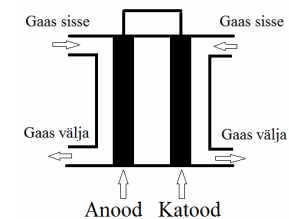
3. Kütuseelement on seade, mis tekitab elektrivoolu keemilisest reaktsioonist. Kütuseks kasutatakse tavaliselt puhast vesinikku. Summaarne keemiline reaktsioon, mis sellises kütuseelemendis toimub on järgmine:



a) Kirjutage katoodil ja anoodil toimuvad poolreaktsioonid.

b) Täienda joonist puhtandisse järgmiste asjadega: i) elektrivoolu suund

ii) elektritarbija (näiteks lambi) võimalik paigutamise koht iii) molekulide liikumised ning iv) membraan/elektrolüüt.



c) Elektriautodel on mootorid võimsusega 20 kW

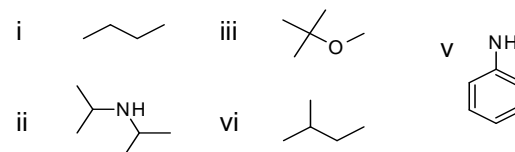
($W=J/s$). Et sõita Tartust Tallinnasse (186 km) kulub aega kaks ja pool tundi. Kui suur ruumala (normaaltingimustel) kütust selleks sõiduks kulub, kui tegemist on ideaalse kütuseelemendiga, mis annab energiat 237,13 kJ/mol kasutatud vesiniku kohta.

d) Vesinikku on võimalik salvestada erinevatel viisidel. Üheks selliseks võimaluseks on balloonid, kus vesinik on suure rõhu all (700 bar) ning balloon ise peab olema tugevast materjalist (kaalub 85,9 kg). Teiseks võimalikuks variandiks on metallisulamid, mille aatomite vahele saab vesinik absorbeeruda, näiteks $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ (tihedus 6380 kg/m^3). Arvutada välja mõlemas salvestussüsteemis vesiniku massiprotsent ja kogu süsteemi ruumala, kui on vaja salvestada 3,90 kg vesinikku (ballooni enda ruumala mitte arvestada) ja autos on temperatuur 20°C . Universaalne gaasikonstant $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

e) Arvutada välja, kui palju kaalub ja kui suurte mõõtmetega peab olema kütuse salvestussüsteem (koos kütusega), et saaks sõita Tartust Tallinna. Arvestada, et tegemist on sama raske ballooniga, mis d osas ning sulami katmiseks kuluv materjal kaalub 5 kg. Kattmaterjali ja ballooni ruumala ei tule arvestada. (13,5)

4. Tuumamagnetresonantspektroskoopia, lühidalt TMR, on võimas ja laialt levinud meetod orgaaniliste ainete identifitseerimiseks. Mõõdetavad spektrid annavad palju kasulikku infot molekuli struktuuri kohta ning neid saab suhteliselt lihtsalt dešifreerida. Ühte tüüpi tuumad võivad spektrisse anda mitmepiigilise signaali, mis sõltub nende naabruses olevatest tuumadest. Nimelt, vesinik TMR spektris on ühe süsiniku küljes olevate vesinike signaali piikide arv ühe võrra suurem naabersüsinike küljes olevate vesinike arvust. Näiteks propaani ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) spektris on kaks signaali: seitsme ja kolme piigiga, kuna propaanis CH_3 -rühmad on eristamatud ja nende signaalid langevad omavahel kokku. Ühendis $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ on ainult üks signaal, aga $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ on kolm signaali: kolme, nelja ja ühe piigiga. Lämmastiku küljes olev vesinik annab sageli eraldi ühepiigilise signaali, näiteks etüülamiini ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) spektris on kolm signaali: kolme, nelja ja ühe piigiga.

a) Ennustage mitu ja mitme piigiga signaali on järgnevates ühendites:



X_1 – X_5 on C_4H_9N isomeerid.

Ühendi X_1 spektris on ainult kaks signaali ja mõlemal on ainult üks piik.

Ühendi X_2 spektris on kolm signaali – ühe, kolme ja viie piigiga.

Ühendi X_3 spektris on kolm signaali – ühe, kahe ja kolme piigiga.

Ühendi X_4 spektris on kolm signaali – kaks neist ühe ja üks kolme piigiga.

Ühendi X_5 spektris on kolm signaali kõik ühe piigiga.

b) Tuvastage ühendid X_1 – X_5 . Lihtsustamise mõttes jätame arvestamata stereokeemiast tuleneva vesinike tuumade mitte-ekvivalentsuse. (12,5)

5. Ainet **A** kasutatakse sõjatööstuses lõhkeainena. **A** sünteesiks kasutatakse kolme-etapilist sünteesi, kus lähteaineks on aine **B** (mis on benseeni derivaat asendusrühmaga **X**) ja reagentideks lämmastik- ja väävelhape. Saadakse **A**, millel on 3 ühesugust asendusrühma **Y** positsioonidel 2, 4 ja 6. Süsinikku (C) on aines **A** 37 %, lämmastikku (N) 18,5 %, hapnikku (O) 42,3 % ning vesinik (H) moodustab aine ülejäänud osa. Asendusrühm **X** moodustab 6,6 ja asendusrühmad **Y** kokku 60,8 protsenti aine **A** molaarmassist.

a) Arvutage aine **A** süsiniku, lämmastiku, hapniku ja vesiniku aatomite arv molekulis.

b) Leida **A** molekulmass.

c) Arvutada asendusrühmade **X** ja **Y** valemid ja anda nimetused.

d) Joonistada aine **A** ja **B** struktuurvalemid ja nimetused (vihjeks: aine **A** lühem ja tuntum nimetus on TNT, mis moodustub süstemaatilise nimetuse 3 osa esitähedest.) (7)

6. Segust **S**, mis sisaldas 90,0% kaaliumdikromaati ja 10,0% kaaliumnitraati, valmistati 70 °C juures täpselt 100 g vees küllastunud lahus kaaliumdikromaadi suhtes. Lahus jahutati 20 °C-ni, kus osa kaaliumdikromaadist kristallus välja ja moodustus küllastunud lahus **L**. Lahus **L** aurutati kuivaks ja saadi segu **P**. Kaaliumdikromaadi lahustuvus 20 °C ja 70 °C juures on vastavalt 12,6 g ja 56,7 g ning kaaliumnitraadil 31,7 g ja 138 g.

Lahustuvus – aine maksimaalne mass grammides, mis antud temperatuuril lahustub täpselt 100 g vees. Lahusest hakkab aine väljakristalliseeruma alles seejärel, kui selle mass lahuses ületab lahustuvuse antud tingimustel. Arvutuste lihtsustamiseks eeldame, et meie juhul esimene aine ei mõjuta teise aine lahustuvust.

a) i) Kirjutada segus **S** sisalduvate ainete valemid. ii) Milline on lahuse värvus?

b) Arvutada väljakristallunud soola mass.

c) Arvutada i) segu **S** mass. ii) segus **S** sisalduvad kaaliumnitraadi mass.

d) Arvutada, milline on segus **P** kaaliumnitraadi protsendiline sisaldus.

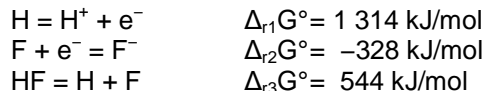
e) Millise kaaliumnitraadi protsendilise sisalduse korral esialgses segus hakkaks 20 °C juures välja kristalluma ka kaaliumnitraat? (7)

2011/2012 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

11. klass

1. Hapete tõelise tugevuse ehk gaasifaasilise happelisuse määramiseks on kasutusel tasakaaluliste gaasisegude massispektromeetiline analüüs. Kõigepealt on tarvilik teada võrdlushappe gaasifaasilise happelisuse standardset Gibbsi vabaenergia muutu - see leitakse vesiniku aatomi ionisatsiooni, aniooni elektronafiinsuse ja happe homolüütilise dissotsiatsiooni järgi.

a) Leidke vesinikfluoriidi gaasifaasiline happelisuus, kasutades järgmisi lähteandmeid:



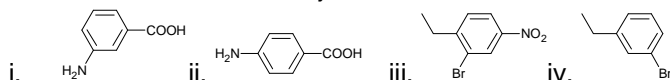
Uuritava ühendi, bensüülkloriidi ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$), gaasifaasilise happelisuse leidmiseks deprotoneeriti vesinikfluoriid täielikult superaluse Cs_2O abil. Võrdse koguse fluoriidioonide ja bensüülkloriidi viimisel massispektromeetrisse püstitus tasakaal ning ionide F^- ja $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}^-$ tasakaaluliseks moolsuhteks leiti 1,832:1.

b) Leidke reaktsiooni tasakaalukonstant ja standartne Gibbsi vabaenergia muut ($\Delta\Delta G$).

c) Kirjutage bensüülkloriidi dissotsiatsioonivõrrand ja arvutage selle gaasifaasiline happelisuus. Kumb hapetest on tugevam?

d) Miks on vajalik, et uuritavate hapete gaasifaasilised happelisused oleksid ligilähedased ($\Delta\Delta G \leq 10 \text{ kJ/mol}$)? Milline oleks ionide tasakaaluline moolsuhe, kui gaasifaasiliste happelisuste vahe oleks 100 kJ/mol? (9)

2. Joonisel on toodud nelja ühendi struktuurvalemid:



a) Andke neile ühenditele süstemaatilised nimetused.

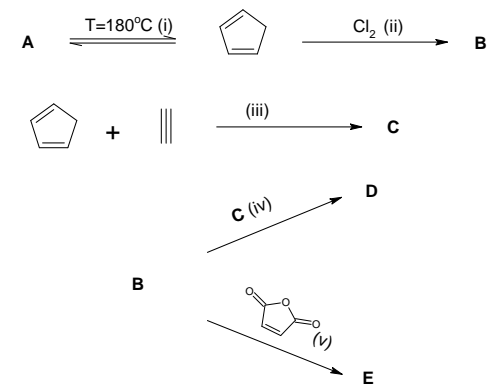
b) Koostage sünteesiskeemid nende ühendite saamiseks, kui lähteainetena on võimalik valida benseeni ja metüülbenseeni vahel ning läbi on võimalik viia järgnevaid reaktsioone: redutseerimine ([H]), oksüdeerimine ([O]), nitreerimine ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), atsüülimine ($\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$) ja bromeerimine (Br_2/Fe).

c) Mis on metüülbenseeni triviaalnimetus? (11)

3. Diels-Alderi reaktsioon on reaktsioon, milles dienofiil liitub konjugeeritud dienenidega, mille tulemusena moodustuvad kuuelülised tsüklid:



Tsüklopentadien on tähtsaks dieeniks Diels-Alderi reaktsioonidel. Seda ühendit saadakse koos selle dimeeriga **A** naftaproductide puhastamisel. Destillatsioonil (i) 180 °C juures saadakse dimeerist monomeer. Monomeeri kloorimisel (ii) saadakse aine **B** (brutovalemiga C_5Cl_6). 1950-ndatel aastatel kasutati ainet **B** laialt põllumajanduses kasutatava pestitsiidi aldrini sünteesil. Aldriini süntees on kahetapiline: tsüklopentadien reageerib (iii) atsetüleeniga, mille tulemusel moodustub produkt **C**, mis omakorda reageerib (iv) ainega **B**, mille tulemusena moodustub aldrin **D**. Peale selle reageerib aine **B** maleiinhüdroiidiga (v), mille tulemusel moodustub aine **E**, mida kasutatakse põlemisvastase segu komponendina. Kirjutage kõikide ülaltoodud reaktsioonide produktid **A-E** (ruumiline struktuur pole vajalik), kui on teada, et iii-v ja pentadieni dimerisatsioon on kõik Diels-Alderi reaktsioonid. (11)



4. Elementi **X** sisaldavat hapet saab valmistada soola **A** (15,2 % elementi **X**) hüdrolüüsil. Sellest hapest moodustub ainete **B** ja **C** (vastavalt orto- ja meta-vormid) ning nende polümerisatsiooni produktide segu. Saadud lahuse seismisel tekib sültjas sade, mille kuumutamisel saadakse aine **D** (mida kasutatakse laialt adsorbendina). Selleks, et saada elementi **X** kuumutatakse ainet **D** söega. Kui aga süsi ja **D** kuumutada 2000 °C kraadini, siis tekib kõva **E** teemanditaolise struktuuriga aine, mida kasutatakse abrasiivina. **X** reaktsioonis ainega **Y** saadakse tööstuses aine **F**. **Y** on lihtsaim halogenalkaan, mis sisaldab 23,8% süsinikku. Aine **F** reaktsioonil veega tekib silikoonõli **G** (erineva polümerisatsiooniastmega produktide segu) ja tugev hape **H**. Selleks, et saada ainet **X** piisava puhtusega elektroonikas kasutamiseks, viiakse aine **X** reaktsiooni lihtainega **I** ja redutseeritakse saadud aine **J** vesinikuga, mille tulemusel tekib **X** ja **H**.

a) Kirjutage elemendi **X** keemiline sümbol ja nimetus, arvutage välja ained **A** ja **Y** ning kirjutage nende valemid ja nimetused.

b) i) Kirjutage ainete **B-F**, **H-J** valemid ja nimetused ning **D** ja **E** jaoks ka triviaalnimetus, ii) joonistage soola **A** hüdrolüüsil tekkinud happe jaoks lineaarse ning tsüklilise tetrameeri struktuurid, kirjutage brutovalemid ja

nimetused, iii) joonistage **G** jaoks monomeeri ning polümeerisatsioonistmega 3 ainete struktuurid.

c) Kirjutage kõikide ülesandes mainitud reaktsioonide jaoks reaktsioonivõrrandid. **(9)**

5. Ioonselektiivne elektrood on sensor, mis muudab konkreetse iooni aktiivsuse (lähedane kontsentratsioonile) elektriliseks pingeks. Kontsentratsiooni ja pinget (elektroodi potentsiaali) seob Nernsti võrrand, kuid sagedamini kasutatakse kontsentratsiooni leidmiseks kaliibrimisgraafikut. Kaaliumioonide kontsentratsiooni määramiseks mineraalvees valmistati neli kaliibrimislahust kontsentratsioonidega vastavalt 0,1, 0,01, 0,001 ja 0,0001 mol/dm³. Kaalium-ioonselektiivse elektroodi potentsiaali näit nendes lahustes oli vastavalt 129,5, 76,25, 32,5, -17,0 millivolti. Mineraalvees oli elektroodi potentsiaali näit 8,0 millivolti.

a) Joonistage graafik, mis iseloomustab kontsentratsioonide kümnendlogaritmi väärtuste sõltuvust vastavatest elektroodi potentsiaalide näitudest. Leidke graafikult ja Nernsti võrrandi abil sirge tõus, arvestades et temperatuurid on mõlemal juhul võrdsed.

b) Kasutades graafikut, leidke kaaliumioonide kontsentratsioon (mg/dm³) antud mineraalvees.

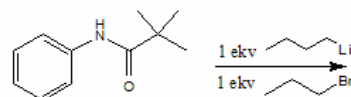
c) Soovitav kaaliumioonide päevane doos on 3,5 g. Kui palju on tarvis juua antud mineraalvett, et seda soovitus täita. **(8)**

6. Klorobutaani reaktsioonil metallilise liitiumiga tekib aine **A**, mida kasutatakse laialt sünteetilises keemias.

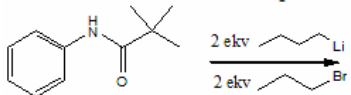
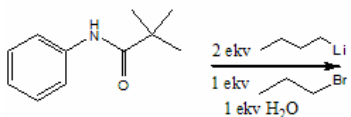
a) Kirjutage ülalmainitud reaktsiooni võrrand.

b) N-fenüületüülamiini töödeldi reagentiga **A**. Kirjutage reaktsioonivõrrandid, kus saadud aine reageerib i) halogenoalkaniga, ii) ainega, kus 3. asendis reaktsioonitsentri suhtes on kaksikside, iii) karbonüülühendiga.

c) Eelmise punkti reaktsioonis ii) võib kergesti tekkida elimineerimisreaktsiooni produkt. Joonistage selle produkti struktuur ja seletage, miks reaktsioonis i) on elimineerimisprodukti moodustumine vähemtõenäoline võrreldes ii).



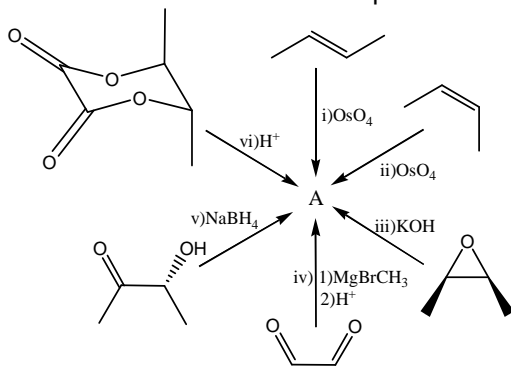
d) Kui fenüülsüaniid reageerib ainega **A**, siis tekib orto-asendatud produkt. See efekt on seotud sellega, et lämmastikku sisaldavad rühmad suunavad ataki just sellesse asendisse. i) Kirjutage reaktsioon, milles fenüülsüaniidist tekib propüülsüanobenseen. ii) Kirjutage lõpuni paremal toodud reaktsioonid. **(12)**



2011/2012 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

12. klass

1. Ühendil **A** on mitmeid stereoisomeere. Järgnevate reaktsioonide tulemusena on võimalik saada kas puhas aine või mitme isomeeri segu.



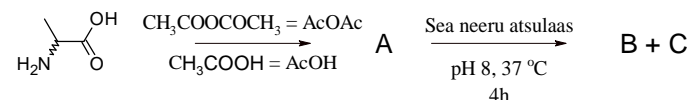
- a) Joonistage aine **A** isomeeride ruumilised struktuurvalemid ning andke neile nimetused.
- b) Kirjutage millised isomeerid saate reaktsioonide **i-vi** tulemusena. (10)

2. Ekstraktsioon on orgaanilises sünteesis ainete puhastamiseks sageli kasutatav tehnika, mis põhineb orgaaniliste ainete erineval lahustuvusel omavahel mittesegunevates lahustites. Ekstraktsioonil viiakse ühes lahustikihis lahustatud aine kontakti teise lahustikihiga, segatakse ning lõpuks kihid eraldatakse üksteisest. Protsessi tulemusena aine kontsentratsioon kihtides muutub. Tihti kasutatakse protsessis vett ja mõnda vähepolaarset orgaanilist solventi, nagu eeter või heksaan. Jaotuskoefitsient K_p kirjeldab, mitu korda lahustub eraldatav aine orgaanilises lahustis paremini kui vees, ning on arvuliselt võrdne vastavate kontsentratsioonide suhtega. Antud ülesandes jätke arvestamata ruumalaefektide, assotsiatsiooni ja dissotsiatsiooniga.

Oblikhappe lahustuvuskoefitsendi väärtus on 1,78.

- a) Arvutage **40,0 grammi 1000 ml** vees lahustatud oblikhappe ekstraheerimisel **1000 ml eetriga** eetrifraktsiooni liikunud oblikhappe mass ning sooritatud ekstraktsiooni saagis.
- b) Leidke ekstraktsiooni saagis, kui antud **1000 ml** vees lahustatud **40,0 g** oblikhapet ekstraheerida **ühe korra** ja **1000 ml** eetri asemel **kolm korda 300 ml** eetriga. Milliseid järeldusi sellest võib teha?
- c) Vähemalt mitu korda on tarvis ekstraheerida **100 ml** vesilahust, mis sisaldab **4,0 g** oblikhapet **25 ml** eetrikogustega, et eemaldada veest **99,9%** oblikhappest? (12)

3. Ratseemilisealaniini (aminohape) *R*- ja *S*-isomeere on võimalik eraldada kasutades ensüümi „sea neeru atsülaas“ (atsüül rühm = Ac = CH₃CO⁻).



- a) Joonistage ühendi **A** struktuurvalem.
- b) i) Kirjutage atsüülimise reaktsiooni mehhanism. ii) Põhjendage miks antud reaktsioon toimub hoolimata sellest, et happe poolt protoneeritud lämmastikul ei ole nukleofiilseid omadusi.
- c) i) Milline isomeer hüdrolüüsib ensüüm-katalüüsitud reaktsioonis kiiremini. ii) Kirjutage millised ühendid (**B** ja **C**) tekivad ja pakkuge kuidas need eraldada? iii) Kuivõrd ja miks on antud reaktsioonis olulised temperatuur ja pH?
- d) Kui atsüülimist viia läbi hooletult, liiga kaua või tugevalt kuumutades, siis reageerib esialgne produkt edasi ja tekib ka üks tsükliiline kõrvalprodukt, mida ensüüm ei suuda hüdrolüüsida (C₅H₇NO₂). Kirjutage tsükliilise produkti struktuurvalem. (11)

4. Kriminallistid leidsid kuriteopaigalt tundmatu aine **X**, millest mõõdeti kohapeal infrapunane spekter. Kahjuks antud aine spekter andmebaasis puudus ning identifitseerimine ebaõnnestus. Samas sai spektri abil kindlaks teha, et aines on erinevate süsinike juures paiknevad karbonüül- ja hüdroksüülrühm. Ühendi **X** reaktsioonil broomiveega (eeldame täielikku bromeerumist) tekivad aine **Y** kolm erinevat isomeeri. Samuti reageerib **X** vesinikbromiidhappega - nii Markovnikovi kui ka anti-Markovnikovi liitumisel ühendile **X** tekib aine **Z**, millel on üks uus kiraalne tsester. Lisaks on UV/Vis spektroskoopiast teada, et ühendis **X** ei esine konjugatsiooni.

- a) Identifitseerige madalaima molekulaarmassiga ühend, mis vastab aine **X** kirjeldusele.
- b) Kirjutage ühendi **X** reaktsioon broomiveega ja vesinikbromiidhappega ning tähistage tekkivad kiraalsed tsesterid.
- Aine **X** reageerib iseendaga moodustades tsükliilise ühendi.
- c) Kirjutage ühendi **X** reaktsioon iseendaga. Mis tüüpi ühendid katalüüsivad vastavat reaktsiooni.
- d) Mitu isomeeri on ainetel **X** ja **Z**? (8)

5. Iga süsteem looduses „soovib“ minna maksimaalse entroopiaga seisundisse. Entroopia on antud Boltzmani valemiga: $S = k_B \ln(W)$, kus $k_B = R/N_A$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ja W -on seisundi võimalike permutatsioonide arv. Mida rohkem permutatsioone on mõnel seisundil seda tõenäolisem on selle esinemine. See tähendab et suurima entroopiaga seisund on kõige tõenäolisem seisund!

Vihje: N erineva värvusega palli, millest n_1 on punased, n_2 kollased, jne. võimalike permutatsioonide arv on $w = \frac{N!}{n_1!n_2!...}$, kus $m!$ – on numbri m faktoriaal, ehk $m! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (m-1) \cdot m$. **NB! $0! = 1$.**

Põhjendame lihtsa mudeli näitel miks kuskil auditooriumis ei saa moodustuda vaakumauku:

Eeldame, et kahes ühendatud balloonis on kuus gaasi aatomit.

- a) Leidke **W** iga võimaliku aatomite jaotuse jaoks
b) Põhjendage miks on gaas ballloonides (auditooriumis) enam-vähem ühtlaselt jaotunud?

Kujutlege, et teil on **viis** aatomit energeetilisel tasemel, millel iga aatom omab **null** ühikut energiat (absoluutne null, $T=0$ K) – vt. diagrammi.

...
4: _____
3: _____
2: _____
1: _____
0: ooooo

- c) Leidke **W** iga võimaliku jaotuse kohta kui süsteemile antakse
i) **kaks** ühikut energiat, ii) **neli** ühikut energiat. Tehke järeldus süsteemi entroopia temperatuurisõltuvuse kohta.

Osakese energia (E) suletud kuubis küljega L on antud võrrandiga:

$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, kus n – täisarv, mis väljendab energiataset, h – Plancki konstant ja m – osakese mass.

- d) Selgitage antud võrrandi põhjal, miks gaasi paisumisel entroopia suureneb. **(8)**

6. Kütuseelementide võidukäiku pidurdab asjaolu, et kütusena kasutatav vesinik on väikese tihedusega (võtab palju ruumi). Seetõttu jääb sellise auto läbisõit bensiinimootoriga autole mitu korda alla. Kuna vedela vesiniku säilitamine on keeruline, üritavad teadlased leida hüdroide, mis seoksid (pöörduvalt) võimalikult palju vesinikku. Üheks kandidaadiks on kompleksühend **NaAlH₄**, mis eraldab **230 °C** juures pöörduvalt **5,6** massiprotsenti vesinikku. Hiljuti avastati, et **NaAlH₄** sisestamisel poorse süsiniku sisse, alaneb see temperatuur nanostruktuuri tõttu **150 °C**-ni.

- a) i) Mitu % sisaldab vesinikku **NaAlH₄**? ii) Mitu grammi vesinikku saab **100 g**-st **NaAlH₄**-st vee lisamisel (vee saab kütuseelemendist)? iii) Kirjutage skeem

ja reaktsioonitingimused **NaAlH₄** tööstuslikuks regenereerimiseks punktis ii) tekkinud produktist (ei reageeri otse vesinikuga).

- b) **NaAlH₄** termiline lagunemine on 3-etapiline: i) **353 K** juures tekib Al-ühend koordinatsiooniarvuga 6, ii) **423 K** juures tekib binaarne hüdroid ja iii) **700 K** juures eraldub kogu vesinik. Kirjutada kolm reaktsioonivõrrandit: i), ii) ja iii).

- c) **NaAlH₄** on reaktsioonivõimeline aine. Kirjutage ühendid, mis tekivad **NaAlH₄** reaktsioonil i) etanahappe, ii) atsetooni ja iii) etaanamiidiga? **(11)**