

2002/2003 õa keemiaolümpiaadi lõppvoorülesanded
11. klass

1. Eesti põlevkivi ehk kukersiidi kuumutamisel õhu juurdepääsuta destilleerub põlevkiviõli, mis sisaldab üle 1000 ühendi keskmise molekulmassiga 240. Saadavas õlis on ligikaudu 6,9% hapnikku, 82% süsinikku ja 11% vesinikku. Utmisgaaside kondenseerumisel veeldub ka veeaur, milles lahustuvad mõned polaarsed ained nagu kaheprootonilised fenoolid – resortsiinid, milles on hüdroksüülrühmad meta-asendis.

- a) Arvutage põlevkiviõli lihtsaim molekuli valem. Arvutustes eeldage, et elementide protsendilised sisaldused on täpsed. (2)
- b) Ümardage aatomite arvud põlevkiviõli valemis täisarvudeks ja kirjutage süsiniku arvule vastava küllastunud ühendi bruttovalem i) ketoonina; ii) alkoholina. (2)
- c) Kirjutage põlevkivi uttevees lahustunud i) 5-metüülresortsiooni, ii) 5-etüülresortsiooni ja iii) 2,5-dimetüülresortsiooni graafilised struktuurivalemid. (3)
- d) Kirjutage põlevkiviõlis sisalduvate i) dekaani, ii) 2-dekanooni, iii) pentüülsükloheksaani, iv) 1,7-oktadieeni, v) 3-metüülfenooli ja vi) heptaandihappe graafilised struktuurivalemid. (6) **13 p**

2. Happed **A**, **B**, **C** ja **D** sisaldavad peale vesiniku vaid kahte mittemetalli **X** ja **Y**. Nende hapete dehüdraatumisel tekivad gaasid **E**, **F** või viieaatomiline vedelik **G**, mis sisaldab 47,0% elementi **Y**. Ühendite **E**, **F** ja **G** kvalitatiivne koostis on ühesugune. Hape **A** eksisteerib ainult väga lahjas lahuses, mille kontsentreerimisel eraldub hapest **A** vesi. Hapete **B** ja **C** dehüdraatumine toimub H_2SO_4 -ga kuumutamisel. Kuumutamisel P_4O_{10} -ga eraldub ühest molekulist hapest **D** kaks molekuli vett ja tekib aine **G**. 2080 mg hape **D** neutraliseerimiseks kulub täpselt 0,04 mooli NaOH . Ühendil **E** üldiselt ei ole happelisi omadusi, kuid kõrgel temperatuuril see reageerib naatriumhüdroksiidiga, moodustades hape **B** soola **I**. Soola **I** kahest molekulist tekib kuumutamisel 400°C juures hape **C** naatriumisool ja eraldub vesinik. Aine **G** molekul annab kahe molekuli metanooliga reageerimisel hape **D** metüülestri.

- a) Millised elemendid on **X** ja **Y** ning millised ained on **E** ja **F** (valem ja nimetus)? (1)
- b) Arvutage aine **G** brutovalem ja kirjutage vastav struktuurivalem. (2)
- c) Leidke tiitrimise andmetest hape **D** molaarmass ja tõestage hape **D** struktuurivalem. (2)
- d) Kirjutage hapete **A**, **B** ja **C** struktuurivalemid ning kirjutage nende ja ka hape **D** dehüdraatimise võrrandid. (4)
- e) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $\text{E} + \text{NaOH} \rightarrow \text{I}$; ii) $\text{I} \rightarrow \text{H}_2$; iii) $\text{G} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$. (3) **12 p**

3. Kirde-Eestis on mineraali **A** suured lademed. Selle mineraali kuumutamisel elektriahjus koos liiva ja söega saadakse aine **B**. Aine **B** pikaajalisel kuumutamisel moodustub punane aine **C**. Tahke aine **B** helendab õhus rohekalt ja võib isegi süttida. Peeter, kes oli palju kuulnud keemiast, kuid polnud seda veel ise õppinud, seletas sõpradele aine **B** helendumist eriliste 3p orbitaalidega. Oma väite õigustamiseks tõi ta 5 näidet.

- 1) Aine **B** ei helenda vee all, sest vesi tõenäoliselt lahustab need erilised 3p orbitaalid.
- 2) Kui üks osa sellest vesilahusest lisada võrdsele osale 2M soolhappe lahusele, siis muutub saadud lahuse pH nulliks.
- 3) Kui ainele **B** lisada leelise vesilahust, siis üks molekul ainet **B** reageerib kolme NaOH ja kolme vee molekuliga, mille tulemusena tekib kolm molekuli ainet **D** ja üks molekul gaasi **F**, mis õhus sütib gaasi molekulide külge kleepunud 3p orbitaalide tõttu.
- 4) Ühend **F** lahustub vees, kuid lahuse pH oluliselt ei muutu. Küll aga väheneb perkloorhappe pH, kui sinna juhtida gaasi **F** (3p orbitaalide vastastikmõju tõttu).
- 5) Sarnaselt lämmastiku 2p orbitaalidele võivad taimede kasvu ergutada vabad 3p orbitaalid, mis eraldatai mineraalist **A** väävelhappega.

Märkus: Kui keegi veel pole Peetri ebaõigele väitele pihta saanud, siis orbitaale ei saa aine küljest eraldada, sest tegu on ruumiga, kus elektron tõenäoliselt asub.

a) Kirjutage i) aine **B** saamise reaktsiooni võrrand ja ii) andke ainete **A**, **B**, **C** ja **F** valemid ja nimetused. (2)

b) Kirjutage näidetele 1 – 5 kas vastavad reaktsioonivõrrandid või andke seletus. (5) **7 p**

4. Õpilasele anti järgmine eksperimentaalne töö. Lähtudes vaskvitriolist ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ja veest tuleb valmistada CuSO_4 lahus. Saadud lahusele tuleb ettevaatlikult lisada 1,22 M NaHCO_3 lahus. Seejärel tekkinud suspensiooni pidevalt segades kuumutada 80°C juures, kuni gaasimullide eraldumine lõpeb. Järgnevalt jahutatakse reaktsiooninõu algul õhus ja seejärel veega täidetud kristallisaatoris. Sinakas-roheline sade **A** eraldatakse filtreerimisel, pestakse, kuivatatakse ja kaalutakse. Aine **A** kuumutamisel eraldub gaas **B**, mis läbijuhtimisel lubjaveest moodustab esmalt sademe, kuid gaasi **B** liias sade lahustub. Tugeval kuumutamisel jääb katseklaasi must aine **C**. NH_3 redutseerib kõrgel temperatuuril aine **C** vaseks. Aine **A** kuumutamisel eraldub ka vesi.

a) Kirjutage ainete **A**, **B** ja **C** valemid ning nimetused. (1,5)

b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $\text{CuSO}_4 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow$; ii) $\text{A} \xrightarrow{0_t^0_t}$; iii) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{B} \rightarrow$; iv) $\text{B}(\text{liig}) \rightarrow$; v) $\text{C} + \text{NH}_3$. (2,5)

c) Arvutage, mitu i) grammi vaskvitrioli ja ii) mitu kuupsentimeetrit vett on vaja võtta 27,8 g 13,0% CuSO_4 lahuse valmistamiseks. (2)

d) Arvutage, mitu kuupsentimeetrit 1,22 M NaHCO_3 lahust sünteesiks kulub. (1)

e) Arvutage saagise protsent, kui saadi 2,4 g ainet **A**. (1) **8 p**

5. 2500 mg sulamist saadi täpselt 250 ml lahust, milles olid Ag^+ , Cu^{2+} ja Cr^{3+} ionid. Täpselt 1/25 saadud lahusest eraldati esmalt vask ja hõbe ning seejärel oksüdeeriti leelises keskkonnas vesinikperoksiidi abil Cr^{3+} ionid CrO_4^{2-} ionideks. Saadud lahusele lisati 24,00 ml 0,1500 M Fe^{2+} lahust happelises keskkonnas, mille tagasiitrimiseks kulus 31,00 ml 0,0195 M KMnO_4 lahust ($5\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 1\text{KMnO}_4$). 50,00 ml lähtelahuse elektrolüüsil 2,36 A vooluga kulub metallide sadestamiseks 9 min 35 sek.

a) Kirjutage ionidevahelised reaktsioonivõrrandid: i) $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow$; ii) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow$; iii) $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow$. (3)

b) Tiitrimiste andmetest arvutage sulamis sisalduv kroomi mass. (2)

c) Kroomi massi ja elektrolüüsil kulunud elektri hulga järgi arvutage Ag mass ja Cu mass sulamis ($F = 96485 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$). (5) **10 p**

6. Lahuste kokkuvalamisel saadi järgmised lahused:

A 100 cm^3 0,05 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (bensoehape) + 30 cm^3 0,08 M NaOH

B $0,2 \text{ dm}^3$ 0,4 M HCl + $0,25 \text{ dm}^3$ 0,5 M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

C 10 cm^3 0,4 M HCl + 12 cm^3 0,4 M NaOH

$K_h(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $K_a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $K_v =$ täpselt $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$ (tasakaalukonstandi taha tavaliselt ühikuid ei kirjutata). Eeldage, et lähteandmete täpsus võimaldab pH väärtuse leida 0,1 ühku täpsusega.

a) Tuletage nõrga happe ja selle soola lahuse segus sisalduvate vesinikioonide tasakaalulise kontsentratsiooni $[\text{H}^+]$ arvutamise valem lähtudes happe dissotsiatsioonikonstandist. (2,5)

b) Lahuste **A**, **B** ja **C** jaoks: i) kirjutage lahustes toimuvate reaktsioonide võrrandid; ii) arvutage iga aine jaoks (väljaarvatud H_2O) alg- ja lõpphulgad; iii) arvutage lõpphulkade järgi lahuse pH. (7,5) **10 p**