

2004/2005 õa keemiaolümpiaadi lõppvoorülesanded

12. klass

1. Väga aktiivne metall **A** avastati alles 1861. a. Bunseni poolt spektri kahe tumepunase joonena. Nendest spektrijoontest on tulnud ka metalli **A** nimetus. Metall **A** põlemisel õhus moodustub kolmeaatomiline ühend **B**. Ühend **B** on võimeline reageerima metalliga **A**, moodustades kolmeaatomilise ühendi **C**. Ühendi **C** redutseerimisel vesinikuga moodustuvad hästidissotsieeruv ühend **D** ja ühend **I**. Ühendi **I** reageerimisel veega moodustuvad vesinik ja ühend **D**. Ühendi **B** reageerimisel nii vee kui väävelhappega moodustuvad lihtaine **X** ja ühend **Q**. Lihtaine **X** tekib ka ühendi **Q** lagunemisel. Reageerimisel veega saame ühendist **B** veel ühendi **D**, väävelhappega aga ühendi **E**. Ühendi **E** reageerimisel baariumhüdrokksiidiga saame ühendi **D**. Ühendi **D** reageerimisel süsinikdioksiidiga moodustub happeline sool **F**, ammoniumkarbonaadiga aga happelisele soolale **F** vastav neutraalne sool **G**. Soola **G** reageerimisel vesinikjodiidiga tekib binaarne ühend **H**, milles metalli **A** sisaldus on 40,25%.

- a) Tõestage arvutustega metall **A** ja kirjutage selle sümbol ja nimetus. (1,5)
 b) Kirjutage ainete **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **X** ja **Q** valemid ja nimetused. (5)
 c) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: i) $\rightarrow \text{B}$, ii) $\rightarrow \text{C}$, iii) $\text{C} \rightarrow \text{D}$, iv) $\text{I} \rightarrow \text{D}$, v) $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$, vi) $\text{B} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$, vii) $\text{Q} \rightarrow \text{X}$, viii) $\text{E} \rightarrow \text{D}$, ix) $\text{D} \rightarrow \text{F}$, x) $\text{D} \rightarrow \text{G}$, xi) $\text{G} \rightarrow \text{H}$ (5,5) 12p

2. Radioaktiivsete ainete hoidlas oli ampull, milles oli 10,0 g valget samaariumoksiidi (Sm_2O_3). Preparaadi aktiivsus oli 89,2 Bq/1 g (Bq – bekrell; üks lagunemine sekundis). Radioaktiivsuse põhjustab samaariumis isotoop ^{147}Sm ($\tau_{1/2} = 1,06 \cdot 10^{11}$ aastat). Samaariumoksiidi valmistamisest oli möödunud täpselt 5 aastat (aastas on 365,25 päeva) ja preparaadis ei olnud valmistamise momendil teiste elementide radioaktiivseid isotoope.

- a) Arvutage, mitme aasta möödudes on 10% esialgsetest radioaktiivsetest aatomitest lagunenu. (2)
 b) Arvutage, mitu protsenti esialgsest radioaktiivsest kogusest (100%) on alles 5 aasta möödudes. (1)
 c) Kasutades punkti b) tulemust, arvutage isotoobi ^{147}Sm ligikaudne protsendiline sisaldus samaariumis. (4)
 d) Arvutage täpselt 5 aasta jooksul isotoobi ^{147}Sm lagunenu tuumade ligikaudne arv 10,0 grammis samaariumoksiidis $k \cdot t = \ln(C_0/C_t)$ (2)

Märkus. Kui üks suurustest on teistega võrreldes kaduvväike, siis võib rakendada lähendust.

9 p

3. Optiliselt aktiivsel α -aminohappel **X** ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2\text{Cl}$) on kaks kiraalset tsentrit. Ühendi **X** reageerimisel NaOH lahusega moodustub ühend **Y**, mille koostises ei ole kloori ega ka naatriumi.

Ühendi **Y** spekter viitab molekulis intramolekulaarse vesiniksideme olemasolule.

Ühendi **X** reageerimisel NaOH liiaga moodustub ühend **Z** ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3\text{Na}$). Tähistame ühendi **X** S,S-isomeeri sümboliga **SX**. Ühendi **SX** redutseerimisel reagentiga NaBH_4 moodustub ühend **M**. Asendusreaktsioonis PCl_5 abil moodustub ühendist **M** ühend **N**.

- a) Joonistage ühendite **X**, **Y** ja **Z** Fischeri projektsioonid, kus tärniga (*) märkige kiraalsed tsentrid. (4)
 b) Joonistage intramolekulaarse vesiniksidemega molekuli **Y** graafiline valem. (1)
 c) Kasutades ruumilisi struktuurivalemeid (— , \cdots), kirjutage reaktsiooniskeem $\text{SX} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{N}$ (3) 8 p

4. Terasdetailidelt rooste eemaldamise parimaks vahendiks on ortofosforhape lahus. Oksiidi kihi eemaldamine toimub märgatavalt suurema kiirusega, kui metalli reageerimine ortofosforhappega. Raud(III)ioonid sadenevad nii raudhüdrosiidi kui raudfosfaadina. Ortofosforhappe dissotsiatsioonikonstandi väärtused on: $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$ M; $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$ M; $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ M. 0,1000 M H_3PO_4 dissotsiatsiooniaste $\alpha_3 = 3,3 \cdot 10^{-17}$ LK($FePO_4$) = $10^{-21,9}$, LK($Fe(OH)_3$) = $10^{-37,4}$

a) Kirjutage ionivõrrandid: **i)** $Fe_2O_3 + H^+ \rightarrow$; **ii)** $Fe + H^+ \rightarrow$; **iii)** $Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow$; **iv)** $Fe^{3+} + OH^- \rightarrow$ Märkus: H^+ saadakse ortofosforhappest. (2)

b) Arvutage **i)** 0,100 M H_3PO_4 lahuse ja **ii)** $1 \cdot 10^{-8}$ M H_3PO_4 lahuse pH täpsusega, mis vastab kontsentratsiooni täpsusele. Põhjendage arvutust! (4)

c) Arvutage $[Fe^{3+}]$, kui $FePO_4$ sade on tasakaalus **i)** puhta veega ja **ii)** 0,100 M H_3PO_4 lahusega. (4) 10 p

5. Elemendist **A** valmistatud preparaate kasutatakse meditsiinis aastatuhandeid. Üheks esimeseks ravimpreparaadiks oli erkpunase värvusega mineraal, mis on elemendi **A** binaarseks ühendiks elemendiga **B**. Elemendi **B** järjenumber on elemendi **A** järjenumbri 5 korda erinev. Elementi **A** saadakse ühendi **AB** kuumutamisel õhuvoolus $360^\circ C$ juures. Eraldub värvitu, terava lõhnaga gaas **C**. Elemendi **B** redutseerimisel naatriumiga moodustub ühend **D**. Ühend **D** ja gaas **C** annavad ühendi **E** ja lisaks eraldub element **B** lihtainena. Ühend **E** kristalliseerub 5 veega ja seda kasutatakse nii jodomeetrias kui ka vastumürgina tsüaniidi mürgituse puhul.

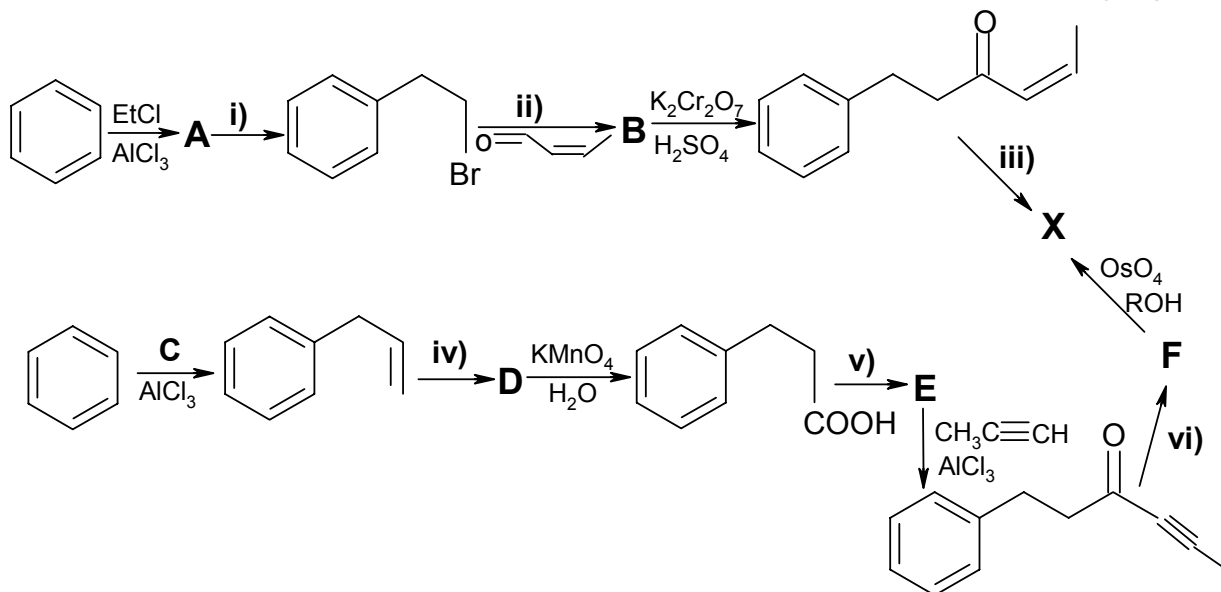
Elemendi **A** lahustuvate soolade reageerimisel leeliselega saadakse oksiidid **F** ja **G**. Oksiidi **F** molaarmass moodustab 51,9% oksiidi **G** molaarmassist.

a) Kirjutage ainete **A, B, C, D, E, F** ja **G** valemid (sümbolid) ja nimetused. (3,5)

b) Kirjutage reaktsioonivõrrandid: **i)** $AB \rightarrow A + C$; **ii)** $B + Na \rightarrow D$; **iii)** $D + C \rightarrow E + B$; **iv)** $E + I_2 \rightarrow NaI + \dots$; **v)** $KCN + E \rightarrow KSCN + \dots$; **vi)** $A \text{ nitraat} + NaOH \rightarrow F$; **vii)** $A \text{ nitraat} + NaOH \rightarrow G$ (7)

c) Arvutage oksiidide **F** ja **G** molaarmassid. (0,5) 11 p

6. 4,5-dihüdrosü-1-fenüülheksaan-3-ooni (**X**) sünteesiskeem on järgmine:



Ühendid **C** ja **E** sisaldavad kloori. Reaktsioonides kasutatavad reagentid on järgmised: Mg; OsO_4/ROH ; $SOCl_2$; $H_2/Pd(BaSO_4)$; $Br_2/h\nu$; 1. B_2H_6 , 2. $H_2O_2/NaOH$.

a) Kirjutage ainete **A – F** graafilised struktuurivalemid. (6)

b) Kirjutage reagentid **i) – vi)**. (3)

c) Kirjutage ühendi **X** graafiline struktuurivalem. (1) 10 p