

**2005/2006 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru 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 ( $H_2SO_4 +$

$\text{HNO}_3$ ) moodustub vahesaadus **C** (ühesugused rühmad ja erinevad rühmad on orto asendis). Hüdrasiinsulfaadi abil  $\text{KOH}$  juuresolekul moodustub aine **C** diazonitroühend **D**. Aine **D** töötlemisel ammooniumsulfiidiga ammoniaakhüdraadi keskkonnas saadakse redutseerimise tulemusena luminool ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ ).

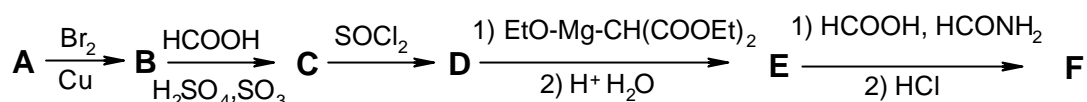
a) Kirjutage ainete **A**, **B**, **C** nimetused. (3)

b) Kirjutage graafiliselt reaktsioonivõrrand **B**  $\rightarrow$  **A**. (2)

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

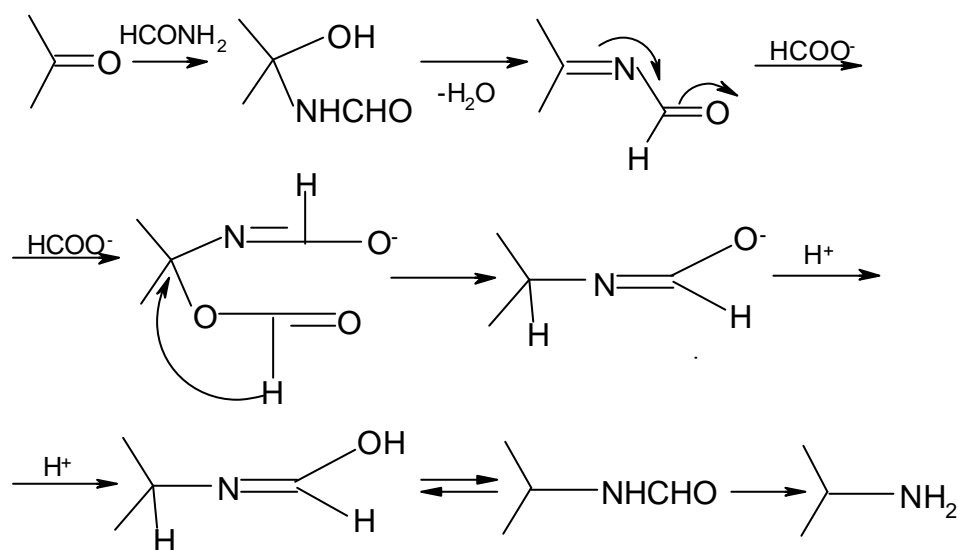
9 p

5. Remantadiinil on aktiivne viirusevastane toime, mida kasutatakse gripi profülaktikaks ja raviks. Lähteaineks on kõrge sümmeetriaastmega alkaan adamantaan  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , 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  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  ja formaldehüüdi vahel tekib ühend **A**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ . Kuumutamisel kaaliumpermanganaadiga tekib ühendist **A** hape **B**, millest edasisel kuumutamisel moodustub aine **C** ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ ). 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  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$ ? (2)

b) Milline produkt oleks oodatud reaktsioonis  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  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