

# V Balti keemiaolümpiaadi ülesanded

15. - 17. mai 1997, Vilnius

1.  $\text{CuSO}_4$  lahust elektrolüüsi 30 tunni vältel väga intensiivsel lahuse segamisel. Kogu elektrolüüsi vältel oli voolutugevus 1,0 A. Elektrolüüsil kogu lahuses olev vask eraldus. Eraldunud vase mass oli 32 grammi.

- Milline uus moodustunud ühend jäi lahusesse?
- Milline hulk (moolides) moodustus seda ühendit?
- Milline ruumala gaasi (n.t.) eraldub anoodil ja katoodil?
- Kirjutada kõikide reaktsioonide võrrandid.

2. Üheks elavhõbeda saamise meetodiks on elavhõbeda(II) sulfidi - kinnaveri - kuumutamine kaltsiumoksiidiga  $600-700^\circ\text{C}$  juures.

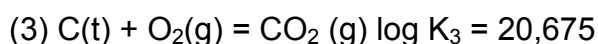
500,00 g kinnaveri, mis sisaldas raud(II)sulfidi kuumutati 170,00 g kaltsiumoksiidiga. Destilleerus 393,16 g elavhõbedat ja redutseerija oksüdeerus maksimaalselt. Halli jääki ekstraheeriti Soxleti aparatis pika aja vältel. Esialgsest hallist jäägist jäi järele 43,98 g musta pulbrit A. Soxleti saatjas sisalduv lahus koos sinna tekkinud sademega küllastati keetmisel süsinikdioksiidiga. Tekkinud sade filtreeriti ja kuivatati, mille tulemusena tema mass oli 443,68 g. Sademele lisati liias vesinikkloriidhapet. Peale reaktsiooni jäi sade B, mille mass peale kuumutamist  $400^\circ\text{C}$  juures oli 58,88 g.

- Kirjutada kõikide toimunud reaktsioonide võrrandid.
- Milline CaO mass on vajalik selle maagiga täielikuks reageerimiseks?
- Kirjutada reaktsioonide võrrandid kui reaktsioonisegu kuumutati kaltsiumoksiidiga õhu voolus.
- Mitu % FeS ja HgS oli maagis?
- Miks on vaja lahust keeta, kui teda  $\text{CO}_2$ -ga küllastati?

3. Tahke kütuse põlemisel tekkinud süsihappegaas osaleb küttekoldes toimivas tasakaalureaktsioonis (1)  $\text{C}(\text{t}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

- Arvutada reaktsiooni (1) tasakaalukonstant temperatuuril 1000 K ja rõhul 1 atm.
- Leida gaaside ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ) sisaldus mahuprotsentides, kui temperatuur küttekoldes on 1000 K. Kütus põleb õhus (selle ligikaudseks koostiseks võtta 80%  $\text{N}_2$  ja 20%  $\text{O}_2$ ).

On antud järgmiste reaktsioonide tasakaalukonstantide (1000 K juures) logaritmid:



4. Elemendi Pt,  $\text{H}_2 \mid \text{HCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$  standardne EMJ  $20^\circ\text{C}$  juures on 0,2692 V,  $30^\circ\text{C}$  juures 0,2660 V. Kalomelelektrood on (+) pooluseks.

- Kirjutada elemendis toimuva protsessi summaarne reaktsioon.
- Määrata  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ja tasakaalukonstant  $25^\circ\text{C}$  juures.

5. Ühend **A** ( $C_{13}H_{15}NO$ ) võib reageerida joodiga aluselises vesilahuses. Reaktsiooni tulemusena tekkis kaks ühendit: sadenes kollane aine **B**, mis sisaldas 96,70 % joodi, ja moodustus hape **C** ( $C_{12}H_{13}NO_2$ ).

Ühend **C** hüdrolyüsib happelises keskkonnas, kusjuures peale leelistamist moodustuvad saadused **D** ja **E**. Ühendi **E** brutovalem on  $C_7H_7NO_2$ .

Esialgne ühend **A** võib samuti happe juuresolekul hüdrolyüsuda. Peale hüdrolyüsi sai identifitseerida ühendid **D** ja **F**. Ühendi **F** reageerimisel joodi ja naatriumhüdroksiidiga peale reaktsioonisegu hapustamist vesinikkloriidhappega moodustuvad ühendid **E** ja **B**.

Ühend **E** laguneb, kui teda kuumutada NaOH-ga. Sel puhul on võimalik isoleerida aluseline ühend **G** ( $C_6H_7N$ ). See ühend reageerib kiiresti broomi vesilahusega, moodustades sademe. Ühend **D** ( $C_5H_8O$ ) ei valasta kaaliumpermanganaadi lahust. Ta ei reageeri metalse naatriumiga, ega ka hõbeoksiidi ammoniakaalse vesilahusega. Väga tugeval kuumutamisel oksüdeerub ta ühendiks  $C_5H_8O_4$ .

- Joonistada ühendite **A-G** struktuurid.
- Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
- Kirjutada reaktsioniskeem, kuidas saada ühendist **G** ühendit **A**.

6. Mitmed meremolluskid sisaldavad toksiini halaturiini, mille üldstruktuur on antud kujul: **R-O-TS**, kus polütsükliilise alkoholi jääk ja **TS** kujundab endast tetrasahhariidi, mis koosneb neljast erinevast monosahhariidist **A**, **B**, **C** ja **D**.

Pärast täielikku happelist hüdrolyüsi on kaks monosahhariidi kergesti identifitseeritavad paberkromatograafiliselt. Nendeks monosahhariidideks on glükoos (**A**) ja ksüloos (**B**). Täpsel määramisel saadi monosahhariidi **C** molekulmassiks 164 ja monosahhariidil **D** saadi molekulmassiks 194. NMR spektri järgi on nii monosahhariidil **C** kui monosahhariidil **D** üks metüülgrupp. Mõlemaid monosahhariide võib saada glükoosist: monosahhariidi **C** saadakse selektiivsel redutseerimisel; monosahhariidi **D** saadakse kolmanda positsiooni metüleerimisel.

Tetrasahhariidi osalisel ensümhüdrolyüsil võib eraldada oligosahhariide **DA-OH**, **CD-OH** ja **DAB-OH** (-OH tähistab oligosahhariidi redutseeritavat otsa).

- Anda **C** ja **D** struktuurid.
- Joonistada tetrasahhariidi struktuurvalem, oletades et kõik monosahhariidid on püronooses vormis ja kõik monosahhariidid ühinevad  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4) glükosiidse sidemega.

Glükoosi ja ksüloosi struktuurid on järgmised:

