

VI Balti keemiaolümpiaadi ülesanded

12. - 14. mai 1998, Tartu

1. Laboratoorium sai analüüsiks valge kristallilise aine proovi. Keemik-analüütik võttis sellest kaks kaalutist.

Esimene kaalutis massiga 1,084 g lahustati vees. Lahustumise käigus eraldus 26,17 ml (n.t.) gaasi massiga 37,39 mg (gaasi lahustumist mitte arvestada) ning tekkis tugevalt happeline lahus. Saadud lahusele vesinikkloriidhappe lisamisel tekkis sade. Pärast 47,5 ml HCl lahuse, kontsentratsioon 0,0983 mol/l, lisamist sadet enam juurde ei tekkinud. Sade eraldati filtreerimisel, kuivatati ning kaaluti, saadud tahke aine mass oli 0,6693 g.

Teist kaalutist massiga 1,120 g kuumutati üle 300°C. Kuumutamise käigus eraldus 324,6 ml (n.t.) gaasi massiga 599,0 mg. Kuumutusjäädina saadi 0,521 g valge värvusega metalli. Eraldunud gaas lahustati 100 ml vees, seejuures ei lahustunud kogu gaas - lahustumatuks jäi 54,10 ml (n.t.) gaasi massiga 77,2 mg. Saadud lahuse pH oli 1,015.

- Näidata, milline ühend oli lähteaineks. Kõiki tulemusi kinnitada arvutustega.
- Millised reaktsioonid toimusid analüüsi käigus? Kirjutage kõikide reaktsioonide võrrandid.

2. Teatud kogus ühendit kuumutati 600°C juures, seejuures eraldus 21,48 l gaasi (600°C juures) ning kuumutusjäädiks saadi 4,51 g tahket ainet. Viimane sisaldas 21,25% hapnikku. Pärast gaasi viimist normaaltingimustele oli tema ruumala 2,69 l ning tihedus 1,61 g/l. Pärast gaasi läbijuhtimist leelise lahusest jäi järele 1,34 l põlevat gaasi tihedusega 1,25 g/l.

Leidke lähteühendi valem ning kirjutage kõikide reaktsioonide võrrandid.

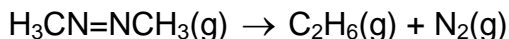
3. R(+)-glütseroolaldehüüdi võib muuta õunhappeks (2-hüdroksübutaandihape) vastavalt järgnevale kirjeldusele. R(+)-glütseroolaldehüüdi töödeldi vesiniksüaniidiga, mille tulemusena moodustus kaks isomeerset ühendit **A** ja **B**. Need ühendid eraldati fraktsioneeriva kristallimise teel. Edasisteks muundamisteks kasutati ainult isomeeri **B**. See ühend muudeti hüdrolüüsi teel ühendiks **C** (C₄H₈O₅), seejärel oksüdeeriti ühendit kontsentreeritud lämmastikhappega, mille tulemusena saadi ühend **D** (C₄H₆O₆). Ühendit **D** töödeldi järgnevalt fosfortribromiidiga, mille tulemusena moodustus ühend **E** (C₄H₅BrO₅). Ühend **E** muudeti lõpuks (-)-õunhappeks reaktsioonil tsingiga happelises keskkonnas.

- Kirjutage kõikide reaktsioonide võrrandid, kasutades stereokeemilisi (Fischeri projektsioonid) valemeid.
- Selgitage, miks ühendist **D** moodustub ainult üks **E** isomeer (vihje: pöörata tähelepanu reaktsiooni mehhanismile). Mitu **E** isomeeri võib moodustuda, kui sünteesi lähteaineks on isomeer **A**?

4. Sinepigaas (2,2-diklorodietüülsulfiid) on keemiarelv. Niiskusega kokkupuutumisel moodustub gaasiline vesinikkloriid. Võrdlusena, 1,5-dikloropentaan hüdrolüüsib palju aeglasemalt.

- Kirjutage ülalkirjeldatud reaktsiooni mehhanism mõlema ühendi korral. Selgitage reaktsioonivõime erinevust.
- Millist hästituntud ühendit võib kasutada sinepigaasi lagundamiseks. Kirjutada selle reaktsiooni võrrand.
- Kirjutage sünteesitee sinepigaasi saamiseks.

5. Asometaan (edaspidi aine **A**) laguneb termiliselt võrrandi kohaselt



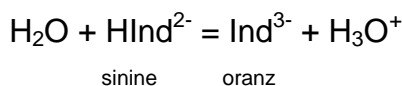
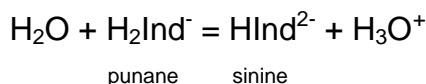
Aine **A** lagunemisel temperatuuril 298,0°C tekkiva reaktsioonisegu rõhku mõõdeti erinevatel ajahetkedel:

| | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| t(min) | 10,0 | 21,0 | 35,0 | ∞ |
| p(Torr) | 491,9 | 548,0 | 609,7 | 861,6 |

- a) Näidata, et reaktsiooni järk on 1.
- b) Arvutada kiiruskonstandi keskmine väärtus temperatuuril 298,0°C.
- c) Aine **A** lagunemise poolestusaeg temperatuuril 320,6°C on 9,5 min. Leida reaktsiooni aktivatsioonienergia.

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg}$$

6. *Eriokroom must T* (H_3Ind) on üks enamkasutatavaid indikaatoreid kompleksonomeetriliste tiitrimiste korral EDTA-ga ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Tema molekul sisaldab ühte sulfürüülrühma, mis on vesikeskkonnas täielikult dissotsieerunud, ja kahte fenüülset OH rühma, mis dissotsieeruvad ainult osaliselt ($K_{a1}=5,0 \cdot 10^{-7}$ ja $K_{a2}=2,8 \cdot 10^{-12}$).



- a) *Eriokroom must T* kompleksid metallikatsioonidega on tavaliselt punased. Arvutage minimaalne pH, mille juures *erikroom must T* on kasutatav indikaatorina kompleksonomeetrias. Lähtuda eeldusest, et lahus on ühe või teise vormi värvi kui vastavat vormi on lahuses 10 korda rohkem kui teist vormi.
- b) Arvutage *erikroom must T* üleminekuala Mg^{2+} - ja Ca^{2+} -ioonide tiitrimisel pH=10,0 juures, kui termodünaamiline kompleksimoodustumiskonstant on $1,0 \cdot 10^7$ MgInd^- jaoks ja $2,58 \cdot 10^5$ CaInd^- jaoks.
- c) 50,00 ml 0,00500 mol/l Mg^{2+} ja Ca^{2+} lahused tiitriti 0,0100 mol/l EDTA lahusega pH=10 juures. Tingimuslikud kompleksimoodustumiskonstandid (komplekseeriva agendi Y^{4-} tasakaalulise kontsentratsiooni asemel kasutatakse kõigi lahuses esinevate EDTA vormide kontsentratsioonide summat) selle pH juures on $1,72 \cdot 10^8$ MgY^{2-} jaoks ja $1,75 \cdot 10^{10}$ CaY^{2-} jaoks. Arvutage metallikatsioonide tasakaalulised kontsentratsioonid ekvivalentsuspunktis. Määrake kindlaks, kas *erikroom must T* kasutamine indikaatorina põhjustab üle- või allatiitrimise, eeldusel, et tiitrimine lõpetatakse esimese värvuse muutuse ilmnemisel.