

VII Balti keemiaolümpiaadi ülesanded

5. - 7. mai 1999, Kaunas

1. Ühend **A** ($C_8H_{15}Cl$) esineb ratseemilise seguna. See ei valasta broomi lahuse värvust süsiniktetrakloriidis ega ka lahjendatud kaaliumpermangaadi vesilahuse värvust. Kui **A** töödeldakse tsiingi ja äädikhappega ja segu lahutatakse kromatograafia abil saadakse kaks fraktsiooni **B** ja **C**, millel on sama molekulivalem. Fraktsioon **B** on ratseemiline segu.

A töötlemisel naatriummetoksiidiga etanoolis muudab **A** ühendiks **D**. **D** hüdrogeenimine plaatina katalüsaatoril annab **C**. **D** osonolüüs ja järgnev töötlemine tsiingi ja veega annab diooni **E**. Ühend **E** annab jodoformi reaktsiooni joodiga naatriumhüdrosiidi lahuses.

Pärast jodoformi eraldamist ja järgnevat hapustamist saadi adipiinhape (1,6-heksaandihape).

- Kirjutage **A**, **B**, **C**, **D** ja **E** struktuurvalemid.
- Näidake ära ühendite stereokeemia.
- Kirjutage reaktsioonide võrrandid.
- Näidake ära reaktsioonimehhanism **A** muundumisel **D**-ks.

2. Tärklise happeline hüdrolüüs lahjendatud vesilahuses annab ainult magusa saaduse (glükoos, maltoos jne.). Kuid tööstuslikult hüdrolüüsil (30-40%-line tärklise suspensioon, lahj. HCl lahus 130-140°C) tekib kibeda maitseline ühend. Oletatakse, et "kibe suhkur" **X** moodustub kõrge kontsentratsiooniga lahuses hüdrolüüsi reaktsiooni pöörduvuse tõttu. Aine **X** eraldati ja puhastati. Tema identifitseerimiseks teostati mitmeid eksperimente.

- Lahjendatud tärkliselahuse hüdrolüüs happelises lahuses.

Ainsaks saaduseks on glükoos.

- Redutseerivad omadused

25 mg ainet **X** lahustati 25 ml 0,01 M $K_3[Fe(CN)_6]$ lahuses, lisati 5 ml 0,1 M KOH lahust ja kuumutati segu 100°C juures 15 minutit. $K_3[Fe(CN)_6]$ liig määrati jodomeetrilise tiitrimisega. Lisati KI ja CH_3COOH ; I_2 tiitrimiseks kulus 10,5 ml 0,01 M $Na_2S_2O_3$ lahust.

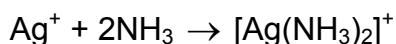
- Metüülimine ja oksüdeerimine.

Ainet **X** metüüliti CH_3I liiaga Ag_2O juuresolekul. Metüülimise saadust kuumutati 30%-lise lämmastikhappega. Reaktsioonisegus avastati kaks hapet:

2,3,4-trimetoksü-5-hüdrosüadipiinhape, $HOOC-CH(OH)-[CH(OCH_3)]_3-COOH$ ja 2,3,4,6-tetrametoksü-5-hüdrosükaproonhape $H_3COCH_2CH(OH)-[CH(OCH_3)]_3COOH$.

- Joonistage ühendi **X** struktuur.
- Kirjutada ühendi **X** identifitseerimisel toimuvate reaktsioonide võrrandid.

3. $AgNO_3$ lahuses, mille kontsentratsioon oli $0,0100 \text{ mol/dm}^3$, mõõdeti hõbeelektroodi potentsiaal E_1 . Seejärel viidi lahusesse $0,0170 \text{ g}$ gaasilist NH_3 $10,0 \text{ cm}^3$ lahuse kohta. Saadud lahuses oli Ag-elektroodi potentsiaal vähenenud E_1 -ga võrreldes $0,285 \text{ V}$ võrra. NH_3 toimel kulges $AgNO_3$ lahuses kompleksimoodustumise reaktsioon vastavalt võrrandile



Arvutada toodud reaktsiooni tasakaalukonstant (kompleksioonide $[Ag(NH_3)_2]^+$ püsivuskonstant). Lahuse temperatuur oli 25°C.

4. Segati 25 ml 0,0160 M $Zn(NO_3)_2$ lahust 75 ml 0,133 M hüdraziini lahusega. $K_L[Zn(OH)_2]=1,20 \cdot 10^{-17}$, $K_{alus}(H_4N_2)=1,3 \cdot 10^{-6}$ (protoni liitmine veest).

- Kirjutage kõik tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid ja kõik tasakaalukonstantide avaldised.
- Arvutada kõigi lahuste osakeste jaoks tasakaalulised kontsentratsioonid.
- Arvutada lahuse pH.

5. Kvarststorus kuumutati $750^\circ C$ juures 2,000 g tundmatu metalli oksiidi, mille hapniku sisaldus on 31,58%. Läbi toru juhiti aeglaslt gaasilist CCl_4 . Väljuvad gaasid juhiti läbi lubjavee. Sadenes 1,974 g valget ühendit, mis lahustub kergesti vesinikkloriidhappes. Torru jäi punakasvioletne pulber. Temperatuuri alandati veidi ja juhiti läbi toru kloori. Sellel temperatuuril muutus tahke aine gaasiks, mis jahutamisel tahke CO_2 -ga muutus pruuniks tahkeks aineks mille kloori sisaldus oli 73,1%. Selle ühendi reaktsioonil veega saadi happelise reaktsiooniga lahus ja gaaside segu, mis läbijuhtimisel KI lahusest muutis selle pruuniks.

- Kirjutage arvutustel põhinevad toimuvate reaktsioonide võrrandid.
- Millised protsessid leiavad aset pruuni tahke ühendi reaktsioonil veega?

6. $Mn(NO_3)_2$ lahusele lisati KSCN lahust kuni saadi kristalne ühend molaarmassiga 445,8 g/mol. Selle ühendi eksperimentaalselt määratud magnetmoment $\mu = 6,1$ Bohri magnetoni $\mu = \sqrt{n(n+2)}$.

Kirjutage selle ühendi valem, joonistage struktuur ja selgitage, millist informatsiooni annab selle magnetmoment.

7. Veeauru liia ülejuhtimisel üle $500^\circ C$ kuumutatud soola **A** saadakse 8,000 g ainet **B** ja 2,469 dm^3 gaasilist ainet **C** (mõõdetuna $20^\circ C$ ja rõhul 740 mm Hg). Gaas **C** reageerib täielikult esialgses koguses võetud aine **A** lahjendatud vesilahusega, andes 16,800 g ainet **D**. Saadud lahuse kuivaksaurutamisel keeval vesivannil saadakse taas esialgne kogus ainet **A**.

Nimetage ained **A**, **B**, **C** ja **D** (nad kõik on vees lahustuvad) ja põhjendage veeauruga reaktsiooni toimumist.