

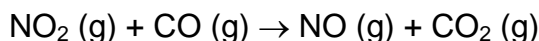
XI Balti keemiaolümpiaadi ülesanded

25. - 27. aprill 2001, Tartu

1. PbC_2O_4 lahustuvuskorrutise (K_{sol}) väärtus temperatuuril 25°C on $8,50 \cdot 10^{-10}$ ning Pb^{2+}/Pb standardne redokspotentsiaal $E_1^0 = -0,126 \text{ V}$.

- a) Leida osareaktsiooni $\text{PbC}_2\text{O}_4(\text{t}) + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}(\text{t}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ standardne redokspotentsiaal E_2^0 .
- b) Leida Pb^{2+} ionide kontsentratsioon PbC_2O_4 küllastatud $0,0250 \text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ lahuses.
- c) Arvutage kahel meetodil $\text{PbC}_2\text{O}_4/\text{Pb}$ elektroodi potentsiaal b) osas toodud lahuses.

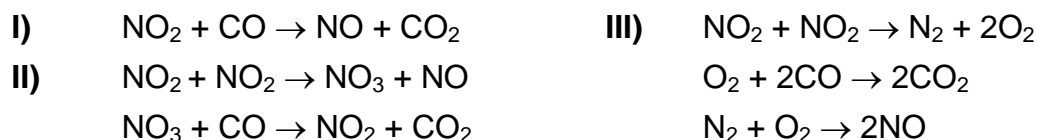
2. Üheks sisepõlemismootoris ning heitgaasides toimuvaks reaktsiooniks on



Selle mudelreaktsiooni jaoks on saadud järgmised eksperimentaalsed andmed:

Eksperimen t	Algkontsentratsioon [NO_2], mol/dm ³	Algkontsentratsioon [CO], mol/dm ³	Algkiirus.
1	0,10	0,10	0,0050
2	0,40	0,10	0,080
3	0,10	0,20	0,0050

- a) Milline on reaktsiooni kineetiline võrrand?
- b) Summaarse reaktsiooni jaoks on esitatud järgmised võimalikud mehhanismid:



Milline on limiteeriv staadium? Milline mehhanism on enim põhjendatud füüsikaliselt?

- c) Kujutage skemaatiliselt valitud mehhanismi jaoks reaktsiooni energeetiline diagramm koordinaatides energia-reaktsioonitee.

3. 1,50 g metallisulamit peenestati ja töödeldi NaOH lahuse liiaga. Lahustumatu jääk eraldati filtrimisega, pesti veega ja kuivatati. Saadud jäägi mass oli 0,903 g. Filtraadile lisati NH_4Cl 20%-list lahust kuni sademe eraldumise lõppemiseni. Moodustunud sade eraldati jällegi filtrimisega, pesti, kuivatati ning kuumutati. Saadi 0,510 g valge värvusega ühendit, milles hapniku sisaldus oli 47,1 massiprotsenti. Eialgu saadud lahustumatut jääki töödeldi vesinikkloriidhappe lahusega. Eraldus 112 ml gaasilist vesinikku. Lahustumatu jääk eraldati analoogiliselt eelnevaga ning selle massiks saadi 0,624 g. Seda jääki töödeldi lämmastikhappe lahusega, mille tulemusena moodustus sinise värvusega lahus. Kui sellele sinisele lahusele lisati ammoniaakhüdraadi lahust, moodustus sinine sade, mis lahustus ammoniaakhüdraadi liia toimel. Järele jäi 0,179 g metallist jääki, mille ruumala oli $9,27 \text{ mm}^3$.

- a) Leida metallisulami koostis
- b) Arvutada kõikide metallide hulgad (moolides).
- c) Kirjutada kõikide reaktsioonide võrrandid.

4. Anumas oli värvitu vedelik **A**. Tõenäoliselt oli tegemist tundmatute ühendite vesilahusega. Lahuse reaktsioon on nõrgalt happeline. Destillatsioonikolbi viidi 100,0 ml seda lahust ning seejärel lisati sinna 50 ml 20% NaOH lahust. Destillaat koguti vastuvõtjasse, mis sisaldas 100,0 g 3,00% HCl lahust. Destilleerimist jätkati seni kuni lahuse ruumala vastuvõtjas oli 150 ml. Saadud lahusest võeti 20,0 ml ning seda tiitriti metüüloranžhi manulusel 1,000 M KOH lahusega, mida kulus 6,96 ml.

100 ml lahusele **A** lisati 15 g Zn ning korrati ülaltoodud protseduure. Destillatsioon lõpetati kui lahuse ruumala vastuvõtjas oli 150 ml. Sel juhul kulus tiitrimiseks 5,62 ml 0,100 M NaOH lahust.

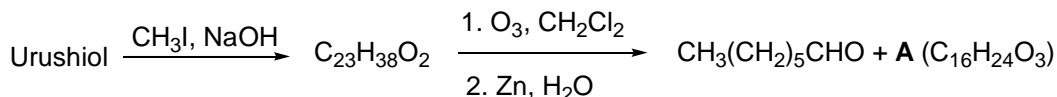
20,0 ml lahusele **A** lisati BaCl₂ lahuse liig, moodustus 0,467 g valget vesinikkloriidhappes lahustumatut sadet. Seda operatsiooni korrati, kuid BaCl₂ lahuse asemel kasutati Ba(NO₃)₂ lahust. Moodustunud sademe mass oli sama (0,467 g).

Lahuse **A** väikesele ruumalale lisati väävelhapet ja FeSO₄ lahust. KSCN lisamisel värvus lahus punaseks. Muude ionide olemasolu ei täheldatud.

- Leida lahuse **A** kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis.
- Kirjutada kõikide reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid.

5. Urushioolid on mürgises luuderohus ja mürgitammes esinevad ärritavad ühendid, mis põhjustavad naha sügelust. Kasutage alljärgnevat informatsiooni selleks, et määrata urushiooli C₂₁H₃₄O₂ ühe selle ebameeldivate ühendite perekonna liikme struktuuri.

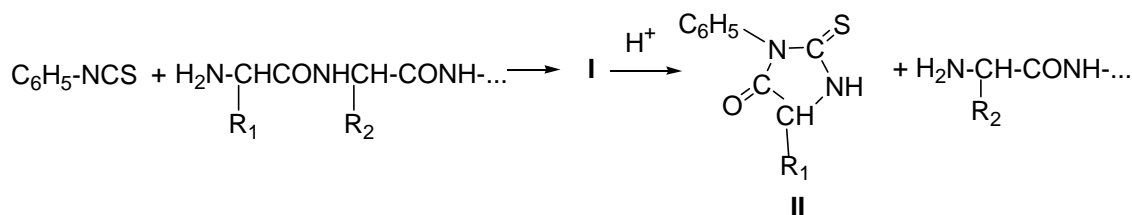
Urushiool metüüliti ja saadi pärast osonolüüsi kaks ühendit vastavalt skeemile:



Aldehüüdi **A** süntees toimub järgmise skeemi kohaselt. Metoksübenseeni töötlemisel suitseva väävelhappes ja järgneval nitreerimisel kontsentreeritud lämmastikhappes kontsentreeritud väävelhappe manulusel saadakse ühend **B** (C₇H₇NSO₆). **B** kuumutamisel happe lahjendatud vesilahusega saadakse ühend **C** (C₇H₇NO₃). **C** töötlemisel Zn-ga HCl-s ning NaNO₂ järgneval lisamisel happelises keskkonnas ja kuumutamisel saadakse ühend **D** (C₇H₈O₂). **D** reageerimisel CO₂ ja KHCO₃-ga kõrgel rõhul (Kolbe reaktsioon) saadakse ühend **E** (C₈H₈O₄), mis CH₃I ja NaOH-ga annab ühendi **F** (C₉H₁₀O₄). **F** redutseerimisel LiAlH₄-ga ning järgneval oksüdeerimisel MnO₂-ga saadakse ühend **G** (C₉H₁₀O₃). **G** Wittigi reaktsioonil C₆H₅CH₂O(CH₂)₆CH=P(C₆H₅)₃-ga saadakse küllastumata ühend **H** (C₂₃H₃₀O₃). **H** hüdrokeenimisel vesinikuga Pd-I saadakse ühend **I** (C₁₆H₂₆O₃), mille oksüdeerimisel püridiiniumklorokromaadiga saadakse aldehüüd **A**.

Kirjutage ühendite **B** kuni **I** struktuurivalemid ning urushiooli struktuurivalem.

6. Degradatsioon (lagundamine) Edmani järgi on peptiidide ja valkude N-terminaalsete aminohapete identifitseerimisel peamine meetod. See meetod põhineb laenguta N-terminaalsete aminohapete reaktsioonil fenüülsotiotsüanaadiga. Moodustub liitumisprodukt **I**, mis pehmetes happelistes tingimustes laguneb tsükliiliseks ühendiks **II** ja ühe aminohappe võrra lühenenud peptiidi või valgu molekuliks. Summaarne reaktsioonivõrrand on järgmine:



- Kirjutage vaheprodukti **I** struktuurivalem.
- Kirjutage terminaalset glütsiini omavast peptiidist saadud tsükliilise ühendi **II** struktuurivalem.
- Esitage ühendi **I** lõpp-produktiks muundumise võimalik mehhanism.
- Nimetage teisi meetodeid terminaalsete aminohapete identifitseerimiseks.

Bradükiniin on vere plasma globuliinidest vabanev nonapeptiid. See on väga tugevat valu tekitav aine. 1 mooli bradükiniini täielikul happelisel hüdrolüüsil saadakse 3 mooli Pro, 2 mooli Arg, 2 mooli Phe ning Gly ja Ser (mõlemat 1 mool). Bradükiniini N- ja C-terminaalid on arginiini (Arg) jäägid. Selle nonapeptiidi osalisel hüdrolüüsil saadakse di- ja tri-peptiidide Phe-Ser, Pro-Gly-Phe, Pro-Pro, Ser-Pro-Phe, Phe-Arg, Arg-Pro segu.

- Kirjutage bradükiniini aminohappeline järjestus.