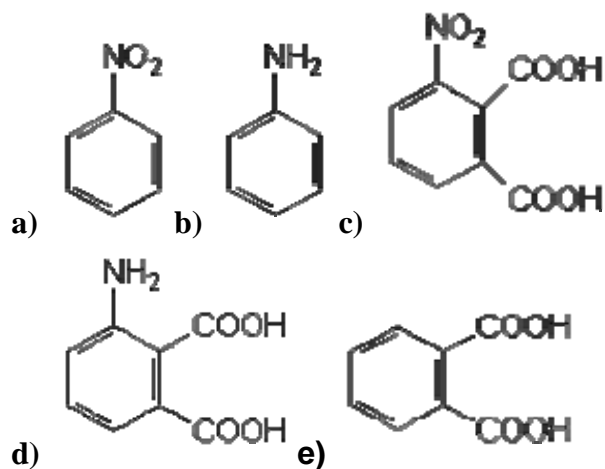


## Valikvõistluse ülesanded

19. aprill 1997, Tartu

1. Sünteesida naftaleenist järgmiste reagentide ( $\text{Fe}+\text{HCl}$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$ ) abil alltoodud ühendid:

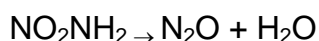


2. Alkaloid gentsianiin (**A**) sisaldab  $\text{C}=\text{C}$  sideme, laktoonsükli ja 1 kiraalse C aatomi. Tema keemiliste muundumiste skeem on järgmine:

- 1) Leida ühendite **A**, **B** ja **C** struktuurid.
- 2) Kas ühendid **B** ja **C** sisaldavad kiraalset süsinikuaatomit? Kui sisaldavad, siis märkida ta \* -ga.
- 3) Esitada ühendi **A** R ja S isomeerid.

3. Joonistada mentooli kõigi võimalike isomeeride struktuurid, mille süsinikskelett vastab ülaltoodule.

4. Nitramiid laguneb vees aeglaselt summaarse reaktsioonivõrrandi järgi



Kindla hulga nitramiidi lagunemist uuriti kinnises anumis püsival temperatuuril  $\text{N}_2\text{O}$  osarõhu **p** määramise teel sõltuvalt reaktsiooniajast **t**

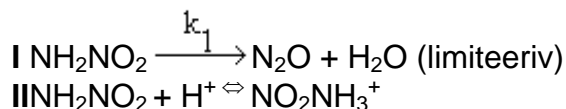
t, min	0	5	10	15	20	25	}
p, kPa	0	6,8	12,4	17,2	20,8	24,0	40,0

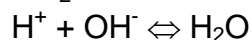
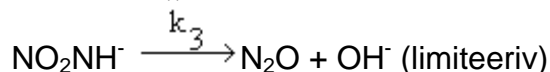
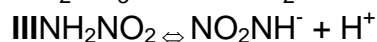
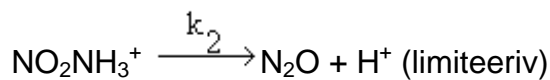
Erinevate  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  lahuste uurimisel tuletati lagunemisreaktsiooni kineetiline võrrand

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_4]}{[\text{H}^+]} \quad (1)$$

Vastata järgmistele küsimustele.

- a) Milline on reaktsiooni näiv järk puhverlahuses?
- b) Milline järgmistest mehhanismidest on kõige sobivam kineetilise võrrandi (1) seletamiseks:





Tuletada mehhanismidele I-III vastavad kineetilised võrrandid ja võrdlusest võrrandiga (1) leida mehhanism.

c) Mis suunas muutub reaktsioonikiirus lahuse pH suurenemisel?

d) Arvutada tabeliandmetest reaktsiooni kiiruskonstant  $k=k/[\text{H}^+]$ .

e) Kui palju aega kulub aine lagunemiseks 99,9% ulatuses tingimustes, millele vastavad tabeliandmed?

5. Aine **A** ja fluorisegu (moolide suhe 1:9) kuumutamisel 900°C juures kõrgel rõhul moodustavad ühendid **B**, **C** ja **D**. Kõik kolm ühendit on tahked kristalsed ained sulamistemperatuuriga alla 150°C. Fluori sisaldus ühendis **C** on 36,7% ning ühendis **D** on 46,5%. Ainete **A** ja **D** molaarmasside suhe on 0,690. 450 mg ühendi **C** reaktsioonil elavhõbeda ülehulgaga eraldub 53,25 cm<sup>3</sup> ainet **A** mõõdetuna 101,0 kPa ja 25°C juures. Ühendid **B**, **C** ja **D** hüdrolüüsuvad. Ühendi **B** hüdrolüüsil tekivad aine **A**, hapnik ning HF vesilahus, ühendi **C** hüdrolüüsil on saaduseks aine **A** ja hapnik (moolsuhtes 4:3) ning ühendite **AO**<sub>3</sub> ja HF vesilahus, kuna aine **D** reaktsioonil veega saadakse ühendite **AO**<sub>3</sub> ja HF vesilahus.

a) Identifitseerige ained **A**, **B**, **C**, **D**. (4)

b) Kirjutage hüdrolüüsireaktsioonide võrrandid. (3)

c) Määrake sünteesil tekkinud **B**, **C** ja **D** segu koostis moolprotsentides, kui selle kvantitatiivsel hüdrolüüsil eraldus 60,2 cm<sup>3</sup> gaase (289,6 K, 100 kPa), milles hapnikusisaldus oli 40% mahu järgi. Vees lahustunud ühend **AO**<sub>3</sub> tiitriti 0,1 M FeSO<sub>4</sub> lahusega, mida kulus 36,0 cm<sup>3</sup> (tiitrimisel Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> ja **AO**<sub>3</sub> → **A**). (10) 17p

6. Ühendite **CN**<sup>+</sup>, **CO**, **F**<sub>2</sub><sup>+</sup> ja **F**<sub>2</sub><sup>-</sup> jaoks:

a) joonistage MO diagrammid;

b) järjestage toodud ühendid stabiilsuse kasvu järgi;

c) leidke sideme kordsused kõigis ühendes.

7. 100 ml-le 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lahusele lisati 100 ml tundmatu kontsentratsiooniga NaOH lahust.

Seejuures muutus klaaselektroodi, mille E<sup>0</sup> = 0,2000 V, potentsiaal 0,3000 V võrra. Arvutage:

a) NaOH lahuse molaarne kontsentratsioon.

b) Klaaselektroodi potentsiaal 0,1 M KCl lahuses oleva Ag/AgCl elektroodi suhtes (E<sup>0</sup>=0,222 V) enne ja pärast NaOH lisamist ning elemendi EMJ mõlemal juhul.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> jaoks K<sub>1</sub> = 7,5 · 10<sup>-3</sup>; K<sub>2</sub> = 6,2 · 10<sup>-8</sup>; K<sub>3</sub> = 4,8 · 10<sup>-13</sup>