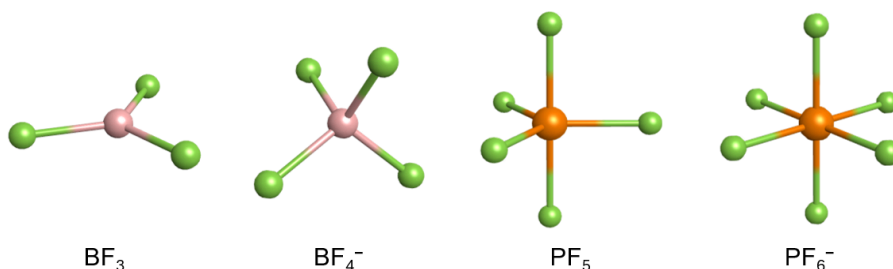


2025/26. õa keemiaolümpiaadi lõppvoor
9.-10. klass
Lahendused

1. Vedelad soolad. Autor: Andreas Päck (11 p)
- a) i) HNO_3 (0,5)
ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (0,5)
- b) Hindamine: 0,25 p iga korrektselt määratud o.a eest, kokku 1 p. (4×0,25)
i) III (+3), ii) V (+5), iii) -I (-1), iv) IV (+4)
- c) i) BF_3 – planaarkolmnurkne või tasapinnaline kolmnurkne (0,5)
ii) BF_4^- – tetraeedriline (0,5)
iii) PF_5 – kolmnurk-bipüramidaalne (0,5)
iv) PF_6^- – oktaeedriline (0,5)



- d) i) AX_2E_2 (0,5)
ii) AX_4 (0,5)
- e) Hindamine: 0,25 p iga korrektse vastusevariandi eest, kokku 1 p. (4×0,25)

	Hüdrofiilsus	Hüdrofoobsus	Tihedus	Elektrijuhtivus
Kahaneb	×		×	×
Kasvab		×		
Ei muutu				

Selgitus: Süsinikahela pikenemisel muutub molekulide omavaheline "pakkumus" kehvemaks, mis tingib vähema arvu osakesi teatud ruumalaühiku kohta, vähendades seeläbi aine tihedust. Samuti esinevad pikemate ahelate korral molekulide vahel tugevamad dispersioonijõud ning ionide liikuvus väheneb.

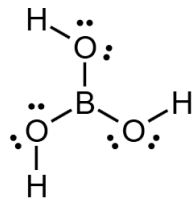
- f) Hindamine: 0,25 p iga korrektse vastusevariandi eest, kokku 1 p. (4×0,25)

	Viskoossus			Keemistemperatuur		
	Kahaneb	Kasvab	Ei muutu	Kahaneb	Kasvab	Ei muutu
i)		×			×	
ii)	×			×		

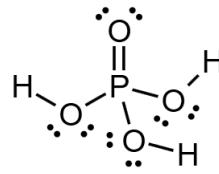
Selgitus: Teises trendireas muutuvad anioonide vahetumiselioon-ioon vastasmõjud osakeste ruumilise mahukuse kasvamisega nõrgemaks (suuremate mõõtmetega ioonis on laeng rohkem delokaliseerunud ehk aatomite või rühmade vahel laiali jaotunud).

- g) i) $\text{BF}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HF}\uparrow + \text{F}^-$ (1)
ii) $\text{PF}_6^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HF}\uparrow + \text{F}^-$ (1)

- h) Hindamine: 1 p iga korrektselt joonistatud struktuurivalemi eest, kokku 2 p. -0,5 p mistahes struktuurilise vea eest. 0 p kahe või enama struktuurilise vea eest. (2×1)



Boorhape



Ortofosforhape

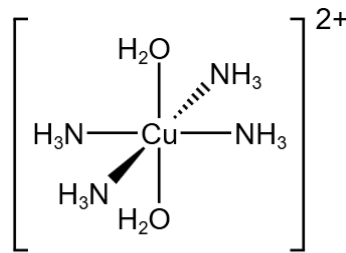
2. Värvikad reaktsioonid. Autor: Jõrgen Metsik

(10 p)

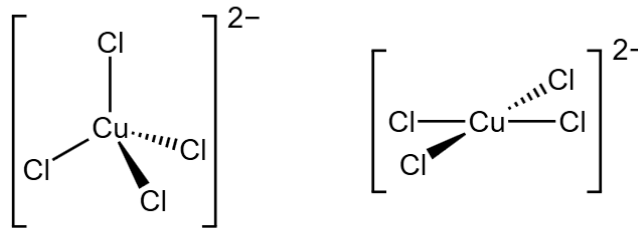
Allikas:

- C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. (2012). *Inorganic chemistry*. Pearson Education Limited. (21.12).

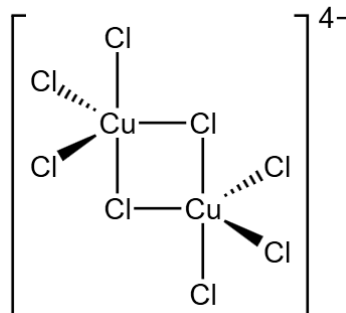
- a) i) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (1)
 ii) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)
 iii) $\text{Cu} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)
 iv) $2\text{CuCl}_2 + 4\text{KI} \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2\downarrow + 4\text{KCl}$ (1)
 v) $\text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (1)
 vi) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)
- b) i) (0,5)



- ii) (2×0,5)



- iii) (0,5)



- c) i) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ (0,5)
 ii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ (0,5)
 iii) Cu^{2+} -iooni puhul saab d -elektron siirduda madalama energiaga d -orbitaalilt kõrgema energiaga d -orbitaalile, Cu^+ -ioonil ei ole poolvaba d -orbitaali. (1)

3. Mono- ja diprotoonsed happed. Autor: Andreas Päck (10 p)

a) Happelises lahuses võib väga madala hüdroksiidioonide kontsentratsiooni laengubilansi avaldises arvestamata jätta: $[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-] \approx [A_1^-] + [A_2^-]$.

Hapete koguhulk ja kontsentratsioon 100 cm³ lahuses: (0,5)

$$n(H^+) = n(OH^-) = cV = 0,220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,100 \text{ dm}^3 = 0,0220 \text{ mol}$$

$$c(HA_1) + c(HA_2) = n/V = 0,0220 \text{ mol}/0,100 \text{ dm}^3 = 0,220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Vesinikioonide kontsentratsioon lahuses:

$$\text{pH} = -\log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,75} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (0,5)$$

Nõrga happe HA tasakaalukonstandi K_a avaldis on dissotsiatsiooni $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ põhjal järgmine, millest avaldame $[A^-]$:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow K_a[HA] = [H^+][A^-] \cdot \frac{1}{[H^+]} \Rightarrow [A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]} \quad (0,5)$$

Kirjutame välja laengubilansi täispika avaldise:

$$[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = \frac{K_{a1}[HA_1]}{[H^+]} + \frac{K_{a2}[HA_2]}{[H^+]}$$

Korrutame avaldise mõlemad pooli $[H^+]$ -ga:

$$[H^+]^2 = K_{a1}[HA_1] + K_{a2}[HA_2] \quad (0,5)$$

Asendame võrrandisse $[HA_2] = 0,220 - [HA_1]$ ja lahendame võrrandi:

$$(1,78 \cdot 10^{-4})^2 = 1,74 \cdot 10^{-7}[HA_1] + 1,34 \cdot 10^{-7}(0,220 - [HA_1])$$

$$3,17 \cdot 10^{-8} = 4,0 \cdot 10^{-8}[HA_1] + 2,95 \cdot 10^{-8}$$

$$[HA_1] = (3,17 \cdot 10^{-8} - 2,95 \cdot 10^{-8})/4,0 \cdot 10^{-8} = \mathbf{0,055} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)} \quad (0,5)$$

$$[HA_2] = 0,220 - 0,055 \approx \mathbf{0,165} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)} \quad (0,5)$$

b) Aluselises lahuses võib väga madala vesinikioonide kontsentratsiooni laengubilansi avaldises arvestamata jätta: $[OH^-] = [HA_1] + [HA_2] + [H^+] \approx [HA_1] + [HA_2]$.

Nõrga (konjugeeritud) aluse NaA tasakaalukonstandi K_b avaldis on vesilahuses toimuva prootoni ülekande $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ põhjal järgmine:

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_a[HA][OH^-] = K_w[A^-] \cdot \frac{1}{K_a[OH^-]} \Rightarrow [HA] = \frac{K_w[A^-]}{K_a[OH^-]} \quad (0,5)$$

Arvutame K_b väärtused:

$$K_{b1} = 1,0 \cdot 10^{-14}/1,74 \cdot 10^{-7} = 5,75 \cdot 10^{-8} \quad (0,5)$$

$$K_{b2} = 1,0 \cdot 10^{-14}/1,34 \cdot 10^{-7} = 7,46 \cdot 10^{-8} \quad (0,5)$$

Kirjutame välja laengubilansi täispika avaldise:

$$[OH^-] = [HA_1] + [HA_2] = \frac{K_w[A_1^-]}{K_{a1}[OH^-]} + \frac{K_w[A_2^-]}{K_{a2}[OH^-]} = K_{b1} \cdot \frac{[A_1^-]}{[OH^-]} + K_{b2} \cdot \frac{[A_2^-]}{[OH^-]}$$

Korrutame avaldise mõlemad pooli $[OH^-]$ -ga:

$$[OH^-]^2 = K_{b1}[A_1^-] + K_{b2}[A_2^-] \quad (0,5)$$

Hüdroksiidioonide kontsentratsioon lahuses:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{b1}[A_1^-] + K_{b2}[A_2^-]} = 8,02 \cdot 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)} \quad (0,5)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log(8,02 \cdot 10^{-5}) \approx \mathbf{9,90} \quad (0,5)$$

c) 1 mol happega reageerib 2 mol naatriumhüdroksiidiga.

$$n_{\text{hape}} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{alus}} = \frac{1}{2} \cdot c_{\text{alus}} \cdot V_{\text{alus}}$$

$$n_{\text{hape}} = \frac{1}{2} \cdot 0,2825 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,01968 \text{ dm}^3 = 0,00278 \text{ mol} \quad (0,5)$$

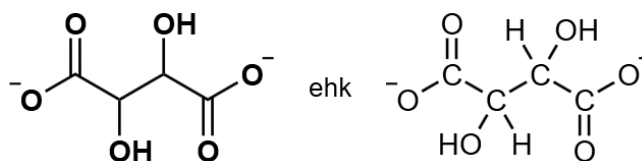
$$c_{\text{hape}} = n_{\text{hape}}/V_{\text{hape}} = 0,00278 \text{ mol}/0,01710 \text{ dm}^3 = 0,1626 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (0,5)$$

$$M_{\text{hape}} = m/n = m/cV$$

$$M_{\text{hape}} = 1,220 \text{ g}/(0,1626 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,05000 \text{ dm}^3) = \mathbf{150,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (0,5)$$

d) $n(\text{C}) = (0,3201 \cdot M_{\text{hape}}) / M_{\text{süsinik}} = (0,3201 \cdot 150,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4$ (0,5)
 $n(\text{H}) = (0,0403 \cdot M_{\text{hape}}) / M_{\text{vesinik}} = (0,0403 \cdot 150,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6$ (0,5)
 $n(\text{O}) = (M_{\text{hape}} - 4M_{\text{süsinik}} - 6M_{\text{vesinik}}) / M_{\text{hapnik}} = 6$ (0,5)
Tundmatu happe summaarne molekulivalem on $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. (0,5)

e) Diprootoniline orgaaniline hape H_2X sisaldab kahte karboksüülrühma ($-\text{COOH}$), seega ülejäänud molekuliosa molaarmass $M(\text{H}_2\text{X}) - 2M(\text{COOH}) \approx 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Kuna molekul on sümmeetriline ega sisalda hargnenud süsinikahelat, peavad ahelakesksete süsiniku aatomitega olema seotud samad hapniku sisaldavad funktsionaalrühmad, milleks võiksid sobida kas ketorühmad ($\text{C}=\text{O}$) ja/või hüdroksüülrühmad ($-\text{OH}$). Ilmneb, et sobivad ainult kaks OH-rühma, mis paiknevad üksteise suhtes kõrvuti süsiniku aatomite küljes: (0,5)



4. Peroksiidardu määramine. Autor: Astrid Darnell

(9 p)

Allikas:

- https://www.xylymanalytics.com/en/File%20Library/Resource%20Library/SIA/09%20Application%20Papers/UK/Peroxide-value_EN.pdf

a) 1. $\text{R-OOH} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{R-OH} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (0,5)

2. $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (0,5)

b) $\rho = m/V \Rightarrow V = m/\rho$

$V(\text{CHCl}_3) = (100 \text{ g} \cdot 0,4) / 1,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 27,03 \text{ cm}^3$ (0,5)

$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = (100 \text{ g} \cdot 0,6) / 1,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 57,14 \text{ cm}^3$ (0,5)

c) **2,4...2,6 cm³** (1)

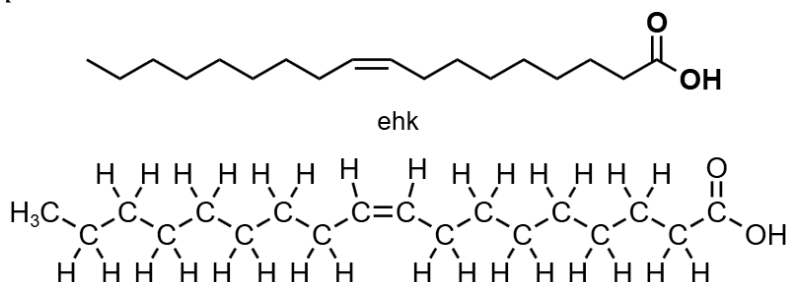
d) Tiitrimisel määratakse **2. reaktsiooni** lõpp-punkti:

$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = cV = 0,01 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 2,5 \text{ cm}^3 = 0,025 \text{ mmol}$ (0,5)

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ja I_2 moolisuhe on 2 : 1, seega:

$n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot 0,025 \text{ mmol} = 0,0125 \text{ mmol}$ (0,5)

e) Hindamine: 0,5 p korrektse struktuurivalemi eest. (0,5)



f) i) Peroksiidis on üks reaktsioonis osalev aktiivne hapnik, seega:

$1 \text{ mekv} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,5 \text{ mmol O}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

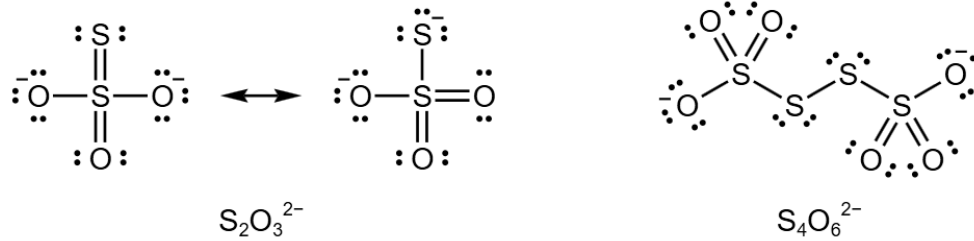
$n(\text{I}_2) = n(\text{peroksiid}) = 0,0125 \text{ mmol}$

Hapniku milliekvivalent = $2 \cdot 0,0125 \text{ mmol} = 0,025 \text{ mekv}$ (0,5)

1 g proovi peroksiidaru = $0,025 \text{ mekv} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 25 \text{ mekv} \cdot \text{kg}^{-1}$ (0,5)

ii) Proovi peroksiidardu väärtus ületab märgatavalt piirväärtuse 10 mekv·kg⁻¹, seega ei ole õliproov kasutuskoõlblik. (0,5)

- g) Hindamine: 1 p iga korrektset joonistatud Lewisi struktuurivalemi eest, kokku 2 p. (2×1)



- h) **Jah**, antud redoksreaktsiooni on võimalik ka ilma automaattitraatorita läbi viia. (0,5)
Toodud ühendite valikust on sobivaks indikaatoriks **tärklis**. (0,5)

5. Kiire segadus. Autor: Gleb Vahtra (9 p)

Allikas:

- P. Atkins. (2021). *Keemia alused: teekond teadmiste juurde*. TÜ. (7A ja 7B)

- a) i) $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ (1)
ii) Hindamine: 0,5 p iga korrektse vastusevariandi eest, kokku 2,5 p. (5×0,5)

Tegur	Kiirus kasvab	Kiirus ei muutu	Kiirus kahaneb
Temperatuuri tõstmine	+		
Suurema ruumalaga anuma kasutamine			+
Hapniku lisamine		+	
Katalüsaatori lisamine	+		
Lämmastiku lisamine		+	

- b) Hindamine: Õigeks loetakse ka sõnadega selgitatud lahendus.

Reaktsiooni kiirus v on võrdeline NO_2 neelduvusega A .

$$i) \frac{v_2}{v_1} = \frac{A_2}{A_1} = \frac{k[N_2O_5]_{0,2}^a}{k[N_2O_5]_{0,1}^a}$$

$$\frac{0,15}{0,10} = \frac{0,030^a}{0,020^a}$$

$1,5 = 1,5^a$, järelikut $a = 1$ ehk **reaktsioon on 1. järku**. (1)

Samasugune arvutuskäik kehtib ka kolmanda katse andmete kasutamisel.

ii) $v = k[N_2O_5]$ (1)

- c) i) $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ (1)

ii) Antud juhul sobib 2. järku reaktsiooni integraalne kineetiline võrrand:

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0} \quad (0,5)$$

Valime näiteks punktid (5;7) ja (10;9) ja lahendame võrrandite süsteemi:

$$7 = 5k + \frac{1}{c_0}$$

$$9 = 10k + \frac{1}{c_0}$$

Saame, et $k = 0,4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ja $\frac{1}{c_0} = 5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ehk $c_0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. (1)

d) Hindamine: Õigeks loetakse ka valemi $\tau = \frac{1}{kc_0}$ kasutus.

$c_t = 0,5c_0$, järelikult $1/c_t = 2/c_0$ ehk peab leidma punkti, mille väärtus on 2 korda suurem kui algordinaadi väärtus. Graafikult on näha, et algordinaat on võrdne 5-ga, mis tähendab, et meile sobib $1/c = 10$, millele vastab ka $t = \tau = 12,5$ s. (1)

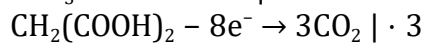
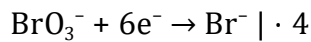
6. Iseorganiseeruv lahus. Autor: Andreas Päck

(11 p)

Allikas:

- Päck, A. (2024). Redokskeemiliste protsesside õpikoda [Õppematerjal]. TÜ teaduskooli keemia õpikoda.

a) $3\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 4\text{BrO}_3^- \text{ (kat. Fe}^{2+}) \rightarrow 4\text{Br}^- + 9\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1)



b) Hindamine: 0,5 p iga korrektse vastusevariandi eest, kokku 1 p. (2×0,5)

B ja D

c) 1. $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1)

2. $\text{Br}_2 + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^-$ (1)

3. $2\text{Fe}^{2+} + \text{BrO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1)

4. $\text{HBrO}_2 + 3\text{Br}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

5. $\text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{HCOOH} + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}^+ + \text{Br}^-$ (1)

6. $\text{HCOOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$ (1)

d) Hindamine: 0,5 p korrektse reagendi eest, 0,5 p ammendava selgituse eest, kokku 1 p. (2×0,5)

Reaktsioonisegu värvuse muutust põhjustab **ferroiin**, mis on Fe^{2+} ja 1,10-fenantroliini (phen) oranžikaspunane $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ kompleks. Ferroiini oksüdeerumisel moodustub sinise värvusega $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$. Üleminekul $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \pm e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ tekivad ringjad konvektsioonimustrid.

e) Hindamine: Õigeks loetakse ka **reaktsiooni 1** põhjal tehtud arvutus.

$$n(\text{KBrO}_3) = m/M = 5,50 \text{ g}/167 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 6,0 \text{ cm}^3/70,0 \text{ cm}^3 = 0,00282 \text{ mol} \quad (1)$$

$$n(\text{BrO}_3^-) : n(\text{Br}_2) = 2 : 1$$

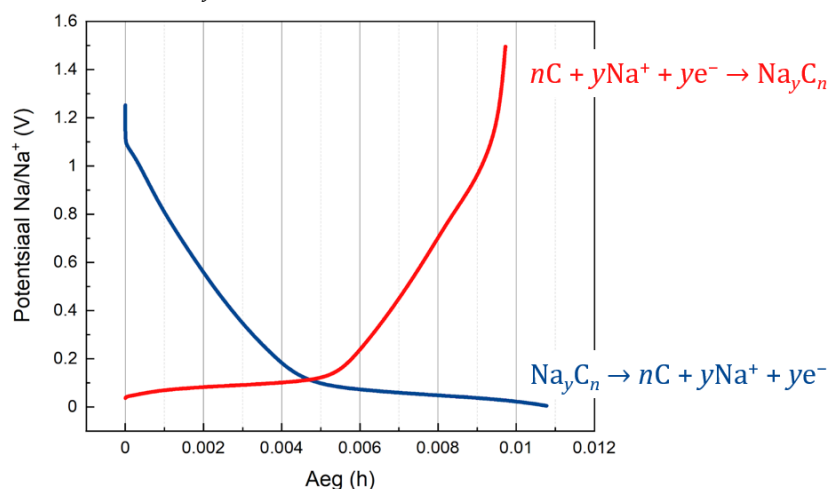
$$m(\text{Br}_2) = \frac{1}{2} \cdot 0,00282 \text{ mol} \cdot 159,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 0,225 \text{ g} \quad (1)$$

7. Naatriumioonaku anoodreaktsiooni uurimine. Autor: Laura Kalder

(9 p)

a) Kuna aku laadimisel aku klemmide vahel potentsiaal kasvab, toimub punase joonega potentsiaaliprofiili puhul reaktsioon $n\text{C} + y\text{Na}^+ + ye^- \rightarrow \text{Na}_y\text{C}_n$. (0,5)

Sinise joonega profiili puhul potentsiaal väheneb ehk toimub tühjaks laadimine, seega toimub pöördreaktsioon $\text{Na}_y\text{C}_n \rightarrow n\text{C} + y\text{Na}^+ + ye^-$. (0,5)



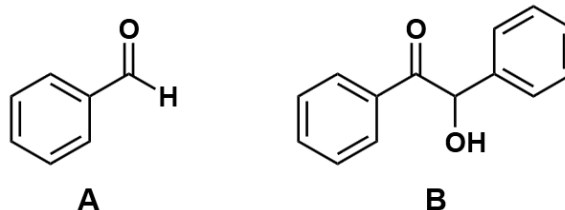
- b) Aku täislaadimiseks kulus 0,095 ($\pm 0,003$) h (0,5)
 $Q = 0,0095 \text{ h} \cdot 25 \text{ mA} = \mathbf{0,2375 \text{ mAh}}$ (0,5)
- c) $(13,5 \text{ mg} - 8,5 \text{ mg}) - 5 \cdot 0,75 \text{ mg} = 1,25 \text{ mg} = 0,00125 \text{ g}$ (1)
 1 grammi mahutavus on seega: $Q = 0,2375 \text{ mAh} / 0,00125 \text{ g} = \mathbf{190 \text{ mAh/g}}$ (1)
- d) $q = 0,2375 \cdot 0,001 \text{ A} \cdot 360 \text{ s} = 0,0855 \text{ As} = 0,0855 \text{ C}$ (0,5)
 $N(e^-) = 0,0855 \text{ C} / 1,602176634 \cdot 10^{-19} = 5,33 \cdot 10^{17}$ elektroni (0,5)
 Salvestatud elektronide ainehulk:
 $m(e^-) = 5,33 \cdot 10^{17} e^- \cdot 9,10938356 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 4,86 \cdot 10^{-13} \text{ kg} = 4,86 \cdot 10^{-10} \text{ g}$ (1)
 $n(e^-) = 4,86 \cdot 10^{-10} \text{ g} / 5,49 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,00885 \text{ mol}$ (1)
 Süsiniku ainehulk:
 $n(\text{C}) = 1 \text{ g} / 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,083 \text{ mol}$ (1)
 $12\text{C} + y\text{Na}^+ + ye^- \rightarrow \text{Na}_y\text{C}_{12}$
 $y = (12 \cdot 0,00885 \text{ mol}) / 0,083 \text{ mol} = \mathbf{1,27}$ (1)

8. Kodune bensili süntees. Autor: Karl Johann Külv (10 p)

Allikas:

- Sandell, K.B. Über die Verteilung organischer Verbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. *Monatshefte für Chemie* 89, 36–53 (1958).
- Leo, A., Hansch, C. and Elkins, D. (1971) Partition Coefficients and Their Uses. *Chemical Reviews*, 71, 525-616.
- J. Chem. Educ. 2026, 103, 2, 803–808.
- Bishop, Michael J., Vander Woude, Jon and Bosscher, Mike A.. "A safe-at-home benzoin condensation from imitation almond extract" *Chemistry Teacher International*, vol. 5, no. 3, 2023, pp. 275-282

- a) *Hindamine: 1 p iga korrektse struktuurivalemi eest, kokku 2 p.* (2×1)



- b) *Hindamine: 1 p iga korrektse keemilise valemi eest, kokku 2 p.* (2×1)

Kat 1 – NaHCO_3

Kat 2 – Na_2CO_3

- c) Bensilil on **orgaanilises faasis**. (0,5)

- d) *Hindamine: 0,5 p iga korrektset määratud variandi eest, kokku 1 p.* (2×0,5)

$R_{f1} = \mathbf{0,26}$ kuulub ainele **B** (bensoiin), sest et see seondub OH-rühma tõttu plaadiga tugevamalt kui bensilil. Järelikult liigub bensoiin plaadil aeglasemalt ja selle R_f on väiksem.

$R_{f2} = 0,52$ kuulub bensililile.

- e) Olgu x_0 aine **A** (bensaldehüüd) mass enne ekstraheerimist vesilahuses. Olgu x_1 bensaldehüüdi mass vesilahuses pärast esimest ekstraheerimist. Jaotuskoefitsiendi saab avaldada järgmiselt:

$$K_j = \frac{c_{org}}{c_{vesi}} = \frac{\frac{x_0 - x_1}{V_{benseen}}}{\frac{x_1}{V_{vesi}}} = \frac{V_{vesi}}{V_{benseen}} \frac{x_0 - x_1}{x_1}$$

Sellest on võimalik avaldada aine mass pärast esimest ekstraheerimist (x_1):

$$x_1 = x_0 \frac{V_{vesi}}{K_j V_{benseen} + V_{vesi}} \quad (0,5)$$

K_j avaldis teise ekstraheerimise jaoks ning mass pärast teist ekstraheerimist (x_2):

$$K_j = \frac{V_{vesi}}{V_{benseen}} \frac{x_1 - x_2}{x_2} \Rightarrow x_2 = x_1 \frac{V_{vesi}}{K_j V_{benseen} + V_{vesi}} = x_0 \frac{V_{vesi}}{K_j V_{benseen} + V_{vesi}} \frac{V_{vesi}}{K_j V_{benseen} + V_{vesi}} =$$

$$= x_0 \left(\frac{V_{vesi}}{K_j V_{benseen} + V_{vesi}} \right)^2$$

Üldistatuna n ekstraheerimise jaoks:

$$x_n = x_0 \left(\frac{V_{vesi}}{K_j V_{benseen} + V_{vesi}} \right)^n \quad (1)$$

Järelikult pärast 10 ekstraheerimist on vesifaasi jääv aine mass:

$$x_{10} = 1 \text{ g} \cdot \left(\frac{80 \text{ ml}}{127.3 \text{ ml} + 80 \text{ ml}} \right)^{10} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

$$\text{Kätte saadi: } \frac{1 \text{ g} - 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ g}}{1 \text{ g}} \cdot 100\% \approx 100\% \quad (1)$$

f) Pärast 5 korda 3 ml benseeniga ekstraheerimist jääb vette:

$$x_5 = 1 \text{ g} \cdot \left(\frac{80 \text{ ml}}{127.3 \text{ ml} + 80 \text{ ml}} \right)^5 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad (1)$$

Benseeni ruumala saab avaldada:

$$K_j = \frac{V_{vesi}}{V_{benseen}} \frac{x_0 - x_1}{x_1} \Rightarrow V_{benseen} = \frac{V_{vesi}}{K_j} \frac{x_0 - x_1}{x_1}$$

Antud juhul $x_1 = x_5$, sest tehakse ainult üks ekstraheerimine.

$$V_{benseen} = \frac{80}{127} \frac{1 \text{ g} - 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{1,6 \cdot 10^{-4} \text{ g}} \approx 3936 \text{ ml} \quad (1)$$

9. Prebiootiline keemia. Autor: Andreas Päck

(11 p)

Allikad:

- DNA struktuur: *Trends in Biochemical Sciences*. (2025). 50(3), 267–279. <https://doi.org/10.1016/j.tibs.2025.01.001>
- Nogal, N., et al. (2023). *The protometabolic nature of prebiotic chemistry*. *Chemical Society Reviews*, 52, 7359–7388. <https://doi.org/10.1039/D3CS00594A>
- Ferus, M., et al. (2020). *One-Pot Hydrogen Cyanide-Based Prebiotic Synthesis of Canonical Nucleobases and Glycine Initiated by High-Velocity Impacts on Early Earth*. *Astrobiology*, 20, 1476–1488. <https://doi.org/10.1089/ast.2020.2231>
- Kaur, S., & Sharma, P. (2019). *Radical pathways for the formation of non-canonical nucleobases in prebiotic environments*. *RSC Advances*, 9, 36530–36538. <https://doi.org/10.1039/C9RA08001E>
- Islam, S., & Powner, M. W. (2017). *Prebiotic Systems Chemistry: Complexity Overcoming Clutter*. *Chem*, 2(4), 470–501. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.03.001>

a) Hindamine: 0,25 p iga korrektselt määratud oksüdatsiooniastme eest, kokku 1 p. (4×0,25)

