

2025/26. öa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded

9.-10. klass

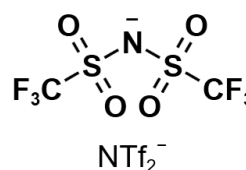
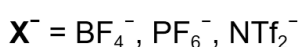
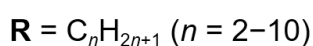
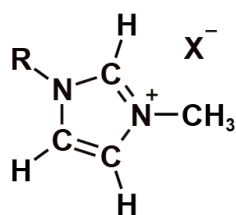
1. Vedelad soolad

(11 p)

Ioonvedelikud ehk ioonsed vedelikud on toatemperatuuril vedelas olekus olevad soolad, mis koosnevad kas anorgaanilist või orgaanilist päritolu katioonidest ja anioonidest. Esimene ioonvedelik  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{NO}_3]$  (etüülammooniumnitraat) avastati Läti-Saksa keemiku Paul Waldeni poolt 1914. aastal. Paljud ioonvedelikud ei lendu ega põle ning on inertsed vesikeskkonna suhtes, mistõttu leiavad need kasutust lahustitena erinevate reaktsioonide läbiviimisel. Seejuures on ioonvedelikud viskoossemad kui vesi.

a) Kirjuta **i)** Brønstedi happe ja **ii)** Brønstedi aluse keemilised valemid, mille reageerimisel tekib etüülammooniumnitraat. (1)

Ühed levinud ioonvedelikud on derivatiseeritud metüülimidiasoolil (MIm) põhinevad imidasooliumsoolad  $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{X}]$ , kus R tähistab teatud pikkusega lineaarset süsivesinikahelat.



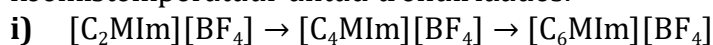
b) Määra järgmiste elementide aatomite (keskmise) oksüdatsiooniaste vastavates anioonides ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ): **i)** boor, **ii)** fosfor, **iii)** lämmastik, **iv)** väävel. (1)

c) Määra järgmiste molekulide ja ioonide geomeetria (elektronasetus): **i)**  $\text{BF}_3$ , **ii)**  $\text{BF}_4^-$ , **iii)**  $\text{PF}_5$ , **iv)**  $\text{PF}_6^-$ . (2)

d) Määra  $\text{NTf}_2^-$  anioonis lokaalsed VSEPR-valed (AX<sub>n</sub>E<sub>m</sub>) **i)** lämmastiku aatomi ja **ii)** sulfonüülrühma väävli aatomite jaoks. (1)

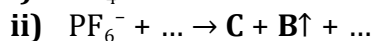
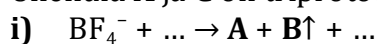
e) Hinda, kuidas muutuvad (kahaneb, kasvab, ei muutu) süsivesinikahela R pikenemisel trendireas  $[\text{C}_2\text{MIm}]^+\text{X}^- \rightarrow [\text{C}_4\text{MIm}]^+\text{X}^- \rightarrow [\text{C}_6\text{MIm}]^+\text{X}^-$  vastava ioonvedeliku **i)** hüdrofiilsus, **ii)** hüdrofoobsus, **iii)** tihedus ning **iv)** elektrijuhtivus. (1)

f) Hinda, kuidas muutuvad (kahaneb, kasvab, ei muutu) ioonvedelike viskoossus ja keemistemperatuur antud trendiridades. (1)



Ioonvedeliku inertsus vee suhtes ja termostabiilsus tulenevad eeskätt anioonist, mis võib ebasoodsates reaktsioonitingimustes kokkupuutel veega hüdrolüüsuda või kuumutamisel laguneda.

g) Kirjuta ja tasakaalusta **i)**  $\text{BF}_4^-$  ning **ii)**  $\text{PF}_6^-$  täielike hüdrolüüsireaktsioonide võrrandid. Ühendid **A** ja **C** on triprotoonsed happed. (2)



h) Joonista punktis g) tekkivate hapete **i)** **A** ja **ii)** **C** Lewisi struktuurivalemid. (2)

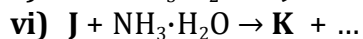
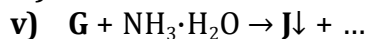
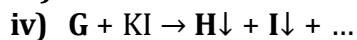
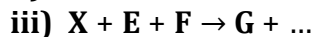
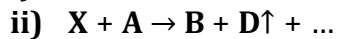
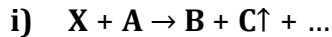
2. Värvikad reaktsioonid

(10 p)

Tuntud metall **X** reageerib nii lahjendatud kui ka kontsentreeritud happega **A**, andes lahuse, mis sisaldab soola **B** ( $w_x = 33,88\%$ ). Lahjendatud happega **A** reageerimisel eraldub peamiselt värvitu gaas **C** ( $w_0 = 53,32\%$ ), kontsentreeritud happega reageerimisel pruun gaas **D** ( $w_0 = 69,55\%$ ). Lahjendatud happega **E** metall **X** ei reageeri, kuid tugeva oksüdeerija, nt binaarse aine **F** ( $w_0 = 94,07\%$ ) lisamisel moodustub rohekassinine soola **G** ( $w_x = 47,27\%$ ) lahus. Sool **G** osaleb mitmes huvitavas reaktsioonis. **G** lahuse reageerimisel kaaliumjodiidi lahusega tekib sool

**H** ja lihtaine **I**. **G** reageerimisel ammoniaagilahusega moodustub esmalt sinine sade **J**, mis edasisel ammoniaagilahuse lisamisel annab tumesinise kompleksühendi **K** lahuse. **K** sisaldab komplekskatiooni  $\text{Y}^{y+}$ , mille oktaedrillises sisesfääris on võrreldes hüdraatunud  $\text{X}^{x+}$  iooniga neli vee molekuli asendatud ammoniaagi molekulidega. Soola **G** reaktsioonil happes **E** sisalduvate ionidega moodustuvad erinevad kompleksanioonid, nt roheline kompleksanioon  $\text{Z}^{z-}$  ( $w_x = 30,95\%$ ).

a) Kirjuta ja tasakaalusta järgmised reaktsioonivõrrandid. (6)



b) Joonista järgmised struktuurid: (2)

i) *trans*- $\text{Y}^{y+}$  struktuur;

ii) *kaks* võimalikku  $\text{Z}^{z-}$  struktuuri, milles ligandid paiknevad tsentraalse metalliooni ümber erineval viisil;

iii) lihtsaima võimaliku mitmetuumalise kompleksaniooni struktuur, mille massiprotsendiline elementkoostis on sama kui kompleksanioonil  $\text{Z}^{z-}$ , kuid milles metalliaatomite ümber paiknevad ligandid kolmnurkse bipüramidaalse asetusega.

c) Kirjuta i) soolas **B** ja **G** sisalduva katiooni elektronvalem ja ii) soolas **H** sisalduva katiooni elektronvalem. (1)

iii) Põhjenda, miks sool **H** on värvitu (valge), kuid soolad **B** ja **G** värvilised. (1)

### 3. Mono- ja diprotoonsed happed (10 p)

Vesilahus, mille pH = 3,75, sisaldab kahte monoprotoonsset hapet  $\text{HA}_1$  ( $K_{a1} = 1,74 \cdot 10^{-7}$ ) ja  $\text{HA}_2$  ( $K_{a2} = 1,34 \cdot 10^{-7}$ ). 100 cm<sup>3</sup> happelahuse tiitrimiseks kulub 100 cm<sup>3</sup> 0,220 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH lahust. Mitmekomponendiliste vesilahuste osakeste kontsentratsioone võib määrata laengubilansi avaldiste abil. Laengubilans arvestab tingimust, et lahus on tervikuna elektroneutraalne ehk positiivsete laengute summa võrdub negatiivsete laengute summaga.

a) Arvuta hapete i)  $\text{HA}_1$  ja ii)  $\text{HA}_2$  kontsentratsioon (mol·dm<sup>-3</sup>) 100 cm<sup>3</sup> algses vesilahuses. Kasuta arvutuste läbiviimiseks laengubilansi lihtsustatud avaldist  $[\text{H}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-]$ . (3)

b) Arvuta sellise vesilahuse pH, mis sisaldab 6,00·10<sup>-2</sup> mol·dm<sup>-3</sup>  $\text{NaA}_1$  ja 4,00·10<sup>-2</sup> mol·dm<sup>-3</sup>  $\text{NaA}_2$  naatriumisoolasid. Kasuta arvutuste läbiviimiseks laengubilansi lihtsustatud avaldist  $[\text{OH}^-] = [\text{HA}_1] + [\text{HA}_2]$ . Vee ionkorrutis  $K_w = K_a \cdot K_b = 1,0 \cdot 10^{-14}$ . (3)

Karboksüülhape  $\text{H}_2\text{X}$ , mida leidub looduses suurel määral viinamarjades ning tsitruselistes viljades, koosneb süsinikust, hapnikust ning vesinikust.  $\text{H}_2\text{X}$  on sümmeetriline molekul, mis ei sisalda hargnenud süsinikahelat. Põletamisel põhineval elementanalüüsil leiti, et ühend sisaldab massi järgi 32,01% süsinikku ning 4,03% vesinikku. 50,00 cm<sup>3</sup> deioniseeritud vees lahustati 1,220 g puhast  $\text{H}_2\text{X}$ . 17,10 cm<sup>3</sup> valmistatud happelahuse tiitrimiseks kulus 19,68 cm<sup>3</sup> 0,2825 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH lahust.

c) Määra arvutustega  $\text{H}_2\text{X}$  molaarmass (g·mol<sup>-1</sup>). (1,5)

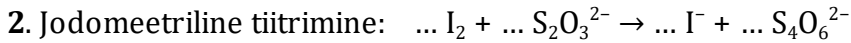
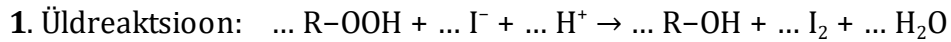
d) Määra arvutustega  $\text{H}_2\text{X}$  summaarne molekulivalem. (2)

e) Joonista happeaniooni  $\text{X}^{2-}$  tasapinnaline struktuurivalem. (0,5)

### 4. Peroksiidarvu määramine (9 p)

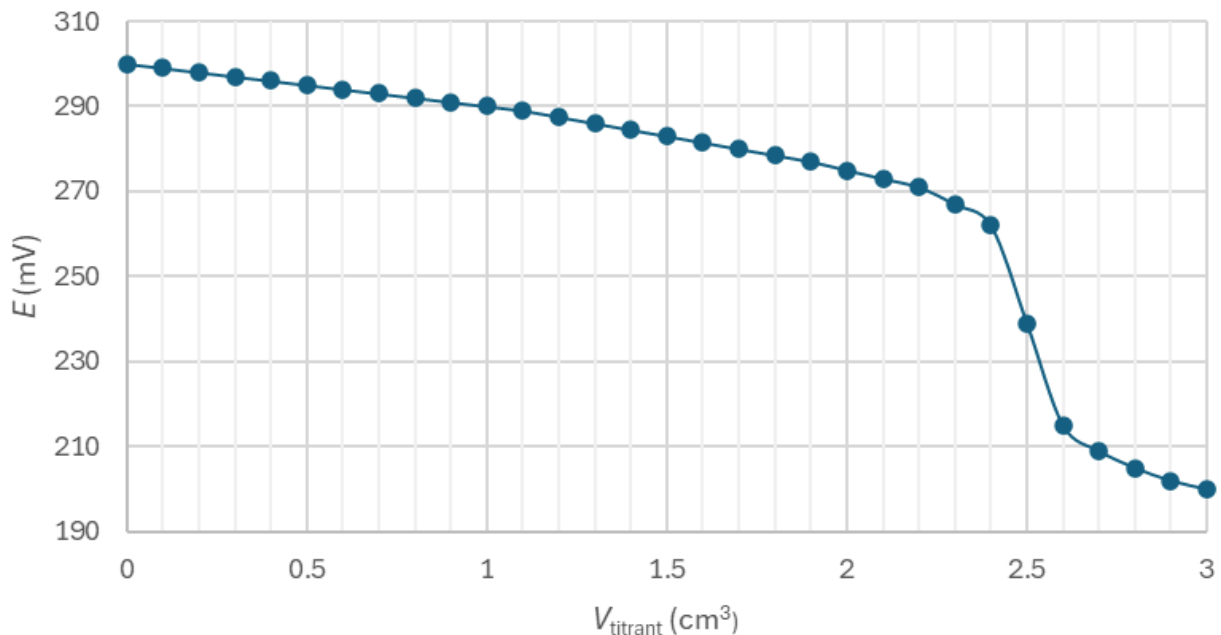
Rasvade ja õlide kvaliteedi hindamiseks on kasutusel peroksiidarvu parameeter. Aja jooksul õhuhapnikuga kokkupuutel tekivad küllastumata rasvhapete oksüdeerumisel peroksiidrühma (-O-O-) sisaldavad ühendid. Nende hulka saab määrata jodomeetrilise tiitrimisega, mille käigus tekkivat joodi määratakse  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahusega. Peroksiidarv on defineeritud kui proovis olevate ainete kogus aktiivse hapniku milliekvivalendina kilogrammi kohta (mekv·kg<sup>-1</sup>), mis

jodiidione oksüdeerivad.  $1 \text{ mekv} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,5 \text{ mmol O}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Töö käigus toimuvad **reaktsioonid 1–2** (antud tasakaalustamata kujul):

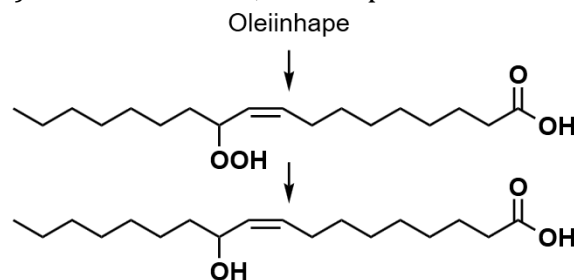


Antud eksperimendi jaoks on laboris kasutusel potentsiomeetrilise tiitrimise põhimõttel töötav automaattitraator, mis mõõdab lisatud titrandi ruumala ( $\text{cm}^3$ ) ning elektrodpotentsiaali referents- ja indikaatorelektroodi vahel (mV). Tiitrimise käigus langeb vaba joodi kontsentratsiooni vähenedes mõõdetav elektrodpotentsiaal. Tiitrimise lõpp-punktis toimub mõõdetud elektrodpotentsiaali väärtuses järsk hüpe, mille asukohta järgi saab kindlaks teha kulunud titrandi täpse koguse.

Kaaliumjodiidi lahus valmistati kaalumise teel, kaaludes 10 g KI ja lisades 13 g vett. Titrandina kasutati  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  lahust. Analüüsi jaoks võeti 1 g õliproovi, millele lisati  $30 \text{ cm}^3$  solventi (60% jää-äädikhappe ja 40% kloroformi lahus). Lahusele lisati  $0,5 \text{ cm}^3$  kaaliumjodiidi lahust ja  $30 \text{ cm}^3$  deioniseeritud vett. Viidi läbi saadud lahuse potentsiomeetriline tiitrimine, mille käigus saadi järgnev graafik:



- Tasakaalusta **reaktsioonide 1–2** võrrandid. (1)
- Eksperimendi jaoks valmistati 100 g 60% jää-äädikhappe ja 40% kloroformi lahust (massi järgi w/w%). Toatemperatuuril on jää-äädikhappe lahuse tihedus  $1,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ja kloroformi lahuse tihedus  $1,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Arvuta, mitu  $\text{cm}^3$  kloroformi ja jää-äädikhapet lahuse valmistamiseks mõõdeti. (1)
- Määra graafiku abil tiitrimise lõpp-punkti asukoht  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$  täpsusega. (1)
- Arvuta, mitu mooli vaba joodi tekib proovi komponentide reageerimisel KI lahusega. (1)
- Järgnevalt näidatud oleiinhappe lagunemisel tekkinud peroksiidühend ning sellest **reaktsioonis 1** moodustunud alkohol. Joonista algse rasvhappe (oleiinhappe ehk (9Z)-oktadetsaenhappe) struktuurivalem, millest peroksiidühend tekkinud on. (0,5)



- f) i) Arvuta algse rasvhappe proovi peroksiidiarvu väärtus ( $\text{mekv}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). (1)  
 ii) Peroksiidiarvu piirväärtus on  $10 \text{ mekv}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Alla piirväärtuse on õli kasutuskõlbulik, piirväärtusest kõrgemad tulemused näitavad, et proov on hakanud riknema. Põhjenda lühidalt, kas leitud analüüsi tulemustest saab järeldada, et antud proov on kasutuskõlbulik või mitte. (0,5)
- g) Tiitrimisreaktsiooni käigus toimub tiosulfaatioonide ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) üleminek tetratioonaatideks ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ). Joonista i)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ja ii)  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  Lewisi struktuurivalemid. Vihje:  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  anioon sisaldab kolme S-S sidet, kus kahe väävlil aatomi oksüdatsiooniaste on 0. (2)
- h) Juhul, kui antud eksperimendi läbiviimiseks ei saa kasutada automaattitraatorit, siis kas selle asemel saaks kasutada tavapärasest indikaatoriga tiitrimist? Kui jah, milline järgnevatest ühenditest võiks antud reaktsioonide läbiviimisel sobida lõpp-punkti asukoha määramiseks: tärklis, broomkresoolroheline, fenoolftaleiin või EDTA (etüleendiamiintetraädikhape)? (1)

### 5. Kiire segadus

(9 p)

Keemiline kineetika uurib keemiliste reaktsioonide ajalist kulgemist. Ühel udusel päeval otsustas Laura uurida  $\text{N}_2\text{O}_5$  lagunemist kinnises anumask. Kõrgel temperatuuril laguneb  $\text{N}_2\text{O}_5$  punakaspruuniks gaasiks **X** ja hapnikuks (**reaktsioon 1**). Esmalt otsustas Laura kindlaks teha, millised tegurid mõjutavad reaktsiooni kiirust ja pani oma vaatlused tabelisse kirja. Järgmisel päeval aga avastas Laura, et keegi on tabelist kõik plussid ära kustutanud.

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

Tabel 1. Erinevate tegurite mõju reaktsiooni kiirusele.

- a) i) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsiooni 1** võrrand. (1)  
 ii) Aita Laural täita tabel. Kirjuta "+" õigesse lahtrisse sõltuvalt sellest, kas mainitud tegur tõstab, vähendab või ei mõjuta reaktsiooni kiirust. (2,5)

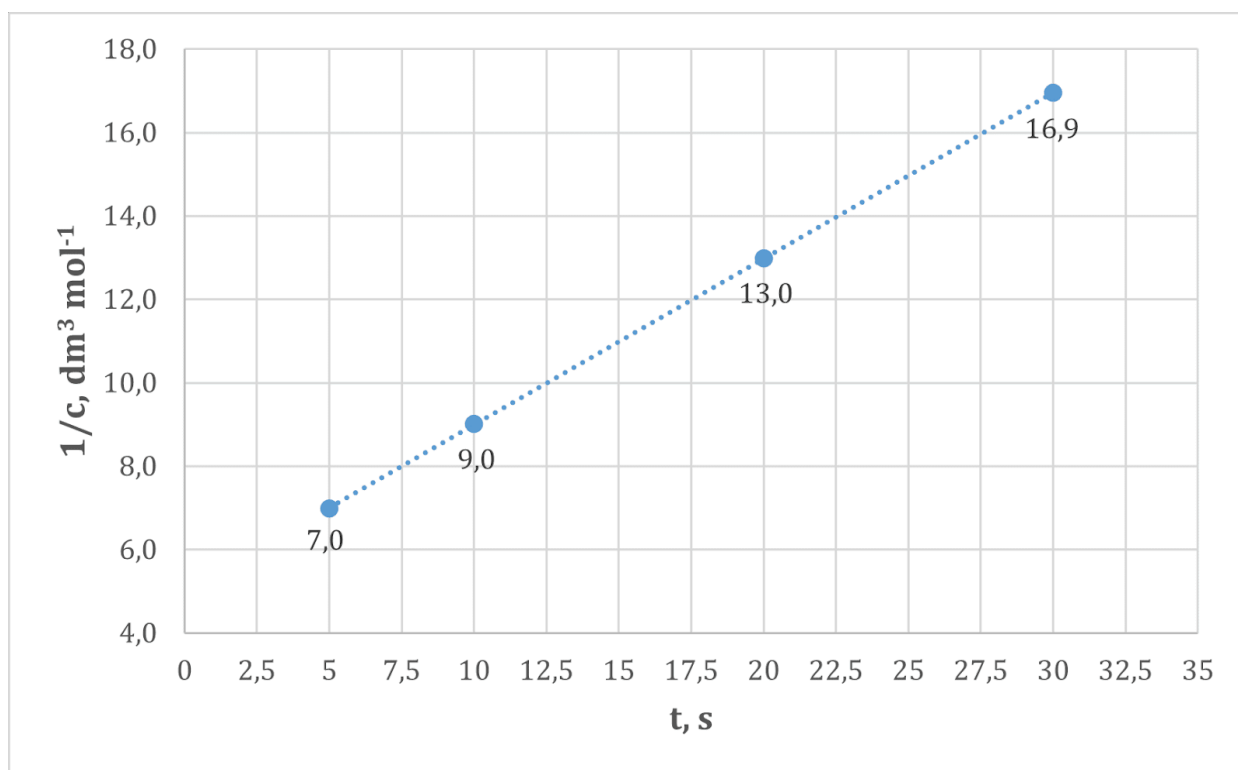
Järgmisena tahtis Laura uurida **reaktsiooni 1** kineetikat. Ta tegi kokku kolm katset, muutes igal korral  $\text{N}_2\text{O}_5$  algkontsentratsiooni  $c_0$ . 100 sekundit pärast reaktsiooni algust mõõtis Laura gaasi **X** neelduvust  $A$  (lainepikkusel  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ), mille väärtused on toodud allolevas tabelis:

Katse	$c_0(\text{N}_2\text{O}_5)$ , $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$A(\text{X})$
1	0,020	0,10
2	0,030	0,15
3	0,05	0,25

Tabel 2.  $\text{N}_2\text{O}_5$  lagunemise kineetika uurimine.

- b) i) Määra **reaktsiooni 1** järk. (1)  
 ii) Kirjuta **reaktsiooni 1** kineetiline võrrand. (1)

Kõrgetel temperatuuridel laguneb gaas **X** oksiidiks **Y** ( $M_Y = 30,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ja hapnikuks (**reaktsioon 2**). Nüüd uuris Laura **X**-i kontsentratsiooni sõltuvust ajast. Eksperimendi tulemuste alusel ta tegi järgmise graafiku:

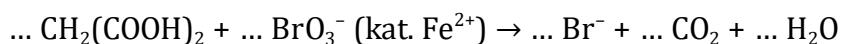


Joonis 1. Aine X kontsentratsiooni muutus aja jooksul.

- c) i) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsiooni 2** võrrand. (1)  
 ii) Määra **X**-i algkontsentratsioon  $c_0$  (mol·dm<sup>-3</sup>) ja reaktsiooni kiiruskonstant  $k$ . (1,5)  
 Keemiliste reaktsioonide kineetika uurimisel tihti arvutatakse ka poolestusaega  $\tau$  ehk aeg, mille jooksul reageerib pool esialgsest aine kogusest.  
 d) Määra graafiku abil **reaktsiooni 2** poolestusaeg (s). (1)

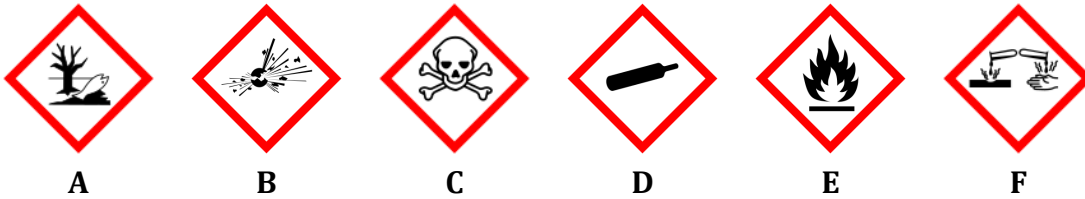
## 6. Iseorganiseeruv lahus (11 p)

Belousov-Žabotinski reaktsioon kuulub iseorganiseeruvate reaktsioonide hulka, kus mitmekomponentse reaktsioonisegu osakeste perioodiline kontsentratsioonide muutus põhjustab korduvaid (ostsilleeruvaid) värvimuutuseid ehk konvektsioonimustreid. Reaktsioonis oksüdeeritakse propaandihape bromaatioonide (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) toimel ferroiini (Fe<sup>2+</sup> ioone sisaldav redoksindikaator ja katalüsaator) vahendusel süsinikdioksiidiks:



- a) Tasakaalusta Belousov-Žabotinski reaktsiooni üldvõrrand. (1)  
 Reaktsioon kulgeb üle mitme etapi järgmiste ainete lahuste kindlas järjekorras segamisel: hapestatud KBrO<sub>3</sub> lahus, KBr lahus, propaandihappe lahus ning ferroiini lahus. Esmalt redutseeritakse BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ioonid bromiidioonide toimel vabaks broomiks (**reaktsioon 1**). Broom reageerib edasi propaandihappega, andes monoasendatud 2-bromopropaandihappe (**reaktsioon 2**). Fe<sup>2+</sup> ionide oksüdeerimine bromaatioonide toimel on autokatalüütiline protsess, mille käigus toodetakse broomishapet (HBrO<sub>2</sub>) (**reaktsioon 3**), mis tõstab broomi kontsentratsiooni (**reaktsioon 4**). Fe<sup>2+</sup> ionide oksüdeerimisel tekkivate rauaioonide kõrge kontsentratsiooniga kaasneb propaandihappe bromoderivaadi lagunemine sipelghappeks ja süsinikdioksiidiks, kus tekib lisaks bromiidioone (**reaktsioon 5**). Üleliigne broom reageerib reaktsioonitsükli lõppedes sipelghappega, tootes süsinikdioksiidi (**reaktsioon 6**).

b) Vali, millised ohupiktogrammide (A–F) *ei kehti* broomi kohta. (1)



c) Lõpeta ja tasakaalusta reaktsioonide 1–6 võrrandid. (6)

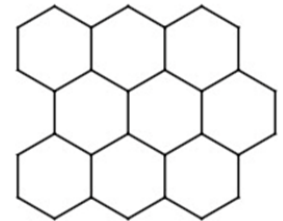
1. ...  $\text{BrO}_3^-$  + ...  $\text{Br}^-$  + ...  $\text{H}^+$  → ... \_\_\_\_\_ + ...  $\text{H}_2\text{O}$
2. ... \_\_\_\_\_ + ...  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  → ... \_\_\_\_\_ + ...  $\text{H}^+$  + ...  $\text{Br}^-$
3. ...  $\text{Fe}^{2+}$  + ...  $\text{BrO}_3^-$  + ...  $\text{H}^+$  → ... \_\_\_\_\_ +  $\text{HBrO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$
4. ...  $\text{HBrO}_2$  + ...  $\text{Br}^-$  + ...  $\text{H}^+$  → ... \_\_\_\_\_ + ...  $\text{H}_2\text{O}$
5. ... \_\_\_\_\_ + ... \_\_\_\_\_ + ...  $\text{H}_2\text{O}$  → ...  $\text{Fe}^{2+}$  + ... \_\_\_\_\_ + ...  $\text{CO}_2$  + ...  $\text{H}^+$  + ...  $\text{Br}^-$
6. ... \_\_\_\_\_ + ... \_\_\_\_\_ → ...  $\text{CO}_2$  + ...  $\text{H}^+$  + ...  $\text{Br}^-$

d) Kirjuta lühidalt, **i)** milline reagent ja **ii)** miks põhjustab konvektsioonimustrite värvimuutust (oranžikaspunane  $\rightleftharpoons$  sinine). (1)

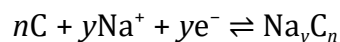
e) Keeduklaasi mõõdeti  $70,0 \text{ cm}^3$  destilleeritud vett ning selles lahustati  $5,50 \text{ g KBrO}_3$ . Arvuta, mitu grammi broomi tekib  $6,0 \text{ cm}^3$  sellest lahusest eeldusel, et kogu bromaat muudetakse broomiks. (2)

## 7. Naatriumioonaku anoodreaktsiooni uurimine (9 p)

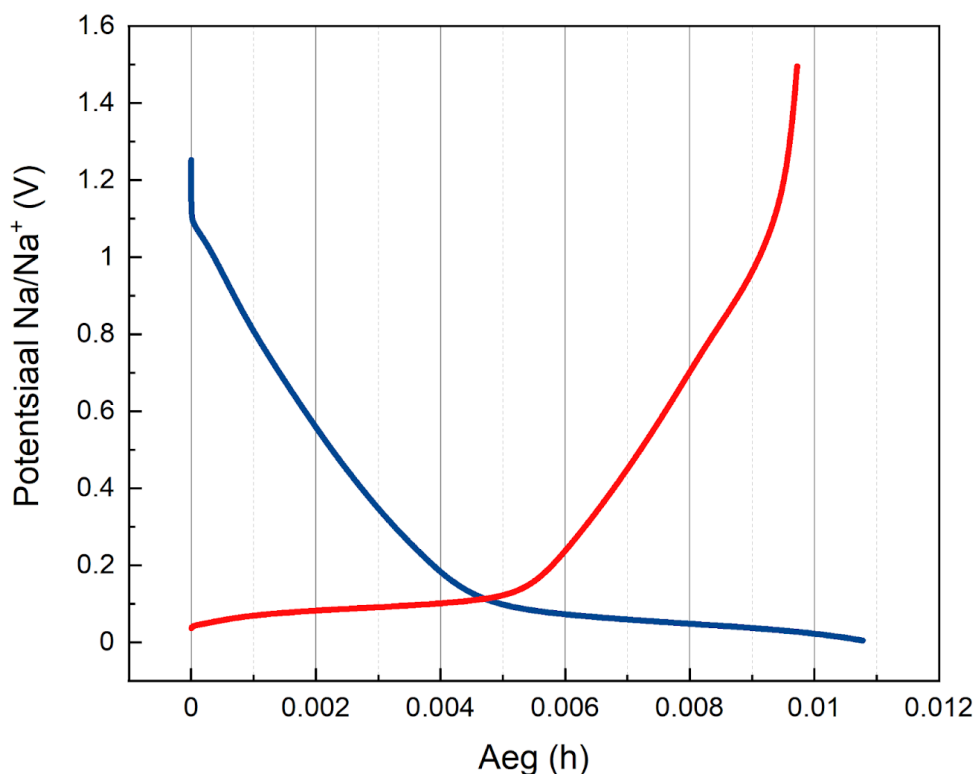
Akude kasutamine on tänapäeval äärmiselt aktuaalne, eriti seoses vajadusega talletada taastuvenergiaallikate abil toodetud elektrienergiat. Tänapäeval enim kasutusel olevate liitiumioonakude valmistamiseks tuleb aga kasutada materjale, mida leidub maakoos piiratud koguses. Seetõttu püüavad teadlased leida aina uusi alternatiivseid materjale akude valmistamiseks. Ühed head alternatiivid liitiumioonakudele on naatriumioonakud, mille puhul on laengukandjateks maakoos laialt levinud naatriumioonid. Naatriumioonakude anoodina kasutatakse ebakorrapärase struktuuriga süsinikmaterjali, kus süsiniku aatomid paiknevad kuusnurksete ahelatena (vt kõrvaltoodud joonist).



Aku laadimisel liiguvad naatriumioonid süsinikmaterjali, mida on võimalik kirjeldada alltoodud võrrandiga. Aku tühjenemisel toimub selle reaktsiooni pöördreaktsioon.



Selleks, et hinnata süsinikmaterjali võimet laengut salvestada, viiakse läbi test, kus kasutatakse katoodina metallilist naatriumi ning konstantsel voolutugevusel laetakse akut tühjaks ja täis. Katse käigus registreeritakse pidevalt täis/tühjaks laadimiseks kulunud aega (h) ja potentsiaali  $\text{Na}/\text{Na}^+$  (V) aku klemmide vahel. Saadud tulemused esitatakse graafiliselt:



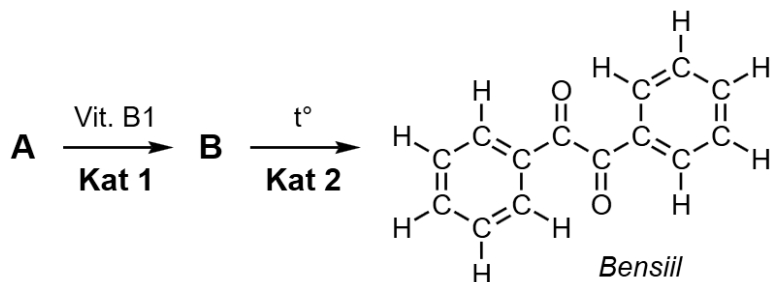
- a) Märgi graafikule vastava potentsiaaliprofiili juurde süsinikmaterjalis toimuva reaktsiooni võrrand. (1)
- b) Keemilise vooluallika mahutavus  $Q$  on füüsikaline suurus, mis näitab, kui suure elektrihulka vooluallikas nimipingel salvestab. Seda saab arvutada, korrutades voolutugevuse elektrihulga salvestamiseks kulunud ajaga. Arvuta aku mahutavus (mAh) täislaadimise lõpus, kui testi käigus hoitakse voolutugevust konstantselt 25 mA. (1)
- c) Katse läbiviimisel kasutati anoodil elektroodi, mis koosnes 75% ebakorrapärase struktuuriga süsinikust, 15% juhtivuslisandist ja 10% sideainest. Elektroodi kogumass oli 13,5 mg, millest 8,5 mg moodustas alumiiniumist voolukollektor. Arvuta, milline oleks ebakorrapärase süsiniku mahutavus ühe grammi süsiniku kohta (mAh/g). (2)
- d) Elektrilaengu  $q$  mõõtühik 1 kulon (C) on elektrilaeng, mis läbib juhi ristlõiget voolutugevusel 1 amper (A) ühe sekundi jooksul:  $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$ . Ühele kulonile vastab  $1/1,602176634 \cdot 10^{-19}$  elektroni. Arvuta anoodreaktsioonis  $y$  väärtus, kui  $n = 12$ . Elektroni mass  $m = 9,10938356 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ , elektroni molaarmass  $M = 5,49 \cdot 10^{-7} \text{ g/mol}$ . (5)

### 8. Kodune bensüüli süntees

(10 p)

Kas orgaanilise sünteesi jaoks on vaja peent aparatuuri või piisab selleks ka igas hästivarustatud köögis leiduvatest vahenditest ning toidupoest hangitud kaubast? Järgnevalt vaatame ühte sellist võimalikku projekti, mis tõestab, et ka kodus on võimalik viia läbi lihtsamat sorti orgaanilist sünteesi.

Koduseks bensüüli sünteesiks on vaja paari B1-vitamiini tabletti, paar näpuotsatäit katalüsaatorit (**Kat 1**), mandliekstrakti, natuke äädikat ja atsetoonivaba küünelakieemaldit.



Esmalt purusta paar B1-vitamiini tabletti, lisa mandliekstrakti ning paar näpuotsatäit **Kat 1**. Seejärel sega saadud segu korralikult ning soojenda mikrolaineahjus umbes 1 minut. Seejärel kata anum fooliumiga ja tee sellesse pliatsiga paar auku, et vedelik saaks mingil määral auruda. Paari päeva pärast on kristalliseerunud valged kristallid (**B**), mida saab lahusest eraldada filtreerimisel läbi kohvifiltri. Et valmistada bensiili, tuleb saadud kristallid segada uhmris **Kat 2**-ga ning soojendada mikrolaineahjus umbes 10 minutit. Tekkinud kollased kristallid ongi bensiili kristallid. Selleks, et eemaldada bensiilist **Kat 2**, tuleb kanda segu üle kolvita süstlasse või pitsi ja lisada aeglaselt toiduäädikat. Eralduvad mullid. Seejärel tuleb lisada orgaanilist lahustit (küünelakieemaldi), milles võib sisalduda näiteks metüülatsetaat. Kuna erineva tihedusega vesifaas ja orgaaniline faas ei segune omavahel märgatavalt, tekib kaks kihti, mida on üksteisest võimalik eraldada dekanteerimisel (ära valamisel). Lahusti äraauramisel moodustuvadki kollased bensiili kristallid.

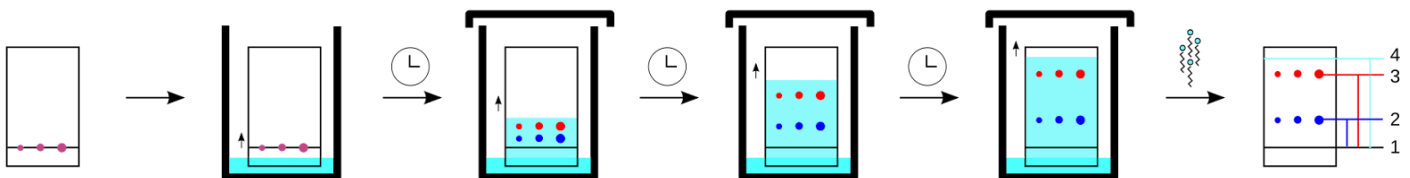
a) Joonista ainete **A** ja **B** struktuurvalemid. Aine **A** on aldehüd (sisaldab  $-C(=O)H$  rühma) ning aines **B** on ainult üks süsinik, mille küljes on neli teist aatomit. (2)

**Kat 1** on tavaline aine, mida võib köögist leida. **Kat 2** saadakse **Kat 1** mõõdukal kuumutamisel ( $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ ) ahjus.

b) Kirjuta **Kat 1** ja **Kat 2** keemilised valemid. (2)

c) Lõpeta lause: "Bensiil on *vesifaasis / orgaanilises faasis*." (0,5)

Laboris võib reaktsiooni lõpule jõudmist kontrollida õhukese kihi kromatograafia (TLC) abil. Selleks kantakse väike tilk uuritavat segu polaarse silikageeliga kaetud plaadile ning asetatakse otsapidi orgaaniliste lahustite segusse. Lahusti hakkab mööda plaati üles liikuma ning võtab plaadile kantud ained endaga kaasa. Kuna eraldatavad ained seostuvad plaadi pinnaga erinevalt, liiguvad need plaadil erineva kiirusega. Alltoodud joonisel on kujutatud segu (lillad laigud) eraldumist selle komponentideks (punasteks ja sinisteks laikudeks). Helesinisega on kujutatud lahustite segu. Kui ained on lahutunud, aurustatakse lahusti näiteks fooniga. Igale laikule on võimalik määrata retentsiooniaeg või  $R_f$ -faktor ( $R_f$ ), mis on aine poolt läbitud vahemaa plaadil jagatud lahusti poolt läbitud vahemaaga.



d) Pärast 10 minutit mikrolaineahjust soojendamist võeti väike proov reaktsioonisegust ning lahustati orgaanilises lahustis. Tilk saadud lahustit kanti TLC plaadile. Pärast lahusti aurustamist tekkisid kaks laik  $R_{f1} = 0,26$  ja  $R_{f2} = 0,52$ . Määra, kumb laik ( $R_{f1}$  ja  $R_{f2}$ ) kuulub bensiilile, kumb ainele **B**. (1)

Ainete jaotumist orgaanilise faasi ja vesifaasi vahel kirjeldab jaotuskoefitsient  $K_j$ . Seoses  $c_{org}$  tähistab aine kontsentratsiooni orgaanilises faasis ning  $c_{vesi}$  kontsentratsiooni vesifaasis:

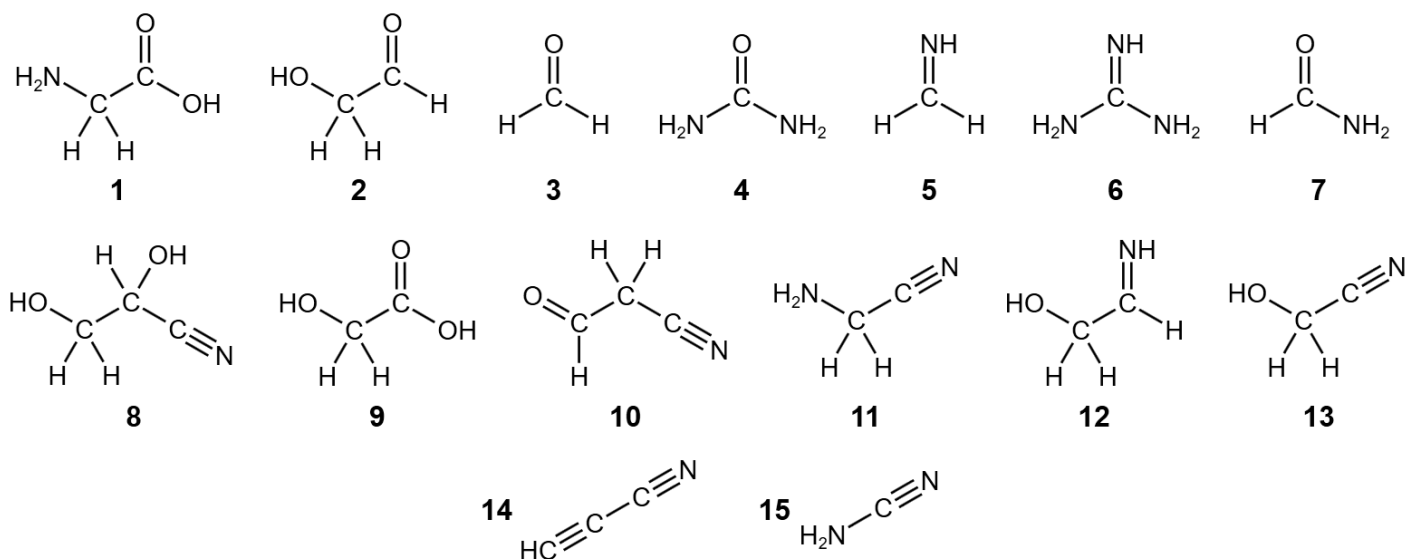
$$K_j = \frac{c_{org}}{c_{vesi}}$$

Ühend **A** oksüdeerub õhu käes üsna kiiresti, moodustades ühendi **C**. Nende ühendite eraldamiseks võib **A** ja **C** segule lisada vett ja muuta keskkonna NaOH-ga kergelt aluseliseks. Seejärel võib segule lisada benseeni. Segu loksutamisel jaotub aine **A** vee ja benseeni vahel, mille jaotuskoefitsient  $K_j = 127$ . Oletame, et aluselist vesilahust on  $80\text{ cm}^3\text{ml}$  ning selles sisaldub 1 g ainet **A**. Lahust ekstraheeritakse 10 korda 3 ml benseeniga.

e) Arvuta, kui suur osa (%) ühendist **A** saadi veest kätte. (2,5)

f) Arvuta ekstraheerimiseks kuluva benseeni ruumala ( $\text{cm}^3\text{ml}$ ), et saaks ühe korraga sama suure osa ühendist **A** kätte kui saab 5 korraga 3 ml benseeniga ekstraheerimisel. (2)





Vesiniktsüaniidi oksüdeerumisel võib tekkida tsüaniidhape (HOCN), mis esineb nelja erineva CN-rühma sisaldava struktuuriisomeerina, sh fulmiinhappena, isotsüaniidhappena ja isofulmiinhappena. Vastavad isomeerid jagunevad omakorda kaheks tautomeerseks paariks. Tautomeerideks nimetatakse ühe ja sama molekulivalemiga struktuuriisomeere, mis on omavahel tasakaalus ning erinevad teatud aatomi või rühma asetuse poolest.

**d)** Lõpeta skeemil toodud struktuuriisomeeride tasapinnalised struktuurivalemid. Vesiniku aatomid on iga struktuuri puhul antud. Ära unusta märkida aatomitele formaalseid laenguid, kus vaja. *Vihje: fulmiinhappe molekul sisaldab C–H sidet.* (2)

