



***Praktiline voor***

**21. aprill 2022. a  
Vilnius, Leedu**

2

## Konstandid ja valemid

Avogadro arv,  $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmanni konstant,  $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Universaalne gaasikonstant,  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Valguse kiirus,  $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Plancki konstant,  $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Faraday konstant,  $F = 9,64853399 \times 10^4 \text{ C}$

Elektroni mass,  $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standardrõhk,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosfäärirõhk,  $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Celsiuse skaala nullpunkt,  $273,15 \text{ K}$

1 pikomeeter (pm) =  $10^{-12} \text{ m}$ ;      1 Å =  $10^{-10} \text{ m}$ ; nanomeeter (nm) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 eV =  $1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 amü =  $1,66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Ideaalgaasi olekuvõrrand:  $PV = nRT$

Entalpia:  $H = U - PV$

Gibbsi vabaenergia:  $G = H - TS$        $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Entroopiamuut:  $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , kus  $q_{\text{rev}}$  on soojushulk pöörduva protsessi jaoks

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{ideaalgaasi isotermilisel paisumisel})$$

Nernsti võrrand:  $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Footoni energia:  $E = \frac{hc}{\lambda}$

Lambert-Beer seadus:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

Integreeritud kiiruse võrrandid

Nullindat järku  $[A] = [A]_0 - kt$

Esimest järku  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

Teist järku  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Arrheniuse võrrand  $k = Ae^{-E_a/RT}$

## Üldised juhised

- Järgi ohutusreegleid. Ära söö ega joo laboris. Kanna laboris alati kitlit ja kaitseprille. Küsi kindaid laboriassistendilt.
- Kirjuta oma nimi ja kood igale vastustevihiku lehele.
- On soovituslik alustada esimesest ülesandest.
- Praktilise töö ajal tuleb mõnda laborinõud kasutada mitu korda. Puhasta need hoolikalt!
- Sul on praktilise töö jaoks 5 tundi. **Alustada** võid ainult pärast **START** märguande saamist.
- Kõik vastused tuleb kirjutada vastavatesse kastidesse. Mujale kirjutatud vastuseid ei hinnata.
- Sa pead töötamise **lõpetama** kohe pärast **STOPP** märguannet.
- Ära lahku oma töökohalt enne, kui juhendajad on selleks loa andnud.
- Võid paluda töö ametliku ingliskeelse versiooni vaatamist, kui juhendis jääb midagi ebaselgeks.

# Praktikum #1

## Broomime!

20 punkti

Kas pea valutab? Võta aspiriini! Kui Sul on peavalu või palavik, võid vanaemalt kuulda just sellist nõu. Aspiriini keemiline nimetus on atsetüülsalitsüülhape, mis viitab aspiriini seosele teise keemilise ühendiga – salitsüülhappega (keemiline nimetus: 2-hüdroksübensoehape). Juba enam kui kaks tuhat aastat tagasi teadsid inimesed, et pajukooreekstraktil on suurepärased omadused – see leevendab valu ja vaigistab palvikku. Ja nüüd me teame, miks see nii on. Selle ekstrakti muudab efektiivseks salitsiin, mis on salitsüülhappe derivaat. Salitsiini ekstraheerimine pajukoorest oli kallid, seetõttu õppisid keemikud 19. sajandi teises pooles sünteesima puhast salitsüülhapet, lootes, et selle omadused sarnanevad salitsiinile. Kahjuks põhjustas salitsüülhappe tarbimine mitmeid kahjulikke kõrvaltoimeid nagu maoärritus või isegi kurtus. 19. sajandi lõpus tõi Bayer turule salitsüülhapest saadud sünteetilise ravimi, mis on suurepärase valuvaigisti ja palavikualandi ning ei oma tõsiseid kõrvaltoimeid. Me teame seda ravimit aspiriinina.

Õnneks polnud salitsüülhappe (lahustuvus vees 2,48 g/L 25 °C juures) süntees vaid ebaõnnestunud katse loodust imiteerida. Salitsüülhape leidis teise rakenduse. Tänapäeval kasutatakse salitsüülhappe alkohollahust välispidiselt erinevate nahahaiguste raviks, sest sellel ainel on suurepärased desinfitseerivad omadused.

Eriti uudishimuliku keemikuna leidsin ma, et väga huvitav oleks uurida, kui palju seda aktiivset koostisosa on pajukoores. Nii kasutasin ma kõiki oma pikkade laboritöö tundide käigus omandatud oskusi, võtsin väikese tüki pajukoort, keetsin sellest ekstrakti ja valmistasin ekstraktist naatriumsalitsülaati (salitsüülhappe naatriumisoola), mille panin Sinu jaoks keeduklaasi. Sinu töö eesmärgiks on määrata tiitrimisega, mitu milligrammi naatriumsalitsülaati (selle molaarmass on 160,1 g/mol) on selles keeduklaasis.

Lugupeetud Keemik, selleks pakun Sulle välja suurepärase salitsüülhappe broomimisreaktsiooni ja järgneva jodomeetrilise tiitrimise. Salitsüülhape reageerib broomiga suhtes 1:3.

Selles töös saadakse broomimisreaktsiooniks vajalikku broomi bromaatioonide reaktsioonil bromiidioonidega. On teada, et 1 moolist bromaatioonidest moodustub 3 mooli broomi.

### Kemikaalid individuaalseks kasutamiseks:

| Kemikaal                                            | Kontsentratsioon | Silt                                                     |
|-----------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|
| KBrO <sub>3</sub> lahus                             | 0,0300 M         | <b>0.0300 M KBrO<sub>3</sub></b>                         |
| KBr lahus                                           | 0,4 M            | <b>0.4 M KBr</b>                                         |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> lahus | 0,0500 M         | <b>0.0500 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> lahus                | 1 M              | <b>1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>                   |
| Naatriumsalitsülaad                                 | -                | <b>(Sinu töökoha number)</b>                             |

### Kemikaalid ühiseks kasutamiseks:

| Kemikaal          | Asukoht                      | Silt             |
|-------------------|------------------------------|------------------|
| Kaaliumjodiid KI  | kaalude kõrval               | KI               |
| Tärklisindikaator | Sinu töökoha kõrval riitulil | Starch indicator |

#### Laborivahendid:

|                                                              |   |
|--------------------------------------------------------------|---|
| Bürett                                                       | 1 |
| Statiiv käpaga                                               | 1 |
| Pliit (tõmbekapis)                                           | 1 |
| Kaalud (ühiseks kasutamiseks)                                | 1 |
| Klaaslehter                                                  | 1 |
| Kooniline kolb tiitrimiseks                                  | 1 |
| Mõõtesilinder                                                | 1 |
| 50 mL keeduklaas (naatriumsalitsülaadiga)                    | 1 |
| 10,00 mL mahtpipett                                          | 2 |
| Parafilmi tükid                                              | 4 |
| Pesupudel destilleeritud veega (mõlema praktilise töö jaoks) | 1 |
| Klaaspulk                                                    | 1 |
| Pasteuri pipett                                              | 2 |
| 50,00 mL mõõtekolb korgiga                                   | 1 |
| Pipetipump                                                   | 1 |
| Alus kaalumiseks                                             | 1 |
| Kaitseprillid (mõlema praktilise töö jaoks)                  | 1 |
| Keeduklaas jääkide jaoks (mõlema praktilise töö jaoks)       | 1 |

#### Märkused:

1. Tahkete ainetega töötades on tungivalt soovituslik mitte kanda kaitsekindaid, et vältida ainete võimalikku elektrostaatilist laadumist.
2. Kui vajad täiendavat naatriumsalitsülaadi proovi, kaotad karistuseks 2 punkti selle praktilise ülesande punktidest.
3. Kui lõhud või kahjustad laborivahendeid ja vajad asendust, kaotad 1 punkti selle praktilise töö punktidest.
4. Pliidid tõmbekappide all on ühiseks kasutamiseks.

Õnn kaasa!

## Osa 1. Praktiline osa

### Töö käik:

1. Valmista mõõtekolbi 50,00 mL naatriumsalitsülaadi vesilahus. Kasuta selleks ära kogu naatriumsalitsülaati 50 mL keeduklaasis. Tööta ettevaatlikult ning ole hoolikas, et saaksid täpse ruumala lahust. Valmistatud 50,00 mL naatriumsalitsülaadi lahust nimetatakse edaspidi testlahuseks.
2. Pipeteeri mahtpipetiga koonilisse kolbi 10,00 mL testlahust ja 10,00 mL  $\text{KBrO}_3$  lahust. Lisa mõõtesilindriga samasse kolbi 10 mL  $\text{KBr}$  lahust ja 10 mL destilleeritud vett. Sega kolvi sisu korralikult, keerutades kolbi.
3. Mõõda mõõtesilindriga välja 10 mL 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahust ja vii Pasteuri pipeti abil see lahus väga aeglaselt väga väikeste portsjonite kaupa 3 minuti vältel samasse koonilisse kolbi. Sega lahust koonilises kolvis pidevalt, keerutades kogu protsessi vältel kolbi. Kui oled happe lisamise lõpetanud, võib lahus kolvis muutuda häguseks.
4. Pärast kogu happe viimist koonilisse kolbi kata kolb võimalikult kiiresti tihedalt parafilmi tükiga. Seejärel sega kolvi sisu veel umbes minuti vältel keerutades, kuni see muutub kollaseks ja näed hägust vedelikku.
5. Mässi kolb kuivatuspaberisse (kaitsmaks seda valguse eest), aseta see tõmbekapi kuumale pliidile (ÄRA muuda plaadi temperatuuri!) ja jäta see sinna 30 minutiks, et reaktsioonid saaksid toimuda. Aeg-ajalt sega kolbi keerutades.
6. Kaalu 0,5 g tahket KI, eemalda kooniliselt kolvilt parafilm ja lisa KI kolbi TÕMBEKAPIS. Sega, kuni KI on täielikult lahustunud. Seejärel võid viia kolvi tõmbekapist oma töökohale. Tiitri segu koonilises kolvis  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahusega. Segu värvus muutub tiitrimise käigus heledamaks. Kui lahuse värvus on õrnkollane, lisa umbes 1 mL tärkliindikaatorit ja jätka tiosulfaadi lahuse lisamist tilkhaaval, kuni lahus on värvitu ja ei muutu siniseks 15–20 sekundi jooksul pärast viimast tilka.
7. Pane tiitrimise tulemused kirja vastustelehele. Vajadusel korda protseduuri (alates etapist 2) nii palju kordi, kui pead vajalikuks.

## Osa 2. Teoreetiline osa

1. Joonista salitsüülhappe ja naatriumsalitsülaadi struktuurivalemid.
2. Vali järgmiste variantide hulgast (vastustevihikus) väide, mis kirjeldab kõige paremini, miks on antud analüüsil eelistatud kasutada naatriumsalitsülaati salitsüülhappe asemel ning miks oleks väga raske või isegi võimatu läbi viia sama analüüsi salitsüülhappe korral.
3. Pärast happe lisamist võisid märgata, et mõne aja pärast hakkas vedelik kolvis kollakaks värvuma ning pärast 30 minutit võis olla nähtav ka pruunikas värvus vedelikupinna kohal olevas õhus. Tuvasta see aine, mis antud värvimuutused põhjustas, ning kirjuta vastav tasakaalustatud reaktsioonivõrrand.
4. Pärast kaaliumjodiidi lisamist muutus kogu kolvi sisu äkitselt tumedaks. Kirjuta tasakaalustatud võrrand toimunud reaktsiooni jaoks.
5. Segu tiitrimisel naatriumtiosulfaadiga oksüdeeruvad tiosulfaatioonid tetrationsaatioonideks vastavalt võrrandile  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$ . Teised osakesed segus redutseeruvad. Kirjuta tasakaalustatud võrrand summaarse reaktsiooni jaoks, mis toimub segu tiitrimisel naatriumtiosulfaadi lahusega.
6. Arvuta keeduklaasi lisatud naatriumsalitsülaadi kogus.
7. Kui katsid kolvi broomimisreaktsiooni käigus eriti hoolikalt parafilmiga, võisid reaktsioonisegu soojendamisel tõmbekapis 30 minuti jooksul märgata, et parafilm kerkib ruumalamuutuse tõttu kolvis veidike üles. Selle üks põhjustest on gaasilise produkti teke salitsüülhappe broomimisel. Tuvasta see gaas.
8. Salitsüülhappe broomimisreaktsiooni käigus moodustub kolvis valge sade, mis ongi broomimisreaktsiooni produkt. Joonisel vastustevihikus on toodud erinevate ühendite struktuurivalemid. Tõmba vastustevihikus ring ümber selle broomimisreaktsiooni produktile.

## Praktikum #2

### Tundmatu koostisega lahuste uurimine

20 punkti

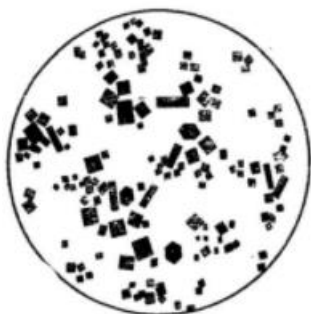
Selle töö eesmärgiks on identifitseerida ioonid kolmes Sulle antud lahuses. Nendes võib olla iga kombinatsiooni järgmistest ioonidest:  $K^+$ ;  $NH_4^+$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $Ba^{2+}$ . Igal ioonil on iseloomulik tõestusreaktsioon. Siin on mõned näited:

#### $NH_4^+$ -ioonide tõestusreaktsioonid:

1. Lisa  $NH_4^+$ -ioonide lahusele 6 M NaOH lahust. Pane märg punane lakmuspaber tuubi (katseklaasi) ava juurde ja aseta tuub vesivanni. Paber muudab värvi.
2. Nessleri reaktiiv ( $K_2[HgI_4] + KOH$ ) annab ammooniumisoolade lahustega punakaspruuni sademe. Aga kui lahus on tugevalt happeline, võib Nessleri reaktiiv laguneda ja moodustada punase  $HgI_2$  sademe. Seetõttu võib Nessleri reaktiiv näidata kergesti  $NH_4^+$  olemasolu, isegi kui seda tegelikult lahuses ei ole.

#### $K^+$ -ioonide tõestusreaktsioon:

Lisa mikroskoobi alusklaasile tilk tundmatut lahust ja tilk  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  lahust. Sega tilgad klaaspulgaga kokku. Kui lahuses on  $K^+$ -ioonid, ilmuvad pärast 1–2 min mikroskoobi all nähtavale mustad kuubikujulised kristallid:



**Tähelepanu!**  $NH_4^+$ -ioonid moodustavad samuti kristalle, seetõttu peab  $NH_4^+$ -ioonide tuvastamise korral need tundmatust lahusest eemaldama. Selleks võid lisada koos 5–7 tilga tundmatu lahusega 10–13 tilka formaldehüüdi. See reaktsioon kõrvaldab  $NH_4^+$ -ioonid lahusest täielikult.

**Tähelepanu!** Pärast reaktsiooni formaldehüüdiga võib tuub paista udune. Sellise tuubi võib anda laboriassistendile, kellelt saad uue (punkte selle eest maha ei võeta).

**Peaksid olema suuteline iseseisvalt tõestama  $Ca^{2+}$ - ja  $Ba^{2+}$ -ioone.**

#### Näpunäiteid:

1. Proovi kõiki reaktsioone teadaoleva koostisega lahustega.
2. Tundmatutes lahustes võivad mõned ioonid takistada teiste koostisosade identifitseerimist, nõnda on kasulik lahutada mõned ioonid teistest. Õigete reaktiividega võib kindlad ioonid sadestada. Kuna sujuv dekanteerimine võib osutuda keerukaks, on soovituslik kasutada tsentrifuugi. Pärast tsentrifuugimist on sade tuubi põhjas ja vedeliku võib kergesti ära valada.

3. Tee skeem, kuidas lahuse koostist tuleks uurida ja proovi seda segu peal, mille segasid ise kokku teadaolevatest lahustest
4. Analüüsi edukus sõltub tugevalt laborivahendite puhtusest, seetõttu on soovitatav puhastada kõik kasutatavad vahendid hoolikalt kraaniveega ja loputada mõned korrad destilleeritud veega.

**Kemikaalid individuaalseks kasutamiseks:**

| Kemikaal               | Silt                                               |
|------------------------|----------------------------------------------------|
| 3 analüüsitavat lahust | <b>XX.1; XX.2; XX.3 (XX – Sinu töökoha number)</b> |
| Lakmuspaber            | -                                                  |

**Kemikaalid üldiseks kasutamiseks:**

| Kemikaal                                             | Asukoht                     | Silt                                                               |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (l)                         | Sinu töökoha kõrval riiulil | $\text{NH}_4^+$                                                    |
| KCl (l)                                              | Sinu töökoha kõrval riiulil | $\text{K}^+$                                                       |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (l)                       | Sinu töökoha kõrval riiulil | $\text{Ca}^{2+}$                                                   |
| $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (l)                       | Sinu töökoha kõrval riiulil | $\text{Ba}^{2+}$                                                   |
| 6 M NaOH                                             | Tõmbekapis                  | <b>6 M NaOH</b>                                                    |
| $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ (l)          | Tõmbekapis                  | <b>Nessler reagent</b>                                             |
| $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (l) | Mikroskoobi kõrval          | <b><math>\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]</math></b> |
| Formaldehüüd                                         | Tõmbekapis                  | <b>Formaldehyde</b>                                                |
| 2 M $\text{CH}_3\text{COOH}$                         | Katseklaasialusel           | <b>2 M <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math></b>                     |
| 2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$                          | Katseklaasialusel           | <b>2 M <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>                      |
| 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$                     | Katseklaasialusel           | <b>2 M <math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math></b>                 |
| 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$            | Katseklaasialusel           | <b>2 M <math>(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4</math></b>        |
| 2 M $\text{K}_2\text{CrO}_4$                         | Katseklaasialusel           | <b>2 M <math>\text{K}_2\text{CrO}_4</math></b>                     |

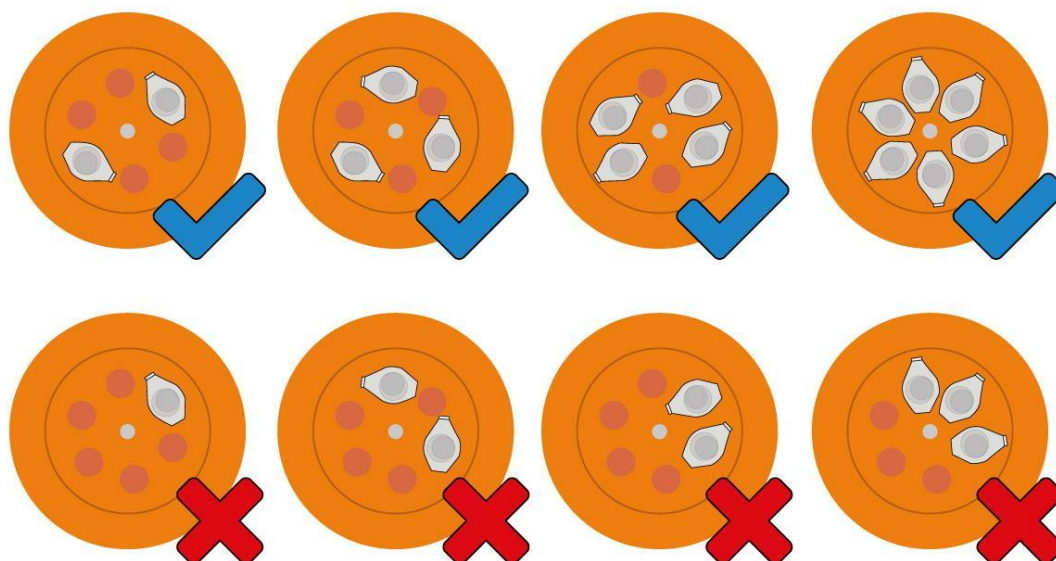
**Laborivahendid:**

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Plasttubid                          | 8 |
| Plasttubide alus                    | 1 |
| Klaaspulk                           | 1 |
| Klaasist Pasteuri pipett            | 1 |
| Mikroskoobi alusklaasid             | 1 |
| Tsentrifuug (üldiseks kasutamiseks) |   |
| Vesivann (üldiseks kasutamiseks)    |   |
| Mikroskoop (üldiseks kasutamiseks)  |   |

### Juhend:

#### Tsentrifuugi kasutamine:

1. Ava tsentrifuugi kaas.
2. Sisesta tuubid tsentrifuugi nii, et raskus jaotuks ühtlaselt.



Pildi allikas: <https://bento.bio/protocol/biotechnology-101/centrifuge-intro/>

3. Kui on vaja tsentrifuugida ainult ühte tuubi, on vaja lisada vastukaal (tuub sildiga “X”, tsentrifuugi kõrval).
4. Veendu, et märgid üles, kus oli tsentrifuugi viidud tuub (kohad on märgitud numbritega).
5. Sule kaas ja vajuta, kuni kuuled plõksu.
6. Vajuta “START” nuppu.

Küsi vajadusel abi laboriassistendilt.

#### Mikroskoobi kasutamine:

1. Kasuta kollast läätse.
2. Pane selle alla mikroskoobi alusklaas.
3. Vaata mikroskoobi tööpinda, mille peal on alusklaas (**mitte läbi okulaari!**) ja keera suuremat musta nuppu (tähistatud fotol), et tööpind läheneks läätsele (**välldi läätse kokkupuudet lahusega!**).



4. Vaata läbi okulaari ja langeta aeglaselt tööpinda, kuni vaade muutub selgeks.

**Märkus:** Kui lääts puutus kokku lahusega, teata sellest koheselt laboriassistendile (punkte selle eest maha ei võeta).

#### **Hindamine:**

Punkte võetakse maha:

1. Iga kord, kui on vaja juurde anda tundmatut lahust (märgitud kui XX.1 – XX.3).
2. Iga kord, kui on vaja asendada katkist laboriklaasi.

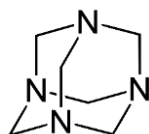
Punkte ei võeta maha:

1. Kui on vaja juurde anda ükskõik millist muud lahust peale tundmatute lahuste.
2. Kui on vaja juurde anda lakmuspaberit.
3. Kui on vaja asendada formaldehüüdi reaktsiooni käigus hägustunud tuubi.
4. Kui on vaja juurde anda destilleeritud vett.

## Tulemused ja teoreetiline osa

1. Kirjuta oma proovide numbrid ning lahusest tuvastatud katioonid.
2. Kirjuta reaktsioonivõrrand põhjendamaks, miks on oluline lakmuspaber enne  $\text{NH}_4^+$ -ioonide määramist märjaks teha.
3. Nessleri reaktiivi ning  $\text{NH}_4^+$ -ioonide vahelise reaktsiooni lühendatud ioonvõrrand on järgmine:  $\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{X} + 7\text{Y}^- + 3\text{Z}$ . Kirjuta X,  $\text{Y}^-$  ja Z keemilised valemid.
4. Kirjuta ja tasakaalusta võrrand  $\text{KCl}$  ja  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  vahelise reaktsiooni jaoks.
5.  $\text{NH}_4^+$ -ioonide reageerimisel formaldehüüdiga tekib urotropiin. Selle reaktsiooni tasakaalustamata võrrand on:  
 $\text{NH}_4^+(\text{l}) + \text{formaldehüüd} \rightarrow \text{urotropiin}(\text{l}) + \text{A}^+(\text{l}) + \text{B}(\text{v})$

urotropiin -



Kirjuta ja tasakaalusta see reaktsioonivõrrand.