

Ülesanne 1. Adamantaan

(8 p)

Adamantaan on omapärase struktuuriga tri- ehk kolmetsükliline küllastunud süsivesinik. Hapnikuga rikastatud konstantse ruumalaga $V = 2,000 \text{ dm}^3$ anum as 480,0 mg tahke adamantaani täielikult põlemisel tõusis anumasisene rõhk $\Delta p = 0,1724 \text{ atm}$ võrra. Temperatuur anum as oli $T = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$. Eelda, et tekkisid ainult gaasilised produktid ning kehtib ideaalgaasi olekuvõrrand ($pV = nRT$, kus n on gaasiliste ühendite koguhulk ning $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Lihtsuse mõttes võib temperatuurimuutuse tühiseks lugeda.

a) Kirjuta küllastunud tritsükliliste süsivesinike üldvalem. (1)

Vihje: küllastunud lineaarsete süsivesinike üldvalem on C_xH_{2x+2} .

b) Kirjuta ja tasakaalusta tritsükliliste küllastunud süsivesinike üldine täieliku põlemise võrrand. (1)

c) Tuvasta arvutustega adamantaani brutovalem. (3)

Adamantaani broomimisel ühe ekvivalendi molekulaarse broomiga sobiva katalüsaatori juuresolekul tekib ainult kaks erinevat optiliselt mitteaktiivset monobroomitud isomeeri.

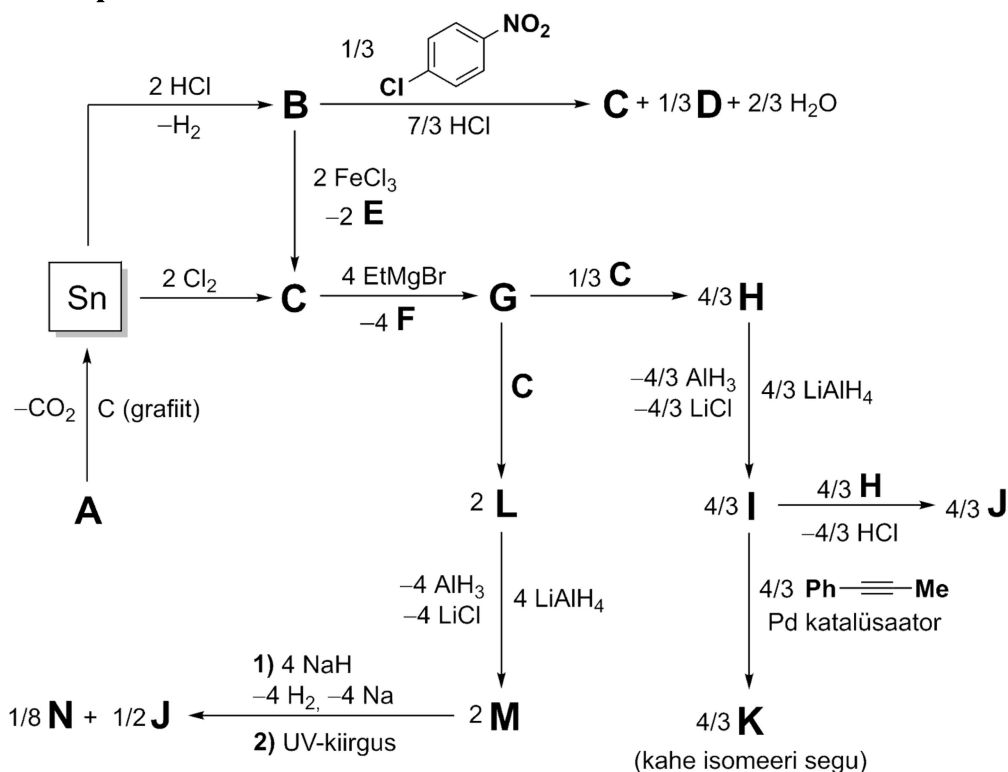
d) Milline anorgaaniline kõrvalprodukt tekib adamantaani broomimisel? (1)

e) Joonista i) adamantaani ja ii) mõlema broomimisel tekkiva isomeeri struktuurivalemid. (2)

Ülesanne 2. Huvitavad tinaühendid

(9 p)

Järgneval skeemil on toodud mõningate orgaaniliste ja anorgaaniliste tinaühendite saamise viisid ning nende rakendused. NB! Kõik joonisel toodud reaktsioonid on tasakaalustatud ning muid kõrvalprodukte ei teki.



Et tähistab etüülrühma (CH_3CH_2-). Ühend D on ammooniumsool. Ühend F on anorgaaniline segasool. Ühendi I pikemate alküülahelatega analoog on hästi tuntud reagent orgaanilises sünteesis. Ühend J sisaldab üht Sn-Sn üksiksidet. Kõrge sümmeetriaga klaster N sisaldab 12 Sn-Sn üksiksidet.

a) Tuvasta ühendid A-N. Joonista ainult ühendite D, J, K ja N puhul struktuurivalemid. (7)

b) Milliste reaktsioonide kohta käivad järgnevad mõisted?

Karbotermiline redutseerimine, ligandide ümberjaotumine, hüdrostannüülimine, fotolüüs. (2)

Ülesanne 3. Läbivooluelement

(11 p)

Läbivooluelement (ingl *redox flow battery*) on akutehnoloogia, milles kasutatakse elektrienergia hoiustamiseks kahe elektrolüüdilahuse pöörduvat redoksreaktsiooni. Lahuseid hoitakse eraldi-seisvates mahutites, kust need pumbatakse prootoneid juhtiva membraaniga poolitatud reaktorisse, milles toimub redoksreaktsioon. Läbivooluelemendid on pikema elueaga ning ohutumad võrreldes tänapäeval laialt levinud liitiumioonakudega, kuid samas on nende energiatihedus märkimisväärselt väiksem.

Ühes levinud läbivooluelemendis kasutatakse elementi **X** neljas erinevas oksüdatsiooniastmes. Selline elektrokeemiline rakk põhineb alltoodud poolreaktsioonidel, mille redokspotentsiaalid on vastavalt E_I^0 ja E_{II}^0 .

Poolreaktsioon 1: $\text{XO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{XO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E_I^0 = +1,00 \text{ V}$)

Poolreaktsioon 2: $\text{X}^{v+} + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^{(v-1)+}$ (E_{II}^0)

Elektrokeemilise raku potentsiaal on antud Nernsti võrrandiga:

$$E_{\text{rakk}} = E_{\text{rakk}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

kus E_{rakk} on tasakaaluline rakupotentsiaal, E_{rakk}^0 on raku standardpotentsiaal, T on temperatuur, z on reaktsioonis osalevate elektronide arv ning $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ja $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. Q on produktide ja lähteainete kontsentratsioonide suhe kindla E_{rakk} väärtuse juures.

Reaktsiooni $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$ jaoks on $Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$, kus $a-d$ on stöhhiomeetrilised

koefitsiendid. Allolevas tabelis on toodud mõningad redokspaarid ning nendele vastavad redokspotentsiaalid.

Redokspaar	$E_{II}^0 \text{ (V)}$
$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,520
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,424
$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0,370
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,440
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,159
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,500
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,920

a) Tuvasta arvutustega element **X** kui $Q = 2,367 \cdot 10^{-2}$ korral $E_{\text{rakk}} = 1351 \text{ mV}$. Läbivooluelement töötab $T = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. (1,5)

b) Kirjuta **i)** anoodil ja katoodil toimuvate poolreaktsioonide võrrandid ning **ii)** läbivooluelemendis iseeneslikult toimuva reaktsiooni summaarne ioonvõrrand. (2)

Läbivooluelemendi elektrolüüdilahuse valmistamisel kasutatakse elemendi **X** kristallhüdraati **A** (hapniku massiprotsent $w_0(\text{A}) = 63,22\%$), milles **X** esineb katiooni XO^{2+} koostises. Soola **A** toodetakse väävelhappe kontsentreeritud vesilahuses oksiidi X_2O_5 redutseerimisel vääveldioksiidiga.

c) Tuvasta arvutustega kristallhüdraati **A** valem ning kirjuta selle süstemaatiline nimetus. (2,5)

d) Kirjuta ja tasakaalusta kristallhüdraati **A** saamise reaktsioonivõrrand. (1)

Läbivooluelemendi laetust saab hinnata tasakaalulise potentsiaali mõõtmise kaudu. Elemendi laadimisel ja töötamisel tasakaaluline potentsiaal muutub vastavalt redokspaaride komponentide kontsentratsioonide muutusele.

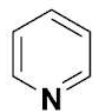
e) Ühe paagi elektrolüüdilahuses oli esialgu $1,00 \text{ mol dm}^{-3} \text{X}^{(v-1)+}$ ja $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{X}^{v+}$ ning teises paagis $1,00 \text{ mol dm}^{-3} \text{XO}_2^+$ ja $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{XO}^{2+}$. Läbivooluelemendi töötamise käigus vähenes rakupotentsiaal $\Delta E_{\text{rakk}} = 28,8 \text{ mV}$ võrra. Arvuta lõplikud elementi **X** sisaldavate osakeste kontsentratsioonid. Läbivooluelement töötas $T = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. pH muutuse võib tühiseks lugeda. (4)

Ülesanne 4. Aromaatsus

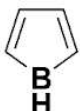
(9 p)

Tsüklilisi konjugeeritud ühendeid saab liigitada aromaatsseteks, mitte-aromaatsseteks või antiaromaatsseteks. Selline liigitus võimaldab kergelt hinnata ühendite stabiilsust: aromaatsed ühendid on üldjuhul stabiilsemad ning antiaromaatsed labiilsemad kui mitte-aromaatsed ühendid.

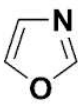
- a) Märgi iga heterotsükli kohta, kas tegemist on aromaatsel, mitte-aromaatsel või antiaromaatsel ühendiga. Põhjenda oma vastuseid lühidalt Hückeli reeglite alusel. (5)



püridiin



borool



oksasool

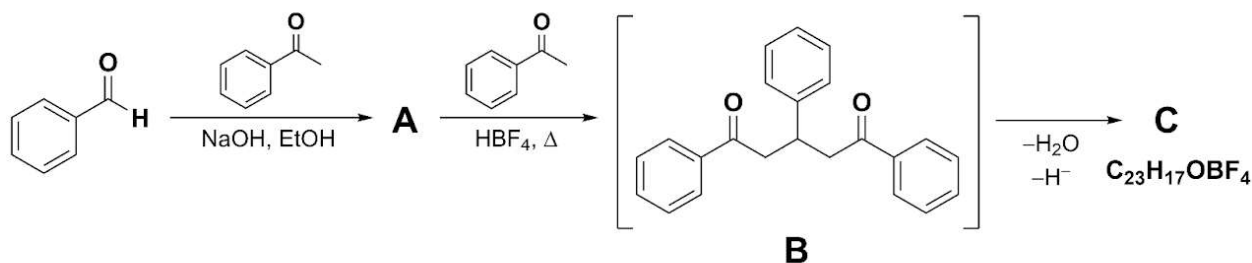


tiasepiin



tiopüraan

Aromaatsus võib stabiliseerida esmapilgul üllatava struktuuriga ühendeid. Üheks selliseks näiteks on pürülliumkatiooni sisaldav sool **C**. Antud ühendit saab sünteesida fenüületanoonist ja bensaldehüüdist. Sünteesi esimeses etapis tekib enoon **A**. Ühendile **A** teise ekvivalendi fenüületanooni lisamisel ja happelises lahuses kuumutamisel tekib vaheühend **B**, mille tsükliceerumisel moodustub nelja aromaatsset tsükli sisaldav sool **C**.

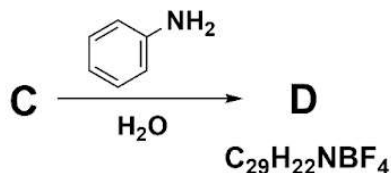


- b) Joonista ühendite **A** ja **C** struktuurivalemid. (2)

- c) Kuidas nimetatakse ühendi **A** sünteesi reaktsiooni? (1)

- ☐ Elektrofiilne asendusreaktsioon aromaatses tuumas
☐ Nukleofiilne asendusreaktsioon
☐ Hüdroolüüs
☐ Aldoolkondensatsioon
☐ Elimineerimisreaktsioon

Pürülliumsooladest saab kergesti valmistada teisi aromaatsed ühendeid. Näiteks on võimalik ühendile **C** vee ja aniliini lisamisel valmistada püridiiniumisoola **D**, milles on viis aromaatsset tsükli. Veega reageerides tekib esmalt kolme aromaatsset tsükliga diketoon, millest aniliiniga kahe kondensatsioonireaktsiooni tulemusel moodustub sool **D**.

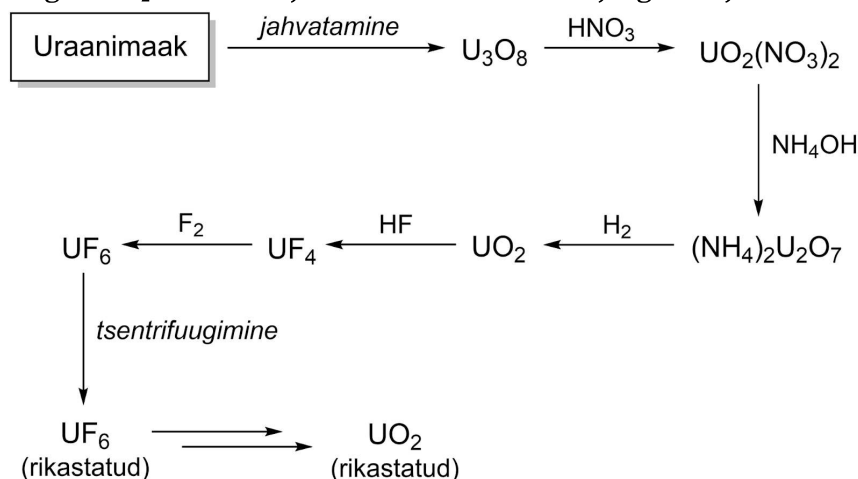


- d) Joonista ühendi **D** struktuurivalem. (1)

Ülesanne 5. Tuumaenergeetika

(13 p)

Tuumaenergeetika sai alguse 1930ndatel aastatel kui avastati, et uraani pommitamisel neutronitega lõhestuvad selle tuumad, vabastades tohutult energiat. Protsess uraanimaagi kaevandamisest energia tootmiseni on nn tuumakütuse tsükkel, mis on üks keerulisemaid tööstusahelaid maailmas. Tuumareaktorites kasutatakse rikastatud uraan(IV)oksiidist kütusevardaid. Uraanimaagist UO_2 tootmine ja rikastamine toimub järgneva jada kohaselt:



- a) Lõpeta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrandid **1–4**. Reaktsioonis **1** tekib pruunikas mürgine gaas, reaktsioonis **2** tekib kõrvalproduktina plahvatusohtlik väetisena kasutatav kristalne aine ning reaktsioonis **3** eraldub teravalõhnaline gaas. (3)

Reaktsioon 1: $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \dots$

Reaktsioon 2: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + \dots$

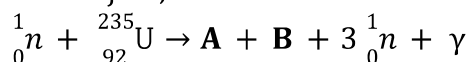
Reaktsioon 3: $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + \dots$

Reaktsioon 4: $\text{UO}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{UF}_4 + \dots$

Uraanimaagis on uraani molaarne isotoopkoostis 99,28% ^{238}U , 0,71% ^{235}U ning ülejäänud 0,01% moodustavad teised isotoobid, kuid ainult ^{235}U võimaldab tuumalõhustamisprotsessi neutroni haaramisel. Siiski ei sisalda aga maagist toodetud UO_2 piisavalt ^{235}U , mistõttu rikastatakse uraani gaasilise UF_6 tsentrifuugimise abil. Rikastamisel jaguneb UF_6 kaheks: rikastatud UF_6 -ks, mille $^{235}\text{UF}_6$ sisaldus on vähemalt 3,0% ning vaesestatud UF_6 -ks, mille $^{235}\text{UF}_6$ sisaldus maksimaalselt 0,30%.

- b) Lähtudes massi jäävuse seadusest, arvuta kui palju naturaalse isotoopkoostisega UF_6 oleks vaja, et toota 1,0 kg rikastatud UF_6 ? Esita vastus kahe tüvenumbri täpsusega. (2)

Rikastatud UF_6 viiakse seejärel tagasi UO_2 kujule ning vormitakse kütusevardad. Järgnevalt vaatleme lihtsustatud tuumareaktori mudelit, milles lõhestub ^{235}U tuum neutroni haaramisel kahe erineva elemendi isotoopideks **A** ja **B**, kolmeks neutroniks ning kiirgab gammaosakese:



- c) Tuvasta arvutustega isotoobid **A** ja **B** kui on teada, et **A** tuumas on 1,56 korda rohkem prootoneid ning 1,43 korda rohkem neutroneid kui **B** tuumas. Esita vastus analoogselt ülaltoodud võrrandile kujul ${}_y^x\text{Element}$, kus x ja y tähistavad vastavalt antud elemendi isotoobi massiarvu ja prootonite arvu. (2)

Tuumade lõhestumisel eraldunud soojusenergia muudetakse tuumareaktoris elektrienergiaks. Selleks jahutatakse reaktorit jahutusveega. Reaktorilt võetud soojusenergia aurustab jahutusvee, mis suunatakse elektri genereerimiseks turbiini. Seejärel veeaur kondenseerub ning alustab uut jahutustsükli.

- e) Arvuta jahutusvee läbivool (kg s^{-1}), mis oleks vajalik 580 MW võimsuse juures töötava tuumareaktori temperatuuri konstantsena hoidmiseks. Vesi siseneb jahutisse temperatuuril $T = 20,0\text{ }^\circ\text{C}$. Vee erisoojusmahtuvus on $C_m = 4,186\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ning aurustamissoojus $C_{\text{aur}} = 43,9\text{ kJ mol}^{-1}$. (1,5)

Kuigi isotoobid **A** ja **B** on kõige tõenäolisemad tuumalõhestumise produktid, võib lisaks neile tekkida ka palju muid isotoope, näiteks radioaktiivsed ^{137}Cs ja ^{90}Sr , mis on peamised kiirgusallikad tuumajäätmetes. Isotoopide radioaktiivsust iseloomustab eriaktiivsus α – füüsikaline suurus, mis on defineeritud kui tuumade lagunemiste arv ühes sekundis ühe grammi radioaktiivse materjali kohta. Eriaktiivsuse ühik on Bq g^{-1} (Becquereli grammi kohta). Näiteks eriaktiivsus $\alpha = 1 \text{ Bq g}^{-1}$ tähistab, et ühes grammis aines toimub keskmiselt ühe tuuma lagunemine sekundis.

Radioaktiivne lagunemine on esimest järgu kineetiline protsess, mida kirjeldab võrrand:

$$r = \lambda N(t),$$

kus r on lagunemiste arv sekundis (s^{-1}), λ on osakesele omane konstant (s^{-1}) ning $N(t)$ on radioaktiivsete tuumade arv ajahetkel t . Sama võrrandi saab kirjutada ka kujul:

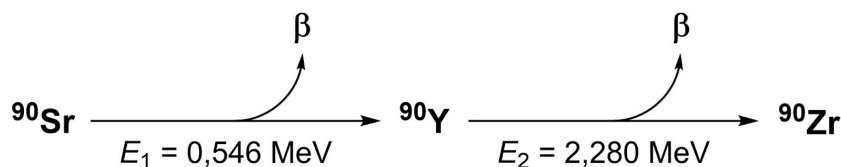
$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t},$$

kus N_0 on esialgne radioaktiivsete tuumade arv.

f) Arvuta ^{90}Sr poolestusaeg $\tau_{1/2}$ (aastates) kui selle eriaktiivsus on $\alpha(^{90}\text{Sr}) = 5210 \text{ GBq g}^{-1}$. (2)
Radioaktiivse materjaliga kokku puutuvate inimeste ohutuse tagamiseks on määratud ranged piirväärtused kiirgusdooside jaoks. Üks kiirgusdoosi (D_R) mõõtmise ühik on gray (Gy). Kiirgusdoos 1 Gy on võrdne doosiga 1 J kg^{-1} , ehk kus üks kg kudet neelab 1 J kiirgust. Radioaktiivse kiirguse kahjuliku mõju paremaks hindamiseks kasutatakse aga nn ekvivalentset doosi, millega võetakse arvesse kiirguse tüüpi. Ekvivalentne doos (H) on seotud kiirgusdoosiga läbi võrrandi:

$$H = D_R \cdot W_R,$$

kus W_R on ühikuta kaalutegur ($W_R = 20$ α -osakeste jaoks ning $W_R = 1$ β - ja γ -osakeste jaoks). H SI ühik on sievert (Sv). ^{90}Sr laguneb vastavalt alltoodud võrrandile. Mõlemas etapis eraldub β -osake joonisel toodud energiaga (E_1 või E_2 , kus $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). Arvesta, et ^{90}Y lagunemine on ^{90}Sr lagunemisega võrreldes praktiliselt silmapilkne.



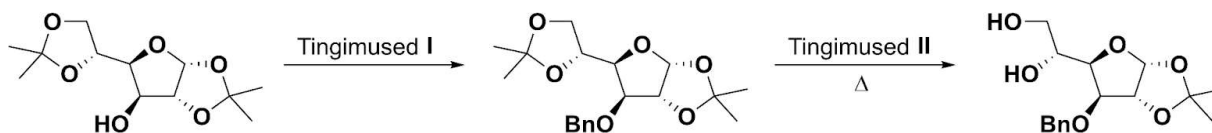
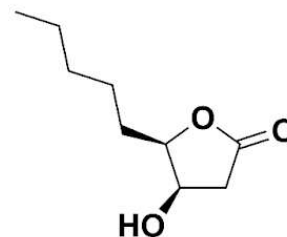
g) Oletame, et juhtus mõeldamatu ning $m_{^{90}\text{Sr}} = 25 \text{ g}$ sisaldav kütusevarras läks kaduma. Hinda arvutuslikult minimaalset kaugust vardast, kus saaks elada inimene kehamassiga $m_i = 65 \text{ kg}$ ja kiirgust neelava kehapindalaga $A = 0,68 \text{ m}^2$ nii, et aastaga saadav ekvivalentne doos H_{aasta} ei ületaks lubatud aasta keskmist doosi $H_{\text{keskmise}} = 1 \text{ mSv aasta}^{-1}$. Eelda, et ^{90}Sr eriaktiivsus on sama mis eelmises alapunktis ning et varras on isotroopiline kiirgusallikas, st see kiirgab igas suunas sama intensiivsusega.

Vihje: isotroopilise kiirguse voog kaugusel d selle allikast on $\frac{P}{4\pi d^2}$, kus P on kiirguse võimsus kiirgusallika vahetuses läheduses ning inimese suurus on varda ja inimese vahelisest kaugusest palju väiksem. (2,5)

Ülesanne 6. Feromooni süntees

(10 p)

Feromoonid on keemilised signaalained, mis võimaldavad teatud elusorganismidel, eelkõige putukatel, liigikaaslastega suhelda. Need täidavad mitmesuguseid rolle ning neid saab liigitada sugu-, häire- ja mitmeteks teisteks feromoonideks. Järgnevalt uurime isaste Jaapani apelsinikärbe (*Bactrocera tsuneonis*) suguhormooni (joonisel) sünteesi. Süntees sai alguse alltoodud joonisel kujutatud diatsetaalist, mis valmistati paari sammuga glükoosist.



- a) Vali tingimuste **I** ja **II** jaoks loeteludest sobivad reagentid. Bn tähistab bensüülrühma ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$). (1)

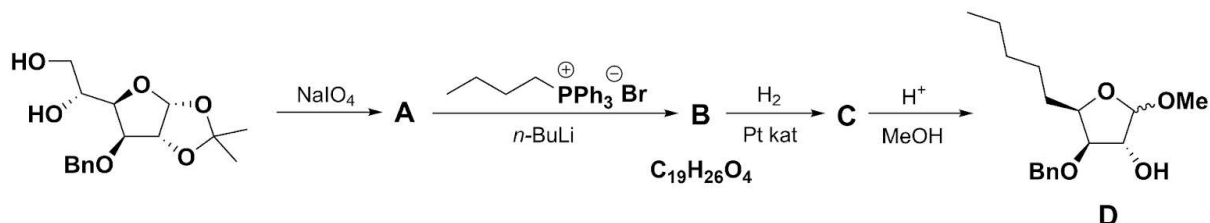
Tingimused **I**

- ☐ HCl, BnCl
- ☐ NaH, BnBr
- ☐ NaOH, BnOH
- ☐ AlBr_3 , BnBr
- ☐ $t\text{-BuOK}$, Bn_2O

Tingimused **II**

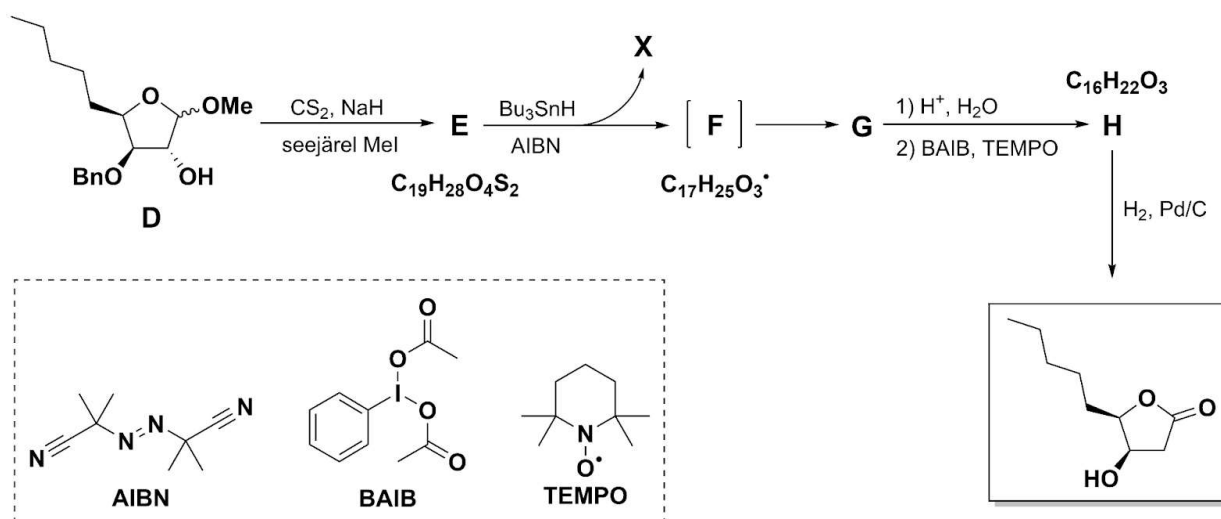
- ☐ Na(Hg) amalgaam
- ☐ CH_3COOH , H_2O
- ☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
- ☐ Knts. HCl
- ☐ KOH, H_2O

Vitsinaalse diooli oksüdeerimisel saadi aldehüüd **A**, millele Wittigi reagenti lisamisel saadi alkeeni **B** *trans*-isomeer. Järgneva hüdrogeenimisega jõuti ühendini **C**. Atsetaali hüdroolüüsil saadi ühend **D** kahe stereoisomeeri seguna ühe stereotsentri epimeriseerumise tõttu.



- b) Joonista ühendite **A–C** struktuurivalemid. (3)

Järgnevalt viidi ühendiga **D** läbi Barton-McCombie reaktsioon. Esmalt aktiveeriti hüdroksüülrühm süsinikdisulfiidi, metüüljodiidi ja naatriumhüdriidi abil ksantaatestrina **E**. Ksantaatestri funktsionaalrühma üldkuju on $\text{RO}(\text{C}=\text{S})\text{SR}'$, kus R ja R' tähistavad süsinikahelaid. Ühendi **E** redutseerimisel tributüültahtahüdriidi ja AIBN abil saadi esmalt sekundaarne süsinikradikaal **F**, mis Bu_3SnH -lt vesiniku võtmisel andis ühendi **G**. Kõrvalproduktina tekkis tinaühend **X** ($M_x = 397,22 \text{ g mol}^{-1}$). Happeline hüdroolüüs ning seejärel oksüdeerimine andis ühendi **H**, millelt kaitsva rühma eemaldamisel jõutigi soovitud lõpp-produktini.



c) Joonista ühendite **E**, **G** ja **H** ning radikaali **F** struktuurivalemid. (3,5)

d) i) Milline termodünaamiline tegur soodustab enim ksantaatestri **E** lagunemist **F**-ks? (0,5)

- ☐ $\text{N} \equiv \text{N}$ sideme tekkimine AIBN lagunemisel (N_2 eraldumine)
- ☐ $\text{S}-\text{Sn}$ sideme tekkimine ühendis **X**
- ☐ $\text{C}=\text{O}$ sideme tekkimine ühendis **X**
- ☐ Sekundaarse süsinikradikaali teke ühendis **F**
- ☐ $\text{C}-\text{H}$ sideme tekkimine ühendis **G**

ii) Joonista tinaühendi **X** struktuurivalem. (1)

e) i) Tuvasta joodi oksüdatsiooniaste ühendis **BAIB**. (0,5)

ii) Vali õige variant. Oksüdeerimiseks piisab kui kasutada: (0,5)

- ☐ BAIB katalüütilises ja TEMPO katalüütilises koguses
- ☐ BAIB katalüütilises ja TEMPO stöhhiomeetrilises koguses
- ☐ BAIB stöhhiomeetrilises ja TEMPO katalüütilises koguses
- ☐ BAIB stöhhiomeetrilises ja TEMPO stöhhiomeetrilises koguses