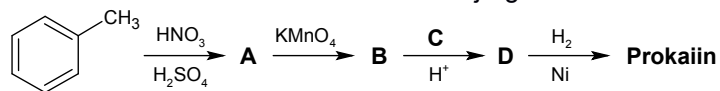


5. Prokaiin ($C_{13}H_{20}N_2O_2$) on *para*-asendatud bensoehappe ester, mis toimib naatriumkanali blokeerijana, takistades nii närvisignaali ülekannet. See omadus võimaldab prokaiini kasutada kohaliku tuimestina näiteks hambaravis. Prokaiini sünteesi saab alustada toluuenist järgmiselt:



- a) Ühendi **A** sünteesil võib tekkida erinevaid kõrvalprodukte. Lähtudes metüül-
rühma suunavatest omadustest, joonistage **A** ja kolme kõrvalprodukti
struktuurivalemid. (4)
- b) Kirjutage ühendite **A** ja **B** nomenklatuursed nimetused. (2)
- Alkohol **C** ($C_6H_{15}NO$) sünteesitakse 2-aminoetanoolist (C_2H_7NO) ja jodoetaanist
(C_2H_5I) kaaliumkarbonaadi juuresolekul kahe järjestikuse nukleofiilse asendus-
reaktsiooni tulemusena.
- c) Joonistage ühendite **B–D** ja prokaiini struktuurivalemid. (4)
- d) Miks kasutakse ühendi **C** sünteesil kaaliumkarbonaati? (1) 11 p

6. ülesanne on eelmistest mahukam, kuid kogu ülesande lahendamiseks vajalik info on ülesande tekstis olemas. 6. ülesande tulemust ei võeta arvesse piirkondliku paremusjärjestuse moodustamisel, aga arvestatakse keemia-olümpiaadi lõppvooru kutsumisel.

6. Osa I. Analüütilises keemias kasutatakse spektroskoopiat lahuste kontsentratsioonide määramiseks. Selleks suunatakse kindlal lainepikkusel intensiivsusega I_0 valguskiir läbi lahuse ning mõõdetakse samal lainepikkusel lahust läbinud valguskiire intensiivsus I_1 . Lahuse neelduvuseks nimetatakse kümnendlogaritmi lahust läbinud algse valguskiire intensiivsuse ja lahusest läbi tulnud valguskiire intensiivsuse suhtest.

Vastavalt Beeri–Lamberti seadusele on lahuse neelduvus mingil lainepikkusel võrdeline mõõtküveti laiuse ja lahuses oleva aine kontsentratsiooniga. Võrdetegurit nimetatakse ekstinktsioonikoefitsiendiks. Intuitiivselt mõeldes, mida rohkem aineosakesi on lahuses, seda rohkem jäävad osakesed valguskiire teele ette. Samuti, mida pikem on valguskiire teekonna pikkus, seda suurem on tõenäosus, et kiire teele jääb mõni aineosake.

Teraseproov **B**, massiga 1,374 g lahustati ning proovis sisaldunud mangaan ja kroom oksüdeeriti permanganaat- (MnO_4^-) ja dikromaatioonideks ($Cr_2O_7^{2-}$). Lahust lahjendati 1 M H_2SO_4 -ga mõõtkolvis ruumalani 100,0 cm^3 . Lahuse läbilaskvused mõõdeti 1,0 cm laiuses küvetis, kasutades võrdluslahusena 1 M H_2SO_4 lahust. Mõõdetud läbilaskvused olid 440 nm ja 545 nm juures vastavalt 35,5% ja 16,6%.

440 nm juures võrdub permanganaadi ekstinktsioonikoefitsiendi väärtus $95 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ja dikromaadil $370 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ning 545 nm juures on permanganaadi ekstinktsioonikoefitsient $2350 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ja dikromaadil $11 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

- a) Leidke lahuse molaarsed neelduvused 440 nm ja 545 nm juures. (2)
- b) Arvutage antud andmete põhjal mangaani ja kroomi massiprotsendiline sisaldus proovis **B**. (4)

Osa II. Hiljuti hakati kasutama massispektromeetriaat kõrgahjus Fe tootmise optimeerimiseks. Massispektromeetrias kasutatakse ära füüsikalist fakti, et magnetväli mõjutab liikuvat laenguga osakest jõuga nii, et osakese liikumissuund muutub. Muutumise määr on sõltuvuses osakese massist, mistõttu massispektromeetris ioniseeritakse analüüsitava proov ning suunatakse tekitatud ioonid magnetvälja mõjualasse. Kui ioonid on eri massidega, sisenevad nad detektorisse eri kohtades, tekitades siis vastavalt erinevates asukohtades jooned. Joonte intensiivsus on võrdeline vastavas kohas detektorit tabanud ioonide arvuga.

Kõrgahjust võetud proovi saab analüüsida, kasutades massi ja laengu suhet (m/z) N_2 , CO , CO_2 ioniseerimisel saadud ioonide korral (N_2^+ , CO^+ , CO_2^+). Iga ioon annab mitu m/z joont, mis vastavad erineva isotoopkoostisega, kuid sama keemilise valemiga molekulide ioonidele ($^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$ jne). Joonte intensiivsus on määratud vastava isotoopkoostisega molekuli esinemissagedusega looduses.

Erinevate elementide isotoopide esinemissagedused: ^{12}C 98,9% ja ^{13}C 1,1%; ^{14}N 99,63% ja ^{15}N 0,37%; ^{16}O 99,76%, ^{17}O 0,04% ja ^{18}O 0,20%.

- a) Mitu joont võib olla i) N_2^+ , ii) CO^+ ja iii) CO_2^+ spektris? (3)
- b) Arvutage joonte $m/z = 29$ ja $m/z = 28$ intensiivsuste suhe (29 : 28) i) N_2^+ spektris; ii) CO^+ spektris. (4)
- c) Eeldage, et mõõdetud spektris on esindatud vaid N_2 , CO_2 ja CO ioonide jooned. Arvutage CO_2 ja CO kontsentratsioonide suhe $[CO_2]/[CO]$, kui spektris on 29 : 28 joonte intensiivsuste suhe 0,0088 ja 44 : 28 korral on suhe 0,34. Spekter on korrigeeritud nii, et joone intensiivsus $m/z = 28$ korral on proportsionaalne $[N_2] + [CO]$, ja $m/z = 44$ korral – $[CO_2]$. (3)

Vastavalt alltoodud kõrgahjus toimuvatele tasakaalulistele reaktsioonidele (1–3), algab Fe moodustumine kui $[CO_2]/[CO] < 0,6$.

- $Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3FeO + CO_2$ ($\Delta H > 0$)
 - $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ ($\Delta H < 0$)
 - $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ ($\Delta H \gg 0$)
- d) Kirjutage kõigi kolme reaktsiooni jaoks, mis suunas nihkub tasakaal kõrgahjus i) temperatuuri tõstmisel, ii) rõhu langemisel ja iii) $[CO]$ suurenemisel? (3)
- e) Kas raua tootmise efektiivsuse tõstmiseks on vaja suurendada või vähendada koksi lisamist kõrgahju, kui massispektri järgi $[CO_2]/[CO] = 1$? Põhjendage oma vastust. (1) 20 p