

# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

Nimi:

Kood: EST

# Sissejuhatus

- Kirjutage oma nimi ja kood igale vihiku leheküljele.
- Teoreetiline voor koosneb **8** ülesandest ja perioodilisustabelist, kokku 49 leheküljel.
- Teoreetilise vooru lahendamiseks on aega 5 tundi. **Alustage** alles siis kui on antud **START** käsklus.
- Kasutage vaid teile antud pastakat ja kalkulaatorit.
- Kirjutage lahendused etteantud kastidesse. Mujale kirjutatud lahendusi ei arvestata. Mustandipaberina kasutage käesoleva vihiku lehtede tagakülgi.
- Esitage vajalikud arvutused ettenähtud kastides. Täispunkte antakse õige vastuse eest vaid siis, kui on esitatud ka lahendus.
- Pärast töö lõpetamist asetage töö teile antud ümbrikusse. Ärge kleepige ümbrikut kinni.
- Te **peate lõpetama** kirjutamise koheselt kui **STOP** käsklus on antud.
- Ärge lahkuge oma kohalt enne, kui valvaja on seda lubanud.
- Ametlik inglisekeelne versioon on kasutamiseks kättesaadav vaid küsimuste tekkimisel.

Nimi:

Kood: EST

# Füüsikalised konstandid, võrrandid ja valemid

Avogadro konstant,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmanni konstant,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Universalne gaasi konstant,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Valguse kiirus,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Plancki konstant,  $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Elektroni mass,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

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

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 nanomeeter ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picomeeter ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

Ringi võrrand,  $x^2 + y^2 = r^2$

Ringi pindala,  $\pi r^2$

Ringi ümbermõõt,  $2\pi r$

Kera ruumala,  $4\pi r^3/3$

Kera pindala,  $4\pi r^2$

Braggi difraktsiooni valem:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

Kood: EST

|    |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
|----|-------------------------------|----|----------------|----|----|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|--|
| 1  | 00794<br>H<br>1.00794<br>0.28 | 2  | 4              | 5  | 6  | 7               | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |     |     |     |     |  |
| 2  | 6.941<br>Li                   | 3  | 20             | 21 | 22 | 23              | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36  |     |     |     |  |
| 3  | 2.9898<br>Na                  | 12 | 40.078<br>Ca   | 39 | 40 | 41              | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54  |     |     |     |  |
| 4  | 3.0983<br>K                   | 19 | 40.078<br>Ca   | 38 | 39 | 40              | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53  | 54  |     |     |  |
| 5  | 3.4678<br>Rb                  | 38 | 87.62<br>Sr    | 37 | 38 | 39              | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52  | 53  | 54  |     |  |
| 6  | 132.905<br>Cs                 | 56 | 137.327<br>Ba  | 55 | 56 | 57              | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70  | 71  | 72  |     |  |
| 7  | 23.02<br>Fr                   | 88 | (226.03)<br>Ra | 87 | 88 | 89-103<br>Ac-Lr | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 |  |
| 8  |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 9  |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 10 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 11 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 12 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 13 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 14 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 15 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 16 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 17 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
| 18 |                               |    |                |    |    |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |

Järjekorranumber →

← Aatommass

← Sümbol

← Kovalentne raadius, Å

|   |                      |
|---|----------------------|
| 1 | 1.00794<br>H<br>0.28 |
|---|----------------------|

|    |                |    |               |    |               |    |              |    |                |    |                |    |                |    |                |    |                |    |                |    |                |     |                |     |                |     |               |     |               |
|----|----------------|----|---------------|----|---------------|----|--------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|----|----------------|-----|----------------|-----|----------------|-----|---------------|-----|---------------|
| 57 | 138.906<br>La  | 58 | 140.115<br>Ce | 59 | 140.908<br>Pr | 60 | 144.24<br>Nd | 61 | (144.91)<br>Pm | 62 | 150.36<br>Sm   | 63 | 151.965<br>Eu  | 64 | 157.25<br>Gd   | 65 | 158.925<br>Tb  | 66 | 162.50<br>Dy   | 67 | 164.930<br>Ho  | 68  | 167.26<br>Er   | 69  | 168.934<br>Tm  | 70  | 173.04<br>Yb  | 71  | 174.04<br>Lu  |
| 89 | (227.03)<br>Ac | 90 | 232.038<br>Th | 91 | 231.036<br>Pa | 92 | 238.029<br>U | 93 | (237.05)<br>Np | 94 | (244.06)<br>Pu | 95 | (243.06)<br>Am | 96 | (247.07)<br>Cm | 97 | (247.07)<br>Bk | 98 | (251.08)<br>Cf | 99 | (252.08)<br>Es | 100 | (257.10)<br>Fm | 101 | (258.10)<br>Md | 102 | (259.1)<br>No | 103 | (260.1)<br>Lr |

Nimi:

Kood: EST

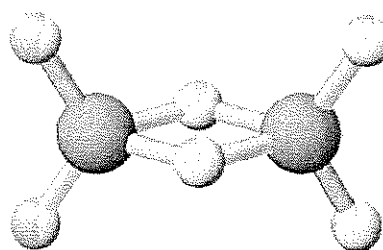
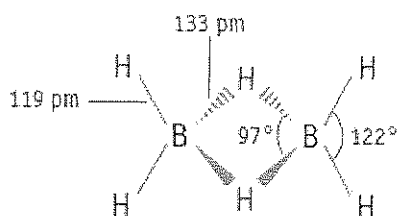
ÜLESANNE 1

7.5% summaarsest

|     |      |       |   |    |            |      |
|-----|------|-------|---|----|------------|------|
| a-i | a-ii | a-iii | b | c  | Ülesanne 1 |      |
| 4   | 2    | 2     | 2 | 10 | 20         | 7.5% |
|     |      |       |   |    |            |      |

a. Boorhüdriid ja teised boori ühendid

Boorhüdrüidi keemiat arendas esimesena Alfred Stock (1876-1946). Kokku on kirjeldatud üle 20 neutraalse boorhüdrüidi (boraani) molekuli üldvalemiga  $B_xH_y$ . Lihtsaim boorhüdriid on  $B_2H_6$ , diboraan.



i. Kasutades tabelis toodud andmeid leidke **molekulvalem** boorhüdriididele A ja B:

| Ühend | Olek (25 °C, 1 bar) | Boori massiprotsent | Molaarmass (g/mol) |
|-------|---------------------|---------------------|--------------------|
| A     | Vedelik             | 83.1                | 65.1               |
| B     | Tahke               | 88.5                | 122.2              |

A = \_\_\_\_\_ B = \_\_\_\_\_

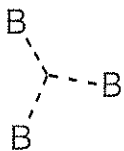
Nimi:

Kood: EST

ii. William Lipscomb sai 1976. aastal Nobeli preemia keemias “boorhüdroiidide struktuuriuuringute eest, mis on valgustanud keemilise sideme probleemi üldiselt”. Lipscomb mõistis et, *igas boorhüdroiidis on igal B aatomil vähemalt üks normaalne kaheelektronne side H aatomiga (B–H side)*. Lisaks sellele esineb veel mitut tüüpi sidemeid ning Lipscomb arendas sellest lähtuvalt välja *styx* numbrite süsteemi, kus:

$s$  = B–H–B sildade arv molekulis,

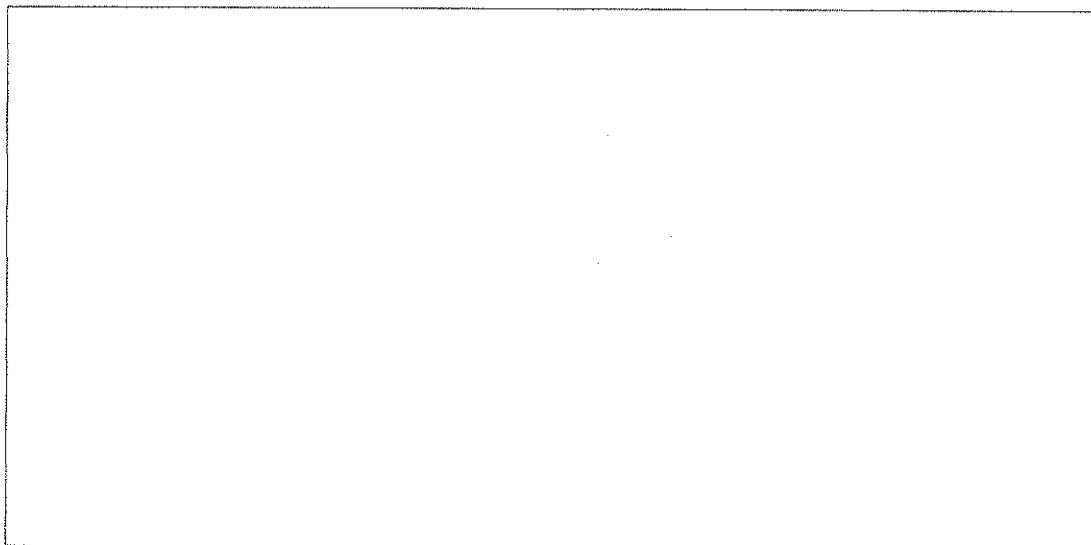
$t$  = 3-keskse BBB aatomi omavahelise sideme arv molekulis



$y$  = kahe keskse B–B aatomi omavaheliste sidemet arv molekulis,

$x$  = BH<sub>2</sub> rühmade arv molekulis.

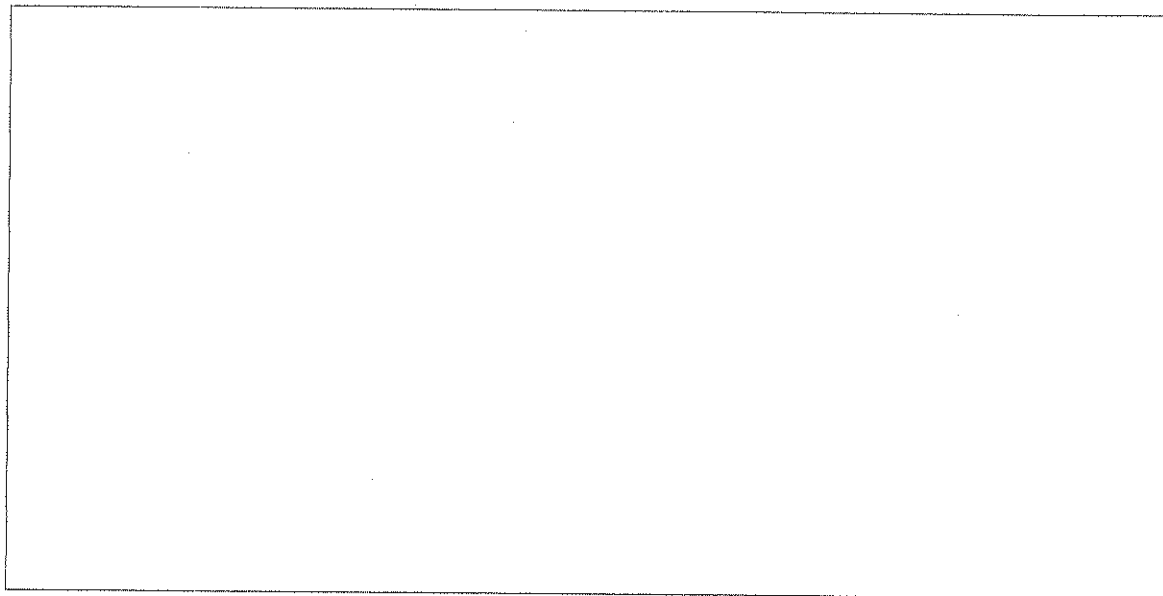
B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> jaoks on *styx* number 2002. Pakkuge välja struktuur tetraboraani, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, jaoks, mille *styx* number on 4012.



Nimi:

Kood: EST

iii. Booril baseeruv ühend ( $B_4CCl_6O$ ) koosneb boorist, süsinikust, kloorist ja hapnikust. Spektraalsed mõõtmised on näidanud, et molekul sisaldab kaht tüüpi B aatomeid, nii tetraeedrilise kui trigolaanse planaarse geomeetriaga, need aatomid esinevad molekulis suhtes 1:3. Samuti on spektrite abil tuvastatud CO kolmiksideme esinemine molekulis. Lähtudes molekulvalemist  $B_4CCl_6O$  pakkuge välja võimalik molekuli struktuur:



Nimi:

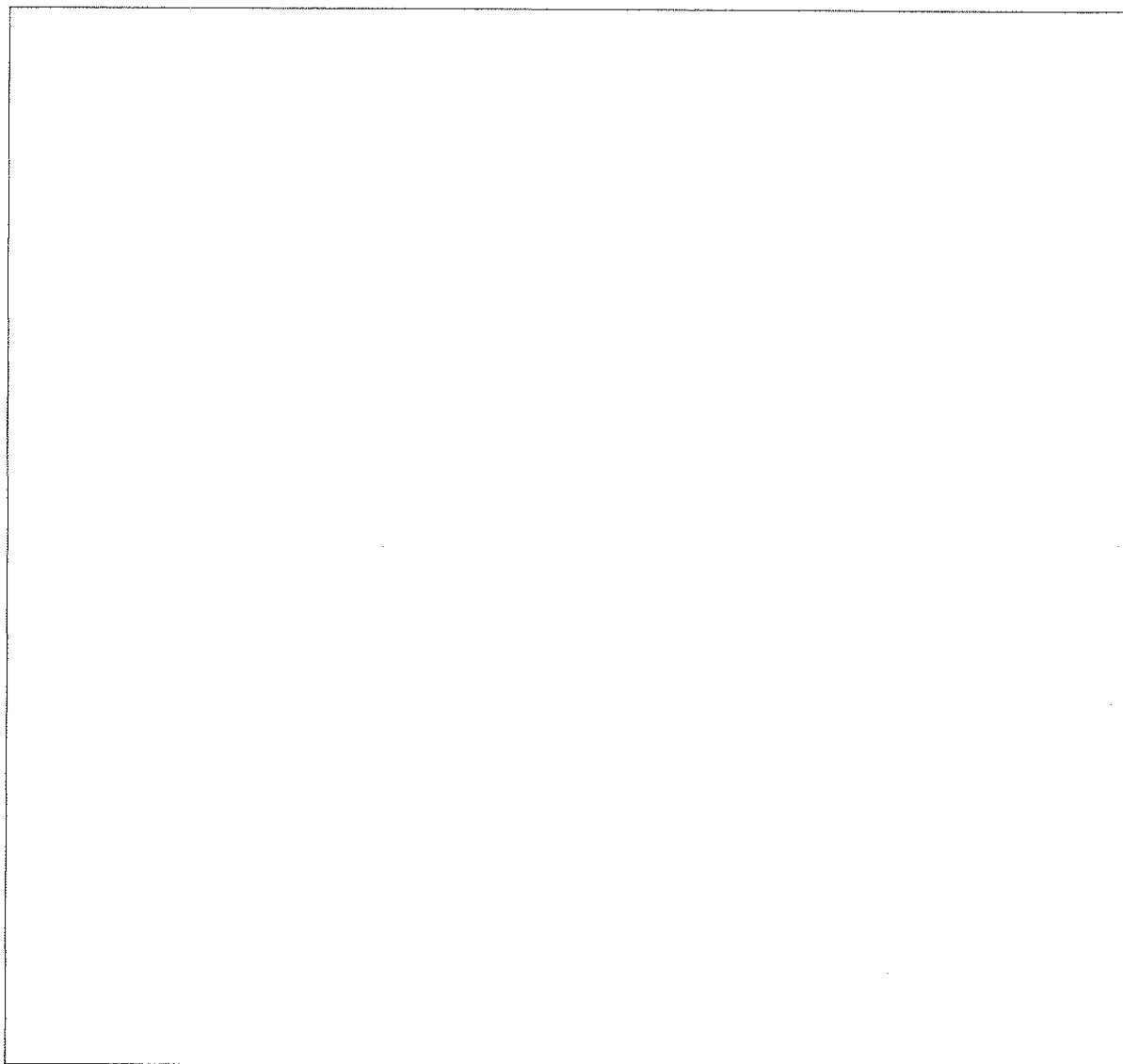
Kood: EST

**b. Boori ühendite termokeemia**

Leidke B-B üksiksideme dissotsatsioonientalpia ühendis  $B_2Cl_4(g)$  kasutades järgmist informatsiooni:

| Side  | Sideme dissotsatsioonientalpia (kJ/mol) |
|-------|---|
| B-Cl  | 443                                     |
| Cl-Cl | 242                                     |

| Ühend        | $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) |
|--------------|-----------------------------|
| $BCl_3(g)$   | -403                        |
| $B_2Cl_4(g)$ | -489                        |



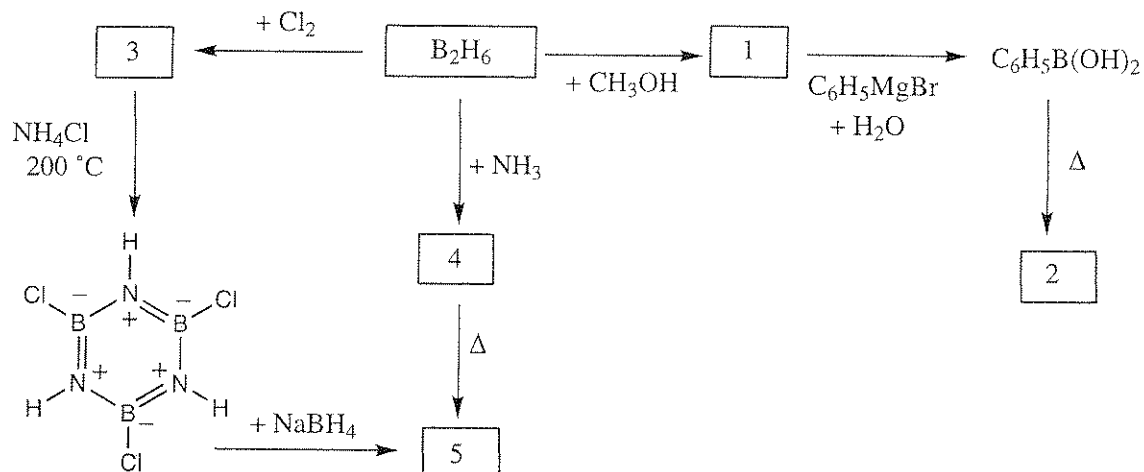


Nimi:

Kood: EST

**c. Diboraani keemia**

Joonistage alltoodud skeemil numbriga tähistatud ühendite struktuurid. Kõik nummerdatud ühendid on boori sisaldavad.



**MÄRKUSED:**

- Ühendi **5** keemistemperatuur on  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Kõikides reaktsioonides kasutatakse reagenti liiga.
- Külmumistemperatuuri vähenemine  $0.312\text{ g}$  ühendi **2** jaoks  $25.0\text{ g}$  benseenis on  $0.205\text{ }^\circ\text{C}$ . Benseeni krüoskoopiline konstant on  $5.12\text{ }^\circ\text{C/mol}$ aalne.

Nimi:

Kood: EST

| Ühendi number | Ühendi molekulaarstruktuur |
|---------------|----------------------------|
| 1             |                            |
| 2             |                            |
| 3             |                            |
| 4             |                            |
| 5             |                            |

Nimi:

Kood: EST

## ÜLESANNE 2

7.8% summaarsest

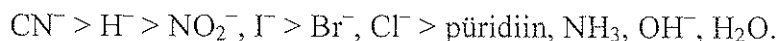
| a-i | a-ii | b-i | b-ii | c | Ülesanne 2 | 7.8% |
|-----|------|-----|------|---|------------|------|
| 4   | 4    | 6   | 1    | 5 | 20         |      |
|     |      |     |      |   |            |      |

### Plaatina(II) ühendid, isomeeria ja *trans*-efekt

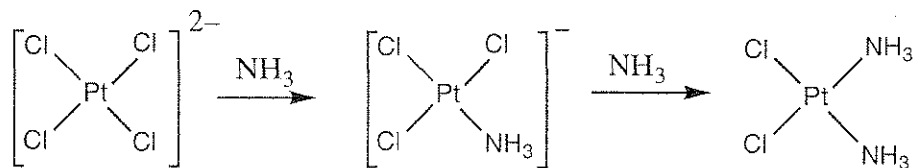
Plaatina ja teised 10. rühma metallid moodustavad ruut-planaarseid (*square planar*) komplekse, mille reaktsioone on väga palju uuritud. Näiteks on teada, et asendusreaktsioonide toimumisel ei muutu ühendi stereokeemia.



Samuti on teada, et asendusreaktsiooni kiirus sõltub ligandiga X *trans* asendis olevast ligandist, st joonisel ligandist T. Seda tuntakse kui *trans-efekti*. Kui T on üks molekulidest või ioonidest alltoodud loetelus, siis *trans*-asendis oleva ligandi asendumise kiirus väheneb vasakult paremale:



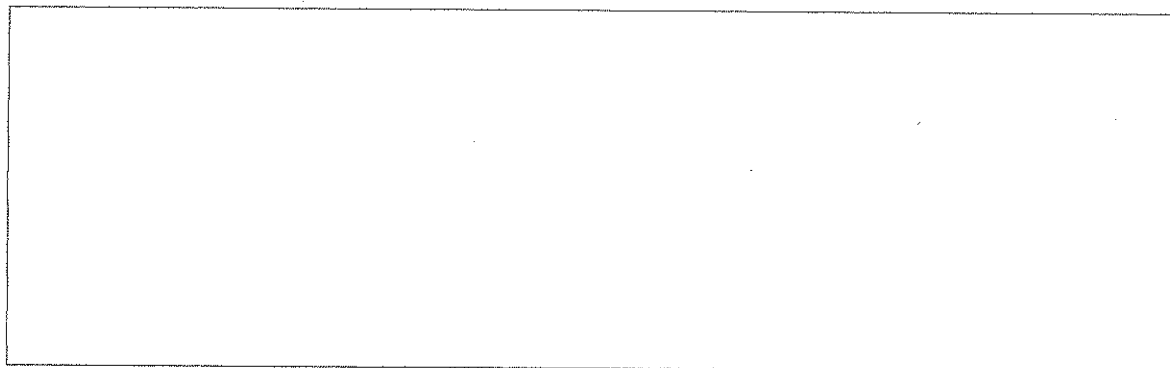
Seetõttu sõltub *cis*- ja *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> valmistamine *trans*-efektist. *cis*-isomeer on vähivastane ravim, mida nimetatakse ka *cisplatin* ning mille süntees lähtub K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> reaktsioonist ammoniaagiga.



Nimi:

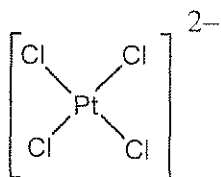
Kood: EST

i. Joonistage ühendi  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  ruut-planaarse geomeetria jaoks kõik stereoisomeerid (kus py = püridiin,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

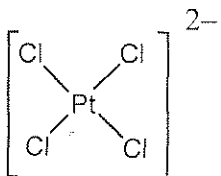


ii. Kirjutage reaktsioonskeemid koos vaheühendi(te)ga kõigi ruut-planaarsete  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  stereoisomeeride jaoks, kasutades reagentidena:  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , ja  $\text{NO}_2^-$ . Reaktsioonide kineetika sõltub *trans*-efektist.

*cis*-isomeer:



*trans*-isomeer:



Nimi:

Kood: EST

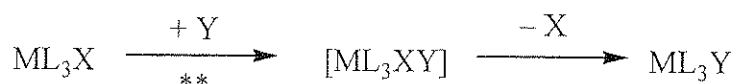
**b. Ruut-planaarsete komplekside asendusreaktsioonide kineetika uurimine**

Ligandi X asendumine ligandiga Y ruut-planaarses kompleksis



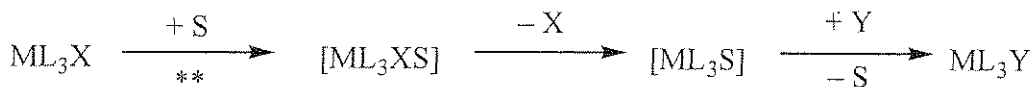
võib toimuda ühe või mõlema allkirjeldatud mehhanismi järgi:

- *Otsene asendus*: Liituv ligand Y kinnitub tsentraalse metalliaatomi külge, moodustades viie koordinatiivse sidemega kompleksi, seejärel eraldub kiiresti ligand X andes produkti  $ML_3Y$ :



\*\* = kiirust limiteeriv staadium, kiiruskonstant =  $k_Y$

- *Solvent-abistatud asendus*: solvendi molekul S kinnitub tsentraalse metalliaatomi külge, moodustades kompleksi  $ML_3XS$ , seejärel eraldub X, andes kompleksi  $ML_3S$ . Lõpuks asendub solvendimolekul S kiiresti ligandiga Y, moodustades kompleksi  $ML_3Y$ :



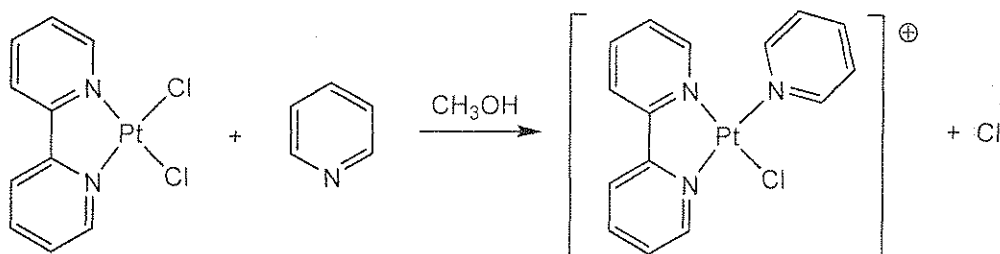
\*\* = kiirust limiteeriv staadium, kiiruskonstant =  $k_S$

Summaarne kiiruse võrrand selliste asenduste jaoks on:

$$\text{kiirus} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

kui  $[Y] \gg [ML_3X]$ , siis kiirus =  $k_{\text{obs}}[ML_3X]$ .

Kiiruskonstantide  $k_S$  ja  $k_Y$  väärtused sõltuvad nii reagentidest kui ka solvendist. Vaatleme näitena  $Cl^-$  ligandi asendumist püridiiniga ( $C_5H_5N$ ) ruut-planaarses plaatina(II) kompleksis (üalaloodud  $ML_3X$  asendumise skeem kehtib ka kompleksi  $ML_2X_2$  jaoks).



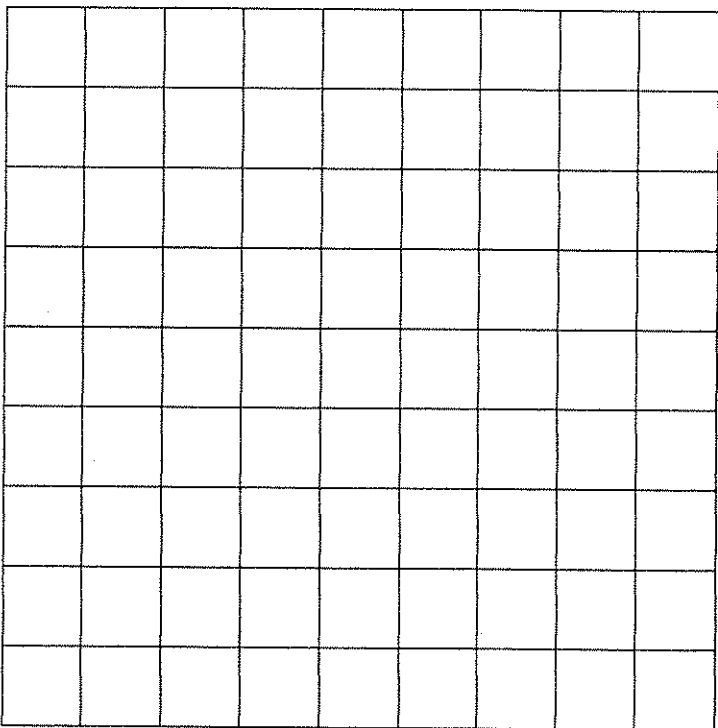
Tabelis on toodud andmed üalaloodud reaktsiooni jaoks 25 °C juures metanooli keskkonnas, kui  $[püridiin] \gg$  plaatina kompleks:

Nimi:

Kood: EST

| Püridiini kontsentratsioon (mol/l) | $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| 0.122                              | $7.20 \times 10^{-4}$                |
| 0.061                              | $3.45 \times 10^{-4}$                |
| 0.030                              | $1.75 \times 10^{-4}$                |

i. Arvutage kiiruskonstantide  $k_s$  ja  $k_Y$  väärtused. Esitage iga konstandi jaoks korrektsed ühikud. Kasutage vajadusel alltoodud ruudustikku.



Nimi:

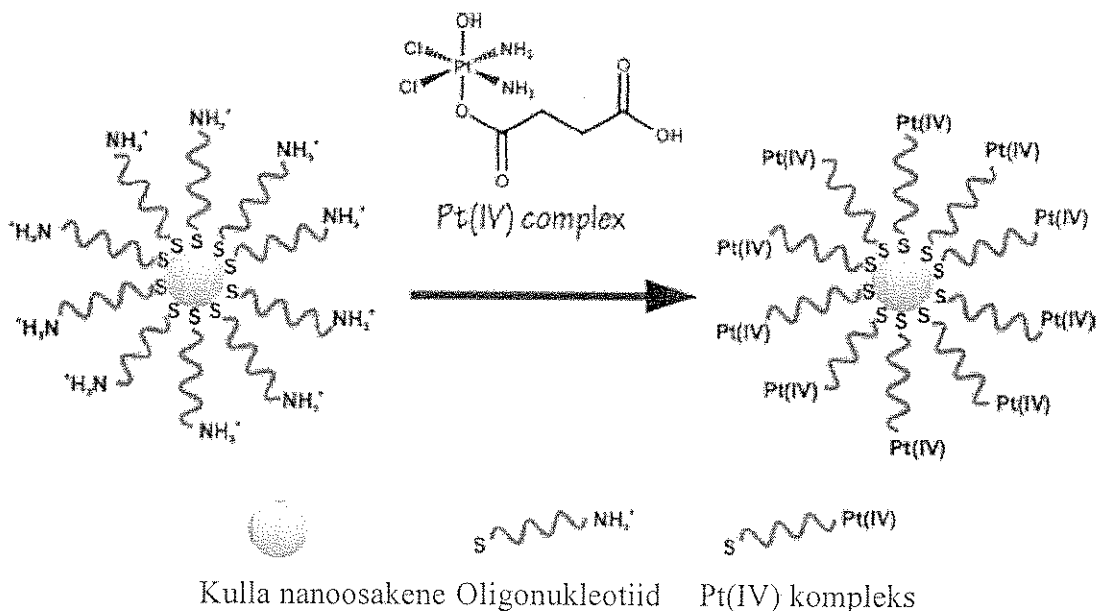
Kood: EST

ii. Kui [püridiin] = 0.10 mol/l, siis milline toodud väidetest kehtib? (Tehke linnuke õige vastuse ette)

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> | Enamus püridiinasendatud kompleksi moodustub <i>solvent-abistatud asenduse</i> ( $k_s$ ) kaudu. |
| <input type="checkbox"/> | Enamus püridiinasendatud kompleksi moodustub <i>otsese asenduse</i> ( $k_v$ ) kaudu.            |
| <input type="checkbox"/> | Võrreldavad hulgad püridiinasendatud kompleksi moodustuvad kummagi mehhanismi kaudu.            |
| <input type="checkbox"/> | Kummalgi viisil moodustunud produkti hulkade suhte kohta ei ole võimalik järeldusi teha.        |

### c. Kemoterapia ravim

Selleks, et efektiivsemalt viia *cisplatin* kompleksi vähirakkudesse sidus professor Lippardi töörühm MIT-s plaatina(IV) kompleksi oligonukleotiidide kaudu kulla nanoosakeste külge.

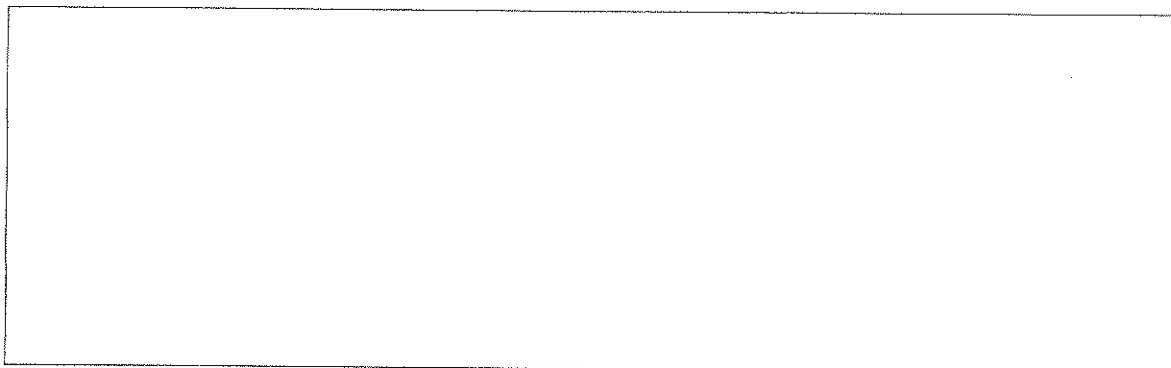


Katse käigus kasutati kulla nanoosakesi diameetriga 13 nm. Iga nanoosakese külge on seotud 90 oligonukleotiidi, millest 98% seovad enda külge Pt(IV) kompleksi. Eeldame, et rakkude töötlemiseks kasutatud reaktsioonianuma ruumala on 1.0 ml ning Pt kontsentratsioon anumal täitvas lahuses on  $1.0 \times 10^{-6}$  M. **Arvutage kulla ja plaatina mass ülalkirjeldatud eksperimentis** (kulla tihedus on  $19.3 \text{ g/cm}^3$ ).

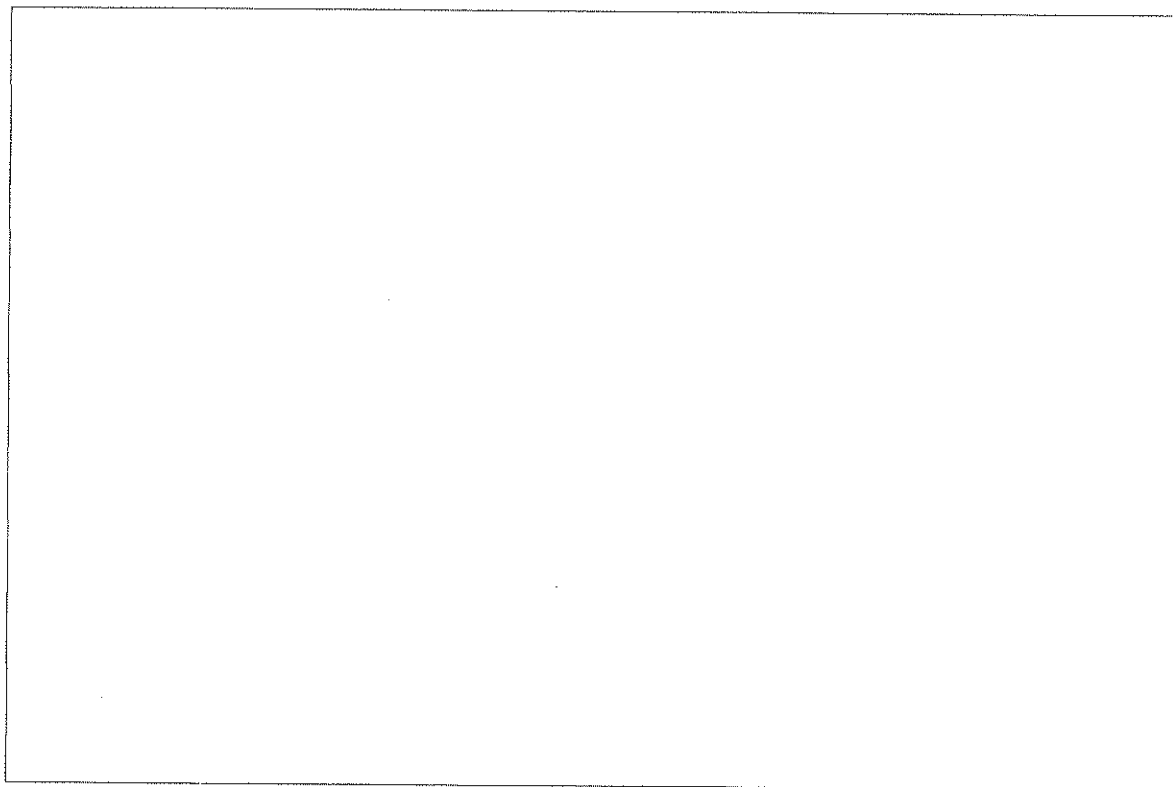
Nimi:

Kood: EST

**Platina mass:**

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for recording the mass of platinum.

**Kulla mass:**

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for recording the mass of gold.



Nimi:

Kood: EST

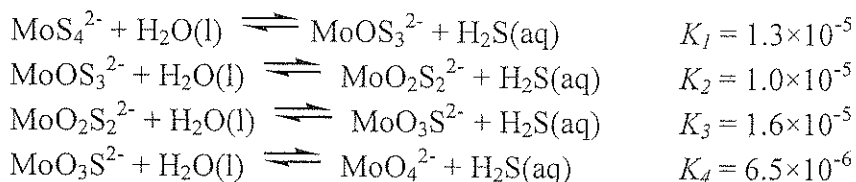
### ÜLESANNE 3

7.5 % summaarsest

| a | b  | c-i | c-ii | Ülesanne 3 |      |
|---|----|-----|------|------------|------|
| 4 | 12 | 6   | 12   | 34         | 7.5% |
|   |    |     |      |            |      |

Tiomolübdtaat-ioonid on saadud molübdtaat-ioonidest,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , asendades hapniku aatomi väävli aatomiga. Looduses leiduvad tiomolübdtaat-ioonid näiteks sügavas merepõhjas (nt Mustas meres), kus bioloogilise sulfaadi redutseerimise tulemusena moodustub  $\text{H}_2\text{S}$ . Molübdtaatide muundumine tiomolübdtaatideks viib lahustunud Mo kiire vähenemiseni merevees ning kuhjumise merepõhja setetes, vähendades sellega elutähtsa mikroelemendi kättesaadavat hulka.

Alltoodud tasakaalud kirjeldavad molübdtaat- ja tiomolübdtaat-ioonide suhtelisi sisaldusi vesilahustes:



a. Leidke  $\text{MoS}_4^{2-}$  tasakaaluline kontsentratsioon, kui  $\text{MoO}_4^{2-}$  ja  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  tasakaalulised kontsentratsioonid on vastavalt  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  ja  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ?

Nimi:

Kood: EST

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  ja  $\text{MoS}_4^{2-}$  sisaldav lahus omab kahte neeldumimaksimumi spektri nähtavas alas 395 ja 468 nm juures. Teised ioonid ja  $\text{H}_2\text{S}$  ei neela valgust nähtavas piirkonnas. Tabelis on toodud nende ühendite jaoks molaarsed neeldumiskoeffitsendid ( $\epsilon$ ):

|                               | $\epsilon$ 468 nm<br>( $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) | $\epsilon$ 395 nm<br>( $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------------|---|---|
| $\text{MoS}_4^{2-}$           | 11870   | 120   |
| $\text{MoOS}_3^{2-}$          | 0   | 9030  |
| $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ | 0   | 3230  |

b. Lahus, mis *ei ole* tasakaaluolekus, sisaldab  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  ja  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  ning ei sisalda teisi Mo-ühendeid. Kõigi Mo sisaldavate ühendite summaarne kontsentratsioon on  $6.0 \times 10^{-6}$  M. 10.0 cm läbimõõduga küvetis oli lahuse neelduvus 468 nm juures 0.365 ning 395 nm juures 0.213. Arvutage kõigi kolme Mo-aniooni sisaldus lahuses:

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

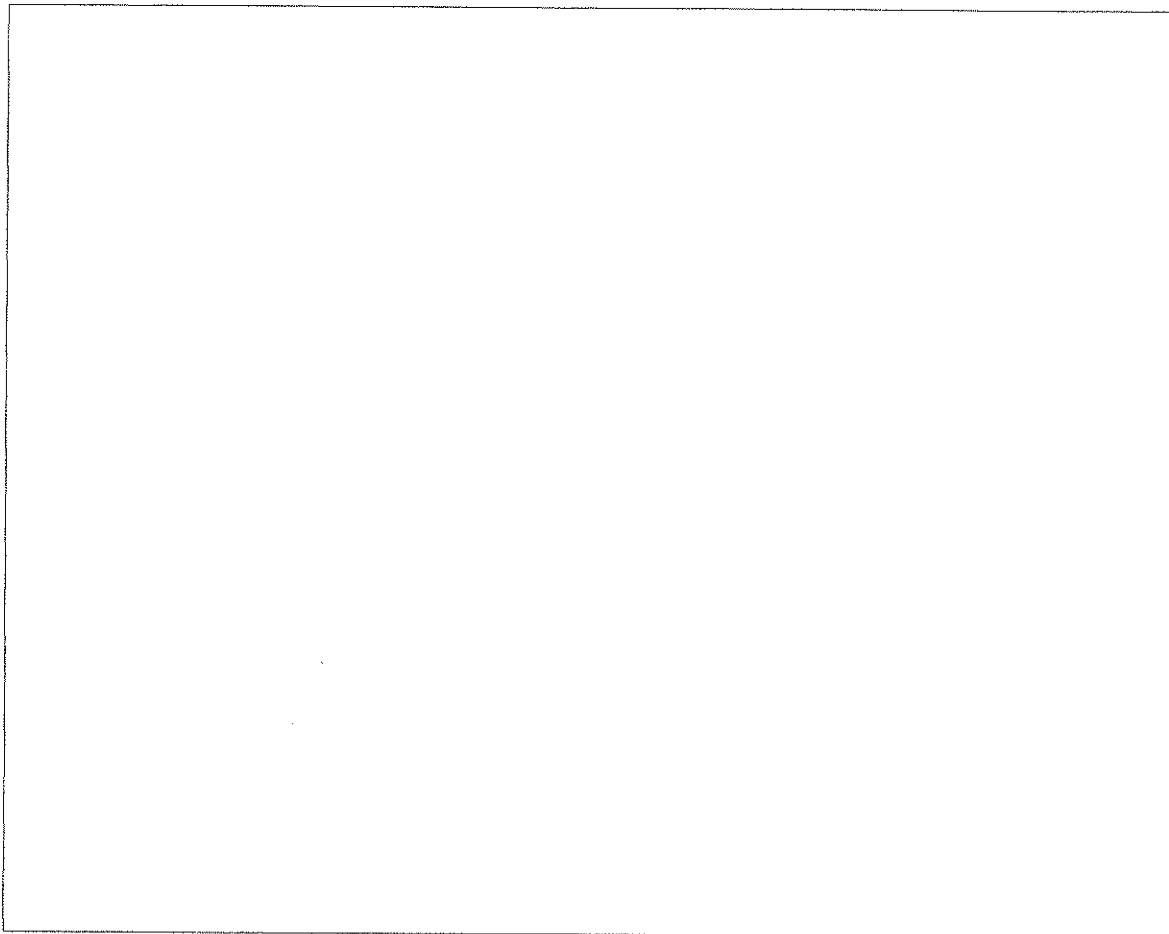
$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Nimi:

Kood: EST

c. Lahus, mis sisaldas algselt  $2.0 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoS}_4^{2-}$  hüdrolüüsus suletud anumis tasakaalu saabumiseni.  $\text{H}_2\text{S}$  akumuleerus kuni tasakaalu saabumiseni. Arvutage lahuses  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  ja kõigi viie Mo-aniooni (st  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  ja  $\text{MoS}_4^{2-}$ ) sisaldused. Ärge arvestage mõningatel pH-del toimuda võivat  $\text{H}_2\text{S}$  dissotsiatsiooni  $\text{HS}^-$ -ks. (Üks kolmandik punktidest antakse kuue sõltumatu võrrandi eest, mis kirjeldavad ülesande tingimusi. Kaks kolmandiku punktidest antakse õigete kontsentratsioonide eest)

i. Kirjutage kuus süsteemi kirjeldavat võrrandit:



Nimi:

Kood: EST

ii. Arvutage kuus küsitud kontsentratsiooni, tehes selleks vajalikke lihtsustusi. Esitage tulemused kahe tüvenumbriga.

|                                     |                            |                                   |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| $\text{H}_2\text{S}$ _____          | $\text{MoO}_4^{2-}$ _____  | $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____ |
| $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____ | $\text{MoOS}_3^{2-}$ _____ | $\text{MoS}_4^{2-}$ _____         |

Nimi:

Kood: EST

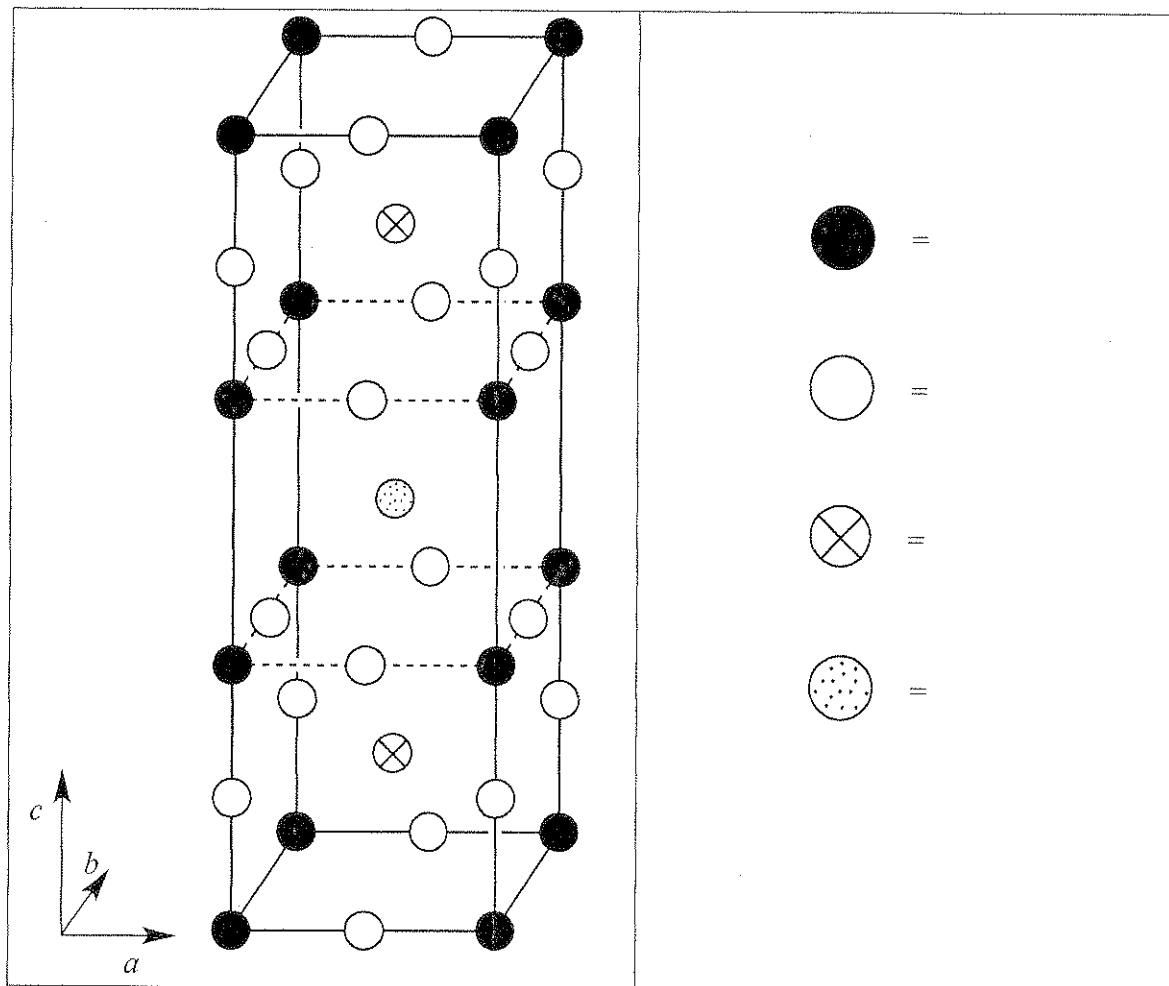
ÜLESANNE 4

7.8% summaarsest

| a  | b  | c  | d-i | d-ii | d-iii | d-iv | e-i | e-ii | Ülesanne 4 |      |
|----|----|----|-----|------|-------|------|-----|------|------------|------|
| 12 | 14 | 10 | 4   | 2    | 2     | 4    | 4   | 8    | 60         | 7.8% |
|    |    |    |     |      |       |      |     |      |            |      |

1980. aastatel avastati keraamiliste materjalide rühm, mis on ebatavaliselt kõrgel temperatuuril 90 K ülijuhid. Üks selline materjal sisaldab ütriumi, baariumi, vaske ja hapnikku ning kannab lühendit "YBCO". Selle nominaalne valem on  $YBa_2Cu_3O_7$ , kuid selle tegelik valem varieerub vastavalt:  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ).

a. Joonisel on toodud YBCO idealiseeritud ühikrõõm. Määrake, milline tähistus vastab joonisel millisele elemendile.



Nimi:

Kood: EST

Ühendi tegelik struktuur on ortoromboedriline (*orthorhombic*) ( $a \neq b \neq c$ ), kuid on hästi lähendatav tetragonaalsele, kus  $a \approx b \approx (c/3)$ .

b. YBCO prooviga, kus  $\delta = 0.25$ , viidi läbi röntkendifraktsioonanalüüs (*X-ray diffraction*) kasutades Cu  $K\alpha$  röntgenkiirgust ( $\lambda = 154.2$  pm). Väiksema nurga difraktsioonipiik tekkis kui  $2\theta = 7.450^\circ$ . Eeldades, et  $a = b = (c/3)$  arvutage  $a$  ja  $c$ :

$a =$

$c =$

c. Arvutage ülaltoodud YBCO proovi (kus  $\delta = 0.25$ ) tihedus ( $\text{g cm}^{-3}$ ). Kui teil ei ole  $a$  ja  $c$  väärtuseid punktist (b), kasutage  $a = 500$ . pm,  $c = 1500$ . pm.

Tihedus =

Nimi:

Kood: EST

d. Kui YBCO lahustada 1.0 M HCl vesilahuses, eralduvad gaasimullid (gaasikromatograafiliselt määrati, et tegemist on O<sub>2</sub>-ga). Pärast 10 min keetmist, et eraldada kõik lahustunud gaasid, viidi läbi lahuse reaktsioon KI lahusega, lahus värvus kollakas-pruuniks. Seda lahust tiitriti tiosulfaadi lahusega kasutades indikaatorina tärglist. Kui YBCO lisada lahusele, mis sisaldab mõlemat, 1.0 M KI ja 1.0 M HCl, argooni atmosfääris, toimub küll lahuse värvumine kollakas-pruuniks, kuid gaase ei eraldu.

i. Kirjutage tasakaalustatud summaarne ioonvõrrand YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> lahustumise kohta HCl vesilahuses koos O<sub>2</sub> eraldumisega:

ii. Kirjutage tasakaalustatud summaarne ioonvõrrand punktis (i) saadud lahuse reageerimisel KI liiaga happelises keskkonnas pärast lahustunud hapniku eemaldamist:

Nimi:

Kood: EST

**iii.** Kirjutage tasakaalustatud summaarne ioonvõrrand punktis **(ii)** saadud lahuse tiitrimiseks tiosulfaadiga ( $S_2O_3^{2-}$ ).

**iv.** Kirjutage tasakaalustatud summaarne ioonvõrrand reaktsiooni jaoks, mis toimub kui tahke  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  lahustatakse HCl vesilahuses, mis sisaldab liias ka KI, reaktsioon viiakse läbi argooni atmosfääris.



Nimi:

Kood: EST

e. Valmistati kaks ühesugust tundmatu  $\delta$  väärtusega YBCO proovi. Esimene proov lahustati 5 ml 1.0 M HCl vesilahuses, toimus  $O_2$  eraldumine. Seejärel eraldati keetmisega lahusest gaasid, jahutati ning lisati 10 ml 0.7 M KI lahust argooni keskkonnas, tiosulfaadiga tiitrimisel (kasutades tärglist indikaatorina) kulus  $1.542 \times 10^{-4}$  mol tiosulfaati. Teine YBCO proov lisati argooni keskkonnas otse 7 mL 1.0 M KI lahusele, mis sisaldas lisaks 0.7 M HCl. Saadud lahuse tiitrimiseks kulus  $1.696 \times 10^{-4}$  mol tiosulfaati.

i. Arvutage Cu moolide arv kummaski YBCO proovis.

ii. Arvutage  $\delta$  väärtused nende YBCO proovide jaoks.

$\delta =$

Nimi:

Kood: EST

### ÜLESANNE 5

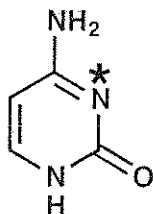
7.0 % summaarsest

| a-i | a-ii | b | c | d  | e | f | Ülesanne 5 |      |
|-----|------|---|---|----|---|---|------------|------|
| 2   | 4    | 4 | 2 | 12 | 6 | 4 | 34         | 7.0% |
|     |      |   |   |    |   |   |            |      |

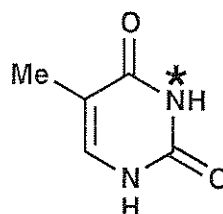
Deoksüribonukleiinhape (DNA) on üks eluslooduse alustala. See ülesanne käsitleb looduslikke ja inimese poolt loodud DNA molekuli struktuuri modifitseerimise meetodeid.

a. Vaatleme pürimidiinaluseid, tsütosiini (C) ja tümiini (T). Vaid ühe neist alustest N-3 aatom (tähistatud \*) on tuntud nukleofiilne reaktsioonitsenter paardumata DNA molekuli alküleerimisel.

i. **Otsustage** (tõmmake ring ümber) millisel alusel, C või T, on nukleofiilsem N-3 aatom.



C



T

(i)

C

T

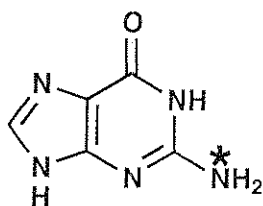
ii. **Joonistage** oma vastuse põhjendamiseks teie poolt valitud molekuli kaks teineteist täiendavat resonantsstruktuuri. Näidake oma joonistatud resonantsstruktuuridel kõik nullist erinevad formaalsed laengud.

(ii)

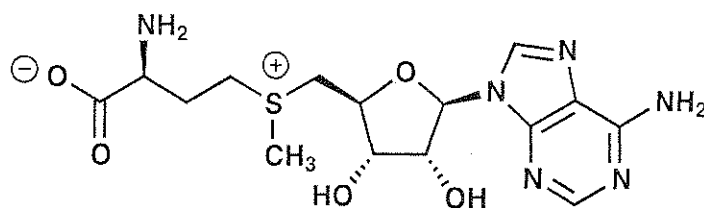
Nimi:

Kood: EST

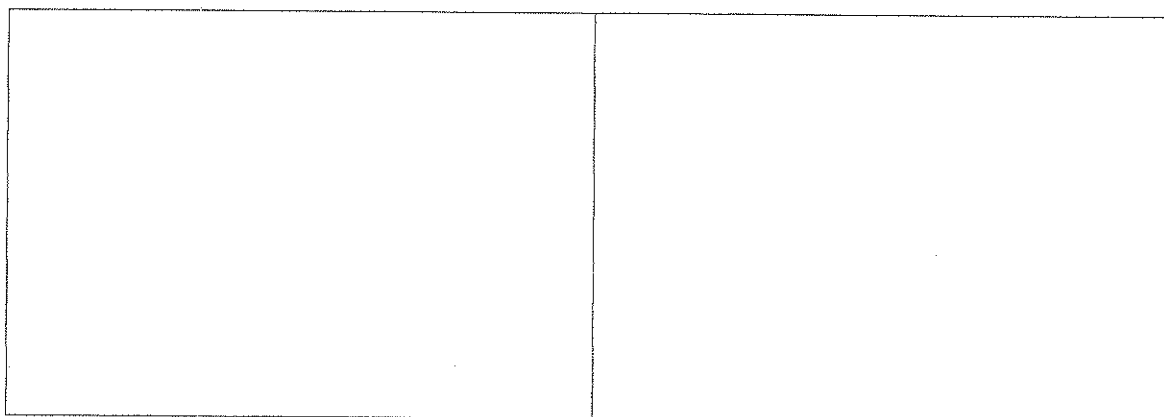
b. Üks looduslik DNA modifikatsioon on metüülimine S-adenosüülmetioniiniga (SAM) mis toimub guaniini (G) tähistatud (\*) asendis. **Joonistage** guaniini ja SAM-i vahelise reaktsiooni mõlema produkti struktuurvalemid.



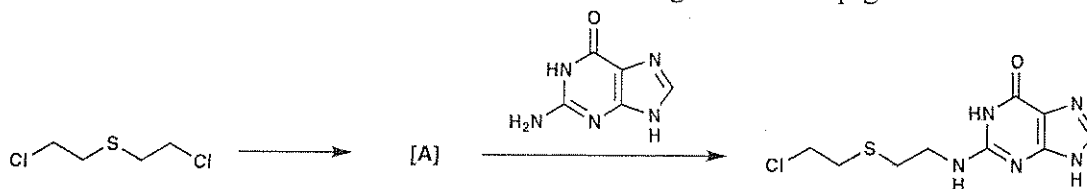
G



SAM

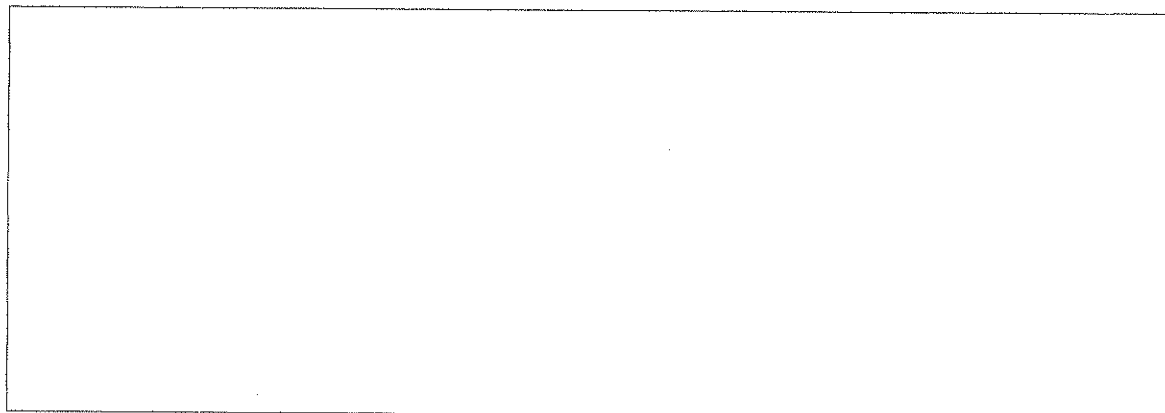


c. Üks vanimaid inimese loodud DNA alküülimise reagente on sinepigaas.



Sinepigaas annab esmalt molekulisese reaktsiooni tulemusena intermediaadi A, mis vahetult alküülib DNA-d, andes nukleiinhappega produkti vastavalt ülaltoodud joonisele.

**Joonistage** reaktiivse vaheühendi A struktuurvalem:

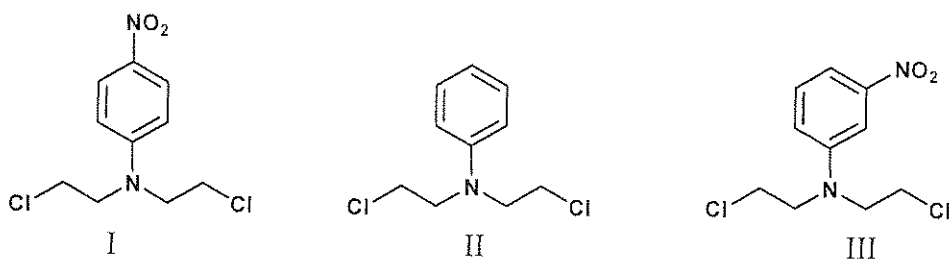


Nimi:

Kood: EST

d. Lämmastiksinepid reageerivad samal moel nagu väävelsinepid osas c. Ühendite reaktiivsust võib muuta sobiva kolmanda asendajaga lämmastiku aatomi küljes. Lämmastiksinepite reaktiivsus suureneb tsentraalse lämmastikuaatomi nukleofiilsuse suurenedes. **Otsustage** millised ühendid järgnevates lämmastiksinepite gruppides on kõige reaktiivsemad ja millised kõige vähem reaktiivsed.

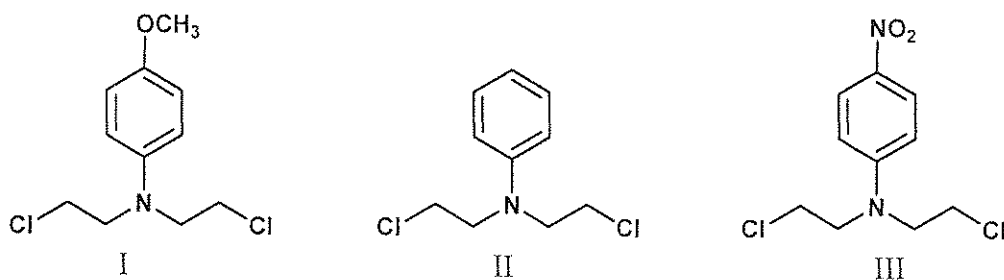
i.



KÕIGE REAKTIIVSEM:

KÕIGE VÄHEM REAKTIIVNE:

ii.



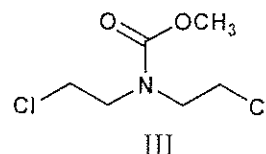
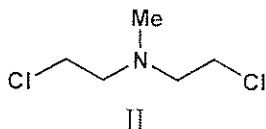
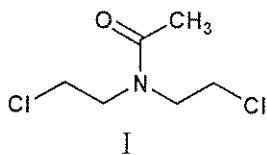
KÕIGE REAKTIIVSEM:

KÕIGE VÄHEM REAKTIIVNE:

Nimi:

Kood: EST

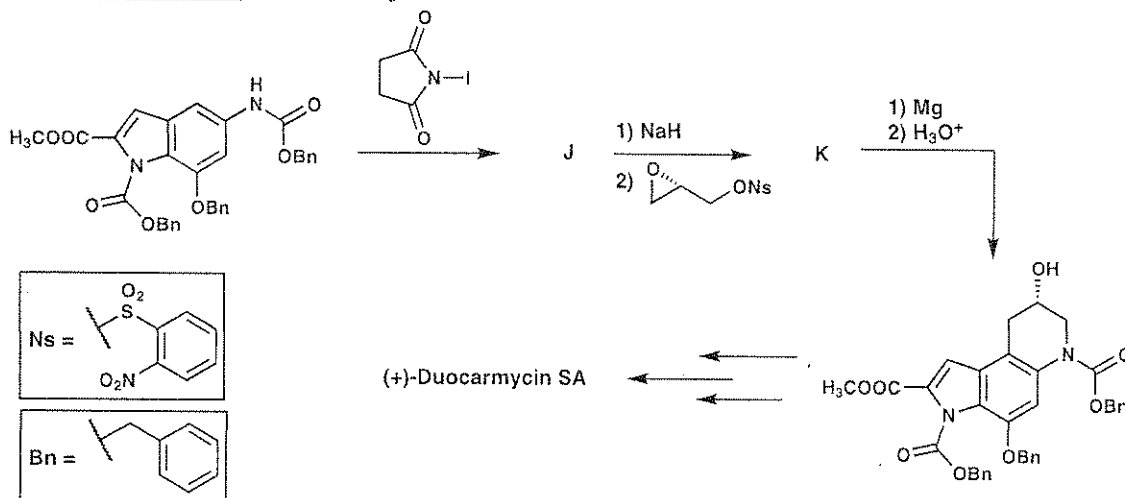
iii.



**KÕIGE REAKTIIVSEM:**

**KÕIGE VÄHEM REAKTIVNE:**

e. Mõned looduslike ühendite klassid toimivad DNA alküülijatena ja nad on oma vähivastase toime tõttu potentsiaalsed vähiravimid. Üks selline aineteklass on duokarmütsiinid. Järgnevalt on toodud kogu loodusliku ühendi asümmeetrilise sünteesi skeem. Joonistage ühendite **J** ja **K** struktuurvalemid.



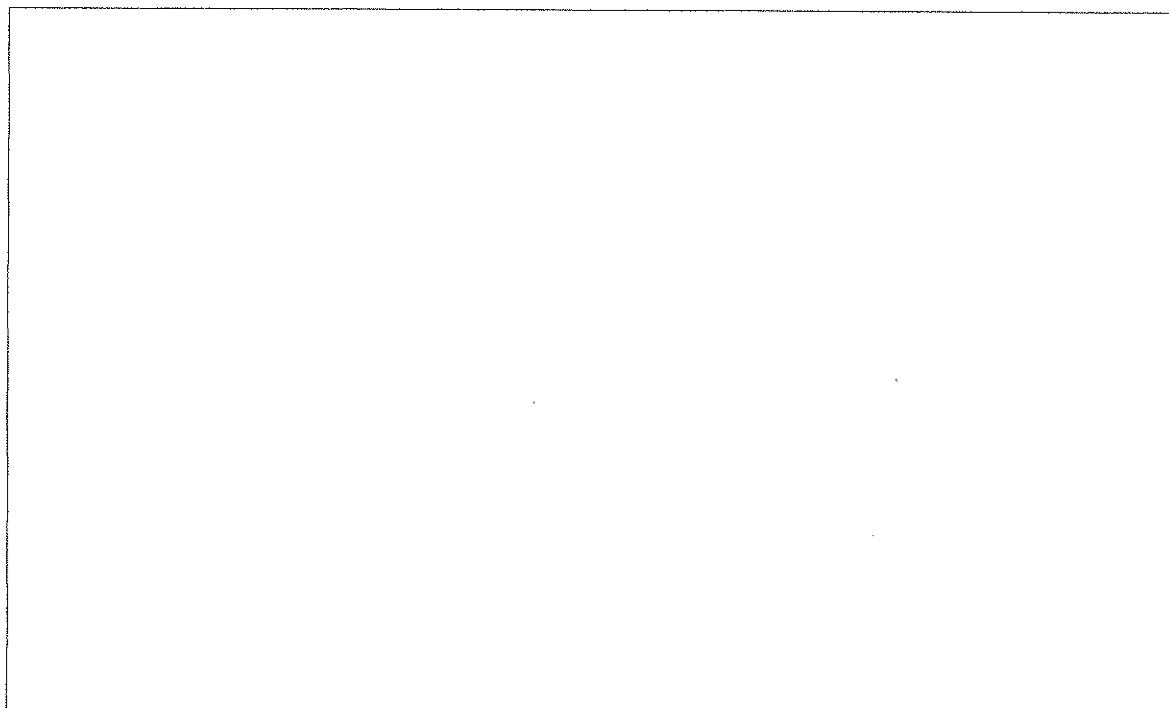
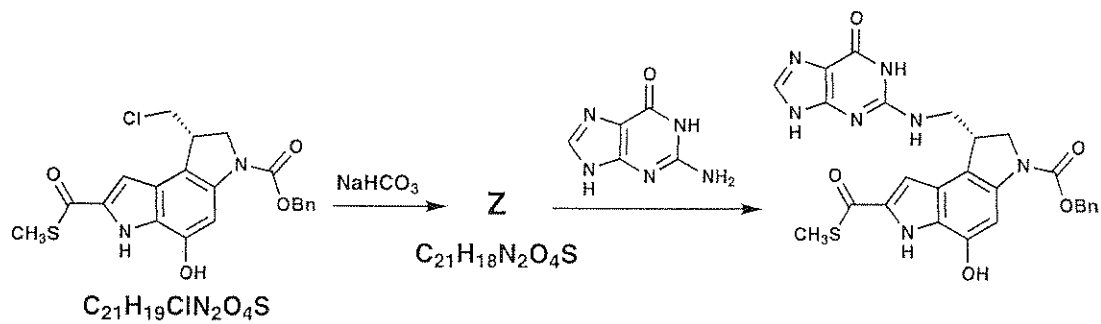
**J**

**K**

Nimi:

Kood: EST

f. Duokarmütsiinide toime uurimiseks sünteesiti rida sarnaseid väikeseid molekule. Üks selline näide on alltoodud tioester. Joonistage reaktiivse vahetühendi **Z** struktuurvalem.



Nimi:

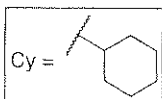
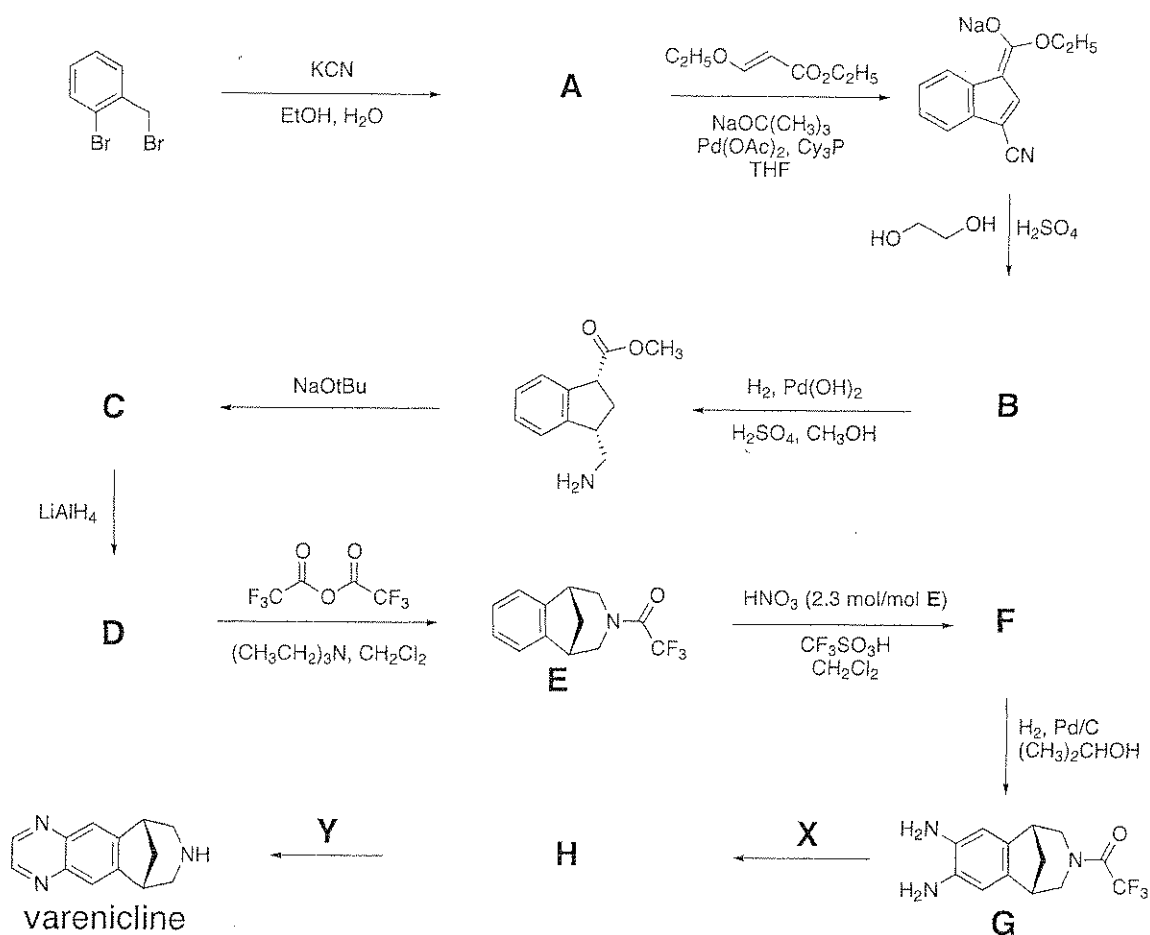
Kood: EST

ÜLESANNE 6

6.6 % summaarsest

| a | b | c | d | Ülesanne 6 |      |
|---|---|---|---|------------|------|
| 2 | 4 | 6 | 8 | 20         | 6.6% |
|   |   |   |   |            |      |

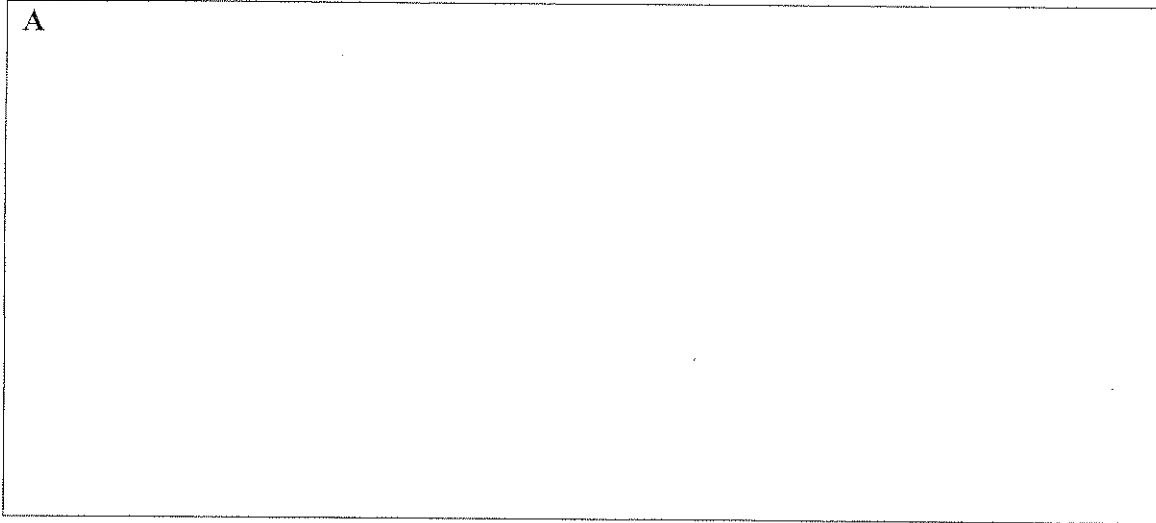
Varenikliin töötati välja suu kaudu manustavaks nikotiinisõltuvuse raviks ja seda võib sünteesida alltoodud skeemi kohaselt. Kõik tähtedega (A – H) tähistatud ühendid ei oma laengut ja on reaktsioonisegust eraldatavad.



Nimi:

Kood: EST

a. Joonistage ühendi A oletatav struktuurvalem.



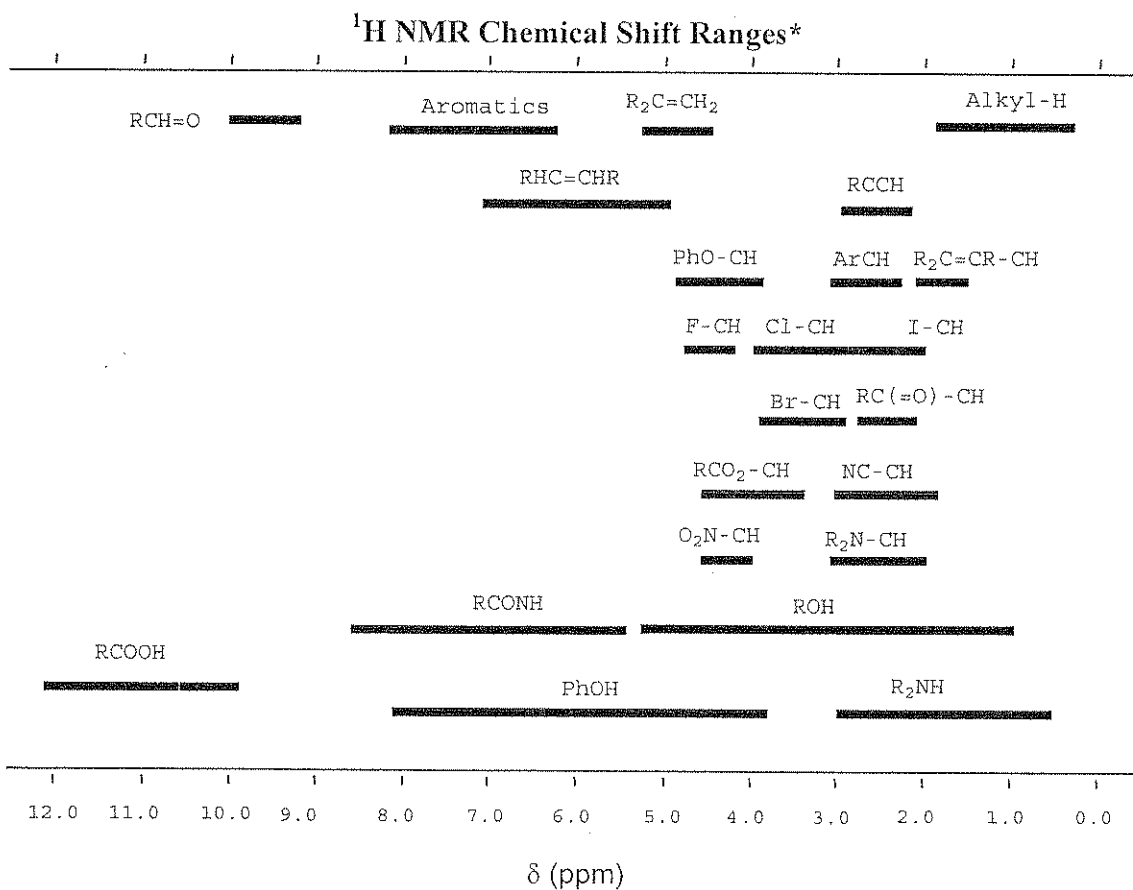


Nimi:

Kood: EST

b. Joonistage ühendi **B** struktuurvalem, mis on kooskõlas järgnevale  $^1\text{H-NMR}$  andmetega:  $\delta$  7.75 (singlett, 1H), 7.74 (dublett, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.50 (dublett, 1H,  $J = 7.1$  Hz), 7.22 (multipllett, 2 mitteekvivalentset H), 4.97 (triplett, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 4.85 (triplett, 2H,  $J = 7.8$  Hz).

**B**



Nimi:

Kood: EST

c. Joonistage ühendite **C**, **D**, ja **F** struktuurvalemid.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>C</b> | <b>D</b> |
| <b>F</b> |          |

d. Pakkuge välja reagentide **X** ja **Y** struktuurvalemid, millega reageerimisel moodustub ühendist **G** varenikliin. Esitage eraldatava vaheühendi **H** struktuurvalem vastavalt ülaltoodud skeemile.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>X</b> | <b>Y</b> |
| <b>H</b> |          |

Nimi:

Kood: EST

ÜLESANNE 7

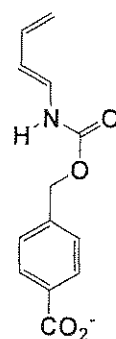
7.5 % summaarsest

| a | b  | c | d | e | f | Ülesanne 6 |      |
|---|----|---|---|---|---|------------|------|
| 9 | 15 | 8 | 6 | 8 | 6 | 52         | 7.5% |
|   |    |   |   |   |   |            |      |

Paremal toodud substraatmolekulide (dienen ja diienofiil) seostumiseks ja nende vahelise Diels-Alderi reaktsiooni katalüüsiks disainiti kunstlik ensüüm.

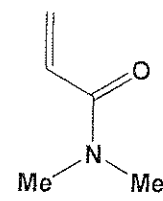
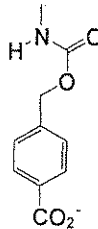
a. Mitteenümaatilise reaktsiooni korral võib nende ühendite vahelise Diels-Alderi reaktsiooni tulemusel potentsiaalselt moodustuda kaheksa produkti.

i. Joonistage alltoodud kastidesse **ükskõik** millised kaks produkti, mis on üksteise suhtes **regiomeerid**. Kasutage iga oma joonistatud produkti stereokeemia näitamiseks tähiseid (—) ja (.....). Kasutage molekulides olevate, kuid reaktsioonis otseselt mitteosalevate, asendajate tähistamiseks **R** ja **R'**.



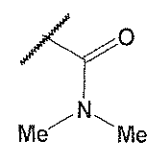
diene

R



dienophile

R'



|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

Nimi:

Kood: EST

ii. Joonistage alltoodud kastidesse kaks **ükskõik** millist üksteise suhtes **enantiomeeridena** esinevate võimalike produktide struktuurvalemit. Kasutage iga oma joonistatud produkti struktuurvalemi puhul stereokeemia esitamiseks tähiseid ( — ) ja ( ..... ). Kasutage **R** ja **R'** nagu osas (i).

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

iii. Joonistage alltoodud kastidesse kaks **ükskõik** millist üksteise suhtes **diastereomeeridena** esinevate võimalike produktide struktuurvalemit. Kasutage iga oma joonistatud produkti struktuurvalemi puhul stereokeemia esitamiseks tähiseid ( — ) ja ( ..... ). Kasutage **R** ja **R'** nagu osas (i).

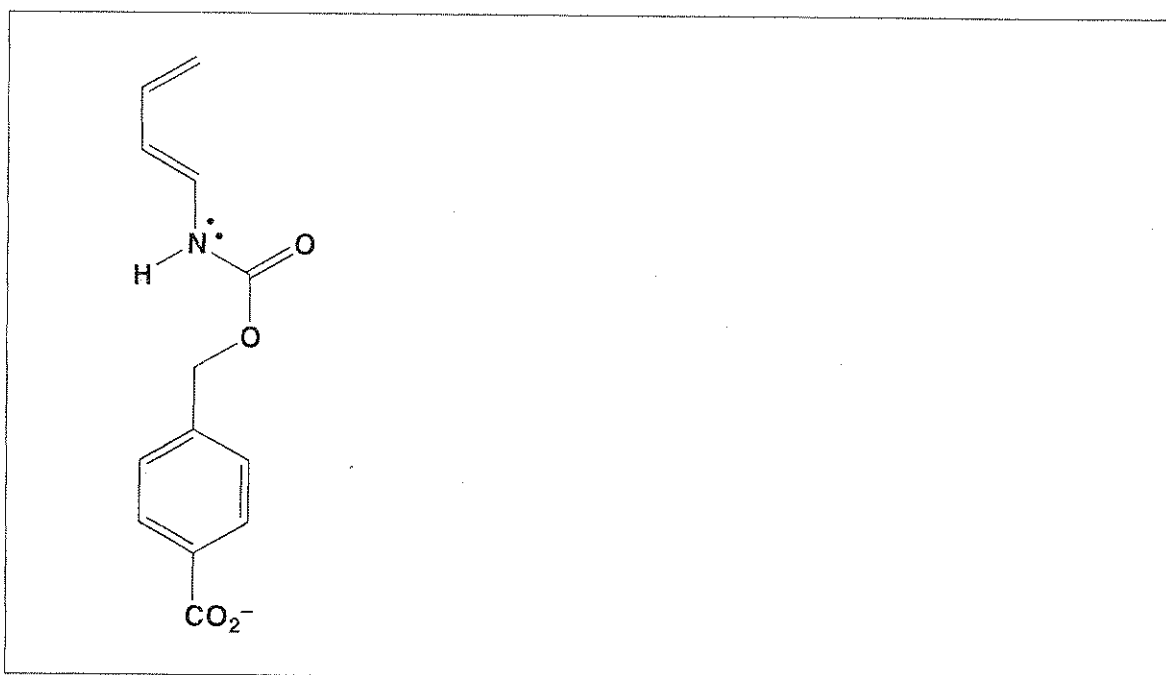
|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

Nimi:

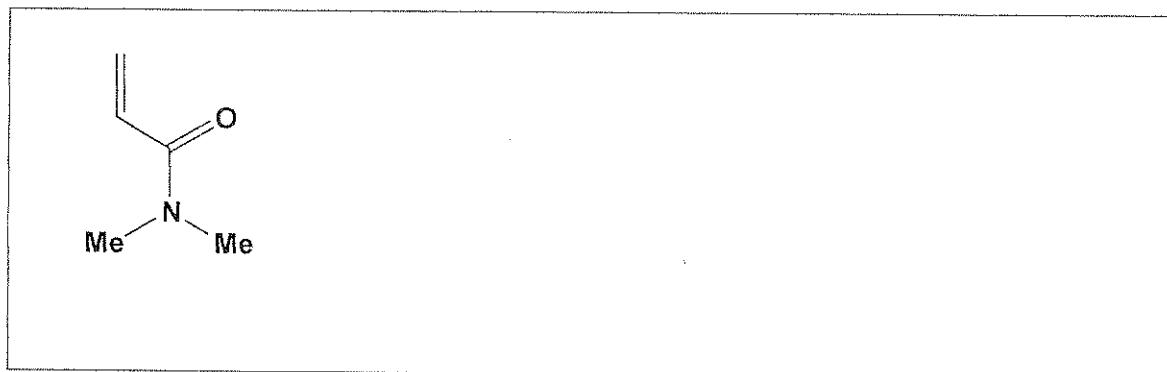
Kood: EST

b. Diels-Alderi reaktsiooni kiirus ja regioselectiivsus sõltub kahe reagenti vahelisest laengujaotusest komplementaarsusest. Osas a toodud dieeni ja dieenofiili struktuurvalemid on esitatud allpool.

i. Tõmmake ring ümber dieenis olevale süsinikuaatomile, millel on suurim elektrontihedus ja mis võib selle tõttu esineda reaktsioonil elektroni doonorina. Joonistage alltoodud kasti teie väitega kooskõlas olev dieeni resonantsstruktuur. Tähistage selles resonantsstruktuuris kõik aatomitel nullist erinevad formalsed laengud.



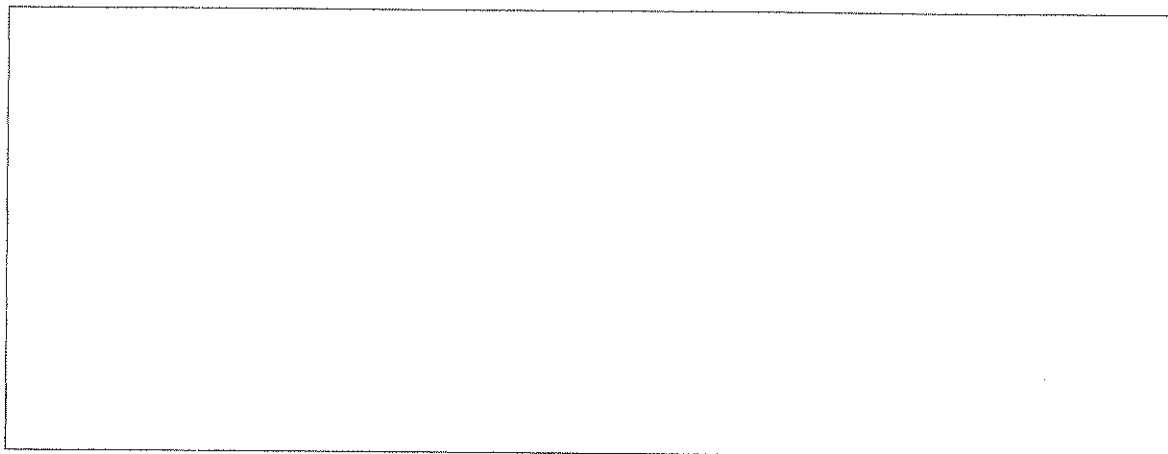
ii. Tõmmake ring ümber dieenofiilis olevale süsinikuaatomile, millel on madalaim elektrontihedus ja mis võib selle tõttu esineda reaktsioonil elektroni aktseptorina. Joonistage alltoodud kasti teie väitega kooskõlas olev dieenofiili resonantsstruktuur. Tähistage selles resonantsstruktuuris kõik aatomitel nullist erinevad formalsed laengud.



Nimi:

Kood: EST

**iii.** Toetudes oma otsustele osades (i) ja (ii), ennustage dieeni ja dienofiili vahelise mittekatalüütilise Diels-Alderi reaktsiooni produkti regiokeemiat ja joonistage põhiprodukti struktuurvalem. Te ei pea näitama oma joonistatud produkti struktuurvalemis stereokeemiat.

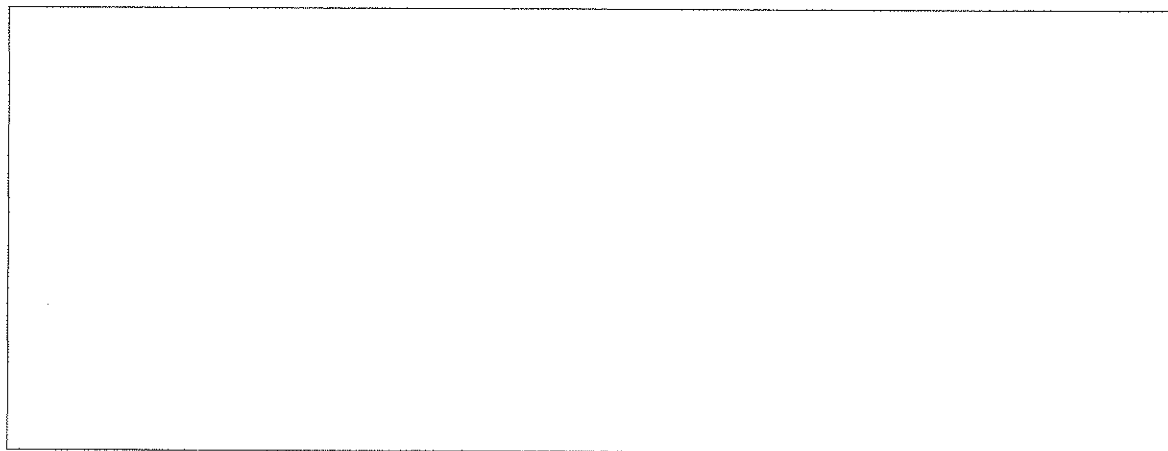
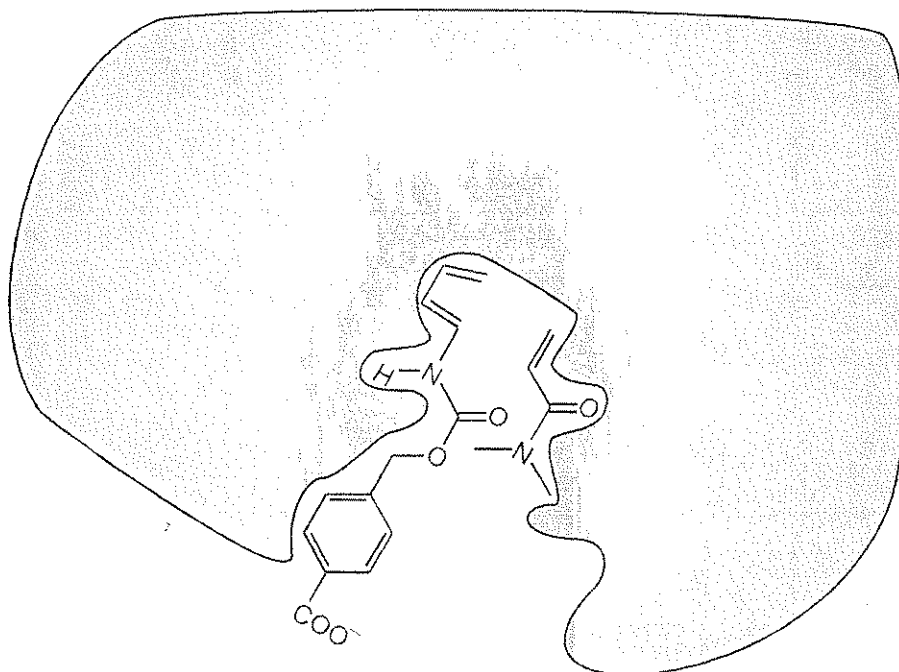


Nimi:

Kood: EST.

c. Alltoodud joonisel on näidatud Diels-Alderi reaktsiooni reagentide paiknemine enne vaheoleku moodustumist kunstliku ensüümi aktiivtsentris. Hall ala kujutab ensüümi ristlõiget. Seotuna aktiivtsentrisse, nagu näidatud joonisel, on dienofiil **allpool** ristlõikepinda, samas kui dieen on **ülevalpool** ristlõikepinda,

Joonistage alltoodud kasti ensüümkatalüüsitud produkti struktuurvalem. Näidake joonisel stereokeemiat ja kasutage **R** ja **R'** nii nagu ktsimuse **a** vormistamisel.



Nimi:

Kood: EST·

**d.** Tehke otsused järgmiste ensüüme (kunstlik või naturaalne) puudutavate väidete kohta. Näidake iga väite korral kas see on Õige või Vale (tõmmake vastavalt ring ümber sõnale “Õige” või “Vale”).

**i.** Ensüümid seovad tugevamini vaheolekut kui reaktsiooni lähteaineid võiprodukte.

**Õige**            **Vale**

**ii.** Ensüümid muudavad reaktsiooni tasakaalukonstanti produktide suunas.

**Õige**            **Vale**

**iii.** Ensüümikatalüüs suurendab võrreldes mittekatalüüsitud reaktsiooniga alati reaktsiooni aktivatsiooni entroopiat.

**Õige**            **Vale**

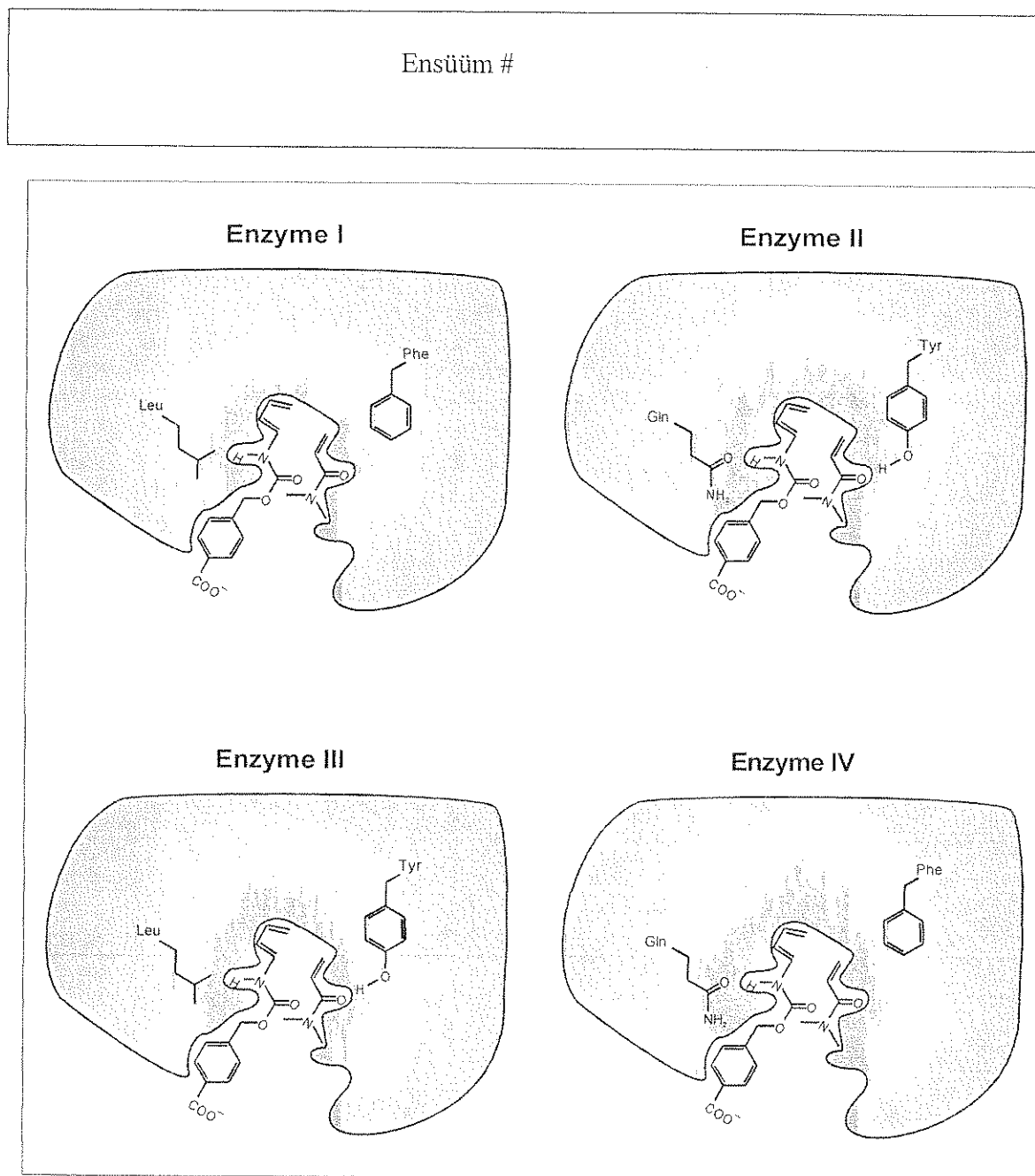


Nimi:

Kood: EST

e. Valmistati erineva katalüütilise aktiivsusega kunstliku ensüümi modifikatsioonid (ensüümid I, II, III ja IV, näidatud alltoodud joonisel). Ensüümide aktiivtsentrites on ära näidatud kaks aminohapet. Oletage, et ensüümis näidatud funktsionaalrühmad asuvad ruumiliselt väga lähedal vastavatele reagentide fragmentidele vaheoleku moodustumisel ensüümi aktiivtsentris.

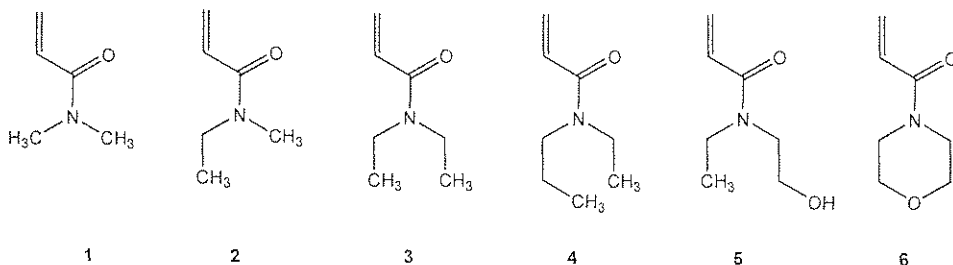
Milline nendest neljast ensüümist kiirendab Diels-Alderi reaktsiooni mittekatalüüsitud reaktsiooniga võrreldes kõige enam?



Nimi:

Kood: EST-

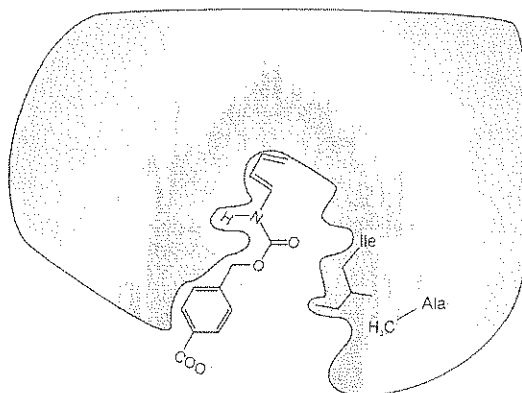
f. Kunstlike ensüümide V ja VI (toodud all) substraadispetsiifilisust uuriti dienofiil-reagentide 1 – 6 abil:



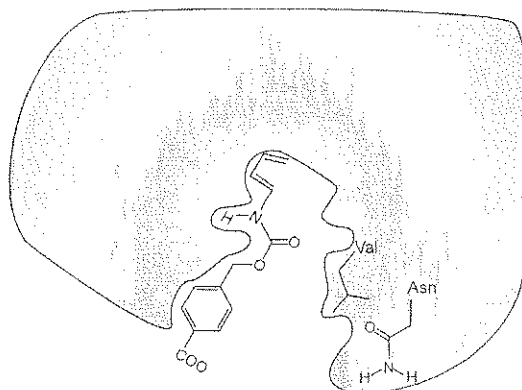
Kunstliku ensüümiga V (vt allpool) katalüüsitud reaktsioon oli kõige kiirem dienofiili #1 jaoks. Kunstlik ensüüm VI katalüüsib reaktsiooni kõige kiiremini ühe teise dienofiili jaoks. Milline kuuest ülaltoodud dienofiilist reageerib **ensüümi VI** katalüüsitud Diels-Alderi reaktsiooni korral kõige kiiremini?

Dienofiil #

Enzyme V



Enzyme VI



Nimi:

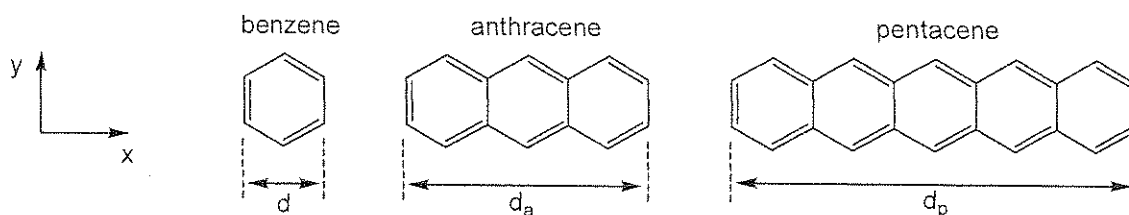
Kood: EST

ÜLESANNE 8

8.3% summaarsest

| a | b-i | b-ii | b-iii | b-iv | b-v | c-i | c-ii | c-iii | Ülesanne 8 |      |
|---|-----|------|-------|------|-----|-----|------|-------|------------|------|
| 2 | 3   | 4    | 6     | 4    | 2   | 5   | 8    | 2     | 36         | 8.3% |
|   |     |      |       |      |     |     |      |       |            |      |

Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) on atmosfääri saasteained, orgaaniliste valgusdiodide komponendid ja tähtede vahelise aine komponendid. Käesolev ülesanne käsitleb nn lineaarseid PAH-e, st selliseid, mis on ainult ühe benseenitsükli laiused ja kus varieerub PAH ahela pikkus. Näideteks on benseen, antratseen ja pentatseen, mille struktuurid on toodud allpool. Nende füüsikalised ja keemilised omadused sõltuvad  $\pi$ -elektronide delokalisatsiooni ulatusest molekulis.



a. Benseenitsükli laius (vt joonist) on  $d = 240$  pm. Kasutades seda informatsiooni arvutage antratseeni ja pentatseeni pikkused (vastavalt  $d_a$  and  $d_p$ ) piki horisontaaltelge ( $x$ ).

Antratseen,  $d_a =$

Pentatseen,  $d_p =$

b. Eeldage lihtsuse mõttes, et benseeni  $\pi$  elektronid paiknevad ruudukujuliselt. Selles mudelis võib PAH-i konjugeeritud  $\pi$  elektrone vaadelda vabade osakestena kahedimensionaalses täisnurkses karbis (osakene potentsiaaliaugu)  $x$ - $y$  tasapinnal.

Kahedimensionaalses karbis (potentsiaaliaugus) piki  $x$ - ja  $y$ -telge olevate elektronide kvanditud energiatasemed on esitatavad valemiga:

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

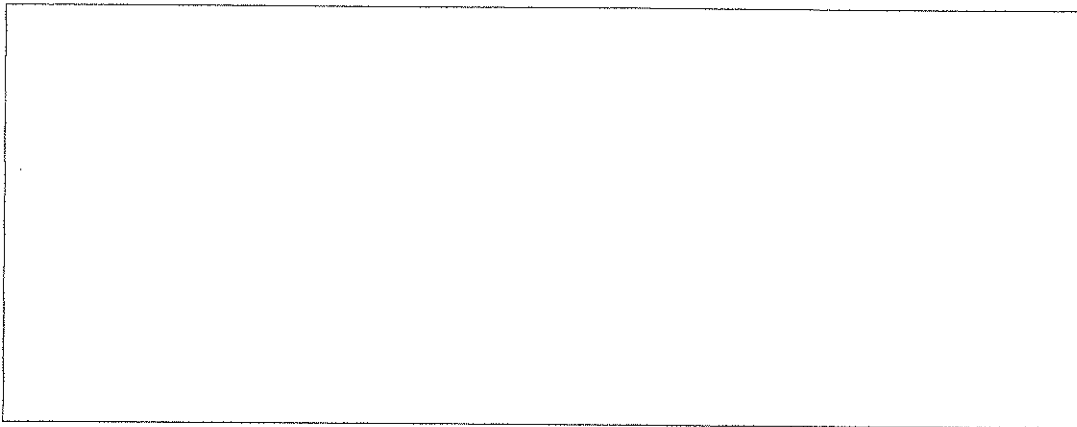
Nimi:

Kood: EST

kus on  $n_x$  ja  $n_y$  energiatsetemete kvantarvud (täisarvud vahemikus 1 ja  $\infty$ ),  $h$  on Plancki konstant,  $m_e$  on elektroni mass ning  $L_x$  ja  $L_y$  on karbi (potentsiaaliaugu) mõõtmed.

Käsitlege selle ülesande puhul PAH  $\pi$  elektrone kui osakesi kahedimensionaalses karbis (potentsiaaliaugus). Sellisel juhul on kvantarvud  $n_x$  ja  $n_y$  **sõltumatud**.

i. Eeldage, et benseeni alahikul on mõlemad  $x$  ja  $y$  mõõtmed võrdsed pikkusega  $d$ . Tuletage lineaarse PAH kvanditud energiatega arutamise üldine valem lähtudes kvantarvudest  $n_x$  ja  $n_y$ , pikkusest  $d$ , kondenseeritud tsüklite arvust  $w$  ja fundamentaalsetest konstantidest  $h$  ja  $m_e$ .



ii. Alltoodud pentatseeni energiatasemete diagram näitab kvantitatiivselt kõikide  $\pi$ -elektronide poolt täidetud tasemete ja madalaima täitmata (vakantse) energiataseme energiasid ja kvantarve  $n_x$ ,  $n_y$ , koos paardunud elektronidega, mis on esitatud üles või alla suunatud nooltega. Tasemed on tähistatud kvantarvudega  $(n_x; n_y)$ .

Pentatseen:

— (3; 2)  
↑↓ (9; 1)  
↑↓ (2; 2)  
↑↓ (1; 2)  
↑↓ (8; 1)  
↑↓ (7; 1)  
↑↓ (6; 1)  
↑↓ (5; 1)  
↑↓ (4; 1)  
↑↓ (3; 1)  
↑↓ (2; 1)  
↑↓ (1; 1)

Nimi:

Kood: EST

All on toodud antratseeni energiatasemete diagramm. Pange tähele, et mõned energiatasemed võivad olla sama energiaga. Täitke energiatasemed diagrammil õige arvu üles ja alla suunatud nooltega, mis näitavad antratseeni  $\pi$  elektrone. Diagrammil sulgudes olevad tühjad kohad on kvantarvud  $n_x, n_y$ , mis tuleb määrata. Täitke need tühikud sobivate  $n_x, n_y$  väärtustega iga täidetud ja madalaima(te) täitmata energiataseme(te) jaoks.

Anthracene:

— ( ; )

— ( ; ) — ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

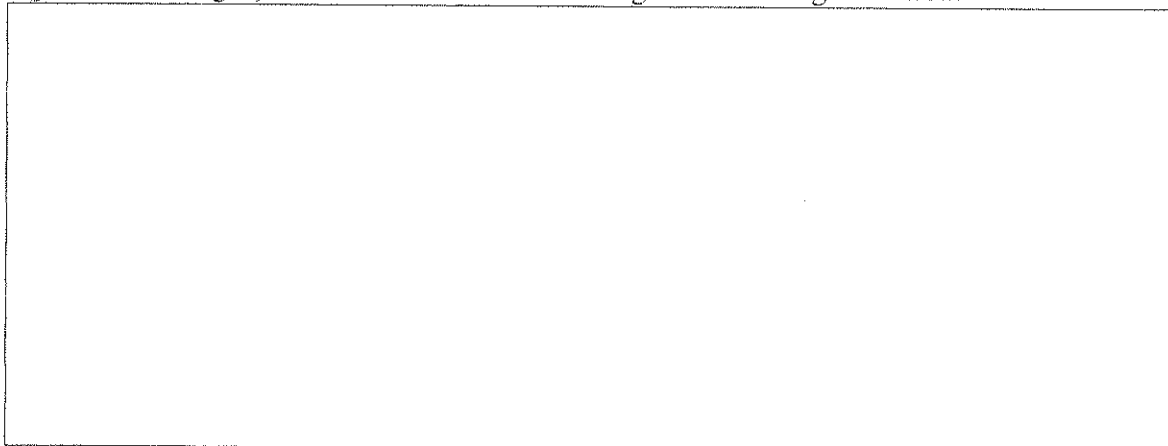
— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

iii. Kasutades seda mudelit koostage benseeni energiatasemete diagramm ja täitke vastavad energiatasemed elektronidega. Joonistage energiatasemed kuni madalaima täitmata energiatasemeni. Tähistage iga energiatase oma diagrammil vastavate  $n_x, n_y$  väärtustega. Ärge eeldage, et siin kasutatud osake-ruudukujulises karbis (potentsiaaliaugus) mudel annab teiste mudelitega samad energiatasemed.



Nimi:

Kood: EST

iv. Sageli korreleerub PAH reaktiivsus pöörvõrdeliselt  $\pi$ -electronide poolt täidetud kõrgeima energiataseme ja madalaima vakantse energiataseme energiatega  $\Delta E$ . Arvutage kõrgeima täidetud energiataseme ja madalaima vakantse energiataseme energiatega  $\Delta E$  (Joules) benseeni, antratseeni ja pentatseeni jaoks. Kasutage oma tulemusi osadest ii) ja iii) vastavalt antratseeni ja benseeni jaoks või nende punktide mittelahendamisel kasutage kvantarve (2, 2) kõrgeima täidetud energiataseme ja (3, 2) madalaima täitmata energiataseme jaoks (need ei pruugi olla õiged väärtused).

Benseeni  $\Delta E$ :

Antratseeni  $\Delta E$ :

Pentatseeni  $\Delta E$ :

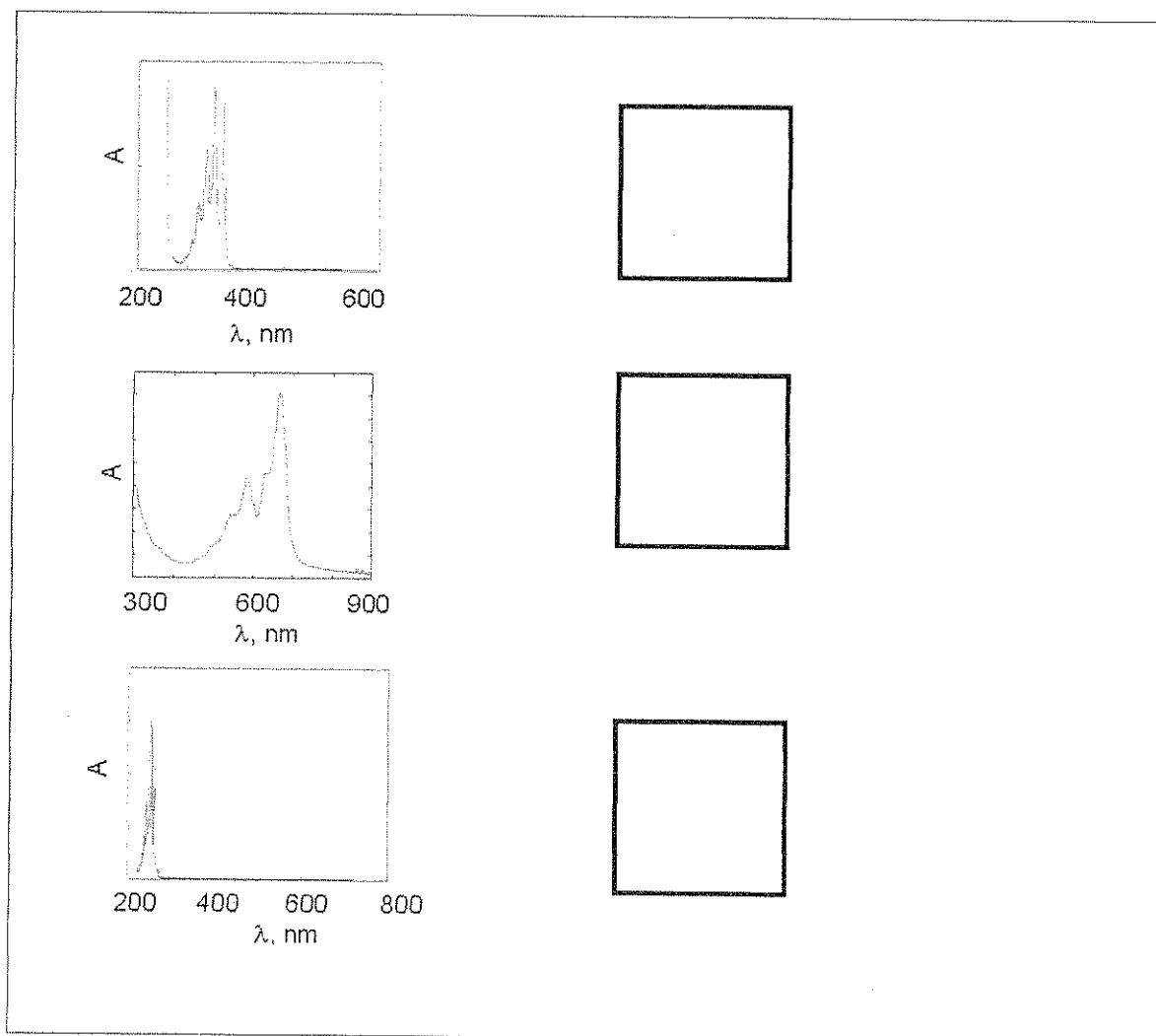
Nimi:

Kood: EST

Reastage benseen (**B**), antratseen (**A**), ja pentatseen (**P**) vasakult paremale reaktiivsuse kasvu järjekorras:

Vähem reaktiivne -----> Reaktiivsem

v. Benseeni (**B**), atratseeni (**A**) ja pentatseeni (**P**) elektronide üleminekutele vastavate neeldumisspektrite jaoks on toodud neelduvuse sõltuvused lainepikkusest. Kasutades kvalitatiivset osake-karbis (potentsiaaliaugus) mudeli analüüsi, otsustage milline spekter vastab millisele molekulile. Kirjutage õige täht spektri kõrval olevasse kasti.

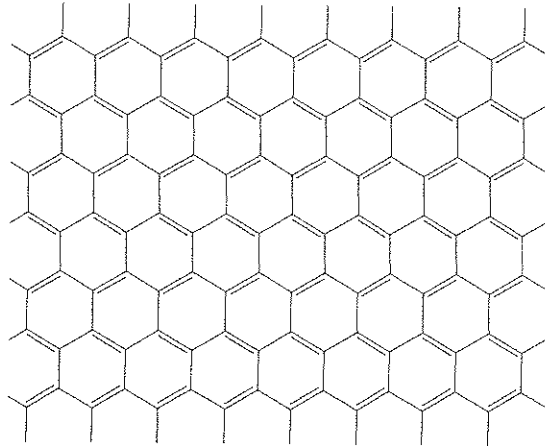


c. Grafeen on süsinikuaatomite kärjekujulise paigutusega kahedimensionaalne leht. Seda võib vaadelda kui kahedimensionaalse lõpmatute mõõtmetega polüaromaatse süsivesiniku piirjuhtu. 2010. aastal anti Andrei Geimile ja Konstantin Novoselovile Nobeli preemia füüsikas unikaalsete eksperimentide eest grafeeniga.

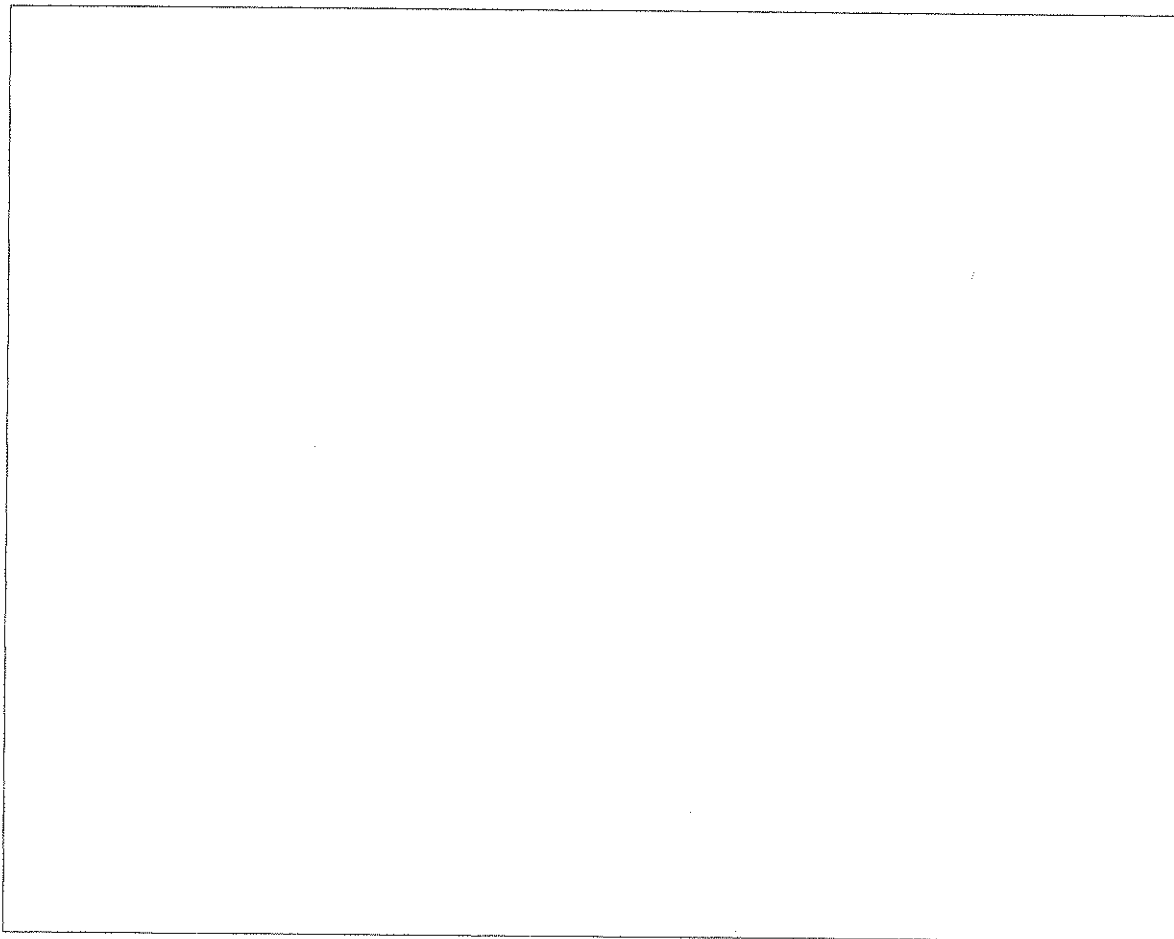
Nimi:

Kood: EST

Vaadlge planaarse te mõõtmetega  $L_x=25\text{ nm}$  x  $L_y=25\text{ nm}$  grafeeni lehte. Osa sellest lehest on toodud joonisel:



i. Heksagonaalse kuuest süsinikust koosneva ühiku pindala on  $\sim 52400\text{ pm}^2$ . Arvutage  $\pi$  elektronide arv  $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$  mõõtmetega grafeenilehel. Selle ülesande lahendamisel ignoreerige serva-elektrone (st neid, mis on pildil olevatest heksagoonidest väljaspool).



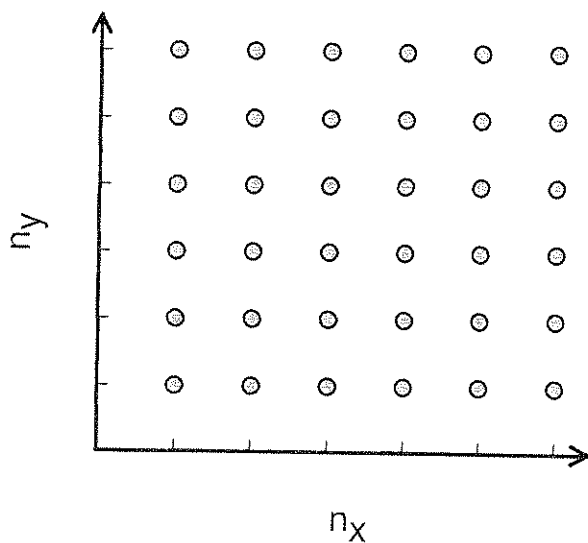


Nimi:

Kood: EST

ii. Me võime vaadelda  $\pi$  elektrone grafeenis vabade elektronidena kahedimensionaalses karris (potentsiaaliaugus).

Süsteemides kus on suur arv elektrone, ei esine üksikut täidetud energiataset. Selle asemel on palju lähedase energiaga tasemeid, millest ülevapool olevad tasemed on täitmata. Need kõrgeimad täidetud tasemed määravad ära nn Fermi taseme. Grafeeni Fermi tase koosneb paljudest kvantarvude  $n_x$  ja  $n_y$  kombinatsioonidest. Määrake  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  suuruse grafeeniruudu Fermi taseme energia madalaima täidetud energiataseme suhtes. Madalaimal täidetud energiatasemel on nullist erinev energia, kuid see on tühine ning selle võib võtta nulliks. Selle ülesande lahendamiseks võib olla kasulik kujutada  $(n_x, n_y)$  kvantolekuid punktidenähtuna kahedimensionaalses võrgustikus (nagu näidatud allpool) ning arvestada kuidas energiatasemed on elektronpaaridega täidetud. Elektronide arvuna kasutage osas (i) saadud tulemusi või kasutage väärtust 1000 (see ei pruugi olla õige väärtus).



iii. Grafeeni-tüüpi materjalide juhtivus korreleerub pöördvõrdeliselt madalaima täitmata ja kõrgeima täidetud energianitaseme energiatega. Kasutage analüüsi ja arusaamu  $\pi$  elektronide käitumise kohta PAH ühendites ja grafeenis ning ennustage kas  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  suuruse grafeeniruudu juhtivus on antud temperatuuril väiksem, võrdne või suurem kui  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  grafeeniruudul (mis on praegu valmistatutest suurim). Tõmmake õigele vastusele ring ümber:

|         |        |        |
|---------|--------|--------|
| väiksem | võrdne | suurem |
|---------|--------|--------|