

## Ülesanne 1. Tšiili salpeeter

1. Tšiili salpeeter on naatriumnitraat – mineraal, mille lademeid leidub Lõuna-Ameerikas (Tšiili kõrbetes).
2. Element A on jood (ksüleenis violetne lahus, sinine ühend tärklisega). Seega B peaks olema joodi ühend naatriumiga. Kui joodi ( $I_2$  kujul) saadakse ühendist B redutseerimise teel ( $NaHSO_3$  on redutseerija), siis ühend B ei saa olla NaI. Ühend B peaks olema joodi ühend, kus jood on oksüdeerunud olekus. Stabiilseimad joodi ühendid, kus jood on oksüdeerunud olekus, on I(V) ühendid. Seega ühend B on  $NaIO_3$ .



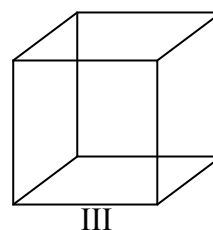
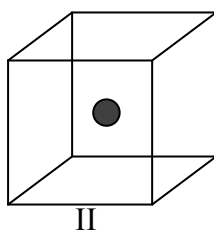
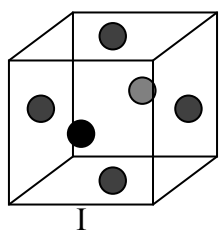
3. Ainete eraldamine kahe mitteseguneva lahusti abil; põhineb ainete erineval lahustuvusel ja difusioonil.
4. Jooditinktuur (5% joodi lahus etanoolis) – väikeste haavade desinfitseerimiseks, Lugoli lahus (1%  $I_2$  ja 2% KI vesilahus) – mädapaisete jms desinfitseerimiseks.
5. Radioaktiivne isotoop Jood-131 oli tänu oma lendumisele. Üks suurimaid saastajaid. Inimestes on jood kontsentreerunud kilpnäärmesse, radioaktiivne jood võib põhjustada kilpnäärmekasvajaid ja kilpnäärme talitluse häireid. Kõikidele inimestele anti naatriumjodiidi, et kiirendada radioaktiivse isotoobi eraldumist organismist:  $^{131}I^-$ -absorbeeritud +  $^{129}I = ^{129}I^-$ -absorbeeritud +  $^{131}I$ .
6. Halogeenlambid. Lambid ilma joodita: W aurustub hõõgniidilt  $2200^\circ C$  juures ja sadeneb elektripirni klaasist osale. Hõõgniiti jääb vähemaks, pirn muutub halliks. Halogeenlamp – W aurustub;  $W + I_2 = WI_x$  (gaasilises olekus) – tagasi hõõgniidile:  $WI_x = W + I_2$ . Volframi taastekitamine.
7. Niiskus põhjustab  $PI_3$  hüdrolyüsi:  $2P + 3I_2 = 2PI_3$ ,  $PI_3 + H_2O = H_3PO_3 + 3HI$ . Gaas C – vesinikjodiid; vesilahus – vesinikjodiidhape.
8.  $[H^+] = c(HI) = n/V = 0,100 M$ ,  $pH = -\log[H^+] = 1,00$ .
9. Kasutades põhjalikult mõtlemata sama valemit, saame  $[H^+] = 0,100 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} = 10^{-8} M$ ,  $pH = 8$ . See pole korrektne, sest puhtal veel on  $pH = 7$ , ja tugeva happe lisamine peaks vähendama  $pH$ , seega peaks olema  $pH < 7$ .

Kuna  $c(HI)$  on väga madal, tuleb arvestada vee autoprotolüüsi  $H^+$  ionide lisaallikana. Katioonide ja anioonide kontsentratsioonid peavad olema võrdsed:  $[H^+] = [I^-] + [OH^-]$ .

$[H^+]^2 - 10^{-8}[H^+] + 10^{-14} = 0$  lahendades ruutvõrrandi, saame  $[H^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} M$ ,  $pH = 6,98$ .

## Ülesanne 2. Idamaine muinasjutt

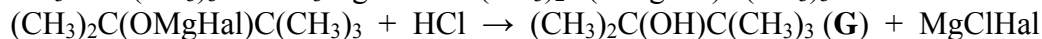
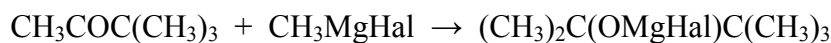
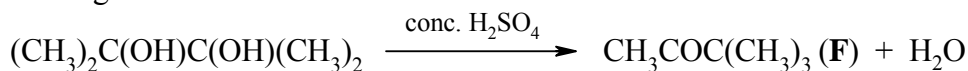
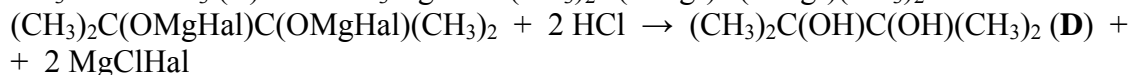
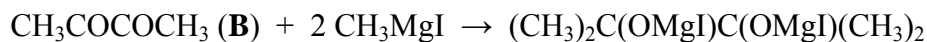
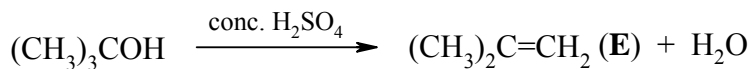
1.  $\rho_1 \approx \frac{578813 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (0.5)^3}{75 \cdot 75 \cdot 75} = 0.72$
- 2.



3.  $N = (53^3 + 3 \cdot 52^2 \cdot 53 - 65^3 - 64^2) = 42044$  (7.26%)  
 $N = (65^3 + 64^2 - 75^3) = 114894$  (19.85%)

## Ülesanne 3. Grignardi reagent

1.  $CH_3COCH_3$  (A) +  $CH_3MgHal$  (X)  $\rightarrow$   $(CH_3)_3COMgHal$   
 $(CH_3)_3COMgHal + HCl \rightarrow (CH_3)_3COH$  (C) +  $MgClHal$



Hal – Cl, Br, or I.

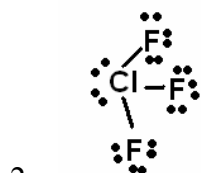
2.  $\text{B} > \text{A} > \text{C} \approx \text{D} > \text{X}$

3.  $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{OCOCOOCH}_3$  (dimetüülkarbonaat ja dimetüüloksalaat).

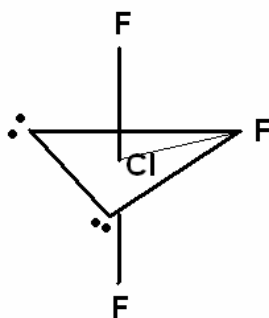
## Ülesanne 4. Halogeenid ja interhalogeenid

$$1. \mu = \left( \frac{127 \cdot 37}{127 + 37} \right) \cdot 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 4,76 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$R = \sqrt{\frac{h}{\mu 8 \pi^2 B}} = 2,31 \cdot 10^{-10} \text{ m} \approx 230 \text{ pm}$$

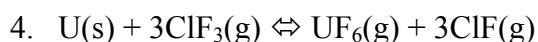


2.



3.

Molekul on T-kujuline. F–Cl–F nurgad on ligikaudu 90°.



$T = 360 \text{ K}$

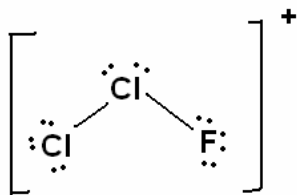
Esiarvne:

$$pV = nRT; \quad p = cRT = 0,0453 \text{ mol/L} \cdot 0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol K} \cdot 360 \text{ K} = 1,338 \text{ atm}$$

$$\text{Rõhu tõus} = p_{\text{UF}_6} = 1,69 \text{ atm} - 1,338 \text{ atm} = 0,352 \text{ atm} \approx 0,35 \text{ atm}$$

$$P_{\text{ClF}} = 3 \times 0,352 = 1,056 \text{ atm} \approx 1,06 \text{ atm}$$

$$P_{\text{ClF}_3} = 1,338 \text{ atm} - 1,056 \text{ atm} = 0,282 \text{ atm} \approx 0,28 \text{ atm}$$



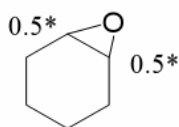
5.

6. B

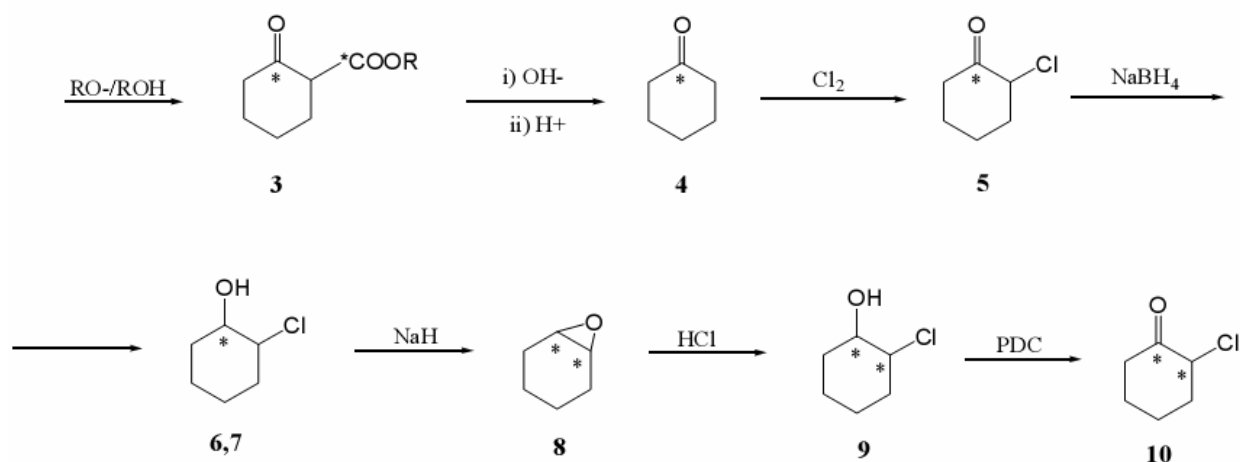
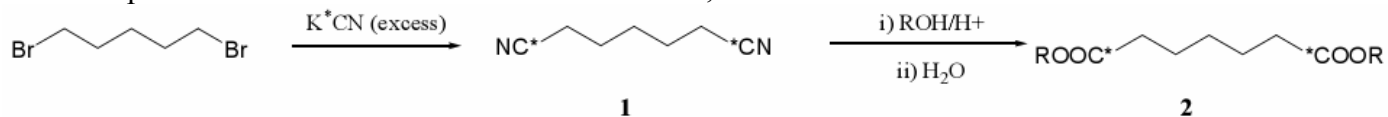
7. D

## Ülesanne 5. Favorski ümbergrupeering

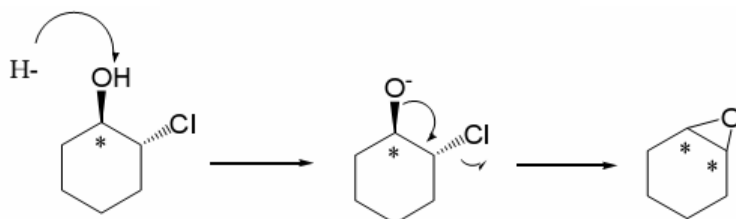
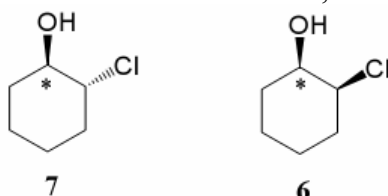
1. Ühendil **8** on sümmeetriatasand ning radioaktiivne märgistus jaotub seetõttu kahe süsiniku vahel – on võrdne võimalus avada epoksiidi HCl abil mõlemalt poolt. Ühendit **8** võime joonistada ka järgneval viisil:



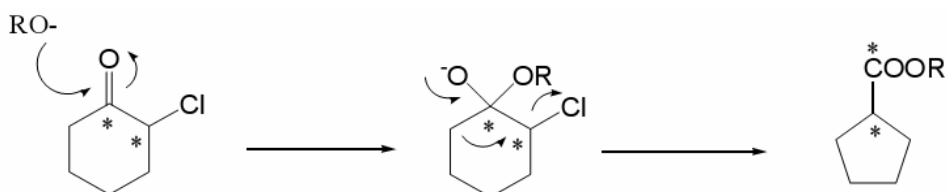
Sümbol 0.5\* tähendab, et ainult pool algsest radioaktiivsusest on märgistatud süsinikul. Sellel etapil ei pea me arvestama absoluutset radioaktiivsust, vaid ainult suhteline radioaktiivsus on tähtis.



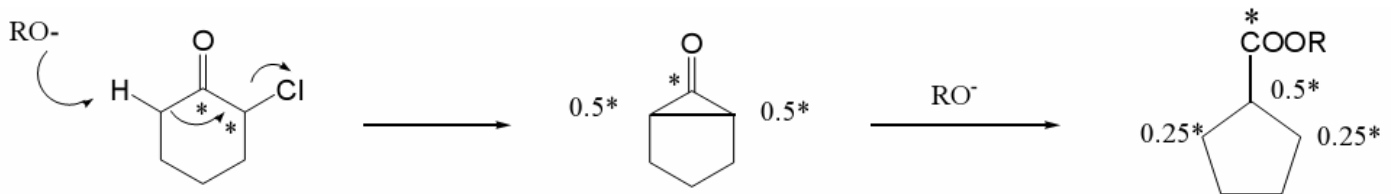
2. Ühendi **5** redutseerimisel tekib kaks stereoisomeeri: trans ja cis nukleofiilne asendus, see viitab kloroalkoholidele. Järgmine etapp on nukleofiili ja lahkuva rühma molekulisene  $S_N2$  trans ruumiline orientatsioon. Seetõttu ühend **6** on cis isomeer, ühend **7** trans isomeer:



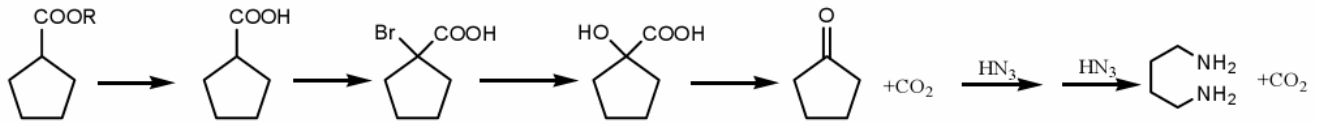
3. Mehhanism A:



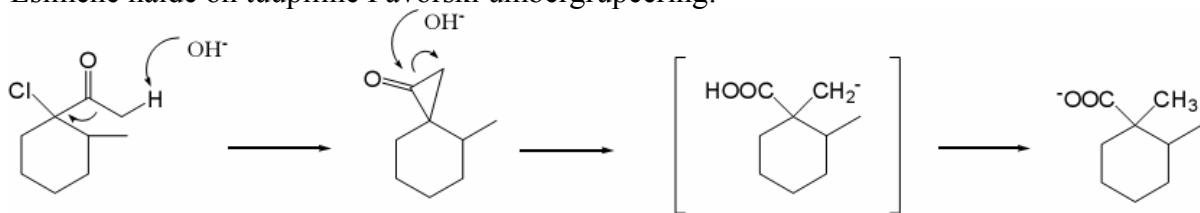
Mehhanism B:



4. Ainus gaasiline produkt, mis tekib, on CO<sub>2</sub>. Üks süsinikdioksiidi molekul moodustub mõlema mehhanismi järgi estri rühmast ning mõlema mehhanismi järgi on sellel süsiniku aatomil pool kogu radioaktiivsusest. Teine süsinikdioksiidi molekul on pärit tsüklopentanooni ketorühmast. Mehhanismi A järgi peaks kogu radioaktiivsus olema süsinikdioksiidil. Mehhanism B ennustab aga, et CO<sub>2</sub> radioaktiivsus moodustab 75% kogu radioaktiivsusest. Õige on mehhanism B.

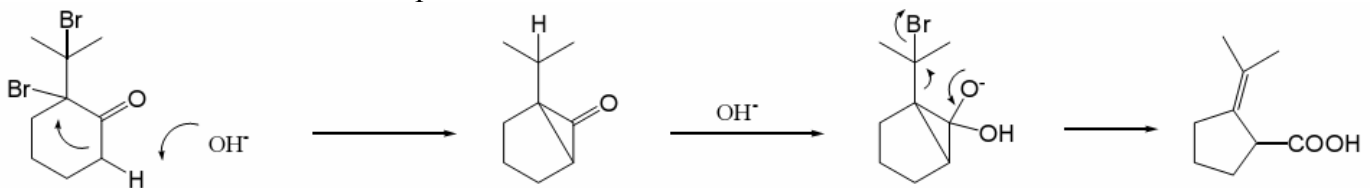


5. Esimene näide on tüüpiline Favorski ümbergrupeering:

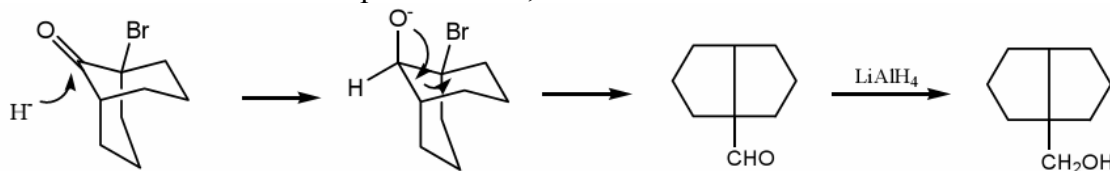


Tsüklopropaani tsükli avanemisel tekib stabiilsem primaarne karbanioon.

Teine näide ühendab kaks reaktsiooni: Favorski ümbergrupeeringu ja elimineerimise. Sel juhul viib vähem stabiilsem anioon produkti moodustumiseni.

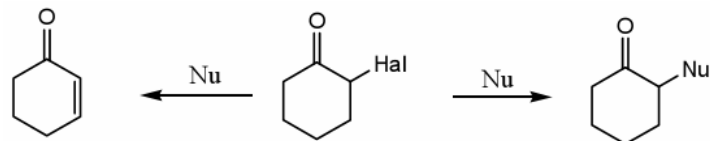


Viimane näide on Favorski-tüüpi reaktsioon, kus hüdriidanioon käitub nukleofiilina:



Algketooni α-prooton pole happeline, seega reaktsioon ei saa toimuda mehhanismi B järgi.

6. Kaks peamist kõrvalprodukti, mis tekivad Favorski reaktsioonil, on moodustunud kas Nu asenduse või elimineerimise teel:



## Ülesanne 6. Nyose järv

$$1. \Delta_r H_H = (-699,0 - (-393,5) - (-285,8)) = -19,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S_H = (190,0 - 213,8 - 70,1) = -93,9 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta_r G_H = -19700 + 296 \cdot 93,9 = 8094 \text{ J/mol,}$$

$$K_H = \exp(-8094/296/8.314) = 0,0373 \text{ M/bar.}$$

2. Rõhk sügavusel  $h$  on määratud  $p = \rho gh$ . Oletame, et sügavuse  $h$  paikneb õhumull, siis süsinikdioksiidi rõhk on võrdne:  $p(\text{CO}_{2(r)}) = (p_{\text{atm}} w + \rho gh w)$ .

CO<sub>2</sub> üldkontsentratsioon on võrdne:  $c(\text{CO}_2)_0 = [\text{H}_2\text{CO}_{3(p-p)}] + [\text{HCO}_{3(p-p)}^-] + [\text{CO}_{3(p-p)}^{2-}]$ . Avaldame selle süsinikdioksiid rõhu kaudu:  $c(\text{CO}_2)_0 = p(\text{CO}_{2(r)})K_H^T \left(1 + K_1^T / [\text{H}^+] + K_1^T K_2^T / [\text{H}^+]^2\right)$ .

Üldvõrrand süsinikdioksiidi kontsentratsiooni arvutamiseks:

$$c(\text{CO}_2)_0 = (p_{\text{atm}} w + \rho g h w) \cdot K_H^T \cdot \left(1 + \frac{K_1^T}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[\text{H}^+]^2}\right) \quad (1.1)$$

Kirjutame välja massibilansi:

$$[\text{Fe}_{(p-p)}^{2+}] = c(\text{CO}_2)_0 = [\text{H}_2\text{CO}_{3(p-p)}] + [\text{HCO}_{3(p-p)}^-] + [\text{CO}_{3(p-p)}^{2-}]$$

$$[\text{Fe}_{(p-p)}^{2+}] = [\text{CO}_{3(p-p)}^{2-}] \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1^T K_2^T} \left(1 + \frac{K_1^T}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

Viime võrrandisse sisse lahustuvuskorrutise:

$$[\text{Fe}_{(p-p)}^{2+}] = \frac{K_{sp}^T}{[\text{Fe}_{(p-p)}^{2+}] K_1^T K_2^T} \left(1 + \frac{K_1^T}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

Seega

$$[\text{Fe}_{(p-p)}^{2+}] = c(\text{CO}_2)_0 = \sqrt{\frac{K_{sp}^T [\text{H}^+]^2}{K_1^T K_2^T} \left(1 + \frac{K_1^T}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[\text{H}^+]^2}\right)} \quad (1.2)$$

Võrdsustame avaldised 1.1 ja 1.2

$$\sqrt{\frac{K_{sp}^T [\text{H}^+]^2}{K_1^T K_2^T} \left(1 + \frac{K_1^T}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[\text{H}^+]^2}\right)} = (p_{\text{atm}} w + \rho g h w) \cdot K_H^T \cdot \left(1 + \frac{K_1^T}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

Pärast lihtsustamist saame:

$$\frac{K_{sp}^T [\text{H}^+]^2}{K_1^T K_2^T} = \left((p_{\text{atm}} w + \rho g h w) \cdot K_H^T\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{K_1^T}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1^T K_2^T}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

Kui  $[\text{H}^+] > K_1 \gg K_2$ ,

$$[\text{H}^+] = \left((p_{\text{atm}} w + \rho g h w) \cdot K_H^T\right) \sqrt{\frac{K_1^T K_2^T}{K_{sp}^T}}$$

50 meetri sügavusel:

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{(100000 \cdot 1 + 1000 \cdot 9.81 \cdot 50 \cdot 1)}{100000} \cdot 0.0373\right) \sqrt{\frac{3.57 \cdot 10^{-7} \cdot 4.40 \cdot 10^{-11}}{5.91 \cdot 10^{-11}}} = 0,000113 \text{ M, pH} = 3,94$$

180 m sügavusel:

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{(100000 \cdot 1 + 1000 \cdot 9.81 \cdot 180 \cdot 1)}{100000} \cdot 0.0373\right) \sqrt{\frac{3.57 \cdot 10^{-7} \cdot 4.40 \cdot 10^{-11}}{5.91 \cdot 10^{-11}}} = 0.000359 \text{ M, pH} = 3,45$$

3.

50 meetri sügavusel:

$$c(\text{CO}_2)_0 = \frac{(100000 \cdot 1 + 1000 \cdot 9.81 \cdot 50 \cdot 1)}{100000} \cdot 0.0373 \cdot \left(1 + \frac{3.57 \cdot 10^{-7}}{10^{-3.94}} + \frac{1.57 \cdot 10^{-17}}{10^{-7.88}}\right)$$

$$c(\text{CO}_2)_0 = 0.221 \text{ M}$$

180 meetri sügavusel:

$$c(\text{CO}_2)_0 = \frac{(100000 \cdot 1 + 1000 \cdot 9.81 \cdot 180 \cdot 1)}{100000} \cdot 0,0373 \cdot \left(1 + \frac{3,57 \cdot 10^{-7}}{10^{-3.45}} + \frac{1,57 \cdot 10^{-17}}{10^{-6.89}}\right)$$

$$c(\text{CO}_2)_0 = 0.697 \text{ M}$$

4. Sõltuvuse võrrand:  $c(\text{CO}_2)_0 = (3.79 \cdot 10^{-2} + h \cdot 3.66 \cdot 10^{-3}) \text{ M}$ .

CO<sub>2</sub> koguhulk (50-st 180 m sügavuseni):

$$\begin{aligned}
N(\text{CO}_2)_{50-180} &= \int_{50}^{180} (3,79 \cdot 10^{-2} + h \cdot 3,66 \cdot 10^{-3}) \cdot 1200000 dh = \\
&= \left( h \cdot 45480 + h^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 4392 \right) \Big|_{50}^{180} = \\
&= (180 \cdot 45480 + 180^2 \cdot 2196) - (50 \cdot 45480 + 50^2 \cdot 2196) = \\
&= 79336800 - 7764000 = 7,16 \cdot 10^7 \text{ mol}
\end{aligned}$$

$$N(\text{CO}_2)_{50-180} = \frac{0,697 + 0,221}{2} \cdot (180 - 50) \cdot 1200000 = 7,16 \cdot 10^7 \text{ mol}$$

CO<sub>2</sub> kogumass (50-st 180m sügavuseni):

$$m(\text{CO}_2)_{50-180} = 7,17 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot 44,0 \text{ g/mol} = 3,15 \cdot 10^9 \text{ g}$$

Süsinikdioksiidi ruumala temperatuuril 30°C:

$$V(\text{CO}_2)_{50-180} = 7,16 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \frac{8,314 \text{ J}/(\text{K} \times \text{mol}) \cdot (30 + 273) \text{ K}}{100000 \text{ Pa}} = 1,74 \cdot 10^6 \text{ m}^3$$