

VALIKVÕISTLUSE ÜLESANDED

18. aprill 1998, Tartu

1. Galvaanielemendis kulgeb pöörduv reaktsioon summaarse võrrandi järgi



Elektroodide standardpotentsiaalid on $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$ ja $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,230 \text{ V}$. Temperatuur on 25° C .

a) Kirjutada elektroodidel toimuvate reaktsioonide võrrandid.

b) Koostada elektrodipotentsiaalide võrrandid.

c) Arvutada elemendi elektromotoorjõud (emj) ja määrata reaktsiooni suund standardtingimustes.

d) Arvutada elektrodipotentsiaalid, emj ja iseloomustada reaktsiooni suunda tingimustes, kus HCl ja Mn^{2+} kontsentratsioonid on vastavalt 10,0 mol/l ja $1,0 \cdot 10^{-10}$ mol/l ja kloori osarõhk on 0,80 atm. **12 p**

2. Rõhul 1,00 atm ja temperatuuril 40° C on suletud reaktsiooninõus tasakaal NO_2 ja N_2O_4 vahel. Gaaside segus on ruumala järgi 60,0% NO_2 ja 40,0% N_2O_4 . Reaktsiooninõu mahtu vähendati 2 korda.

a) Millisel määral (%) on N_2O_4 dissotsieerunud NO_2 -ks uue tasakaalu püstitumisel?

b) Arvutada sellele tasakaalule vastavad ainete osarõhud reaktsiooninõus. **8 p**

3. a) Joonistage MO energiatasemete diagrammid O_2 , Li_2 , NO, ja CO valentskihtide jaoks. Arvestage, et NO ja CO molekulides on vastavalt N ja C aatomi 2s orbitaali energia oma väärtuselt hapniku 2s ja 2p orbitaalide energiatega vahepeal (ja neile suhteliselt lähedane), mistõttu $2\pi_{2p}^s$ MO-d on energeetiliselt eelistatud võrreldes

$2\pi_{2p_z}^s$ MO-ga.

b) Tähistage kõik MO-d.

c) Leidke kõigi eeltoodud ühendite jaoks sideme kordsused.

d) Võrrelge NO ja CO elektronafiinsusi ja ionisatsiooniennergiaid. **10 p**

4. Kasutades valentssidemete meetodit ennustage molekuli SF_4 geomeetria. **5 p**

5. Etüleendiaminotetraäädikhape (kompleksoon III, EDTA, H_4Y) on üks analüütilises keemias enamkasutatud kompleksmoodustajaid. EDTA on nõrk hape, tema astmelise dissotsiatsiooni konstandid on $1,02 \cdot 10^{-2}$; $2,14 \cdot 10^{-3}$; $6,92 \cdot 10^{-7}$ ja $5,50 \cdot 10^{-11}$.

a) Tuletage avaldis EDTA täieliku dissotsiatsiooniastme (α_4) jaoks.

b) Arvutage α_4 väärtused pH 3 ja 8 juures.

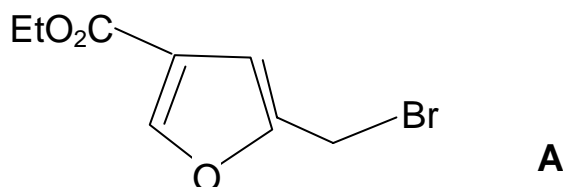
c) Arvutage Ni^{2+} tasakaalulised kontsentratsioonid ülaltoodud pH-de juures, kui nikli ja EDTA analüütilised kontsentratsioonid lahuses on 0,0150 M. Kompleksi termodünaamiline püsivuskonstant $K_{\text{NiY}^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{18}$. **11 p**

6. Vesi küllastati õhuga normaaltingimustel. Lahustunud gaasid (arvutustes arvestada ainult hapniku ja lämmastikuga, mida on õhus vastavalt 21,0 ja 78,0 mahuprotsenti) eraldati veest keetmisel, kuivatati ning saadud gaasiseguga küllastati samadel tingimustel uus kogus vett. Seejärel gaas eemaldati vee keetmisel, koguti ja kuivatati. Selle gaasiseguga küllastati uus kogus vett.

Leida pärast kolmandat küllastamist saadud kuiva gaasisegu tihedus standardtingimustel. Henry koefitsiendi K_{He} väärtused 0° C juures on hapniku ja

lämmastiku jäoks vastavalt $0,00219 \text{ mol/dm}^3 \cdot \text{atm}$ ja $0,00105 \text{ mol/dm}^3 \cdot \text{atm}$. Gaasi molaarruumala normaaltingimuste juures on $22,414 \text{ dm}^3/\text{mol}$. **9 p**

7. Ühend **B** saadi estri **A**

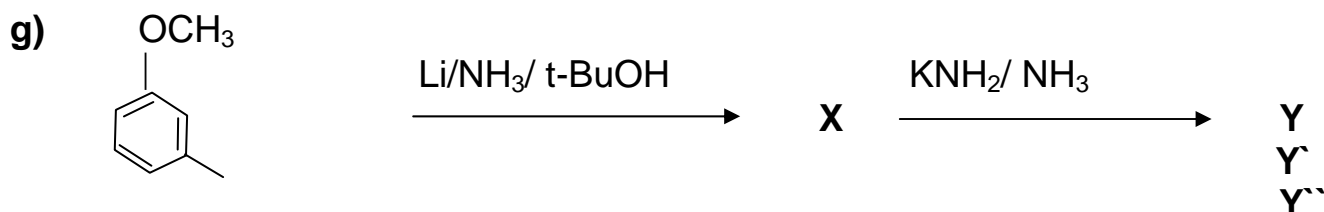
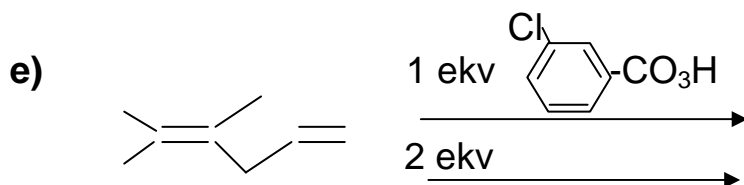
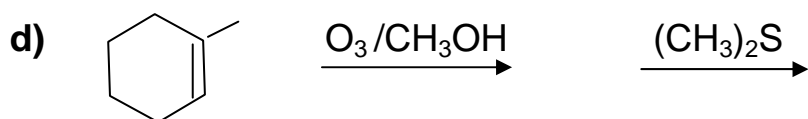
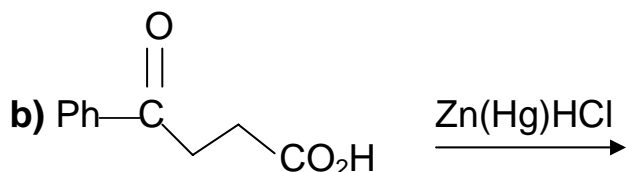
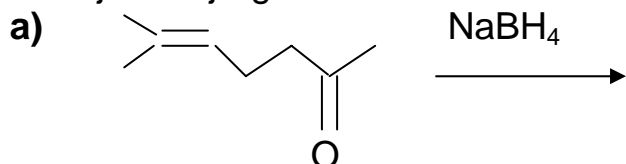


töötlemisel trifenüülfosfiiniga ja seejärel $n\text{-BuLi}$ -ga. Saadud ühendi **B** reaktsioonil 4-keto-pentaanhappe etüülestriga saadi ühend **C**. Saadud ühendi **C** taandamisel LiAlH_4 -ga saadi ühend **D** ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$). Ühendi **D** reaktsioonil HBr -ga saadi ühend **E** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$). Aine **E** reaktsioonil Ph_3P ja seejärel $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -ga saadi ühend **F**, mis reaktsioonil 1-buteen-3-ooniga andis ühendi **G** ($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$).

a) Kirjutada kõikide muundumiste skeemid (struktuurvalemid).

b) Mitu ml (n.t.) vesinikku kulus 2,68 g saadud aine **G** kõikide kaksiksidemete hüdrogeenimisel? **12 p**

8. Kirjutada järgmiste muundumiste saadused:



Leida **X**, **Y**, **Y'** ja **Y''**.

13 p