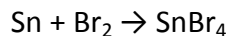
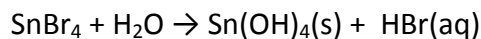


TEHTÄVÄ 1 (8 p.)

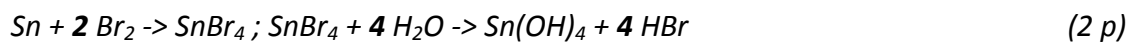
Tinatetrabromidia voidaan valmistaa seuraavan tasapainottamattoman reaktioyhtälön mukaisesti:



Tämä yhdiste hydrolysoituu vesiliuoksessa (tasapainottamaton yhtälö):



Tasapainota reaktioyhtälöt. Kuinka paljon tinatetrabromidia voidaan valmistaa, jos käytettävissä on 23,74 g metallista tinaa ja 22,00 cm³ bromia? Kuinka paljon vetybromidia syntyy, jos 1,000 g tinatetrabromidia hydrolysoituu täydellisesti? Bromin tiheys on 3,103 g cm⁻³



Reaktiossa $2 \times n(\text{Sn}) = n(\text{Br}_2)$

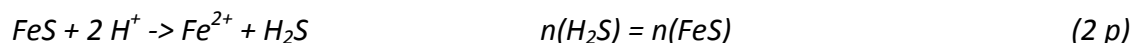
$m(\text{Sn}) = 23,74 \text{ g} \Rightarrow n(\text{Sn}) = 0,20 \text{ mol}$ (rajoittava tekijä); $V(\text{Br}_2) = 22,0 \text{ ml}$, $n(\text{Br}_2) = 0,43 \text{ mol}$

$n(\text{SnBr}_4) = n(\text{Sn}) \Rightarrow m(\text{SnBr}_4) = n(\text{Sn}) \times M(\text{SnBr}_4) = \mathbf{87,66 \text{ g}}$ (3 p)

Hydrolyysi: $n(\text{HBr}) = 4 \times n(\text{SnBr}_4) = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mmol} \Rightarrow m(\text{HBr}) = \mathbf{0,74 \text{ g}}$ (3 p)

TEHTÄVÄ 2 (8 p.)

Pienen Tietosanakirjan (Otava, 1925) mukaan ”Kippin aparaatti” on ”laboratorioissa käytetty koje sellaisten kaasujen (vedyn, rikkivedyn, hiilidioksidin) valmistamiseksi, jotka syntyvät hapon vaikuttaessa kiinteään aineeseen (metalliin, sulfidiin, karbonaattiin).” Paljonko rauta(II)sulfidia tarvitaan, kun valmistetaan Kippin aparaatilla 2,00 dm³ divetyysulfidia 1 atm paineessa lämpötilan ollessa 22 °C? Oleta divetyysulfidin käyttäytyvän ihannekaasun tavoin.



Ideaalikaasun tilanyhtälöstä $pV = nRT$ saadaan kaasun ainemäärä $n = pV/RT$ (2 p)

Sijoitetaan $V(\text{H}_2\text{S}) = 2,00 \text{ dm}^3$, $T = 295,2 \text{ K}$, $p = 101325 \text{ Pa}$, $R = 8,314 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Saadaan $n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{FeS}) = 0,083 \text{ mol}$

josta rautasulfidin massaksi saadaan **$m(\text{FeS}) = 7,30 \text{ g}$** (4 p)

TEHTÄVÄ 3 (10 p.)

Laske seuraavien liuosten pH.

- 0,01 mol/dm³ natriumhydroksidiliuos
- 0,01 mol/dm³ etikkahappoliuos
- 0,01 mol/dm³ natriumasetaattiliuos (CH₃COONa)

Etikkahapon happovakio, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$, on $1,8 \times 10^{-5}$ mol/dm³ ja veden ionitulo, K_w , on 10^{-14} (mol/dm³)².

a. $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$, dissosioituu täysin

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0,01 = 2,0$$

$$pH = 14 - 2 = 12$$

(3 p)

b. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$, dissosioituu vain osittain



tsp. konsentraatio: 0,01-x x x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{oletetaan } x \ll 0,01$$

$$K_a = \frac{x^2}{(0,01 - x)} \approx \frac{x^2}{0,01} = 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow x^2 = 1,8 \times 10^{-7} \Rightarrow x = 4,24 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$pH = -\log(4,24 \times 10^{-4}) = 3,4$$

(3 p)

c. $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$, dissosioituu täysin, asetaatti protonoituu osittain



tsp. konsentraatio: 0,01-x x x

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_w/K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,55 \times 10^{-10} \quad \text{oletetaan } x \ll 0,01$$

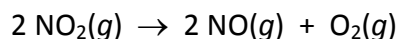
$$K_b = \frac{x^2}{(0,01 - x)} \approx \frac{x^2}{0,01} = 5,55 \times 10^{-10} \Rightarrow x = 2,36 \times 10^{-6}$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 + \log(2,36 \times 10^{-6}) = 8,4$$

(4 p)

TEHTÄVÄ 4 (12 p.)

Typidioksidi hajoaa korkeissa lämpötiloissa seuraavan yhtälön mukaisesti

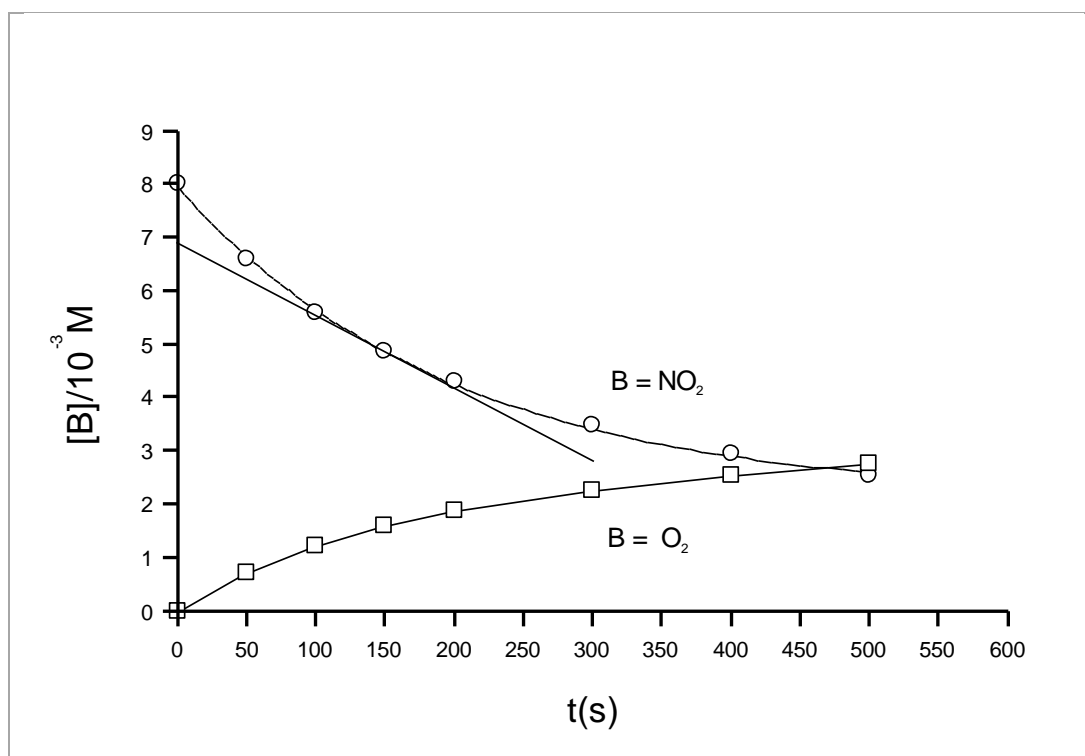


Kun hajoamista seurattiin ajan funktiona lämpötilassa 300 °C saatiin taulukon 1 mukaiset tulokset.

Taulukko 1: Typidioksidin hajoaminen

$t(\text{s})$	$[\text{NO}_2]/\text{mol dm}^{-3}$	$t(\text{s})$	$[\text{NO}_2]/\text{mol dm}^{-3}$
0	$8,00 \cdot 10^{-3}$	200	$4,29 \cdot 10^{-3}$
50	$6,58 \cdot 10^{-3}$	300	$3,48 \cdot 10^{-3}$
100	$5,59 \cdot 10^{-3}$	400	$2,93 \cdot 10^{-3}$
150	$4,85 \cdot 10^{-3}$	500	$2,53 \cdot 10^{-3}$

a. Piirrä samaan kuvaan typidioksidin hajoamista ja hapen muodostumista osoittavat kuvaajat.



Pistelasku: 4a. Yhteensä 6 p. Arvostelussa kiinnitettiin huomiota seuraaviin asioihin

- $[\text{O}_2]$ -pitoisuudet eri ajanhetkillä oli laskettu oikein
- Kuvaajan akselit oli esitetty oikein
- $[\text{NO}_2]$ - ja $[\text{O}_2]$ -havaintopisteet oli sijoitettu kuvaajaan oikein
- Kaikki havaintopisteet oli sijoitettu piirrokseen ja kuvaaja oli piirretty havaintopisteiden mukaan

Tehtävä 4 jatkuu

- b. Mikä on typpidioksidin hajoamisnopeus (yksikkönä $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$) ajan hetkellä 150 s?
- c. Käytä taulukon 2 tietoja ja laske reaktion reaktiolämpö (reaktioentalpia) vertailuolosuhteissa lämpötilassa 298,15 K. Onko reaktio endoterminen vai eksoterminen?

Taulukko 2: Perusmuodostumislämpöjä, $\Delta_f H^\circ$, lämpötilassa 298,15 K vertailuolosuhteissa (= perustilassa = standarditilassa, 101,325 kPa). Aineen muodostumislämmöllä tarkoitetaan sitä entalpiamuutosta, joka tapahtuu, kun yksi mooli ainetta syntyy alkuaineistaan

Aine	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Aine	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{N}_2(g)$	0	$\text{NO}_2(g)$	33,8
$\text{O}_2(g)$	0	$\text{N}_2\text{O}_4(g)$	9,7
$\text{NO}(g)$	90,4	$\text{N}_2\text{O}(g)$	81,5

- b. Reaktion nopeus ajanhetkellä 150 s on $[\text{NO}_2]$ vs. t –kuvaajalle pisteeseen $t = 150$ s piirretyn tangentin kulmakertoimen vastaluku.

$$\text{Nopeus} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{300 \text{ s}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

c. **Reaktiolämpö** $\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2, g)$

$$= 2 \cdot 90,4 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 - 2 \cdot 33,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 113 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow \text{Reaktio on endoterminen.}$$

Pistelasku: 4b. Yhteensä 4 p

- Käsitteen ”reaktionopeus tietyllä ajanhetkellä” ymmärtäminen
- Oikeiden arvojen käyttö laskussa
- Oikea laskutulos

4 c. Yhteensä 2 p

- Reaktiolämpö oli laskettu oikein lausekkeesta

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_B \Delta_f H_B^\circ(\text{B, tuote}) - \sum v_B \Delta_f H_B^\circ(\text{B, lähtöaine})$$

eli tuotteiden perusmuodostumislämpöjen summan ja lähtöaineiden perusmuodostumislämpöjen summan erotuksena siten, että lausekkeessa muodostumislämpöjä oli painotettu vastaavilla stoikiometrisilla kertoimilla (v_B).

- Lausekkeessa oli käytetty oikeita perusmuodostumislämpöjen arvoja.
- Oikein ratkaistun reaktiolämmön mukaan reaktio oli osattu nimetä endotermiseksi.

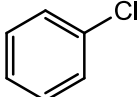
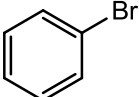
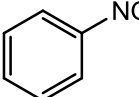
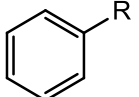
TEHTÄVÄ 5 (10 p.)

Bentseenirenkaaseen voidaan liittää substituentteja elektrofiilisen aromaattisen substituution avulla. Tässä reaktiossa liittyvä substituentti korvaa yhden bentseenirenkaaseen kiinnittyneistä vedyistä. Taulukossa **3** on esitetty muutamia elektrofiilisiä aromaattisia substituutioreaktioita.

Mikäli bentseenirenkaassa on jo jokin substituentti, se määrää, mihin kohtaan seuraava substituentti liittyy. Vaihtoehtoja on kaksi: muodostuu joko *orto*- ja *para*-tuotteitten seos tai *meta*-substituoitu tuote. Etuliite *orto* (o) tarkoittaa 1,2-disubstituoitua yhdistettä; *para* (p) viittaa 1,4- ja *meta* 1,3- disubstituoituun yhdisteeseen.

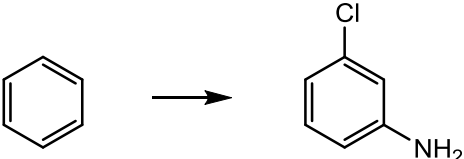
Orto-para-ohjaavia ryhmiä ovat mm. halogeenit, alkyyliryhmät ja aminoryhmä. *Meta*-ohjaajia ovat puolestaan esim. nitro- ja karboksyylihapporyhmät.

Taulukko 1: Aromaattisia elektrofiilisiä substituutioreaktioita

Reaktio	Klooraus	Bromaus	Nitraus	Alkylointi
Reagenssit	Cl ₂ , FeCl ₃	Br ₂ , FeBr ₃	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	R-Cl, AlCl ₃ (R=jokin alkyyliryhmä)
Tuote	Klooribentseeni	Bromibentseeni	Nitrobentseeni	Alkyylibentseeni
Tuotteen rakenne				

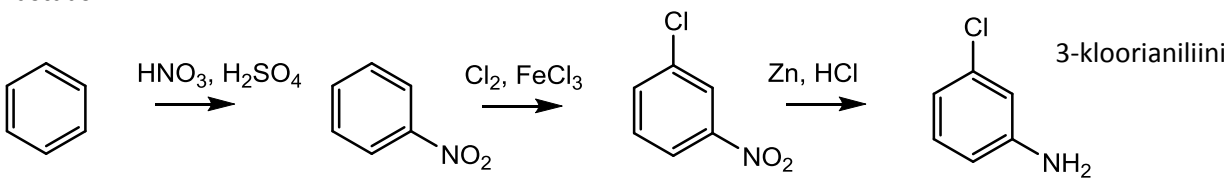
Kahdella peräkkäisellä elektrofiilisellä aromaattisella substituutioreaktiolla voidaan siis bentseenistä valmistaa erilaisia disubstituoituja johdoksia substituenttien ominaisuuksista riippuen. Substituentteja voidaan myös muokata. Esimerkiksi pelkistys HCl-vesiliuoksessa Zn:n läsnä ollessa pelkistää nitroryhmän aminoryhmäksi ja hapetus kaliumpermanganaatilla (KMnO₄) hapettaa alkyyliryhmät karboksyylihapporyhmäksi.

Esitä edellä olevan perusteella, miten toteuttaisit seuraavat synteesit. Merkitse reaktiokaavioon tarvittavat reagenssit ja nimeä kaikki synteesireitissä esiintyvät bentseenijohdannaiset. **b**-kohta on seuraavalla sivulla.

a. 

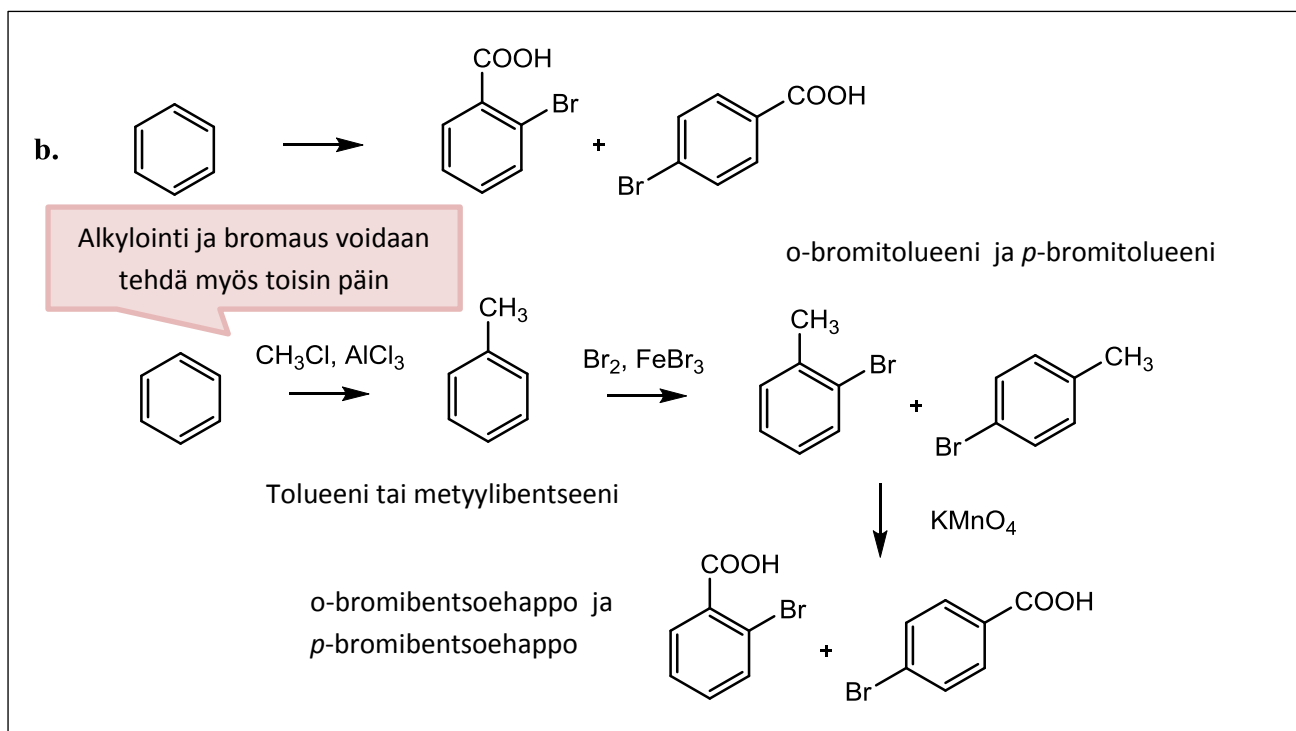
Pisteet kummassakin kohdassa:
Jokainen oikein esitetty reaktio 1 p. (yht. 3 p.)
Reaktiot oikeassa järjestyksessä 1p.
Nimet 1p.

Vastaus:



Nitrobentseeni 1-kloori-3-nitrobentseeni tai *m*-kloorinitrobentseeni 3-kloorianiliini

Tehtävä 5 jatkuu



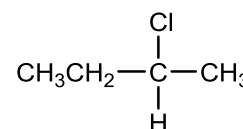
TEHTÄVÄ 6 (10 p.)

Ovatko seuraavat väittämät oikein vai väärin? Perustele vastauksesi lyhyesti. Käytä tarvittaessa piirrosta apuna

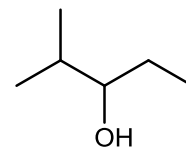
- 2-klooributaani on optisesti aktiivinen yhdiste
- Kaikki alkoholit ovat vesiliukoisia
- Aromaattisella yhdisteellä tarkoitetaan hyvän tuoksuista yhdistettä
- 2-metyyli-3-pentanolin on tertiäärinen alkoholi
- Heksaanihappomolekyyli on polaarimpi kuin butaanihappomolekyyli

Vastaustila jatkuu seuraavalla sivulla

- Oikein.** 2-hiilessä on neljä erilaista ryhmää, joten yhdiste on kiraalinen. Se on optisesti aktiivinen.
- Väärin.** Pienikokoiset alkoholit ovat täysin vesiliukoisia, mutta kun hiilivetyketjun pituus kasvaa, vesiliukoisuus vähenee. Jotkin alkoholit voivat olla täysin veteen liukenemattomia.
- Väärin.** Aromaattinen viittaa tietynlaiseen elektronirakenteeseen. Aromaattiset yhdisteet sisältävät sp^2 -hybridisoituneiden hiilien muodostamaan renkaan ja niille on tyypillistä elektronien delokalisaatio.



- d. **Väärin.** 2-metyyli-3-pentanolin on sekundäärinen alkoholi, sillä hiilessä, johon HO-ryhmä on liittynyt, on kaksi alkyyli ryhmää.



- e. **Väärin.** Heksaanihappomolekyylillä on polaarittomampi, sillä siinä on pidempi hiilivetyketju. Karboksyylihappojen polaarisuus johtuu karboksyylihapporyhmästä. Hiilivetyketju sen sijaan on polaariton ja mitä pidempi hiilivetyketju molekyylissä on, sitä polaarittomampi molekyylillä kokonaisuutena on.

Jokaisesta oikeasta vastauksesta, joka on pitävästi perusteltu, on annettu 2 p. Perustelemattomasta vastauksesta ei ole annettu pisteitä laisinkaan ja puutteellisesta perustelusta on vähennetty 1 p.

Suhteelliset atomimassat, $A_r(^{12}\text{C}) = 12$

Numero suluissa ilmoittaa viimeisen desimaalin luotettavuuden. * Radioaktiivisille alkuaineille: tärkeän isotoopin nuklidimassa.
Th, Pa ja U: luonnon isotooppikoostumus. *Pure Appl. Chem.* **78**, 2051-2066 (2006)

Z	Alkuaine, E	$A_r(E)$	Z	Alkuaine, E	$A_r(E)$	
1	Vety	H	59	Praseodyymi	Pr	140,90765(2)
2	Helium	He	60	Neodyymi	Nd	144,242(3)
3	Litium	Li	61	Prometium	Pm	146,9151*
4	Beryllium	Be	62	Samarium	Sm	150,36(2)
5	Boori	B	63	Europium	Eu	151,964(1)
6	Hiili	C	64	Gadolinium	Gd	157,25(3)
7	Typpi	N	65	Terbium	Tb	158,92535(2)
8	Happi	O	66	Dysprosium	Dy	162,500(1)
9	Fluori	F	67	Holmium	Ho	164,93032(2)
10	Neon	Ne	68	Erbium	Er	167,259(3)
11	Natrium	Na	69	Tulium	Tm	168,93421(2)
12	Magnesium	Mg	70	Ytterbium	Yb	173,04(3)
13	Alumiini	Al	71	Lutetium	Lu	174,967(1)
14	Pii	Si	72	Hafnium	Hf	178,49(2)
15	Fosfori	P	73	Tantaali	Ta	180,94788(2)
16	Rikki	S	74	Volframi	W	183,84(1)
17	Kloori	Cl	75	Renium	Re	186,207(1)
18	Argon	Ar	76	Osmium	Os	190,23(3)
19	Kalium	K	77	Iridium	Ir	192,217(3)
20	Kalsium	Ca	78	Platina	Pt	195,084(9)
21	Skandium	Sc	79	Kulta	Au	196,966569(4)
22	Titaani	Ti	80	Elohopea	Hg	200,59(2)
23	Vanadiini	V	81	Tallium	Tl	204,3833(2)
24	Kromi	Cr	82	Lyijy	Pb	207,2(1)
25	Mangaani	Mn	83	Vismutti	Bi	208,98040(1)
26	Rauta	Fe	84	Polonium	Po	208,9824*
27	Koboltti	Co	85	Astatiini	At	209,9871*
28	Nikkeli	Ni	86	Radon	Rn	222,0176*
29	Kupari	Cu	87	Frankium	Fr	223,0197*
30	Sinkki	Zn	88	Radium	Ra	226,0254*
31	Gallium	Ga	89	Aktinium	Ac	227,0277*
32	Germanium	Ge	90	Torium	Th	232,03806(2)
33	Arseeni	As	91	Protaktinium	Pa	231,03588(2)
34	Seleeni	Se	92	Uraani	U	238,02891(3)
35	Bromi	Br	93	Neptunium	Np	237,0482*
36	Krypton	Kr	94	Plutonium	Pu	244,0642*
37	Rubidium	Rb	95	Amerikium	Am	243,0614*
38	Strontium	Sr	96	Curium	Cm	247,0704*
39	Yttrium	Y	97	Berkelium	Bk	247,0703*
40	Zirkonium	Zr	98	Kalifornium	Cf	251,0796*
41	Niobi, Niobium	Nb	99	Einsteinium	Es	252,0830*
42	Molybdeeni	Mo	100	Fermium	Fm	257,0951*
43	Teknetium	Tc	101	Mendelevium	Md	258,0984*
44	Rutenium	Ru	102	Nobelium	No	259,1010*
45	Rodium	Rh	103	Lawrencium	Lr	260,1097*
46	Palladium	Pd	104	Rutherfordium	Rf	261,1088*
47	Hopea	Ag	105	Dubnium	Db	262,1141*
48	Kadmium	Cd	106	Seaborgium	Sg	263,1219*
49	Indium	In	107	Bohrium	Bh	264,12*
50	Tina	Sn	108	Hassium	Hs	[277]
51	Antimoni	Sb	109	Meitnerium	Mt	268,1388*
52	Telluuri	Te	110	Darmstadtium	Ds	272,1535*
53	Jodi	I	111	Röntgenium	Rg	[272]
54	Ksenon	Xe	112	Ununbium	Uub	[285]
55	Cesium	Cs	114	Ununquadium	Uuq	[289]
56	Barium	Ba	116	Ununhexium	Uuh	[289]
57	Lantaani	La	118	Ununoctium	Uuo	[293]
58	Cerium	Ce				

