

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Pärnu, Kuressaare, Narva ja Kohtla-Järve

5. november 2016

Ülesannete lahendused

1.

a) Olgu oksidi **X** valem E_nO_m .

$$M(E) = \frac{m}{n} \cdot 16,0 \text{ g/mol} \cdot \frac{(1-0,533)}{0,533} = \frac{n}{m} \cdot 14,07 \text{ g/mol}$$

Kui $m = 2$ ja $n = 1$, $M(E) = 28,1 \text{ g/mol}$. Teine element oksiidis **X** on Si. (0,5)
X – SiO_2 , ränidioksiid. (1)

Olgu oksidi **Y** valem E_nO_m .

$$M(E) = \frac{m}{n} \cdot 16,0 \text{ g/mol} \cdot \frac{(1-0,471)}{0,471} = \frac{n}{m} \cdot 17,97 \text{ g/mol}$$

Kui $m = 3$ ja $n = 2$, $M(E) = 27,0 \text{ g/mol}$. Teine element oksiidis **Y** on Al. (0,5)
Y – Al_2O_3 , alumiiniumoksiid (1)

Z – $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$, amorfne ränidioksiid-alumiiniumoksiid

b) Happelisuus kasvab järjekorras: $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3^* < x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2^{**}$ (1)

* Al on Lewis hape, ** Si–(OH)–Al ühik pinnal on Brønsted hape.

c) Olgu oksidi **D** valem A_nO_m .

$$M(A) = \frac{m}{n} \cdot 16,0 \text{ g/mol} \cdot \frac{(1-0,440)}{0,440} = \frac{n}{m} \cdot 20,36 \text{ g/mol}$$

Kui $m = 5$ ja $n = 2$, $M(A) = 50,9 \text{ g/mol}$. **A** on V, vanaadium. (1)

B – $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (1)

C – $(\text{VO})\text{HPO}_4$ (1)

D – V_2O_5 (1)

8 p

2. **Allikad:** G.A. Parker, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 721.

R. Belcher, S. Liawruangrath, A. Townshend, *Talanta* 24 (1977) 590.

a) $\text{Bi}^{3+} + [\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} = \text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \downarrow$

i) $2\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6] + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{BiO})_2\text{CO}_3 \downarrow + 2[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} + 5\text{H}^+$ (1)

$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} + 18\text{I}_2 + 24\text{H}_2\text{O} = 6\text{SO}_4^{2-} + 36\text{I}^- + \text{Cr}^{3+} + 6\text{HCN} + 42\text{H}^+$

ii) $3\text{Br}_2 + \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{Br}^-$ (1)

$\text{Br}_2 + \text{HCN} = \text{BrCN} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$

iii) $\text{Br}_2 + \text{HCOOH} = 2\text{Br}^- + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ (1)

iv) $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1)

v) $\text{BrCN} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ = \text{I}_2 + \text{HCN} + \text{Br}^-$ (1)

vi) $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (1)

b) $\text{Bi} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1 : \frac{1}{1} \cdot \frac{2}{2} \cdot \left(\frac{36}{1} \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{3}{1} \cdot \frac{2}{1} + \frac{6}{1} \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{2}{1} \right) = 1 : 228$ (1)

$m(\text{Bi}) = \frac{1}{228} \cdot 0,02364 \text{ dm}^3 \cdot 0,002016 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 209,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 44 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 44 \mu\text{g}$ (2)

9 p

3. **Allikas:** P.-M. Robitaille, *Progress in Physics*. 1 (2007) 70.

$$a) E = \frac{\alpha}{2\sqrt[3]{A}} = \frac{1,13 \cdot 10^{11} \text{ J/mol}}{2} = 5,65 \cdot 10^{10} \text{ J/mol} \quad (1)$$

$$b) p = \frac{1}{3} \beta T^4 = \frac{n}{V} RT \quad (1)$$

$$T = \sqrt[3]{\frac{3nR}{\beta V}} = 1,88 \cdot 10^8 \text{ K} \quad (1)$$

$$p = \frac{n}{V} RT = 3,12 \cdot 10^{17} \text{ Pa} \quad (1)$$

Võrdluseks. Valguskiirguse rõhk maapinnal on suurusjärgus 10^{-5} Pa.

Standardmudeli järgi on Päikse keskel $T = 1,6 \cdot 10^7$ K ja $p = 2,3 \cdot 10^{16}$ Pa.

c) Plasma kineetiline energia tähe **23 KLV** pinnal ($T_{\text{pind}} = 6000$ K):

$$K_{\text{pind}} = \frac{3}{2} RT_{\text{pind}} = 7,48 \cdot 10^4 \text{ J/mol} \quad (1)$$

Plasma kineetiline energia tähe **23 KLV** keskel ($T_{\text{kesk}} = 1,88 \cdot 10^8$ K):

$$K_{\text{kesk}} = \frac{3}{2} RT_{\text{kesk}} = 2,34 \cdot 10^9 \text{ J/mol} \quad (1)$$

d) E ja K_{pind} energiaga osakeste arvude suhe tähe **23 LVv** pinnal Boltzmanni jaotuse järgi:

$$P_{\text{pind}} = \exp\left(\frac{K_{\text{pind}} - E}{RT_{\text{pind}}}\right) = \exp\left(\frac{7,48 \cdot 10^4 - 5,65 \cdot 10^{10}}{4,99 \cdot 10^4}\right) = \exp(-1,13 \cdot 10^6) = 0$$

Plasma kineetiline energia on mitu suurusjärku väiksem kui Kuloni barjääri väärtus. Seega $1\text{H}^+ + 1\text{H}^+$ liitumine on ebatõenäoline.

E ja K_{kesk} energiaga osakeste arvude suhe tähe **23 KLV** keskel:

$$P_{\text{kesk}} = \exp\left(\frac{K_{\text{kesk}} - E}{RT_{\text{kesk}}}\right) = \exp\left(\frac{2,34 \cdot 10^9 - 5,65 \cdot 10^{10}}{1,56 \cdot 10^9}\right) = \exp(-34,7) \approx 10^{-15}$$

$1\text{H}^+ + 1\text{H}^+$ liitumine tähe **23 KLV** keskel on tõenäolisem kui pinnal.

Vaatamata väiksele tõenäosusele toimub liitumine aeglaselt tänu osakeste rohkusele. Tähtedel algab see protsess kvantmehaanilise tunneliefekti tõttu madalamal temperatuuril. (1)

7 p

4. **Allikas:** J. McMurry, *Organic Chemistry*, (2008) 7th ed.

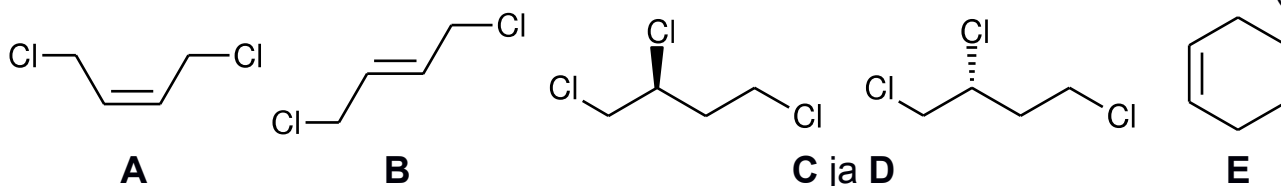
a) Lähteaine on 1,4-diklorobut-2-üün.

A – (Z)-1,4-diklorobut-2-een, *cis*-1,4-diklorobut-2-een (2)

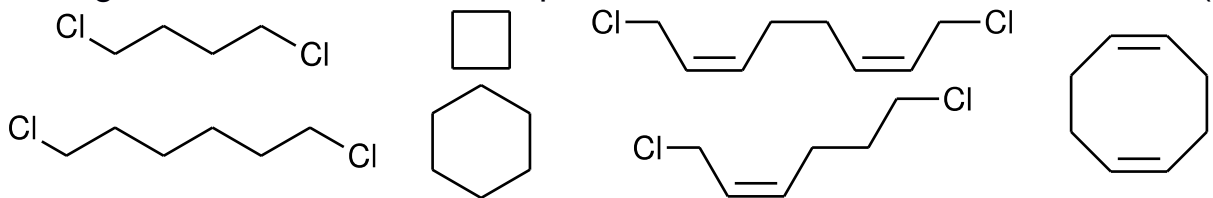
B – (E)-1,4-diklorobut-2-een, *trans*-1,4-diklorobut-2-een (2)

C ja **D** – (S)-1,2,4-triklorobutaan ja (R)-1,2,4-triklorobutaan (4)

E – tsüklohekseen (2)



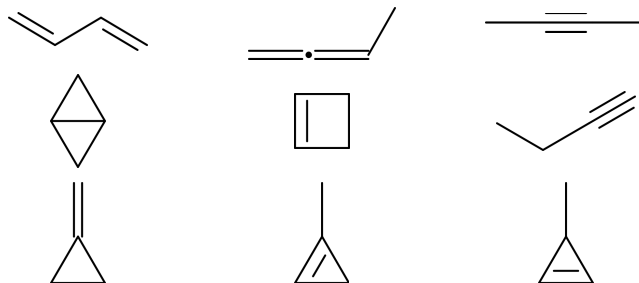
- b) Et vältida substraadi redutseerimist alkaaniks. (1)
 Enne vesiniku liitumist kordsele sidemele peab substraat adsorbeeruma katalüsaatori pinnale. Mürgitamata katalüsaatori pinnale saavad adsorbeeruda nii alküünid kui alkeenid (alküünid adsorbeeruvad seejuures tugevamini kui alkeenid) ja seetõttu redutseeruvad piisava hulga vesiniku juuresolekul alküünid lõpuni alkaanideks. Mürgitatud katalüsaatori pinnale saab adsorbeeruda vaid alküün ning seetõttu pole alkeeni edasine redutseerumine enam võimalik.
- c) Sest kaksiksides on ühendis **B** *trans*-asendis, aga ühendis **E** *cis*-asendis. (1)
 Reaktsiooni käigus ei muutu kaksiksidade geomeetria, seega ei saa tekkida *trans*-alkeenist tsükloheksaani, kus kaksiksides on *cis*-asendis. Teoreetiliselt saaks tekkida *trans*-tsüklohekseen, aga steeriliselt on selle olemasolu võimatu, kuna produkti sidemed oleksid äärmiselt pingestatud. Kusjuures suuremate tsüklite puhul on tsükklisisene *trans*-asendis kaksiksides võimalik.
- d) Siinkohal on välja toodud mõned (kuid mitte kõik) õiged vastused. Õigeks võib lugeda ka kõik eliminatsiooniproduktid: (2)



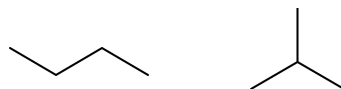
14 p

5.

- a) C_4H_6 isomeerid: (4)



- C_4H_{10} isomeerid: (1)



- b) Butadieeni täielikul reageerimisel oleks konversioon $X(C_4H_6) = 1$, mistõttu maksimaalne vesiniku konversioon oleks $X(H_2) = 1/3$. Kuna reaktsioon on pöörduv, siis on selle saavutamine ebatõenäoline.
- c) Vesiniku hulga muutus on seotud butadieeni algse ja lõpliku hulgaga reaktsioonivõrrandi järgi ($2 \text{ mol } H_2 \leftrightarrow 1 \text{ mol } C_4H_6$): (1)

$$\Delta n(H_2) = 2[n_0(C_4H_6) - n(C_4H_6)]$$

 Seega on vesiniku hulk reaktsiooni lõpus: (1)

$$n(H_2) = n_0(H_2) - \Delta n(H_2) = n_0(H_2) - 2[n_0(C_4H_6) - n(C_4H_6)]$$

 Vesiniku konversioon:

$$X(\text{H}_2) = \frac{n_0(\text{H}_2) - n(\text{H}_2)}{n_0(\text{H}_2)} = \frac{2[n_0(\text{C}_4\text{H}_6) - n(\text{C}_4\text{H}_6)]}{n_0(\text{H}_2)}$$

Ülesandest on teada, et $n_0(\text{H}_2) = 6n_0(\text{C}_4\text{H}_6)$

$$\text{ning } X(\text{C}_4\text{H}_6) = \frac{n_0(\text{C}_4\text{H}_6) - n(\text{C}_4\text{H}_6)}{n_0(\text{C}_4\text{H}_6)}$$

Viimaseid võrrandeid kombineerides saab avaldada $X(\text{H}_2)$:

$$X(\text{H}_2) = \frac{2[n_0(\text{C}_4\text{H}_6) - n(\text{C}_4\text{H}_6)]}{6n_0(\text{C}_4\text{H}_6)} = \frac{1}{3} X(\text{C}_4\text{H}_6) \quad (1)$$

d) Konversiooni kaudu saab avaldada vesiniku ja butadieeni hulga reaktoris:

$$n(\text{H}_2) = n_0(\text{H}_2)[1 - X(\text{H}_2)] \quad (1)$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_6) = n_0(\text{C}_4\text{H}_6)[1 - X(\text{C}_4\text{H}_6)] = \frac{1}{6} \cdot [1 - 3X(\text{H}_2)] \quad (1)$$

Reaktsioonivõrrandi järgi $2 \text{ mol H}_2 \leftrightarrow 1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}$, seega iga 2 reageerinud mooli vesiniku kohta tekib 1 mool butaani:

$$n_0(\text{C}_4\text{H}_6) = 1/2 \cdot n_0(\text{H}_2) X(\text{H}_2) \quad (1)$$

Reaktoris olevate ainete koguhulk:

$$n_T = n(\text{H}_2) + n(\text{C}_4\text{H}_6) + n(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$n_T = n_0(\text{H}_2)[1 - X(\text{H}_2)] + \frac{1}{6} \cdot n_0(\text{H}_2)[1 - 3X(\text{H}_2)] + \frac{1}{2} n_0(\text{H}_2) X(\text{H}_2)$$

$$n_T = n_0(\text{H}_2) \left[\frac{7}{6} - X(\text{H}_2) \right] \quad (1)$$

e) Kasutades eelnevalt tuletatud võrrandeid:

$$n(\text{H}_2) = n_0(\text{H}_2)[1 - X(\text{H}_2)] = 6,4 \text{ mol} \cdot (1 - 0,24) = 4,86 \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_6) = \frac{1}{6} \cdot n_0(\text{H}_2)[1 - 3X(\text{H}_2)] = \frac{1}{6} \cdot 6,4 \text{ mol} \cdot (1 - 0,72) = 0,30 \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{1}{2} n_0(\text{H}_2) X(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot 6,4 \text{ mol} \cdot 0,24 = 0,77 \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$n_T = n(\text{H}_2) + n(\text{C}_4\text{H}_6) + n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \mathbf{5,93 \text{ mol}} \quad (0,5)$$

14 p

6.

a) **A** – Cu_2O , vask(I)oksiid (1)

B – $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, tetraklorokupraat(II)ioon (1)

C – CuCl_2 , vask(II)kloriid (1)

D – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, vask(II)hüdroksoid (1)

E – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, vask(II)sulfaat-vesi(1/5) (1)

F – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tetraammooniumvask(II)sulfaat-vesi(1/1) (1)

b) Nimetusest võib välja lugeda, et ühend sisaldab anioonina kümnet kloori aatomit (heksa+tetra), nelja aatomit eelnevalt tuvastatud vaske (tetra) ning ühte hapniku aatomit. $M(\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}) = 625 \text{ g/mol}$. (1)

Mineraali **G** molaarmass avaldub kui $M(\mathbf{G}) = n \cdot (39,1 \text{ g/mol} / 0,20)$, kus n on kaaliumi aatomite arv ühendi valemis. Leiame, millisel juhul on mineraali molaarmass kaaliumi aatomiteta aniooni molaarmassi täisarvkordne:

n	$M(\mathbf{G}) / \text{g/mol}$	$M(\mathbf{G}) - nM(\text{K}) / \text{g/mol}$	Otsus
1	195,5	156,4	ei sobi
2	391	312,8	ei sobi
3	586,5	469,2	ei sobi
4	782	625,6	sobib

Mineraali **G** valem on $\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$.

(1)
8 p