

Valikvõistluse ülesanded

19. aprill 1999, Tartu

1. Üks olulisemaid pooljuhte Ge on teemandi tüüpi võrega, mille kristallograafiline struktuur on kujutatud joonisel:

- a) Määrake kindlaks võre elementaarrakku moodustavate aatomite koordinaadid.
 - b) Tehke kindlaks Ge koordinatsiooniarv ning nimetage koordinatsiooniline hulktahukas.
 - c) Tehke kindlaks (arvutage), mitu aatomit kuulub elementaarrakku.
 - d) Leidke Ge võrekonstant teades, et Ge tihedus $\rho = 5.32 \text{ g/cm}^3$ ja molaarmass $M = 72.69 \text{ g/mol}$.
 - e) Leidke, milline on Ge (100) tasandi peegeldusnurk θ , kui on teada, et kasutatava röntgenkiirguse lainepikkus $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ (röntgenkiirguse allikana kasutatakse MO K_{α} -allikat).
- f) Arvutage Ge-Ge sideme pikkus ideaalses Ge kristallis ning Ge aatomiraadius eeldusel, et tegemist on tiheda pakendiga (st. täpsustage, millise tiheda pakendiga on Ge korral tegemist).
- h) Arvutage Ge ruumitäitumis- (ehk pakkimis-) koefitsient.
- i) Millega Te seletate Ge pooljuhi omadusi ja tema suhteliselt suurt kõvadust?

2. Zn^{2+} katiooni sadestamiseks lisati 50,0 milliliitrile tsinkkloriidi sisaldavale ($c(\text{Zn}^{2+})=0.100 \text{ M}$) puhverlahusele ($\text{pH}=1,00$) 50,0 milliliitrit divesiniksulfiidi lahust, kus $c(\text{H}_2\text{S})=0.020 \text{ M}$. H_2S -i dissotsiatsioonikonstandid on $K_1=1 \cdot 10^{-7}$ ja $K_2=1 \cdot 10^{-13}$ ning tsinksulfiidi lahustuvuskorrutis $K_L=2,5 \cdot 10^{-22}$.

- a) Kirjutage kõigi toimuvate reaktsioonide võrrandid ja vastavate tasakaalukonstantide avaldised.
- b) Kirjutage välja massibilansi avaldised H_2S jaoks lähte- ja lõpplahuses.
- c) Arvutage sadenemata jäänud Zn^{2+} kogus (% kogu Zn^{2+} hulgast).

3. 3,040 g metallioksiidi (sisaldab 31,58% hapnikku) kuumutamisel CCl_4 atmosfääris saadakse produktidena tahke aine **A** ja 1,344 dm^3 (n.t) gaasi **B**. Mõlemad saadused **A** ja **B** reageerivad leelise lahusega, täielikult reageerimisel (kõik saadused on lahustuvad) kulub mõlemal juhul 240,0 ml 1,000 M NaOH lahust, kusjuures üks produktidest on mõlemal juhul sama. Sama koguse aine **A** tugeval kuumutamisel õhu käes saadakse uuesti lähteoksiid ja 1,344 dm^3 gaasi **C**, mille läbijuhtimisel KI vesilahusest omandab viimane punakaspruuni värvuse.

- a) Millise metalliga on tegemist? Kirjutage oksiidi valem.
- b) Kirjutage kõik toimuvad reaktsioonid: i) oksiid + $\text{CCl}_4 \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B}$;

ii) $A + NaOH \rightarrow$; iii) $B + NaOH \rightarrow$; iv) $A \rightarrow$ oksiid + C ; v) $C + KI \rightarrow$

4. Aine I (C_7H_5N) hüdrolüüsil pehmetes tingimustes tekib aine II (C_7H_7NO) ja täielikul leeliselisel hüdrolüüsil aine III ($C_7H_6O_2$). Aine II taandamisel saadakse aine IV (C_7H_9N), mis annab Himbergi testil selge lahuse, mille hapustamisel moodustub sade. Aine III taandamisel saadakse aine V (C_7H_8O), mis annab positiivse testi kroomhappe anhüdriidiga.

Aine I IP spektris on lisaks muudele maksimumidele maksimumid 2210, 1600 ja 1500 cm^{-1} juures.

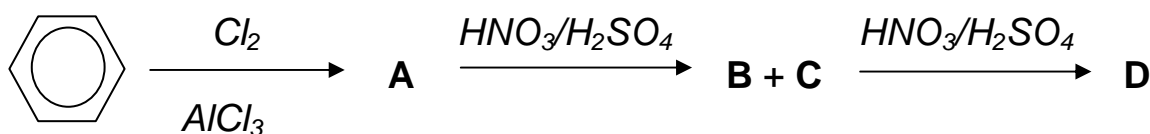
Aine II IP spektris on lisaks muudele maksimumidele maksimumid 3400, 3330, 1650, 1600 ja 1500 cm^{-1} juures, puudub 2210 cm^{-1} .

a) Kirjutada ainete I-IV struktuurivalemid ja nimetused.

b) Selgitada võrrandite abil Himbergi ja kroomhappe anhüdridi testi tulemused.

c) Reastage ained I, II ja IV aluselise kahanemise järjekorras.

5. Benseenist lähtudes saadi ühend A, mille nitreerimisel saadi ühendeid B ja C. Ühendite B ja C täielikul nitreerimisel saadi ühend D.

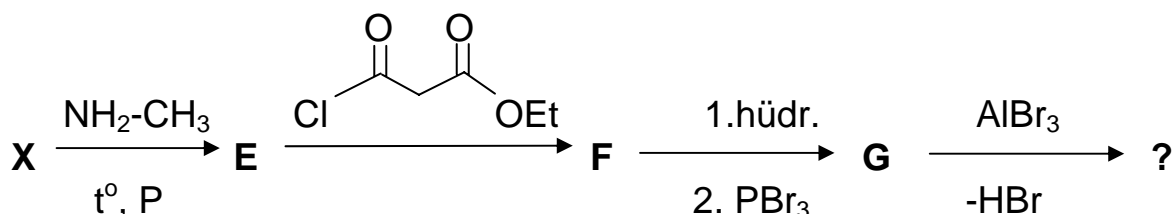


Ühendid A, B, C ja D võivad reageerida NaOH lahusega (erinevatel tingimustel)

a) i) Milline ühend (A, B, C või D) reageerib NaOH-ga kõige kiiremini? Andke vastuse põhjendus. ii) Reastage ühendid A, B, C ja D NaOH-ga reageerimise kiiruse kasvamise järjekorras ning andke vastuse põhjendus.

b) Võrrelge m-nitroklorobenseeni (X) ja ühendite A, B, C ja D reageerimiskiirust NaOH-ga. Järjestage kõik ühendid kiiruse kasvu järgi. Andke vastuse põhjendus.

c) Dešifreerige järgmise skeemi:



Joonistage kõikide ühendite struktuurivalemid.

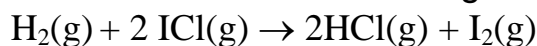
d) Ühend H, mis on saadud X reageerimisel NH_3 -ga (t°, P), reageerib atseetaldehüüdiga (CH_3CHO). Kirjutage saaduse struktuurivalem ja struktuurisomeerid (määrake konfiguratsioon).

6. Reaktoris toimub reaktsioon $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$

Temperatuuril 1000 K on SO_2 ja SO_3 tekkereaktsiooni entalpiad ΔH_f° vastavalt -361,91 ja -459,59 kJ/mol ning Gibbsi energiad ΔG_f° vastavalt -288,64 ja -293,57 kJ/mol.

- Arvutada ülaltoodud reaktsiooni soojusefekt ΔH° ja entroopiaefekt ΔS° temperatuuril 1000 K.
- Koostada taaskaalukonstantide K_p ja K_c avaldised ning leida nende väärtused $T=1000$ K juures.
- Otsustada, kui palju muutub SO_3 ja SO_2 moolide arvu suhe püsivaks jääva O_2 kontsentratsiooni puhul, kui reaktori ruumala väheneb 10 korda.
- Tulenevalt katseandmetest on $\log K_p$ sõltuvus $1/T$ -st temperatuuride vahemikus 900-1100 K sirgjooneline. Kui suur on selle sirge tõus?

7. Reaktsioon kulgeb vastavuses summaarse võrrandiga:



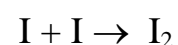
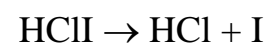
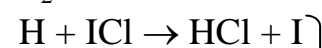
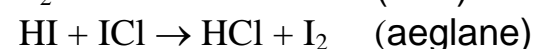
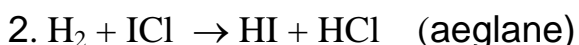
- Reaktsiooni kineetika uurimisel saadi tabelis toodud andmed reaktsiooni algkiiruse v_o kohta ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$) lähteainete erinevate kontsentratsioonide c_o (M) puhul, kui saaduste kontsentratsioonid olid praktiliselt võrdsed nulliga.

Katse nr.	$c_o(\text{H}_2)$	$c_o(\text{ICl})$	v_o
1.	0,50	1,50	$4,2 \cdot 10^{-4}$
2.	1,50	1,50	$1,3 \cdot 10^{-3}$
3.	3,00	3,00	$5,2 \cdot 10^{-3}$

Milline on reaktsiooni järk? Koostada reaktsiooni kiiruse võrrand ja arvutada kiiruskonstant.

- Reaktsiooni mehhanismi kohta esitatakse variandid:

1. Trimolekulaarne reaktsioon vastavalt summaarsele võrrandile;



(kiired staadiumid)

Koostada mehhanismidele 1.-4. vastavad kineetilised võrrandid, mis näitavad reaktsiooni kiiruse sõltuvust lähteainete kontsentratsioonist. Otsustada, milline (millised) esitatud mehhanismidest on kooskõlas katseandmetega punktis **a)** ja millised mitte.