

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

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

7. november 2015

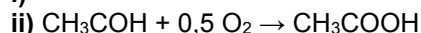
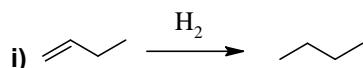
1. a) Järjestage järgmised molekulid nende keemiliste sidemete polaarsuse kasvavas järjekorras: HCl, HI, Br₂, CH₄.

b) Määrake keemilise sideme tüüp (kovaalntne mittepolaarne, kovaalntne polaarne, iooniline või metalliline) järgnevates ühendites: i) Na(Hg), ii) Li₂O, iii) SiO₂, iv) S₈.

c) On teada järgnevate sidemete keskmised sidemeentalpiad:

side	ΔH_f (kJ/mol)	side	ΔH_f (kJ/mol)
C–C	347	O=O	498
C=C	607	H–H	436
C–H	413	O–H	464
C–O	358	C=O	805

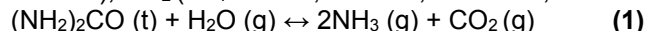
Arvutage järgnevate reaktsioonide entalpiad:



d) Kas kahe reaktsiooni entalpiate väärtuste järgi saab otsustada, kumb reaktsioon toimub kiiremini? (10)

2. Kütuse põlemisel automootoris tekib kõrvalsaadustena muuhulgas lämmastikoksiide üldvalemiga NO_x. Need põhjustavad happevihmasid, sudu ja osoonikihi hõrenemist. NO_x-ide sisaldust heitgaasides saab vähendada, kasutades selektiivset katalüütilist redutseerijat ammoniaaki, mis saadakse urea vesilahuse termolüüsil.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; (NH₂)₂CO ($\Delta H_f = -333,1$ kJ/mol, $\Delta S = 104,3$ J/mol·K); H₂O ($\Delta H_f = -241,8$ kJ/mol, $\Delta S = 188,7$ J/mol·K); NH₃ ($\Delta H_f = -46,1$ kJ/mol, $\Delta S = 192,3$ J/mol·K); CO₂ ($\Delta H_f = -393,5$ kJ/mol, $\Delta S = 213,6$ J/mol·K)



a) Näidake reaktsioonivõrranditega (vähemalt 2), kuidas NO_x-i erinevad komponendid happevihmasid põhjustavad.

b) Leidke temperatuur alates millest reaktsioon 1 toimub spontaanselt.

c) Miks viiakse urea termolüüsi läbi temperatuuril, mis on kõrgem, kui punktis b) arvatud temperatuur?

d) Kuidas mõjutab reaktsiooni 1 tasakaalu: i) rõhu tõstmine, ii) temperatuuri langetamine, iii) vee osarõhu suurendamine.

e) Kirjutage NO_x-ide ammoniaagiga redutseerimise reaktsioonivõrrandid.

f) NO_x-ide redutseerimisel tekib mittetäielikul redutseerimisel veel üks gaas, mis mõjub hävitavalt osoonikihile. Kirjutage selle gaasi valem (11)

3. Värske keemiatudeng Juhan tahtis katsetada veinitootjate poolt rakendatavat Ripperi tiitrimismeetodit vaba SO₂ sisalduse määramiseks veinis. Veinitootjad lisavad veinile SO₂-te, et takistada ensümaatilisi ja keemilisi oksüdeerumisprotsesse, mis põhjustavad veini värvuses, aroomis ja maitstes muutusi. Osa lisatud SO₂-st seostub ühenditesse ja järgi jäänud osa nimetatakse vabaks SO₂-ks. Liiga suur kogus vaba SO₂-te aga põhjustab samuti ebameeldiva maitse ja aroomi, mistõttu on vaba SO₂ sisaldust vaja täpselt määrata. Selleks teostas Juhan järgmise katse. Ta mõõtis mõõtpipetiga 50 ml tumepunast veini koonilisse kolbi. Sellele lisas ta H₂SO₄ ning indikaatoriks tärklis. Seejärel tiitris ta proovi joodi lahusega kuni tärklise sinaka värvuseni ning leidis, et titranti kulus 7,0 ml. Teades, et titrandi kontsentratsioon on 0,0012 M, arvutas ta vaba SO₂ kontsentratsiooniks veinis 9,0 mg/l. Juhan teadis, et tavalist manuaalset Ripperi meetodit on kritiseeritud ülehinnatud tulemuste tõttu ning katsetas ka modifitseeritud Ripperi meetodit, kus ta lisaks eelnevale teostas veel ühe tiitrimise. Selle käigus lisas ta kõigepealt hapendatud veiniproovile H₂O₂-e ning seejärel tiitris proovi. Tiitrimisel kulus 0,3 ml titranti.

a) Kirjutage Ripperi meetodi peamise reaktsiooni võrrand. Kontrollige arvutustega, kas tavalise Ripperi meetodiga Juhani poolt leitud vaba SO₂ kontsentratsioon on õige. Eeldage, et tiitrimise käigus veinile lisatud ained reageerivad ainult vaba SO₂-ga.

b) Mis on modifitseeritud Ripperi meetodi eesmärk?

c) Automatiseeritud Ripperi meetod koos elektrokeemilise detekteerimisega eemaldab omakorda paar veaallikat, mis esinevad tavalisel meetodil. Mis veaallikad need on? (9)

4. Süsiniku radioaktiivse isotoobi ¹⁴C sisaldust võib kasutada paljude elusorganismidest pärinevate materjalide vanuse hindamiseks süsinik-dateerimise teel. Atmosfääris tekib isotoopi ¹⁴C kosmilisest kiirgusest pärinevate vabade neutronite kokkupõrgetel isotoobi ¹⁴N aatomitega. ¹⁴C satub CO₂ koostises taimedesse ning taimede kaudu loomadesse. Pärast organismi surma kahaneb selle ¹⁴C sisaldus radioaktiivse lagunemise tõttu. ¹⁴C laguneb elektroni eraldumisega aatomituumast, kiirates β-kiirgust.

a) Kirjutage i) ¹⁴C atmosfääris tekkimise ja ii) lagunemise tuumareaktsiooni võrrandid, tähistades korrektselt nii massiarve kui ka tuumalaenguid.

Aatomituumad lagunevad järgneva võrrandi kohaselt: $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$, milles N_t on tuumade arv ajahetkel t , N_0 tuumade arv ajahetkel $t = 0$ ja λ lagunemiskonstant.

b) Tuletage poolestusaja $t_{1/2}$ (aeg, mille jooksul pool algsetest aatomi-tuumadest on lagunenu) sõltuvus lagunemiskonstandist λ ? Arvutage $t_{1/2}$ väärtus, kui $\lambda = 1,21 \cdot 10^{-4}$ aastat⁻¹.

Kui moodustumise hetkel toimub looduslikus proovis sisalduvas süsinikus 15,00 lagunemist/(g·min), siis väidetavalt 18. sajandist pärineva aardekaardi süsinikus toimus 14,48 lagunemist/(g·min).

c) Kas aardekaart võib olla autentne? Arvutage selle ligikaudne vanus.

d) Kas süsinikdateerimist saab kasutada dinosauruste fossiliseerunud luude vanuse määramiseks? Põhjendage vastust arvutustega. (9)

(Lühendatud ja kohendatud Saksamaa 2015. a rahvusliku olümpiaadi I voorust)

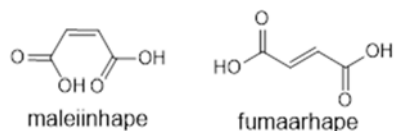
5. Hallikasrohelist värvi hüdrosiid **A** reageerib KOH lahusega, andes komplekssoola **B**. Must oksiid PbO₂ reageerib soola **B** rohelist värvi lahusega KOH juuresolekul, moodustades kollase lahuse, mis sisaldab lahustatud soola **C** ja kaaliumheksahüdrosüplumbiiti K₄[Pb(OH)₆]. Saadud lahuse äädik-
happega hapestamise tulemusena moodustub kollane sade **D**. Reaktsioonil kontsentreeritud H₂SO₄-ga muutub **C** oksiidiks **E**, mis sisaldab 52,00% metalli **X**. **E** reaktsioonil lahjendatud ammoniaagi lahusega tekib oranž sool **F**. Nii nimetatud „vulkaani katses“ laguneb sool **F** termiliselt oksiidiks **G**, veeks ja N₂-
ks.

a) Leidke arvutustega element **X**.

b) Kirjutage ainete **A–G** valemid ja nimetused.

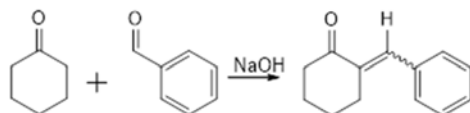
c) Kirjutage kirjeldatud reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid. (15)

6. Võrdleme sama brutovalemiga orgaanilise dihappe erinevaid isomeere – maleiinhape on *cis*- ja fumaarhape *trans*-isomeer.



a) *Trans*-isomeeri sulamistemperatuur on 300 °C ja *cis*-isomeeri oma on 138 °C.

Selgitage erinevust kasutades vesinik-
sideme mõistet.



b) Fumaarhappe pK_{a1} on 3,03 ja pK_{a2}

on 4,44. Maleiinhappe jaoks on need arvud vastavalt 1,9 ja 6,07. Selgitage erinevust kasutades vesiniksideme mõistet.

c) Skeemil toodud aldoolreaktsioonis tekib vaid üks isomeer. Joonistage tekkiva isomeeri struktuurivalem ja põhjendage selle tekkimise eelistatust.

d) UV-valguse käes isomeriseerub aldoolreaktsioonil eelistatult tekkiv isomeer teiseks isomeeriks. Protsessi käigus neelavad mõlemad isomeerid valgust, mis viib nad ergastatud olekusse. Kaksiksidemest tekib biradikaal ning on võimalik rotatsioon ümber üksiksideme. Saab võimalikuks üleminek isomeeride vahel. Võttes arvesse, et valguse neelamise efektiivsus sõltub konjugatsioonist, seletage, miks moodustub teine isomeer. (6)