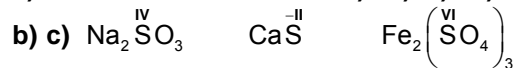


2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused
9. klass

1. a) Keemilised nähtused on: ii), iii), v), vi)



d) $m\left(\left(\text{NH}_4\right)_2\text{HPO}_4\right) = 380 \cdot 0,06 = 22,8 \text{ g}$

$$n\left(\left(\text{NH}_4\right)_2\text{HPO}_4\right) = 22,8 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{132 \text{ g}} = 0,173 \text{ mol}$$

$$m\left(\text{H}_2\text{O}\right) = 380 - 22,8 = 357,2 \text{ g}$$

$$n\left(\text{H}_2\text{O}\right) = 357,2 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 19,8 \text{ mol}$$

$$n\left(\text{H}\right) = (4 \cdot 2 + 1) \cdot 0,173 \text{ mol} + 2 \cdot 19,8 \text{ mol} = 41,2 \text{ mol}$$

$$N\left(\text{H}\right) = 41,2 \text{ mol} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1 \text{ mol}} = 2,5 \cdot 10^{25}$$

e) $M\left(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}\left(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\right)_2\text{O}_8\right) = \{2 \cdot 209 + 2 \cdot 87,6 + 1 \cdot 40,1 + 2 \cdot [(1 - 0,022) \cdot 63,5 + 0,022 \cdot 58,7] + 8 \cdot 16\} \text{ g/mol} = 888,1 \text{ g/mol}$

$$\%(\text{Cu}) = \frac{2 \cdot (1 - 0,022) \cdot 63,5 \text{ g/mol}}{888,1 \text{ g/mol}} \cdot 100 = 14,0$$

2. a)

pihustuskeskkond	pihustatud aine olek	pihussüsteemi nimetus	näide
gaas	vedel	aerosool	udu
	tahke	aerosool	õietolm õhus
vedelik	gaas	vaht	limonaadivaht
	vedel	emulsioon	piim
	tahke	suspensioon (sool)	hambapasta
tahke aine	gaas	tahke vaht	vahtplast

b)

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{\text{õli}} = N_{\text{õlitilk}} S_{\text{õlitilk}} = N_{\text{õlitilk}} \cdot 4\pi r^2 = 3485 \text{ cm}^2 \quad \text{(I)} \\ V_{\text{õli}} = N_{\text{õlitilk}} V_{\text{õlitilk}} = N_{\text{õlitilk}} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = 50 \text{ cm}^3 \quad \text{(II)} \end{array} \right.$$

$$N_{\text{õlitilk}} \frac{4}{3}\pi r^3 / N_{\text{õlitilk}} 4\pi r^2 = 50 \text{ cm}^3 / 3485 \text{ cm}^2 \quad \text{(II/I)}$$

$$r/3 = 0,0143 \text{ cm} \quad r = 3 \cdot 0,0143 \text{ cm} = 0,0430 \text{ cm}$$

$$N_{\text{õlitilk}} = \frac{S_{\text{õli}}}{4\pi r^2} = \frac{3485 \text{ cm}^2}{4\pi(0,0430 \text{ cm})^2} = 150 \text{ 000}$$

$$c = \frac{150 \text{ 000 tilka}}{150 \text{ cm}^3} = 1000 \text{ tilka / cm}^3$$

3. a) $m(\text{küünlavaha, väike küünal}) = 116 \text{ g} \cdot (1 - 0,03) = 113 \text{ g}$

$$m(\text{küünlavaha, suur küünal}) = 458 \text{ g} \cdot (1 - 0,03) = 444 \text{ g}$$

$$V(\text{küünlavaha, väike küünal}) = 113 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,85 \text{ g}} = 132 \text{ cm}^3 \approx 130 \text{ cm}^3$$

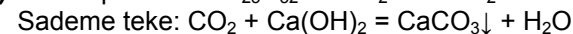
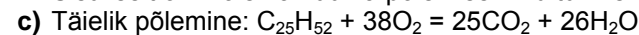
$$V(\text{küünlavaha, suue küünal}) = 444 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,85 \text{ g}} = 523 \text{ cm}^3 \approx 520 \text{ cm}^3$$

b) $t(\text{suur küünal}) = \frac{18 \text{ h}}{113 \text{ g}} \cdot 444 \text{ g} = 70,7 \text{ h} \approx 71 \text{ h}$

$$\text{Hind}(\text{väike küünal}) = \frac{8 \text{ EEK}}{18 \text{ h}} = 0,44 \text{ EEK/h} \approx 0,4 \text{ EEK / h}$$

$$\text{Hind}(\text{suur küünal}) = \frac{30 \text{ EEK}}{70,7 \text{ h}} = 0,42 \text{ EEK/h} \approx 0,4 \text{ EEK / h}$$

Sisuliselt on mõlema küünla põlemise hind tunnis võrdne.

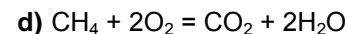


$$M_r(\text{küünlavaha}) = 25 \cdot 12 + 52 \cdot 1 = 352$$

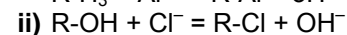
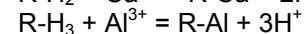
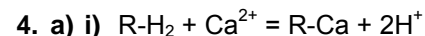
$$n(\text{küünlavaha, väike küünal}) = 113 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{352 \text{ g}} = 0,321 \text{ mol}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{kriit}) = \frac{1}{1} \cdot \frac{25}{1} \cdot 0,321 \text{ mol} \cdot \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1}{0,98} = 819 \text{ g} \approx 820 \text{ g}$$



$$V(\text{CH}_4) = \frac{1}{1} \cdot \frac{25}{1} \cdot 0,321 \text{ mol} \cdot \frac{22,4 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol}} = 180 \text{ dm}^3$$



b) $n(\text{CaCl}_2) = 100 \text{ g} \cdot 0,01 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{111 \text{ g}} = 0,00901 \text{ mol}$

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvoorülesannete lahendused

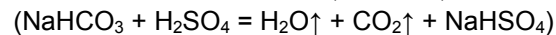
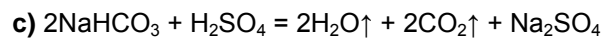
10. klass

1. a) $78,918 \cdot \%(^{79}\text{Br})/100 + (1 - \%(^{79}\text{Br})/100) \cdot 80,916 = 79,904$
 $0,01998\%(^{79}\text{Br}) = 1,012$
 $\%(^{79}\text{Br}) = 50,7$ $\%(^{81}\text{Br}) = 100 - 50,65 = 49,3$
- b) $c = \frac{n}{V} \Rightarrow n = c \cdot V$
 $n_1 = 0,01 \cdot V_1$ $n_2 = 0,01 \cdot V_2$
 $n_1 + n_2 = 0,02 \cdot (V_1 + V_2)$ $V_1 + V_2 = (0,01 \cdot V_1 + 0,1 \cdot V_2) \cdot 50$
 $\frac{V_1}{V_2} = 8$
 0,01M ja 0,1M lahust tuleb segada kokku ruumalavahekorra 8:1.
- c) $m(\text{kogu Na}_2\text{CO}_3) = 350 \text{ g} \cdot 0,15 = 52,5 \text{ g}$
 $m(10\% \text{ lahus}) = \frac{m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{0,1}$ $m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286 \cdot \frac{m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{106}$

$$\begin{cases} m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,5 \text{ g} \\ \frac{m_1(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{0,1} + 286 \cdot \frac{m_2(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{106} = 350 \text{ g} \end{cases} \Rightarrow m_1 = 28,5 \text{ g ja } m_2 = 24,0 \text{ g}$$

 $m(10\% \text{ lahus}) = \frac{28,5 \text{ g}}{0,1} = 285 \text{ g}$
 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286 \cdot \frac{24,0 \text{ g}}{106} = 64,8 \text{ g}$
- d) Kuna mõlemad koosnevad ühest katioonist ja ühest anioonist, siis on nende soolade lahustuvuskorrutised otseselt võrreldavad ning paremini lahustub suurema lahustuvuskorrutisega aine, **baariumkarbonaat**.
2. a) (1) $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{H}_4\text{Si} = 2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$ (väär) (2) $\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$
 (3) $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{F}_2 = \text{H}_2\text{SiF}_6$ (4) $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HF}_2 + \text{O}_2$
- b) Vastavad ühendid saavad sisaldada ainult Si, O ja H.
 $M_r = \frac{28,1}{0,467} = 60$ SiO_2
 $M_r = \frac{28,1}{0,36} = 78$ $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $M_r = \frac{2 \cdot 28,1}{0,322} = 174$ $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Kõigi toodud ühendite üldvalem on **$m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$** .

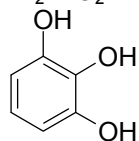
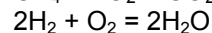
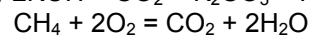
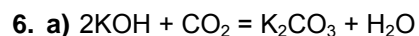
- c) Looduses moodustuvad need ühendid ortoränihappe polükondensatsioonil. Antud tingimustel reageerib Si-H side Si-O-H rühmaga, eraldades vesinikku, ja moodustades Si-O-Si sideme.
- d) Andres arvas, et teises etapis reageerib ainult räni fluoriga ja tekib SiF_4 . Kuid tegelikult reageerib kuumutatud fluoriga $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ja tekivad nii O_2 , H_2F_2 kui ka SiF_4 .
3. a) **A** – ZnCl_2 , tsinkkloriid **E** – $\text{Zn}(\text{OH})^+$, tsinkhüdrosiidioon
B – Na_2CO_3 , naatriumkarbonaat **F** – HCO_3^- , vesinikkarbonaatioon
C – HCl , soolhape **G** – H_2CO_3 , süsihape
D – NaCl , naatriumkloriid
- b) $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{ZnCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$
 Cl^- , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- (vähesel määral H^+).
- c) Aluseline, sest Na_2CO_3 on liias ($\text{pH} > 7$)
- d) Näiteks Cr_2S_3
 $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$
4. a) **A** – B **D** – I_2 **G** – $\text{B}(\text{OH})_3$
B – BCl_3 **E** – MgO **H** – HBO_2
C – HCl **F** – CO **I** – BN
- b) i) $2\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{B} + 6\text{HCl}$
 ii) $2\text{BI}_3 = 2\text{B} + 3\text{I}_2$
 iii) $\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Mg} = 2\text{B} + 3\text{MgO}$
 iv) $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + 3\text{CO}$
 v) $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$
 vi) $\text{B}(\text{OH})_3 = \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 vii) $2\text{HBO}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 viii) $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3\text{C} = 2\text{BN} + 3\text{CO}$
5. a) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\Delta_c H^0(\text{CH}_4) = \Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4) - 2\Delta_f H^0(\text{O}_2)$
 $\Delta_c H^0(\text{CH}_4) = [-393,5 + 2 \cdot (-285,8) - (-74,82) - 0] \text{ kJ/mol} = -890,3 \text{ kJ/mol}$
 $Q = -1 \text{ mol} \cdot \frac{-890,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 890 \text{ kJ}$
 (miinusmärk tähistab keskkonda vabanevat energiat)
- b) $E = \frac{110 \text{ J}}{1 \text{ s}} \cdot 24 \text{ h} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1} = 9504 \text{ kJ}$
 $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 9504 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{2826 \text{ kJ}} \cdot \frac{180 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 605 \text{ g}$



$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ kg} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{(84 + 98) \text{ g}} = 11 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NaHCO}_3) = 11 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = (11 + 11) \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot (177 + 273) \text{ K} \cdot \frac{1}{1235 \text{ torr}} \cdot \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} = \underline{500 \text{ dm}^3}$$



b)

c) Lähtekompleksi valem on $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]\text{Cl}$.

$$M_r(\text{läheteaine}) = \frac{63,55}{0,478} = 132,9 = 63,55 + x \cdot 17,03 + 35,45$$

$$x = 2 \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$$

Saaduse valem on $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{CO})_y]\text{Cl}$.

$$M_r(\text{saadus}) = \frac{63,55}{0,357} = 178,0 = 63,55 + x \cdot 17,03 + y \cdot 28,01 + 35,45$$

$$\text{Proovimise teel saame } x = 3 \text{ ja } y = 1. \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}]\text{Cl}$$

d) Neeldunud gaaside (CO_2 , O_2 , CO) ruumalad:

$$V(\text{CO}_2) = (90 - 82) \text{ cm}^3 = 8 \text{ cm}^3 \quad \%_{\text{vol}}(\text{CO}_2) = \frac{8 \text{ cm}^3}{90 \text{ cm}^3} \cdot 100 = 8,8 \approx 9$$

$$V(\text{O}_2) = (82 - 76) \text{ cm}^3 = 6 \text{ cm}^3 \quad \%_{\text{vol}}(\text{O}_2) = \frac{6 \text{ cm}^3}{90 \text{ cm}^3} \cdot 100 = 6,6 \approx 7$$

$$V(\text{CO}) = (76 - 64) \text{ cm}^3 = 12 \text{ cm}^3 \quad \%_{\text{vol}}(\text{CO}) = \frac{12 \text{ cm}^3}{90 \text{ cm}^3} \cdot 100 = 13,3 \approx 13$$

Üle jäänud gaaside (CH_4 , H_2) ruumalad määrati põletamisel.

Teadad on:

$$V(\text{CH}_4) = V(\text{CO}_2) = 3 \text{ cm}^3 \quad V(\text{H}_2\text{O}) = 0 \quad V(\text{N}_2) = \text{const}$$

Põlemise tõttu väheneb gaasisegu ruumala:

$$\Delta V = V_{\text{lopp}} - V_{\text{alg}} = V(\text{CO}_2) + V(\text{H}_2\text{O}) - V(\text{CH}_4) - V(\text{O}_2) - V(\text{H}_2)$$

Avaldame hapniku ruumala süsinikdioksiidi vesiniku ruumalade kaudu:

$$V(\text{O}_2) = 2V(\text{CO}_2) + 0,5V(\text{H}_2)$$

$$\Delta V = -2V(\text{CO}_2) - 0,5V(\text{H}_2) - V(\text{H}_2) = -2V(\text{CO}_2) - 1,5V(\text{H}_2)$$

Avaldame vesiniku ruumala:

$$V(\text{H}_2) = [-\Delta V - 2V(\text{CO}_2)] : 1,5 = [-(-9) - 2 \cdot 3] \text{ cm}^3 : 1,5 = 2 \text{ cm}^3$$

$$V(\text{CH}_4, \text{ proov}) = 3 \text{ cm}^3 \cdot \frac{64 \text{ cm}^3}{18 \text{ cm}^3} = 10,7 \text{ cm}^3$$

$$\%_{\text{vol}}(\text{CH}_4) = \frac{10,7 \text{ cm}^3}{90 \text{ cm}^3} \cdot 100 = 11,9 \approx 12$$

$$V(\text{H}_2, \text{ proov}) = 2 \text{ cm}^3 \cdot \frac{64 \text{ cm}^3}{18 \text{ cm}^3} = 7,11 \text{ cm}^3$$

$$\%_{\text{vol}}(\text{H}_2) = \frac{7,11 \text{ cm}^3}{90 \text{ cm}^3} \cdot 100 = 7,9$$

$$V(\text{N}_2) = (90 - 8 - 6 - 12 - 10,7 - 7,11) \text{ cm}^3 = 46,2 \text{ cm}^3$$

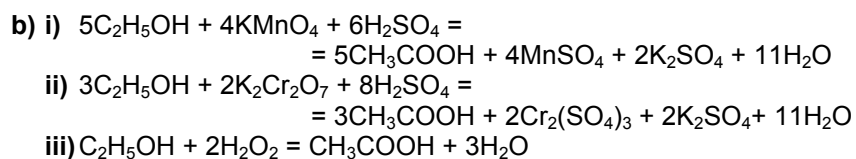
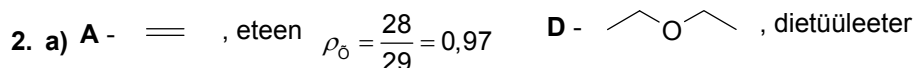
$$\%_{\text{vol}}(\text{N}_2) = \frac{46,2 \text{ cm}^3}{90 \text{ cm}^3} \cdot 100 = 51,3 \approx 51$$

Seda gaaside segu ei tohi sisse hingata.

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused

11. klass

1. a) D) tärkliis
 b) B) kloriid
 c) D) C_nH_{2n+2}
 d) C) Cl
 e) C) nii päri- kui ka vastassuunalise reaktsiooni kiirust
 f) C) ammooniumnitraat
 g) B) Na
 h) C) neutraalne
 i) B) $H_2S_2O_3$



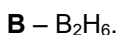
3. a) i) Kuna ühend B molekulmassi ja aatomite arvu jagatis on väga väike (27,67 : 8 = 3,46), peab üks selle koostiselementidest olema vesinik, teine element olgu E:

$$M_r(\mathbf{B}) = N(\text{H}) \cdot A_r(\text{H}) + N(\mathbf{E}) \cdot A_r(\mathbf{E}) = 27,67$$

Oletades, et dimeerile vastavas monomeeris pole üks aatomitest vesinik s.t monomeeri valem on $\mathbf{E}H_3$, saadakse järgmine võrrand:

$$6 \cdot 1,008 + 2 \cdot A_r(\mathbf{E}) = 27,67$$

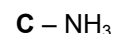
Siit tuleneb, et $A_r(\mathbf{E}) = 10,81$, mis vastab boori aatommassile. Seega:



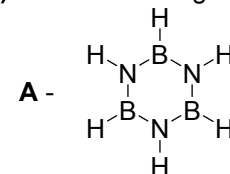
- ii) Kuna C on tuntud gaas, mis sisaldab rohkem elemendi Y kui Z aatomeid (hoolimata sellest on Y protsendiline sisaldus madal), võib arvata, et Y on vesinik. Sellise eelduse korral saadakse võrrand:

$$\%(\text{H}) = \frac{N(\text{H}) \cdot A_r(\text{H})}{N(\text{H}) \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\mathbf{Z})} = 0,178 \quad A_r(\mathbf{Z}) = 4,65N(\text{H})$$

Proovimise teel saame, et kui $N(\text{H}) = 3$, siis $A_r(\mathbf{Z}) = 14,0$. Seega



- b) Ainus antud tingimustele vastav struktuur on:

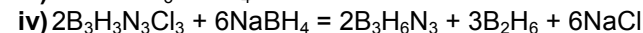
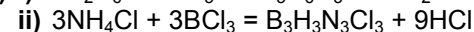
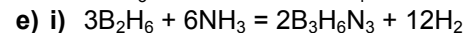
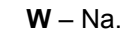
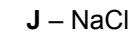
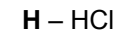
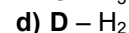
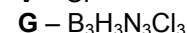


(seda struktuuri võib kujutada ka aromaatsena)

- c) Ülesande tekstist järeldub, et ühend G koostises olevad neli elementi saavad olla ainult X (B), Y (H), Z (N) ja V. Ülesande tingimuste põhjal on ainsad aatomid ühendis G, mis erinevad ühendi A aatomitest, mõned elemendi V aatomid, mis on asendanud vesiniku aatomid ühendis A. Seega saab kirjutada võrrandi:

$$\Delta M_r = NA_r(\mathbf{V}) - NA_r(\text{H}) = 103,34 \quad A_r(\mathbf{V}) = \frac{103,34}{N} + 1,008$$

Kui asendatud aatomite arv $N = 3$, siis $A_r(\mathbf{V}) = 35,45$. Seega



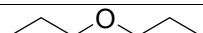

4. b) $C-Cl < C-O < C=O < N-H$

$$N-H \quad \mu = \frac{14 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ g/mol}}{14 \text{ g/mol} + 1 \text{ g/mol}} = 0,93 \text{ g/mol}$$

$$C-O, C=O \quad \mu = 6,9 \text{ g/mol}$$

$$C-Cl \quad \mu = 9 \text{ g/mol}$$

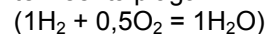
- a) ja c)

Nr.	Aineklass	Valem	Nimetus	Side	ν, cm^{-1}
V	eeter		dipropüüleeter	C-O	1119
VII	primaarne alkohol		propanool	C-O O-H	1063 3650

I	sekundaarne amiin		dipropüülamiin	N-H	3292
III	karboksüülhape		propaanhape	C-O C=O O-H	- 1716 3568
VI	ketoon		propanoon	C=O	1715
VIII	ester		propüülpropanaat	C-O C=O	1188 1739
IV	primaarne amiid		propaanamiid	C=O N-H	1662 3366
II	karboksüülhappe kloriid		propanoüülkloriid	C-Cl C=O	917 1792

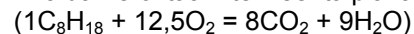
Määramise käik. **i)** Leida üles need ühendid, millel tabelis on ainult üks iseloomulik võnkumine: amiin, eeter ja ketoon. Tuvastada ühendid vastavalt reale: $C-O < C=O < N-H$. **ii)** Kuna N-H sidemel iseloomulik lainearv on $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, siis O-H sidemele vastav lainearv on suurem. Selle põhjal saab tuvastada O-H sidemeid sisaldavad ühendid: propaanhappe ja alkoholi. **iii)** Tuvastada amiid ($C=O \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ja N-H $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$). **iv)** Tuvastada karboksüülhappe kloriid ($C=O \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ja C-Cl on väikseim lainearv). **v)** Järgi jääb ester.

5. a) Olgu vesiniku põlemisel eralduv energia $X \text{ kJ/dm}^3$. See on võrdne vee tekkeentalpiaga:



$$\Delta_c H(\text{H}_2) = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = \frac{X \text{ kJ}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,07 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{2,016 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0288 X \text{ kJ/mol}$$

Avaldame oktaani tekkeentalpia läbi X-i:



$$\Delta_c H(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{6,06}{1,80} \cdot \frac{X \text{ kJ}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,703 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{114,2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,5469 X \text{ kJ/mol}$$

Oktaani tekkeentalpia avaldisest saame leida X-i:

$$\Delta_c H(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8\Delta_f H(\text{CO}_2) + 9\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta_f H(\text{C}_8\text{H}_{18}) + 12,5\Delta_f H(\text{O}_2)]$$

$$8 \cdot \frac{-393,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} + 9 \cdot \frac{0,0288 X \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} - \frac{-250 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} - 12,5 \cdot 0 = \frac{0,5469 X \text{ kJ}}{1 \text{ mol}}$$

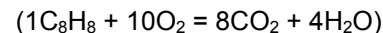
$$0,2877 X = -290,2 \quad X = -10084$$

Vesiniku põlemisel eralduv **-10 MJ/dm³**.

$$\text{b) } \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = 0,0288 \cdot (-10084 \text{ kJ/mol}) = -290,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_c H(\text{kubaan}) = \frac{6,06}{1} \cdot \frac{-10084 \text{ kJ}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,29 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{104,15 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -4933 \text{ kJ/mol} = \mathbf{-4900 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta_c H(\text{stüreen}) = \frac{6,06}{1,58} \cdot \frac{-10084 \text{ kJ}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,909 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{104,15 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = -4431 \text{ kJ/mol} = \mathbf{-4400 \text{ kJ/mol}}$$

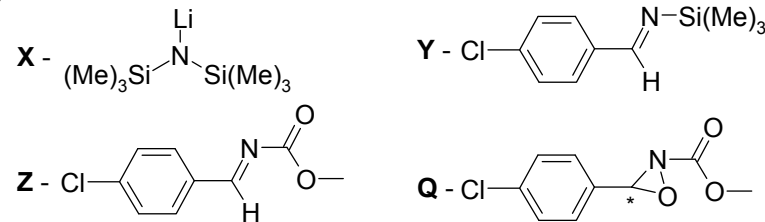


$$\Delta_f H(\text{kubaan}) = [8 \cdot (-393,9) + 4 \cdot (-290,4) - (-4933)] \text{ kJ/mol} = 620 \text{ kJ/mol} = \mathbf{600 \text{ kJ/mol}}$$

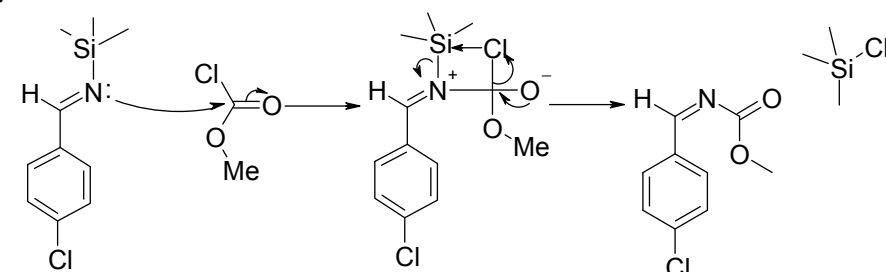
$$\Delta_f H(\text{stüreen}) = [8 \cdot (-393,9) + 4 \cdot (-290,4) - (-4431)] \text{ kJ/mol} = 118 \text{ kJ/mol} = \mathbf{100 \text{ kJ/mol}}$$

c) Aromaatne stüreen on tunduvalt madalama energiaga kui kubaan, kus C-C side on 90 kraadise nurga all. Seetõttu ongi kubaani tekkeentalpia positiivne ja palju suurem kui stüreeni korral.

6. a)



b)



Y \rightarrow Z korral on võimalik S_N2 mehhanism. Tavaliselt toimub nukleofiilne atsüülasendus S_N2 mehhanismi järgi, sest happekloriidi heterolüütiline dissotsiatsioon on vähetõenäoline ja see pole ka reaktsiooni toimumiseks steerilistel kaalutlustel vajalik.

c) Ei, sest reaktsioon ei toimu kiraalse tsentri kaudu.

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesannete lahendused

12. klass

1. a) **A** – HgCl₂, elavhõbe(II)kloriid
B – Hg₂Cl₂, elavhõbe(I)kloriid
C – Cl₂, kloor
D – Cu₂[HgI₄], vask(I)tetrajodomerkuraat(II)
- c) i) 3Hg + konts. 2HNO₃ + konts. 6HCl = 3HgCl₂ + 2NO↑ + 4H₂O
 ii) Hg + HgCl₂ = Hg₂Cl₂
 iii) valk-SH + Hg²⁺ → valk-SHg⁺ + H⁺
 iv) Hg²⁺ + 4CuI = Cu₂[HgI₄] + 2Cu⁺
 v) 2CuI + O₂ + 4HNO₃ = 2Cu(NO₃)₂ + 2H₂O + I₂
 vi) 2KMnO₄ + 16HCl = 2MnCl₂ + 5Cl₂↑ + 2KCl + 8H₂O
 vii) 2Hg + Cl₂ = Hg₂Cl₂
 viii) Hg + S = HgS
- d) Efektiivsem on pinna töötlemine vesinikkloriidhappega hapestatud KMnO₄ lahusega, sest elavhõbe reageerib väevliga toatemperatuuril aeglaselt.

2. a) Aines **A** võivad oksiidide o.a-d olla, kas +II, +III või +IV, +VI.
 Segaoksiidi üldvalem: aXO·bX₂O₃ või aXO₂·bXO₃

$$\%(\mathbf{X}) = \frac{(a+3b) \cdot 16}{(a+2b) \cdot A_r(\mathbf{X}) + (a+3b) \cdot 16} = 0,152 \quad \text{või}$$

$$\%(\mathbf{X}) = \frac{(2a+3b) \cdot 16}{(a+b) \cdot A_r(\mathbf{X}) + (2a+3b) \cdot 16} = 0,152$$

$$A_r(\mathbf{X}) = 89,26 \frac{a+3b}{a+2b} \quad \text{või} \quad A_r(\mathbf{X}) = 89,26 \frac{2a+3b}{a+b}$$

a	b	A _r (X)		a	b	A _r (X)	
		aXO·bX ₂ O ₃	aXO ₂ ·bXO ₃			aXO·bX ₂ O ₃	aXO ₂ ·bXO ₃
1	1	119 – Sn	223 – Fr				
1	2	125	238 – U	2	1	112 – Cd	208
1	3	128 – Te	245	3	1	107	201 – Hg
2	3	140 – Ce	232 – Th	3	2	115 – In	214

Loetelu võib jätkata, kuid kõige paremini sobib lahendiks uraan, mida kasutatakse tuumaelektrijaamades, mis võib olla nii kationide kui ka anioonide koostises ja millele on iseloomulikud o.a-d +IV ja +VI.

- A** – U₃O₈, triuraanoktaoksiid (UO₂·2UO₃)
B – UO₂SO₄, uranüül(VI)sulfaat (U katiooni koostises)

$$\%(\text{S}) = \frac{32}{366} \cdot 100 = 8,74$$

- C** – (NH₄)₂U₂O₇, ammooniumdiuranaat (U aniooni koostises)
D – UO₃, uraan(VI)oksiid (o.a(U) = +VI, binaarne)
E – UO₂, uraan(IV)oksiid (o.a(U) = +IV, binaarne)
F – UF₄, uraantetrafluoriid (o.a(U) = +IV, binaarne)

X – U, uraan

- b) i) U₃O₈ + 4H₂SO₄ = 3UO₂SO₄ + SO₂↑ + 4H₂O (redoks.)
 ii) 2UO₂SO₄ + 6NH₃·H₂O = (NH₄)₂U₂O₇ + 2(NH₄)₂SO₄ + 3H₂O
 iii) (NH₄)₂U₂O₇ = 2NH₃ + 2UO₃ + H₂O
 iv) UO₃ + H₂ = UO₂ + H₂O (redoks.)
 v) UO₂ + 4HF = UF₄ + 2H₂O
 vi) UF₄ + Ca = U + 2CaF₂ (redoks.)

3. a) 1, 5 – XCl₄ kiire kinnitumine aluspinnale
 2, 6 – aluspinna küllastumine XCl₄-ga
 3, 7 – veeauru lisamine
 4, 8 – jääkainete eraldamine

$$N_{\text{kihtide arv}} = \frac{600 \text{ s} - 20 \text{ s}}{70 \text{ s}} = 8,3 = 8$$

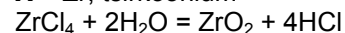
- b) Oletame, et sensori alusele kogunes esimese tsükli jooksul *n* mol XCl₄. Pärast veeauruga reageerimist oli alusel *n* mol XO₂. Tähistades elemendi **X** aatommassi A_r(X), koostame võrrandite süsteemi:

$$\begin{cases} m_1 = n \cdot M(\text{XCl}_4) = n[A_r(\mathbf{X}) + 4 \cdot A_r(\text{Cl})] \text{ g/mol} \\ = n[A_r(\mathbf{X}) + 141,8] \text{ g/mol} = 94,7 \cdot K \\ m_2 = n \cdot M(\text{XO}_2) = n[A_r(\mathbf{X}) + 32] \text{ g/mol} = 50 \cdot K \end{cases}$$

Esimese võrrandi jagamisel teisega saadakse:

$$\frac{A_r(\mathbf{X}) + 141,8}{A_r(\mathbf{X}) + 32} = \frac{94,7}{50} = 1,894 \quad A_r(\mathbf{X}) = \frac{1,894 \cdot 32 - 141,8}{1 - 1,894} = 91$$

X – Zr, tsirkoonium



- c) $h_{\text{kihi paksus}} = 70 \text{ s} \cdot \frac{1,9 \text{ nm}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 2,22 \text{ nm}$

$$\text{Pindtihedus} = h_{\text{kihi paksus}} \cdot \rho = 2,22 \text{ nm} \cdot \frac{1 \text{ cm}}{10^7 \text{ nm}} \cdot \frac{5,7 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 1,27 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$$

$$K = \frac{1,27 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot 10^9 \text{ ng}}{50 \cdot 1 \text{ g}} = 25 \text{ ng/cm}^2$$

4. a) Kui hõbeda aatomi raadius on r ja ühikraku serva pikkus a , saame Pythagorase teoreemi põhjal järgneva võrrandi:

$$a^2 + a^2 = (4r)^2$$

Peale raadiuse avaldamist ja lihtsustamist saame A_g aatomi raadiuseks:

$$r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2} \cdot 408,6 \text{ pm}}{4} = 144 \text{ pm}$$

- b) Hõbeda tihedus ρ avaldub järgnevalt:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{a^3} = \frac{NM}{N_A a^3}$$

Eelpooltoodud valemis on N aatomite arv ühikrakus, M hõbeda molaarmass, N_A Avogadro arv.

$$\rho = \frac{4 \cdot 107,9 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \cdot (408,6 \text{ pm} \cdot 1 \text{ cm}/10^{10} \text{ pm})^3} = 10,5 \text{ g/cm}^3$$

- c) $r \propto \sqrt[3]{A_r/\rho}$

$$r_{\text{Cu}} < r_{\text{Ag}} \approx r_{\text{Au}} \quad (63,5/8,95 = 7,1 < 108/10,5 = 10,3 \approx 197/19,3 = 10,2)$$

Kulla raadius on hõbeda raadiusega ligikaudu võrdne tänu relativistlikele efektidele ja lantanoidsele kontraktsioonile.

5. a) $\Delta_r H^0 = \Delta_f H(\text{N}_2\text{O}_4) - \Delta_f H(\text{NO}_2) = (9,16 - 2 \cdot 33,18) \text{ kJ/mol} = -57,20 \text{ kJ/mol}$

- b) $\log K_2 = \log K_1 - 0,434 \Delta_r H/R(1/T_2 - 1/T_1)$

$$\log K_{125^\circ\text{C}} = \log(6,75) - \frac{0,434 \cdot (-57200 \text{ J/mol})}{8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}} \left(\frac{1}{(125 + 273)\text{K}} - \frac{1}{(25 + 273)\text{K}} \right)$$

$$\log K_{125^\circ\text{C}} = 0,83 - 2,52 = -1,69$$

$T/^\circ\text{C}$	$1/T \cdot 10^3, 1/\text{K}$	$\log K$
25	3,36	0,83
125	2,51	-1,69

$$T_{\text{õus}} = -0,434 \Delta_r H/R = 2990 \text{ K}$$

$T_{\text{õus}}$ võib leida ka jooniselt:

$$T_{\text{õus}} = \frac{1000 \text{ K}}{0,338} = 3000 \text{ K}$$

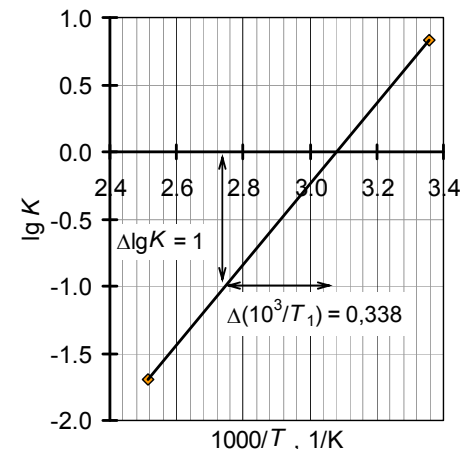
- c) Kuum vesi – katseklaasis on peamiselt pruun gaasiline NO_2

Jää ja vee segu – katseklaasis on peamiselt värvitu gaasiline N_2O_4 . (Sõltuvalt N_2O_4 osarõhust võivad katseklaasi põhjas olla N_2O_4 tilgad.)

Vedel lämmastik – katseklaasi seintel on N_2O_4 kristallid.

$$(T_s(\text{N}_2\text{O}_4) = -11^\circ\text{C})$$

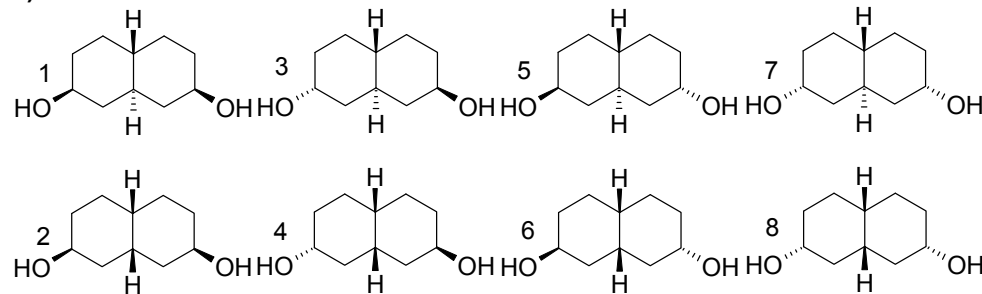
- d) Kõige kiiremini püstitub tasakaal kuuma vette sukeldatud katseklaasis, sest kõrgemal temperatuuril toimuvad reaktsioonid kiiremini ja ka tasakaal saabub kiiremini.



6. a) $x = 2$

$A - 1,3,4,4a,5,6$ -heksahüdronaftaleen-2,7-dioon

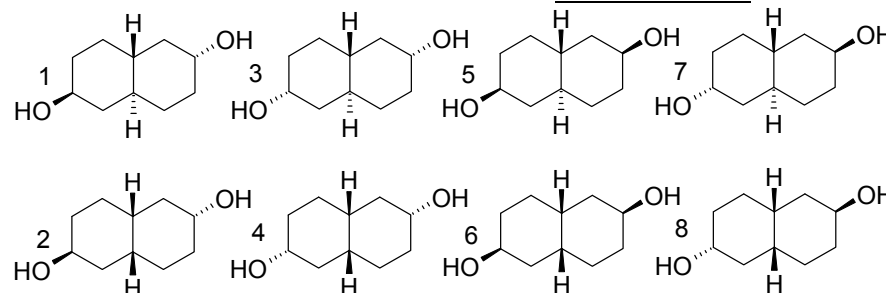
- b) $x = 2$ Kaheksa võimalikku struktuuri.



Mesovormid on 1, 2, 7 ja 8 struktuur. Enantiomeerid on 3 ja 5 ning 4 ja 6 struktuur.

- $x = 3$

Kaheksa võimalikku struktuuri – ei sobi lahendiks.



Identsed on 2 ja 8 struktuur. Mesovormid on 1 ja 7 struktuur.

- $x = 1,4$

Kõik tekkivad 8 isomeeri on eristatavad – ei sobi lahendiks.