

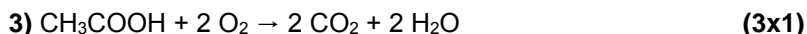
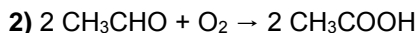
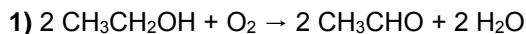
2014/2015 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru lahendused
9. klass

1.

a) B - CH₃CHO, etanaal C - CH₃COOH, etaahape D,E - H₂O, vesi
D,E - CO₂, süsinikdioksiid (4x0,5)

b) A – alkohol B – aldehüüd C - karboksüülhape (3x0,5)

c)



d)

$$t(\text{europiidid}) = 100 \text{ ml} \cdot 0,94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ ml}} \cdot 0,40 \cdot \frac{1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ h}}{110 \text{ mg}} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \cdot \frac{1}{70 \text{ kg}} = 4,9 \text{ h}$$

$$t(\text{asiaadid}) = 100 \text{ ml} \cdot 0,94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ ml}} \cdot 0,40 \cdot \frac{1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ h}}{130 \text{ mg}} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \cdot \frac{1}{70 \text{ kg}} = 4,1 \text{ h}$$

(2x1,5)

2.

a) A – Raud; B – Malm; C – Süsinik; D – Teras; E – Kroom (5x0,5)

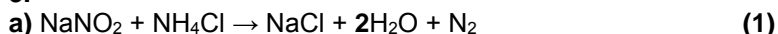


c) Fe₂O₃ (hematiit); Fe₃O₄ (magnetiit) (1)



e) $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$. Kroomi korrosiooni iseloomustab õhukese, mõne nanomeetrise tiheda oksiidikihi teke, mis takistab edasist kroomi oksüdeerumist. (1+1)

3.



b) $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{L} \cdot 760 \text{ mmHg} / \text{atm} = 0,062 \text{ m}^3 \cdot \text{mmHg} / \text{K} \cdot \text{mol}$ (2)

c) $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{N}_2)$ (1)

$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14 + 4 \cdot 1 + 35,5 = 53,5 \text{ g/mol}$

$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = m / M(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{94 \text{ g}}{53,5 \text{ g/mol}} = 1,76 \text{ mol}$ (1)

$T = 20 + 273 = 293 \text{ K}$

$pV = nRT \Rightarrow V = nRT / p = \frac{1,76 \text{ mol} \cdot 0,062 \text{ m}^3 \cdot \frac{\text{mmHg}}{\text{K}} \cdot \text{mol} \cdot 293 \text{ K}}{700 \text{ mmHg}} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ (1)

d) $T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$

$pV = nRT \Rightarrow p = nRT / V = \frac{2 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L} \cdot \frac{\text{atm}}{\text{K}} \cdot \text{mol} \cdot 298 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 9,8 \text{ atm}$ (2)

e) Eksperimentaalne tulemus erineb arvutuslikust tulemusest selle tõttu, et tegelikkuses omavad molekulid mõõtmeid, nad on vastastiktoimes

üksteisega ning nende põrked omavahel ja vastu anuma seinale ei ole absoluutselt elastsed. (1)

4.

a)

$M(\text{jodobenseen}) = 204,01 \text{ g/mol}$

$M(\text{stüreen}) = 104,15 \text{ g/mol}$

$n(\text{jodobenseen}) = \frac{0,900 \text{ g}}{204,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,004412 \text{ mol}$ (0,5)

$n(\text{stüreen}) = 0,004412 \cdot 2 = 0,008824 \text{ mol}$ (0,5)

$m(\text{stüreen}) = \frac{0,008824 \text{ mol} \cdot 104,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,95} = 0,967 \text{ g}$ (1)

Stüreeni on vaja kaaluda 0,967 grammi.

b)

$V(\text{metanool}) = \frac{8,00 \text{ g}}{0,792 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 10,10 \text{ cm}^3 = 0,01010 \text{ dm}^3$ (1)

$V(\text{stüreen}) = \frac{0,967 \text{ g}}{0,909 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 1,064 \text{ cm}^3 = 0,001064 \text{ dm}^3$ (1)

$V(\text{Iodobenseen}) = \frac{0,900 \text{ g}}{1,83 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,4918 \text{ cm}^3 = 0,0004918 \text{ dm}^3$ (1)

$c(\text{stüreen}) = \frac{0,008824 \text{ mol}}{0,01010 \text{ dm}^3 + 0,001064 \text{ dm}^3 + 0,0004918 \text{ dm}^3} = 0,757 \text{ M}$ (1)

Stüreeni lahuse kontsentratsioon on 0,757 M.

c)

$m(\text{produkt}) = 0,004412 \text{ mol} \cdot 180,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,90 = 0,716 \text{ g}$ (1)

Produkti tekib 0,716 grammi.

d) Alusena käitub atsetaat anioon, mis on äädikhape (CH₃COOH) dissotsiatsioonil tekkinud konjugeeritud alus. (1)



5.

a) 100 g soolas X on 40 g metalli Q; 12 g C; 48 g O. Leiame C ja O moolide arvud, jagades läbi aatommassidega (g/mol): C -> 12 : 12,0 = 1 mol ; O -> 48 : 16,0 = 3 mol. Järelikult sisaldub soola koostises karbonaatioon CO₃²⁻.

Kui metall **Q** on kahevalentne, peaks soola brutovalem olema \mathbf{QCO}_3 . **Q** ja C hulgad suhtuvad selles brutovalemis kui 1:1, seega peaks 100 g soolas olema **Q** hulk 1 mol ning selle aatommass $A(\mathbf{Q}) = 40 : 1 = 40$ g/mol ning see on Ca. Sarnased lahenduskäigud ühe- või kolmevalentse metalli jaoks ei anna mõistlikke aatommasse. Järelikult on soola **X** brutovalemiks \mathbf{CaCO}_3 ning see on kaltsiumkarbonaat. **(1,5)**

100 g soolas **Y** on 24,7 g Ca (metall **Q**); 14,8 g C; 59,3 g O. Vesiniku mass on sel juhul $100 - 24,7 - 14,8 - 59,3 = 1,2$ g. Leiame moolide arvud, jagades läbi aatommassidega (g/mol): Ca -> $24,7 : 40,1 = 0,616$ mol ; C -> $14,8 : 12,0 = 1,23$ mol ; O -> $59,3 : 16,0 = 3,71$ mol ; H -> $1,2 : 1,00 = 1,2$ mol.

Järelikult suhtuvad Ca, C, O ja H moolide hulgad kui 1 : 2 : 6 : 2, millest järelduvalt on soola **Y** brutovalemiks $\mathbf{CaC}_2\mathbf{O}_6\mathbf{H}_2$ ehk $\mathbf{Ca}(\mathbf{HCO}_3)_2$ ning see on kaltsiumvesinikkarbonaat. **(1,5)**

b)

A on \mathbf{NH}_3 (ammoniaak);

B on $\mathbf{NH}_3 \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$ (ammoniaakhüdraat) ehk $\mathbf{NH}_4\mathbf{OH}$ (ammooniumhüdrosiid);

C on $(\mathbf{NH}_2)_2\mathbf{CO}$ (karbamiid ehk urea). **(3x1)**

c) $\mathbf{Ca}(\mathbf{HCO}_3)_2 + 2 \mathbf{NH}_4\mathbf{OH} = \mathbf{CaCO}_3 \downarrow + 2 \mathbf{H}_2\mathbf{O} + (\mathbf{NH}_4)_2\mathbf{CO}_3$ **(1,5)**

d) $\mathbf{CO}_2 + \mathbf{H}_2\mathbf{O} = \mathbf{H}_2\mathbf{CO}_3$ (tekib süsihape, sellest ka merevee pH langus). Happelises keskkonnas toimub mittelahustuva kaltsiumkarbonaadi üleminek lahustuvaks kaltsiumvesinikkarbonaadiks, merikarbid (ning sarnaselt ka korallid) hakkavad lahustuma. **(1+2)**

e) Marmor, kriit, lubjakivi, kaltsiit **(2)**

6.

a) $\mathbf{Ba}(\mathbf{NO}_3)_2 + \mathbf{CuSO}_4 \rightarrow \mathbf{BaSO}_4 \downarrow + \mathbf{Cu}(\mathbf{NO}_3)_2$ **(1)**

b)

$M(\mathbf{CuSO}_4 \cdot x \mathbf{5H}_2\mathbf{O}) = 63,5 + 32,1 + 4 \cdot 16,0 + 5 \cdot 18,0 = 250 \left(\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}\right)$

$M(\mathbf{CuSO}_4) = 63,5 + 32,1 + 4 \cdot 16,0 = 160 \left(\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}\right)$

i) $m(\mathbf{CuSO}_4) = \frac{100\mathbf{g} \cdot 50\mathbf{g}}{75\mathbf{g}} = 66,7\mathbf{g}$

$m(\mathbf{CuSO}_4 \cdot x \mathbf{5H}_2\mathbf{O}) = \frac{66,7\mathbf{g} \cdot 249,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}}{159,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}} = \mathbf{104\ g}$ **(1)**

ii) $n(\mathbf{CuSO}_4 \cdot x \mathbf{5H}_2\mathbf{O}) = \frac{104\mathbf{g}}{249,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}} = \mathbf{0,418\ mol}$ **(1)**

iii) $m\%(\mathbf{CuSO}_4) = \frac{159,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}}{249,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}} \cdot 100\% = \mathbf{63,9\%}$ **(1)**

c)

i)

$m(\mathbf{CuSO}_4)_{\text{lahustunud}} = m_{\text{kogu}} - m_{\text{reageerinud}} - m_{\text{sadenenud}}$ **(1)**

$n(\mathbf{CuSO}_4)_{\text{lahustunud}} = n_{\text{kogu}} - n_{\text{reageerinud}} - n_{\text{sadenenud}}$

Sadenenud \mathbf{BaSO}_4 mass on

$$\frac{m(\mathbf{Ba}(\mathbf{NO}_3)_2)}{M(\mathbf{Ba}(\mathbf{NO}_3)_2)} \cdot M(\mathbf{BaSO}_4) = \frac{7,81\mathbf{g} \cdot 233\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}}{261,3\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}} = 6,97\mathbf{g} \quad \mathbf{(0,5)}$$

Seega vasksulfaadi pentahüdraati oli $77,6\mathbf{g} - 6,97\mathbf{g} = 70,6\mathbf{g}$ **(1)**

Sadenenud pentahüdraadi moolide arv:

$$n_{\text{sadenenud}} = \frac{70,6\mathbf{g}}{249,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}} = 0,283\mathbf{mol}$$

Ära reageerinud vasksulfaadi moolide arv:

$$n_{\text{reageerinud}} = \frac{m(\mathbf{Ba}(\mathbf{NO}_3)_2)}{M(\mathbf{Ba}(\mathbf{NO}_3)_2)} = \frac{7,81\mathbf{g}}{261,3\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}} = 0,0299\mathbf{mol} \quad \mathbf{(1)}$$

$$n_{\text{lahustunud}} = 0,418 - 0,283 - 0,0299 = 0,105\mathbf{mol}$$

$$m_{\text{lahustunud}} = 0,105 \cdot 159,6 = 16,8\mathbf{g}$$

Samaväärselt saab lahustunud vask(II)sulfaadi massi:

$$m_{\text{lahustunud}} = 104,3\mathbf{g} \cdot 0,639 - 70,6\mathbf{g} \cdot 0,639 - 0,0299\mathbf{mol} \cdot 159,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}} = 16,8\mathbf{g} \quad \mathbf{(1)}$$

Kui reaktsiooni ei oleks toimunud, siis oleks lahusesse jäänud

$$m_{\text{lahustunud}} + m_{\text{reageerinud}} = 16,8\mathbf{g} + 0,0299\mathbf{mol} \cdot 159,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}} = 21,6\mathbf{g}$$

\mathbf{CuSO}_4 , seega pidi lahusti mass olema $m_{\text{lahusti}} = \frac{75\mathbf{g} \cdot 21,6\mathbf{g}}{15\mathbf{g}} = \mathbf{108\ g}$ **(2)**

ii) \mathbf{CuSO}_4 kontsentratsioon filtraadis on $\frac{m_{\text{lahustunud}}}{m_{\text{lahusti}} + m_{\text{lahustunud}} + m_{\mathbf{Cu}(\mathbf{NO}_3)_2}} = \frac{16,8\mathbf{g}}{108\mathbf{g} + 16,8\mathbf{g} + 0,0299\mathbf{mol} \cdot 187,6\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{mol}}} \cdot 100\% = \mathbf{12,9\%}$ **(1,5)**

2014/15 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused
10. klass

1. a) Reaktsioon ühe mooli NH₃ kohta: NH₃ + 1,25O₂ → NO + 1,5H₂O(g)

Reaktsioon	Δ _r H (kJ/mol)
A. H ₂ O(g) → H ₂ O(v)	-44,0
B. H ₂ + 0,5O ₂ → H ₂ O(v)	-285,8
C. 0,5N ₂ + 1,5H ₂ → NH ₃	-46,2
D. NO → 0,5N ₂ + 0,5O ₂	-90,4

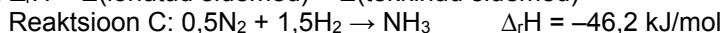
Selle reaktsiooni saab, kui liita tabelis antud reaktsioonid kokku järgmiselt:
1,5B – 1,5A – C – D.

$$\Delta_r H = 1,5 \times \Delta_r H(B) - 1,5 \times \Delta_r H(A) - \Delta_r H(C) - \Delta_r H(D) = 1,5 \times (-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 1,5 \times (-44,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - (-46,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - (-90,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -226,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

b)

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -226,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{K} \times 45,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}} = -226100 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 298 \text{K} \times 45,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}} = -239540 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -239,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

c) Δ_rH = E(lõhutud sidemed) – E(tekkinud sidemed)



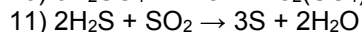
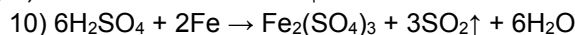
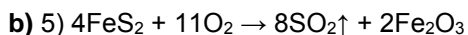
NH₃-s on 3 N–H sidet, seega:

$$0,5 \times E(N \equiv N) + 1,5 \times E(H - H) - 3 \times E(N - H) = -46,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$E(N - H) = \frac{0,5 \times 941 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1,5 \times 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 46,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{3} = 390 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2. a) A – S; B – H₂; C – Fe; D – O₂; E – H₂S; F – FeS₂; G – SO₂; H – SO₃;

I – H₂SO₄.

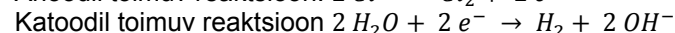
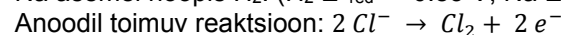


3. a) Elektrolüüsil on anood positiivne ning katood negatiivne elektrood.

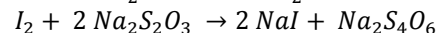
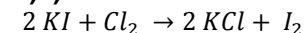
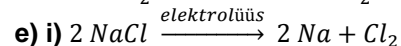
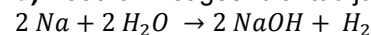


b) Lisatav CaCl₂ ei mõjuta elektrolüüsil saadud Na puhtust, kuna naatriumi redutseerumispotentsiaal on positiivsem kui kaltsiumil. St, naatriumit on kergem redutseerida. (Na E^o_{red} = -2,71 V; Ca E^o_{red} = -2,87V)

c) Kasutatakse sulatatud NaCl-i, kuna vesilahuste puhul redutseeruks katoodil Na asemel hoopis H₂. (H₂ E^o_{red} = -0,83 V; Na E^o_{red} = -2,71 V)



d) Naatrium reageerib antud juhul lahustiga, milleks on vesi.



ii) Vee mass, mis võeti aurustamiseks:

$$m_{\text{vesi}} = 0,250 \text{ l} \cdot 1,03 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 250 \text{ ml} \cdot 1,03 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 257,5 \text{ g}$$

Soolade teoreetiline mass, mis aurustamisel tekkis:

$$m_{\text{sool,teor}} = \frac{257,5 \text{ g} \cdot 3,5\%}{100\%} = 9,013 \text{ g}$$

NaCl teoreetiline mass, mis pandi elektrolüüserisse:

$$m_{\text{NaCl,teor}} = \frac{9,013 \text{ g} \cdot 78\%}{100\%} = 7,030 \text{ g}$$

NaCl teoreetiline moolide arv:

$$n_{\text{NaCl,teor}} = \frac{m_{\text{NaCl,teor}}}{M_{\text{NaCl,teor}}} = \frac{7,030 \text{ g}}{58,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,1204 \text{ mol}$$

Cl₂ teoreetiline moolide arv:

$$n_{\text{Cl}_2,teor} = \frac{n_{\text{NaCl,teor}}}{2} = \frac{0,1204 \text{ mol}}{2} = 0,06020 \text{ mol}$$

Reaktsioonil KI-ga tekkinud I₂ teoreetiline moolide arv:

$$n_{\text{Cl}_2,teor} = n_{\text{I}_2,teor} = 0,06020 \text{ mol}$$

Tekkinud lahuse I₂ teoreetiline kontsentratsioon:

$$c_{\text{I}_2,teor} = \frac{n_{\text{I}_2,teor}}{V_{\text{KI,lahus}}} = \frac{0,06020 \text{ mol}}{500 \text{ ml}} = \frac{0,06020 \text{ mol}}{0,5 \text{ dm}^3} = 0,1204 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Tiitrimiseks võetud I₂ teoreetiline moolide arv:

$$n_{\text{I}_2,teor,tiitrimine} = c_{\text{I}_2,teor} \cdot V_{\text{I}_2,tiitrimiseks} = 0,1204 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 100 \text{ ml} = 0,1204 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,1 \text{ dm}^3 = 0,01204 \text{ mol}$$

Tiitrimisel teoreetiliselt kuluv naatriumtiosulfaadi moolide arv:

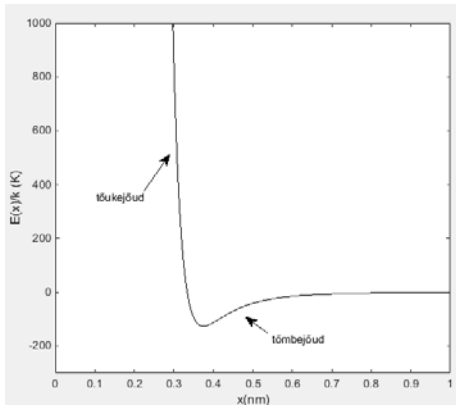
$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,teor} = n_{\text{I}_2,teor} \cdot 2 = 0,01204 \text{ mol} \cdot 2 = 0,02408 \text{ mol}$$

Tiitrimisel teoreetiliselt kuluv naatriumtiosulfaadi lahuse ruumala:

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,teor} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,teor}}{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{0,02408 \text{ mol}}{1,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} = 0,02408 \text{ dm}^3 = 24,08 \text{ ml}$$

Aurustamise ja elektrolüüsi efektiivsus:

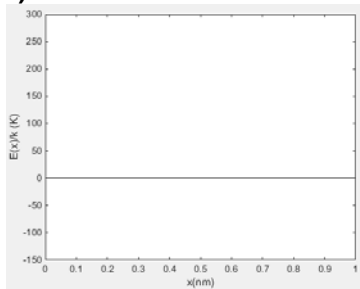
$$\text{efektiivsus} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,reaalne}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,teor}} \cdot 100\% = \frac{23,1 \text{ ml}}{24,08 \text{ ml}} \cdot 100\% = 95,9 \%$$



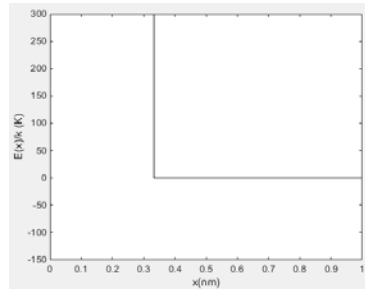
4. a)

b) Optimaalne kaugus kahe molekuli vahel on energia miinimumi juures: $x = 0,37 \text{ nm}$.

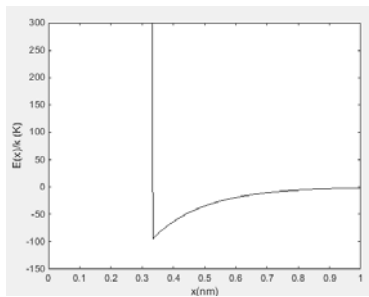
c)



ideaalne gaas



kõva kestaga molekulid



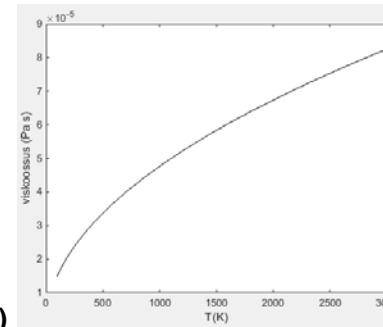
kõva kestaga molekulid + tõmbejõud

d) $m = 0,082 / N_A = 1,36 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$

$T = 293 \text{ K}$

$d = 0,33 \text{ nm} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$\eta = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \frac{1}{\pi d^2} = 2,58 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}} \approx 2,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}$$



ii)

e) Iga molekul on kokku 8 ühikkuubis, seega igas ühikkuubis on 1/8 ühest molekulist. Kuna kuubil on 8 nurka, siis on keskmiselt igas ühikkuubis $8 \cdot 0,125 = 1$ molekul. Kuna ühikkuubis puutuvad kõrvuti olevad molekulid kokku, siis on kuubi külje pikkus $a = 2r = 0,33 \text{ nm}$. Et keskmiselt on ühes ühikkuubis üks molekul, siis on pakkimistegur

$$\text{pakkimine} = \frac{V(\text{molekul})}{V(\text{kuup})} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{1}{6}\pi \approx 52,3\%$$

Kristalli tihedus on

$$\rho = \frac{m(\text{kuup})}{V(\text{kuup})} = \frac{1 \times m(\text{molekul})}{V(\text{kuup})} = \frac{1,36 \times 10^{-25} \text{ kg}}{(3,3 \times 10^{-10} \text{ m})^3} = 3784 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \approx 3800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

5. a)

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

b) i)

$$K_c(\text{pöörd}) = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{0,51 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}} \approx 2,0 \text{ M}^2$$

ii)

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 0,51 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2} \cdot \left(0,0831 \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273 \text{ K} + 400 \text{ K}) \right)^{-2} \approx 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-2}$$

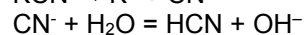
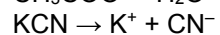
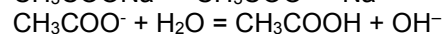
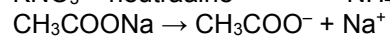
c)

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{K_c[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$
$$[\text{NH}_3] = \sqrt{0,51 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2} \cdot \frac{500 \text{ mol}}{1000 \text{ L}} \cdot \left(\frac{400 \text{ mol}}{1000 \text{ L}}\right)^3} \approx 0,130 \text{ M}$$

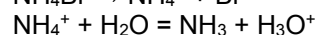
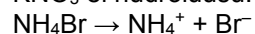
d) i) Vasakule, lähteainete suunas; ii) paremale, saaduse suunas; iii) mitte kummaski suunas, ei mõjuta tasakaalu.

6. a) CH_3COONa – aluseline KCN – aluseline

KNO_3 – neutraalne NH_4Br – happeline



KNO_3 ei hüdrolüüsu.



b) Happelise keskkonna annab NH_4Br .

$$n(\text{NH}_4\text{Br}) = m / M = 36,5 \text{ g} / 97,94 \text{ g/mol} = 0,373 \text{ mol}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Br}) = n / V = 0,373 \text{ mol} / 300 \text{ ml} = 1,24 \text{ mol/dm}^3$$

$$c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_4\text{Br})$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,78 \cdot 10^{-5} \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 5,62 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}^+] = x \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{c(\text{NH}_4^+) - x}$$

$[\text{H}^+]$ on $c(\text{NH}_4^+)$ -st niivõrd palju väiksem, et x võib nimetajast ära jätta.

$$x^2 = c(\text{NH}_4^+) \cdot K_a \quad x = \sqrt{c(\text{NH}_4^+) \cdot K_a} = \sqrt{1,24 \cdot 5,62 \cdot 10^{-10}} = 2,64 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2,64 \cdot 10^{-5}) = 4,58$$

2014/15 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooru lahendused
11.–12. klass

$$1. \text{ a) } v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \rightarrow v_{\max} = \frac{v \cdot (K_m + [S])}{[S]} = v_{\max} = \frac{2 \mu\text{M/s} \cdot (26 \mu\text{M} + 13 \mu\text{M})}{13 \mu\text{M}} = 6 \mu\text{M/s} \quad (2)$$

$$\text{b) } [S] = \frac{K_m}{\frac{v_{\max}}{v} - 1} \quad (1)$$

$$\text{i) } [S] = \frac{26 \mu\text{M}}{\frac{6 \mu\text{M/s}}{4 \mu\text{M/s}} - 1} = 52 \mu\text{M} \quad (0,5)$$

Kontsentratsiooni tuleb tõsta (52-13) $\mu\text{M} = 39 \mu\text{M}$ võrra. (0,5)

$$\text{ii) } [S] = \frac{26 \mu\text{M}}{\frac{6 \mu\text{M/s}}{3 \mu\text{M/s}} - 1} = 26 \mu\text{M} \quad (0,5)$$

Kontsentratsiooni tuleb tõsta (26-13) $\mu\text{M} = 13 \mu\text{M}$ võrra. (0,5)

c) Michaelis-Menteni kineetika esinemisel kehtib seos, et maksimaalne kiirus saavutatakse siis, kui kogu ensüüm esineb ES kompleksina, see on aga võrdne ensüümi analüütilise kontsentratsiooniga $c(E) = [ES]$. Ensüümile omase parameetriga k_{kat} , mis näitab mitu reaktsiooni suudab üks ensüümi molekul sekundis läbi viia, seob v_{\max} ja $c(ES)$ -ga võrrand $v_{\max} = c(E) \cdot k_{\text{kat}}$

$$\text{Avaldises } c(E) \text{ ja asendades arvud saadakse } c(E) = \frac{v_{\max}}{k_{\text{kat}}} = \frac{6 \mu\text{M/s}}{400/s} = 15 \text{ nM} \quad (1)$$

d) Et reaktsioonikiirus v oleks kaks korda suurem, kui toodud leitud $v_{\max} = 6 \mu\text{M/s}$ ehk $12 \mu\text{M/s}$ ei piisa ainult substraadi kontsentratsiooni tõstmisest, vaid tuleb tõsta ka ensüümi kontsentratsiooni. Näiteks võib võtta kaks korda kontsenteerituma ensüümi ning lisada substraati nii, et $K_m \ll [S]$. Sellisel juhul $v \approx v_{\max}$ ning et v_{\max} on lineaarses sõltuvuses ensüümi kontsentratsioonist, siis ensüümi kontsentratsiooni kahekordistamisel kasvaks ka v_{\max} kahekordseks.

e) Lahenduse leidmiseks tuleks Michaelis-Menteni võrrandit integreerida, kuid olukorra lihtsustamiseks saab teha asenduse, et $[S] + K_m \approx [S]$. Selline asendus on lubatud seni, kuni $[S] \gg K_m$. Antud juhul $\frac{[S]}{K_m} = \frac{10 \text{ mM}}{26 \mu\text{M}} = 385$. Juhul, kui substraadist on järele jäänud vaid pool ehk lahus on 5 mM, on see suhe kaks korda väiksem $\frac{[S]_{\text{lõpp}}}{K_m} = \frac{5 \text{ mM}}{26 \mu\text{M}} = 192$. Mõlemal juhul kehtib eeldus $[S] \gg K_m$ piisavalt hästi, ning Michaelis-Menteni võrrand lihtsustub kujule $v = v_{\max}$ (1)

Kuna leitud kiirus on produkti tekke kiirus, siis substraati tarbitakse sama kiirusega. Kuna kiirus on praktiliselt konstantne, siis võib kirjutada: $v = \frac{-\Delta[S]}{\Delta t}$.

$$\Delta[S] = 5 \text{ mM} - 10 \text{ mM} = -5 \text{ mM} . \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{-\Delta[S]}{v} = \frac{5 \text{ mM}}{2 \mu\text{M/s}} = 2500 \text{ s} \quad (1)$$

2. a) $\Delta G = -\sum nFE = -F(0,56 + 2 \cdot 2,26 + 0,95 + 1,51) \approx 727 \text{ kJ}$ (729 kJ, kui kasutada otse üleminekut $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$) (2)

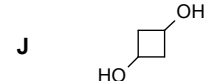
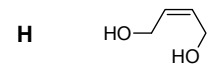
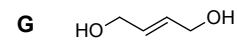
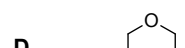
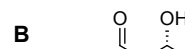
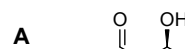
b) $\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ (1)


Summaarse ülemineku standardpotentsiaali saab arvutada leides keskmise redokspaari standardpotentsiaali. $E = \frac{(0,56 \text{ V} + 2 \cdot 2,26 \text{ V} + 0,95 \text{ V} + 1,51 \text{ V})}{4} \approx 1,51 \text{ V}$ (1)

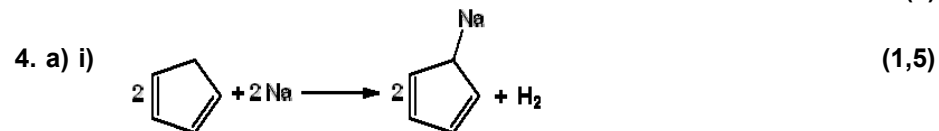
$$\text{c) } E_{\text{Pt}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Pt}^{2+}]} = e^{\frac{nF(E-E^0)}{RT}} = e^{\frac{2 \cdot 96485 \cdot 0,11}{8,31 \cdot 298}} = e^{8,57} \approx 5271 \text{ V} \quad (2)$$

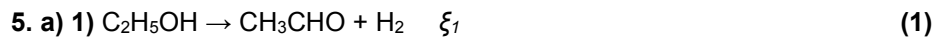
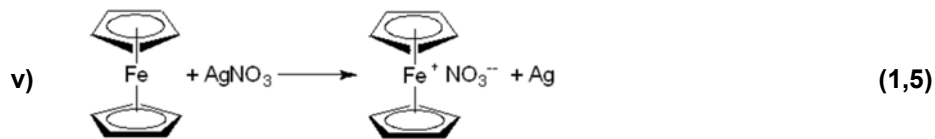
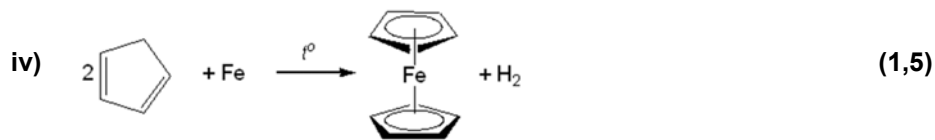
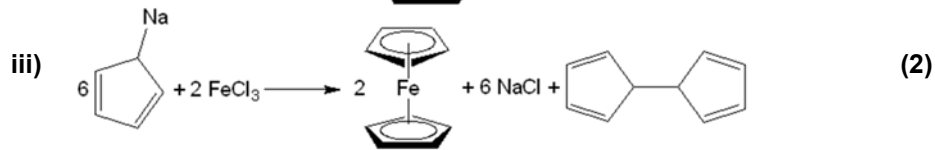
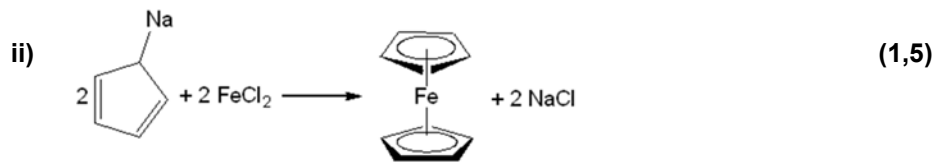
$$E_{\text{Mn}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,0257}{5} \cdot \ln(5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-16} \div 0,1) = 1,51 - 0,216 \approx 1,29 \text{ V} \quad (2)$$

3. a) (10)



b) Tsüklobutaani süsinikud ei asu ruumiliselt ühes tasapinnas ning seetõttu ei ole ka molekul tervikuna tsentrist peegeldamise suhtes sümmeetriline.  (1)





b) Reaktsiooni 2 käigus tekib ainus temperatuuril $-10^\circ C$ tahke saadus H_2O , mis moodustab kogu tahkisevoo, seega $\xi_2 = 8,6 \text{ kmol/h}$. (1)

$\xi_1 = 10 \cdot \xi_2 = 86 \text{ kmol/h}$ (1)

c) Massi jäävuse seaduse järgi peab kogu aldehüüd, mis reaktsiooni käigus tekib, ka protsessist väljuma, seega $\dot{n}(\text{aldehüüd}) = \xi_1 = 86 \text{ kmol/h}$ (0,5)

Reageerimata etanooli kogus on $\dot{n}(\text{etanool}) = 100 - \xi_1 - \xi_2 = 5,4 \text{ kmol/h}$ (0,5)

Väljuvas vedelikuvoo on aldehüüd ja etanool segamini ning aldehüüdi sisaldus

on $p(\text{aldehüüd}) = \frac{\dot{n}(\text{aldehüüd})}{\dot{n}(\text{aldehüüd}) + \dot{n}(\text{etanool})} \cdot 100\% = \frac{86 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}}{86 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} + 5,4 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}} \cdot 100\% = 94,1\%$ (1)

d) Et korraga reageerib 25% reaktorisse sisenevast etanoolist, siis reaktorisse siseneb etanooli $\dot{n}(\text{reaktor}) = \frac{\xi_1 + \xi_2}{0,25} = 378,4 \text{ kmol/h}$ (1)

Kuna protsessi siseneb etanooli kiirusega 100 kmol/h , siis järelikult peab taaskasutusvoos olema etanooli

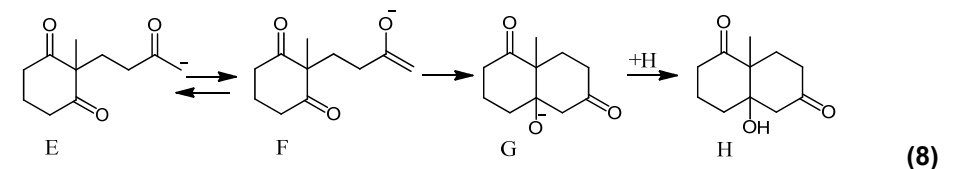
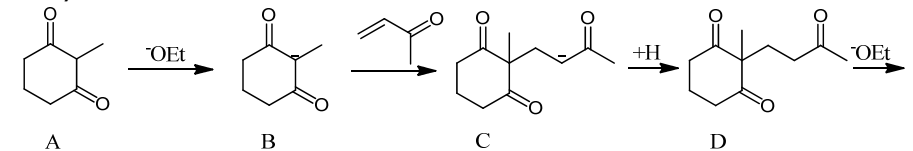
$\dot{n}(\text{taaskasutus}) = \dot{n}(\text{reaktor}) - 100 = 278,4 \text{ kmol/h}$ (1)

e) $\dot{n}(C_2H_4) = \xi_2 = 8,6 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 2,389 \text{ mol/s}$ (1)

$\dot{m}(C_2H_4) = \dot{n}(C_2H_4) \cdot M_r(C_2H_4) = 2,389 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 66,89 \text{ g/s}$ (1)

$P = \dot{m}(C_2H_4) \cdot \Delta H_c = 66,89 \frac{\text{g}}{\text{s}} \cdot 49,6 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 3318 \text{ kW} \approx 3300 \text{ kW}$ (1)

6. a)



b) Kuna reaktsioonis kasutatakse NaOEt deprotoneerimiseks ning 2 korda protoneeritakse produkti (see proton tuleb protoneeritud HOEt juurest), mille juures NaOEt regenereeritakse, siis kokkuvõttes on NaOEt katalüsaator. (2)