

KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm (11. ja 12. klass)

Tallinn, Tartu, Kuressaare, Narva, Pärnu, Kohtla-Järve 9. november 2013

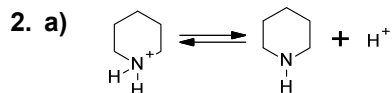
Ülesannete lahendused

$$1. \text{ a) } p = \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,018 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1400 \text{ atm} \quad (2)$$

$$\text{b) } N = \frac{10^{-6} \text{ Torr} \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}}{62,4 \text{ Torr} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 3 \cdot 10^{10}$$

$$d = \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{10^{-2} \text{ m}}{(3 \cdot 10^{10})^{\frac{1}{3}}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 3 \mu\text{m} \quad (3)$$

c) Üks võimalus oleks jää kuubikusse peita klaaskuul vms raskus, mis vaatlusel välja ei paistaks, kuid kuubiku sulamisel või katki mineku korral võib selline pettus lihtsasti avalikuks tulla. Teine võimalus oleks valmistada lahus maitseta, värvuset ja lõhnata ühendist, mis külmunud olekus omaks suuremat tihedust kui tavaline jää. Siin tuleb aga arvestada, et lahuste külmumistemperatuur erineb puhta vee omast. Kasutatud ühend ei tohiks olla ka mürgine, sest oma etenduses kavatseb mustkunstnik selle vee kindlasti ära juua (või kellelegi teisele sisse joota). Sellise ühendi leidmine võib seega olla üsna keerukas. Palju lihtsam lahendus on valmistada eriline jääkuubik raskest veest (D_2O), mille tihedus ($1,1 \text{ g/cm}^3$) on tavalise vee tihedusest suurem. (2)



(2)

$$\text{b) } GB = \Delta G = G_{\text{neutraal}} + G_{\text{H}^+} - G_{\text{katioon}} = (-251,848965 \cdot 627,509469) + (-6,275) - (-252,210315 \cdot 627,509469) = 220,5 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

$$\text{Erinevus: } \Delta = GB_{\text{arvutatud}} - GB_{\text{eksperim}} = 220,5 - 220,0 = 0,5 \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

$$\text{c) } \Delta G = -RT \ln(K)$$

$$pK_a = \frac{\Delta G}{R \cdot T \cdot \ln(10)} = \frac{220,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot 1000 \cdot 4,184 \frac{\text{J}}{\text{cal}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln(10)} = 161,3$$

Alternatiivselt:

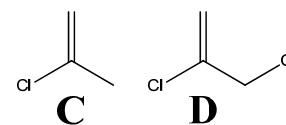
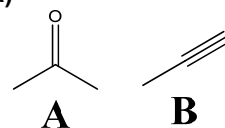
$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{220,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot 1000 \cdot 4,184 \frac{\text{J}}{\text{cal}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 5,3692 \cdot 10^{-162}$$

$$pK_a = -\log(K) = -\log(5,3692 \cdot 10^{-162}) = 161,3 \quad (3)$$

Piperidiin on tugevam alus gaasfaasis ($161,3 > 11,22$; mida suurem pK_a väärtus, seda nõrgem hape on vastava aluse konjugeeritud hape ja seega seda tugevam on antud alus). (1)

d) Korreksem on kJ/mol, sest SI-süsteemi energiaühikuks on džaulid mitte kalorit. (1)

3. a)



(iga õige ühendi eest 1,5 punkti)

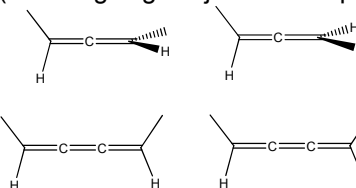
(6)

b) i) optiline ii) geomeetriline

(1)

(kummagi õigesti joonistatud paari eest 1,5 punkti)

(3)



4. a) $4 \text{ C}_5\text{H}_9\text{NO}_4 + 21 \text{ O}_2 \rightarrow 20 \text{ CO}_2 + 2 \text{ N}_2 + 18 \text{ H}_2\text{O}$ (gaas) (1)

b) Loeme ära, millised sidemed reaktsioonis lõhutakse ning millised tekivad. Siin võib abiks tulla molekuli struktuurivalemi väljajoonistamine nii, et ka vesinikud on välja toodud.

Üks NMDA molekul sisaldab 2 C=O sidet, 2 H-O sidet, 2 C-O sidet, 1 H-N sideme, 2 C-N sidet, 3 C-C sidet ja 6 H-C sidet. Seega kulub ühe mooli NMDA kõigi sidemete lõhkumiseks energiat:

$2 \cdot 736 + 2 \cdot 464 + 2 \cdot 360 + 1 \cdot 389 + 2 \cdot 305 + 3 \cdot 347 + 6 \cdot 414 = 7644 \text{ kJ}$ Lisaks NMDA-le lõhutakse hapniku sidemeid, kusjuures ühes O_2 molekulis on üks O=O side, mistõttu kulub ühe mooli O_2 kõigi sidemete lõhkumiseks 498 kJ energiat. (2)

Analoogselt arutleme sidemete moodustumisel tekkiva energia kohta. Üks CO₂ molekul sisaldab 2 C=O sidet, üks N₂ molekul sisaldab ühe N≡N sideme ja üks H₂O molekul sisaldab kaks H–O sidet. Siit saame, et ühe mooli CO₂, N₂ ja H₂O moodustumisel eraldub vastavalt energiat:

$$\text{CO}_2: 2 \cdot 736 = 1472 \text{ kJ}; \text{N}_2: 1 \cdot 946 = 946 \text{ kJ}; \text{H}_2\text{O}: 2 \cdot 464 = 928 \text{ kJ} \quad (2)$$

Kuna reageerib 4 NMDA molekuli ja 21 O₂ molekuli ning tekib 20 CO₂, 2 N₂ ja 18 H₂O molekuli, siis saame reaktsioonil kokku kuluva energia:

$$4 \cdot 7644 + 21 \cdot 498 - 20 \cdot 1472 - 2 \cdot 946 - 18 \cdot 928 = 41034 - 48036 = -7002 \text{ kJ}$$

Reaktsioonil eraldub 7002 kJ energiat. (1)

c) Põlemisentalpia näitab aine ühe mooli täielikul oksüdeerimisel eralduva energia hulka, seega vastuse saamiseks jagame reaktsioonil eraldunud energia hulga NMDA molekulide arvuga selles reaktsioonis:

$$\frac{-7002 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{4} \approx -1751 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (1,5)$$

d) Tähistame NMDA tekkeentalpia tundmatuga x. Kõigi lihtainete tekkeentalpia on defineeritud olema 0 kJ/mol. Kirjutame punktis 1 leitud NMDA täieliku oksüdeerimise reaktsiooni kohta võrrandi, kasutades lähteainete ja produktide tekkeentalpiaid:

$$20 \cdot \Delta_f H[\text{CO}_2] + 2 \cdot \Delta_f H[\text{N}_2] + 18 \cdot \Delta_f H[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - 4 \cdot \Delta_f H[\text{NMDA}] - 21 \cdot \Delta_f H[\text{O}_2] = -7002 \text{ kJ}$$

Siin Δ_fH tähistab aine standardset tekkeentalpiat ning võrrandi paremal pool oleva suuruse arvutasime välja punktis 3 – tegu on samal reaktsioonil eraldunud energiahulgaga.

Asendades võrrandisse ülesandes antud tekkeentalpiaate väärtused ning asendades Δ_fH[NMDA] = x, saame:

$$20 \cdot (-393,5) + 18 \cdot (-241,8) - 4 \cdot x = -7002 \text{ (kJ)}$$

Siit leiame, et Δ_fH[NMDA] = x ≈ -1305 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (2)

e) Mida madalam on aine tekkeentalpia, seda stabiilsem on aine. Kuna looduses esinevad ained on üldiselt stabiilsed, siis võib arvata, et looduses levinud ainete tekkeentalpiad on pigem madalad. (1,5)

5. a) 1) $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16 \text{H}^+ + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 4 \text{Cr}^{3+} + 11 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CH}_3\text{COOH}$
 2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$
 3) $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$ (3)

b) $n_{\text{tio}} = c_{\text{tio}} \cdot V_{\text{titrant}} = 0,03 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 11,80 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 3,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Reageerimata dikromaat: $n_{\text{dikrom}} = \frac{n_{\text{tio}}}{6} = \frac{3,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{6} = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$n_{\text{dikrom_alg}} = c_{\text{dikrom}} \cdot V_{\text{dikrom}} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 10^{-4} \text{ mol}$

Reageerinud dikromaadi moolide arv:

$n_{\text{dikrom_reag}} = n_{\text{dikrom_alg}} - n_{\text{dikrom}} = 10^{-4} \text{ mol} - 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$n_{\text{EtOH_proov}} = \frac{3}{2} \cdot n_{\text{dikrom_reag}} = \frac{3}{2} \cdot 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 6,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Etanooli molaarne kontsentratsioon käärinud õunamahlas:

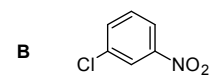
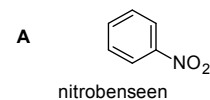
$$c_{\text{mahl}} = 20 \cdot c_{\text{proov}} = 20 \cdot \frac{n_{\text{EtOH}}}{V_{\text{proov}}} = 20 \cdot \frac{6,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{10^{-3} \text{ l}} = 1,23 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (3)$$

c) Etanooli mahuprotsendiline kontsentratsioon:

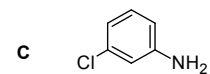
$$\text{ABV} = \frac{c_{\text{mahl}} \cdot V_{\text{mahl}} \cdot M_{\text{EtOH}}}{\rho \cdot V_{\text{mahl}}} \cdot 100\% = \frac{1,23 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{789 \frac{\text{g}}{\text{l}}} \cdot 100\% = 7,17\% \quad (2)$$

6. a) kloriid, amiin, eeter, amiid (1)

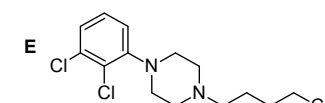
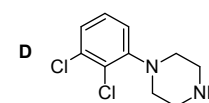
b) Iga õige struktuuri eest 1 punkt ja nimetuse eest 0,5 punkti. (9,5)

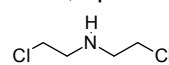


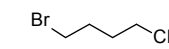
1-kloro-3-nitrobenseen



3-amino-1-klorobenzseen

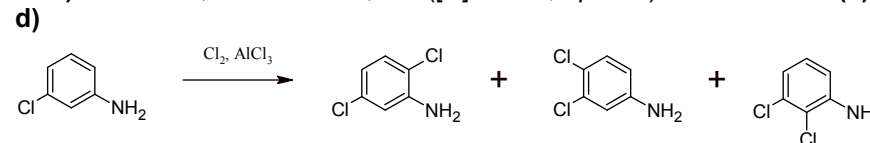


x 
N,N-di(kloroetüül)amiin

y 
1-bromo-4-klorobutaan

c) a
)
H₂S
O₄/
HN
O₃

(1)
b) näiteks H₂, Pd/C või HCl, Fe. ([H] eest 0,5 punkti) (1)



(1,5)