

# KEEMIAÜLESANNETE LAHENDAMISE LAHTINE VÕISTLUS

Vanem rühm

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

7. november 2015

1. a) Br<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HI, HCl (1)

b) i) Na(Hg) – metalliline

ii) SiO<sub>2</sub> – kovalentne polaarne

iii) Li<sub>2</sub>O – iooniline

iv) S<sub>8</sub> – kovalentne mittepolaarne (2)

c) i) Vajaminev energia lähteainetes olevate sidemete lõhkumiseks:

$$\Delta H_{\text{lõhkumine}} = \Delta H(\text{C}=\text{C}) + \Delta H(\text{H}-\text{H}) = 1043 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

Saaduste tekkimisel sidemete moodustumisest eralduv energia:

$$\Delta H_{\text{eralduv}} = \Delta H(\text{C}-\text{C}) + 2 \cdot \Delta H(\text{C}-\text{H}) = 1173 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{reaktsioon}} = \Delta H_{\text{lõhkumine}} - \Delta H_{\text{eralduv}} = \underline{\underline{-130 \text{ kJ/mol}}} \quad (1)$$

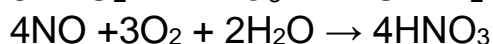
ii)  $\Delta H_{\text{lõhkumine}} = \Delta H(\text{C}-\text{H}) + 0,5\Delta H(\text{O}=\text{O}) = 662 \text{ kJ/mol}$  (1)

$$\Delta H_{\text{eralduv}} = \Delta H(\text{C}-\text{O}) + \Delta H(\text{O}-\text{H}) = 822 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

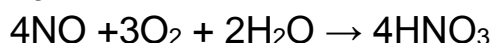
$$\Delta H_{\text{reaktsioon}} = \Delta H_{\text{lõhkumine}} - \Delta H_{\text{eralduv}} = \underline{\underline{-160 \text{ kJ/mol}}} \quad (1)$$

d) Ei, reaktsioonientalpiaate põhjal ei saa öelda, kumb reaktsioon kiiremini toimub. (1)

2. a)  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$



või



NO<sub>x</sub>-ide koostises on NO ja NO<sub>2</sub>. Tähelepanu tuleb pöörata sellele, et NO<sub>2</sub> võib veega reageerida otse, kuid NO-d on tarvis enne oksüdeerida.

$$\text{b) } \Delta H_r = [-393,5 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-46,1 \text{ kJ/mol})] - [-333,1 \text{ kJ/mol} + (-241,8 \text{ kJ/mol})] = 89,2 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\Delta S_r = 213,6 \text{ J/mol}\cdot\text{K} + 2 \cdot 192,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K} - (104,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K} + 188,7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = 305,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \quad (1)$$

Kui reaktsioon on spontaanne, siis  $\Delta G < 0$  seega  $\Delta H < T\Delta S$ .

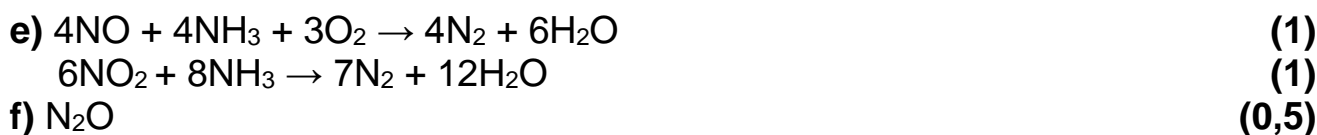
$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{89200 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{305,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \approx 292 \text{ K} \quad (1)$$

c) Gibbsi vabaenergia näitab, et antud tingimustel on pärisuunaline reaktsioon energeetiliselt eelistatud, kuid reaktsiooni toimumiseks on vaja ületada veel ka aktivatsioonibarjäär. Kõrgemal temperatuuril kulgevad reaktsioonid kiiremini. (1)

d) i) Rõhu tõstmine nihutab reaktsiooni vasakule, kuna seal on gaasilisi molekule vähem. (1)

ii) Temperatuuri langetamine nihutab reaktsiooni vasakule, kuna reaktsiooni entalpiamuut on positiivne (reaktsioon on endotermiline). (1)

iii) Vee osarõhu tõstmine nihutab reaktsiooni paremale. (0,5)



3. a) Tiitrimisel reageerib jood vaba  $\text{SO}_2$ -ga:  $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (2)  
 Seega  $\text{I}_2$  ja  $\text{SO}_2$  reageerimise suhe on 1:1.

$$n(\text{I}_2) = 0,0012 \text{ mmol/ml} \cdot 7,0 \text{ ml} = 0,0084 \text{ mmol} = n(\text{SO}_2) \quad (1)$$

$$M(\text{SO}_2) = 64,066 \text{ mg/mmol}$$

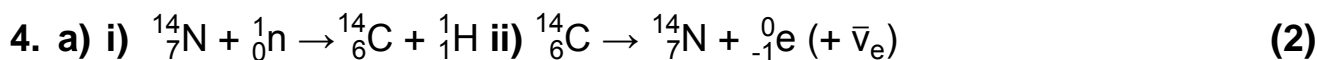
$$m(\text{SO}_2) = 0,0084 \text{ mmol} \cdot 64,066 \text{ mg/mmol} = 0,538 \text{ mg} \quad (1)$$

$$c(\text{SO}_2) = 0,538 \text{ mg}/0,050 \text{ l} = \underline{11 \text{ mg/l}} \quad (1)$$

Seega Juhan eksis ja vaba  $\text{SO}_2$  kontsentratsioon veinis on hoopis 11 mg/l.

b) Modifitseeritud meetodi teisel tiitrimisel lisatakse enne tiitrimist veinile  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mis oksüdeerib kindlasti  $\text{SO}_2$  enne tiitrimist ära. Seejärel tiitritakse joodiga ning saadud titrandikulu on omistatav tiitrimisel toimuvatele kõrvalprotsessidele, mis tavaliselt põhjustavad tulemuse ülehindamist. Lahutades teise tiitrimise tulemuse esimesest saaksime tõesema vaba  $\text{SO}_2$  kontsentratsiooni. (2)

c) Automatiseeritud tiitrimine toimub palju korratavamalt, kuna tärglise värvuse muutust tumepunases veinis võib olla raske väga täpselt määrata. Samuti on probleemiks seotud  $\text{SO}_2$ , mis vaba  $\text{SO}_2$  kontsentratsiooni vähenedes võib tasakaaluliste protsesside mõjul ühenditest vabaneda. Automatiseeritud tiitrimine on kiirem ning seetõttu on vähendatud seotud  $\text{SO}_2$  vabanemisest tulenev viga. (2)



b) Ajahetkel  $t_{1/2}$  on  $N_t = N_0/2$ , seega  $\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}}$

$$e^{-\lambda t_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

$$\lambda t_{1/2} = \ln(2) \quad \text{ja sellest} \quad t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{1,21 \cdot 10^{-4} \text{ aastat}^{-1}} \approx \underline{5730 \text{ aastat}} \quad (1)$$

c)  $t = \ln\left(\frac{N_0}{N_t}\right) \cdot \frac{1}{\lambda}$  (1)

$$t = \ln\left(\frac{15,00}{14,48}\right) \cdot \frac{1}{1,21 \cdot 10^{-4} \text{ aastat}^{-1}} \approx \underline{300 \text{ aastat}} \quad (1)$$

Seega aardekaart võib küll olla autentne.

d) Pärast vähemalt 65 miljoni aasta möödumist ei ole algsest radiosüsinikust järgi jäänud detekteeritavat aatomite arvu. Möödunud on  $6,5 \cdot 10^7$  aastat/5730 aastat  $\approx 11000$  poolestusaega. Seega algsest kogusest on alles  $\frac{N_0}{2^{11000}} \cdot 100\% = \underline{0\%}$ . Lisaks võivad fossiliseerumise protsessil toimuvad keemilised muutused täiendavalt mõjutada proovi isotoop-koostist, mispärast ei saa süsinikdateerimist kasutada dinosauruste fossiilide vanuse määramiseks. (2)

5. a)  $x$  on elemendi X oksüdatsiooniaste.

$$\%(\text{X}) = \frac{M(\text{X})}{M(\text{X}) + \frac{x}{2}M(\text{O})} \cdot 100\%$$

$$M(\text{X}) =$$

$$\frac{x}{2} \cdot \frac{\%(\text{X})}{100\% - \%(\text{X})} \cdot M(\text{O}) = x \cdot 8,667 \text{ g/mol} \quad (1)$$

kui  $x = 6$ ,  $M(\text{X}) = 52 \text{ g/mol}$ , mis vastab kroomile. Seega  $\text{X}$  on kroom. (1)

b) **A** =  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , kroom(III)hüdrosiid (1)

**B** =  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ , kaaliumheksahüdrosükromaat (1)

**C** =  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , kaaliumkromaat (1)

**D** =  $\text{PbCrO}_4$ , plii(II)kromaat (1)

**E** =  $\text{CrO}_3$ , kroom(VI)oksiid (1)

**F** =  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ammooniumdikromaat (1)

**G** =  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , kroom(III)oksiid (1)

c)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH} = \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  (1)

$3\text{PbO}_2 + 2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 10\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{K}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$  (1)

$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_4[\text{Pb}(\text{OH})_6] + 6\text{CH}_3\text{COOH} = \text{PbCrO}_4 + 6\text{CH}_3\text{COOK} + 6\text{H}_2\text{O}$  (1)

$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1)

$2\text{CrO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (1)

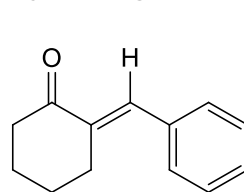
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (1)

6. a) *Cis*-isomeer saab tänu oma struktuurile moodustada nii molekulisidemeid kui ka molekulidevahelisi sidemeid, *trans*-isomeer moodustab ainult molekulidevahelisi sidemeid. Molekulidevahelised sidemed on tugevamad ning neid on *trans*-isomeeris palju rohkem kui *cis*-isomeeris, mistõttu on *trans*-isomeeri sulamistemperatuur kõrgem. (2)

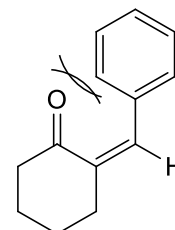
b) Maleiinhape  $\text{pK}_{a1}$  on madalam, sest *cis*-isomeeri molekulisidemed vesiniksidemed stabiliseerivad monoaniooni.  $\text{pK}_{a2}$  on jällegi kõrgem, sest nende samade sidemete tõttu on raskendatud teise aniooni moodustumine. (1)

c) *E*-isomeeri puhul on steeriline takistus väiksem ja seega on ta eelistatum. (1)

d) Kuna biradikaal on väga kõrge energiaga, tekivad sellest nii *E*- kui *Z*-isomeer võrdse tõenäosusega. Summaarne reaktsiooni suund sõltub isomeeride ergastamise tõenäosusest. *Z*-isomeeri fenüülring on steeriliste takistuste tõttu risti kaksiksidemega ning seetõttu pole konjugeeritud kaksiksidemega ja karbonüül-



*E* isomeer, tekib aldoolreaktsioonis



*Z* isomeer.

rühmaga. *E*-isomeeril aga steerilist takistust pole ja kõik 3 rühma on konjugeeritud. Seepärast neelab *E*-isomeer UV-kiirgust efektiivsemalt ja üleminek *E*-isomeerist *Z*-iks on tõenäolisem. (2)