

# Analüütilise keemia ülesanded

**Ülesanne 1.** IChO 2003 – Ateena, Kreeka – Teooriavor, Küsimus 2

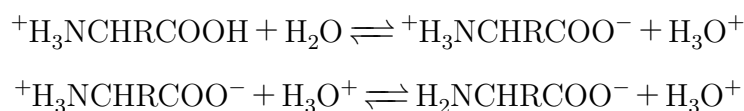
Millist võrrandit tuleb kasutada  $H^+$  täpseks arvutamiseks HCl lahuse suvalise  $c_{HCl}$  kontsentratsiooni korral ( $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ )?

**Ülesanne 2.** IChO 1993 – Perugia, Itaalia – Ettevalmistusülesanne 36

Valmistakse oksalaadi vesilahus pH-ga 4.25.  $H_2C_2O_4$  dissotsiatsioonikonstandid on vastavalt:  $K_1 = 5.36 \cdot 10^{-2}$  ja  $K_2 = 5.42 \cdot 10^{-5}$ . Leidke  $\alpha(H_2C_2O_4)$ ,  $\alpha(HC_2O_4^-)$ ,  $\alpha(C_2O_4^{2-})$  väärtused.

**Ülesanne 3.** IChO 1993 – Perugia, Itaalia – Ettevalmistusülesanne 52

Arvutage pH ja kõikide osakeste kontsentratsioonid 0.200 M L-alaniini lahuses.  $pK_1$  ja  $pK_2$  alaniini jaoks on vastavalt 2.348 ja 9.866. Need väärtused viitavad järgnevatele reaktsioonidele:



**Ülesanne 4.** IChO 1994 – Oslo, Norra – Ettevalmistusülesanne 5

Fosfor moodustab kaks kloriidi,  $PCl_3$  ja  $PCl_5$ , vahetul reaktsioonil elementide vahel.

1. Kirjeldage  $P_4$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$  molekulide geomeetriat.
2. Arvutage, milline on saadud lahuse pH, kui 0.1 mooli  $PCl_3$  lahustakse 1 dm<sup>3</sup> vees.
3. Arvutage, milline on saadud lahuse pH, kui 0.1 mooli  $PCl_3$  lahustakse 450 cm<sup>3</sup> 1 M NaOH lahuses.  $K_{a1}(H_3PO_3) = 1.6 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2}(H_3PO_3) = 7 \cdot 10^{-7}$ .

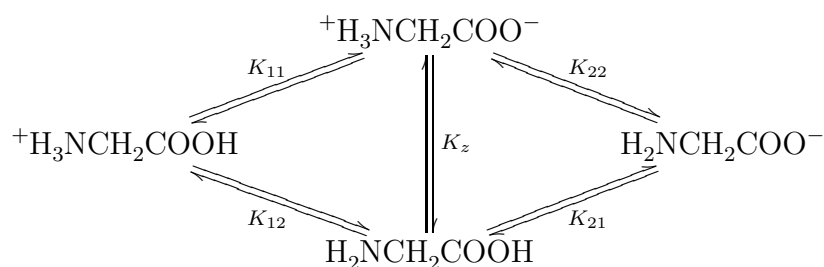
**Ülesanne 5.** IChO 1994 – Oslo, Norra – Ettevalmistusülesanne 4

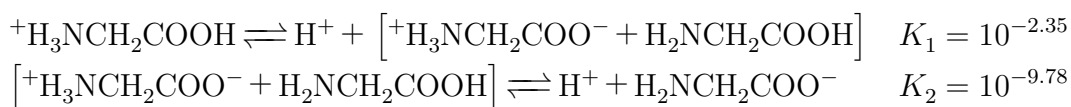
Atsetüülseletsüülhape ehk aspiriin ( $C_9H_8O_4$ ) on nõrk ühealuseline hape,  $pK_a = 3.49$ . Tema lahustuvus vees toatemperatuuril on 3.55 g/dm<sup>3</sup>. Happe naatriumsool on vees hästilahustuv.

1. Arvutage aspiriini küllastanud lahuse pH.
2. Leidke minimaalne vajalik kogus NaOH (grammides), mis on vajalik 0.100 mooli aspiriini lahustamiseks vees (lahuse lõppruumala on 1.00 dm<sup>3</sup>). Leidke selle lahuse pH.

**Ülesanne 6.** IChO 1995 – Peking, Hiina – Ettevalmistusülesanne 10

Glütsiini prootoniülekanne tasakaal vesilahuses on järgmine:





Oletada, et glütsiini  $K_{12}$  ja glütsiini metüülestri  $K$  on mõlemad  $10^{-7.70}$ .

1. Leidke  $K_{11}$ ,  $K_{21}$ ,  $K_{22}$  ja  $K_z$ .
2. Leidke glütsiini isoelektriline punkt.

### Ülesanne 7. IChO 2001 – Mumbai, India – Ettevalmistusülesanne 12

Organiline nitroühend ( $\text{RNO}_2$ ) redutseeritakse elektrolüütiliselt atsetaadi puhverlahuses, mille summaarne atsetaadikontsentratsioon ( $\text{HOAc} + \text{OAc}^-$ ) on 0.500 ja  $\text{pH} = 5.00$ . 300 mL puhverlahust, mis sisaldas 0.01 M  $\text{RNO}_2$  redutseeriti räielikult. Etaanhappe dissotsiatsioonikonstant on  $1.75 \cdot 10^{-5}$  25°C juures. Reaktsioon:  $\text{RNO}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RNHOH} + \text{H}_2\text{O}$ .

Arvutage lahuse pH pärast  $\text{RNO}_2$  redutseerimist.

### Ülesanne 8. IChO 1993 – Perugia, Itaalia – Ettevalmistusülesanne 31.1

Valmistakse vesilahus, mis sisaldab 0.12 M propaanhapet ja 0.15 M etaanhapet. Arvutage lahuse pH ja kõikide ainete/ionide kontsentratsioonid lahuses.  $K_a(\text{propaanhape}) = 1.34 \cdot 10^{-5}$  ja  $K_a(\text{etaanhape}) = 1.76 \cdot 10^{-5}$ .

### Ülesanne 9. IChO 1994 – Oslo, Norra – Ettevalmistusülesanne 3

Vesilahuses käitub 1,2-diaminoetaan aluseliselts  $K_{b1} = 7.9 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{b2} = 7.9 \cdot 10^{-8}$ . Järgnevas tekstis on happpe eri vormid nimetatud vastavalt EN,  $\text{HEN}^+$  ja  $\text{H}_2\text{EN}^{2+}$ .

1. Arvutage 0.0200 M EN,  $\text{HEN}^+$  ja  $\text{H}_2\text{EN}^{2+}$  lahuste pH-d.
2.  $(\text{H}_2\text{EN})\text{Cl}_2$  lisati tundumatule kogusele EN lahusele ca. 20 mL vees. Saadud lahuse pH oli 10.20. Lahust tiitriti 0.100 HCl-ga ja tiitrimise lõpp-punkt määrati, kasutades indikaatorina kresoolpurpuri ( $\text{p}K_a = 8.2$ ). Tiitrimiseks kulus 15.0 mL HCl lahust. Arvutage EN hulk vesilahuses.

### Ülesanne 10. IChO 2000 – Kopenhagen, Taani – Ettevalmistusülesanne 5

1.00 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja 1.00 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  lisatakse 80 mL veele ja lahustatakse. Moodustunud lahus lahjendatakse veega 100 mL-ni 25°C juures.

1. Arvutage lahuse pH ( $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9.24$ )
2. Arvutage kõikide osakeste, ionide kontsentratsioonid lahuses.
3. Arvutage pH pärast 10.0 mL 1.00 M HCl lisamist antud lahusele.
4. Arvutage  $[\text{NH}_3]$  uues lahuses.

### Ülesanne 11. IChO 2000 – Kopenhagen, Taani – Ettevalmistusülesanne 6

Õpilane valmistab magneesiumhüdrokksiidi küllastunud lahuse puhtas vees 25°C juures. Mõõtmise näitab, et lahuse pH on 10.5.

1. Kasutage seda tulemust arvutamaks magneesiumhüdroksiidi lahustuvust vees. Lahustuvus arvutage ühikutes mol/L ja ka g/100 mL.
2. Arvutage magneesiumhüdroksiidi lahustuvuskorrutis.
3. Arvutage magneesiumhüdroksiidi lahustuvus 0.010 M NaOH lahuses 25°C juures. 10 g Mg(OH)<sub>2</sub> ja 100 mL 0.100 M HCl segatakse magnetsegajaga 25°C juures.
4. Arvutage vedeliku pH, kui süsteem on saavutanud tasakaalu.

### Ülesanne 12. IChO – 1994 Oslo, Norra – Ettevalmistusülesanne 6

Tuntumaid fosfori oksiidid on P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> ja P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Need oksiidid on fosfori tuntuimate oksohappete anhüdroiidid. P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> lisamisel suuremale kogusele veele moodustub kolmealuseline ortofosforhape, mille dissotsioonikonstandid on:  $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4.5 \cdot 10^{-13}$ .

1. Arvutage 0.015 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vesilahuse pH.  
Meil on 4 katseklaasi (A–D), igaihes on 1.00 dm<sup>3</sup> 0.020 M HCl. Katseklaasidesse lisatakse tahket Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Lahuse ruumala jääb konstanseks.
2. Katseklaasi A lisatakse 0.015 mooli Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Leidke lahuse pH.
3. Katseklaasi B lisatakse 0.020 mooli Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Leidke lahuse pH.
4. Katseklaasi C lisatakse 0.050 mooli Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Leidke lahuse pH.
5. Peale Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lisamist katseklaasi D oli seal lahuse pH 6.65. Kui palju Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lisati katseklaasi D?  
Teatmikus on toodud hõbefosfaadi lahustuvuskorrutis  $K_{sp}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1.0 \cdot 10^{-16}$ .
6. Näidake, et fosfaatiooni protolüüsi ei või jätta arvestamata, kui arvutakse hõbefosfaadi lahustuvust vees.
7. Arvutage hõbefosfaadi lahustuvus vees eeldades, et teisi mittelahustuvaid sooli ei moodustu.

### Ülesanne 13. IChO 1998 – Melbourne, Austraalia – Ettevalmistusülesanne 15

Veeproovi happelisust mõjutab gaaside absorptsioon. Sellest aspektist kõige tähtsam gaas on süsinikdioksiid.

1. Andke kolm reaktsioonivõrrandid, mis nitavad atmosfääri CO<sub>2</sub> mõju vee happelisusele.
2. Järjestage järgmised gaasisegud nende suureneva võime lahustada CO<sub>2</sub>(g). (% – mooliprotsendid)
  - (a) 90% Ar, 10% CO<sub>2</sub>
  - (b) 80% Ar, 10% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>
  - (c) 80% Ar, 10% CO<sub>2</sub>, 10% Cl<sub>2</sub>

Kirjutage gaaside mõjul vesilahuses toimuvate reaktsioonide võrrandid.

3. Järjestage järgnevad vesilahused nende võime järgi CO<sub>2</sub> lahustada, alustades suurimast.
  - (a) distilleeritud vesi
  - (b) 1 M HCl lahus
  - (c) 1 M naatriumatsetaadi lahus
4. Oletades, et atmosfääri CO<sub>2</sub> sisaldus on 350 ppm (ruumala järgi) ning et CO<sub>2</sub>(g) ja CO<sub>2</sub>(aq) on tasakaalus, arvutage vihmapiisa pH atmosfäärirõhul. Vajalikud konstandid 25°C juures:  $K_{\text{H}}(\text{CO}_2) = 3.39 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$ ,  $K_{\text{b1}}(\text{HCO}_3^-) = 2.24 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{\text{b2}}(\text{CO}_3^{2-}) = 2.14 \cdot 10^{-4}$ .
5. Arvutage gaseeritud vee pH pudelis ( $p(\text{CO}_2(\text{g})) = 1 \text{ atm}$ ).
6. 100 mL vihmavee proovi tiitritakse  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  NaOH tingimustes, mis takistavad edasist gaasivahetust. Stikseerige selle tiitrimise pH kõver. Teie graafik peab kajastama oodatavat pH tiitrimise alguses ja pärast 7.1 mL, 21.2 mL lisamist.

#### Ülesanne 14. IChO 2002 – Ateena, Kreeka – Ettevalmistusülesanne 22

Puhverlahused on lahused, mis on vastupidavad pH muutustele. tavaliselt sisaldavad puhverlahused nõrka hapet ja selle konjugeeritud alust (näiteks CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) või nõrka alust ja selle konjugeeritud hapet (näiteks NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Puhverlahus moodustub nõrka happe osalise neutraliseerimisel tugeva alusega või nõrga aluse neutraliseerimisel tugeva happega. Alternatiivsel võib puhverlahuseid valmistada vastavate koostisainete kindlate kontsentratsioonide kokkusegamisel.

Puhverlahuse, mis kosneb nõrgast hapest HA ja selle konjugeeritud alusest A<sup>-</sup>, pH arvutakse Henderson–Hasselbalchi võrrandi alusel:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ , kus  $K_{\text{a}}$  on nõrga happe HA disotsiatsioonikonstant ja [HA] ja [A<sup>-</sup>] on vastavalt HA ja A<sup>-</sup> kontsentratsioonid puhverlahuses.

1. Arvutage puhverlahuse pH, mis sisaldab 0.200 mooli metaanhapet ( $K_{\text{a}} = 2.1 \cdot 10^{-4}$ ) ja 0.150 mooli naatriummetaanaati.
2. Arvutage punktis 1 toodud puhverlahuse pH muutus, kui ära 0.0100 mooli NaOH lisamist.
3. Arvutage vajaliku 0.200 M NaOH ruumala, mille peab lisama 100.0 cm<sup>3</sup> 0.150 M etaanhappele (CH<sub>3</sub>COOH,  $K_{\text{a}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ), et valmistada puhverlahust, mille pH = 5.00.
4. Puhverlahuse, mis sisaldab 0.0100 M bensoehapet (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH,  $K_{\text{a}} = 6.6 \cdot 10^{-5}$ ) ja 0.0100 M naatriumbensoaati, pH on **a)** 5.00; **b)** 4.18; **c)** 9.82; **d)** 9.00.  
Järmistes probleemides on segatud võrdsete ruumaladega lahused A ja B.
5. A: 0.100 M CH<sub>3</sub>OOH, B: 0.0500 M NaOH
  - (a) Lõpplahus **a)** sisaldab nõrka hapet; **b)** sisaldab tugevat alust; **c)** on puhverlahus; **d)** mitteüksi ellnevatest variantidest.
  - (b) Lõpplahuse pH on **a)** 3.02; **b)** 4.74; **c)** 3.17; **d)** 7.00.
6. A: 0.100 M CH<sub>3</sub>OOH, B: 0.150 M NaOH

(a) Lõpplahus **a)** sisaldab nõrka hapet; **b)** sisaldab tugevat alust; **c)** on puhverlahus; **d)** mitteükski ellnevatest variantidest.

(b) Lõpplahuse pH on **a)** 12.00; **b)** 12.70; **c)** 13.18; **d)** 12.40.

7. A: 0.150 M CH<sub>3</sub>OOH, B: 0.100 M NaOH

(a) Lõpplahus **a)** sisaldab nõrka hapet; **b)** sisaldab tugevat alust; **c)** on puhverlahus; **d)** mitteükski ellnevatest variantidest.

(b) Lõpplahuse pH on **a)** 3.17; **b)** 7.00; **c)** 5.05; **d)** 13.00.

8. A: 0.100 M CH<sub>3</sub>OOH, B: 0.100 M NaOH

(a) Lõpplahus **a)** sisaldab nõrka hapet; **b)** sisaldab tugevat alust; **c)** on puhverlahus; **d)** mitteükski ellnevatest variantidest.

(b) Lõpplahuse pH on **a)** 7.00; **b)** 13.00; **c)** 8.72; **d)** 3.02.

### Ülesanne 15. IChO 2000 – Kopenhagen, Taani – Ettevalmistusülesanne 9

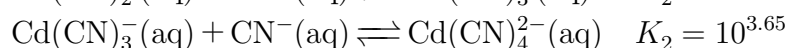
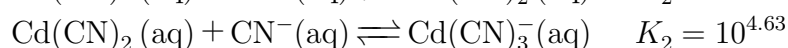
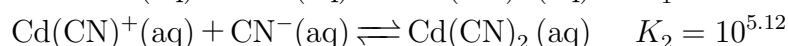
Kaadmium on üks toksilistematest metallidest ning seda leidub kõrgetes kontsentratsioonides tsingisulatamise, galvaanilise katmise jääkides ja heitvees. Kaadmiumiosakeste sissehingamine mõjutab hingamisteid ja hiljem ja kopse. Kaadmium näib võistlevat tsingiga ensüümide aktiivsete kohtade täitmisel.

Kadmium moodustab kergel määral mittelahustuva hüdroksiidi Cd(OH)<sub>2</sub>.

1. Arvutage Cd(OH)<sub>2</sub> lahustuvus puhtas vees (autoprotolüüsi tasakaalu mitte arvestada).

2. Arvutage Cd(OH)<sub>2</sub> lahustuvus 0.010 M NaOH lahuses.

Cd<sup>2+</sup> seob kergesti CN<sup>-</sup> ioone.



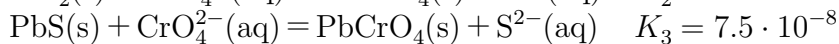
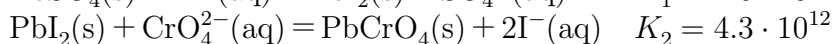
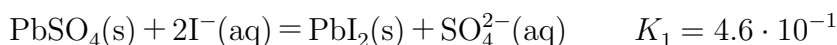
3. Arvutage Cd(OH)<sub>2</sub> lahustuvus vees, mis sisaldab CN<sup>-</sup> ioone. CN<sup>-</sup> tasakaaluline kontsentratsioon on 1.00 · 10<sup>-3</sup> M.

4. Oletage, et moodustub ainult kompleksioon Cd(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> ja arvutage, mitu protsenti see lahustuvus erineb punktis 3. leitud lahustuvusest.

Cd(OH)<sub>2</sub>(s) lahustuvuskorrutis on  $K_{\text{sp}} = 5.9 \cdot 10^{-15}$ .

### Ülesanne 16. IChO 1993 – Perugia, Itaalia – Ettevalmistusülesanne 31.3

Kindlal temperatuuril on PbSO<sub>4</sub> lahustuvuskorrutis 1.1 · 10<sup>-8</sup> ja kolme järgneva reaktsiooni tasakaalukonstandid on:



Arvutage PbS lahustuvuskorrutis.

**Ülesanne 17.** IChO 1993 – Perugia, Itaalia – Ettevalmistusülesanne 48

Üks paljudest pigmentidest, mida kasutati vanasti maalimisel, on pliivalge, Pb(II) karbonaat. See ühend oli ja on siiani enamuse pigmentide aluseks (tänapäeval on see asendatud titaanoksiidiga). Pliivalge reageerid divesiniksulfiidiga, muutudes mustaks ja põhjustab seetõttu maalide tumenemise. Tumenenud maalide värve saab aga osaliselt taastada, kui töödelda neid vesinikperoksiidiga.

1. Kirjutage pliivalge valem ning kirjutage maalide tumenemist põhjustava reaktsiooni ja värvide osalise taastamise reaktsiooni võrrand.
2. Pliivalge koosneb pliihüdrosiidi kihtidest, mille vahel on  $\text{Pb}^{2+}$  ja  $\text{CO}_3^{2-}$  ioonid. Püsiva termiline õhus kuumutamise tulemusena 770 K juures eraldub 4.27 g pliivalgest 0.739 g  $\text{CO}_2$ , 0.151 g  $\text{H}_2\text{O}$  ja 5.76 g punast produkti. Kirjutage pliivalge õhuga reageerimise võrrand 770 K juures.
3. Arvutage pliiarbonaadi lahustuvus vees.  $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) = 1.6 \cdot 10^{-13}$ , süsinikdioksiidi  $\text{p}K_1$  ja  $\text{p}K_2$  on vastavalt 6.336 ja 10.251. Arvutage  $\text{PbCO}_3$  lahustuvuse suurenemine, kui arvestakse hüdrolyüsi.

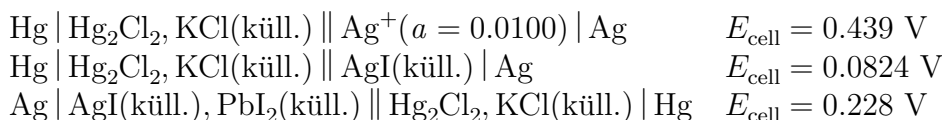
**Ülesanne 18.** IChO 1994 – Oslo, Norra – Ettevalmistusülesanne 2

On antud  $\text{BaSO}_4$  ja  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  lahustuvuskorrutised:  $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 2.0 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jaoks on teise astme dissotsioonikontant:  $K(\text{HSO}_4^-) = 1.0 \cdot 10^{-2}$ . Lahuse, mis sisaldab  $\text{Ba}^{2+}$  ja  $\text{Ag}^+$  ioone, kumbagi 0.01 M, lidati tilkhaaval  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lahust.

1. Kumb kahest ionist sadeneb esimesena? Arvutage, millise  $\text{SO}_4^{2-}$  kontsentratsiooni juures algab sadenemine.
2. Milline on  $\text{Na}^+$  ja  $\text{SO}_4^{2-}$  kontsentratsioon, kui algab teise sadenemine?
3. Milline on  $\text{Na}^+$  ja  $\text{SO}_4^{2-}$  kontsentratsioon, kui algab teise soola sadenemine? Kas selline meetod sobib  $\text{Ag}^+$  ja  $\text{Ba}^{2+}$  eraldamiseks?
4. Arvutage  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  lahustuvus 0.020 M HCl lahuses.

**Ülesanne 19.** IChO 1995 – Peking, Hiina – Ettevalmistusülesanne 31

Kolm elementi ja nende potentsiaalid on:



Arvutage AgI ja  $\text{PbI}_2$  lahustuvuskorrutised (298 K).

**Ülesanne 20.** IChO 1996 – Moskva, Venemaa – Ettevalmistusülesanne 23

Kas on võimalik lahustada 100 mg hõbedat 100 mL 0.1 M ammoniagi lahuses õhu juurdepääsel?  $K_b(\text{NH}_3) = 1.74 \cdot 10^{-5}$ ; kompleksi stabiilsuskonstant  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ :  $\log \beta_1 = 3.32$ ,  $\log \beta_2 = 7.23$ ; standardsed potentsiaalid:  $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.799 \text{ V}$ ,  $E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0.401 \text{ V}$ ; hapniku sisaldus õhus 20.95 mooliprotsendi.

**Ülesanne 21.** IChO 1997 – Montreal, Kanada – Ettevalmistusülesanne 41

Kindel kogus pliiikromaati lekkis veemahutisse ja tahetakse teada, kui suures ulatuses on jogivesi reostatud. Pliikromaadi lahustuvuskorrutis on 18°C juures  $1.77 \cdot 10^{-14}$ .

1. Milline on pliiikromaadi lahustuvus puhtas vees?
2. Arvati, et pliid on veest võimalid eemaldada, kui vett töödelda kaaliumkromaadiga. Milline on pliiikromaadi lahustuvus 0.1 mol/L kaaliumkromaadiga lahuses.
3. Samuti arvati, et kromaatioonid on võimalik joogiveest eemaldada, kui töödelda vett pliiinitraadiga. Milline on pliiikromaadi lahustuvus  $3.0 \cdot 10^{-7}$  mol/L pliiinitraadi lahuses?