

ETTEVALMISTUS KEEMIAOLÜMPIAADIKS II

ÜLESANDED VALEMITE MÄÄRAMISE KOHTA II

Enamik protsentülesannete lahendusi taandub standardsele skeemile: andmete asendamine valemisse üldkujuga $M = k \cdot n$ ja sobivate M väärtuste leidmine.

Ülesannete lahendamisel binaarsete ühendite valemite määramise kohta tuleks kasutada kavalust. Esiteks, binaarsete ühendite puhul on elektroneutraalsuse võrrand lihtsam:

$$\sum \frac{\chi(\mathbf{E}_i) \cdot \omega(\mathbf{E}_i)}{M(\mathbf{E}_i)} = \frac{\chi(\mathbf{E}_1) \cdot \omega(\mathbf{E}_1)}{M(\mathbf{E}_1)} + \frac{\chi(\mathbf{E}_2) \cdot \omega(\mathbf{E}_2)}{M(\mathbf{E}_2)} = 0$$

millest tuletatakse:

$$M(\mathbf{E}_1) = \frac{-\chi(\mathbf{E}_1)}{\chi(\mathbf{E}_2)} \cdot \frac{1 - \omega(\mathbf{E}_2)}{\omega(\mathbf{E}_2)} \cdot M(\mathbf{E}_2)$$

Tuleb mees pidada, et maksimaalne oksüdatsiooniaste on kaheksa. Näiteks, osmiumil või ksenoonil. Samuti võib mõningates ühendites elemendi oksüdatsiooniaste olla murd.

Seetõttu on mõnikord mõistlik asendada oksüdatsiooniastmed valemis indeksitega, mis vastavad aatomite arvudele:

$$M(\mathbf{E}_1) = \frac{n(\mathbf{E}_2)}{n(\mathbf{E}_1)} \cdot \frac{1 - \omega(\mathbf{E}_2)}{\omega(\mathbf{E}_2)} \cdot M(\mathbf{E}_2)$$

Indeksi n väärtus toodud valemis on alati täisarv, erinevalt oksüdatsiooniastmest, mis võib olla ka murd. Seega elektroneutraalsuse võrrand ülaltoodud kujul on üldisem ja mugavam.

ÜLESANNE 1

Leidke pigmendi valem, mis sisaldab 9,33% hapnikku ja elementi **X**.

LAHENDUS:

Vastavalt elektroneutraalsuse võrrandile:

$$(-2) \cdot \frac{9,33\%}{16,0 \text{ g/mol}} + X \cdot \frac{(100 - 9,33)\%}{M(\mathbf{X})} = 0$$

Antud valemis:

16,0 g/mol - on hapniku molaarmass

χ - tundmatu elemendi oksüdatsiooniaste

$M(\mathbf{X})$ – tundmatu elemendi molaarmass

Avaldame $M(\mathbf{X})$:

$$M(\mathbf{X}) = \frac{\chi \cdot 90,67}{2 \cdot 9,33} \cdot 16,00 = 77,7 \chi$$

Täisarvuliste χ väärtustele ei sobi ükski lahendus. Oletame, et ühend sisaldab n aatomit tundmatut elementi ja m aatomit hapniku : $\chi = \frac{2m}{n}$. Murdarvulised χ väärtused ilmnevad, kui $n=3$. Leiame õige vastuse:

$$\chi = \frac{8}{3}, M(\mathbf{X}) = 207 \text{ g/mol}$$

tundmatu element \mathbf{X} on plii .

Alati pole mõtet proovida läbi kõik võimalikud lahendite variandid alternatiivsete lahendite leidmiseks. Isegi siis, kui valemis $E_n E_m^*$ on mõlemad elemendid tundmatud, kuid on teada ühe sisaldus, saab antud aine valemi leidmise taandada minimaalse tehete arvuga lahenduseks.

Järgnevas ülesandes on oluline õigete eelduste tegemine.

ÜLESANNE 2

On antud binaarne ühend **A1**, mis kuulub laia aineklassi. Selle klassi mõningate ainete vastastikused üleminekud on kujutatud skeemil. **A1**, **A2**, **A4** ja **A5** süttivad niiskes õhus. Tabelis on antud ainete **A1–A5** mõned omadused.

aine	agregaatolek	$\omega(E)$, %	E aatomite hulk molekulis
A1	gaas	78,3	?
A2	gaas	81,2	4
A3	vedelik	83,1	?
A4	vedelik	85,7	?
A5	tahke aine	88,5	10

Leidke **A1-A5**.

LAHENDUS:

Olgu see binaarne aine $E_n E_m^*$.

Selle ülesande lahendus taandub sobiva n, m, E ja E^* kombinatsiooni leidmisele:

$$M(E) = \frac{m}{n} \cdot \frac{\omega(E)}{1-\omega(E)} \cdot M(E^*)$$

Kuna m ja n saavad omada vaid positiivseid väärtusi ühest kaheksani, võib murd $\frac{m}{n}$ omada ühte 27-st väärtusest täisarvuliste oksüdatsiooniastmetega ühendi puhul. Nende kõikide väärtuste läbiproovimine olümpiaadil ei ole eriti mõistlik.

Palju lihtsam on teha põhjendatud eeldus, et element E^* on vesinik. Seda eeldust saab põhjendada tõsiasjaga, et kuna E aatomite arv ulatub kümneni, peab selles ühendise olema ilmselt üks elementidest (kas E või E^*) ühevalentne. Samuti E suur protsendiline sisaldus näitab, et ilmselt elemendi E^* molaarmass on väike.

Avaldame E molaarmassi kasutades tabelis ainete **A2** ja **A5** kohta antud andmeid.

$$M(E) = \frac{m_2}{4} \cdot \frac{0,812}{1-0,812} \cdot 1,01 \text{ g/mol}$$

$$M(E) = \frac{m_5}{10} \cdot \frac{0,885}{1-0,885} \cdot 1,01 \text{ g/mol}$$

Lihtsustades võrrandeid, saame: $M(E) = m_2 \cdot 1,09 \text{ g/mol}$ ja

$M(E) = m_5 \cdot 0,777 \text{ g/mol}$, millest järeldub, et element E on boor

aine	$\frac{n_B}{n_H}$	lihtsaim valem	molekulivalem	B aatomite arv molekulis
A1	0,333	BH ₃	B ₂ H ₆	2
A2	0,400	B ₂ H ₅	B ₄ H ₁₀	4
A3	0,455	B ₅ H ₁₁	B ₅ H ₁₁	5
A4	0,555	B ₅ H ₉	B ₅ H ₉	5
A5	0,712	B ₅ H ₇	B ₁₀ H ₁₄	10

ÜLESANNE 3

Ühendid **A** ja **B** sisaldavad sama elementi **X**. **A** ja **B** reaktsioonil moodustub ühend **D**, **B** ja **C** reaktsioonil aga ühend **E**. Ühendite **A–E** omadused on antud tabelis:

	A	B	C	D	E
Elemendi sisaldus, %	82,24	97,67	87,42	93,31	93,31
$t_{\text{keem.}}, ^\circ\text{C}$	-33	36	113,5	-	-
$t_{\text{sul.}}, ^\circ\text{C}$	-77,8	-80	2	160	75,4
Tihedus, $\frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$	0,771	1130	1012	1346	-

LAHENDUS:

Arvestades elemendi **X** madalat sisaldust ühendis **B**, võib eeldada, et **B** on binaarne ühend ja teiseks elemendiks (**Y**) on vesinik. Paneme tähele, et ühend **A** on gaas, mille molaarmass on ligikaudu $0,771 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 22,4 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \approx 17 \text{ g/mol}$.

Elemendi **X** molaarmass on $17 \text{ g/mol} \cdot 0,8224 = 14 \text{ g/mol}$ **X** on seega lämmastik. **A** on seega NH_3 . Ülejäänud ühendid: **B**– HN_3 , **C**– N_2H_4 , **D**– NH_4N_3 , **E**– N_2H_2 . Nagu näha, ei olnud ülesande lahendamiseks vaja läbi proovida suurt hulka erinevaid variante, tuli vaid ära arvata kaks elementi.

Järgmist ülesannet võib lahendada kasutades elektroneutraalsuse valemit ning tehes ligikaudu 17 arvutust, kuid võib ka lahendada tehes lihtsustusi. Alltoodud lihtsustus taandub otsitava elemendi molaarmassi võrdsustamisele, mis on saadud erinevates ühendites protsendilise sisalduse kaudu.

ÜLESANNE 4

Ühe halogeniidi ja lihtaine **X** reaktsiooni käigus moodustub kollast värvi punaka varjundiga vedelik. Raualaastude lisamisel reaktsioonisegusse ja kloori läbijuhtimisel segust moodustub tumepunane vedelik. Elemendi **X** massiprotsendiline sisaldus ainetes on vastavalt 47,4% ja 31,1%. Leidke ühendite valemid.

LAHENDUS:

Olgu ühendite valemid X_aHal_x ja X_bHal_y :

$$\omega(\text{X})_x = \frac{aM(\text{X})}{aM(\text{X}) + M(\text{Hal})x} = 0,474 \rightarrow M(\text{X}) = \frac{x}{a} \cdot \frac{0,474}{0,526} \cdot M(\text{Hal})$$

Samuti:

$$\omega(\mathbf{X})_y = \frac{bM(\mathbf{X})}{bM(\mathbf{X}) + M(\text{Hal})y} = 0,311 \rightarrow M(\mathbf{X}) = \frac{y}{b} \cdot \frac{0,311}{0,689} \cdot M(\text{Hal})$$

Siis:

$$\frac{x}{y} \cdot \frac{b}{a} = 0,5$$

Olgu $a=b=1$. Arvestades, et halogeniidide valents on 1 oletame, et $y=2x$.
Olgu $x=1$ ja $y=2$, siis:

$$M(\mathbf{X}) = \frac{0,474}{0,526} M(\text{Hal})$$

$$M(\mathbf{X}) = 0,901 M(\text{Hal})$$

Elemendiks \mathbf{X} on väävel.

	F	Cl	Br	I	As
$M(\mathbf{X}) \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \mathbf{X}$	17, -	32, S	72, Ge	116, In	190, Os

Ühendid on S_2Cl_2 ja SCl_2 . Esimene aine ei saa siinkohal olla SCI , sest väävel ei või olla ühevalente.

ÜLESANNE 5

Mitmeid aastaid ei ole õnnestunud saada mittemetalli halogeniidi valemiga \mathbf{XHal}_n , samas olid juba teada kahe sama rühma elemendi ühendid (\mathbf{YHal}_n ja \mathbf{ZHal}_n). 80-ndatel aastatel saadi Berliini ülikoolis lõpuks kätte bipüramidaalse struktuuriga molekulidest koosnevad kollased \mathbf{XHal}_n kristallid. On teada, et \mathbf{YHal}_n molekulidel on samuti bipüramidaalne struktuur, seda aga ainult gaasilises olekus; kristallid moodustuvad aga ionidest $[\mathbf{YHal}_{n-1}]^+$ ($\omega_{\mathbf{Y}}=17,93\%$) ja $[\mathbf{YHal}_{n+1}]^-$ ($\omega_{\text{Hal}}=87,29\%$). Valged \mathbf{ZHal}_n kristallid moodustuvad trigonaal-bipüramidaalsetest molekulidest, alla $-54,1^\circ\text{C}$ juures molekulidest-dimeeridest $\mathbf{Z}_2\text{Hal}_{2n}$ ($\omega_{\mathbf{Z}}=40,72\%$). Määrake aine \mathbf{YHal}_n valem.

LAHENDUS:

\mathbf{Y} protsendilise sisalduse järgi ionides $[\mathbf{YHal}_{n-1}]^+$ ja $[\mathbf{YHal}_{n+1}]^-$ leiame arvu n :

$$\omega_{\mathbf{Y}} = \frac{M(\mathbf{Y})}{M(\mathbf{Y}) + (n-1)M(\text{Hal})} = 0,1793$$

Ja

$$\omega_Y = \frac{M(Y)}{M(Y) + (n+1)M(\text{Hal})} = 1 - 0,8729 = 0,1271$$

Avaldame $M(Y)$:

$$M(Y) = \frac{0,1793}{0,8207} \cdot (n-1) \cdot M(\text{Hal}) = \frac{0,1271}{0,8729} \cdot (n+1) \cdot M(\text{Hal})$$

Siit:

$$\frac{0,1793}{0,8207} \cdot (n-1) = \frac{0,1271}{0,8729} \cdot (n+1) \rightarrow \frac{n-1}{n+1} = \frac{0,1271}{0,8729} \cdot \frac{0,8207}{0,1793} \rightarrow \frac{2}{3} = \frac{n-1}{n+1} \rightarrow n=5$$

Nüüd, kui n on teada identifitseerime elemendid Y ja Hal. Selleks kasutame väärtust $\omega_Y = 15,32\%$ valemi $YHal_5$ jaoks. Antud arvu saame:

$$\omega_Y = \frac{1}{2} \cdot (17,93 + 12,71)$$

$$M(Y) = \frac{0,1532}{0,8486} \cdot 5M(\text{Hal}) = 0,9 - 46 \cdot M(\text{Hal})$$

Väga oluliseks sammuks on lahendamisel arvestada, et halogeenide perekonda kuuluvad ainult viis elementi. Pannes valemisse nende halogeenide molaarmasside väärtused, leiame ülesande tingimusega sobiva paari: fosfor ja kloor.

	F	Cl	Br	I	As
$M(Y) \frac{\text{g}}{\text{mol}}, Y$	17, -	31, P	72, Ge	115, In	190, Os

Järelikult on $YHal_5 - PCl_5$.

Lõpetuseks vaatame taaskord kahte olümpiaadidel olnud ülesannet ja nende lahendamist.

ÜLESANNE 6

Nii sool **A** (278 g/mol) kui sool **B** (562 g/mol) koosnevad mõlemad neljast erinevast keemilisest elemendist. Mõõdukal kuumutamisel väheneb 100,0 grammi soola **A** mass 45,3 grammi võrra ja soola **B** mass 28,8 grammi võrra. 100,0 g soola **A** väga tugeval kuumutamisel jääb järele 25,9 g tahket ainet **C** ja soolast **B** 28,5 g tahket ainet **D**. Mõõdukal kuumutamisel eraldub mõlemast soolast aine **E** ja tugeval kuumutamisel aine **F**. Soola **B** lahust võib saada soola **A**

lahusest happe keskkonnas nii KMnO_4 kui $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lahuse abil. Kaaliumjodiidi-tärglise lahuse lisamisel muutub soola **B** lahus siniseks ja tekib soola **A** lahus. Soola **B** lahus annab kaaliumtiotsüanaadi lahusega punase värvuse. Mõlema soola lahused annavad soola **G** (34,1% kloori) lahusega valge sademe.

- a) Tõestage arvutustega soola **G** valem.
- b) Tõestage arvutustega i) aine **E** valem ii) aine **F** valem.
- c) Tõestage arvutustega i) aine **C** valem j) aine **D** valem.

LAHENDUS:

- a) Leiame soola **G** valemi:

Olgu soola **G** valem X_nCl_m . Eeldame, et $n=1$.

$$M(\text{X}) = \frac{n(\text{Cl})}{n(\text{X})} \cdot \frac{\omega(\text{X})}{\omega(\text{Cl})} \cdot M(\text{Cl})$$

$$M(\text{X}) = n(\text{Cl}) \cdot \frac{0,659}{0,341} \cdot 35,5 = 68,6 n(\text{Cl})$$

$68,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ei ole ühegi elemendi molaarmass, $68,6 \cdot 2 = 137,2 \text{ g/mol}$ on baariumi molaarmass. Sool **G** on BaCl_2

- b)

- i) Aine **E** eraldub mõõdukal kuumutamisel, kuna sool **B** annab kaaliumtiotsüanaadiga punase värvuse, siis see sisaldab ilmselt raud(III)iooni, kuna soolad **A** ja **B** annavad BaCl_2 lahusega reaktsioonil valge sademe, siis ilmselt on soolas ka sulfaatioone. See viib mõtteni, et tegu võiks olla kristallhüdraadiga, kus sool **B** on $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Samuti, kuna sool **B** annab reaktsioonil KI lahusega soola **A**, siis on sool **A** $\text{FeSO}_4 \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

Teine võimalus jõuda tõdemuseni, et **E** - H_2O on läbi arvutuste:

Kasutame eelpool tuletatud arutluskäiku, et jõuda selleni, et **A** sisaldab FeSO_4 ja **B** $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Olgu **A** sool $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{E}$

Seejärel:

$$n(\mathbf{A}) = \frac{m(\mathbf{E})}{M(\mathbf{E}) \cdot n(\mathbf{E})}$$

$$M(\mathbf{E}) = \frac{45,3}{n(\mathbf{E})} \cdot \frac{100}{278} = \frac{125,93}{n(\mathbf{E})} \text{ g/mol}$$

Kuna soolad sisaldavad nelja elementi, siis sobivaim kandidaat ühendile **E** on H_2O , sest kui $n(\mathbf{E})=7$, siis $M(\mathbf{E})=17,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Soolas **B** sisalduva vee hulga saab valemiga:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{562 - 2 \cdot 55,85 + 3 \cdot (32 + 4 \cdot 16)}{18,00} = 9,012 \approx 9 \text{ mol}$$

ii) Aine **F** valemi on võimalik leida analoogselt:

Soola **A** jaoks:

$$M(\mathbf{F}) = \frac{100 - 45,3 - 25,9}{n(\mathbf{F})} \cdot \frac{100}{278} = \frac{80,1}{n(\mathbf{F})} \text{ g/mol}$$

kui $n(\mathbf{F})=1$, siis $M(\mathbf{F})=80,1 \text{ g/mol}$, mis on omane SO_3 le.

c)

i) $M(\mathbf{C}) = \frac{25,9}{n(\mathbf{C})} \cdot \frac{100}{278} = \frac{72}{n(\mathbf{C})} \text{ g/mol}$ kui $n(\mathbf{C}) = 1$, siis $M(\mathbf{C})=72 \text{ g/mol}$ **C**-FeO

$$M(\mathbf{D}) = \frac{28,5}{n(\mathbf{D})} \cdot \frac{100}{562} = 160,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

j)

, kui $n(\mathbf{D})=1$, siis $M(\mathbf{D})=160,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, **D**- Fe_2O_3

ÜLESANNE 7

Sool **A** sisaldab 31,90 % kaaliumit, 28,93 % elementi **X** ja 39,17 % elementi **Y**. Soola **A** saab valmistada kaheaatomilise lihtaine **X**₂ ja aluse **B** reageerimisel; lisasaadustena tekib sool **C** (elementi **X** 47,56 %) ja vesi. Lihtainet **X**₂ saab valmistada mangaan(IV)oksiidi ja vesinikkloriidhappe reageerimisel. Soola **A** kuumutamisel tekib esmalt sool **D** (28,21% kaaliumi, 25,59 % elementi **X** ja 46,20 % elementi **Y**) ja sool **C**. Edasisel kuumutamisel tekib samuti sool **C** ja eraldub kaheaatomiline lihtaine **E**, mis on vajalik eluks maal. Kui soola **A** kuumutada katalüsaatori (MnO_2) juuresolekul, tekivad kohe ühendid **C** ja **E**.

a) Näidake arvutustega, millised on elemendid **X** ja **Y** ning mis on soola **A** valem.

b) Identifitseerige ained (valem + nimetus) **B** - **E**.

LAHENDUS:

a) Leiame esmalt soola **A** molaarmassi:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{39,1}{0,319} \cdot n(\mathbf{K}) = 122,57 n(\mathbf{K}) \text{ g/mol}$$

Avaldame **X** ja **Y** molaarmassi:

$$M(\mathbf{X}) = \frac{122,57 \cdot 0,2893 \cdot n(\mathbf{K})}{n(\mathbf{X})} = \frac{35,45 n(\mathbf{K})}{n(\mathbf{X})} \text{ g/mol}$$

Kui $n(\mathbf{K})=1$, siis $M(\mathbf{X})=35,45$ g/mol, mis on kloori molaarmass **X**–Cl

$$M(\mathbf{Y}) = \frac{122,57 \cdot 0,3917 \cdot n(\mathbf{K})}{n(\mathbf{Y})} = 48 \cdot \frac{n(\mathbf{K})}{n(\mathbf{Y})} \text{ g/mol}$$

Kui $n(\mathbf{K})=1$ ja $n(\mathbf{Y})=3$, siis $M(\mathbf{Y})=16,00$ g/mol, mis on hapniku molaarmass **Y**–O

Tuginedes eelpool tehtud arvutustele, siis **A** on KClO_3 .

b) Lihtaine **X**₂–Cl₂

Alus **B**–KOH

Sool **C**–KCl

Leiame soola **D** valemi kasutades suhteid:

$$\frac{28,21}{39,1} : \frac{25,59}{35,5} : \frac{46,2}{16,0} = 0,721 : 0,721 : 2,888 = 1 : 1 : 4$$

Sool **D** on KClO_4

Lihtaine **E** on O_2

KOKKUVÕTE

Oleme tutvunud võimalike lihtsustustega ülesannete lahendamisel ning käsitletud mitmesuguste ülesannete näiteid.