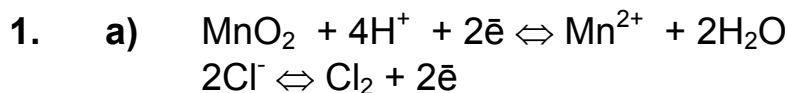


VALIKVÕISTLUSE ÜLESANNETE LAHENDUSED

18. aprill 1998, Tartu



b) $E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$

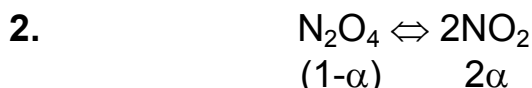
$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]^2}{p_{\text{Cl}_2}}$$

c) $EMJ^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2 = E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$
 $EMJ^\circ = -0,128 \text{ V}$; reaktsioon kulgeb **vastassuunas**, nii et oleks $emj > 0$.

d) $E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,230 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,230 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^4}{10^{-10}} = 1,643 \text{ V}$

$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} = 1,358 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,80}{10^2} = 1,358 - \frac{0,059}{2} \cdot 2,097 = 1,296 \text{ V}$$

$Emj = 0,347 \text{ V}$ Reaktsioon on **pärisuunaline**.



a) $K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p$; $K_p = \frac{0,600^2}{0,400} = 0,90 \text{ atm}$

$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot 2,0 = 0,90; \quad 8\alpha^2 + 0,90\alpha^2 = 0,90; \quad \alpha = \sqrt{0,90/8,90} = 0,318$$

b)

$$p_{\text{NO}_2} = x_{\text{NO}_2} \cdot P = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P = 0,965 \text{ atm}$$

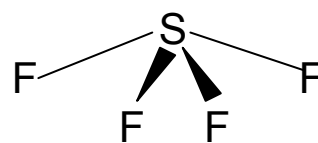
$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2,00 - 0,965 = 1,035 \text{ atm}$$

3. a) ja b) vt.joonis

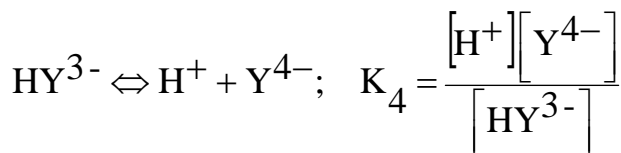
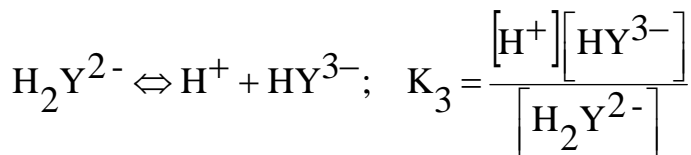
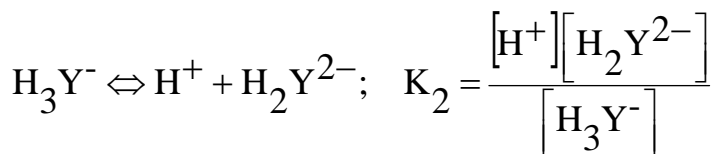
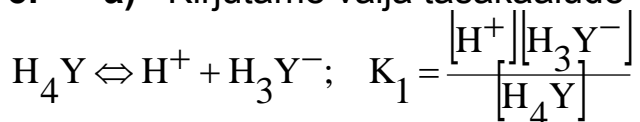
c) O_2 -2; Li_2 -1; NO -2,5; CO - 3.

d) NO elektronafiinsus on suurem, kui CO -l, kuna mõlemal juhul läheb elektron $2\pi_{y,x}^l$ orbitaalile, mis on lähedane vastavalt N või C p-orbitaaliga, N korral on see aga energeetiliselt madalamal (kõrgema elektronegatiivsuse tõttu). Ionisatsioonienergia on suurem CO -l, kuna siin tuleb elektron ergastada siduvalt $2\pi_z^s$ MO-lt, samas kui NO korral ergastatakse lõhestavalt $2\pi_{y,x}^l$ MO-lt.

4. Vastavas Lewise struktuuris on meil väävli ümber 5 elektronpaari, järelikut lähtume trigonaalsest bipüramiidist. Vaba elektronpaar paigutub ekvatoriaalselt, kuna siis seal tõukub ta tugevasti 2 ülejäänud ekvatoriaalse elektronpaariga (akssiaalse paigutuse korral oleks interaktsioon 3 ekvatoriaalse elektronpaariga). Akssiaalsed S-F sidemed on mõnevõrra painutatud eemale vabast elektronpaarist, andes seega summaarselt molekulile järgmise kuju (vt. joonis)



5. a) Kirjutame välja tasakaalude võrrandid ja tasakaalukonstandid.



Vastavalt definitsioonile

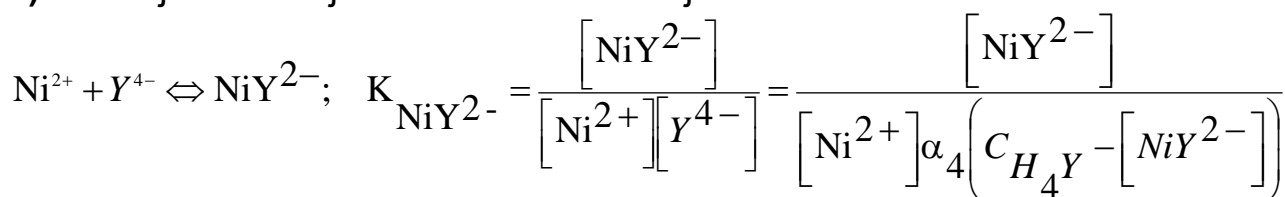
$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}, \quad \text{kus } C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

Asendades algul C_T avaldise α_4 avaldisse ja siis üksteise järel vastavatest tasakaalukonstandi avaldistest saadud $[Y^{4-}]$, $[HY^{3-}]$, $[H_2Y^{2-}]$ ja $[H_3Y^-]$ avaldised, saame

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4}$$

b) $2,5 \cdot 10^{-11}$
 $5,4 \cdot 10^{-3}$

c) Kirjutame välja tasakaalu võrrandi ja vastava tasakaalukonstandi avaldise.



Kompleksi kontsentratsioon $[NiY^{2-}] = C_{Ni^{2+}} - [Ni^{2+}]$

Kuna $C_{Ni^{2+}} = C_{H_4Y}$ saame kirjutada ka $C_{H_4Y} - [NiY^{2-}] = [Ni^{2+}]$.

$$K_{NiY^{2-}} = \frac{0,0150}{[Ni^{2+}]^2 \alpha_4} \quad \text{Eeldades, et } [Ni^{2+}] \ll 0,0150 \text{ (kuna tasakaalukonstant on}$$

väga suur), võime kirjutada, et $[NiY^{2-}] \approx 0,0150$ ja tasakaalukonstandi avaldisest saame

$$K_{NiY^{2-}} = \frac{0,0150}{[Ni^{2+}]^2 \alpha_4} \quad \text{ja} \quad [Ni^{2+}] = \sqrt{\frac{0,0150}{\alpha_4 K_{NiY^{2-}}}}$$

Seega on pH 3 juures $[Ni^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ ja

pH 8 juures $[Ni^{2+}] = 8,1 \cdot 10^{-10}$.

Tehtud lihtsustus ($[Ni^{2+}] \ll 0,0150$) oli seega lubatud.

6. Vastavalt Henry seadusele

$$c_i = K_{He} \cdot p_i$$

I küllastus: $c(O_2) = 0,00219 \cdot 0,210 = 0,000460 \text{ mol/dm}^3 = 4,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$
 $c(N_2) = 0,00105 \cdot 0,780 = 0,000819 \text{ mol/dm}^3 = 8,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

Eraldatud gaasisegus on $p_{O_2} = \frac{4,60}{4,60 + 8,19} = 0,360 \text{ atm}$
 $p_{N_2} = 0,640 \text{ atm}$

II küllastus: $c(O_2) = 0,00219 \cdot 0,360 = 7,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$
 $c(N_2) = 0,00105 \cdot 0,640 = 6,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

Eraldatud gaasisegus $p_{O_2} = \frac{7,88}{14,60} = 0,540 \text{ atm}$
 $p_{N_2} = 0,460 \text{ atm}$

III küllastus: $c(O_2) = 0,00219 \cdot 0,540 = 11,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$
 $c(N_2) = 0,00105 \cdot 0,460 = 4,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

Eraldatud gaasisegus $p_{O_2} = \frac{11,83}{16,66} = 0,710 \text{ atm}$
 $p_{N_2} = 0,290 \text{ atm}$

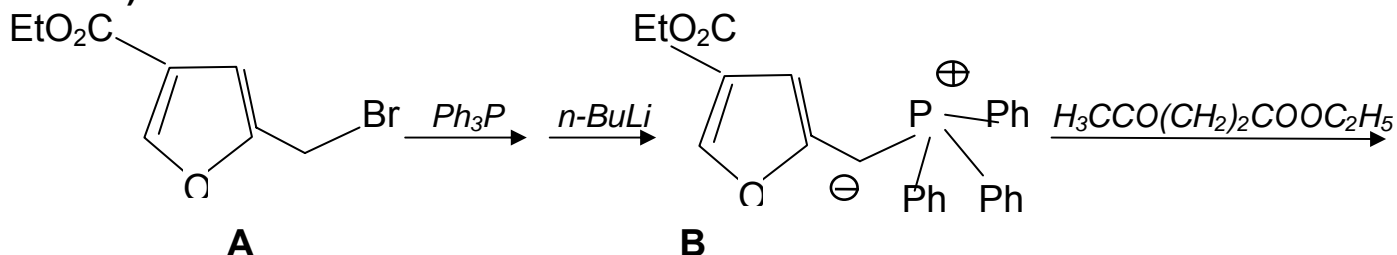
Siit normaaltingimustes $22,414 \text{ dm}^3$ segus $0,710 \text{ mooli } O_2 \rightarrow 22,72 \text{ g}$
 $0,290 \text{ mooli } N_2 \rightarrow \underline{8,12 \text{ g}}$
 $30,84 \text{ g}$

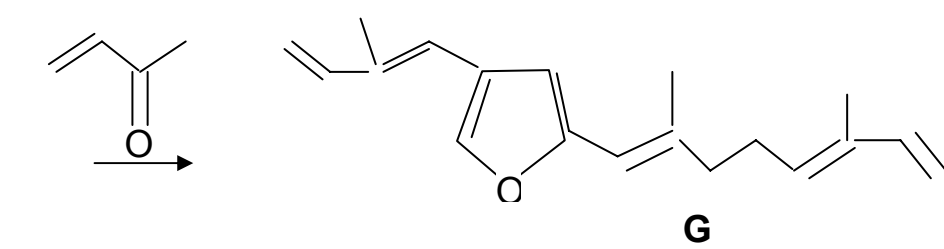
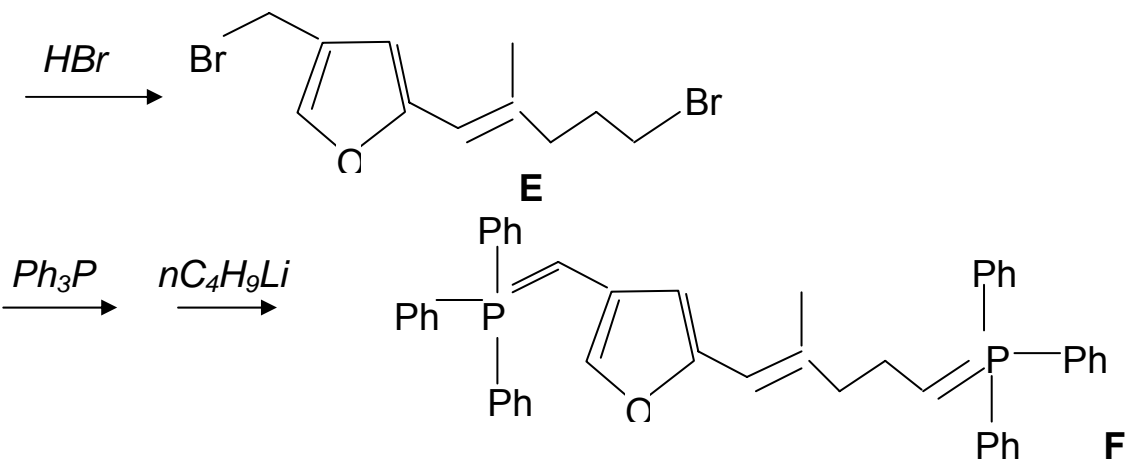
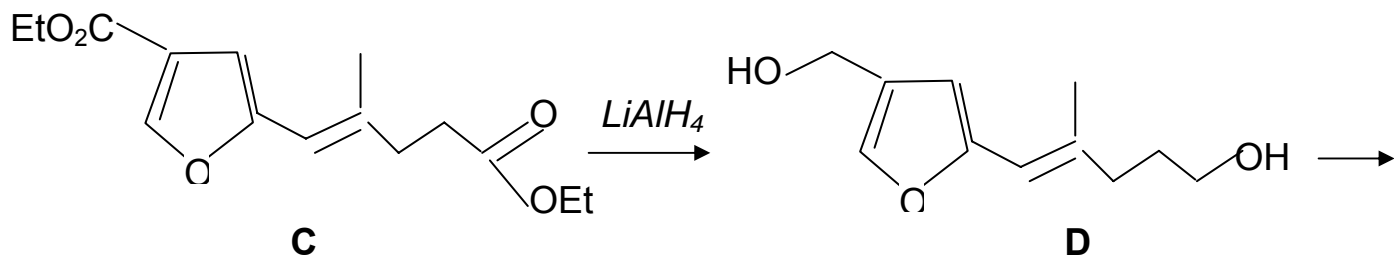
1 mooli ruumala standardtingimustel (25° C ja 1 atm) on

$$22,414 \cdot \frac{298,15}{273,15} = 24,45 \text{ dm}^3$$

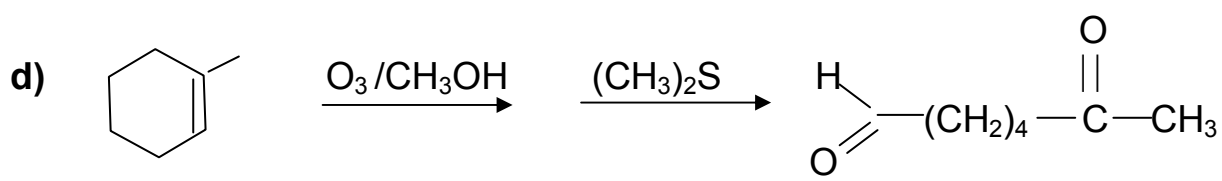
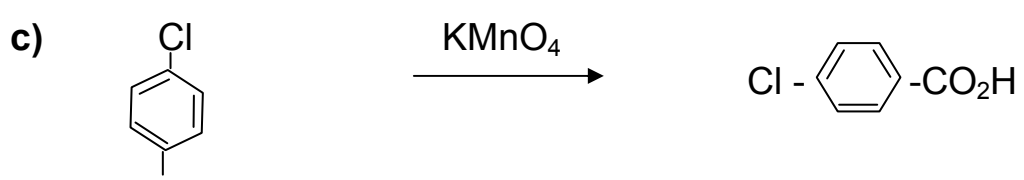
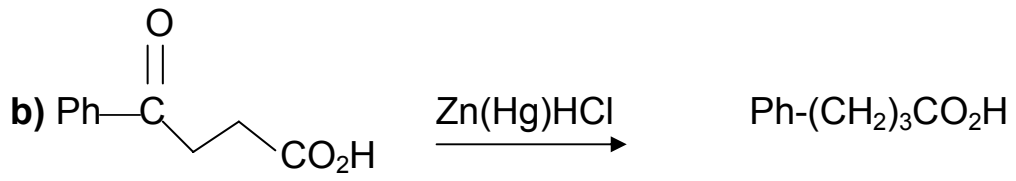
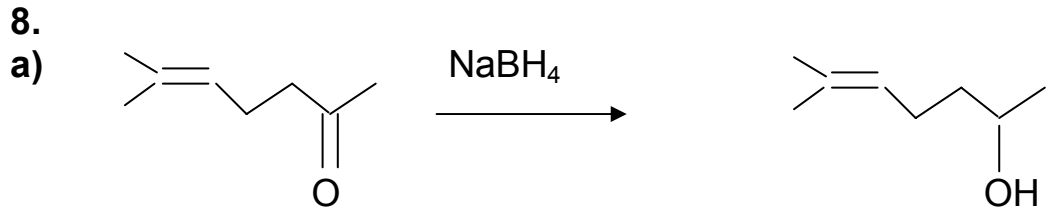
ja segu tihedus $30,84/24,45 = 1,26 \text{ g/dm}^3$

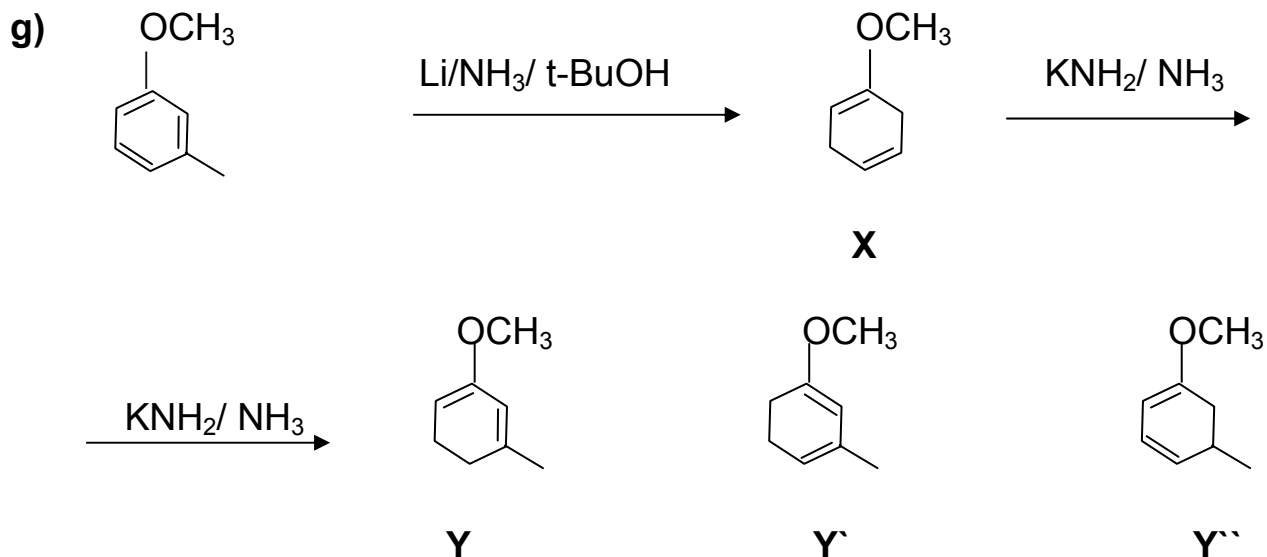
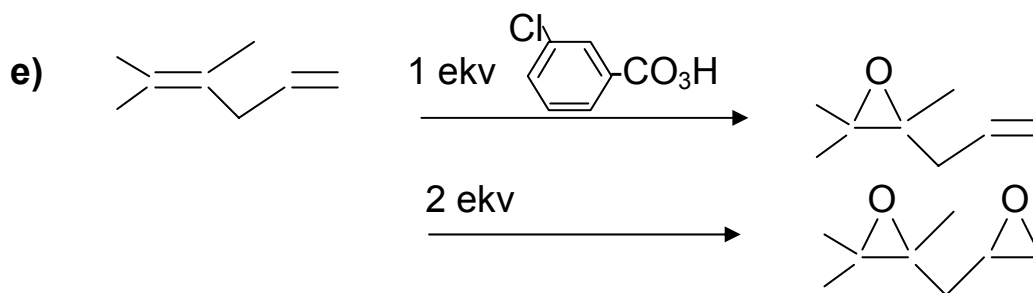
7. a)





B) 224 x 7 = 1568 ml H₂ (n.t.)





RKO treeninglaagrist ja valikvõistlusest osavõtjad

14.-18. aprill 1998, Tartu

1. Valeria Sizemskaja	Narva Pähklimäe Gümnaasium	12. kl.
2. Ruslan Svetlitski	Narva Pähklimäe Gümnaasium	12. kl.
3. Andrei Litvinjuk	Narva Pähklimäe Gümnaasium	12. kl.
4. Jan Klaasen	Rakvere Gümnaasium	12. kl.
5. Pjotr Tsvetkov	Narva Pähklimäe Gümnaasium	12. kl.
6. Villu Ruusmann	Kilingi-Nõmme KK	12. kl.
7. Oksana Travnikova	Narva Pähklimäe Gümnaasium	11. kl.
8. Maksim Zorin	Narva Pähklimäe Gümnaasium	11. kl.
9. Marina Aljakna	Narva Pähklimäe Gümnaasium	11. kl.
10. Ago Tiitsaar	Kilingi-Nõmme Keskkool	11. kl.
11. Aleksei Nazarov	Narva Kesklinna Kool	11. kl.
12. Oleg Jefimenko	Tallinna 53. KK	11. kl.
13. Ivo Antsi	Nõo Reaalgümnaasium	11. kl.
14. Artur Knjazev	Narva Kesklinna Kool	10. kl.
15. Mihhail Matvejev	Tallinna Lasnamäe Gümnaasium	10. kl.
16. Kirill Vassilkov	Narva Pähklimäe Gümnaasium	9. kl.
17. Jevdjenia Koževnikova	Narva Pähklimäe Gümnaasium	10. kl.
18. Oliver Lukason	Miina Härma Gümnaasium	10. kl.