

2009/2010 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesannete lahendused

12. klass

1. a) **A** – HgCl₂, elavhõbe(II)kloriid
B – Hg₂Cl₂, elavhõbe(I)kloriid
C – Cl₂, kloor
D – Cu₂[HgI₄], vask(I)tetrajodomerkuraat(II)
- c) i) 3Hg + konts. 2HNO₃ + konts. 6HCl = 3HgCl₂ + 2NO↑ + 4H₂O
 ii) Hg + HgCl₂ = Hg₂Cl₂
 iii) valk-SH + Hg²⁺ → valk-SHg⁺ + H⁺
 iv) Hg²⁺ + 4CuI = Cu₂[HgI₄] + 2Cu⁺
 v) 2CuI + O₂ + 4HNO₃ = 2Cu(NO₃)₂ + 2H₂O + I₂
 vi) 2KMnO₄ + 16HCl = 2MnCl₂ + 5Cl₂↑ + 2KCl + 8H₂O
 vii) 2Hg + Cl₂ = Hg₂Cl₂
 viii) Hg + S = HgS
- d) Efektiivsem on pinna töötlemine vesinikkloriidhappega hapestatud KMnO₄ lahusega, sest elavhõbe reageerib väävliga toatemperatuuril aeglaselt.

2. a) Aines **A** võivad oksiidide o.a-d olla, kas +II, +III või +IV, +VI.
 Segaoksiidi üldvalem: aXO·bX₂O₃ või aXO₂·bXO₃

$$\%(\mathbf{X}) = \frac{(a+3b) \cdot 16}{(a+2b) \cdot A_r(\mathbf{X}) + (a+3b) \cdot 16} = 0,152 \quad \text{või}$$

$$\%(\mathbf{X}) = \frac{(2a+3b) \cdot 16}{(a+b) \cdot A_r(\mathbf{X}) + (2a+3b) \cdot 16} = 0,152$$

$$A_r(\mathbf{X}) = 89,26 \frac{a+3b}{a+2b} \quad \text{või} \quad A_r(\mathbf{X}) = 89,26 \frac{2a+3b}{a+b}$$

| a | b | A _r (X) | | a | b | A _r (X) | |
|---|---|------------------------------------|------------------------------------|---|---|------------------------------------|------------------------------------|
| | | aXO·bX ₂ O ₃ | aXO ₂ ·bXO ₃ | | | aXO·bX ₂ O ₃ | aXO ₂ ·bXO ₃ |
| 1 | 1 | 119 – Sn | 223 – Fr | | | | |
| 1 | 2 | 125 | 238 – U | 2 | 1 | 112 – Cd | 208 |
| 1 | 3 | 128 – Te | 245 | 3 | 1 | 107 | 201 – Hg |
| 2 | 3 | 140 – Ce | 232 – Th | 3 | 2 | 115 – In | 214 |

Loetelu võib jätkata, kuid kõige paremini sobib lahendiks uraan, mida kasutatakse tuumaelektrijaamades, mis võib olla nii kationide kui ka anioonide koostises ja millele on iseloomulikud o.a-d +IV ja +VI.

- A** – U₃O₈, triuraanoktaoksiid (UO₂·2UO₃)
B – UO₂SO₄, uranüül(VI)sulfaat (U katiooni koostises)

$$\%(\text{S}) = \frac{32}{366} \cdot 100 = 8,74$$

- C** – (NH₄)₂U₂O₇, ammooniumdiuranaat (U aniooni koostises)
D – UO₃, uraan(VI)oksiid (o.a(U) = +VI, binaarne)
E – UO₂, uraan(IV)oksiid (o.a(U) = +IV, binaarne)
F – UF₄, uraantetrafluoriid (o.a(U) = +IV, binaarne)

X – U, uraan

- b) i) U₃O₈ + 4H₂SO₄ = 3UO₂SO₄ + SO₂↑ + 4H₂O (redoks.)
 ii) 2UO₂SO₄ + 6NH₃·H₂O = (NH₄)₂U₂O₇ + 2(NH₄)₂SO₄ + 3H₂O
 iii) (NH₄)₂U₂O₇ = 2NH₃ + 2UO₃ + H₂O
 iv) UO₃ + H₂ = UO₂ + H₂O (redoks.)
 v) UO₂ + 4HF = UF₄ + 2H₂O
 vi) UF₄ + Ca = U + 2CaF₂ (redoks.)

3. a) 1, 5 – XCl₄ kiire kinnitumine aluspinnale
 2, 6 – aluspinna küllastumine XCl₄-ga
 3, 7 – veeauru lisamine
 4, 8 – jääkainete eraldamine

$$N_{\text{kihtide arv}} = \frac{600 \text{ s} - 20 \text{ s}}{70 \text{ s}} = 8,3 = 8$$

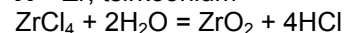
- b) Oletame, et sensori alusele kogunes esimese tsükli jooksul *n* mol XCl₄. Pärast veeauruga reageerimist oli alusel *n* mol XO₂. Tähistades elemendi **X** aatommassi A_r(X), koostame võrrandite süsteemi:

$$\begin{cases} m_1 = n \cdot M(\text{XCl}_4) = n[A_r(\mathbf{X}) + 4 \cdot A_r(\text{Cl})] \text{ g/mol} \\ = n[A_r(\mathbf{X}) + 141,8] \text{ g/mol} = 94,7 \cdot K \\ m_2 = n \cdot M(\text{XO}_2) = n[A_r(\mathbf{X}) + 32] \text{ g/mol} = 50 \cdot K \end{cases}$$

Esimese võrrandi jagamisel teisega saadakse:

$$\frac{A_r(\mathbf{X}) + 141,8}{A_r(\mathbf{X}) + 32} = \frac{94,7}{50} = 1,894 \quad A_r(\mathbf{X}) = \frac{1,894 \cdot 32 - 141,8}{1 - 1,894} = 91$$

X – Zr, tsirkoonium



- c) $h_{\text{kihi paksus}} = 70 \text{ s} \cdot \frac{1,9 \text{ nm}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 2,22 \text{ nm}$

$$\text{Pindtihedus} = h_{\text{kihi paksus}} \cdot \rho = 2,22 \text{ nm} \cdot \frac{1 \text{ cm}}{10^7 \text{ nm}} \cdot \frac{5,7 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 1,27 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$$

$$K = \frac{1,27 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot 10^9 \text{ ng}}{50 \cdot 1 \text{ g}} = 25 \text{ ng/cm}^2$$

4. a) Kui hõbeda aatomi raadius on r ja ühikraku serva pikkus a , saame Pythagorase teoreemi põhjal järgneva võrrandi:

$$a^2 + a^2 = (4r)^2$$

Peale raadiuse avaldamist ja lihtsustamist saame A_g aatomi raadiuseks:

$$r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2} \cdot 408,6 \text{ pm}}{4} = 144 \text{ pm}$$

- b) Hõbeda tihedus ρ avaldub järgnevalt:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{a^3} = \frac{NM}{N_A a^3}$$

Eelpooltoodud valemis on N aatomite arv ühikrakus, M hõbeda molaarmass, N_A Avogadro arv.

$$\rho = \frac{4 \cdot 107,9 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \cdot (408,6 \text{ pm} \cdot 1 \text{ cm}/10^{10} \text{ pm})^3} = 10,5 \text{ g/cm}^3$$

- c) $r \propto \sqrt[3]{A_r/\rho}$

$$r_{\text{Cu}} < r_{\text{Ag}} \approx r_{\text{Au}} \quad (63,5/8,95 = 7,1 < 108/10,5 = 10,3 \approx 197/19,3 = 10,2)$$

Kulla raadius on hõbeda raadiusega ligikaudu võrdne tänu relativistlikele efektidele ja lantanoidsele kontraktsioonile.

5. a) $\Delta_r H^0 = \Delta_f H(\text{N}_2\text{O}_4) - \Delta_f H(\text{NO}_2) = (9,16 - 2 \cdot 33,18) \text{ kJ/mol} = -57,20 \text{ kJ/mol}$

- b) $\log K_2 = \log K_1 - 0,434 \Delta_r H/R(1/T_2 - 1/T_1)$

$$\log K_{125^\circ\text{C}} = \log(6,75) - \frac{0,434 \cdot (-57200 \text{ J/mol})}{8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}} \left(\frac{1}{(125 + 273)\text{K}} - \frac{1}{(25 + 273)\text{K}} \right)$$

$$\log K_{125^\circ\text{C}} = 0,83 - 2,52 = -1,69$$

| $T/^\circ\text{C}$ | $1/T \cdot 10^3, 1/\text{K}$ | $\log K$ |
|--------------------|------------------------------|----------|
| 25 | 3,36 | 0,83 |
| 125 | 2,51 | -1,69 |

$$T_{\text{õus}} = -0,434 \Delta_r H/R = 2990 \text{ K}$$

$T_{\text{õus}}$ võib leida ka jooniselt:

$$T_{\text{õus}} = \frac{1000 \text{ K}}{0,338} = 3000 \text{ K}$$

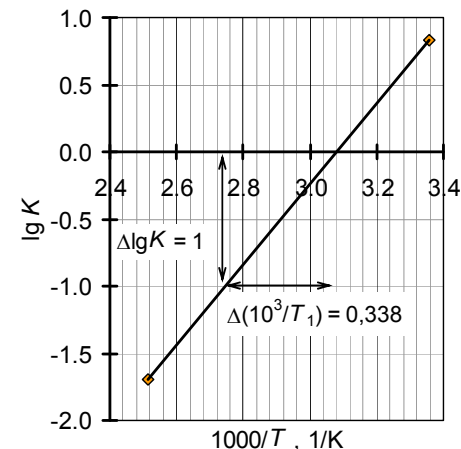
- c) Kuum vesi – katseklaasis on peamiselt pruun gaasiline NO_2

Jää ja vee segu – katseklaasis on peamiselt värvitu gaasiline N_2O_4 . (Sõltuvalt N_2O_4 osarõhust võivad katseklaasi põhjas olla N_2O_4 tilgad.)

Vedel lämmastik – katseklaasi seintel on N_2O_4 kristallid.

$$(T_s(\text{N}_2\text{O}_4) = -11^\circ\text{C})$$

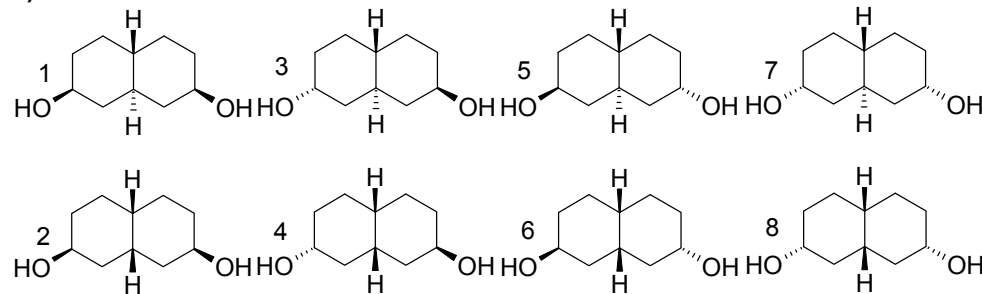
- d) Kõige kiiremini püstitub tasakaal kuuma vette sukeldatud katseklaasis, sest kõrgemal temperatuuril toimuvad reaktsioonid kiiremini ja ka tasakaal saabub kiiremini.



6. a) $x = 2$

A – 1,3,4,4a,5,6-heksahüdronaftaleen-2,7-dioon

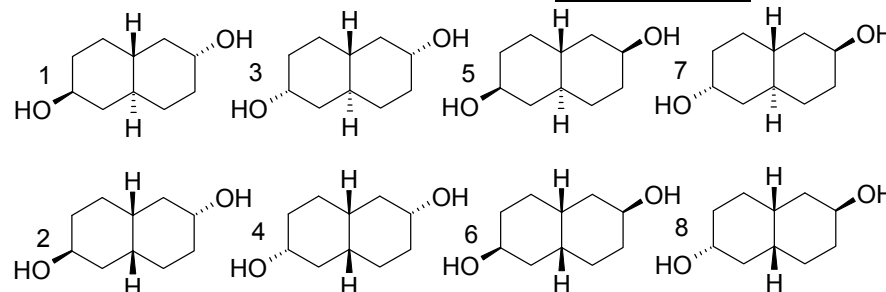
- b) $x = 2$ Kaheksa võimalikku struktuuri.



Mesovormid on 1, 2, 7 ja 8 struktuur. Enantiomeerid on 3 ja 5 ning 4 ja 6 struktuur.

- $x = 3$

Kaheksa võimalikku struktuuri – ei sobi lahendiks.



Identsed on 2 ja 8 struktuur. Mesovormid on 1 ja 7 struktuur.

- $x = 1,4$

Kõik tekkivad 8 isomeeri on eristatavad – ei sobi lahendiks.