2014/15 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused
10. klass

1. a) Reaktsioon ühe mooli NH_3 kohta: $NH_3 + 1{,}25O_2 \rightarrow NO + 1{,}5H_2O(g)$

Reaktsioon	Δ_rH (kJ/mol)
A. $H_2O(g) \rightarrow H_2O(v)$	-44,0
B. $H_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow H_2O(v)$	-285,8
C. $0{,}5N_2 + 1{,}5H_2 \rightarrow NH_3$	-46,2
D. $NO \rightarrow 0{,}5N_2 + 0{,}5O_2$	-90,4

Selle reaktsiooni saab, kui liita tabelis antud reaktsioonid kokku järgmiselt:
1,5B – 1,5A – C – D.

$$\Delta_r H = 1{,}5\times\Delta_r H(B) - 1{,}5\times\Delta_r H(A) - \Delta_r H(C) - \Delta_r H(D) = 1{,}5\times(-285{,}8\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 1{,}5\times(-44{,}0\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) -$$

$$(-46{,}2\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - (-90{,}4\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = \mathbf{-226{,}1\frac{kJ}{mol}}$$

b)

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -226{,}1\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298K\times 45{,}1\frac{\text{J}}{\text{mol}\times\text{K}} = -226100\frac{\text{J}}{\text{mol}} - 298K\times 45{,}1\frac{\text{J}}{\text{mol}\times\text{K}} =$$

$$= -239540\frac{\text{J}}{\text{mol}} = \mathbf{-239{,}5\frac{kJ}{mol}}$$

c) Δ_rH = E(lõhutud sidemed) – E(tekkinud sidemed)
Reaktsioon C: $0{,}5N_2 + 1{,}5H_2 \rightarrow NH_3$ Δ_rH = –46,2 kJ/mol
NH_3-s on 3 N–H sidet, seega:

$$0{,}5\times E(N\equiv N) + 1{,}5\times E(H-H) - 3\times E(N-H) = -46{,}2\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$E(N-H) = \frac{0{,}5\times 941\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1{,}5\times 436\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 46{,}2\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{3} = \mathbf{390\frac{kJ}{mol}}$$

2. a) **A** – S;**B** – H_2; **C** – Fe; **D** – O_2; **E** - H_2S; **F** – FeS_2; **G** – SO_2; **H** – SO_3; **I** – H_2SO_4.

b) 5) $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 8SO_2\uparrow + 2Fe_2O_3$
10) $6H_2SO_4 + 2Fe \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$
11) $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$

3. a) Elektrolüüsil on anood positiivne ning katood negatiivne elektrood.
Anoodil toimuv reaktsioon: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$
Katoodil toimuv reaktsioon: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$
b) Lisatav $CaCl_2$ ei mõjuta elektrolüüsil saadud Na puhtust, kuna naatriumi redutseerumispotentsiaal on positiivsem kui kaltsiumil. St, naatriumit on kergem redutseerida. (Na $E°_{red}$ = -2,71 V; Ca $E°_{red}$ = -2,87V)

c) Kasutatakse sulatatud NaCl-i, kuna vesilahuste puhul redutseeruks katoodil Na asemel hoopis H_2. (H_2 $E°_{red}$ = -0.83 V; Na $E°_{red}$ = -2,71 V)
Anoodil toimuv reaktsioon: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$
Katoodil toimuv reaktsioon $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$
d) Naatrium reageerib antud juhul lahustiga, milleks on vesi.
$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2$
e) i) $2\,NaCl \xrightarrow{elektrolüüs} 2\,Na + Cl_2$
$2\,KI + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + I_2$
$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$
ii) Vee mass, mis võeti aurustamiseks:

$$m_{vesi} = 0{,}250\text{ l}\cdot 1{,}03\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 250\text{ ml}\cdot 1{,}03\frac{\text{g}}{\text{ml}} = 257{,}5\text{ g}$$

Soolade teoreetiline mass, mis aurustamisel tekkis:

$$m_{sool\_teor} = \frac{257{,}5\text{ g}\cdot 3{,}5\%}{100\%} = 9{,}013\text{ g}$$

NaCl teoreetiline mass, mis pandi elektrolüüserisse:

$$m_{NaCl\_teor} = \frac{9{,}013\text{ g}\cdot 78\%}{100\%} = 7{,}030\text{ g}$$

NaCl teoreetiline moolide arv:

$$n_{NaCl\_teor} = \frac{m_{NaCl\_teor}}{M_{NaCl\_teor}} = \frac{7{,}030\text{ g}}{58{,}4\frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0{,}1204\text{ mol}$$

Cl_2 teoreetiline moolide arv:

$$n_{Cl_2\_teor} = \frac{n_{NaCl\_teor}}{2} = \frac{0{,}1204\text{ mol}}{2} = 0{,}06020\text{ mol}$$

Reaktsioonil KI-ga tekkinud I_2 teoreetiline moolide arv:

$$n_{Cl_2\_teor} = n_{I_2\_teor} = 0{,}06020\,mol$$

Tekkinud lahuse I_2 teoreetiline kontsentratsioon:

$$c_{I_2\_teor} = \frac{n_{I_2\_teor}}{V_{KI\_lahus}} = \frac{0{,}06020\text{ mol}}{500\text{ ml}} = \frac{0{,}06020\text{ mol}}{0{,}5\text{ dm}^3} = 0{,}1204\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Tiitrimiseks võetud I_2 teoreetiline moolide arv:

$$n_{I_2\_teor\_tiitrimine} = c_{I_2{}_{teor}}\cdot V_{I_2\_tiirimiseks} = 0{,}1204\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\cdot 100\text{ ml}$$
$$= 0{,}1204\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\cdot 0{,}1\text{ dm}^3 = 0{,}01204\text{ mol}$$

Tiitrimisel teoreetiliselt kuluv naatriumtiosulfaadi moolide arv:

$$n_{Na_2S_2O_3\_teor} = n_{I_2\_teor}\cdot 2 = 0{,}01204\text{ mol}\cdot 2 = 0{,}02408\text{ mol}$$

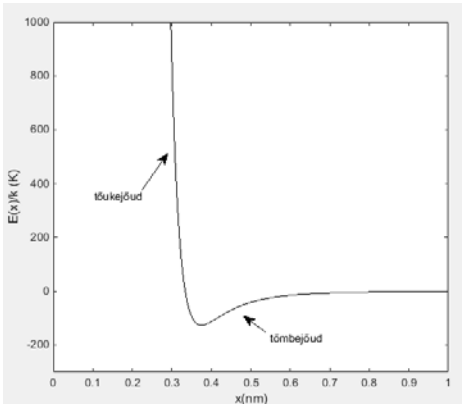
Tiitrimisel teoreetiliselt kuluv naatriumtiosulfaadi lahuse ruumala:

$$V_{Na_2S_2O_3\_teor} = \frac{n_{Na_2S_2O_3\_teor}}{c_{Na_2S_2O_3}} = \frac{0{,}02408\text{ mol}}{1{,}00\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} = 0{,}02408\,dm^3 = 24{,}08\text{ ml}$$

Aurustamise ja elektrolüüsi efektiivsus:

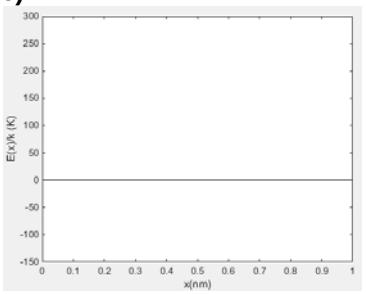
$$efektiivsus = \frac{V_{Na_2S_2O_3\_reaalne}}{V_{Na_2S_2O_3\_teor}}\cdot 100\% = \frac{23{,}1\text{ ml}}{24{,}08\text{ ml}}\cdot 100\% = \mathbf{95{,}9}\ \%$$

4. a)

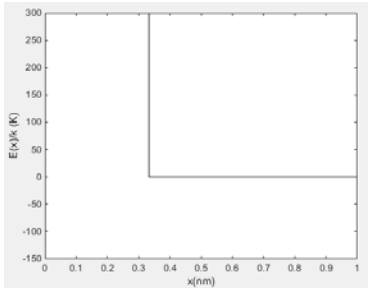


b) Optimaalne kaugus kahe molekuli vahel on energia miinimumi juures: x = 0,37 nm.

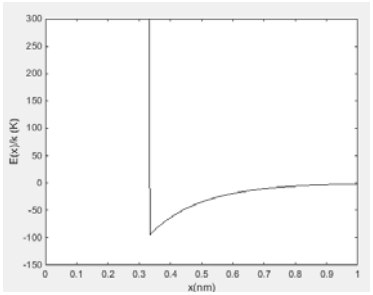
c)



ideaalne gaas



kõva kestaga molekulid



kõva kestaga molekulid + tõmbejõud

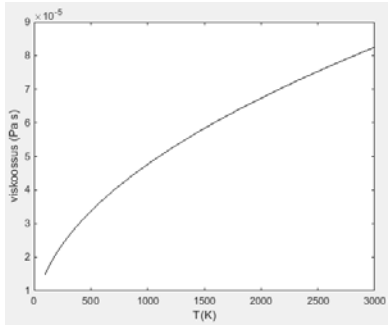
d) m = 0,082 / N_A = 1,36 · 10^{-25} kg

T = 293 K

d = 0,33 nm = 3,3 · 10^{-10} m

$$\eta = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}\,\frac{1}{\pi d^2} = 2{,}58 \cdot 10^{-5}\,\frac{kg}{m\,s} \approx \mathbf{2{,}6 \cdot 10^{-5}\,\frac{kg}{m\,s}}$$

ii)



e) Iga molekul on kokku 8 ühikkuubis, seega igas ühikkuubis on 1/8 ühest molekulist. Kuna kuubil on 8 nurka, siis on keskmiselt igas ühikkuubis 8·0,125 = 1 molekul. Kuna ühikkuubis puutuvad kõrvuti olevad molekulid kokku, siis on kuubi külje pikkus a = 2r = 0,33 nm. Et keskmiselt on ühes ühikkuubis üks molekul, siis on pakkimistegur

$$pakkimine = \frac{V(molekul)}{V(kuup)} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{1}{6}\pi \approx \mathbf{52{,}3\%}$$

Kristalli tihedus on

$$\rho = \frac{m(kuup)}{V(kuup)} = \frac{1\,x\,m(molekul)}{V(kuup)} = \frac{1{,}36\,x\,10^{-25}kg}{(3{,}3x10^{-10}m)^3} = 3784\,\frac{kg}{m^3} \approx \mathbf{3800\,\frac{kg}{m^3}}$$

5. a)

$$\mathrm{K_c} = \frac{[\mathrm{NH_3}]^2}{[\mathrm{N_2}][\mathrm{H_2}]^3}$$

b) i)

$$\mathrm{K_c(pöörd)} = \frac{1}{\mathrm{K_c}} = \frac{1}{0{,}51\ \frac{\mathrm{L^2}}{\mathrm{mol^2}}} \approx 2{,}0\ \mathrm{M^2}$$

ii)

$$\mathrm{K_p} = \mathrm{K_c(RT)^{\Delta n}} = 0{,}51\,\frac{\mathrm{L^2}}{\mathrm{mol^2}} \cdot \left(0{,}0831\,\frac{\mathrm{L \cdot bar}}{\mathrm{mol \cdot K}} \cdot (273\ \mathrm{K} + 400\ \mathrm{K})\right)^{-2} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{bar^{-2}}$$

c)

$$[\mathrm{NH_3}] = \sqrt{\mathrm{K_c}[\mathrm{N_2}][\mathrm{H_2}]^3}$$

$$[\mathrm{NH_3}] = \sqrt{0{,}51\ \frac{\mathrm{L^2}}{\mathrm{mol^2}} \cdot \frac{500\ \mathrm{mol}}{1000\ \mathrm{L}} \cdot \left(\frac{400\ \mathrm{mol}}{1000\ \mathrm{L}}\right)^3} \approx 0{,}130\ \mathrm{M}$$

d) i) Vasakule, lähteainete suunas; **ii)** paremale, saaduse suunas; **iii)** mitte kummaski suunas, ei mõjuta tasakaalu.

6. a) CH_3COONa – aluseline KCN – aluseline
KNO_3 – neutraalne NH_4Br – happeline
$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$
$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$
$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$
$CN^- + H_2O = HCN + OH^-$
KNO_3 ei hüdrolüüsu.
$NH_4Br \rightarrow NH_4^+ + Br^-$
$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

b) Happelise keskkonna annab NH_4Br.
$n(NH_4Br) = m / M = 36{,}5\ g / 97{,}94\ g/mol = 0{,}373\ mol$
$c(NH_4Br) = n / V = 0{,}373\ mol / 300\ ml = 1{,}24\ mol/dm^3$
$c(NH_4^+) = c(NH_4Br)$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}78 \cdot 10^{-5} \qquad K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1{,}78 \cdot 10^{-5}} = 5{,}62 \cdot 10^{-10}$$

$$[NH_3] = [H^+] = x \qquad K_a = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{c(NH_4^+) - x}$$

$[H^+]$ on $c(NH_4^+)$-st niivõrd palju väiksem, et x võib nimetajast ära jätta.

$$x^2 = c(NH_4^+) \cdot K_a \qquad x = \sqrt{c(NH_4^+) \cdot K_a} = \sqrt{1{,}24 \cdot 5{,}62 \cdot 10^{-10}} = 2{,}64 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(2{,}64 \cdot 10^{-5}) = 4{,}58$$