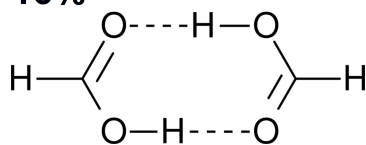


**2016/2017 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru
ülesannete lahendused
11.–12. klass**

1. 16%



a) (2)

b) $2\text{HCOOH} \rightleftharpoons [\text{HCOOH}]_2$ (1)

$K_p = p([\text{HCOOH}]_2) \cdot p^\circ / p^2(\text{HCOOH})$, kus $p^\circ = 1 \text{ atm}$ (1)

$$p(\text{HCOOH}) = (1 - 0,940) \cdot p_0(\text{HCOOH}) = 0,060 \cdot p_0(\text{HCOOH})$$

$$p([\text{HCOOH}]_2) = 0,940/2 \cdot p_0(\text{HCOOH})$$

$$p = p(\text{HCOOH}) + p([\text{HCOOH}]_2) = (0,940/2 + 0,060) \cdot p_0(\text{HCOOH}) = 0,145 \text{ atm}$$

$$p(\text{HCOOH}) = 0,060 \cdot p / (0,940/2 + 0,060)$$

$$p([\text{HCOOH}]_2) = 0,940/2 \cdot p / (0,940/2 + 0,060)$$

$$K_1 = \frac{0,940}{2} \cdot \frac{(0,940/2 + 0,060)}{(0,060^2)} \cdot \frac{p^\circ}{p} = 477 \quad (2)$$

c) $\Delta G_1 = -RT_1 \ln K_1 = -15,3 \text{ kJ/mol}$ (1)

$$\Delta G_2 = -RT_2 \ln K_2 = -12,3 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\Delta S = (\Delta G_1 - \Delta G_2) / (T_2 - T_1) = -150 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad (1)$$

$$\Delta H = \Delta G_1 + T_1 \Delta S = -60 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

d) i) Soodustab dimeeri teket. (1)

ii) Soodustab monomeeri teket. (1)

12 p

2. 16%

a) Katse 3 ja 4 ruumalade suhe püsib F_2 koguse vähenemisel muutumatuna – järelikult on neis katsetes F_2 alahulgas ning gaasifaas koosneb neis katsetes täielikult produktist **B**. Arvestades, et F_2 täielikul reageerimisel ruumala väheneb 3 korda, siis peab produktis olema $2 \cdot 3 = 6$ fluori aatomit. Katse 2 põhjal saab koostada võrrandi

$$[V(\text{F}_2) + V(\text{B})] / V(\text{F}_2)_0 = 0,60 \text{ ja } V(\text{B}) = [V(\text{F}_2)_0 - V(\text{F}_2)] / 3 \quad (1+1)$$

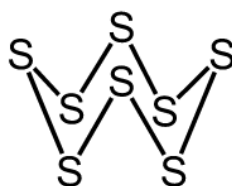
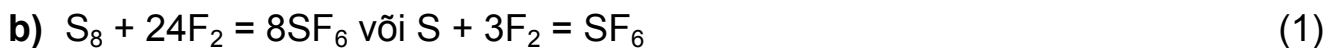
Kuna $V(\text{F}_2)_0 = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot 0,80 \text{ mol} = 18 \text{ dm}^3$, siis saab kõiki võrrandeid arvestades leida, et $V(\text{B}) = 3,6 \text{ dm}^3$ ehk $n(\text{B}) = 0,16 \text{ mol}$. (1)

Tuginedes reaktsioonivõrrandile: $n\text{A} + 3\text{F}_2 = \text{A}_n\text{F}_6$ saab leida selle elemendi molaarmassi, millest **A** koosneb, kasutades võrrandit:

$$M(\text{A}) = \frac{1}{n} \cdot \frac{5,12 \text{ g}}{0,16 \text{ mol}} \quad (1)$$

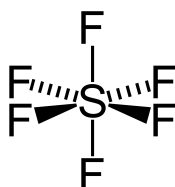
n	$M(\text{A}) / \text{g/mol}$	Element A	A_nF_6
1	32	S	SF_6 – sobib
2	16	O_2	OF_3 – ei sobi
3	10,7	B	BF_2 – ei sobi
4	8	–	–
5	6,4	Li	Li_5F_6 – ei sobi

Tabeli põhjal sobib lahendiks väävel. Aine **A** on S_8 ja aine **B** on SF_6 . (1+1)



SF_6 struktuur

(2)



11 p

3. 16%

a) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ moolide arv lõppsaaduses on

$$\dot{n}_{13}(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = \frac{\dot{m}_{13}(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)}{M_{13}(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)} = 34948 \text{ kmol/a} \quad (1)$$

Kuna reaktoris tekivad Na_2CO_3 ja CaS 1:1 suhtes, peab reaktorist väljuva CaS hulk olema võrdne reaktorist väljuva Na_2CO_3 moolide arvuga. Kuna kogu tekkiv Na_2CO_3 väljub süsteemist voos 13, peab süsteemist väljuva CaS hulk olema

$$\dot{n}_{12}(CaS) = \dot{n}_6(CaS) = \dot{n}_{13}(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) \approx \mathbf{35000 \text{ kmol/a}} \quad (1)$$

b) Süsteemi siseneva $CaCO_3$ ja C hulga (voog 2) saab leida reaktsioonivõrrandite kordajate järgi (kuna kogu protsessi sisenev $CaCO_3$ ja C konverteeritakse saadusteks):

$$\dot{n}_2(CaCO_3) = \dot{n}_{13}(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 34948 \text{ kmol/a}$$

$$\dot{n}_2(C) = 2\dot{n}_2(CaCO_3) = 69895 \text{ kmol/a}$$

Kuna reaktoris reageerib korraga vaid 40% $CaCO_3$ ja süsist, peab reaktorisse sisenema järelikult

$$\dot{n}_4(CaCO_3) = \frac{\dot{n}_2(CaCO_3)}{0,40} = 87370 \text{ kmol/a} \quad (1)$$

$$\dot{n}_{40}(C) = \frac{\dot{n}_2(C)}{0,4} = 174740 \text{ kmol/a} \quad (1)$$

Teades, kui palju reagente reaktorisse siseneb ning kui palju Na_2CO_3 toodetakse (kogu reaktorist väljuv Na_2CO_3 peab süsteemist väljuma), saab leida reaktorist väljuvate ainete hulgad:

$$\dot{n}_6(CaS) = \dot{n}_{12}(CaS) = 34948 \text{ kmol/a}$$

$$\dot{n}_6(Na_2CO_3) = \dot{n}_3(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 34948 \text{ kmol/a}$$

$$\dot{n}_6(CaCO_3) = \dot{n}_4(CaCO_3) - \dot{n}_2(CaCO_3) = 52422 \text{ kmol/a}$$

$$\dot{n}_6(C) = \dot{n}_4(C) - \dot{n}_2(C) = 104840 \text{ kmol/a}$$

Korrutades kõikide ainete moolide arvu molaarmassiga läbi, saab leida reaktsioonisegu massi:

$$\dot{m}_{\text{segu}} = \dot{m}_6(\text{CaS}) + \dot{m}_6(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \dot{m}_6(\text{CaCO}_3) + \dot{m}_6(\text{C}) \approx \mathbf{12700 \text{ t/a}} \quad (3)$$

- c) Separaatorist väljuv voog **10** koosneb 95% ulatuses veest. Na_2CO_3 mass voos 10 on $\dot{m}_{10}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \dot{m}_6(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3704 \text{ t/a}$

Järelikult vee mass on

$$\dot{m}_{10}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\dot{m}_{10}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1 - 0,95} \cdot 0,95 = 70378 \text{ t/a} \quad (1)$$

Kuna vesi lisandub kogu protsessi ainult läbi voo **8**, on protsessi lisanduv vee hulk sama kui lõppsaaduses:

$$\dot{m}_8(\text{H}_2\text{O}) = \dot{m}_{13}(\text{H}_2\text{O}) = 10 \dot{m}_{13}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 6296 \text{ t/a} \quad (1)$$

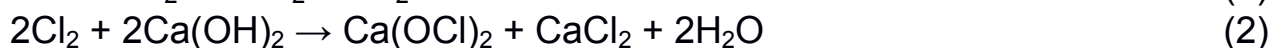
Et veehulk koosneb süsteemi lisatud veest (voog **8**) ning taaskasutatud veest (voog 11), peab taaskasutatud vee hulk olema

$$\dot{m}_{11}(\text{H}_2\text{O}) = \dot{m}_{10}(\text{H}_2\text{O}) - \dot{m}_8(\text{H}_2\text{O}) \approx \mathbf{64000 \text{ t/a}} \quad (1)$$

- d) $\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} \quad (2)$



- e) $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (2)$

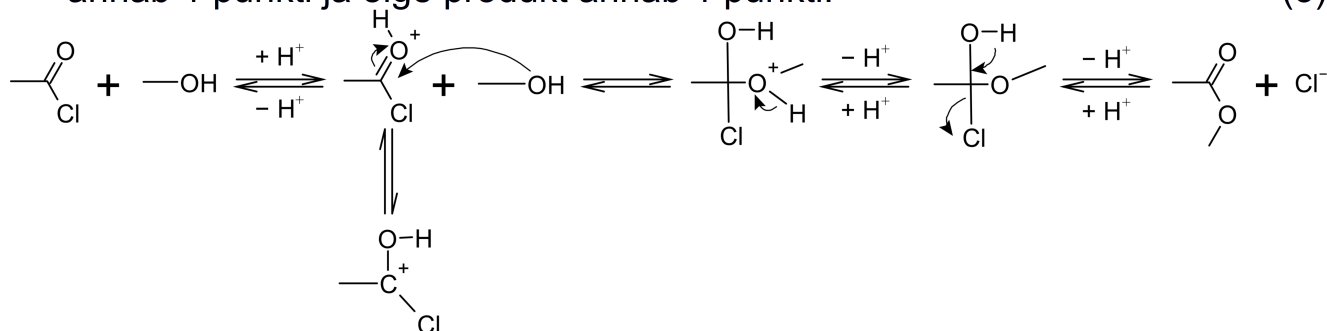


18 p

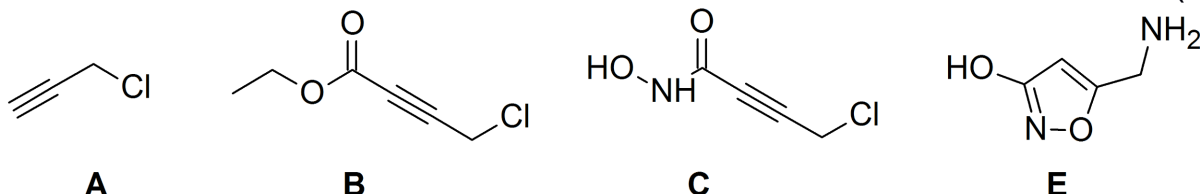
4. 18%

Allikas: McCarry, B. E.; Savard, M. *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 5153–5156.

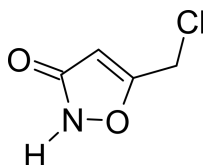
- a) Kõik nooled on olemas ja õigesti kasutatud = 1 punkt. Õige vaheühend annab 1 punkti ja õige produkt annab 1 punkti. (3)



- b) (4×1)

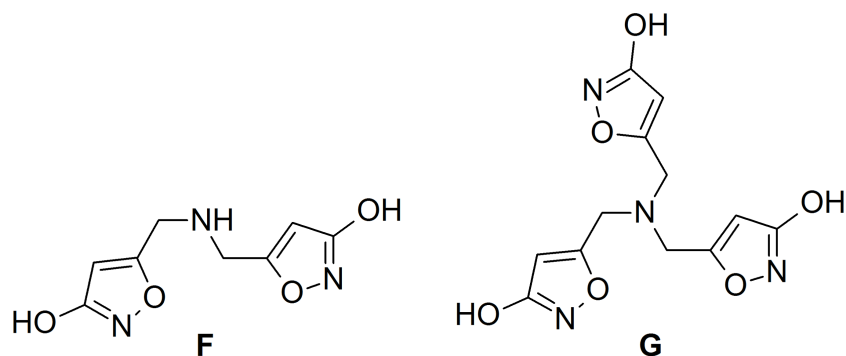


- c) (1)



d)

(1+1)



- e) Kasutada suurt ammoniaagi ülehulka. Lisada ammoniaagi lahusele ainet **D** pika aja vältel (tilkhaaval).

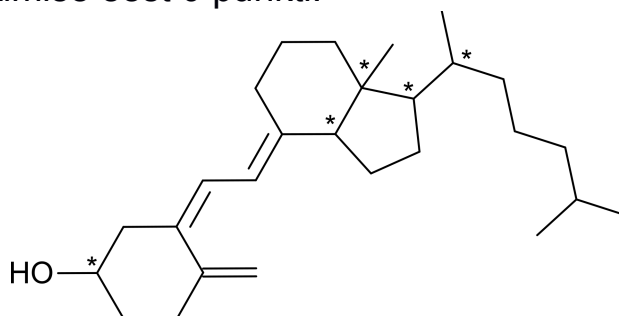
(1)

11 p

5. 16%

- a) 5 õige tsentri märkimise eest 2 punkti, 4 õige märkimise eest 1 punkt ja 3 või vähema märkimise eest 0 punkti.

(2)



- b) $D = E \cdot t = 10 \text{ J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2) \cdot 120 \text{ s} = 1200 \text{ J}/\text{m}^2$

(1)

$$c = a \cdot \ln(D + e^4) - b = 1,88 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

(1)

$$A = 7,5 \text{ } \mu\text{g}/1,88 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2 = \mathbf{4,0 \text{ cm}^2}$$

(1)

- c) $A = 3,8 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg} \cdot 2,0 \text{ kg}/1,88 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2 = \mathbf{4,0 \text{ cm}^2}$

(2)

- d) $v_{\text{opt}} = dc/dt = E \cdot a/(E \cdot t + e^4) \sim a/t$

(2)

$$t_{\text{opt}} \approx a/v_{\text{opt}} = 0,60 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2/5 \text{ ng}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2) = 120 \text{ s} = \mathbf{2 \text{ min}}$$

(1)

- e) Suurim kasum saavutatakse D_{opt} väärtusel millel $f(D) = a \cdot \ln(D + e^4) - b - xD$ funktsiooni tuletis võrdub 0 ("tulud - kulud" võrrandi maksimum). Siin on x lineaarse seose koefitsient.

$$df(D)/dD = a/(D + e^4) - x$$

$$x = a/(D_{\text{opt}} + e^4) \approx a/D_{\text{opt}} = 5 \text{ ng}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$$

(1)

Näitame, at $D = 6000 \text{ J}/\text{m}^2$ (10 min doosi) puhul $f(D) < 0$:

$$f(D) = a \cdot \ln(D + e^4) - b - aD/D_{\text{opt}} = [0,60 \cdot 8,71 - 2,4 - 0,60 \cdot 6000/1200] \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

$$f(D) = \mathbf{-0,2 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2}$$

(1)

Vitamiini D_3 sisalduse ekvivalendis kasum on negatiivne.

12 p

6. 18%

a) 4 (1)

b) $\omega_M = \frac{M(M)}{M(M) + nM(Hal)} = 0,644$

$M(M) = \frac{0,644}{(1-0,644)} \cdot nM(Hal) = 1,809 \cdot nM(Hal)$ (1)

$M(M) = 1,809 \cdot 3 \cdot M(F) = 103 \text{ g/mol (Rh)}$

$M(M) = 1,809 \cdot 3 \cdot M(Cl) = 192 \text{ g/mol (Ir)}$

$M(M) = 1,809 \cdot 3 \cdot M(Br) = 433 \text{ g/mol (-)}$

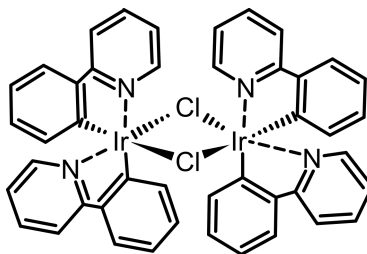
$M(D) = 155 \text{ g/mol}$ (1)

$M(B) = 4 \cdot [M(D) - M(H)] + M(M) + 2 \cdot M(Hal) = 1072 \text{ g/mol}$

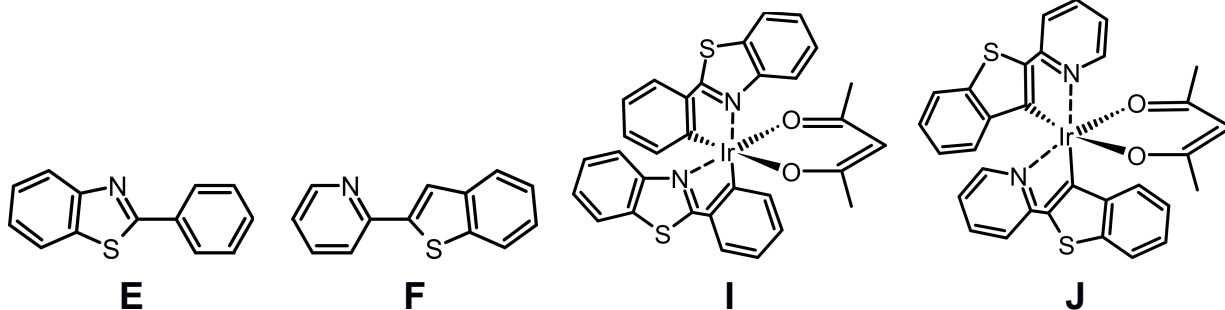
$M(M) = \frac{1}{2} \cdot [1072 - 4 \cdot 154 - 2 \cdot 35,45] \text{ g/mol} \approx 192 \text{ g/mol (Ir)}$ (1)

Metall **M** on Ir, iridium.

c) (2)



d) (2×4)



14 p