

--	--	--	--	--	--	--	--

2025/26. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavoor

9. klass

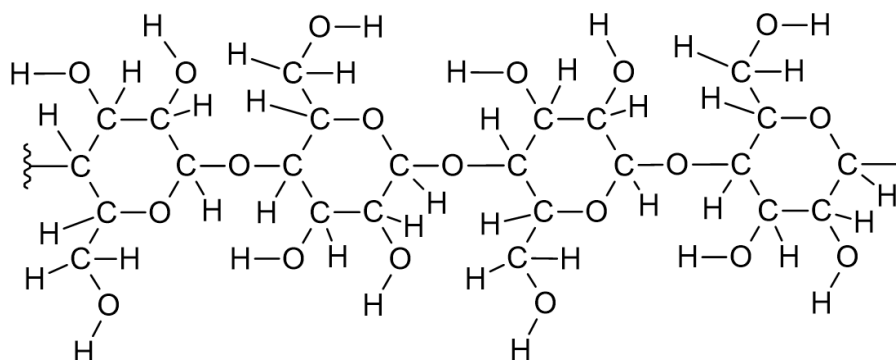
Grand Prix: 6. ülesanne

Teeme pauku! (20 p)

Küllap on peaaegu iga keemiaõpetaja käest küsitud, kas keemiatunnis “pauku ka saab”. Kui ühe õpetaja poole juba jälle sellise küsimusega pöörduti, otsustas ta paugu tegemiseks valmistada nitrovatti, mis koosneb nitrotselluloosist (tselluloosnitraadist).

Nitrotselluloos on väga kiiresti põlev materjal, mida kasutatakse nii pürotehniliste segude kui ka suitsuta püssirohtude koostises. Nitrovati kujul on see materjal populaarne teadusteatrite etendustes ja erinevates näidiskatsetes ning sobib muuhulgas suurepäraselt paugu tegemiseks.

Nitrovati valmistamiseks töödeldakse puuvilla nitreerimisseguga, mis koosneb tavaliselt kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhapest. Puuvill koosneb tselluloosist, mis on looduslik polümeer (sisaldab korduvaid struktuuriüksusi – monomeerlülisid). Allpool on toodud lõik tselluloosimolekuli struktuurivalemist.



Lõik tselluloosimolekuli struktuurist.

- a) Määra tselluloosi monomeerlülid kordajad x , y ja z , kui tselluloosi valem antakse kujul $(C_xH_yO_z)_n$, kus n on monomeerlülide arv. (1,5)

$x = \dots\dots\dots$ $y = \dots\dots\dots$ $z = \dots\dots\dots$

Nitreerimisreaktsiooni käigus muudetakse tselluloosi hüdroksüülrühmad ($-OH$) nitraatrühmadeks ($-ONO_2$). Sõltuvalt reaktsioonitingimustest (nt hapete kontsentratsioon, temperatuur ja reaktsiooniaeg) saadakse erineva kvaliteediga saadus. Mida rohkem hüdroksüülrühmi reageerib nitraatrühmadeks, seda kiiremini põlev saadus tekib.

Õpetaja katsetas nitrotselluloosi valmistamist esmalt kahe kosmeetilise puuvillapadjakesega – hoidis neid üleöö 98%-lise väävelhappe ja 65%-lise lämmastikhappe jahutatud segus ning seejärel pesi ja kuivatas need. Nitreerimisreaktsiooni edukuse määramiseks kaalus ta ära puuvillapadjakesed enne ja pärast nitreerimist.

--	--	--	--	--	--	--	--

- b)** Mitu hüdroksüülrühma tselluloosi monomeerlülil kohta oli keskmiselt reageerinud nitraatühmeks, kui puuvilla mass oli 1,019 g ja sellest puuvillast saadud nitrotselluloosi mass 1,740 g? (2)

Eelda, et kogu massi muutus toimus hüdroksüülrühmade asendumise tõttu nitraatühmadega, pesemisel massi kadu ei esinenud ja kõrvalreaktsioone ei toimunud.

Nitraatühmade ($-\text{ONO}_2$) arv ühe monomeerlülil kohta:

Pürotehnilised segud ja lõhkeained põlevad väga kiiresti, sest nii kütus (redutseerija) kui ka oksüdeerija on põleva materjali enda koostises ja põlemiseks on vaja kas vähe või üldsegi mitte täiendavat õhuhapnikku. Pürotehnilise segu iga komponenti saab vaadata kas hapniku- või kütuserikkana ja sageli üritatakse segudes saavutada hapniku- ja kütuserikaste komponentide tasakaalu.

Lihtne viis määramaks komponendi hapniku- või kütuserikkust on püro-valentsi meetod (ingl *pyro valence method*). Selles eeldatakse, et pürotehnilise reaktsiooni käigus omandavad kõik elemendid kindla oksüdatsiooniastme, mis vastab stabiilsetele põlemissaadustele (vt näiteid alltoodud tabelis).

	IA rühma elemendid	IIA rühma elemendid	Al, Fe	C, S	N	O	VIIA rühma elemendid
Püro-valents	+1	+2	+3	+4	0	-2	-1

Kui korrutada iga elemendi püro-valents aatomite arvuga molekulis ja saadud arvud kokku liita, saab summa märgi järgi otsustada, kas aine on hapniku- või kütuserikas. Näiteks täielikult nitreeritud tselluloos ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{11}$)_n on kütuserikas (hapnikuvaene), sest ühe monomeerlülil kohta:

$$\text{püro-valents} = 6(+4) + 7(+1) + 3(0) + 11(-2) = +9$$

- c)** Kirjuta ja tasakaalusta täielikult nitreeritud tselluloosimolekuli monomeerlülil $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{11}$ põlemise (lagunemise) võrrand suletud ruumis. Eelda, et hapnikupuuduse tõttu oksüdeeritakse osa süsinikust oksüdatsiooniastmeni II, mitte IV, aga ülejäänud saadustes on elementidel püro-valentsile vastavad oksüdatsiooniastmed. (1,5)

--

--	--	--	--	--	--	--	--

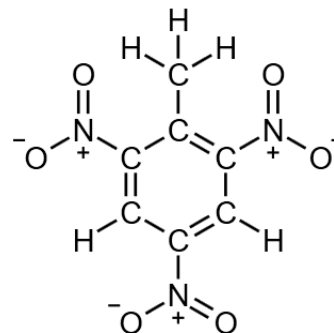
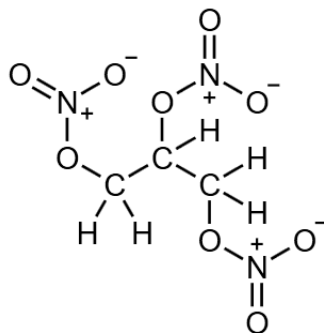
d) Kas järgmised pürotehniliste segude komponendid ja lõhkeained on hapniku- või kütuserikkad? Määra iga aine (**i–iv**) puhul, kas see on hapnikurikas (H) või kütuserikas (K) ja märgi vastustekasti vastav täht ja aine püro-valentsi väärtus. (2)

i) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

iii) Nitroglütseriin

iv) TNT

ii) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$



--

i)

ii)

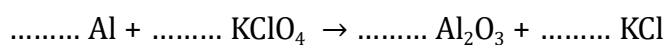
iii)

iv)

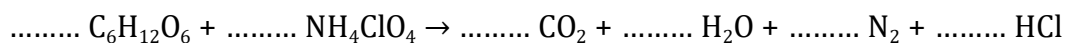
Püro-valentsi meetodi abil võib tasakaalustada pürotehniliste segude põlemisel toimuvate reaktsioonide võrrandeid eeldusel, et tekivad stabiilsed põlemissaadused. Selleks tuleb leida redutseerija ja oksüdeerija püro-valentside vähim ühiskordne ja jagada leitud vähima ühiskordse absoluutväärtus redutseerija ja oksüdeerija püro-valentsiga. Vastavalt saadakse redutseerija ja oksüdeerija kordajad reaktsioonivõrrandis.

e) Tasakaalusta püro-valentsi meetodil järgmised reaktsioonivõrrandid. (1,5)

1.



2.



--	--	--	--	--	--	--	--

Kui korrutada aine püro-valents selle hulgaga (moolide arvuga) ja liita pürotehnilise segu erinevatele koostisainetele vastavad korrutised kokku, saab segu summaarse püro-valentsi. Pürotehnilise segu püro-valents oleks 0, kui redutseerija ja oksüdeerija reageeriks segus omavahel täielikult ära. Seega saab püro-valentsi meetodil hinnata, kui palju redutseerijat või oksüdeerijat on vaja pürotehnilise segu saamiseks kokku segada isegi ilma tasakaalustatud reaktsioonivõrrandita.

Lisaks nitrovati valmistamisele mõtles õpetaja läheneva aastavahetuse puhul proovida ka ise raketi ehitamist. Selleks plaanis ta kokku segada kaaliumnitraadist (KNO_3) ja peenestatud lauasuhrust ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) pürotehnilise segu, mida kasutatakse nn suhkruraketides.

- f) i) Õpetajal oli 150 g kaaliumnitraati. Määra püro-valentsi meetodil, mitu grammi lauasuhrut oleks vaja kaaliumnitraadile lisada, et saada raketisegu, mille püro-valents on 0. (1,5)

Vastus: g

- ii) Kirjuta suhkruraketisegu põlemise tasakaalustatud reaktsioonivõrrand. (1,5)

Eelda, et iga element omandab põlemisreaktsiooni käigus püro-valentsi meetodile vastava oksüdatsiooniastme ja reaktsiooni ainus tahke saadus on sool.

Raketikütuse põlemine sõltub paljudest teguritest, mistõttu püro-valentsi meetod ei anna parima raketikütuse koostise määramisel päris täpset tulemust. Standardses suhkruraketis kasutatakse tegelikult segu, milles 1 mooli $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ kohta on võetud 6,29 mooli KNO_3 .

- g) Arvuta, mitu grammi lauasuhrut $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ peaks õpetaja kokku segama 150 g kaaliumnitraadiga, et saada standardse koostisega raketikütus. (0,5)

Vastus: g

--	--	--	--	--	--	--	--

Õpetaja otsustas paugu tegemiseks õues õhku lasta pooleliitrise ($0,50 \text{ dm}^3$) plastpudeli. Ohutuks pudeli õhku laskmiseks valmistas ta takistustraadist, elektrijuhtmetest ja 9 V patareist süütesüsteemi, sisestas plastpudelisse takistustraadi külge kinnitatud nitrovati ($1,740 \text{ g}$) ning sulges pudeli õhukindlalt. Aga enne katset hakkas õpetaja muretsema, kas nitrovati kogusest piisab plastpudeli õhku laskmiseks.

h) Hinda, kas õpetaja nitrovatist piisab pudeli õhku laskmiseks.

- i)** Arvuta, mitu mooli gaasilisi aineid on pudelis pärast $1,740 \text{ g}$ nitrovati põlemist. (2)
Eelda, et tegemist on täielikult nitreeritud tselluloosiga, mille 1 mol monomeerlülili $C_6H_7N_3O_{11}$ põlemisel tekib 11 mol gaase. Gaasi molaarruumala antud tingimustes on enne nitrovati põlemist $V_m = 24,5 \text{ dm}^3/\text{mol}$ ja õhk sisaldab moolide arvu järgi 20% hapnikku.

Vastus: mol

--	--	--	--	--	--	--	--

- ii) Kui kõrgele võiks vabaneva energia mõjul tõusta gaaside temperatuur 0,50 dm³ pudeli sees vahetult pärast nitrovati põlemist, kui põlemine on nii kiire, et ei jõua toimuda soojusülekanne pudelile? Kas sellel eeldusel saadud temperatuuri väärtus on realistlik? (1,5)

Enne reaktsiooni on pudelis gaaside temperatuur 25 °C. Eelda, et 1 g nitrovati põlemisel eraldub soojushulk 10,9 kJ ja kogu antav soojushulk Q läheb gaasi temperatuuri tõstmiseks vastavalt võrrandile $Q = nC_v\Delta T$. Võid lihtsustatult võtta gaaside keskmiseks C_v väärtuseks 20 J/(mol·°C).

Vastus: °C

Kas arvutatud temperatuuri väärtus on realistlik?

- iii) Hinda ideaalgaasi olekuvõrrandi abil, kas nitrovati põlemine pudelis suudab purustada pudeli. (2)

Rõhk pudelis sõltub temperatuurist ideaalgaasi olekuvõrrandi $pV = nRT$ järgi, milles p on rõhk, V ruumala, n gaasiliste ainete hulk, T temperatuur kelvinites ($T = 273,15 \text{ K} + t \text{ (°C)}$) ja universaalne gaasikontant $R = 0,08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$. Pudeli purustamiseks vajalik siserõhk on 10 atm, gaasid pudelis on enne nitrovati süütamist rõhul $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Kas nitrovati põlemine suudab purustada pudeli?

--	--	--	--	--	--	--	--

Esimese nitrovatisünteesi edust tiivustatuna sünteesis õpetaja suurema koguse nitrovatti. Osa sellest hoidis ta suletud kilekotis, osa sellest jättis aga avatud klaaspurki. Kui õpetaja tahtis paari kuu pärast nitrovatiga jälle katset teha, märkas ta, et kilekotti jäänud nitrovatt oli muutunud märjaks ja põles väga kehvasti, jättes järgi tahke jäägi. Purki jäänud nitrovatt põles veel üsna hästi, aga purgi lähedal paiknev kemikaalide kapi raudlukkk oli huvitaval kombel kiiresti roostetama hakanud.

Õpetaja ei olnud teadlik sellest, et stabiliseerimata nitrotselluloos laguneb, tekitades aja jooksul gaasi **A** ($w_x = 30,45\%$), kusjuures **A** kõrgem sisaldus keskkonnas kiirendab nitrotselluloosi edasist lagunemist. Gaas **A** reageerib veega, madalal temperatuuril tekivad saadused **B** ja **C**. **C** on stabiilne ainult lahjas lahuses ja elemendi **X** oksüdatsiooniasetes selles on kahe võrra väiksem kui saaduses **B**. Kõrgemal temperatuuril on **C** ebapüsiv ja **A** reageerimisel veega tekivad saadustena **B** ning gaas **D** ($w_x = 46,68\%$).

- i) Kirjuta gaaside **A** ja **D** valemid. (1)

Gaasi A valem:
Gaasi D valem:

- j) Kirjuta gaasi **A** ja vee vahelise reaktsiooni tasakaalustatud võrrand i) madalal temperatuuril, ii) kõrgemal temperatuuril. (1,5)

i)
ii)