

2020/21 õ.a keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded 9.–10. klass

Ülesanne 1. Winkleri meetod (8 p)

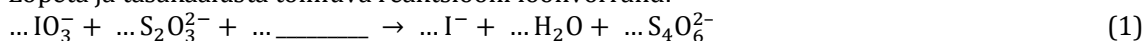
Vee hapnikusisalduse määramiseks kasutatakse Winkleri meetodit, mille aluseks on mangaaniühenditega toimuvad redoksreaktsioonid. Esmalt lisatakse uuritavale veeproovile Mn^{2+} -ioone sisaldavat lahust, mis oksüdeeritakse aluselises keskkonnas vees lahustunud hapniku toimel Mn(III)-ks (**reaktsioon 1**). Seejärel lahustatakse hapestatakse ja sellele lisatakse liias jodiidioone, mille tulemusena redutseerub Mn(III) tagasi Mn(II)-ks ning lahusesse tekib jood (**reaktsioon 2**). Tekkinud joodi tiitritakse naatriumtiosulfaadi lahusega (**reaktsioon 3**) ning saadud tulemusest arvutataksegi veeproovi hapnikusisaldus.

a) Lõpeta ja tasakaalusta toimuvate reaktsioonide ioonvõrrandid. (3)

1. $\dots \text{Mn}^{2+} + \dots \text{O}_2 + \dots \text{H}_2\text{O} + \dots \longrightarrow \dots \text{Mn}(\text{OH})_3$
2. $\dots \text{Mn}(\text{OH})_3 + \dots \text{I}^- + \dots \longrightarrow \dots \text{Mn}^{2+} + \dots \text{H}_2\text{O} + \dots$
3. $\dots \text{I}_2 + \dots \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \dots \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \dots$

Enne tiitrimist tuleb leida titrandi täpne kontsentratsioon. Naatriumtiosulfaadi kontsentratsiooni määramiseks kasutati kaaliumjodaadi kindla kontsentratsiooniga ($45,30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) lahust, mida kulus antud juhul $25,00 \text{ cm}^3$ tiosulfaadi lahuse tiitmiseks $20,21 \text{ cm}^3$.

b) i) Lõpeta ja tasakaalusta toimuva reaktsiooni ioonvõrrand:



ii) Arvuta naatriumtiosulfaadi lahuse kontsentratsioon ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). (2)

Vee hapnikusisalduse määramiseks võeti $150,0 \text{ cm}^3$ veeproov, millele lisati $1,00 \text{ cm}^3$ MnSO_4 lahust ja $1,00 \text{ cm}^3$ NaOH lahust. Seejärel hapestati proov $2,00 \text{ cm}^3$ kontsentreeritud väävelhappega ning lisati $1,00 \text{ cm}^3$ NaI lahust. $25,00 \text{ cm}^3$ saadud lahuse tiitrimiseks kulus $20,20 \text{ cm}^3$ punktis b) ii) kirjeldatud naatriumtiosulfaadi lahust.

c) Arvuta veeproovi hapnikusisaldus ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Kui sul ei õnnestunud alapunktis b) leida titrandi kontsentratsiooni, siis eelda, et $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. (2)

Ülesanne 2. Kuldamine (8 p)

Teadlaste elu võib olla väga värvikirev. Näiteks sattus leiutaja Werner von Siemens vangi, sest osales duellis sekundandina. Et trellide taga kuidagi aega viita, võttis ta endaga kaasa klaaspurgi, elektroodid, vooluallika, hõbelusika, kuldmündi ning kohalikust apteegist ostetud reagentid. Vanglas sünteesis leiutaja reagentidest kullasoola $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ja pani seejärel kokku metallide sadestamise katsete jaoks elektrolüüsiseadme. Selleks valmistas ta klaaspurgis sünteesitud kullasoola lahuse, millesse sukeldas välise vooluallikaga ühendatud elektroodid – kuldmünt ja hõbelusikas. Pinge rakendamisel hakkas hõbelusikale tekkima õhuke kullakiht. Werner von Siemens oli selle katsega loonud uue kullaga galvaanivõlli.

a) Kirjuta katoosil toimuva poolreaktsiooni võrrand. (1)

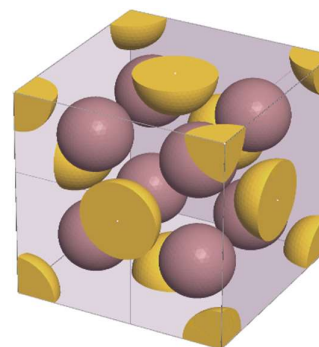
b) Arvuta maksimaalne kullakihi paksus (μm), mis saab tekkida lusikale, kui seda kullata 10 minutit Siemensi loodud meetodil, kasutades voolutihedust $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Kulla tihedus on $\rho_{\text{Au}} = 19,30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ning Faraday arv $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$. (3)

Tänapäeval kasutatakse kulla ja teiste metallide elektrosadestamist laialdaselt juveeliäris. Näiteks on üheks uudeks metallidega katmisviisiks nn “sinise kullaga” katmine. Selleks sadestatakse eseme alguses kullakiht. Seejärel sukeldatakse kullatud ese indiumsulfaadi ($\text{In}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_3$) lahusesse, kus elektrolüüsi käigus tekib sellele indiumikiht. Pärast seda kuumutatakse metallidega kaetud eseme pinda. Kuumutamisel difundeeruvad indiumiaatomid kulla ühikrakku, täites kulla-aatomite vahelisi tühimikke (vt joonist). Selle tulemusena saadakse intermetallid AuIn_x .

Ühikrakk on “väljalõige” korrapärasest kristallist, millega on võimalik kirjeldada kogu kristalli ehitust.

c) Leia x , kui AuIn_x ühikrakus on ühe In aatomi ümber neli Au aatomit. (2)

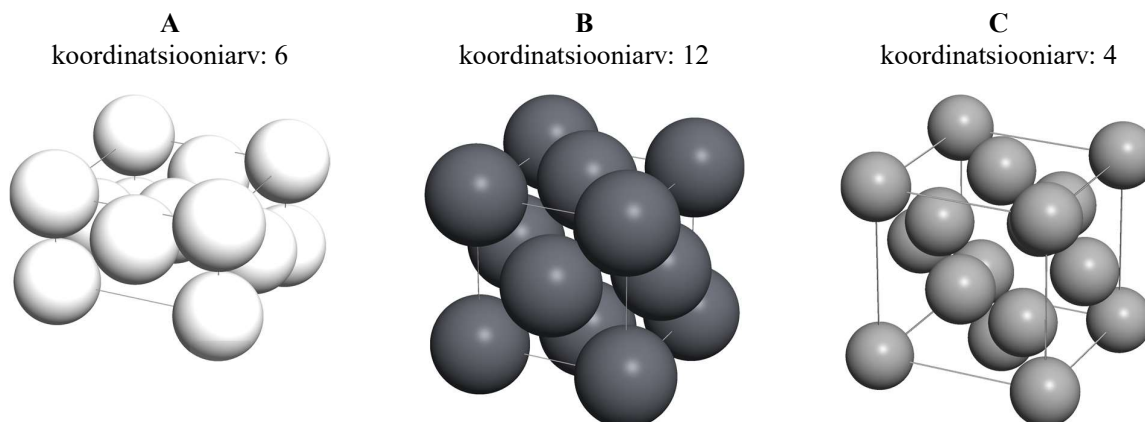
d) Arvuta, mitu minutit kulub alapunktis b) kullaga kaetud lusika katmiseks indiumiga, et saada AuIn_x , kui elektrolüüsil kasutatakse sama voolutihedust ($20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). (2)



Ülesanne 3. Struktuur ja omadused (8 p)

Lihtained **A**, **B** ja **C**, mille ühikrakud on toodud alloleval joonisel, on moodustunud perioodilisustabelis samas rühmas paiknevatest elementidest. Kõik kolm ainet reageerivad lihtainega **X**, kusjuures **A** reageerimisel tekivad sõltuvalt reaktsiooni tingimustest ühendid AX_m ja AX_n , mille molaarmasside vahe $M(\text{AX}_n) - M(\text{AX}_m)$ on $70,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ning summa $M(\text{AX}_n) + M(\text{AX}_m)$ on $450,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. **B** ja **C** reageerimisel **X**-ga saadakse aga vastavalt ühendid BX_m ($278,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ja CX_n . Aineid AX_n ja CX_n kasutati Esimeses maailmasõjas gaasirünnakutes, kuna nende kokkupuutel niiske õhuga tekib nahka ärritav gaasiline ühend **HX**. Erinevalt neist on ained AX_m ja BX_m , mille molaarmasside vahe $M(\text{BX}_m) - M(\text{AX}_m)$ on $88,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, õhu käes püsivad. Tänapäeval kasutatakse AX_n reaktsiooni veega aerogeeli **D** sünteesis. 0,823 g **C**-st on võimalik teoreetiliselt saada 1,76 g oksiidi **D**.

Ühikrakk on "väljalõige" korrapärasest kristallist, millega on võimalik kirjeldada kogu kristalli ehitust.



- a) Tuvasta arvutuste abil ained **A–C** ja **X**. (4)
 - b) Selgita lihtainete **A**, **B** ja **C** sulamistemperatuuride muutust vastavalt $T_{\text{sul}}(\text{A}) < T_{\text{sul}}(\text{B}) \ll T_{\text{sul}}(\text{C})$, lähtudes nende kristallstruktuuridest (koordinatsiooni arv ehk naaberaatomite arv). (2)
- Eritingimustes on võimalik sünteesida ka molekulaarset vedelikku BX_n ja polümeeri CX_m .
- c) Tasakaalusta BX_n ja CX_m sünteesi kirjeldavad reaktsioonivõrrandid: (2)
 - i) $\text{BX}_m + \dots \text{HX} + \dots \text{X}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{BX}_6$
 - ii) $\text{H}_2\text{BX}_6 + \dots \text{NH}_4\text{X} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{BX}_6 + \dots \text{HX}$
 - iii) $(\text{NH}_4)_2\text{BX}_6 + \dots \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BX}_4 + \dots \text{HX} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - iv) $\text{CX}_n + \dots \text{C} \rightarrow \dots \text{CX}_m$

Ülesanne 4. Soolade saamine (10 p)

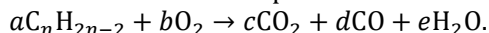
Õpikutes on sageli toodud 10–14 erinevat võimalust soolade saamiseks.

alus + hape	metall + alus	sool + alus
alus + happeline oksiid	metall + hape	sool + hape
aluseline oksiid + hape	metall + sool	sool + sool
aluseline oksiid + happeline oksiid	metall + mittemetall	

- a) Kirjuta neli reaktsioonivõrrandit, mis kirjeldavad metallilisest tinast selle soolade saamise erinevaid võimalusi. Saadavad soolad võivad olla nii samad kui ka erinevad. (4)
 - b) Kirjuta kolm reaktsioonivõrrandit, mis kirjeldavad tina(II)sulfaadist teiste tinasoolade erinevaid saamisviise. Saadavad soolad võivad olla nii samad kui ka erinevad (v.a tina(II)sulfaat). (3)
- Soolade saamiseks on aga ka mitmeid teisi alternatiivseid võimalusi. Näiteks juhtides hermeetilisse kambris kaks meditsiinis kasutatavat isotoopi ^{127}A ja ^{133}A suhtes 1:1, tekib radioaktiivse lagunemise tulemusena sool **B** ($M = 259,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Vihje: Tundmatu elemendi **A** isotoopide valemid on kirjutatud vastavalt massiarv **A**. Tahket soola **C** ($M = 416,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) on aga võimalik saada lihtsalt gaasilise kloriidi **D** ($M = 208,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) jahutamisel.
- c) Kirjuta soolade **B** ja **C** saamist kirjeldavate reaktsioonide võrrandid. (2)
 - d) Too välja veel üks soolade saamisviis, mida antud ülesandes pole mainitud, kirjutades meetodit kirjeldava näidisreaktsiooni võrrandi. (1)

Ülesanne 5. Keevitamine (10 p)

Alküünid on süsivesinikud ehk süsinikust ja vesinikust koosnevad orgaanilised ühendid, mis sisaldavad vähemalt ühte süsinik-süsinik-kolmiksidet. Alküünide põlemist saab kirjeldada järgmise võrrandiga, mis võtab arvesse nii nende täielikku kui ka mittetäielikku põlemist:



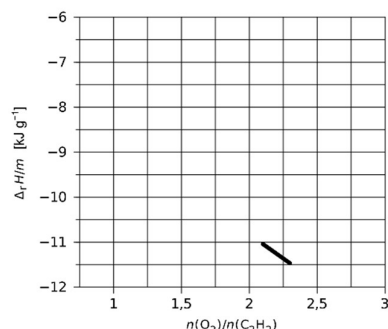
Lihtsaim alküün on etüün (C_2H_2), mida kasutatakse laialdaselt keevitamisel, sest selle põlemisel saadakse väga kõrge temperatuuriga leek. Piisavalt kõrge põlemiseefektiivsuse saavutamiseks on praktikas kasutusel kindla hapniku ja etüüni massisuhtega $m(O_2)/m(C_2H_2)$ segud (vahemikus 2,6 kuni 2,8). Erinevate etüüni ja hapniku segude põlemisega kaasnevat soojusefekti *massi kohta* ($[kJ \cdot g^{-1}]$) võib väljendada järgmise võrrandiga:

$$\frac{\Delta_r H}{m} = \frac{c \cdot \Delta_f H(CO_2) + d \cdot \Delta_f H(CO) + e \cdot \Delta_f H(H_2O) - a \cdot \Delta_f H(C_2H_2) - b \cdot \Delta_f H(O_2)}{a \cdot M(C_2H_2) + b \cdot M(O_2)},$$

kus $\Delta_r H$ on kogu toimuva reaktsiooni entalpiamuut ehk soojusefekt, $\Delta_f H$ on vastava ühendi tekkeentalpia (soojusefekt, mis kaasneb ühendi tekkimisega stabiilsetest lihtainetest) ning $m = m(O_2) + m(C_2H_2)$.

Ühend	C_2H_2	O_2	CO_2	CO	H_2O
$\Delta_f H [kJ \cdot mol^{-1}]$	226,7	0	-393,5	-110,5	-241,8

- a) i) Kirjuta etüüni põlemisreaktsiooni võrrand, mille korral oleks sellega kaasnev soojusefekt ($\Delta_r H$) maksimaalne. (1)
 ii) Arvuta maksimaalne soojushulk ($\Delta_r H$), mis eraldub 1 mooli C_2H_2 põlemisel. (1)
 b) Kirjuta väikseimate täisarvuliste kordajatega etüüni põlemisreaktsiooni võrrand, mis vastab praktikas kasutatavale $m(O_2)/m(C_2H_2) = 2,6 \dots 2,8$ vahemikule. (2)
 c) Lõpeta $\Delta_r H/m$ sõltuvust hapniku ja etüüni moolsuhtest kirjeldav graafik (vahemikus $n(O_2)/n(C_2H_2) = 0,75 \dots 3$). (6)



Ülesanne 6. XX sajandi keemia: vääriskaasid (10 p)

Vääriskaasi **X** reageerimisel fluoriga saavad moodustuda ühendid **A**, **B** ja **C**. Aine **C** kokkupuutel veega tekivad vääriskaasi ühendid **D** ja **E**. Aine **B** ja vee vahel toimub reaktsioon, mille käigus moodustuvad **X** ja **E**. Aine **A** reageerimisel veega moodustub **X**. Tabelis on toodud fluori massiprotsendilised sisaldused (w_F) ühendites **A–E**.

Ühend	A	B	C	D	E
$w_F (\%)$	22,45	36,66	46,47	34,03	0

- a) Tuvasta arvutustega vääriskaas **X**. (2)
 b) Selgita, miks vääriskaas **X** on teistest vääriskaasidest keemiliselt aktiivsem. (1)
 c) Lõpeta ja tasakaalusta kirjeldatud reaktsioonide võrrandid. (4)
 i) ... (A) + ... $H_2O \rightarrow$... HF + ... O_2 + ... (X)
 ii) ... (B) + ... $H_2O \rightarrow$... HF + ... O_2 + ... (E) + ... (X)
 iii) ... (C) + ... $H_2O \rightarrow$... HF + ... (D)
 iv) ... (C) + ... $H_2O \rightarrow$... HF + ... (E)

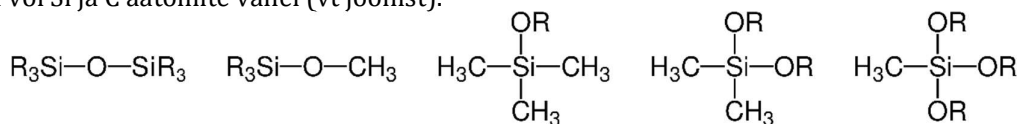
Esimese vääriskaasi **X** ühendi eraldas 1962. aastal Neil Bartlett, kui ta uuris tugeva oksüdeerija **Y** keemilisi omadusi. Aine **Y** suudab oksüdeerida isegi hapnikku ning selle käigus tekib sool **Q**, milles hapniku, metallilise elemendi **M** ja fluori massid suhtuvad nagu 9,38:57,20:33,42. Bartlett märkas oma eksperimentide käigus, et hapniku ja vääriskaasi **X** esimesed *ionisatsiooniennergia*d on ligilähedaste suurustega (vastavalt $1164 kJ \cdot mol^{-1}$ ja $1170 kJ \cdot mol^{-1}$). Selle põhjal eeldas ta, et ka soola **Q**, mis tekib hapniku ja **Y** vahelises reaktsioonis, *tekkeentalpia* on sarnane hüpoteetilise soola **Z** tekkeentalpia, mis tekiks **X** reageerimisel **Y**-ga. Oma hüpoteesi kinnituseks viis ta läbi reaktsiooni **X** ja **Y** vahel saadeski soola **Z**.

Ionisatsiooniennergia on energia, mis kulub gaasifaasis olevalt aatomilt elektroni eemaldamiseks. Mingi ühendi tekkeentalpia on 1 mooli selle ühendi püsivas olekus puhastest lihtainetest tekkimisel esinev entalpiamuut ehk konstantsel rõhul ülekantav soojushulk.

- d) Tuvasta arvutustega ühend **Q**. (2)
 e) Selgita, miks **Q** ja **Z** tekkeentalpia väärtused on sarnased. (1)

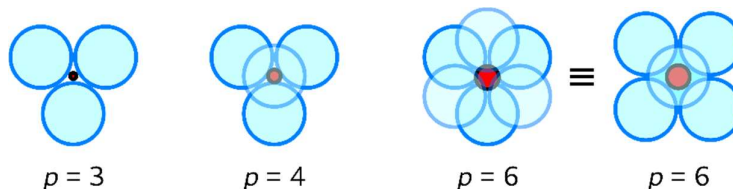
Ülesanne 7. Silikoon või polüsiloksaan (10 p)

Frederic Stanley Kipping oli polüsiloksaanide (R_2SiO) uurimisvaldkonna teerajajaks. Tema loodud on ka antud ühendeid koondav mõiste silikoonid, mille ta tuletas analoogsete süsinikuühendite ketoonide (R_2CO) nimest. Ehituselt on ketoonid ja silikoonid aga väga erinevad. Polüsiloksaanid on polümeerid, mida saab kirjeldada üldvalemiga $R_kSi_lO_m$, kus R tähistab enamasti alküülrühma, näiteks $-CH_3$. Polüsiloksaanides on iga räniaatom moodustanud kokku neli üksiksidet hapniku- ja süsinikuaatomitega, kusjuures iga räniaatom võib olla seotud maksimaalselt kolme O aatomiga ning O aatomid on sillaks kahe Si aatomi või Si ja C aatomite vahel (vt joonist).



- a) Joonista mõlema järgneva ühendi kahe struktuuriisomeeri struktuurivalemid, kus esineb maksimaalselt kaks erineva ümbrusega räniaatomit: **i)** $(CH_3)_{10}Si_4O_6$, **ii)** $(CH_3)_8Si_4O_6$. Isomeerid on ühendid, mis koosnevad samast arvust samade keemiliste elementide aatomitest, kuid mis erinevad teineteisest oma ehituselt. Struktuuriisomeeride korral on aatomid omavahel erinevalt seotud. (4)

- b) Joonista ühendite **i)** $(CH_3)_4Si_4O_6$ ja **ii)** $(CH_3)_6Si_4O_6$ struktuurivalemid. (2)
Seletamaks süsiniku- ja räniühendite erinevust, vaatleme anioonide CO_p^{q-} ja SiO_p^{q-} geomeetriad. Eeldame, et neis anioonides sisalduvaid O^{2-} , C^{4+} ning Si^{4+} saab kirjeldada keradena, mille raadiused on vastavalt 1,35 Å, 0,15 Å ja 0,30 Å. Vastav anioon on stabiilne, kui C^{4+} või Si^{4+} on sarnase suurusega (veidi väiksem) p arvu O^{2-} -ioonide vahele jäävale tühimikule. On teada, et tühimike raadiused erinevate p korral moodustuvad O^{2-} -iooni raadiusest vastavalt: $p = 3$ korral 15,5%, $p = 4$ korral 25,5% ning $p = 6$ korral 41,4% (vt joonist).



- c) Põhjenda, millised järgnevatest ühenditest on normaaltingimustel stabiilsed: Na_2CO_3 , Na_4CO_4 , Na_6CO_6 , Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 , Na_6SiO_6 . (3)
d) Põhjenda, milline punktides a)–b) toodud ühenditest on kõige ebastabiilsem. Lisaks steerilisele takistusele võta vastamisel arvesse ka elektrostaatilist tõukumist. (1)

Ülesanne 8. Limonaad (10 p)

Limonaadi valmistamisel lisati pudelisse 2,00 dm³ gaseerimata jooki. Seejärel suleti pudel rõhu all CO₂ atmosfääris. Rõhk suletud limonaadipudelis on 20 °C juures 1,5 atm ning gaasifaasi, mis sisaldab ruumala järgi 98% CO₂, ruumala (V) on täpselt 24 korda väiksem limonaadi ruumalast. Gaasifaasis olev CO₂ on tasakaalus lahustunud CO₂-ga ning seda kirjeldav tasakaalukonstant (e Henry konstant) on $K_H = \frac{c}{p} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$, kus c on CO₂ kontsentratsioon (mol · dm⁻³) limonaadis ning p on CO₂ osarõhk gaasifaasis. CO₂ osarõhk näitab, millist rõhku avaldab gaaside segus CO₂.

- a) CO₂ lahustuvus sõltub rõhust, temperatuurist ja lahuse pH-st. Kuidas tuleb vastavaid parameetreid muuta, et tõsta CO₂ lahustuvust? Märki tabelis õiged vastused ristikesega. (3)

Parameeter	suurendada/tõsta	alandada/vähendada	hoida muutumatuna
rõhk			
temperatuur			
lahuse pH			

- b) Milline gaas moodustab ülejäänud 2% gaasifaasi ruumalast? (1)
c) Arvuta **i)** gaasilise ja **ii)** lahustunud CO₂ hulga (mol) suletud pudelis. Vihje: $pV = nRT$, kus $R = 0,08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. (2)
d) Näita arvutustega, milles faasis (vedelas või gaasilises) oleks samadel tingimustel (20 °C ja 1,5 atm) rohkem CO₂, kui limonaad moodustaks pudeli ruumalast täpselt poole. (3)
e) Arvuta lahustunud CO₂ hulk 2,00 dm³ limonaadis avatud pudelis, kui temperatuur ja lahuse pH on konstantsed ning CO₂ osarõhk õhus on 0,00040 atm. (1)

Ülesanne 9. XXI sajandi keemia: rohelised vedelikud!? (12 p)

Ioonsetes vedelikes (ehk ioonidest koosnevates vedelikes) nähakse keskkonnasõbralikumaid ehk nn “rohelistemaid” alternatiive lahustitena kasutatavatele molekuarsetele vedelikele, kuna need praktiliselt ei lendu. Samas ei saa lugeda aga mitmete ioonsete vedelike tootmist “rohelisteks”, kuna protsessi *aatomökonoomsus* on madal. Aatomökonoomsust väljendatakse kui reaktsioonide jada lõpp-produkti molaarmassi ja kõikide reaktsioonides osalevate reagentide molaarmasside summa suhet. Näiteks 1-etüül-3-metüülimidasooliumtetrafluoridoboraadi ($C_6H_{11}N_2BF_4$) tootmisel on aatomökonoomsus kõigest 23%. $C_6H_{11}N_2BF_4$ struktuurivalem ja sünteesirada on toodud alloleval skeemil.

a) Joonista $C_6H_{11}N_2BF_4$ sünteesiprotsessi kirjeldaval skeemil toodud järgmiste ühendite struktuurivalemid: CH_3OH , CH_2O , C_2H_4 , C_2H_5Cl , CH_3CHO , $C_2H_2O_2$, $C_3H_6N_2$, ja $C_4H_6N_2$. (8)

b) Kirjuta $C_6H_{11}N_2BF_4$ sünteesiprotsessi summaarne võrrand. (4)

