

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

Ülesanne 1. Winkleri meetod (8 p)

Allikas: Türgi keemiaolümpiaad, 2017 a.

- a) 1. $4\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Mn}(\text{OH})_3$ (1)
 2. $2\text{Mn}(\text{OH})_3 + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ (1)
 3. $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ (1)
 b) i) $\text{IO}_3^- + 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (1)
 ii) $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{6}{1} \cdot \frac{45,30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}}{214,0 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}} \cdot \frac{20,21 \text{ cm}^3}{25,00 \text{ cm}^3} = 1,027 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2)
 c) $c(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \cdot 1,027 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 32,00 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \frac{20,20 \text{ cm}^3}{25,00 \text{ cm}^3} \cdot \frac{(155,00 \text{ cm}^3)}{150,00 \text{ cm}^3} = 6,86 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2)
 Kui $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, siis $c(\text{O}_2) = 6,68 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Ülesanne 2. Kuldamine (8 p)

Allikas: Werner von Siemens. Personal recollections of Werner von Siemens.

Вернер фон Сименс. Личные воспоминания. Как изобретения создают бизнес.

- a) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (1)
 $\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ reaktsiooni eest 0,5 p.
 b) $l = \frac{ItM}{F\rho} = \frac{0,020 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 10 \text{ min} \cdot 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 19,30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 0,0013 \text{ cm} = 13 \mu\text{m}$ (3)
 c) Ühisrakk koosneb kaheksast $1/8$ ning kuuest $1/2$ kulla-aatomist, seega kokku $\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$ tervest kulla-aatomist. Lisaks kuulub ühikrakku ka 8 tervet indiumiaatomit, mistõttu on Au : In suhe on $4 : 8 = 1 : 2$. Seega $x = 2$ ning intermetalliidi valem on AuIn_2 . (2)
 d) $t = 2 \cdot 3 \cdot 10 \text{ min} = 60 \text{ min}$ (2)

Ülesanne 3. Struktuur ja omadused (8 p)

Allikas: Türgi keemiaolümpiaad, 2013 a.

- a) $M(\text{BX}_n) - M(\text{BX}_m) = 70,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, mis vastab Cl_2 (lihtaine X) molaarmassile. (1)
 $\text{X} - \text{Cl}_2$
 Kuna $M(\text{BX}_n) - M(\text{BX}_m) = 70,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ning $M(\text{BX}_n) + M(\text{BX}_m) = 450,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, siis $M(\text{BX}_m) = 189,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ja $M(\text{BX}_n) = 260,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 Need molaarmassid vastavad tinakloriididele: SnCl_2 ($118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \cdot 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ja SnCl_4 ($118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \cdot 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
 $\text{A} - \text{Sn}$ (1)
 $M(\text{BX}_m) - M(\text{AX}_m) = M(\text{B}) - M(\text{A}) = M(\text{B}) - 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 88,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M(\text{B}) = (118,7 + 88,5) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{B} - \text{Pb}$ (1)
 D on 14. rühma elemendi C oksiid – CO_x , kus x on 1 või 2.
 $\frac{0,823 \text{ g}}{M(\text{C})} = \frac{1,76 \text{ g}}{M(\text{C}) + x \cdot 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$
 Kui $x = 2$, siis $M(\text{C}) = \frac{0,823 \text{ g} \cdot 2 \cdot 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,76 \text{ g} - 0,823 \text{ g}} = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\text{C} - \text{Si}$ (1)
 b) Räni (lihtaine C) kristallst
 Räni (lihtaine C) on atomaarne tahkis (kristallivõre on sarnane teemandi võrele, kus iga aatom on kovalentselt seotud nelja naaberaatomiga – koordinatsiooniarv = 4). Plii (lihtaine B) on metalne tahkis, millel on metallidele tüüpiline tihepakend, kus on igal aatomil 12 naaberaatomit (koordinatsiooniarv = 12). Tina (lihtaine A) on samuti metalne tahkis, kuid sellel on metallidele ebatüüpiline, moonutatud lihtne kuubiline pakend, mille igal aatomil on 6 naaberaatomit (koordinatsiooniarv = 6).
 Sulamistemperatuur sõltub sidemete tugevusest ja arvust. Eeldame, et antud struktuurides vastab koordinatsiooniarv üksiksidemete arvule. Kuna kovalentne üksikside (kahe elektroni jagamine) on tunduvalt tugevam, kui metalline üksikside (vähem, kui kahe elektroni jagamine), siis räni sulamistemperatuur on kõrgem sama rühma metallide sulamistemperatuuridest. Võrreldes omavahel pliid ja tina näeme, et plii struktuuris on rohkem sidemeid ning nende üksiksidemete

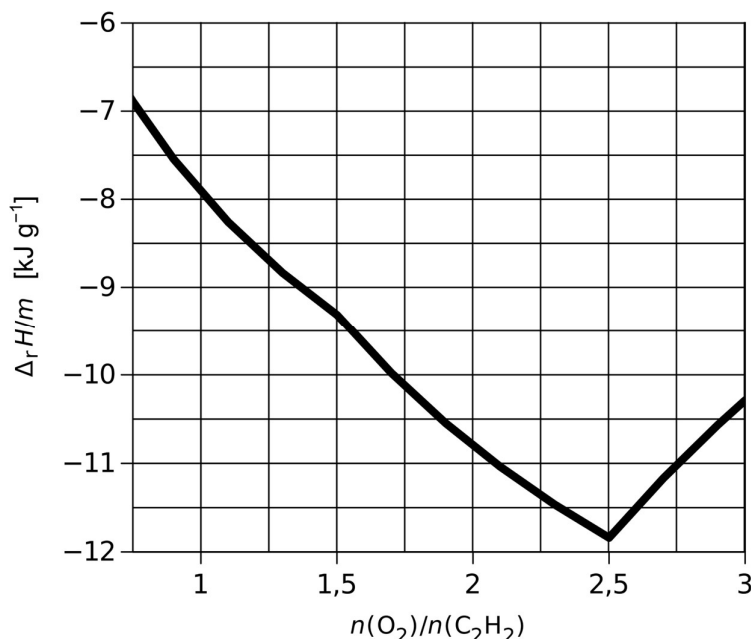
- tugevused on võrreldavad. Seega plii sulamistemperatuur on kõrgem, kui tinal. (2)
- c) i) $\text{PbCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{PbCl}_6$ (0,5)
 ii) $\text{H}_2\text{PbCl}_6 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6 + 2\text{HCl}$ (0,5)
 iii) $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbCl}_4 + 2\text{HCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,5)
 iv) $\text{SiCl}_4 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiCl}_2$ (0,5)

Ülesanne 4. Soolade saamine (10 p)

- a) $\text{Sn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$
 $\text{Sn} + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2$
 $\text{Sn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_2$
 $\text{Sn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{SnSO}_4 + \text{Cu}$
 Jt (4×1)
- b) Hüdroolüüs: $\text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{SnOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 Hüdroolüüs + sadestamine: $\text{SnSO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
 Sadestamine: $\text{SnSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{BaSO}_4$
 Redutseerumine: $\text{SnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{FeSO}_4$
 Sadestamine: $\text{SnSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 Hapestamine: $\text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{HSO}_4)_2$
 Jt (3×1)
- c) $^{133}\text{Xe} + ^{127}\text{Xe} \rightarrow ^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$ (1)
 $2\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_4\text{PCl}_6$ (1)
- d) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2$
 $2\text{Na} + \text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6 \rightarrow [\text{Na}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6)]^+\text{Na}^-$
 $2\text{I}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow [\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^+\text{I}^-$
 $\text{Cs} + \text{Au} \rightarrow \text{Cs}^+\text{Au}^-$
 Jne (1)

Ülesanne 5. Keevitamine (10 p)

- a) i) Soojusefekti väärtus on maksimaalne, kui toimub täielik põlemine.
 $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)
 ii) $\Delta_r H = \left[2 \cdot (-393,5) + 1 \cdot (-241,8) - 1 \cdot 226,7 - \frac{2}{5} \cdot 0 \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1256 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1)
- b) $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{C}_2\text{H}_2)} = \frac{M(\text{C}_2\text{H}_2)}{M(\text{O}_2)} \cdot \frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{C}_2\text{H}_2)} = 0,81 \cdot \frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{C}_2\text{H}_2)} = 2,11 \dots 2,28$, millele vastab murd väikseimate täisarvuduga 9/4. (1)
 $4\text{C}_2\text{H}_2 + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$ (1)
- c) $\Delta_r H/m$ kahaneb -6,9st -9,3ni ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, ehk tõusuga u -2,4 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) vahemikus 0,75 kuni 1,5 (2)
 seejärel kahaneb -9,3st -11,8ni ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, ehk tõusuga u -2,5 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) vahemikus 1,5 kuni 2,5 (2)
 ja siis kasvab -11,8st -10,3 ($\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, ehk tõusuga u 3 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) vahemikus 2,5 kuni 3. (2)
 Miinimum -11,8 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ vastab $n(\text{O}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_2)$ moolsuhe väärtusele 2,5.



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

Allikas: James E. Huheey, *Inorganic chemistry – Principles of structure and reactivity*.

- a) Olgu ainete A–C üldine valem XF_x ja $w_F = \frac{x \cdot 19,00}{x \cdot 19,00 + M(A)}$.

Seega $M(A) = \frac{1-w_F}{w_F} \cdot x \cdot 19,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A – XeF_2 , $M(X) = 131 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, kui $x = 2$.

B – XeF_4 , $M(X) = 131 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, kui $x = 4$.

C – XeF_6 , $M(X) = 131 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, kui $x = 6$.

X – Xe

(2)

- b) Ksenoon on teistest vääriskaasidest aktiivsem, kuna selle aatom on suurem (suurema raadiusega), mistõttu interakteeruvad valentsielektronid (5s ja 5p) tuumaga nõrgemalt (on seotud nõrgemalt) ja seetõttu on ionisatsioonienergia madalam. Lisaks on 5s- ja 5p-orbitaalide energiad lähedased fluori ja hapniku 2p-orbitaalide energiatele ning seega on keemilise sideme stabilisatsioonienergia suhteliselt kõrge. Teiste vääriskaaside ns-orbitaalide energiad on 5s-orbitaali energiast madalamad. (See kehtib ka relativistlikust efektist tulenevalt 6s-i kohta.)

(1)

- c) i) $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF}_4 + 2\text{HF}$

(1)

ii) $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$

(1)

iii) $6\text{XeF}_4 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{XeO}_3 + 4\text{Xe} + 3\text{O}_2 + 24\text{HF}$

(1)

iv) $2\text{XeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Xe} + \text{O}_2 + 4\text{HF}$

(1)

- d) On teada, et ühend Q koosneb ainult hapnikust, tundmatust metallilisest elemendist M ja fluorist, sest $w(\text{O}) + w(\text{M}) + w(\text{F}) = 100\%$.

$$\text{O} : \text{M} : \text{F} = \frac{9,38\%}{16,00} : \frac{57,20\%}{M(\text{M})} : \frac{33,42\%}{19,00} = 0,586 : \frac{57,20}{M(\text{M})} : 1,759 = 1 : \frac{97,61}{M(\text{M})} : 3$$

Suhe 1:1:3 vastaks ühendile TcOF_3 , kuid Tc on radioaktiivne.

Suhe 2:1:6 vastab ühendile on O_2PtF_6 (Q).

(2)

Y – PtF_6

Q – $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$

Z – $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$

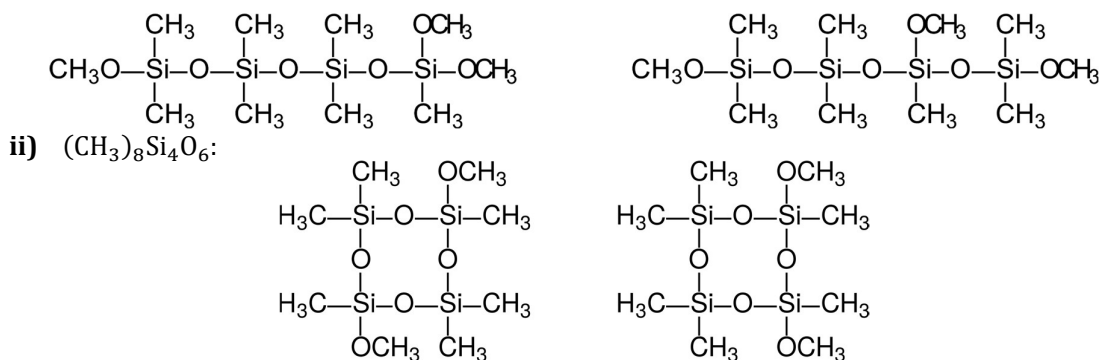
- e) $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ ja $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ tekkeentalpiate väärtused on sarnased, sest hapniku ja ksenooni esimesed ionisatsioonienergiad ning O_2^+ - ja Xe^+ -katioonide suurused (seega ka võrenergia) on peaaegu võrdsed ning reaktsioonide stõhhiomeetria on sama. (Kuna võreenergia ja ionisatsioonienergia vahe on ligikaudselt sama, siis ka tekkeentalpiad ligilähedased.)

(1)

Ülesanne 7. Silikoon või polüsiloksaan (10 p)

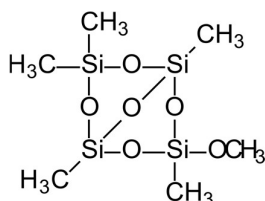
- a) i) $(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_4\text{O}_6$:

(4×1)

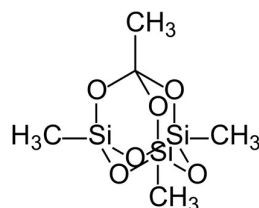


b)

i) $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_4\text{O}_6$:



ii) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_6$:



(2×1)

(3×0,5)

c) Stabiilsed: Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 ja Na_4SiO_4 .

C^{4+} -ioonile sobib kolmnurkne auk nagu CO_3^{2-} -anioonis, sest $(0,155 \cdot 1,35 \text{ \AA} \approx 0,15 \text{ \AA})$.

Si^{4+} -ioonile sobib tetraeedriline auk nagu SiO_4^{2-} -anioonis ja $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ ahelas, sest $(0,255 \cdot 1,35 \text{ \AA} \approx 0,30 \text{ \AA})$. (1,5)

d) Kõige ebastabiilsem on $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_6$. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_6$ molekulis on iga O^{2-} naabruses neli O^{2-} , teistes molekulides aga vähem, mistõttu on antud molekulis steeriline takistus ja ka elektrostaatiline tõukumine hapnikuaatomite vahel suurim ning seega ka ühend ebastabiilsem. (1)

Ülesanne 8. Limonaad (10 p)

a)

Parameeter	suurendada/tõsta	alandada/vähendada	hoida muutumatuks
rõhk	X		
temperatuur		X	
lahuse pH	X		

(3×1)

b) veeaur, H_2O .

(1)

c) i) Gaasifaasis:

$$n = \frac{0,98 \cdot 1,5 \text{ atm}}{0,08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} \cdot 2,00 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1}{25} \approx 0,0049 \text{ mol} \quad (1)$$

ii) Lahustunud:

$$n = 0,98 \cdot 1,5 \text{ atm} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 2,00 \text{ dm}^3 \approx 0,097 \text{ mol} \quad (1)$$

d) Vedelas faasis oleks:

$$n = 0,98 \cdot 1,5 \text{ atm} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 2,00 \text{ dm}^3 \cdot \frac{25}{24} \cdot \frac{1}{2} \approx 0,051 \text{ mol} \quad (1)$$

ning gaasifaasis:

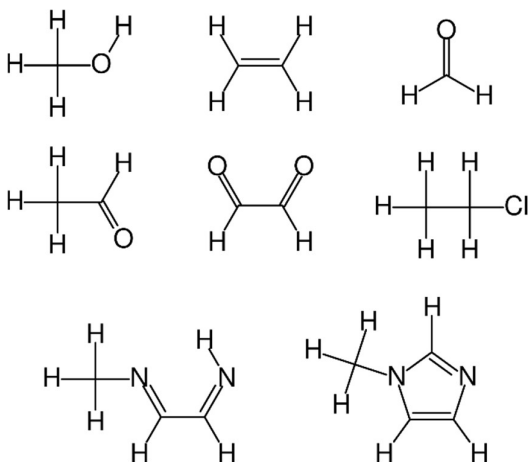
$$n = \frac{0,98 \cdot 1,5 \text{ atm}}{0,08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} \cdot 2,00 \text{ dm}^3 \cdot \frac{25}{24} \cdot \frac{1}{2} \approx 0,064 \text{ mol} \quad (1)$$

Arvutuste järgi on seega CO_2 on rohkem gaasifaasis. Kui arvestada aga ka CO_2 lahustunud vormidega (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), siis võib järeldada, et vedelas faasis on CO_2 on rohkem. (1)

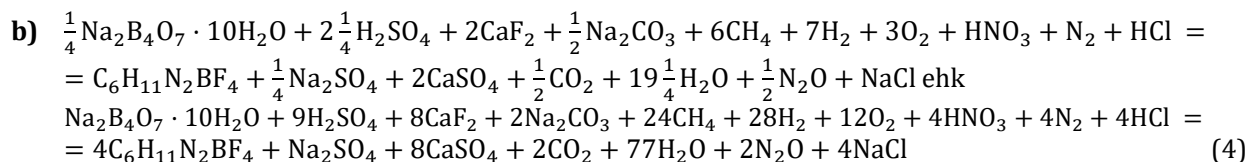
e) $n = 0,00040 \text{ atm} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 2,00 \text{ dm}^3 \approx 0,000026 \text{ mol} \quad (1)$

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

a)



(8×1)



Lahenduskäik:

