

2022/23. õa keemiaolümpiaadi lõppvoor ülesanded
9.–10. klass

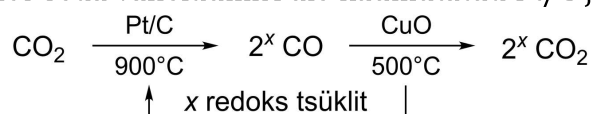
Ülesanne 1. Kaltsium

(10 p)

Vereplasma kaltsiumi kontsentratsiooni määratakse kaltsiumiregulatsiooni häirete väljaselgitamiseks või jälgimiseks. Tavaline kaltsiumi kontsentratsioon vereplasmas on 85–100 mg/dm³. Üks meetoditest on kaltsiumi sadestamine pikrolonaadina (CaC₂₀H₁₄O₁₀N₈·8H₂O), sademe eraldamine, põletamine ja saadud CO₂ koguse mõõtmine.

- a) Lõpeta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand: $\text{CaC}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \dots$ (2)
- b) Arvuta mitu mooli CO₂ tekib 0,50 ml-st vereplasmast sadestatud kaltsiumpikrolonaadi põlemisel, kui kaltsiumi kontsentratsioon vereplasmas on 95 mg/dm³. (2)
- c) Arvuta vereplasma kaltsiumi kontsentratsioon (mM), kui katseteks võeti 0,50 cm³ vereplasmat ning normaaltingimustel koguti 320 mm³ CO₂. $V_M = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$. (2)

Kaltsiumi kontsentratsioon teistes kehavedelikes on tunduvalt madalam, kui vereplasmas, mis on samuti oluline tervise indikaator. Väiksema koguse korral saab põlemisel moodustunud CO₂ kogust võimendada, juhtides seda vaheldumisi üle kuumutatud Pt/C ja CuO kihtide.



- d) Arvuta kaltsiumi kontsentratsioon (µg/ml) 0,50 ml süljeproovis, kui pärast kaltsiumi sadestamist ja pikrolonaadi põlemist redutseeriti–oksüdeeriti moodustatud CO₂ neli korda (iga tsükli saagis on 98%) ning seejärel koguti normaaltingimusel 26 mm³ CO₂. (3)
- e) Vali meetod, mis sinu arvates sobiks paremini kaltsiumi kontsentratsiooni määramiseks süljes: aatomabsorptsioonispektroskoopia, tiitrimeetria, gravimeetria. Põhjenda vastus. (1)

Ülesanne 2. Keemilised kaitsekihid

(10 p)

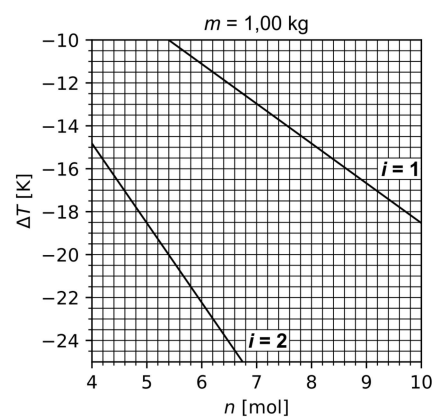
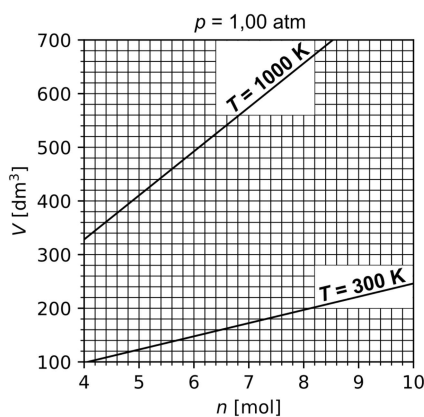
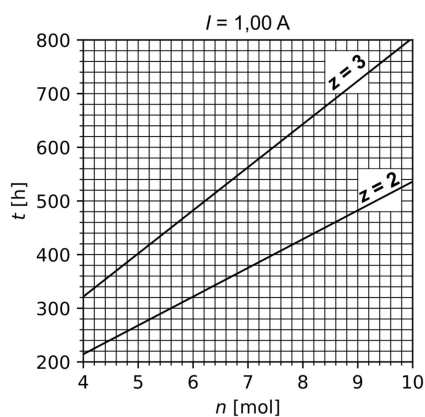
Lennukikere koostises sisalduv metall **X** on õhus ja vees tavaliselt üsna stabiilne, sest metalli **X** katab tihe üliõhuke ühendi **A** ($w_X = 52,92\%$) kiht. Kui **A** kiht metalli **X** pinnalt eemaldada (nt reaktsioonis happega või metalli pinna tugeval kriimustamisel) ning lisada pinnale metalli **Y** tilk, moodustub **X–Y** sulam. Sama sulam saadakse ka metalli **X** töötlemisel metalli **Y** kloriidi **B** ($w_Y = 73,89\%$) lahusega. Metallide **X** ja **Y** sulamis on metall **X** väga reaktsioonivõimeline, sest sulami pinnale ei moodustu tihedat edasist oksüdeerumisreaktsiooni takistavat kihti. Näiteks võib metall **X** selles sulamis reageerida veega, andes ühendi **C** ja gaasi **D**. Seetõttu on suuremate koguste metalli **Y** toomine lennukite pardale keelatud. Ühend **C** on amfoteerne ja reageerib nii hapete kui ka leeliste lahustega. **C** kuumutamisel see laguneb ja moodustub ühend **A**. Metall **X** reageerib nii hapete kui ka leeliste lahustega, milleks peab esmalt ära reageerima **A** kiht selle pinnal. Metall **X** reageerimisel leelise lahusega reageerib **X** kõigepealt veega, andes **C**. Kui muidu peataks tekkiv tiheda rasklahustuva **C** kihi moodustumine reaktsiooni, siis leelise keskkonnas reageerib **C** ära ja metalli reaktsioon saab kulgeda lõpuni.

- a) Tuvasta arvutustega metallid **X** ja **Y**. (2)
- b) Kirjuta järgmiste reaktsioonide tasakaalustatud võrrandid: (7)
- i) $\text{X} + \dots \rightarrow \text{A}$ iii) $\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ v) $\text{C} + \text{NaOH} \rightarrow \dots$ vii) $\text{A} + \text{HCl} \rightarrow \dots$
- ii) $\text{X} + \text{B} \rightarrow \text{Y} + \dots$ iv) $\text{C} + \text{HCl} \rightarrow \dots$ vi) $\text{C} \rightarrow \text{A} + \dots$
- c) Kuidas nimetatakse metalli **Y** sulameid? (1)

Ülesanne 3. Lineaarsed sõltuvused

(10 p)

Keemiaolümpiaadil on sageli kasutusel võrrand $It = znF$ (1), $pV = nTR$ (2), $m\Delta T = -inK$ (3), et kujutada aine koguse lineaarseid sõltuvusi teistest suurustest. Vastavad sõltuvused on esitatud graafikutel 1–3 koos lisa andmetega. Clapeyron, Helmholtz ja Ostwald tuletasid need võrrandid vastavalt gaaside, tahkete ainete ja vedelike jaoks, kuid Sina tunnend neid võrrandeid teiste nimede all.



- a) Millised võrrandid tuletasid Clapeyron, Helmholtz ja Ostwald? (1,5)
- b) Arvuta antud sõltuvuste kalde põhjal konstandid ($\mathcal{F}$, $\mathcal{R}$, $\mathcal{K}$) ühikutes, vastavalt, $\text{A}\cdot\text{h}/\text{mol}$, $\text{dm}^3\cdot\text{atm}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, ja $\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$. (4,5)
- Alates 20. sajandi algusest mõõdeti $\mathcal{F}$ väärtust hõbeda elektrosadestamise teel. Devisi katses sadenes 1,1179627 mg hõbedat ($A_r = 107,86833$ amü) iga Kuloni kohta.
- c) Arvuta Avogadro arv (N_A) Devisi andmetest, kui $\mathcal{F} = N_A e$, kus $e = 1,60217663 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (2)

1856. a Loschmidt tuletas seost osakeste diameetrist (d), vaba tee pikkuse (ℓ) ja mahulise arvu ($\mathcal{L}$) vahel: $1/\mathcal{L} = 4/3 \cdot \pi \ell d^2$. Loschmidt hindas, et lämmastiku puhul $d = 0,20 \text{ nm}$ ja normaaltingimustel $\ell = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

- d) Arvuta Avogadro arv (N_A) Loschmidti andmetest, kui $\mathcal{L} = N_A/V_m$, kus $V_m = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$. (2)

Ülesanne 4. Tina varjundid

(10 p)

Tina on põnev element, mis on mänginud inimkonna ajaloos olulist rolli. Tina peamist mineraali, mis sisaldab binaarset (kahest elemendist koosnevat) ühendit **A** ($w_{\text{Sn}} = 78,77\%$), nimetatakse kassiteriidiks. Seda mineraali on inimesed tundnud, kasutanud ja isegi selle eest võidelnud juba tuhandeid aastaid. Nimelt, tina ja vase sulami avastamine toimus pronksiaja alguses. Tina ja vase toodeti vastavalt ühendist **A** ja malahhiidist ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$) ning nende metallide kokku sulatamisel saadi pronks. Sellest ajast alates on tina ja tinaühendite kasutusala tunduvalt laienenud. Renessansiajal kasutati laialdaselt kollast pigmenti, mida tuntakse plii-tina-kollase nime all; see sisaldab ühendit **B** ($w_{\text{Sn}} = 19,88\%$), mida toodeti ühendite **A** ja binaarse ühendi **C** ($w_{\text{Pb}} = 92,83\%$) pulbrite segu kuumutamisel. Teine huvitav pigment on nn mosaiigikuld, mida on alates 14. sajandist kasutatud puidu ja metalli katmiseks dekoratiivse kuldse kihiga; see sisaldab binaarset ühendit **D** ($w_{\text{Sn}} = 64,93\%$), mida valmistati elavhõbeda, tina, NH_4Cl ja väevli abil. Cassiuse purpuri avastamine 17. sajandil algatas revolutsiooni värvilise klaasi ja glasuuride valmistamise kunstis. See pigment sisaldab kolloidi $\text{Au}\cdot\text{A}$, mida valmistati kulla ja tina reageerimisel vastavalt kuningvee ja soolhappega ning saadud lahuste segamisel moodustub kulla nanoosakeste ja **A** lilla kolloidne sade $\text{Au}\cdot\text{A}$.

- a) Tuvasta arvutustega **A–D**. (4)
- b) Kirjuta ja tasakaalusta (lihtsustatud) reaktsioonid: (6)
- | | |
|---|---|
| i) $\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \dots$ | iv) $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \dots$ |
| ii) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Cu} + \dots$ | v) $\text{SnCl}_2 + \text{AuCl}_3 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Au}$ |
| iii) $\text{Sn} + \text{HCl} \rightarrow \dots$ | vi) $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A} + \dots$ |

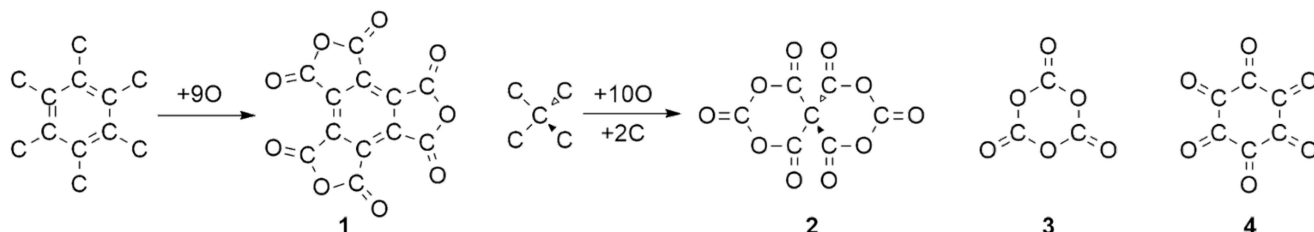
Ülesanne 5. Süsiniku oksiidid ja allotroobid

(10 p)

Kooliõpikutes on toodud näiteid kahest süsinikoksiidist ja mõnest süsiniku allotroobist. Kuid isegi piiranguga, et hapnik moodustab kaks sidet ja süsinik moodustab neli sidet, on 2022. aastaks kirjeldatud üle 500 süsiniku allotroobi ja oksiidide saab kirjutada lõpmatu arvu.

- a) Nimeta sulle teadaolevad süsiniku oksiidid ja allotroobid. (2)
- Üldiselt süsiniku oksidi olemasolu on tingitud kas selle loodusliku ebastabiilsuse või sobiva

sünteesimeetodi ja -tingimuste teostatavusest. Kui alustada süsiniku allotroopides esinevatest struktuurimotiividest ja lisada hapnik, siis saab kaks eksootilist oksiidi, millest oksiid **1** sünteesiti üle sajandi tagasi, aga oksiidi **2** ei pruugi olla võimalik sünteesida selle ebastabiilsuse tõttu. Teisele sarnane oksiid **3** on saadud $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures ning see laguneb iseenesest juba $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures. Oksiid **4** ei teki mitte mingites tingimustes, sest CO-molekulide kombineerimine on äärmiselt ebasoodne.



b) Joonista molekulivalemitega C_6O_6 , C_8O_8 , $\text{C}_{10}\text{O}_{10}$ ja $\text{C}_{12}\text{O}_{12}$ sünteesitud, suhteliselt stabiilsete oksiidide struktuurivalemid. (6)

2019. aastal sünteesiti oksiidist **A** (empiiriline valem C_4O) kuue CO molekuli eemaldamise teel uus süsiniku allotroop **B**. Oksiidi **A** struktuuris on üks 18-liikmeline tsükel ja kolm 4-liikmelist tsükli ning see ühendub iseendaga, kui seda pöörata 120° võrra ümber sümmeetriatelje. (2)

c) Joonista **A** ja **B** struktuurivalemid. (2)

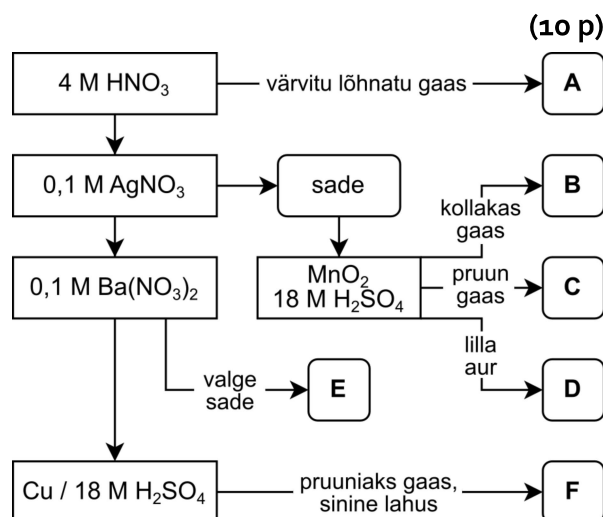
Ülesanne 6. Soolade tuvastamine

Nõudlik juhendaja selgitas Marile, kuidas süstemaatiliselt tuvastada lihtsaid anorgaanilisi ühendeid, määrates nendes sisalduvaid ioone kvalitatiivselt. Seejärel andis juhendaja Marile koostise määramiseks soolad **A–E**. Ta täpsustas, et soolad võivad sisaldada anioone Br^- , Cl^- , CO_3^{2-} , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ning katioone Cu^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} . Mari kasutas järgmist vooskeemi anioonide tuvastamiseks. Iga katse jaoks valmistas ta uue soola lahuse ning lisas vastavat reagenti: HNO_3 , AgNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ või $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Vooskeemis on märgitud sool **A–F** mille anioon andis skeemis kirjeldatud tulemuse. Lisaks valas Mari omavahel paarikaupa kokku **A–E** lahused. Tabelis on toodud osa tulemustest: “–” tähendab, et reaktsioon ei toimunud, “↓” tähendab, et tekkis sade “↑” tähendab, et eraldus gaas. Lisaks on teada, et soola **E** lahusel on sinine värvus; reaktsioonid toimuvad **B** ja **D** ning **D** ja **E** soolade lahuste vahel.

a) Kirjuta soolade **A–E** valemid. (6)

b) Täida Mari tabel lõpuni. (2)

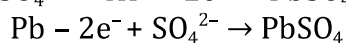
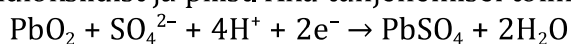
c) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonid i) **B** + **D** ja ii) **D** + **E** lahuses. (2)



	A	B	C	D	E	F
A						
B	↑↓					
C	↑					
D	↓					
E	↓					
F		↓	↓		↓	

Ülesanne 7. Pliiaku

Pliiakud leiutati 1859. aastal Prantsusmaal ja see oli esimene taaslaetav keemilise vooluallika tüüp. Nüüdisajal kulub pliiakude tootmiseks umbes 85% maailmas toodetud pliiist. Pliiaku elektroodid koosnevad pliidioksiidist ja pliiist. Aku tühjenemisel toimuvad reaktsioonid:



Kui pliiaku tühjeneb, siis väävelhappe reageerib ära ja väävelhappe kontsentratsioon akus väheneb. Graafikul on näidatud väävelhappe lahuse kontsentratsiooni ja lahuse jäätumistemperatuuri vaheline seos.

a) Miks soovitatakse talvel hoida auto akut täis laetuna? Vasta täislausega. (1)

b) Arvuta vee mass (kg), mis tuleb lisada 3,0 dm³ 34%-lisele väävelhappe lahusele ($\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$), et saada lahus jäätumistemperatuuriga -14°C . (1,5)

Tavaline auto pliiaku kaalub 14,5 kg, millest 91% moodustavad kokku plii, pliioksiid ja 34%-line väävelhappe lahus ($\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$). Plii ja pliioksiidi mass kokku on 2,5 korda suurem kui väävelhappe lahuse mass. Eelda, et pliioksiidi ja plii moolide arv on akus võrdne.

c) Mitu kilogrammi metallist pliid on autoakus? (2,5)

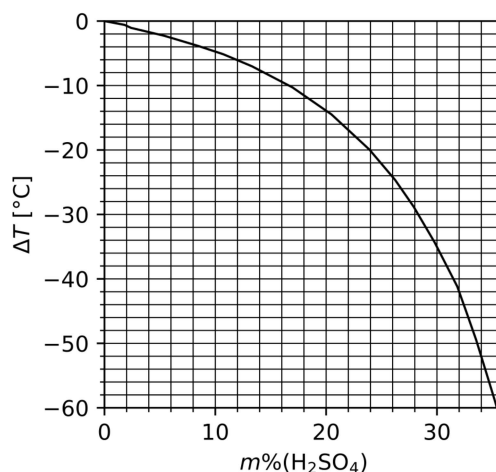
Ühe pliiaku puhul leiti, et rakupinge (U) vahemikus 1,9–2,1 V kehtib lineaarne seos väävelhappe kontsentratsiooni (c) ja rakupinge (U) vahel:

$$U = 47,7 \text{ mV} \cdot \text{dm}^3 / \text{mol} \cdot c + 1,91 \text{ V}.$$

d) Arvuta rakupinge (V), kui väävelhappe lahuse $m\% = 9$ ja $\rho = 1,06 \text{ g/cm}^3$. (2)

e) Arvuta PbSO₄ mass (kg), mis tekkis aku tühjenemise käigus, kui elektrodide vahel jooksis 34 mooli elektrone ($F = 96485 \text{ C/mol}$). (1)

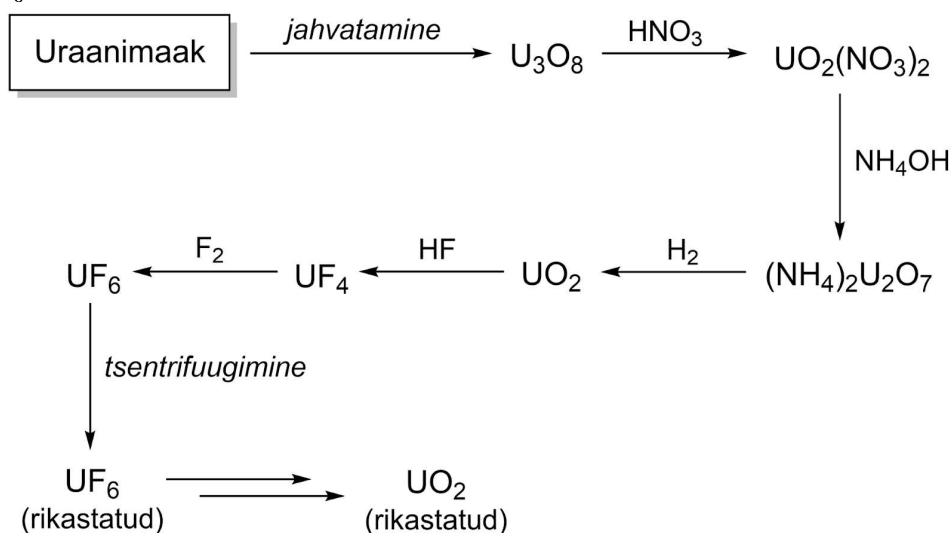
f) Arvestades eelmistes alapunktides toodud andmeid, arvuta aku mahutavus (A·h/kg) ja võimsus ($W = A \cdot V$), kui aku tühjenemiseks kulus 700 min ja aku pingeks on 2,0 V. (2)



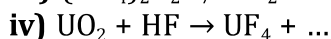
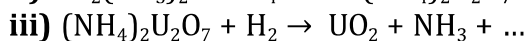
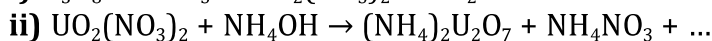
Ülesanne 8. Uraani keemia

(10 p)

Uraan on element, mis on 20. sajandi keskpaigast pakkunud sügavat huvi, kui üliefektiivne energiaallikas. Looduslikult esineb uraan peamiselt kahe isotoobina ²³⁵U ja ²³⁸U, millest tuumalõhustumise ahelreaktsiooni on võimeline astuma vaid ²³⁵U. Looduslikult leitavates uraanimaakides on ²³⁵U sisaldus liiga madal, et seda oleks võimalik kasutada tuumaenergeetikas. ²³⁵U sisalduse suurendamiseks tuleb uraanimaak ümber töödelda gaasiliseks UF₆-ks.



a) Lõpeta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrandid: (4)

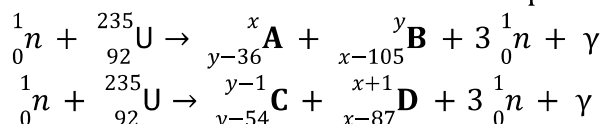


Selleks, et tehnikult suurendada ^{235}U sisaldust tuumkütuses, rikastatakse seda tsentrifuugimise teel. Eelda, et tuumareaktoris kasutatav kütus peab sisaldama vähemalt 3,0% ^{235}U massi järgi ning iga tsentrifuugimistsükkel suurendab ^{235}U sisaldust tuumkütuses 10%. Arvesta, et uraani isotoopide massid on 235,0439 amü ja 238,0508 amü ning loodusliku uraani keskmine aatom-mass on 238,0289 amü.

b) Leia ^{235}U sisaldus massi järgi looduslikus uraanis. (2)

c) Leia mitu tsentrifuugimistsüklit kulub, et rikastada looduslikult leitavast uraanimaagist valmistatud tuumkütust. (2)

^{235}U aatomi lõhustumisprotsessi on võimalik aktiveerida neutronkiire abil. Võimalusi tuumalagunemise jaoks on aga mitmeid. Järgnevalt on toodud kaks võimalikku ^{235}U lagunemisreaktsiooni. On teada, et elemendid **A–D** on leelismuldmetallid või vääriskaasid. Samuti on teada, et leelismuldmetallide aatomite massiarvud on paaritud.



d) Tuvasta elemendid **A–D** ning leia arvud x ja y . (2)

Ülesanne 9. Heitgaasid

(10 p)

Tööstusprotsessides ja kütuste põlemisel tekib heitgaase. Heitgaasid põhjustavad mitmeid keskkonnaprobleeme, näiteks globaalne soojenemine ja happevihmad. Ühendid **A–E** on tüüpilised heitgaasid. Lahustamisel vees ei muuda **A**, **C** ja **D** vesilahuse keskkonda, **B** muudab aluseliseks ning **E** ja **F** muudavad happeliseks. Oksiid **E** tekib gaasi **A** põlemisel. Oksiidi **F** reageerimisel kuuma veega tekivad tugev hape ja oksiid **D**. Küllastatud vesilahuses moodustab ühend **C** trimeeri. Tabelis on toodud gaaside **A–F''** tihedused (g/dm^3) temperatuuril 25,0 °C ja rõhul 100 kPa:

A	B	C	D	E	F''
0,6472	0,6872	1,211	1,211	1,775	<3,71

a) Arvuta ideaalse gaasi molaarruumala, kui $T = 25,0\text{ °C}$, $p = 100\text{ kPa}$, $R = 8,314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. (1)

b) Tuvasta arvutustega ühendid **A–E**. (5)

c) Arvuta gaasi **F''** molaarmass ning selgita, miks see erineb gaasi **F** molaarmassist. (2)

d) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D} + \dots$ (1)

e) Joonista ühendi **C** trimeeri struktuurivalem. (1)